

Особенности электрохимического окисления Pu(III) в ячейке без диафрагмы в азотнокислых растворах, содержащих гидразин

© В. И. Марченко^а, К. Н. Двоеглазов^{*а}

^а *Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. акад. А. А. Бочвара, 123060, Москва, ул. Рогова, д. 5а; * e-mail: KNDvoeglazov@bochvar.ru*

Получена 16.07.2018, после доработки 27.12.2018, принята к публикации 28.12.2018 УДК 546.798.22: 544.653.2

Изучено окисление Pu(III) в ячейке без диафрагмы с электродами из Ti (катод) и Pt (анод) в растворах HNO₃ (1.0–3.9 моль/л), содержащих гидразин (4.5·10⁻²–1.8·10⁻¹ моль/л). Установлено, что конечные растворы помимо Pu(IV) содержат также небольшое количество Pu(VI), которое увеличивается при повышении плотности тока. Предложены методы, позволяющие минимизировать содержание Pu(VI) в растворах после электролиза. Рассмотрен возможный механизм процесса, включающий реакции ионов Pu на электродах и в объеме раствора с HNO₂.

Ключевые слова: плутоний, растворы, окисление, валентность, электролиз, азотная кислота, гидразин, азотистая кислота.

DOI: 10.1134/S0033831119040063

Технологические схемы водной переработки ОЯТ включают в качестве одной из стадий перевод Pu в экстрагируемую форму на стадии его аффинажа путем окисления Pu(III) до Pu(IV) в водном растворе HNO₃, содержащем стабилизатор (гидразин). В качестве окислителя предлагаются различные реагенты, свойства и особенности применения которых в экстракционной технологии рассмотрены в работе [1]. На радиохимических заводах за рубежом для окисления Pu(III) и стабилизации его в четырехвалентном состоянии преимущественно используют газообразную смесь оксидов азота NO_x. В России применительно к технологии завода РТ прорабатывается вариант перевода Pu(III) в Pu(IV) пероксидом водорода в присутствии катализатора – ионов Fe [2]. Для новых технологических схем, использующих органические восстановители Pu (диформилгидразин, карбогидразид), проводятся испытания способа окисления Pu(III) на углеродсодержащих катализаторах (СКН, СКНО) [3]. В связи с проблемой сокращения количества солей в жидких отходах производства в технологии водной переработки ОЯТ представляет интерес безреагентный электрохимический метод, который в течение более 20 лет используется на заводе РТ на другой технологической операции – восстановления Pu и Np в первом экстракционном цикле при отделении их от U [4]. В литературе сообщается [4, 5] о возможности применения этого метода для окисления Pu(III) в Пурекс-процессе в простом по конструкции бездиафрагменном электролизере. В настоящей работе изучены основные особенности окисления Pu(III) в электрохимическом устройстве такого типа в азотнокислых растворах, содержащих гидразин, и предпринята попытка дать объяснение наблюдаемым закономерностям.

Экспериментальная часть

Исследование проводили в термостатируемой стеклянной ячейке с неразделенными электродными пространствами с катодом из Ti и анодом из Pt. Отношение площадей поверхности анода (S_a) и катода (S_c) составляло 10, температуру во всех опытах поддерживали равной 25°C. Исходные растворы содержали HNO₃, Pu(III) и гидразин, раствор перемешивали магнитной мешалкой. В процессе электролиза, проводимого в амперостатическом режиме, периодически отбирали пробы для записи спектров поглощения в интервале длин волн от 250 до 1100 нм с целью определения содержания валентных форм Pu. В отдельных опытах для установления полноты окисления Pu(III) использовали метод контактирования аликвоты рабочего раствора с равным объемом 30%-ного ТБФ в *n*-парафинах; в этом случае содержание Pu в обеих фазах устанавливали радиометрически по α -счету. Плутоний очищали от примесей сорбцией на анионообменной смоле ВР-1АП. Запасной раствор Pu(III) в HNO₃ готовили восстановлением Pu(IV) гидразином в 1 моль/л HNO₃. Концентрацию гидразина и HNO₂ определяли колориметрическим методом с применением соответственно *n*-диметиламинобензальдегида и реагента Грисса–Илосвая в качестве окрашивающих агентов. Потенциал анода (E_a) и окислительно-восстановительный потенциал раствора ($E_{ов}$) измеряли с использованием хлорсеребряного электрода сравнения.

