

# ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ КАРБАМИДА НА ОПЕРАЦИИ РАЗДЕЛЕНИЯ U И Pu В ПРОЦЕССЕ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОЯТ

© 2020 г. В. И. Марченко, К. Н. Двоеглазов\*

Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. акад. А. А. Бочвара,  
123060, Москва, ул. Рогова, 5а

\*e-mail: kndvoeglazov@bochvar.ru; knd2002@mail.ru

Получена 26.02.2019, после доработки 16.04.2019, принята к публикации 23.04.2019

Изучено поведение карбамида в растворах  $\text{HNO}_3$  на электродах из Pt и  $\text{SnO}_2$ . Установлено, что на  $\text{SnO}_2$ -электроде скорость окисления  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  примерно на два порядка меньше, чем на Pt-электроде. В ячейке без диафрагмы на паре электродов Ti (катод)– $\text{SnO}_2$  (анод) исследовано электрохимическое восстановление U(VI) (при его концентрации от 10 до 100 г/л) в растворах  $\text{HNO}_3$  (0.5–2.0 моль/л), содержащих карбамид (5–30 г/л), и установлено влияние концентрации этих компонентов на полноту и скорость образования U(IV) и выход по току. Показано, что эффективность восстановления снижается в присутствии ионов технеция, а образовавшийся U(IV) после отключения тока окисляется до U(VI) со скоростью, увеличивающейся с ростом концентрации Tc и  $\text{HNO}_3$ . Изучено электрохимическое поведение карбамида на изолированном Ti-катоде в водных азотнокислых растворах. Установлено, что в этом случае растворы карбамида после электролиза приобретают восстановительные свойства по отношению к Pu(IV) Np(VI). На лабораторной установке смесителей-отстойников, смонтированной по технологической схеме первого цикла экстракционной переработки ОЯТ завода РТ-1, выполнены эксперименты с применением электрохимически обработанного карбамида в качестве реэкстрагента на операции отделения Pu и Np от урана. Найдено, что при этом достигается высокая очистка U от Np, однако не обеспечивается удовлетворительного взаимного разделения U и Pu.

**Ключевые слова:** карбамид, уран, плутоний, нептуний, технеций, растворы, азотная кислота, электролиз

**DOI:** 10.31857/S003383112003003X

## ВВЕДЕНИЕ

В действующих технологических схемах переработки ОЯТ разделение U и Pu осуществляется в первом цикле экстракции на операции восстановительной реэкстракции плутония путем перевода его из органической фазы ТБФ в водную. В качестве восстановителя, переводящего Pu(IV) в неэкстрагируемый Pu(III), используется U(IV), стабилизированный гидразином [1]. Гидразин, необходимый для удаления из раствора азотистой кислоты и удержания Pu и U в низших валентных состояниях, имеет ряд существенных недостатков, в частности, одним из продуктов его взаимодействия с азотистой кислотой является взрывоопасная азотистоводородная кислота. Кроме того, он неустойчив в присутствии ионов технеция (основ-

ной продукт деления, извлекающийся вместе с U и Pu из исходного раствора в головном экстракторе), которые являются эффективным катализатором реакции между  $\text{N}_2\text{H}_4$  и  $\text{HNO}_3$ . На заводе РТ-1 в состав реэкстрагирующего раствора вместе с гидразином вводится диэтиленetriаминпентауксусная кислота (ДТПА) – сильный комплексон, позволяющий несколько снизить негативное действие технеция, однако этот реагент одновременно способствует образованию и накоплению осадков, а также (вместе с палладием) межфазных образований («медуз») в аппарате восстановительной реэкстракции первого цикла [2]. Для исключения влияния технеция на разложение гидразина предлагается также заменить U(IV) на так называемый «мягкий» восстановитель (органические производные гидросиламина или ацетогидроксамовую

кислоту), не восстанавливающий Tc(VII) до Tc(IV), или заменить ДТПА на  $\beta$ -оксипропилгидразин, который также препятствует развитию каталитических взаимодействий гидразина с технецием [2]. На наш взгляд, еще одним решением, представляющим интерес, является замена гидразина на другой антinitрит, например, карбамид – доступный и дешевый реагент, хорошо известный своими комплексообразующими свойствами по отношению к четырехвалентным актинидам, в том числе Pu и Np [3]. Наши исследования показали, что карбамид в отличие от гидразина достаточно устойчив к окислению азотной кислотой в широком интервале кислотности (0.5–4.0 моль/л) и температуры (20–50°C), в том числе в присутствии ионов переменной валентности (железа, технеция). Среди продуктов взаимодействия карбамида с азотистой кислотой не обнаружена азотистоводородная кислота, и он не образует осадков с ионами палладия. В связи с тем, что на заводе РТ-1 уран(IV) генерируется электрохимически непосредственно в аппарате-реэкстракторе на паре электродов Ti (катод)–SnO<sub>2</sub> (анод), нами изучено восстановление U(VI) в карбамидсодержащих азотнокислых растворах на этих электродах и оценена возможность применения карбамида как стабилизатора на операции разделения U и Pu в первом цикле экстракции. Также предпринята попытка использовать в качестве реэкстрагента Pu и Np на этой операции азотнокислый раствор карбамида, подвергнутый предварительной электрохимической обработке на катоде из титана.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Вольтамперометрические измерения приводили в ячейке с разделенными электродными пространствами при температуре раствора 35°C. Электроды из SnO<sub>2</sub> и Pt имели геометрическую поверхность 0.25 см<sup>2</sup>. Потенциал рабочего электрода измеряли относительно хлорсеребряного электрода (х.с.э.), в качестве вспомогательного электрода применяли платиновую проволоку. Использовали диоксид олова с плотностью ~6.5 г/см<sup>3</sup>, приготовленный из спеченого диоксида олова путем его термообработки в атмосфере аргона при 900–1000°C в течение 2–2.5 ч, листовую платину Пл 99,9 и титан марки ВТ 1-0.

