

Гетерогенно-каталитические окислительно-восстановительные реакции в химии и технологии ядерного топливного цикла

А.В.Ананьев, И.Г.Тананаев, В.П.Шилов

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский просп., 31, факс (095)952–5308*

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского Российской академии наук
117975 Москва, ул. Косыгина, 19, факс (095)938–2054*

Обобщены литературные данные по гетерогенно-каталитическим окислительно-восстановительным реакциям с участием ионов урана, нептуния, плутония и америция в кислых и щелочных средах, а также по каталитическому разложению ряда органических и азотсодержащих неорганических соединений — компонентов жидких радиоактивных отходов. Проанализированы результаты исследований кинетики этих реакций, рассмотрены возможные механизмы.

Библиография — 93 ссылки.

Оглавление

I. Введение	1132
II. Гетерогенно-каталитические окислительно-восстановительные реакции ионов актинидов в водных растворах	1133
III. Каталитическое разложение органических и неорганических соединений — компонентов жидких радиоактивных отходов	1143
IV. Заключение	1153

I. Введение

При реализации любой производственной цепочки повышенный интерес вызывает совершенствование вовлеченных в нее технологических процессов с целью увеличения производительности и удешевления производства. В последнее время все возрастающие требования по защите окружающей среды обуславливают необходимость минимизации промышленных отходов, создания безотходных технологий и перехода, в перспективе, к полностью замкнутому производственному циклу.

В химической промышленности для решения перечисленных проблем давно и с успехом применяют технологии, основанные на использовании каталитических процессов. Трудно найти область «большой» химии, будь то производство серной кислоты, синтез аммиака, крекинг нефти, основной органический синтез или другие, которая обходилась бы без привлечения катализаторов. Не случайно раздел химии,

изучающий каталитические реакции и свойства каталитических материалов, давно уже стал самостоятельной наукой.

Радиохимические производства, являющиеся неотъемлемой частью ядерного топливного цикла, включают в себя приготовление ядерных топливных композиций, переработку облученного ядерного топлива с целью извлечения делящихся материалов для их повторного использования и переработку радиоактивных отходов с целью их окончательной утилизации и безопасного захоронения. В основе большинства современных технологий гидрометаллургии ядерного горючего и водных методов переработки облученных тепло-выделяющих элементов лежат окислительно-восстановительные процессы, направленные на стабилизацию компонентов растворенного топлива в заданных состояниях окисления, пригодных для их разделения, выделения и очистки.

Получение урана, нептуния, плутония и америция в заданных степенях окисления в ряде случаев осложняется низкими скоростями окислительно-восстановительных реакций, особенно при использовании несолеобразующих молекулярных восстановителей. Для ускорения таких реакций используют гетерогенные катализаторы.

Как показывает практика, окончательная переработка радиоактивных отходов, включающая в качестве заключительных стадий операции фракционирования и иммобилизации в стеклообразных или керамических матрицах, не может быть проведена успешно без предварительного удаления из так называемых водно-хвостовых фракций ряда органических и азотсодержащих неорганических примесей. К ним относятся щавелевая кислота, комплексоны, мочевины, гидразин, нитрат аммония, избыточная азотная кислота и др. Проблема их удаления также может быть решена с использованием гетерогенного катализа для ускорения про-

А.В.Ананьев. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИФХ РАН. Телефон: (095)335–1730, e-mail: ananiev@ipc.rssi.ru
И.Г.Тананаев. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник ГЕОХИ РАН. Телефон: (095)137–8650, e-mail: tananaev@geokhi.ru
В.П.Шилов. Доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник ИФХ РАН. Телефон: (095)330–4170, e-mail: shilov@ipc.rssi.ru
Область научных интересов авторов: радиохимия, химия координационных соединений, химия актинидов, переработка радиоактивных отходов.

Дата поступления 6 июня 2005 г.

цессов окислительной деструкции вредных примесей — компонентов жидких радиоактивных отходов.

К настоящему времени накоплен большой экспериментальный материал по исследованию гетерогенно-каталитических окислительно-восстановительных реакций ионов актинидов и по применению катализаторов для разрушения некоторых органических и азотсодержащих неорганических соединений в водных средах. Вместе с тем имеющиеся в литературе сведения разрозненны и носят зачастую отрывочный характер. Поэтому в настоящем обзоре предпринята попытка обобщить на систематической основе опубликованные данные по гетерогенно-каталитическим окислительно-восстановительным реакциям, которые используются или могут найти применение в водных процессах радиохимической технологии.

II. Гетерогенно-каталитические окислительно-восстановительные реакции ионов актинидов в водных растворах

Гетерогенно-каталитические процессы могут быть с успехом использованы для стабилизации заданных валентных форм актинидов в технологических растворах радиохимических производств. В качестве гетерогенных катализаторов обычно используют активированный уголь или мелкодисперсную платину, нанесенную на инертную подложку с развитой поверхностью. В последнем случае носителями служат активированный уголь, Al_2O_3 , силикагель, ионообменные смолы. Исследовались также каталитические системы на основе никеля, PdS , Re_2S_7 и т.д.

1. Уран

Наиболее важным процессом в гидрометаллургии ядерного топливного цикла является восстановление U(VI) до U(IV) . Существует несколько способов перевода растворенного U(VI) в U(IV) : электрохимический, фотохимический и гетерогенно-каталитический. В последнем способе в качестве восстановителя используют молекулярный водород, гидразин, муравьиную кислоту и другие соединения.

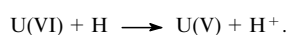
Водород применяли для восстановления U(VI) в нагретых до 100–150°C карбонатных растворах в присутствии никелевого катализатора ($3\text{--}10\text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$).^{1–3} Образующийся U(IV) выпадал в виде $\text{UO}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$. Было найдено, что скорость восстановления пропорциональна $p_{\text{H}_2}^{0.5}$ (p_{H_2} — парциальное давление водорода). Таким образом, можно предложить следующую схему протекания процесса. Водород растворяется и адсорбируется на поверхности никеля:



Адсорбированный водород диссоциирует



Атомы H реагируют с U(VI) , адсорбированным на соседних участках поверхности никеля,



Пятивалентный уран диспропорционирует как на поверхности, так и в объеме раствора



При условии, что равновесия (1)–(3) устанавливаются быстро, кинетическое уравнение процесса имеет вид

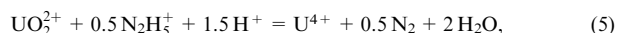
$$\frac{d[\text{U(IV)}]}{dt} = K[\text{H}_2]_{\text{газ}}^{0.5}[\text{U(VI)}] = Kp_{\text{H}_2}^{0.5}[\text{U(VI)}].$$

Получение U(IV) в кислых растворах восстановлением водородом под давлением на катализаторе Pt/SiO_2 было реализовано в промышленных масштабах во Франции на заводе на мысе Аг.⁴

Водородную технологию также было предложено использовать для приготовления зольей UO_2 .³ Азотнокислый раствор уранила с $\text{pH} \sim 1$ подвергали действию водорода под давлением 7–35 атм в присутствии платины на угле при 30–80°C.

Восстановление U(VI) гидразином стало предметом нескольких исследований.^{5–8} В работе⁵ изучено восстановление U(VI) в азотнокислых растворах, содержащих $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{HNO}_3$, в присутствии 0.5% $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$. Эксперименты выполнялись как в термостатированной емкости, так и в колонке (в проточном режиме). В одном из опытов были проанализированы газообразные продукты реакции, водород в них не обнаружен.

Рассматривая стехиометрию реакции



автор работы⁵ отмечает, что на моль U(VI) расходуется ~ 1.5 моль H^+ , но расход гидразина выше, чем 0.5 моль. Автор считает, что гидразин разлагается на катализаторе с образованием H_2 , а водород восстанавливает U(VI) до U(IV) и гидразин до иона аммония. Этот вывод представляется ошибочным, поскольку, как было показано в более поздних исследованиях,⁹ водород не образуется при каталитическом разложении гидразина на платинированных катализаторах в азотнокислых растворах.

Кинетика реакции (5) изучалась преимущественно в 1.2 М растворе HNO_3 , содержащем 1.5 и 0.5 моль $\cdot\text{л}^{-1}$ U(VI) , при 52°C. Установлено, что с ростом концентрации гидразина от 0.3 до 0.9 моль $\cdot\text{л}^{-1}$ наблюдается заметное увеличение скорости реакции. Уменьшение концентрации HNO_3 от 1.2 до 0.5 моль $\cdot\text{л}^{-1}$ также ускоряет накопление U(IV) . По оценкам, энергия активации процесса в интервале температур 46–65°C для исследуемого раствора (1.8 моль $\cdot\text{л}^{-1}$ $\text{U(VI)} + 1.4$ моль $\cdot\text{л}^{-1}$ $\text{HNO}_3 + 1.1$ моль $\cdot\text{л}^{-1}$ N_2H_5^+) составляет 58 кДж $\cdot\text{моль}^{-1}$. При 65°C по мере накопления U(IV) выше 0.3 моль $\cdot\text{л}^{-1}$ его образование замедляется. Автор работы⁵ предполагает, что в этих условиях происходит окисление U(IV) азотной кислотой.

В колоночных экспериментах скорость накопления U(IV) снижается почти вдвое с переходом от 0.6 к 1.2 М HNO_3 . Вдвое уменьшается также скорость реакции при двукратном уменьшении концентрации гидразина.

Работа с промышленными растворами U(VI) вызвала отравление катализатора. Поиск примеси, снижающей каталитическую активность, не привел к успеху, хотя были изучены катионы и соединения, присутствующие в растворе урана(VI) до его очистки для каталитических экспериментов.

Исследована устойчивость катализатора к продолжительному воздействию раствора (2 моль $\cdot\text{л}^{-1}$) U(VI) в 1.6 М HNO_3 при 50°C. Обнаружено снижение активности катализатора вследствие уноса платины. Этот результат определяется, по нашему мнению, не вполне удачным выбором материала носителя (Al_2O_3), который имеет весьма ограниченную устойчивость к воздействию азотнокислых сред. Платинированный катализатор на носителе SiO_2 был использован для получения растворов U(IV) в азотной кислоте.^{6,7} Растворы 1.5–4 М HNO_3 , содержащие 0.42 моль $\cdot\text{л}^{-1}$ U(VI) и гидразин, контактировали с 1% Pt/SiO_2 (отношение $\text{T}:\text{Ж} = 1:10$)[†] при 55–70°C. Перемешивание реакционной смеси осуществляли пропусканием

[†] $\text{T}:\text{Ж}$ — это отношение количества катализатора (в г) к объему реакционной смеси (в мл).