Результаты и обсуждение

Условия проведения и результаты опытов по окислению Pu(III) приведены в таблице. Полноту окисления Pu(III) рассчитывали по формуле

Условия и результаты опытов по электрохимическому окислению Pu(III) в ячейке без диафрагмы. $S_a/S_c = 10$, $[Pu(III)] = 2.4$ г/л. i_a – анодная плотность тока, α – полнота окисления Pu(III)

[HNO ₃], моль/л	[N ₂ H ₄]·10 ² , моль/л	i_a , мА/см ²	α , %	Pu(VI), ^a %
2.0	9.0	5.0	~99	1.6
2.0	9.0	8.3	~99	H/o ^b
2.0	9.0	13.5	~99	4.5
2.0	8.9	20.0	99.6 ^b	H/o
2.0	9.5	27.0	~99	6.0
1.0	9.0	13.5	97.0 ^b	H/o
3.9	9.0	13.5	99.5 ^b	H/o
2.0	4.5	13.5	~99	H/o
2.0	18.0	13.5	~99	H/o

^a Содержание Pu(VI) в растворе после опыта.

^b По данным экстракции.

^c Не определяли.

$$\alpha = \{[Pu(III)]_{нач} - [Pu(III)]_{кон}\} \cdot 100\% / [Pu(III)]_{нач}, \quad (1)$$

в которой $[Pu(III)]_{нач}$ и $[Pu(III)]_{кон}$ – концентрация Pu(III) в растворе до и после электролиза соответственно.

Из приведенных данных следует, что при $[HNO_3] \geq 2$ моль/л полнота окисления Pu(III) составляет не менее 99%. При меньшей кислотности ($[HNO_3] = 1$ моль/л) окисление Pu(III) протекает не полностью и часть Pu (~3%) остается в трехвалентном состоянии.

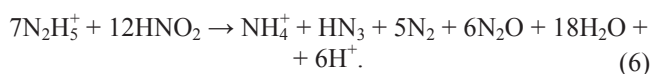
На рис. 1 представлены типичные кривые изменения полноты окисления Pu(III) и потенциала анода (здесь и далее значения потенциалов приведены относительно н.в.э.) в ходе электролиза, на которых можно выделить 3 участка. Первый относится к начальному периоду, в ходе которого происходит окисление основной части Pu(III) (на ~80%) и гидразина на аноде¹



и восстановление Pu(IV) и нитрат-ионов (азотной кислоты) на катоде



Гидразин расходуется также по реакции в растворе с образующейся по реакции (5) азотистой кислотой [7]



Второй участок характеризуется достижением

¹ По мнению авторов работы [6], окисление гидразина может протекать также с потерей одного или двух электронов с образованием кроме N₂ также ионов аммония и HN₃.

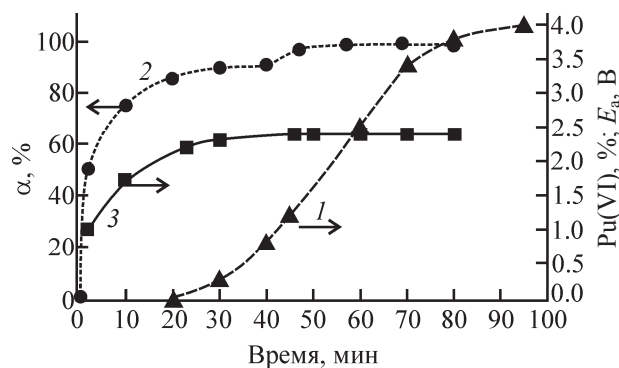
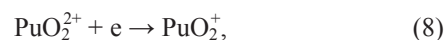


Рис. 1. Изменение содержания Pu(VI) (1), полноты окисления Pu(III) (2) и потенциала анода (3) при окислении Pu(III) в ячейке без диафрагмы. $[HNO_3] = 2$ моль/л, $[N_2H_4] = 9 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $i_a = 13.5$ мА/см².

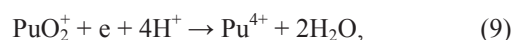
на аноде потенциала выделения кислорода и началом окисления Pu(IV) по реакции



которая протекает очень медленно вследствие перестройки структуры ионов Pu от акваиона Pu^{4+} к оксигенированному иону PuO_2^{2+} . На катоде ионы плутонила легко восстанавливаются до Pu(V)



но последующий переход Pu(V) в Pu(IV), по нашему мнению, реализуется не путем восстановления его на катоде



а через реакции диспропорционирования Pu(V)



и репропорционирования Pu(IV)



протекающие в растворе.