Эксперименты по восстановлению U(VI) проводили в стеклянном стакане объемом 50 мл с

размещенными в нем катодом из титана (площадь катода  $S_k = 13.5$  см<sup>2</sup>) и анодом из диоксида олова (площадь анода  $S_a = 7.8$  см<sup>2</sup>). Раствор во время электролиза перемешивали магнитной мешалкой. В ходе электролиза периодически производили отбор проб раствора для определения в них концентрации U(IV), а по окончании опыта в растворе определяли концентрации U(IV), карбамида и H<sup>+</sup>-ионов, а также общую концентрацию урана.

Опыты по электрохимическому поведению карбамида на Ti-катоде выполняли в стеклянной электрохимической ячейке с диафрагмой (анодом служила пластина из платины). Эксперименты по восстановительной реэкстракции плутония проводили на лабораторном 16-ступенчатом электрохимическом экстракторе типа смеситель–отстойник с корпусом из нержавеющей стали с противотоком органической (30%-ный ТБФ в n-парафинах) и водной фаз и пульсационным перемешиванием фаз. Электроды – катод из Ti и анод из SnO<sub>2</sub> – размещались в гидрозатворных камерах ступеней экстрактора.

Запасной раствор урана(VI) готовили растворением навески UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O в воде ([U(VI)] ~ 400 г/л) с последующей фильтрацией полученного раствора. Концентрацию U(VI) в запасных и рабочих растворах определяли путем восстановления U(VI) до U(IV) солью Мора с последующим титрованием 0.05-нормальным раствором ванадата аммония. Концентрацию U(IV) в рабочих растворах устанавливали титрованием 0.05-нормальным раствором ванадата аммония. В присутствии урана кислотность определяли потенциометрическим титрованием щелочью в насыщенном растворе оксалата аммония. Запасной раствор технеция готовили растворением соли KTcO<sub>4</sub>. Анализ содержания Pu, Np и Tc проводили спектрофотометрическим и ИСП-масс-спектрометрическим методами.

Азотную кислоту очищали перегонкой; карбамид марки х.ч. использовали без дополнительной очистки, а его концентрацию, как и концентрацию гидразина, устанавливали колориметрическим методом с окрашивающим агентом п-диметиламинобензальдегидом. Концентрацию гидроксилamina в растворах карбамида устанавливали колориметрическим методом с 8-оксихинолином в качестве окрашивающего агента. Для этого модифицирова-

**Таблица 1.** Восстановление U(VI) в растворах HNO<sub>3</sub> с карбамидом на паре электродов Ti–SnO<sub>2</sub>. S<sub>k</sub>/S<sub>a</sub> = 2.4, i<sub>k</sub> = 15 мА/см<sup>2</sup>, 35°C, время электролиза τ<sub>эл</sub> = 1 ч

Концентрация в исходном растворе			α, %	ВТ, %	χ, г/(м <sup>2</sup> ч)
HNO <sub>3</sub> , моль/л	CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> , г/л	[U(VI)], г/л			
0.5	30	50	27	56	375
0.5	5	50	18	36	250
0.5	30	10	23	9	62
0.5	30	20	30	25	165
1.0	30	50	36	74	485
2.0	30	50	43	85	565
2.0	10	50	35	70	465
2.0	5	50	16.5 <sup>a</sup>	–	–
2.0 <sup>b</sup>	30	100	88.3	61.2	–
2.0 <sup>b</sup>	12	100	61.4 <sup>a</sup>	–	–

<sup>a</sup> Максимальная степень восстановления U(VI), после достижения которой образующийся U(IV) начинает окисляться.

<sup>b</sup> Время электролиза 4 ч.

ли метод, описанный в ГОСТ 4011 [4]. Изменение метода заключалось в том, что для определения гидроксилamina брали избыток Fe(III) с известной концентрацией, далее образовавшийся Fe(II) определяли фотометрически с 8-оксихинолином.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Поведение карбамида на электродах из Pt и SnO<sub>2</sub>.** Потенциодинамические кривые карбамида в водных растворах HNO<sub>3</sub>, содержащих до 0.8 моль/л CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, на стационарных электродах из платины и диоксида олова снимали при скорости развертки потенциала 80 мВ/с. На Pt-электроде в среде 0.2 и 1.0 моль/л HNO<sub>3</sub> при потенциале электрода E ≤ +1.9 В происходит адсорбция карбамида на платине, о чем свидетельствует торможение выделения кислорода, усиливающееся с ростом концентрации карбамида. При E ≈ +1.9 В начинается электрохимическое окисление хемосорбированного карбамида, которое протекает со скоростью ~1×10<sup>-5</sup> моль/(см<sup>2</sup>·мин) при E = +2.1 В. В отличие от платины на диоксиде олова адсорбция карбамида и связанное с ней торможение анодного выделения кислорода выражены значительно слабее. Это подтверждается и тем, что на этом электроде карбамид практически не разлагается в течение 4 ч электролиза при E = +(3–4) В, что соответствует по плотности тока области электроокисления карбамида на Pt-электроде. Верхний предел скорости разрушения карбамида на SnO<sub>2</sub>-электроде оценен равным 3×10<sup>-7</sup> моль/(см<sup>2</sup>·мин), что при-

мерно на два порядка меньше скорости на электроде из платины.