через раствор азота с контролируемой скоростью. Кинетические кривые накопления $U(IV)$ в координатах $\ln(c_0/(c_0 - c))$ — время, где c_0 — начальная концентрация $U(VI)$, c — текущая концентрация $U(IV)$, близки к прямым линиям, что формально можно интерпретировать как первый порядок реакции по урану(VI). Поэтому для описания кинетических закономерностей изучаемой реакции было принято уравнение

$$-\frac{d[U(VI)]}{dt} = k'[U(VI)].$$

В этом уравнении k' (в мин^{-1}) — частотный фактор или кажущаяся константа, величина которой пропорциональна начальной скорости реакции. Очевидно, что k' не является истинной константой скорости первого порядка, так как начальные концентрации урана и гидразина в реакционной смеси соизмеримы и убыль восстановителя в процессе реакции не может быть несущественной. Зависимость k' от концентрации азотной кислоты в логарифмических координатах хорошо аппроксимируется прямой линией с угловым коэффициентом, близким к -0.6 , который может быть интерпретирован как кажущийся порядок реакции по азотной кислоте. Однако на основании этого значения нельзя сделать однозначный вывод об участии ионов водорода в скоростьопределяющей стадии процесса восстановления, так как опыты проводили при переменной ионной силе раствора. В то же время можно ожидать, что рост $[HNO_3]$ будет приводить к увеличению выхода нитратных комплексов урана(VI), которые могут обладать иной, нежели свободный уранил-ион, реакционной способностью по отношению к гидразину. Из общих соображений можно ожидать, что истинный порядок реакции по H^+ равен -1 . Такое заключение основано на весьма вероятном предположении, что только нейтральные молекулы N_2H_4 , активированные адсорбцией на поверхности платины, участвуют в реакции с ураном(VI). Выход молекулярной формы гидразина обратно пропорционален $[H^+]$, что должно приводить к порядку реакции -1 по ионам водорода. Однако каталитическая активация ионов $N_2H_5^+$ и, следовательно, нулевой порядок реакции по H^+ , не могут быть полностью исключены.

Изменение концентрации восстановителя в диапазоне $0.5 - 2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ не оказывает влияния на скорость реакции, т.е. наблюдается нулевой порядок по гидразину. Энергия активации реакции восстановления была определена в температурном интервале $55 - 70^\circ\text{C}$ и составила $85.4 \pm 3.0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Повышение содержания платины на силикагеле от 0.25 до 2% приводит к монотонному росту скорости реакции. Увеличение количества катализатора в реакционной смеси (отношение $T:Ж$) ускоряет восстановление.

Восстановление $U(VI)$ ($0.75 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) гидразином в HNO_3 исследовали в работе⁷. Катализатор получали пропиткой силикагеля с размером зерен $0.5 - 1 \text{ мм}$ раствором H_2PtCl_6 с последующей сушкой и обработкой горячим раствором ($2 - 4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) гидразин-гидрата. Опыты проводили в термостатированной ячейке, установленной в аппарат для встряхивания. Кинетические кривые накопления $U(IV)$ вплоть до концентрации $0.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ близки к прямым, что указывает на нулевой порядок реакции по металлу (рис. 1). С некоторыми образцами катализаторов кинетические кривые занимают промежуточное положение между кривыми для реакций нулевого и первого порядка. В растворе с концентрацией $0.75 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ $U(VI)$, $2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ HNO_3 и $1 - 1.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ $N_2H_5^+$ при 58°C за 2 ч обычно накапливалось около $0.55 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ $U(IV)$, если процесс проводили с катализатором 1% Pt/SiO_2 ($T:Ж = 1:10$). Воспроизводимость результатов с одним и тем же образцом катализатора была

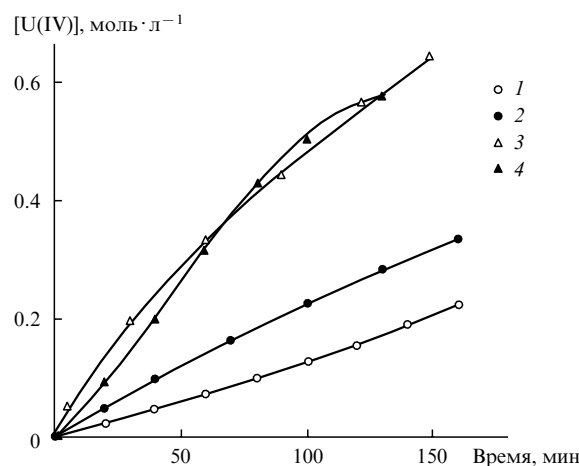


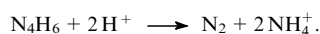
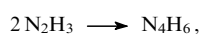
Рис. 1. Кинетические кривые восстановления $U(VI)$ гидразином в присутствии Pt/SiO_2 с различным содержанием Pt .⁷ $[U(VI)]_0 = 0.75 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $[HNO_3]_0 = 2.0 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $[N_2H_5^+]_0 = 1.0 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ при 58.5°C , $T:Ж = 1:10$; содержание Pt (в %): 1 — 0.76, 2 — 0.83, 3 — 1.0, 4 — 1.0 (другой образец).

вполне удовлетворительной. С уменьшением содержания платины на носителе скорость образования $U(IV)$ снижается. Уменьшение содержания $N_2H_5^+$ до $0.75 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ или увеличение концентрации HNO_3 до $3 - 4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ замедляет процесс. На 1 моль затраченного гидразина образуется 1.2 моль $U(IV)$. Следовательно, кроме реакции (5), в рассматриваемой системе происходит каталитическое разложение гидразина или взаимодействие его с HNO_3 . Известно, что в последнем случае должны образовываться N_2 , N_2O , NH_4^+ и HN_3 (см.¹⁰). Однако в отдельных опытах было показано, что выделяющийся газ не содержит HN_3 . Энергия активации реакции в интервале $23 - 66^\circ\text{C}$ оценивается величиной $84 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Можно предположить, что процесс протекает через предварительную сорбцию реагентов на катализаторе с последующим их взаимодействием по реакции



Металлическая платина в этом случае, вероятно, служит мостиком для переноса электрона от гидразина к уранилу. $U(V)$ диспропорционирует на $U(IV)$ и $U(VI)$ — реакция (4), радикалы реагируют с $U(VI)$, NO_3^- и друг с другом:



Были выполнены опыты по изучению выщелачивания кремния из катализаторов. В 1 М HNO_3 , содержащей $U(VI)$ и гидразин, в присутствии 1% Pt/SiO_2 (отношение $T:Ж = 1:10$), при 58°C накопилось 13, 36 и 58 $\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$ Si в течение 1, 2 и 3 ч соответственно. Увеличение концентрации HNO_3 уменьшило вымывание кремния.

Катализатор 1% Pt/SiO_2 был использован для восстановления $U(VI)$ гидразином в растворах H_2SO_4 .⁸ Во всем диапазоне экспериментальных условий кинетические кривые удовлетворительно описываются уравнением скорости первого порядка по $U(VI)$. Скорость реакции немного уменьшается при переходе от 0.1 к 1.0 М H_2SO_4 . Повышение содержания гидразина в интервале $0.1 - 0.4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ слабо увеличивает константу скорости. Энергия активации в диапазоне температур $30 - 60^\circ\text{C}$ составляет $69.0 \pm 4.0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Процесс восстановления урана(VI) в сернокислых растворах не осложнен обратным окислением урана(IV) и каталитическим разложением гидразина, кото-

рое становится заметным только при температуре выше 60°C, в то время как восстановление U(VI) протекает с заметной скоростью уже при 30°C. Описанным способом можно получать сернокислые растворы урана(IV) с концентрацией до 0.25 моль·л⁻¹ по металлу. Дальнейшее повышение концентрации урана невозможно из-за ограниченной растворимости U(SO₄)₂.

Механизм процесса восстановления U(VI) гидразином в сернокислых растворах в общих чертах такой же, как и в растворах HNO₃.

В ряде работ была исследована муравьиная кислота в качестве восстановителя урана(VI) в присутствии катализаторов разной природы. Катализатор 2–5% Pt на Al₂O₃ был использован для получения U(IV) в азотнокислых растворах, содержащих HCO₂H и (NH₂)₂CO.¹¹

Катализатор Pt/Al₂O₃ применялся при восстановлении раствора (0.1 моль·л⁻¹) U(VI) в 0.4 М HCO₂H при 46–59°C.¹² Для удаления следов HNO₂ в раствор вводили (NH₂)₂CO. Было установлено, что скорость восстановления прямо пропорциональна [U(VI)] и не зависит от [HCO₂H].

Способ восстановления U(VI) в растворах HNO₃ (< 0.5 моль·л⁻¹) с помощью муравьиной кислоты в присутствии платинового катализатора запатентован в ФРГ.¹³ В качестве примера приводится опыт, в котором UO₂(NO₃)₂ с концентрацией 100 г·л⁻¹ урана переходит практически полностью в U(NO₃)₄; остаточное содержание U(VI) менее 10 мг·л⁻¹.

Платиновые катализаторы для получения U(IV) в азотнокислых растворах использовали в работах^{7,14,15}. В 2 М HNO₃ при 58°C в присутствии 1% Pt/SiO₂ муравьиная кислота без добавок гидразина не вызывает восстановления U(VI).⁷ После введения N₂H₅⁺ наблюдается образование U(IV), причем существует пороговая концентрация гидразина ~0.02 моль·л⁻¹. Увеличение [N₂H₅⁺] до 0.05 моль·л⁻¹ вызывает ускорение накопления U(IV), дальнейшее повышение концентрации гидразина до 0.1 моль·л⁻¹ не сильно отражается на процессе. Реакция замедляется с ростом концентрации HNO₃, увеличение содержания HCO₂H ускоряет восстановление. Энергия активации реакции составляет 48 кДж·моль⁻¹ в диапазоне 17–65°C.

С поправкой на израсходованный гидразин исчезновение 1 моль HCO₂H приводит к накоплению 0.83 моль U(IV), т.е. каталитическое восстановление идет преимущественно по реакции



Механизм включает сорбцию UO₂²⁺ и HCO₂H на активных центрах катализатора и последующее образование UO₂⁺ и радикала ·CO₂H. Радикал восстанавливает UO₂²⁺ и UO₂⁺. Кроме того, протекает диспропорционирование UO₂⁺ (реакция (4)). Роль гидразина в процессе сводится к стабилизации U(IV) и предотвращению взаимодействия HCO₂H с HNO₂ путем быстрого восстановления следов последней и оксидов азота. В качестве акцепторов HNO₂ могут выступать первичные и вторичные амины и (NH₂)₂CO. Однако проверка показала, что мочевины вследствие небольшой скорости связывания HNO₂ не может служить заменой гидразину в каталитической реакции U(VI) с HCO₂H. В качестве катализатора восстановления U(VI) муравьиной кислотой была испытана также Pt (1%) на анионообменной винилпиридиновой смоле ВП-1АП. Этот катализатор оказался таким же работоспособным, как и 1% Pt/SiO₂.⁷

Кроме платиновых катализаторов, для восстановления U(VI) применяли Re₂S₇ (см.^{16,17}) и PdS.¹⁸ Гептасульфид дирения оказался эффективным в реакциях U(VI) с формальдегидом, муравьиной кислотой и этанолом. Исследования проводили в интервале 20–100°C в кислых растворах при перемешивании. Было установлено, что формальдегид пол-

ностью восстанавливает U(VI) при температуре выше 80°C. Если содержание Re₂S₇ составляет 0.2–0.3 г на 1 г урана и взят трехкратный избыток HCHO, то восстановление протекает за 20–30 мин. Ионы Cl⁻ уменьшают скорость реакции, ионы F⁻ — увеличивают; концентрация H⁺ мало влияет на скорость. Этанол и муравьиная кислота медленнее реагируют с U(VI), чем формальдегид.