Наблюдающееся на этом участке замедление окисления Pu(III) (плато на кривой зависимости α –время) может быть следствием возрастания скорости реакции (4) из-за увеличения концентрации Pu(IV), а также изменения состояния поверхности Pt электрода (образование оксидов платины) или адсорбции на его поверхности промежуточных продуктов окисления гидразина азотистой кислотой (радикалов N₂H₂ и др.) [7]. Вторым этапом завершается полным разрушением гидразина, которое сопровождается скачкообразным ростом окислительно-восстановительного потенциала раствора (рис. 2) и появлением в растворе HNO₂, которая обнаруживается действием реактива Грисса–Илосвая. Специальные опыты, в которых измеряли $E_{ов}$ при различных концентрациях гидразина, показали, что скачок потенциала, как видно из приводимых ниже данных (при $[HNO_3] =$

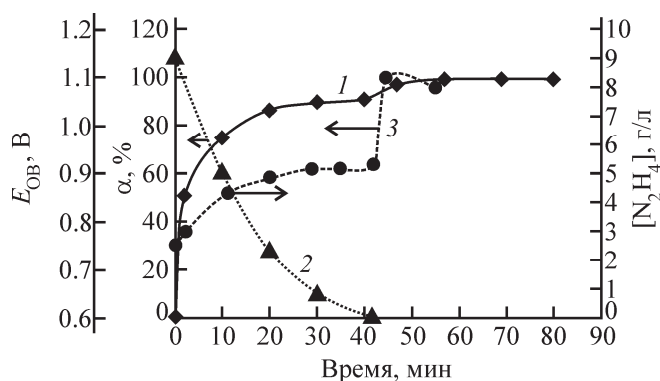
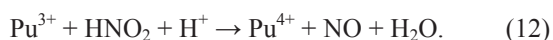


Рис. 2. Изменение полноты окисления Pu(III) (1), концентрации гидразина (2) и окислительно-восстановительного потенциала раствора (3) при окислении Pu(III) в ячейке без диафрагмы. $[\text{HNO}_3] = 2$ моль/л, $[\text{N}_2\text{H}_4] = 9 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $i_a = 13.5$ мА/см².

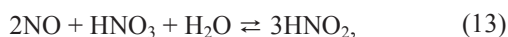
3 моль/л), происходит при снижении концентрации гидразина до 10^{-5} – 10^{-6} моль/л.

$[\text{N}_2\text{H}_4]$, моль/л	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-8}
$E_{\text{ов}}$, мВ	450	480	535	630	740	960	1020

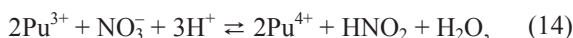
На заключительном, третьем, участке в отсутствие гидразина Pu(III) окисляется как по реакции (2) на аноде, так и азотистой кислотой в объеме раствора



Образующийся оксид азота взаимодействует с HNO_3 по быстрой обратимой реакции



и суммирование уравнения (12), умноженное на два, с уравнением (13) приводит к брутто-реакции между Pu(III) и HNO_2 в азотнокислом растворе



для которой экспериментально установленное выражение константы равновесия имеет вид [8]

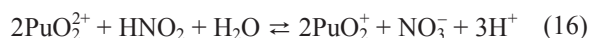
$$K = [\text{Pu(III)}][\text{H}^+]^{1.5}[\text{NO}_3^-]^{0.5} / \{[\text{Pu(IV)}][\text{HNO}_2]^{0.5}\}, \quad (15)$$

откуда следует, что полнота окисления Pu(III) увеличивается с ростом кислотности раствора. Следует отметить, что с появлением в растворе HNO_2 переход Pu(III) в Pu(IV) происходит и после отключения тока, причем в соответствии с данными работы [8] практически полное окисление Pu(III) достигается при относительно высокой кислотности ($[\text{HNO}_3] \geq \sim 2$ моль/л). В технологическом плане неполное окисление Pu(III) при невысокой кислотности ($[\text{HNO}_3] \sim 1$ моль/л) не является препятствием для достаточно глубокого извлечения Pu при последующей его экстракции раствором ТБФ благодаря переходу Pu(IV) в органическую фазу и

сдвигу вследствие этого равновесия (14) в правую сторону.

Электрохимическое окисление Pu(III) эффективно протекает не только в гомогенном водном растворе, но и в двухфазных системах с ТБФ. При этом одновременно происходят процессы окисления Pu и его распределения между фазами, однако и в этом случае полное окисление Pu(III) достигается только после завершения разрушения гидразина. Так, при проведении электролиза в перемешиваемой двухфазной системе 30%-ный ТБФ в *n*-парафинах–водный раствор 3 моль/л HNO_3 + 0.5 г/л Pu(III) + 0.1 моль/л N_2H_4 до достижения величины $E_{\text{ов}} = +1.1$ В, свидетельствующей о завершении разрушения гидразина, неокисленным оставалось только 0.05% Pu(III), тогда как при остаточной концентрации гидразина $5.3 \cdot 10^{-3}$ и $3.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л (т.е. при разрушении его на ~ 95 и 97%) содержание Pu(III) в водной фазе составляло 3.1 и 2.5% соответственно.