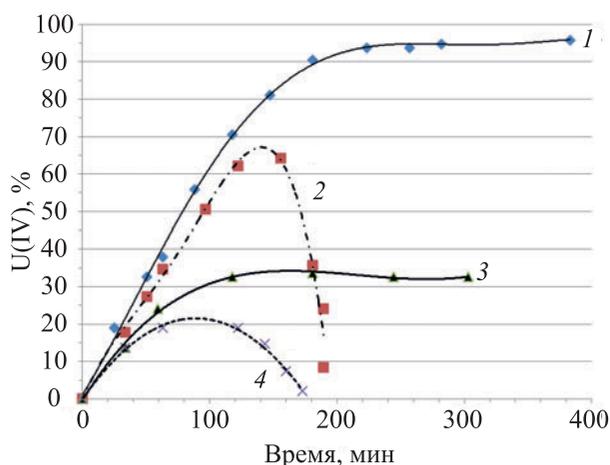
Разложение карбамида в гальваностатическом режиме изучали в ячейке с катодом из титана и анодом из диоксида олова (S<sub>k</sub>/S<sub>a</sub> = 2.4) при температуре 35°C. В ячейке с диафрагмой на электроде из SnO<sub>2</sub> в согласии с результатами вольтамперных исследований не происходит изменения концентрации карбамида за время электролиза 4 ч. При электролизе растворов карбамида на изолированном катоде из Ti было обнаружено, что растворы после электролиза обладают восстановительными свойствами по отношению к ионам Pu и Np и могут быть использованы для рекстракции этих элементов из растворов ТБФ (результаты этого исследования изложены в соответствующем разделе).

В ячейке с неразделенными электродными пространствами на паре электродов Ti (катод)–SnO<sub>2</sub> (анод) при 35°C и катодной плотности тока i<sub>k</sub> = 15 мА/см<sup>2</sup> карбамид разрушается с такой же скоростью, что и на изолированном Ti-катоде, очевидно, по реакции с азотистой кислотой

CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> + HNO<sub>2</sub> + H<sup>+</sup> → CO<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> + NH<sub>4</sub><sup>+</sup> + H<sub>2</sub>O, (1)  
образующейся на катоде:



Скорость разрушения карбамида в бездиафрагменном электролизере имеет тенденцию к увеличению с ростом кислотности и температуры, но даже в этих условиях степень разложения карбами-



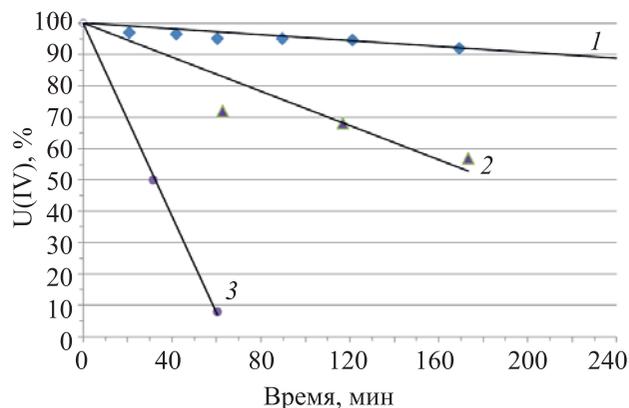
**Рис. 1.** Изменение содержания U(IV) при электровосстановлении U(VI) в ячейке без диафрагмы в растворах HNO<sub>3</sub> с карбамидом. [U(VI)] = 50 г/л, [CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] = 10 г/л, катод – Ti,  $i_k = 15$  mA/cm<sup>2</sup>. 1 – анод SnO<sub>2</sub>, [HNO<sub>3</sub>] = 1 моль/л; 2 – анод SnO<sub>2</sub>, [HNO<sub>3</sub>] = 2 моль/л; 3 – анод Pt, [HNO<sub>3</sub>] = 1 моль/л; 4 – анод Pt, [HNO<sub>3</sub>] = 2 моль/л.

да в большинстве опытов не превышала 20–30% за время электролиза (1.2–4.2 ч). Следует отметить, что электрохимическое разрушение карбамида сопровождается снижением концентрации H<sup>+</sup>-ионов и накоплением в растворе ионов аммония.