Кинетику взаимодействия U(VI) с C₂H₅OH в присутствии Re₂S₇ изучали при 50.6–90°C в растворах H₂SO₄.¹⁷ Содержание Re₂S₇ составляло ~0.8 г на 1 г урана. В этих условиях реакция имеет первый порядок по U(VI). Повышение [C₂H₅OH] от 0.17 до 2.52 моль·л⁻¹ примерно пропорционально увеличивает скорость процесса. Рост [H₂SO₄] от 0.81 до 1.53 моль·л⁻¹ не влияет на скорость. Энергия активации реакции составляет 69.4 кДж·моль⁻¹.

Сульфид палладия использовали в качестве катализатора при восстановлении U(VI) формальдегидом в сульфатных, нитратных и хлоридных растворах.¹⁸ Концентрация урана в исходных растворах была 50 г·л⁻¹ (0.2 моль·л⁻¹). Удельная поверхность порошкообразного PdS составляла ~3.5 м²·г⁻¹, поэтому для эффективного восстановления требовалось более 0.8 г PdS на 1 г урана. Эффективность восстановления уранила зависит от аниона, присутствующего в растворе. Она возрастает в ряду хлорид < нитрат < сульфат. Фторид-ионы увеличивают скорость восстановления. При содержании HF до 1.5 моль на 1 моль урана весь U(IV) находится в растворе, с дальнейшим увеличением концентрации HF часть U(IV) выпадает в осадок в виде UF₄·xH₂O.

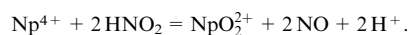
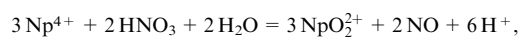
Каталитическое восстановление уранила формальдегидом идет при температуре выше 50°C. Концентрация формальдегида в сульфатных растворах должна быть 2–3 моль на 1 моль урана. Изменение концентрации H₂SO₄ от 0.3 до 1 моль·л⁻¹ практически не влияет на выход U(IV).

В результате окисления формальдегида уранил-ионами в растворе образуется муравьиная кислота. Эксперименты, проводимые в сравнимых условиях, показали, что HCO₂H по восстановительной способности не уступает формальдегиду. Метиловый спирт не восстанавливает уранил. Опыты по повторному использованию катализатора показали, что PdS не отравляется в исследуемых водных растворах и может быть применен многократно без регенерации.

2. Нептуний

Для нептуния известны гетерогенно-каталитические реакции, которые протекают в кислой и щелочной средах. Окислителем служит азотная кислота, восстановителями — водород, гидразин, гидросиламин, муравьиная кислота, формальдегид. Катализаторы — платина на платине, платина на силикагеле, платиновая чернь и палладий без носителя.

Азотная и азотистая кислоты способны окислять нептуний(IV) до шестивалентного состояния по реакциям¹⁹



Однако эти процессы, разрешенные с термодинамической точки зрения, протекают чрезвычайно медленно по кинетическим причинам, и незначительное накопление Np(V,VI) в азотнокислых растворах в течение десятков часов обусловлено скорее радиолитическими, чем химическими процессами.^{20,21} Будучи вполне устойчивым в растворах 0.5–3 М HNO₃, нептуний(IV) претерпевает, однако, быстрое окисление в присутствии твердофазного катализатора 1% Pt/SiO₂.²² Каталитическое окисление нептуния(IV) в азотнокислых растворах протекает даже в присутствии антинитритных реагентов (NH₂SO₃H), хотя скорость процесса

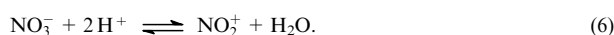
несколько снижается. Кинетика гетерогенно-каталитического окисления Np(IV) в азотнокислых растворах была изучена в работе²². Продуктом реакции является Np(V) с примесью Np(VI), содержание которого (до 5%) зависит от концентраций азотной и азотистой кислот. Процесс окисления нептуния(IV) азотной кислотой подчиняется кинетическому уравнению реакции первого порядка по Np(IV) во всем исследованном интервале экспериментальных условий. Увеличение количества катализатора в реакционной смеси ведет к монотонному росту скорости восстановления. Линейный характер зависимости $k' - (T : Ж)$ в логарифмических координатах позволяет оценить кажущийся порядок реакции по активным центрам катализатора. Для рассматриваемой реакции он составляет 0.97 ± 0.07 в исследованном интервале отношений $T : Ж$ (0.025–0.1). Увеличение кислотности раствора от 0.5 до 4.0 моль $\cdot$ л⁻¹ $[H^+]$ при постоянной концентрации нитрат-ионов ($[NO_3^-] = 0.5$ моль $\cdot$ л⁻¹) вызывает уменьшение скорости окисления Np(IV) азотной кислотой. Зависимость константы скорости от $[H^+]$ в логарифмических координатах имеет вид прямой линии, угловой коэффициент которой соответствует кажущемуся порядку -0.7 ± 0.1 по H^+ . Возрастание общей концентрации нитрат-ионов в пределах 0.5–4.0 моль $\cdot$ л⁻¹ при постоянной кислотности ($[H^+] = 0.5$ моль $\cdot$ л⁻¹) приводит к некоторому увеличению скорости процесса, которое соответствует кажущемуся порядку реакции 0.25 ± 0.07 по NO_3^- . Рост $[HNO_3]$ в интервале 0.5–4.0 моль $\cdot$ л⁻¹ ведет к замедлению реакции вплоть до ее полной остановки при $[HNO_3] > 4.0$ моль $\cdot$ л⁻¹. Кажущийся порядок реакции по азотной кислоте изменяется от -0.3 при низких $[HNO_3]$ до -3.3 при $[HNO_3] > 3$ моль $\cdot$ л⁻¹, что указывает на сложный характер гетерогенно-каталитических взаимодействий в системе Np(IV)–HNO₃–Pt/SiO₂. Уменьшение скорости каталитического окисления Np(IV) в присутствии сульфаминовой кислоты можно объяснить тем, что азотистая кислота, генерируемая на одной из стадий процесса, ускоряет каталитическое окисление нептуния(IV).

Зависимость кажущейся энергии активации (E^*) процесса от концентрации азотной кислоты имеет сложный характер.

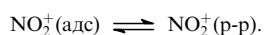
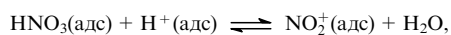
$[HNO_3]$, моль $\cdot$ л ⁻¹	E^* , кДж $\cdot$ моль ⁻¹	$[HNO_3]$, моль $\cdot$ л ⁻¹	E^* , кДж $\cdot$ моль ⁻¹
0.5	60.1	2.0	83.3
1.0	61.0	3.0	85.1

Из приведенных данных видно, что рост E^* претерпевает резкий скачок (более 20 кДж $\cdot$ моль⁻¹) в диапазоне 1.0–2.0 моль $\cdot$ л⁻¹ HNO₃, что объясняется, вероятно, изменением реакционного механизма в этом интервале концентраций азотной кислоты.

Окислительные свойства азотной кислоты рассматриваются обычно в связи с окисляющим действием катионов нитроила (NO_2^+), присутствующих в растворе азотной кислоты в некоторой равновесной концентрации.^{10, 23, 24} Частицы NO_2^+ могут появляться в растворе в результате быстрой равновесной реакции

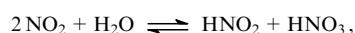
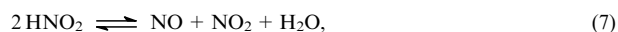


Нельзя исключить, что в рассматриваемой системе образование ионов нитроила является следствием быстрых гетерогенных взаимодействий.



Тот факт, что каталитическое окисление Np(IV) замедляется в присутствии антинитритных реагентов, указывает, что

HNO₂ или один из продуктов ее превращения принимают участие в образовании активированного комплекса на поверхности катализатора. Принимая во внимание равновесия диспропорционирования HNO₂ и NO₂



можно предположить следующую схему гетерогенно-каталитических превращений в системе Np(IV)–HNO₃–Pt/SiO₂:

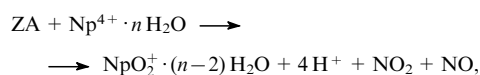


здесь Z — активный центр катализатора;

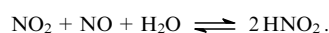


ZA — промежуточная окисляющая частица (нельзя исключить, что окисляющие частицы образуются в растворе из NO_3^- и HNO₂ с последующей их адсорбцией на активных каталитических центрах).

В разбавленных растворах ($[HNO_3] < 1$ моль $\cdot$ л⁻¹) каталитическое окисление нептуния(IV) может быть результатом следующего процесса (скоростопределяющая стадия):



при этом азотистая кислота образуется по реакции



В присутствии антинитритных реагентов HNO₂ и равновесно связанные с ней оксиды азота не существуют в растворе. В таких условиях представляется вероятным прямое окисление Np(IV) частицами $NO_2^+(адс)$, хотя скорость этого процесса заметно ниже.

Как было отмечено выше, в интервале концентраций HNO₃ 1–2 моль $\cdot$ л⁻¹ механизм процесса претерпевает существенное изменение. В этом диапазоне концентрация $Np^{4+} \cdot nH_2O$ становится ничтожной в результате комплексобразования с нитрат-ионами.^{25, 26} В данных условиях нитратные комплексы нептуния(IV) остаются единственными частицами, которые могут подвергаться окислению. Образование диоксокациона нептуния(V) из аква-иона $Np^{4+} \cdot nH_2O$ должно происходить значительно легче, чем из нитратного комплекса Np(IV), где молекулы H₂O частично вытеснены из координационной сферы нептуния нитрат-ионами. Поэтому рост концентрации HNO₃ выше 1 моль $\cdot$ л⁻¹ приводит к значительному снижению скорости окисления и возрастанию энергии активации процесса.