Растворы после электролиза при всех изученных условиях помимо Pu(IV) содержат также небольшое количество (несколько процентов) Pu(VI), содержание которого в конечных растворах увеличивается с ростом плотности тока. Можно предполагать, что содержание Pu(VI) определяется не только реакциями (7) и (8) на электродах, но и взаимодействием Pu(VI) с HNO_2 в растворе, протекающим после разрушения гидразина по сложному механизму [9] и включающему быструю обратимую реакцию



и последующие реакции (10)–(12) с участием других валентных форм Pu.

Присутствие в растворе после электролиза кроме Pu(IV) также и Pu(VI) не должно заметно повлиять на извлечение Pu при последующей многоступенчатой экстракции в ТБФ вследствие достаточно высоких коэффициентов распределения этих валентных форм при кислотности, характерной для аффинажной операции (~ 3 моль/л HNO_3). Действительно, после электрохимической обработки в ячейке без диафрагмы при $i_a = 20$ мА/см² водного раствора, содержавшего первоначально 2.5 г/л Pu(III), 0.11 моль/л гидразина и 3 моль/л HNO_3 , и последующих 4 последовательных контактов его с равными объемами 30%-ного ТБФ в *n*-парафинах в водной фазе оставалось лишь 0.013% (0.325 мг/л) от количества Pu в исходном растворе. При сорбционном извлечении Pu на анионообменной смоле потери Pu из-за присутствия Pu(VI) могут быть существенными и в этом случае следует стремиться максимально снизить его содержание в растворе, посту-

пающем на эту операцию. Как следует из результатов в таблице, для этого следует проводить электролиз при низкой плотности тока, но в этом случае увеличивается продолжительность процесса окисления. Уменьшить содержание Pu(VI), не увеличивая значительно время электролиза, можно, изменяя плотность тока в процессе электролиза. Так, снижение i_a от 13.5 до 3.3 мА/см² после завершения первого участка [окисление основной части Pu(III)] позволило уменьшить содержание Pu(VI) почти в 3 раза (от 4.6 до 1.6%) при увеличении продолжительности электролиза всего в 1.5 раза по сравнению с тем, когда плотность тока i_a , равная 13.5 мА/см², поддерживалась неизменной в течение всего опыта. Другой путь снижения содержания Pu(VI) заключается в контроле окислительного потенциала раствора в процессе электролиза и в прекращении подачи тока после скачкообразного возрастания $E_{\text{ов}}$ примерно до +1.1 В. Успешное применение такого приема продемонстрировано в экспериментах по окислению Pu(III) в проточном трехсекционном бездиафрагменном электролизере с последующим практически полным извлечением Pu 30%-ным раствором ТБФ в *n*-парафинах на многоступенчатом блоке смесите-

лей-отстойников [4]. Эффективность использования величины $E_{\text{ов}}$ для контроля за полнотой стабилизации Pu в четырехвалентном состоянии подтверждена нами [10] также для процесса перевода Pu(VI) в Pu(IV) гидроксиламином в азотнокислом растворе.

Список литературы

- [1] Марченко В. И., Двоеглазов К. Н., Волк В. И. // Радиохимия. 2009. Т. 51, N 4. С. 289–302.
- [2] Bugrov K., Korotaev V., Korchenkin K. et al. // Procedia Chem. 2016. Vol. 21. P. 162–166.
- [3] Nazarova P., Volk V., Dvoeglazov K. // Proc. Conf. RAD2017. Budva (Montenegro), June 12–16, 2017. P. 30–33.
- [4] Косяков В. Н., Марченко В. И. // Радиохимия. 2008. Т. 50, N 4. С. 289–300.
- [5] Schmieder H., Galla U. // J. Appl. Electrochem. 2000. Vol. 30. P. 201–207.
- [6] Moisy Ph., Cames B., Blanc P. // Proc. RECOD'98. Nice (France), Oct. 25–28, 1998. Vol. 3. P. 827–829.
- [7] Колтунов В. С., Марченко В. И. // Кинетика и катализ. 1966. Т. 7, N 2. С. 224–229.
- [8] Колтунов В. С., Марченко В. И. // Радиохимия. 1973. Т. 15, N 5. С. 748–750.
- [9] Колтунов В. С., Журавлева Г. И., Марченко В. И., Шаповалов М. П. // Радиохимия. 1984. Т. 26, N 2. С. 187–192.
- [10] Марченко В. И., Журавлева Г. И., Двоеглазов К. Н. // Хим. технология. 2007. Т. 8, N 7. С. 318–323.