**Восстановление U(VI) в растворах с карбамидом.** Опыты по электрохимическому восстановлению урана(VI) проводили в ячейке без диафрагмы с катодом из Ti и анодом из SnO<sub>2</sub> при  $i_k = 15$  mA/cm<sup>2</sup> в интервале концентрации U(VI) от 10 до 100 г/л, HNO<sub>3</sub> от 0.5 до 2 моль/л и карбамида от 5 до 30 г/л. В табл. 1 приведены удельная скорость ( $\chi$ ) и степень восстановления ( $\alpha$ ) U(VI), а также выход по току (ВТ), рассчитанный для реакции



Из результатов, полученных при  $\tau_{\text{эл}} = 1$  ч, следует, что полнота восстановления, по-видимому, не зависит от концентрации U(VI), находясь в пределах ~25–30%, однако с ростом [U(VI)] увеличиваются как выход по току, так и скорость процесса. Уменьшение концентрации карбамида приводит к снижению полноты и скорости восстановления U(VI), причем при сочетании высокой кислотности (2.0 моль/л HNO<sub>3</sub>) и низкой концентрации карбамида (5 г/л) образующийся U(IV) окисляется в процессе электролиза. Увеличение кислотности раствора сопровождается ростом значений  $\alpha$ , ВТ



**Рис. 2.** Содержание U(IV) как функция времени при выдержке растворов после электролиза. [CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] = 30 г/л; 1 – [HNO<sub>3</sub>] = 0.5 моль/л, [Tc] = 50 мг/л; 2 – [HNO<sub>3</sub>] = 0.5 моль/л, [Tc] = 200 мг/л; 3 – [HNO<sub>3</sub>] = 1.0 моль/л, [Tc] = 50 мг/л.

и  $\chi$ , но при более длительном электролизе повышение концентрации HNO<sub>3</sub> может приводить к уменьшению полноты восстановления U(VI) и к окислению U(IV) в процессе электролиза. Как видно из рис. 1, на паре электродов Ti–SnO<sub>2</sub> при [HNO<sub>3</sub>] = 1 моль/л степень восстановления U(VI) достигает ~95 % и образующийся U(IV) не окисляется в ходе электролиза в течение более 6 ч даже при невысокой концентрации карбамида (10 г/л), тогда как при [HNO<sub>3</sub>] = 2 моль/л максимальная степень восстановления меньше 70% и уже через  $\tau_{\text{эл}} = 2.5$  ч четырехвалентный уран быстро окисляется до U(VI). Аналогичная картина наблюдается и при электролизе на паре электродов Ti–Pt, но в этом случае степень восстановления U(VI) значительно меньше, а окисление U(IV) начинается раньше, что объясняется большей по сравнению с диоксидом олова электрохимической активностью платины в отношении окисления на ней карбамида и, возможно, четырехвалентного урана.

После завершения восстановления U(VI) и отключения тока образовавшийся U(IV) достаточно устойчив в отсутствие каталитических примесей и окисляется со скоростью 0.2%/ч при [HNO<sub>3</sub>] = 0.5 моль/л и 0.8%/ч при [HNO<sub>3</sub>] = 2.7 моль/л, [U(IV)] = 50 г/л [CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] = 30 г/л и 35°C.

Существенно иная картина наблюдается в опытах с растворами, содержащими ионы технеция:

**Таблица 2.** Восстановление U(VI) на паре электродов Ti–SnO<sub>2</sub> в растворах HNO<sub>3</sub> с карбамидом, содержащих технеций. [U(VI)] = 50 г/л, [CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] = 30 г/л, S<sub>k</sub>/S<sub>a</sub> = 2.4, i<sub>k</sub> = 15 мА/см<sup>2</sup>, 35°C, τ<sub>эл</sub> = 1 ч

[HNO <sub>3</sub> ], моль/л	[Tc], мг/л	α, %	ВТ, %	k <sub>0</sub> , моль/(л·мин)
0.5	50	24	49	1.92
0.5	200	11	23	6.25
1.0	50	11	22	37.5
2.0	50	0	–	>~500
2.0 <sup>a</sup>	50	18	36	–

<sup>a</sup> В исходный раствор добавлено 1 г/л (~0.01 моль/л) нитрата гидразина.

даже при невысокой их концентрации (50 мг/л) заметно снижаются как полнота, так и выход по току электровосстановления U(VI) (табл. 2). Также после отключения тока образовавшийся четырехвалентный уран окисляется гораздо быстрее, чем в растворах без технеция.

Окисление протекает по уравнению нулевого порядка относительно U(IV) (рис. 2), причем значения константы скорости k<sub>0</sub> в уравнении  $-d[U(IV)]/dt = k_0$  примерно пропорциональны концентрации технеция и резко увеличиваются с ростом кислотности. Так, в растворе 1 моль/л HNO<sub>3</sub> величина k<sub>0</sub> в ~20 раз больше, чем в 0.5 моль/л HNO<sub>3</sub>, а в среде 2 моль/л HNO<sub>3</sub> при той же концентрации Tc (50 мг/л) она превышает ~5×10<sup>-3</sup> моль/(л·мин). Порядок относительно HNO<sub>3</sub> оценен равным ~4 и, следовательно, выражение для скорости окисления U(IV) после электролиза в карбамидсодержащих растворах можно записать в виде

$$-d[U(IV)]/dt = k[Tc][HNO_3]^4, \quad (4)$$

где k ≈ 0.62 л<sup>4</sup>/(моль<sup>4</sup>·мин) при 35°C и [U(IV)] = 50 г/л.