В работе²⁷ исследовали влияние концентрации нептуния(IV) на приготовление нептуния(III) в растворе HClO₄ с помощью водорода в присутствии платины, нанесенной на платину. В работе использовали ²³⁷Np и ²³⁹Np. Степень окисления нептуния контролировали экстракцией раствором теноилтрифторацетона (ТТА) в ксилоле: Np(IV) экстрагируется в органическую фазу, а Np(III) остается в водном растворе. Концентрацию нептуния измеряли по α -активности (²³⁷Np) и по γ -активности (²³⁹Np). Опыты показали, что при концентрации нептуния выше 10⁻³ моль $\cdot$ л⁻¹ в 1 М HClO₄ почти весь он был восстановлен до Np(III). С уменьшением общей концентрации нептуния доля Np(III) падает, и Np(IV) не восстанавливается совсем при концентрации ниже 10⁻⁸ моль $\cdot$ л⁻¹. Не помогла ни очистка водорода активированной медью и пирогаллолом, ни увеличение времени барботирования водорода до 3 ч. Авторы считали, что если Np(III), генерированный на поверхности катализатора, окисляется обратно в объеме раствора, то доля восстановленного нептуния будет зависеть от площади поверхности катализатора. Однако увеличение площади

поверхности катализатора в 10 раз не повлияло на долю восстановленного нептуния. Было высказано предположение о присутствии в растворе окисляющих примесей. Для нейтрализации влияния примесей к раствору свободного от носителя ^{239}Np добавляли окисленные формы катионов, имеющих окислительно-восстановительный потенциал ниже пары $\text{Np}^{4+}/\text{Np}^{3+}$ (0.155 В относительно нормального водородного электрода (НВЭ)). Пары Zn^{2+}/Zn (−0.763 В), $\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}$ (−0.631 В), $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ (−0.41 В), Cd^{2+}/Cd (−0.403 В) и $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ (−0.055 В), чьи потенциалы ниже, чем потенциал водорода, оказались не в состоянии улучшить восстановление $^{239}\text{Np(IV)}$. Но в присутствии Sn(IV) (10^{-2} моль $\cdot$ л $^{-1}$) свободный от носителя $^{239}\text{Np(IV)}$ был количественно восстановлен до трехвалентного состояния при барботировании H_2 в течение 2 ч. Влияние олова(IV) начало исчезать при концентрации 10^{-3} моль $\cdot$ л $^{-1}$, и при концентрации ниже 10^{-4} моль $\cdot$ л $^{-1}$ Np(III) не детектировался. Следует отметить, что смысл этих опытов не понятен, так как окисленные формы внесенных катионов не реагируют с Np(III) и водородом. Мы считаем, что на поверхности платины происходит адсорбция и диссоциация H_2 на атомы H (реакции (1)–(3)). Часть атомов H десорбируется и уходит в раствор. В работе²⁸ было показано, что при импульсном радиолизе Np(III) в 1 М HClO_4 атомы H окисляют Np(III) с константой скорости $6 \cdot 10^7$ л $\cdot$ моль $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$. Поэтому уходящие с поверхности платины атомы H переводят Np(III) в Np(IV) . Не исключена и реакция окисления Np(III) хлорной кислотой.

В работе²⁷ было исследовано также влияние концентрации HClO_4 на восстановление Np(IV) . Оказалось, что доля Np(III) уменьшается при снижении $[\text{HClO}_4]$ и в $2 \cdot 10^{-3}$ М HClO_4 восстановление не происходит. Это относится и к растворам $^{237}\text{Np(IV)}$ с концентрациями $5 \cdot 10^{-7}$ и $4 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$. В последнем случае раствор имел спектр поглощения, схожий со спектром гидроксида Np(IV) . Снижение выхода Np(III) вызвано, видимо, гидролизом Np(IV) , что сдвигает потенциал $\text{Np(IV)}/\text{Np(III)}$ в более отрицательную область. С этим утверждением можно согласиться. Так, проведенный расчет с привлечением констант гидролиза Np(IV) , взятых из работы²⁹, показывает в растворе для пары $\text{Np(IV)}/\text{Np(III)}$ при $[\text{H}^+] = 2 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ более отрицательную величину потенциала, чем для пары H_2/H^+ .

Для восстановления Np(VI) и Np(V) в растворах азотной кислоты в присутствии Pt/SiO_2 был также использован гидразин.³⁰ Для раствора в 2 М HNO_3 , содержащего $2.5 \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ Np(VI) и $1 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$ и находящегося в контакте с катализатором 0.25% Pt/SiO_2 или 2% Pt/SiO_2 (Т : Ж = 1 : 40), при 15°C скорость восстановления Np(VI) зависит от интенсивности перемешивания. Таким образом, реакция протекает в диффузионном режиме. Увеличить скорость механического перемешивания с целью выхода на кинетический режим реакции не удалось из-за истирания зерен катализатора. Кинетические кривые спрямляются в полулогарифмических координатах. Найденные из наклона прямых константы скорости первого порядка позволяют сделать следующие выводы. Увеличение содержания платины на силикагеле от 0.25 до 1% ускоряет восстановление. Дальнейший рост содержания платины практически не влияет на скорость реакции. Константа скорости изменяется почти линейно с изменением количества катализатора на единицу объема раствора, как и следовало ожидать для реакции, протекающей на поверхности. Повышение концентрации HNO_3 от 1 до 2 моль $\cdot$ л $^{-1}$ несколько тормозит процесс, рост концентрации гидроксида в диапазоне $(0.1 - 100) \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ ускоряет реакцию. Энергия активации в интервале 15–40°C близка к 19 кДж $\cdot$ моль $^{-1}$, что характерно для реакций, скорость которых определяется диффузией.³¹

Внесение катализатора Pt/SiO_2 в раствор HNO_3 , содержащий Np(V) и гидразин, при 30–40°C вызывает образование Np(IV) . Интенсивность перемешивания раствора с катализатором мало влияет на скорость восстановления, поэтому легко был найден режим перемешивания, позволяющий проводить опыты в кинетической области. Скорость реакции описывается уравнением первого порядка относительно Np(V) . Константы скорости первого порядка, полученные в разных условиях, характеризуют процесс восстановления и дают возможность оценить роль каждого фактора. Во-первых, константа скорости растет линейно с увеличением содержания платины на носителе и количества катализатора на единицу объема раствора. Во-вторых, константа скорости растет с повышением концентрации кислоты от 0.2 до 7 моль $\cdot$ л $^{-1}$. В третьих, энергия активации в диапазоне 30–60°C близка к 32 кДж $\cdot$ моль $^{-1}$. Это существенно ниже энергии активации гомогенно-каталитического восстановления Np(V) гидразином в присутствии Mo(VI) (100 кДж $\cdot$ моль $^{-1}$ в интервале 60–88°C (см.³²)).

В растворах с концентрацией HNO_3 ниже 2 моль $\cdot$ л $^{-1}$ восстановление Np(V) до конца не идет (остается 2–4% Np(V)). В 4 М HNO_3 наблюдается полный переход Np(V) в Np(IV) . В азотнокислой среде каталитическое восстановление Np(V) сопровождается параллельным окислением Np(IV) . Увеличение полноты восстановления в 4–6 М HNO_3 вызвано комплексообразованием с нитрат-ионами и устойчивостью комплексов к окислению. С повышением температуры окисление и восстановление ускоряются, но в итоге в интервале 30–60°C полнота перехода нептуния в четырехвалентное состояние меняется мало. Однако при температуре выше 70°C быстрое разложение гидроксида в присутствии катализатора, особенно в 0.5–2 М HNO_3 , может привести к снижению выхода Np(IV) . Механизм процесса подобен механизму восстановления U(VI) .

В щелочных растворах, содержащих гидразин, Np(V) остается неизменным в интервале температур 40–80°C. В присутствии солей палладия в тех же условиях образуется мелкодисперсный металлический палладий, который служит катализатором восстановления Np(V) . Образующийся Np(IV) выпадает в осадок в виде гидроксида.³³ Степень восстановления Np(V) за один и тот же интервал времени прямо пропорциональна концентрации Pd(II) . Рост концентрации щелочи (LiOH) тормозит процесс. Изменение содержания гидроксида (0.02 и 0.2 моль $\cdot$ л $^{-1}$) в 2 М NaOH немного ускоряет восстановление. Энергия активации по оценке составляет ~ 88 кДж $\cdot$ моль $^{-1}$ (40–80°C).

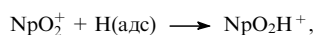
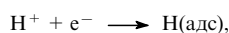
В работе³⁴ изучены кинетика и механизм восстановления Np(V) до Np(IV) в растворах азотной кислоты гидроксил-амином в присутствии платиновой черни. В отсутствие катализатора реакция при комнатной температуре не идет. Авторы не сообщают, каким образом готовили платиновую чернь, ничего не говорится о размере частиц и поверхности катализатора. Опыты проводили при 22.4°C. Раствор перемешивали магнитной мешалкой. Скорость реакции не зависит от содержания NH_3OH^+ в интервале концентраций 0.25–1.87 моль $\cdot$ л $^{-1}$ и описывается кинетическим уравнением

$$-\frac{d[\text{Np(V)}]}{dt} = k_0[\text{Np(V)}]^{0.54}[\text{H}^+]^{1.52}[\text{Pt}_{\text{чернь}}]^{1.01}$$

при $[\text{Np(V)}] = (0.83 - 5.82) \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$; $[\text{H}^+] = 0.5 - 3.0$ моль $\cdot$ л $^{-1}$; $[\text{Pt}_{\text{чернь}}] = 2.04 - 10.16$ г $\cdot$ л $^{-1}$. На основании полученных данных предлагается следующий механизм:



(по-видимому, этой реакции предшествует сорбция NH_3OH^+ на поверхности платиновой черни),



Муравьиная кислота является восстановителем с потенциалом пары $\text{CO}_2/\text{HCO}_2\text{H}$, равным -0.199 В (НВЭ).³⁵ Окислительно-восстановительные потенциалы пар $\text{Np(VI)}/\text{Np(V)}$ и $\text{Pu(VI)}/\text{Pu(V)}$ (1.24 и 1.02 В соответственно³⁶) значительно выше потенциала муравьиной кислоты. Однако Np(VI) и Pu(VI) не восстанавливаются в формиатных растворах.³⁷ Причина кинетической устойчивости шестивалентных нептуния и плутония в формиатных растворах заключается, по-видимому, в том, что муравьиная кислота, являясь двух-электронным восстановителем, реагирует с одноэлектронными окислителями через стадию образования радикала.³⁸



Для первой стадии $\Delta G^\circ = 157.2$ кДж·моль⁻¹ (см.³⁹), это эквивалентно потенциалу 1.63 В, что и препятствует восстановлению Np(VI) и Pu(VI) . Все сказанное выше справедливо для Np(V) , Pu(IV) и U(VI) , так как потенциалы пар $\text{Np(V)}/\text{Np(IV)}$, $\text{Pu(IV)}/\text{Pu(III)}$ и $\text{U(VI)}/\text{U(IV)}$ ниже 1 В.³⁶ Можно было ожидать, что в присутствии катализаторов восстановление Np(VI) будет протекать с заметной скоростью. Это продемонстрировано в работе⁴⁰, в которой были исследованы кинетические закономерности взаимодействия Np(VI) с HCO_2H в хлорнокислых растворах в присутствии 1% Pt/SiO_2 . Реакционную смесь перемешивали барботированием аргона.

Анализ кинетических кривых показал, что во всем исследованном интервале экспериментальных условий реакция каталитического восстановления Np(VI) до Np(V) подчиняется закону первого порядка по Np(VI) . Кажущиеся константы скорости k_1 использовали для выяснения роли разных факторов в процессе восстановления Np(VI) . При увеличении интенсивности перемешивания k_1 возрастает. Этот факт указывает на диффузионно-контролируемый характер процесса.

Повышение количества катализатора в реакционной смеси вызывает монотонный рост k_1 . Рост концентрации муравьиной кислоты в интервале 0.2 – 1.5 моль·л⁻¹ приводит к ускорению реакции. Кажущийся порядок реакции по HCO_2H составляет 0.43 ± 0.01 . Увеличение концентрации хлорной кислоты в диапазоне 0.2 – 4.0 моль·л⁻¹ ведет к некоторому снижению скорости реакции. Кажущийся порядок реакции по HClO_4 равен -0.26 ± 0.02 . Энергия активации в интервале 30 – 60°C составляет 18.3 ± 0.9 кДж·моль⁻¹, что совпадает со значением энергии активации диффузионных процессов.

Каталитическое восстановление Np(VI) муравьиной кислотой не останавливается на образовании Np(V) , постепенно накапливается Np(IV) (рис. 2). Скорость восстановления Np(V) не зависит от интенсивности перемешивания, т.е. реакция протекает в кинетической области.

Стехиометрию реакции каталитического восстановления Np(V) муравьиной кислотой определяли в растворах с $[\text{Np}] = 6.20 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹ и $[\text{HCO}_2\text{H}] = 1.01 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹. Стехиометрический коэффициент $\Delta[\text{Np(V)}]/\Delta[\text{HCO}_2\text{H}]$ составил 2.15 ± 0.08 .

Характерной особенностью процесса в растворах с концентрацией HClO_4 до 2 моль·л⁻¹ является S-образный вид кривых восстановления Np(V) , т.е. наличие индукционного периода. При концентрации HClO_4 выше 2 моль·л⁻¹ реакция следует закону скорости первого порядка. На появление

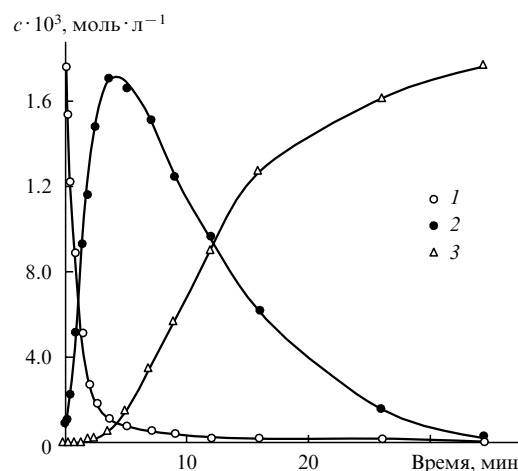


Рис. 2. Изменение концентрации валентных форм нептуния во времени в присутствии 0.1 г·мл⁻¹ 1% Pt/SiO_2 при 60°C (см.⁴⁰). $[\text{HClO}_4] = 1.0$ моль·л⁻¹, $[\text{HCO}_2\text{H}] = 0.1$ моль·л⁻¹. 1 — Np(VI) , 2 — Np(V) , 3 — Np(IV) .

индукционного периода влияет и концентрация HCO_2H . При содержании последней ниже 0.05 моль·л⁻¹ в 1 М HClO_4 индукционный период исчезает и реакция протекает по первому порядку относительно Np(V) . Для определения порядка реакции по Np(V) в тех случаях, когда кинетические кривые демонстрируют индукционный период, были проведены опыты с разной начальной концентрацией нептуния(V). В точках, соответствующих 50% -ному превращению, по наклону касательной определяли скорость реакции. Зависимость скорости реакции от $[\text{Np(V)}]_0$ в логарифмических координатах представляет собой прямую с угловым коэффициентом 1.05 . Это позволяет утверждать, что реакция каталитического восстановления нептуния(V) муравьиной кислотой соответствует первому порядку по Np(V) во всем диапазоне состава реакционной смеси. Продолжительность индукционного периода зависит от очередности смешения реагентов. При внесении в реактор в последнюю очередь аликвоты раствора Np(V) индукционный период оказывается значительно больше, чем в случае добавления муравьиной кислоты или навески катализатора (рис. 3).

При концентрации $\text{HClO}_4 \geq 2$ моль·л⁻¹ скорость процесса характеризовали кажущейся константой скорости первого порядка k' ; для растворов с $[\text{HClO}_4] < 2$ моль·л⁻¹, когда на кинетических кривых наблюдается индукционный период, использовали скорость процесса в точке 50% -ного превращения Np(V) .

Увеличение количества катализатора в реакционной смеси ведет к монотонному росту скорости восстановления. Линейный характер зависимости $k' - (T : Ж)$ в логарифмических координатах позволяет оценить кажущийся порядок реакции по активным центрам катализатора. Для рассматриваемой реакции он составляет 1.11 ± 0.04 в исследованном интервале отношений $T : Ж = 1 : 100$ – $1 : 10$.

Увеличение содержания кислоты в растворе ведет к увеличению скорости реакции каталитического восстановления нептуния(V). В области низких (0.1 – 1.5 моль·л⁻¹) концентраций HClO_4 , когда реакция протекает с индукционным периодом, кажущийся порядок реакции по хлорной кислоте изменяется от 0 до ~ 0.25 . В 2 – 4 М HClO_4 кажущийся порядок реакции по HClO_4 постоянен и составляет 1.38 ± 0.06 . С учетом изменения коэффициентов активности γ (в 2 и 4 М HClO_4 γ равен 1.055 и 2.08 соответственно⁴¹) порядок по ионам водорода менее единицы.

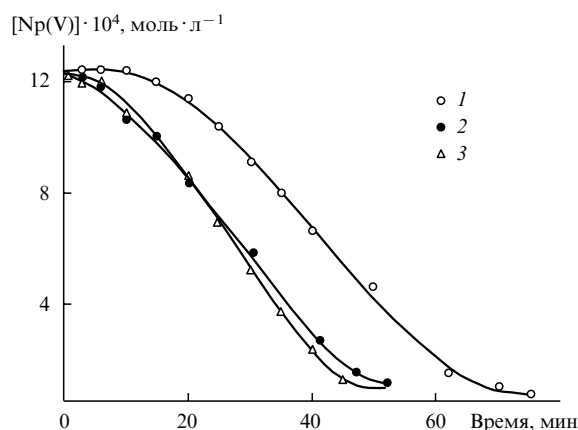
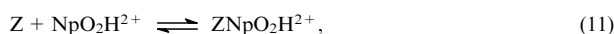


Рис. 3. Влияние способа инициирования реакции на форму кинетических кривых каталитического восстановления нептуния(V) муравьиной кислотой при $0.1 \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1}$ 1% Pt/SiO₂.⁴⁰ [HClO₄] = 1.0 моль · л⁻¹; [HCO₂H] = 0.5 моль · л⁻¹; 59°C. Инициирование введением Np(V) (1), катализатора (2), HCO₂H (3).

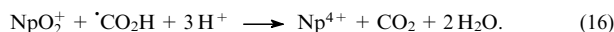
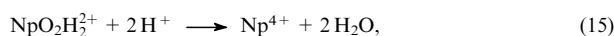
Скорость каталитического восстановления Np(V) не зависит от [HCO₂H] в интервале концентраций 0.04–1.0 моль · л⁻¹, но в интервале 0.04–0.002 моль · л⁻¹ наблюдается некоторый статистически значимый рост скорости реакции с уменьшением [HCO₂H].

Температурные зависимости константы скорости реакции, измеренные в 2 М HClO₄ при концентрациях HCO₂H 0.1 и 0.005 моль · л⁻¹, приводят к значениям кажущейся энергии активации 60 ± 2 и $28.4 \pm 0.8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно.

Так как в 2–4 М HClO₄ скорость восстановления прямо пропорциональна активности ионов водорода, процесс начинается с адсорбции на активных центрах Z протонированных ионов Np(V) и молекул HCO₂H:



Адсорбированные реагенты образуют активированный комплекс (АК), который медленно распадается

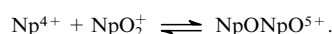
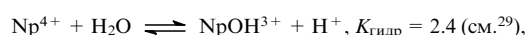


Отсутствие зависимости k' от концентрации HCO₂H при содержании последней выше 0.04 моль · л⁻¹ — обычное явление для реакций, протекающих на катализаторе, когда его поверхность насыщена одним из компонентов. Уменьшение концентрации HCO₂H ниже порога насыщения поверхности катализатора приводит к облегчению адсорбции ионов Np(V), что вызывает увеличение скорости с уменьшением концентрации восстановителя. Аналогичными причинами обусловлена и существенная разница в значениях энергии активации, полученных при концентрациях восстановителя 0.1 и 0.005 моль · л⁻¹. Изменение E^* отражает тот факт, что экспериментально определенные значения энергии активации гетерогенно-каталитического процесса являются кажущимися. Они связаны с истинной энергией активации гетерогенного взаимодействия соотношением

$$E^* = E_{\text{ист}} - \lambda,$$

где λ — интегральная теплота адсорбции. В общем случае λ определяется теплотой адсорбции реагирующих компонентов и их мольными долями. Теплота адсорбции должна зависеть от степени заполнения активных центров вследствие энергетической неоднородности поверхности катализатора. Рост концентрации муравьиной кислоты в растворе ведет к увеличению адсорбции молекул HCO₂H на поверхности платинового катализатора. Будучи в большом избытке, молекулы муравьиной кислоты заполняют преимущественно наиболее энергетически выгодные активные места, что приводит к уменьшению теплоты адсорбции ионов нептуноила и, как следствие, к росту кажущейся энергии активации.

Наличие индукционного периода в растворах с [HClO₄] < 2 моль · л⁻¹ свидетельствует о том, что один из продуктов реакции ускоряет ее. Радикал $\cdot\text{CO}_2\text{H}$ исчезает быстро, накапливается Np(IV). Последний и является, по-видимому, катализатором. Этот ион участвует в нескольких реакциях:



Образование комплекса $\text{Np}^{4+} \cdot \text{NpO}_2^+$ вполне возможно, так как установлено образование комплекса $\text{Th}^{4+} \cdot \text{NpO}_2^+$ (см.⁴³). Катион-катионный комплекс сорбируется на активном центре. Снижение концентрации HCO₂H уменьшает долю форматного комплекса Np(IV) и увеличивает выход катион-катионного комплекса Np(IV) · Np(V).