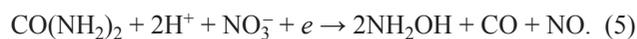
**Восстановление карбамида на изолированном Ti-катоде.** Эксперименты проводили в гальваностатическом режиме в ячейке с диафрагмой в интервале начальных концентраций карбамида от 0.19 до 1.1 моль/л, азотной кислоты от 0.2 до 1.0 моль/л при плотности тока i<sub>k</sub> от 8 до 30 мА/см<sup>2</sup>. Установлено, что в ходе электролиза происходит медленное разложение CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, причем растворы после электролиза приобретают восстановительные свойства – при их добавлении к растворам Np(VI) или Pu(IV) последние переходят соответственно в Np(V) и Pu(III). Спектральные

**Таблица 3.** Образование гидроксилamina в азотнокислых растворах карбамида при электролизе на Ti-катоде (температура 25°C, S<sub>k</sub>/V – отношение поверхности рабочего электрода к объему раствора)

Исходный раствор		S <sub>k</sub> /V, см <sup>-1</sup>	i <sub>k</sub> , мА/см <sup>2</sup>	[NH <sub>2</sub> OH]×10 <sup>2</sup> , <sup>a</sup> (моль/л)
[HNO <sub>3</sub> ], моль/л	[CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ], моль/л			
0.2	0.52	0.33	15	2.5
0.5	0.52	0.33	15	3.3
0.8	0.52	0.33	15	2.2
0.5	0.19	0.33	15	0.8
0.5	1.1	0.33	15	6.9
0.5	0.52	0.33	8	1.8
0.5	0.52	0.33	30	6.2
0.5	0.52	0.50	15	4.7
0.2	1.1	0.33	23	10.0

<sup>a</sup> Максимальная концентрация в ходе опыта.

исследования показали, что в процессе электролиза происходит разрыв связей C–N в молекуле карбамида. Это позволило предположить образование гидроксилamina в качестве одного из продуктов разложения CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, вероятно, по реакции



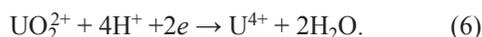
Это предположение подтвердилось тестами с использованием 8-оксихинолина – аналитического реагента, селективного по отношению к гидроксилмину и дающего с ним окрашенное соединение. Результаты определения содержания NH<sub>2</sub>OH в растворах карбамида после их электрохимической обработки на Ti-катоде представлены в табл. 3.

Как следует из этих данных, концентрация образующегося NH<sub>2</sub>OH увеличивается пропорционально начальной концентрации CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> и плотности тока, но критическим параметром является кислотность раствора. Верхний ее предел ограничен концентрацией HNO<sub>3</sub>, равной 0.8 моль/л (в растворе 1 моль/л HNO<sub>3</sub> гидроксилamin не обнаружен), где образование NH<sub>2</sub>OH происходит только в начальный период, а затем его концентрация быстро снижается до нуля при продолжении электролиза. При меньшей кислотности получение значимых концентраций гидроксилamina ограничивается начальной концентрацией HNO<sub>3</sub>, равной 0.2 моль/л (при [HNO<sub>3</sub>] = 0.1 моль/л максимальная концентрация NH<sub>2</sub>OH составляет менее 10<sup>-3</sup> моль/л). В присутствии U(VI) электролиз не приводит к образованию гидроксилamina, очевид-

**Таблица 4.** Составы реэкстрактов U и Pu при использовании в качестве реэкстрагента электрохимически обработанного карбамида на операции восстановительной реэкстракции

Данные	Реэкстракт Pu				Реэкстракт U			
	Pu, г/л	U, г/л	HNO <sub>3</sub> , г/л	Tc, мг/л	U, г/л	Pu, мг/л	Np, мг/л	Tc, мг/л
Эксперимент	6.1	1–2	44	14	76	0.17	<0.03	32
Расчет по модели	6.0	0.7	50	19	74	0.07	0.035	34

но, вследствие протекания на катоде конкурирующей реакции



Так, гидроксилламин не обнаружен при электролизе раствора, содержащего 0.2 моль/л U(VI), 0.5 моль/л HNO<sub>3</sub> и 0.5 моль CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, тогда как в таком же по составу растворе, но не содержащем ионы уранила, в результате электролиза образуется ~0.03 моль/л NH<sub>2</sub>OH.

Выше отмечалось, что растворы карбамида после электрохимической обработки способны восстанавливать ионы Np и Pu. Нептуний(VI) быстро переходит в Np(V), причем степень его восстановления ( $\alpha$ ) пропорциональна продолжительности электрохимической обработки раствора карбамида ( $\tau_{\text{эл}}$ ), как следует из следующих данных ([HNO<sub>3</sub>] = 0.5 моль/л, [Np(VI)]<sub>0</sub> = 3.0 × 10<sup>-3</sup> моль/л,  $i_k$  = 15 мА/см<sup>2</sup>):

$\tau_{\text{эл}}$ , ч	0.25	0.5	0.75	1.0
$\alpha$ , %	34	60	92	~100

Важно отметить, что при этом мольное отношение прореагировавших Np(VI) и NH<sub>2</sub>OH равно ~1, что совпадает с установленным в работе [5] отношением стехиометрических коэффициентов для реакции между Np(VI) и NH<sub>2</sub>OH и свидетельствует об отсутствии параллельных реакций восстановления какими-либо другими продуктами электрохимического разложения карбамида.