При внесении катализатора в раствор 1 М HClO₄, содержащий Np(V) и HCO₂H, ионы Np(V) и молекулы HCO₂H одновременно атакуют поверхность, и она заполняется пропорционально концентрациям реагентов и их свободным энергиям адсорбции. Нептуний(V) занимает весьма малую часть активных центров. По мере протекания реакции накапливается Np(IV), катион-катионный комплекс занимает больше активных центров, чем NpO_2^+ , реакция ускоряется, индукционный период заканчивается.

В случае добавления в последнюю очередь HCO₂H ее молекулы занимают свободные активные центры и частично вытесняют ионы NpO_2^+ из уже занятых позиций. Процесс далее развивается по описанному выше сценарию.

Если в последнюю очередь вносятся ионы Np(V), они должны вытеснить молекулы HCO₂H с занятых активных центров. Эта стадия весьма медленная, поэтому индукционный период удлиняется (см. рис. 3).

В азотнокислых растворах каталитическое восстановление нептуния(VI) до нептуния(V) муравьиной кислотой на Pt/SiO₂ протекает не полностью.⁴⁴ Нептуний(VI) остается в растворе в некоторой стационарной концентрации, которая определяется быстрой равновесной реакцией¹⁹



В присутствии антинитритных реагентов (0.05–0.5 моль · л⁻¹ мочевины) восстановление нептуния(VI) до нептуния(IV) протекает через стадию образования нептуния(V). При этом процесс восстановления Np(VI) до Np(V) следует тем же кинетическим закономерностям, что и в хлорнокислых растворах. В то же время восстановление Np(V) до Np(IV) в азотнокислых средах в присутствии мочевины имеет ряд отличий от восстановления в хлорнокислых растворах. Так, индукционный период на кривых каталитического восстановления нептуния(V) не наблюдается. Это связано, вероятно, с процессом комплексобразования: в нитратных средах катион-катионное взаимодействие $\text{Np}^{4+} - \text{NpO}_2^+$ невозможно из-за замещения молекул воды гидратной оболочки иона Np^{4+} нитрат-ионами. Математическая обработка кинетических кривых показала, что наилуч-

шая аппроксимация экспериментальных данных достигается с использованием кинетического уравнения

$$-\frac{d[\text{Np(V)}]}{dt} = k_{0.5}[\text{Np(V)}]^{0.5}.$$

Иными словами, это реакция порядка 0.5 относительно нептуния(V). Порядок реакции не меняется с изменением концентрации нептуния в интервале 10^{-3} – 10^{-2} моль·л⁻¹, что позволяет рассматривать «половинный» порядок не как кажущийся порядок гетерогенного процесса, а как истинный порядок реакции относительно Np(V), обусловленный механизмом окислительно-восстановительного процесса в данных экспериментальных условиях. Кинетические измерения при различных концентрациях муравьиной кислоты показали, что уменьшение $[\text{HCO}_2\text{H}]$ в диапазоне 1.0–0.01 моль·л⁻¹ приводит к заметному возрастанию скорости восстановления нептуния(V). При этом в интервале $[\text{HCO}_2\text{H}] \sim 0.1$ – 0.05 моль·л⁻¹ порядок реакции по Np(V) изменяется с «половинного» на первый. Скорость каталитического восстановления нептуния(V) муравьиной кислотой возрастает с ростом концентрации азотной кислоты. Порядки реакции по HNO_3 равны и составляют 0.71 ± 0.02 и 0.71 ± 0.01 для процессов «половинного» и первого порядков соответственно. Температурные зависимости $k_{0.5}$ и k_1 в интервале 40–70°C соответствуют значениям кажущейся энергии активации 43.6 ± 1.5 и 30 ± 2 кДж·моль⁻¹.

Авторы работы⁴⁴ полагают, что механизм каталитического восстановления Np(V) муравьиной кислотой в HNO_3 в присутствии мочевины в общих чертах подобен аналогичному процессу в хлорнокислых растворах и может быть представлен последовательностью реакций (10)–(16). Однако такая схема не может претендовать на полноту описания процессов, протекающих при каталитическом восстановлении Np(V) муравьиной кислотой в азотнокислых средах. Она охватывает довольно узкий диапазон экспериментальных условий ($[\text{HCO}_2\text{H}] < 0.1$ моль·л⁻¹), в которых реакция протекает согласно первому порядку по нептуну(V). Природа «половинного» порядка относительно Np(V) при $[\text{HCO}_2\text{H}] < 0.1$ моль·л⁻¹ остается не вполне ясной. В общем случае появление порядка реакции 0.5 по реагенту в гетерогенно-каталитических процессах связано с хемосорбцией этого реагента на двух соседних центрах катализатора, что вытекает из уравнения изотермы хемосорбции Лэнгмюра.⁴⁵ Поэтому можно высказать предположение, что при высокой степени заполнения поверхности катализатора адсорбированными молекулами муравьиной кислоты создаются условия, когда происходит вторичная адсорбция ионов NpO_2^+ на двух соседних «центрах катализа», образованных адсорбированными молекулами HCO_2H . Состав образующегося при этом активированного комплекса можно условно выразить формулой $\{\text{адс}\text{NO}_2\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{Np}^+=\text{O}\cdots\text{H}-\text{CO}_2\text{H}_{\text{адс}}\}^*$. Распад этого комплекса с переносом заряда приводит к образованию частиц $\text{O}=\text{Np}^+-\text{OH}$, CO_2H и молекулы муравьиной кислоты. Далее следуют быстрые реакции (15) и (16).

Каталитическое восстановление нептуния муравьиной кислотой для получения золы нептуния(IV) было изучено в работе⁴⁶. Использовали катализатор 1% Pt/ γ - Al_2O_3 с размером зерен 3–5 мкм. Наиболее полное восстановление Np(V) наблюдается при исходных концентрациях его и HCO_2H 0.5 моль·л⁻¹. Увеличение концентрации HCO_2H приводит к более высокому содержанию Np(V) в золе. При концентрации Np(V) ≤ 0.1 моль·л⁻¹ процесс его восстановления протекает не полностью.

В 1–5 М растворах NaOH, содержащих формиат-ионы, Np(V) остается неизменным в течение 5 ч при 50–60°C. В присутствии $2 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹ PdCl_2 в тех же условиях

образуется металлический палладий, на котором осаждается гидроксид Np(IV).⁴⁷ Процесс включает взаимодействие гидролизированных ионов Pd(II) с формиат-ионами и образование Pd(0). Атомы палладия объединяются в частицы, обладающие развитой поверхностью. На активных центрах поверхности сорбируются ионы формиата и Np(V). Происходит восстановление последнего. Соединения платины оказались менее эффективными в реакции восстановления Np(V) формиатом.

Восстановление Np(V) формиатом в щелочных растворах было также изучено в присутствии палладия или платины, нанесенных на аниониты.⁴⁷

3. Плутоний

Гетерогенно-каталитические реакции ионов плутония ограничены восстановлением водородом, гидразином и муравьиной кислотой в кислой среде и восстановлением плутония(VII) водой в щелочной среде.

В присутствии платинированной платины газообразный водород восстанавливает Pu(VI) до Pu(V). Через раствор 0.5 М HCl, содержащий $3.1 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹ Pu(VI), барботировали водород при комнатной температуре в течение 15 мин. Спустя 40 мин после окончания барботирования раствор имел состав: 10% Pu(VI), 14% Pu(V), 6% Pu(IV) и 70% Pu(III). В 0.5–4 М HCl при комнатной температуре за 40 мин водород восстанавливает Pu(IV) (0.02 моль·л⁻¹) на 99% при условии, что на 1 мл раствора берется 2 см² платинированной платины и скорость барботирования водорода составляет 5 мл·мин⁻¹ на 1 мл раствора.⁴⁸

Смесь 4% H_2 и 96% Ag была использована для восстановления Pu(IV) до Pu(III) в трибутилфосфате (ТБФ) с одновременной рекстракцией Pu(III) в водную фазу.⁴⁹ Опыты проводили в колоночном варианте. Равные объемы 0.5 М HNO_3 и 30%-ного раствора ТБФ, содержащего 95 г·л⁻¹ U(VI), 1 г·л⁻¹ Pu(IV) и 0.1 моль·л⁻¹ HNO_3 , пропускали через колонку, заполненную шариками из Al_2O_3 , покрытыми 0.5% Pt. Время прохождения смеси через колонку составляло ~ 10 мин. В результате восстанавливается 99% Pu и более 1% U. При использовании чистого водорода восстанавливается $\sim 3\%$ U.

Для ускорения реакции Pu(IV) с гидразином использовали катализатор 0.5% Pt/ Al_2O_3 .⁵ Опыты проводили в атмосфере аргона при 25°C. В табл. 1 приведены результаты, полученные в присутствии и в отсутствие U(VI).

Эти данные показывают, что восстановление Pu(IV) протекает двумя путями: посредством каталитического восстановления гидразином самого Pu(IV) и через каталитическое восстановление U(VI) до U(IV), который затем быстро восстанавливает Pu(IV). Кинетические зависимости для раство-

Таблица 1. Каталитическое восстановление плутония(IV) в 2 М HNO_3 , содержащей 0.1 моль·л⁻¹ $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$, при 25°C.⁵

$[\text{Pu(IV)}] \cdot 10^3$, моль·л ⁻¹	Время контакта с катализатором, мин	$[\text{Pu(III)}] \cdot 10^3$, моль·л ⁻¹	
		в присутствии 0.12 моль·л ⁻¹ U(VI)	в отсутствие U(VI)
1.9	1	0.7	0.5
	3	1.7	1.2
	5	—	1.6
4.7	1	1.6	1.4
	3	3.3	2.8
	5	4.3	3.8
	7	—	4.4

ров Pu(IV) без U(IV) имеют вид прямых, т.е. скорость реакции не зависит от концентрации Pu(IV).

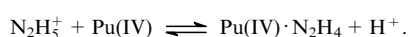
Более подробно каталитическое восстановление Pu(IV) гидразином было изучено в работе⁵⁰. В опытах использовали силикагель, покрытый платиной (размер зерен катализатора 0.5–1 мм). В растворах 1.5–4 М HNO₃, содержащих $(0.7–1) \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹ Pu(IV) и 0.025–0.2 моль·л⁻¹ гидразина, при соотношении Т:Ж = 1:100 интенсивность перемешивания мало влияла на скорость процесса.

Кинетические кривые убыли [Pu(IV)] спрямляются в полуподлогарифмических координатах, т.е. реакция восстановления приблизительно соответствует закону скорости реакции первого порядка. Константа скорости реакции первого порядка k' линейно увеличивается с ростом количества катализатора. Повышение содержания платины на носителе также линейно увеличивает константу скорости. Порядок реакции по гидразину равен 0.5. Ионы водорода не оказывают заметного влияния на скорость реакции в 1.5–4 М HNO₃. Энергия активации в интервале 30–60°C равна 23 кДж·моль⁻¹. Это несколько выше энергии активации для реакций, контролируемых массопереносом, поэтому можно считать, что каталитический процесс протекает в режиме, близком к кинетическому.