Восстановление Pu(IV) электрохимически обработанным карбамидом протекает более сложным образом. Кинетические кривые характеризуются быстрым снижением концентрации Pu(IV) в начальный период и последующим резким торможением процесса образования Pu(III). Скорость восстановления сильно увеличивается с ростом температуры и замедляется с ростом кислотности, уменьшаясь в ~40 раз при изменении концентрации HNO<sub>3</sub> в 6 раз (от 0.5 до 3.0 моль/л). Эти закономерности качественно согласуются с наблю-

давшимися авторами [6] при изучении кинетики реакции между Pu(IV) и NH<sub>2</sub>OH.

**Восстановительная реэкстракция Pu и Np карбамидом.** Возможность применения электрохимически обработанного карбамида для разделения U и Pu на операции восстановительной реэкстракции плутония оценивали экспериментальным и расчетным путями.

Опытную проверку проводили на лабораторной установке смесителей-отстойников, смонтированной по технологической схеме первого цикла завода РТ-1, включающей операции совместного извлечения U, Pu, Np и Tc раствором 30% ТБФ в *n*-парафинах, промывки экстракта азотной кислотой, восстановительной реэкстракции Pu и Np и реэкстракции урана разбавленной HNO<sub>3</sub> (рис. 3) Исходный раствор, поступающий на экстракцию, содержал 250 г/л U, 2.4 г/л Pu, 125 мг/л Np, 150 мг/л Tc и 2.9 моль/л HNO<sub>3</sub>. В качестве реэкстрагента использовали раствор карбамида (0.5 моль/л) в азотной кислоте (0.32 моль/л), предварительно подвергнутый электрохимической обработке на Ti-катоде. Расчетный вариант выполняли с использованием разработанной нами ранее модели [7, 8], дополненной данными о комплексообразовании Pu(IV) и U(VI) с карбамидом и кинетике реакции CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> с азотистой кислотой [9].

Полученные результаты (табл. 4) показывают, что основными технологическими особенностями режима с использованием для реэкстракции Pu и Np раствора электрохимически обработанного карбамида являются:

– меньшая по сравнению с применением U(IV) в качестве восстановителя плутония очистка U от Pu, что можно объяснить кинетическими особенностями реакции Pu(IV) с гидроксилламином (второй порядок относительно Pu(IV), торможение реакции продуктом реакции – Pu(III)), а также недостаточно сильными комплексообразующими свойствами карбамида по отношению к Pu(IV) по

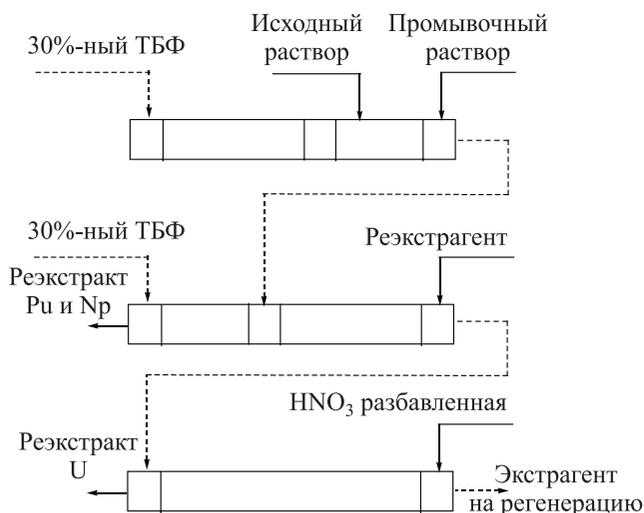


Рис. 3. Технологическая схема установки.

сравнению, например, с ДТПА, используемой в действующей технологии первого цикла на заводе РТ-1 [2]. Присутствие в реэкстракте урана значительных количеств плутония является очевидным недостатком, приводящим к значительным потерям плутония с водным рафинатом второго уранового цикла;

- повышенное содержание U в реэкстракте плутония, обусловленное снижением полноты извлечения U(VI) на ступенях зоны отмывки водного реэкстракта плутония из-за образования слабоэкстрагируемых карбамидных комплексов уранила (по нашим данным, в присутствии 30 г/л карбамида коэффициент распределения U(VI) уменьшается на ~30%);

- почти полный (на ~95%) переход технеция в реэкстракт урана, очевидно из-за отсутствия в системе эффективных восстановителей технеция(VII) (гидроксиламин, содержащийся в составе реэкстрагента, не восстанавливает Tc(VII) при невысокой кислотности и комнатной температуре [10]). Вывод Tc в урановый продукт первого цикла, по мнению авторов работы [11], не является целесообразным, поскольку коэффициенты очистки U от Tc на втором урановом цикле невелики (5–10), что потребует структурной корректировки технологической схемы.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что в отсутствие ионов технеция электролиз в растворах с карбамидом на паре электродов Ti–SnO<sub>2</sub>

позволяет достичь высокой степени восстановления U(VI) (до ~90–95%) в растворах с кислотностью по меньшей мере до 2 моль/л HNO<sub>3</sub>, причем образующийся U(IV) достаточно устойчив к окислению при выдержке раствора после отключения тока. В присутствии технеция эффективность электролиза (полнота восстановления и выход по току) заметно ниже. Так, даже при невысокой концентрации Tc (50 мг/л) не удается восстановить U(VI) в растворе 2 моль/л HNO<sub>3</sub> при достаточно высоком содержании карбамида (30 г/л). Интересно, что в таком же растворе, но с добавкой всего 1 г/л гидразина (0.01 моль/л по нитрату гидразина) восстанавливается около 20% урана (табл. 2). Не исключено, что одной из причин меньшей устойчивости U(IV) в присутствии технеция в растворах с карбамидом является значительно меньшая скорость его реакции с нитрит-ионами по сравнению с гидразином.

В растворах с технецием полученный электролизом U(IV) быстро окисляется после отключения тока, причем уравнение (4), описывающее скорость окисления, отличается от кинетического уравнения для катализируемого ионами технеция окисления U(IV) в растворах HNO<sub>3</sub> с карбамидом, установленного в работе [12], в которой порядок относительно U(IV) определен близким к 1, а скорость не увеличивается, а уменьшается с ростом кислотности. Причина столь значительных расхождений в форме кинетических уравнений неясна, и ее установление требует дополнительного исследования. В то же время уравнение (4) согласуется по форме с кинетическим уравнением окисления U(IV) в гидразинсодержащих растворах с технецием [13], где порядки реакции относительно U(IV) и Tc равны соответственно 0 и 1, а скорость реакции увеличивается с ростом концентрации HNO<sub>3</sub>. Основное отличие состоит в том, что зависимость скорости от кислотности в растворах с гидразином выражена значительно слабее (порядок относительно HNO<sub>3</sub> равен ~0.7), чем в растворах с карбамидом. Сравнение значений констант скорости  $k_0$  при различной [HNO<sub>3</sub>] (при [Tc] = 50 мг/л и 35°C) в двух этих средах (табл. 5) приводит к выводу, что в растворах с карбамидом U(IV) должен быть более устойчивым при низкой кислотности (~0.5 моль/л HNO<sub>3</sub>), тогда как при более высокой кислотности ([HNO<sub>3</sub>] > ~1 моль/л) он бо-

лее устойчив в растворах с гидразином. Действительно, эксперименты, выполненные при  $[U(IV)] = 10$  г/л,  $[HNO_3] = 1$  моль/л,  $[Tc] = 100$  мг/л,  $35^\circ C$  и одинаковой концентрации карбамида и гидразина (0.5 моль/л), показали, что  $U(IV)$  полностью окисляется за  $\sim 100$  мин в растворе с карбамидом, тогда как в растворе с гидразином за это время он окислился только на  $\sim 40\%$ .

Результаты настоящей работы позволяют заключить, что основными параметрами, определяющими успешное применение карбамида в качестве стабилизатора на операции электрохимической восстановительной реэкстракции Pu и Np, являются его концентрация и кислотность раствора. Увеличение концентрации карбамида позволяет повысить как скорость электрохимического восстановления  $U(VI)$ , так и устойчивость генерируемого  $U(IV)$  к окислению в процессе электролиза. По нашей оценке, концентрация карбамида, обеспечивающая стабильность электрохимической наработки восстановителя – урана(IV) – в присутствии значительных (несколько сот мг/л) количеств технеция составляет не менее 20–30 г/л. Такая концентрация карбамида приведет к заметному ухудшению очистки Pu от U за счет связывания части  $U(VI)$  в неэкстрагируемый комплекс с карбамидом (по нашим данным, коэффициент распределения  $U(VI)$  в системе  $0.92$  моль/л  $HNO_3$ – $CO(NH_2)_2$ –30%-ный ТБФ в додекане при  $[CO(NH_2)_2] = 30$  г/л снижается более чем на 30%), однако присутствие урана в реэкстракте плутония, вообще говоря, не является принципиальным недостатком, если учесть современную тенденцию к предпочтительному получению не индивидуальных, а смешанных U–Pu продуктов на всех технологических переделах переработки ОЯТ.

Что касается кислотности, то ввиду неустойчивости  $U(IV)$  к окислению в растворах с карбамидом при повышенной концентрации  $HNO_3$  ее величину следует поддерживать на уровне менее 1 моль/л на всех ступенях аппарата восстановительной реэкстракции. Это условие нетрудно реализовать в зоне восстановления (например, путем снижения кислотности в потоке реэкстрагента), однако с учетом современной тенденции к максимальному концентрированию потоков на всех стадиях переработки ОЯТ [14] оно едва ли выполнимо в зоне отмывки водного реэкстракта плутония от урана, на отдель-

**Таблица 5.** Сравнение констант скорости окисления  $U(IV)$  в присутствии гидразина и карбамида

[HNO <sub>3</sub> ], моль/л	$k_0 \times 10^4$ , моль/(л·мин)	
	карбамид	гидразин (расчет по данным работы [13])
0.5	0.19	1.15
1.0	3.75	1.60
2.0	~50	2.20