Схематично процесс восстановления можно представить так. Первой стадией является адсорбция ионов N₂H₅⁺ и Pu(IV) (Pu⁴⁺ образует нитратные комплексы Pu(NO₃)₃⁺, Pu(NO₃)₂²⁺ и т.д.). Адсорбированные гидразин и Pu(IV) взаимодействуют между собой либо путем переноса электрона через мостики Pt–Pt от гидразина к плутонию, либо путем предварительного образования активированного комплекса, который затем распадается на Pu(III), N₂H₃ и H⁺. Часть радикалов восстанавливает NO₃⁻ и Pu(IV), часть димеризуется и превращается в NH₄⁺ и N₂.

Для восстановления Pu(IV) гидразином использовали также катализаторы на основе рутения,⁵¹ активированного угля⁵² и гетерополиосоединений.⁵³ Рутениевые катализаторы готовили пропиткой силикагеля (размер зерен 0.5–1 мм) раствором нитрозонитрата рутения с последующей сушкой и восстановлением водородом при 350–500°C. В опытах по каталитическому восстановлению растворов Pu(IV) ($1 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹) гидразином было установлено, что скорость реакции зависит от интенсивности перемешивания, поэтому была подобрана скорость перемешивания, обеспечивающая протекание реакции в кинетическом режиме. В ходе реакции концентрация Pu(IV) убывает в соответствии с законом скорости реакции первого порядка. Скорость линейно растет с увеличением количества катализатора (в интервале Т:Ж = 1:100–1:10) и содержания рутения на носителе (от 0.5 до 5%). Порядки скорости реакции по гидразину ($0.1–0.5$ моль·л⁻¹) и ионам водорода ($0.5–4.8$ моль·л⁻¹ HNO₃) составляют ~1 и –1 соответственно. Энергия активации равна 78 кДж·моль⁻¹ при 30–60°C.

Предполагается, что адсорбированные ионы N₂H₅⁺ и Pu(IV) образуют активированный комплекс, отщепляя при этом ион водорода,



Активированный комплекс затем медленно превращается в Pu(III), N₂H₃ и H⁺.

Рутениевые катализаторы менее активны, чем платиновые, однако их преимущество состоит в том, что в данных условиях они разлагают гидразин весьма медленно.

Активированный уголь предложено использовать для восстановления Pu(IV) в растворах, содержащих 1–20 г·л⁻¹ Pu(IV), 0.1–1 моль·л⁻¹ HNO₃ и более 0.2 моль·л⁻¹ N₂H₅NO₃.⁵² Внесение 50–100 г·л⁻¹ активиро-

ванного угля обеспечивает восстановление раствора Pu(IV) с концентрацией 1.2 г·л⁻¹ на 99.5% через 30 мин.

В работе⁵³ было показано, что силикагель с нанесенной на его поверхность солью Cs₅PV₂Mo₁₀O₄₀ ускоряет восстановление Pu(IV) гидразином в растворе HNO₃. Катализатор готовили следующим образом. Силикагель (размер зерен 0.5–1 мм) пропитывали раствором гетерополиокислоты или ее натриевой соли, затем обрабатывали раствором соли цезия. При этом на поверхности SiO₂ получалось трудно-растворимое гетерополиосоединение (ГПС). Содержание ГПС на SiO₂ составляло 1–10 мол.%. Восстановление Pu(IV) мало зависит от интенсивности перемешивания, т.е. протекает в режиме, близком к кинетическому. Скорость процесса описывается уравнением первого порядка относительно Pu(IV). Константа скорости первого порядка в присутствии 10% ГПС/SiO₂ линейно увеличивается с изменением Т:Ж от 1:100 до 1:20. Снижение содержания ГПС на носителе уменьшает константу скорости. Энергия активации оценивается величиной 80 кДж·моль⁻¹ при 25–80°C.

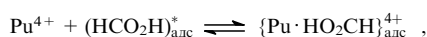
В отличие от платиновых катализаторов ГПС/SiO₂ не ускоряет восстановление U(VI) гидразином в растворах HNO₃. Авторы работы⁵³ считают, что гидразин восстанавливает гетерополианион (ГПА) PV₂Mo₁₀O₄₀⁵⁻ до так называемой «гетерополисини», имеющей структуру гетерополианиона. Для PV₂Mo₁₀O₄₀⁵⁻ первая полувольтна восстановления $E_{1/2}$ близка к 0.65 В,⁵⁴ поэтому «гетеросинь» способна переводить Pu(IV) в Pu(III), окисляясь до исходного ГПС.

Выше было отмечено, что мелкодисперсная платина ускоряет восстановление гидразином Np(VI), Np(V) и Pu(IV) в растворах HNO₃, при этом образуются Np(IV) и Pu(III). Первый из них в 6–8 М HNO₃ формирует анионные комплексы состава Np(NO₃)_{*n*}^{4-*n*}, которые могут сорбироваться на анионообменной смоле; нитратные комплексы Pu(III) такой способностью не обладают. Поэтому катализатор 1% Pt/ВП-1Ап был использован для восстановления нептуния и плутония и их разделения.⁵⁵ Опыты показали, что когда через слой анионита с нанесенной платиной пропускали смесь нептуния и плутония в любых валентных состояниях в растворе 6–7 М HNO₃ с добавлением гидразина, то Np(IV) осаждался на смоле, а Pu(III) оставался в фильтрате. В работе⁵⁵ рассмотрено влияние различных факторов на разделение нептуния и плутония: способ приготовления катализатора, изменение температуры от 30 до 50°C, концентрации гидразина ($0.1–0.2$ моль·л⁻¹). В оптимальных условиях в нептунии остается не более $2 \cdot 10^{-3}\%$ плутония. Кроме платиновых катализаторов, для разделения нептуния и плутония были использованы аниониты с нанесенным гетерополианионом.⁵⁶ Опыты проводили в растворах HNO₃ с гидразином и образцами катализаторов, полученных сорбцией PV₂Mo₁₀O₄₀⁵⁻ на анионитах ВП-1Ап, ВПБс, РХ-1 и АВ-17. Наиболее удобными оказались катализаторы на основе ВП-1Ап (размер зерен 0.18–0.63 мм). Было исследовано влияние способа приготовления катализатора, концентрации ГПА на смоле и гидразина в растворе, а также температуры на разделение нептуния и плутония.

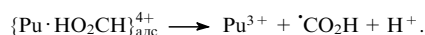
Каталитическое восстановление Pu(IV) муравьиной кислотой наблюдалось авторами работы⁵⁷ в процессе денитрации при избытке HCO₂H высокоактивных растворов, содержащих палладий и рутений. Частичное восстановление плутония до трехвалентного состояния было отмечено⁵⁸ также на завершающей стадии каталитической денитрации плутонийсодержащих растворов в присутствии 1% Pt/SiO₂. Авторы работы⁵⁷ предположили, что Pu(IV) восстанавливается атомарным водородом, образующимся при каталитическом разложении HCO₂H на поверхности восстановленных «черней» благородных металлов. Однако в случае каталитической денитрации на Pt/SiO₂ образование водорода не обнаружено.⁵⁸ Можно сделать вывод, что в условиях катали-

тической денитрации восстановление Pu(IV) является результатом прямого каталитического взаимодействия Pu(IV) с HCO_2H . Позднее было установлено,⁵⁹ что введение катализатора 1% Pt/SiO_2 в формиатные растворы Pu(IV) в 0.27–2.0 М HNO_3 в присутствии мочевины вызывает полное и необратимое восстановление плутония до трехвалентного состояния. Изучены кинетические закономерности взаимодействия Pu(IV) с муравьиной кислотой на катализаторе 1% Pt/SiO_2 в азотнокислых растворах. В присутствии $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ муравьиная кислота начинает каталитически восстанавливать Pu(IV) с заметной скоростью уже при комнатной температуре. Проведение реакции при 60°C позволяет восстановить Pu(IV) (0.01 моль·л⁻¹) муравьиной кислотой (0.5 моль·л⁻¹) в 1 М HNO_3 менее чем за 10 мин. Скорость реакции каталитического восстановления плутония(IV) не зависит от интенсивности перемешивания реакционной смеси азотом. Этот факт позволяет рассматривать изучаемую реакцию как кинетически контролируемый процесс. Реакция подчиняется закону скорости первого порядка по Pu(IV) . Концентрация мочевины в интервале 0.05–1.0 моль·л⁻¹ не оказывает влияния на скорость реакции, что подчеркивает роль $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ как антинитритного реагента. Константа скорости k' практически не зависит от концентрации муравьиной кислоты в интервале 0.2–1.0 моль·л⁻¹. Скорость восстановления плутония(IV) мало зависит от концентрации HNO_3 в интервале 0.3–2.0 моль·л⁻¹. Дальнейший рост содержания азотной кислоты ведет к быстрому разложению мочевины, сопровождающемуся обильным газовыделением и денитрацией раствора. В этих условиях плутоний(IV) сначала частично восстанавливается до трехвалентного состояния, а затем окисляется по мере завершения разложения мочевины. Энергия активации равна 29.6 ± 1.8 кДж·моль⁻¹ при 30–60°C.

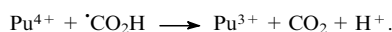
По мнению авторов, восстановление Pu(IV) протекает через образование на поверхности катализатора активированного комплекса



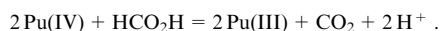
медленный распад, которого приводит к образованию Pu(III) и радикала $\cdot\text{CO}_2\text{H}$



Образующийся радикал $\cdot\text{CO}_2\text{H}$ реагирует затем в растворе с ионами Pu(IV)



Общее стехиометрическое уравнение реакции таково:



Рассматривается также возможность адсорбции ионов Pu(IV) на активных центрах, соседних с $(\text{HCO}_2\text{H})_{\text{адс}}^*$, с последующим переносом заряда через каталитический мостик $\text{Pt}-\text{Pt}$ и распадом радикала $(\cdot\text{HCO}_2\text{H})_{\text{адс}}^*$ на $\cdot\text{CO}_2\text{H}$ и ион водорода. Однако оба рассмотренных процесса не различимы кинетически.

В отдельной серии экспериментов было обнаружено,⁵⁸ что производные муравьиной кислоты, формальдегид и формамид, также являются эффективными восстановителями плутония(IV) в присутствии катализатора 1% Pt/SiO_2 .

В работе⁶⁰ была изучена устойчивость растворов Pu(VII) в 0.5 М NaOH при погружении в них платины, графита и диоксида свинца, электрохимически осажденного на платине. Оказалось, что в контакте с этими токопроводящими материалами, не являющимися восстановителями, устойчивость Pu(VII) заметно снижается. На поверхности погруженных в раствор материалов выделяются пузырьки кислорода, но сами материалы не обнаруживают заметных изменений, т.е. их влияние на процесс восстановления Pu(VII) носит каталитический характер.