ных ступенях которой концентрация  $HNO_3$  может существенно превышать 1 моль/л, а концентрация технеция может достигать нескольких сотен мг/л. Именно в этой части аппарата следует ожидать интенсивного окисления  $U(IV)$ , что приведет к снижению устойчивости процесса разделения U и Pu вплоть до полного его нарушения. В этом случае единственным, пожалуй, выходом может стать выделение зоны отмывки в отдельный аппарат с направлением отмывочной органики (30%-ный ТБФ в разбавителе) в зону экстракции головного экстрактора.<sup>1</sup>

В целом полученные результаты не позволяют без экспериментальной проверки сделать определенное заключение относительно возможности использования карбамида в качестве стабилизатора в процессе электрохимической восстановительной реэкстракции плутония в первом цикле экстракции. К сожалению, другой, расчетный, путь с применением разработанной нами [7, 8] и успешно апробированной в промышленном масштабе [16, 17] модели электрохимической восстановительной реэкстракции не может быть использован из-за отсутствия количественного описания процесса электрохимического восстановления  $U(VI)$  в растворах с карбамидом, аналогичного описанию в работе [18], полученному для растворов с гидразином.

Что касается возможности применения карбамида, предварительно подвергнутого электролизу

<sup>1</sup> Другие приемы – предварительное выделение основной части Tc в отдельный поток из экстракта U, Pu, Np перед проведением разделительной операции (промывка крепкой кислотой, комплексообразователем и др.) или включение в состав реэкстрагента наряду с карбамидом небольших (~ несколько г/л) количеств нитрата гидразина – здесь не рассматриваются, поскольку выделение Tc не предусмотрено в действующей схеме первого цикла завода РТ-1, а присутствие гидразина может привести к образованию азотистоводородной кислоты и осадков азида палладия [15].

на Ti-катоде, в качестве реэкстрагента плутония и нептуния на операции восстановительной реэкстракции в первом цикле экстракционной переработки ОЯТ, можно заключить, что этот прием не позволяет достичь тех показателей по взаимному разделению U и Pu, которые получены в действующей технологии завода РТ-1 с использованием U(IV) как восстановителя. Пожалуй, единственным положительным результатом применения электрохимически обработанного карбамида (не считая отсутствия образования  $\text{HN}_3$  и связанных с этим проблем [2]) является высокая степень очистки U от Np, вероятно, благодаря высокой скорости перевода Np(VI) в Np(V) гидроксиламином, отсутствию дальнейшего восстановления им нептуния(V) до экстрагируемого Np(IV) и образованию неэкстрагируемых комплексов Np(VI) с карбамидом.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Марченко В.И., Двоеглазов К.Н., Волк В.И. // Радиохимия, 2009. Т. 51, № 4. С. 289.
2. Мелентьев А.Б., Машкин А.Н., Герман К.Э. // Вопр. радиац. безопасности. 2017, № 1. С. 42.
3. Шмидт В.С., Соколов В.С., Кириллов Л.С. // ЖНХ. 1971. Т. 16, № 3. С. 785.
4. ГОСТ 4011–72: Вода питьевая. Методы измерения массовой концентрации общего железа. 7 с.
5. Колтунов В.С., Тихонов М.Ф. // Радиохимия. 1977. Т. 19, № 5. С. 611.
6. Колтунов В.С., Журавлева Г.И. // Радиохимия. 1978. Т. 20, № 1. С. 94
7. Марченко В.И., Рубисов В.Н., Ревякин В.В., Шмидт В.С. // Атом. энергия. 1987, Т. 62, № 2. С. 88.
8. Марченко В.И., Рубисов В.Н., Колтунов В.С., Гомонова Т.В. // Атом. энергия. 1992, Т. 72, № 5. С. 459.
9. Двоеглазов К.Н., Марченко В.И. // Радиохимия. 2005. Т. 47, № 1. С. 57.
10. Koltunov V.S., Taylor R.J., Gomonova T.V., Dennis I.S. // Radiochim. Acta. 1997. Vol. 76. P. 71.
11. Машкин А.Н., Корченкин К.К., Светлакова Н.А. // Радиохимия. 2002. Т. 44, № 1. С. 34.
12. Двоеглазов К.Н., Марченко В.И., Колтунов В.С. // Радиохимия. 2005. Т. 47, № 1. С. 61.
13. Колтунов В.С., Гомонова Т.В. // Радиохимия. 1991. Т. 33, № 5. С. 107.
14. Федоров Ю.С., Зильберман Б.Я., Алой А.С., Пузилов Е.А., Шадрин А.Ю., Аляпышев М.Н. // Рос. хим. журн. 2010. Т. LIV, № 3. С. 12.
15. Мелентьев А.Б. Автореф. ... к.х.н. М., 2011. 24 с.
16. Марченко В.И., Полунин А.К., Захаркин Б.С., Рубисов В.Н., Дзекун Е.Г., Стариков В.М., Уфимцев В.П. // Атом. энергия. 1997. Т. 82, № 2. С. 155.
17. Полунин А.К., Митрошин И.Е., Стариков В.М., Марченко В.И., Рубисов В.Н. // Третья Рос. конф. по радиохимии «Радиохимия-2000»: Тез. докл. СПб, 2000. С. 126
18. Марченко В.И., Родюшкин С.П., Шаповалов М.П., Коновалов Ю.В., Полунин А.К., Шепелькова М.П. // Радиохимия. 1985. Т. 27, № 4. С. 400.