Реакция восстановления Pu(VII) водой в присутствии изученных электродных материалов имеет первый порядок по Pu(VII) . Константы скорости k' линейно возрастают с увеличением площади видимой поверхности электродных материалов, что находится в соответствии с представлениями гетерогенной кинетики. При сопоставимых условиях скорость каталитического восстановления Pu(VII) в контакте с электродными материалами убывает в ряду $\text{Pt} > \text{PbO}_2/\text{Pt} > \text{графит}$. По мнению авторов, каталитическое действие проводящих материалов на восстановление Pu(VII) водой имеет электрохимическую природу. Плутоний(VII) создает на поверхности столь высокий потенциал, что его величина (0.98 В) превышает сумму равновесного потенциала окисления воды в щелочном растворе и величины перенапряжения выделения кислорода на данном материале. Таким образом, электродный материал превращается в анод, на котором происходит выделение кислорода за счет восстановления Pu(VII) .

Молекулярный механизм каталитического восстановления Pu(VII) водой в присутствии платины, графита и PbO_2 на платине сводится, по-видимому, к простому переносу электронов от адсорбированных на поверхности ионов гидроксидов и молекул воды к ионам Pu(VII) .

4. Америций

Америций(V) весьма устойчив в водных слабокислых растворах. Многие восстановители, в том числе многоэлектронные — гидразин, гидроксилламин, муравьиная кислота и другие органические кислоты, практически не реагируют с Am(V) . Устойчивость Am(V) вызвана не термодинамическими факторами (потенциал пары $\text{Am(V)}/\text{Am(III)}$ составляет 1.72 В (см.³⁶)), а кинетическими (впрочем, связанными с низким потенциалом пары $\text{Am(V)}/\text{Am(IV)}$ и высокими первыми потенциалами восстановителей). Поэтому восстановление должно ускоряться в присутствии катализаторов.

В работе⁶¹ рассмотрены некоторые реакции восстановления америция(V) в присутствии катализатора 1% Pt/SiO_2 . Характер восстановления зависит от скорости перемешивания реакционной смеси воздухом. Однако в большинстве случаев при подаче воздуха со скоростью 5 л·ч⁻¹ и более через раствор объемом 20 мл влияние интенсивности перемешивания на скорость процессов незначительно, т.е. реакции протекают преимущественно в кинетическом режиме. Опыты проводили при $T: \text{Ж} = 1:20$ и 25°C, скорость подачи воздуха 6 л·ч⁻¹. Результаты представлены в табл. 2. Из приведенных данных видно, что мелкодисперсная платина ускоряет реакции не только с традиционными восстановителями (N_2H_5^+ , H_2O_2), но и вовлекает в реакцию НТА, ЭДТА и даже этиленгликоль.

Таблица 2. Восстановление Am(V) ($(0.6-1.5) \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹) в присутствии 1% Pt/SiO_2 (0.05 г·л⁻¹) при 25°C.⁶¹

Восстановитель (X)	[X], моль·л ⁻¹	pH	Время восстановления на 50%, мин
N_2H_5^+	0.05	1	6.5
H_2O_2	0.0075	1	120
	0.18	1	50
HCO_2H	0.5	1	6
Винная кислота	0.5	4	< 5
Нитрилтриуксусная кислота (НТА)	0.4	3	~ 50
ЭДТА	0.01	1	150
Ацетоксим	0.25	2.3	~ 50
Формальдегид	0.5	1	~ 60
Этиленгликоль	0.5	1	50

Изменение pH от 1 до 4 мало отражается на процессах восстановления. Повышение температуры ускоряет восстановление. С уменьшением Т:Ж от 1:5 до 1:50 скорость восстановления почти линейно уменьшается. С ростом количества Pt на поверхности силикагеля от 0.1 до 4% восстановление ускоряется, хотя и медленнее, чем увеличивается содержание платины.

На основании изложенных фактов можно сделать некоторые предположения о механизме процесса восстановления. По-видимому, лимитирующей стадией является перенос электрона или атома H от адсорбированного восстановителя к иону Am(V), также адсорбированному на платине. Возникающий Am(IV) либо диспропорционирует, либо взаимодействует с восстановителем. Диспропорционированию благоприятствует повышение локальной концентрации Am(IV) из-за адсорбции на катализаторе. Кроме того, Am(IV) обладает высокой реакционной способностью по отношению к исследованным восстановителям, поскольку он имеет высокий окислительный потенциал.

В работе⁶² отмечается, что следовые количества металлической платины резко ускоряют восстановление Am(VI) муравьиной кислотой, особенно при pH > 4.

III. Каталитическое разложение органических и неорганических соединений — компонентов жидких радиоактивных отходов

Переработка радиоактивных отходов (в том числе ядерного топливного цикла) часто затруднена без предварительного удаления ряда органических и неорганических соединений. Среди них комплексоны, щавелевая кислота, гидразин, азотистоводородная кислота, мочевина, избыточная азотная кислота, нитраты и т.д. Эта проблема решается либо гетерогенно-каталитическим разрушением таких соединений в азотнокислых средах, либо с помощью сильных окислителей (озон, бихромат, перманганат).^{63,64} Каталитические процессы предпочтительнее, так как обычно не требуют использования дополнительных реагентов.

1. Разложение комплексонов

Проведенные исследования показали,⁶⁵ что комплексоны полиаминополикарбонового ряда разлагаются с умеренной скоростью при нагревании их азотнокислых растворов в присутствии гетерогенных катализаторов, таких как Pt/SiO₂, Pt/анионит АВ-17, активированные угли АГ-3, БАУ, СКТ.

Разложение диэтилентриаминпентауксусной кислоты (ДТПА) (0.05 моль·л⁻¹) в растворе HNO₃ в присутствии 1% Pt/SiO₂ (Т:Ж = 1:10) при 40–80°C протекает как реакция первого порядка относительно ДТПА. Для количественной характеристики процесса использовали период полупревращения $\tau_{1/2}$, т.е. время, за которое содержание комплексона уменьшится в 2 раза.

Скорость разложения ДТПА увеличивается с ростом концентрации HNO₃ от 0.5 до 2.0 моль·л⁻¹. Дальнейшее увеличение [HNO₃] тормозит реакцию. Переход от 0.5% к 2% Pt/SiO₂ ускоряет процесс. Энергия активации оценивается величиной 67 кДж·моль⁻¹. Использование в качестве носителя для платины анионита АВ-17 вместо силикагеля приводит к снижению скорости разложения ДТПА в 20 раз. Отсюда видно, что носитель принимает непосредственное участие в формировании активных центров катализатора.

Из всех испытанных марок активных углей вымываются органические и неорганические примеси. Их количество минимально при использовании угля марки БАУ, поэтому кинетические исследования проводили с углем этой марки. Разложение ДТПА в присутствии БАУ (Т:Ж = 1:10) ускоряется с ростом концентрации HNO₃, хотя и менее резко, чем

в случае применения катализатора Pt/SiO₂. Энергия активации в интервале 50–80°C составляет ~61 кДж·моль⁻¹.

Разложение ЭДТА (0.05 моль·л⁻¹) в присутствии угля БАУ (Т:Ж = 1:10), в отличие от ДТПА, в растворах 0.3–0.5 М HNO₃ описывается законом скорости нулевого или близкого к нулевому порядка по комплексону. В 1–2 М растворах HNO₃ скорость разложения увеличивается примерно вдвое.

В серии опытов была исследована роль аниона в разложении ДТПА и ЭДТА в присутствии БАУ (Т:Ж = 1:10, 80°C). Соляная, хлорная и серная кислоты (0.5–2.0 М) примерно одинаковы по своему влиянию на каталитическое разложение комплексонов и приблизительно в 100 раз менее эффективны, чем HNO₃. Подобная картина наблюдалась и в присутствии Pt/SiO₂.

Предложена следующая схема процесса. Первая стадия — сорбция на активном центре катализатора молекулы комплексона. Далее в растворах HCl, HClO₄ и H₂SO₄ адсорбированная молекула претерпевает термическую деструкцию. В азотнокислом растворе адсорбированная частица подвергается атаке ионом NO₃⁻ (или NO₂⁺) и окисляется. Поскольку продукты деструкции комплексонов не определяли, трудно сказать что-либо о деталях механизма.

2. Разложение щавелевой кислоты

Наиболее надежным и удобным методом удаления H₂C₂O₄ из азотнокислых растворов является разложение ее на твердофазных катализаторах. В качестве таковых были изучены различные марки активных углей, платина на силикагеле и на анионитах АВ-17 и ВП-3Ап.⁶⁶

Кинетические кривые разложения H₂C₂O₄ в присутствии катализатора 1% Pt/SiO₂ спрямляются в полулогарифмических координатах вплоть до протекания реакции на 85–90%. Затем реакция ускоряется. Авторы объясняют это тем, что выделяющиеся газообразные продукты в начале процесса препятствуют проникновению раствора в поры катализатора. К концу процесса газовыделение уменьшается, что ведет к возрастанию эффективной рабочей поверхности и дополнительному ускорению реакции. Для характеристики скорости разложения H₂C₂O₄ на 90% используется уравнение первого порядка по H₂C₂O₄ и константа скорости первого порядка.

Рост интенсивности перемешивания путем увеличения скорости барботирования воздуха от 50 до 400 мл·мин⁻¹ через 10 мл раствора повышает k только в 1.4 раза. Следовательно, разложение H₂C₂O₄ идет преимущественно в кинетическом режиме.

С ростом концентрации HNO₃ от 1 до 3 моль·л⁻¹ каталитическое разложение ускоряется в три раза. В растворах HCl, HClO₄ и H₂SO₄ каталитическое разложение щавелевой кислоты не идет. Увеличение количества катализатора приводит к возрастанию скорости реакции. Энергия активации разложения H₂C₂O₄ (0.3 моль·л⁻¹) в 2.5 М HNO₃ в присутствии 1% Pt/SiO₂ (Т:Ж = 1:10) составляет 54.8 кДж·моль⁻¹ при 40–70°C. С увеличением содержания Pt на силикагеле от 0.25 до 4% скорость разложения H₂C₂O₄ возрастает приблизительно в 4 раза.

Были проверены катализаторы, приготовленные восстановлением H₂PtCl₆ водородом или нагретыми до кипения растворами гидразин-гидрата. И те, и другие близки по эффективности.

Было также проверено влияние примесей на каталитическое разложение H₂C₂O₄ в растворах 2.5 М HNO₃ при 60°C в присутствии 1% Pt/SiO₂ (Т:Ж = 1:10). Присутствие Ni(II) (0.1 г·л⁻¹) и U(VI) (5 г·л⁻¹) мало изменяет скорость реакции. В то же время Cr(III) (2 г·л⁻¹), Fe(III) (5 г·л⁻¹) и Pu(IV)

(0.3 г·л⁻¹) замедляют разложение, что, вероятно, обусловлено образованием оксалатных комплексов.

Перемешивание растворов с катализатором приводит к истиранию и дроблению силикагеля. Концентрация кремния в процессе разложения H₂C₂O₄ при 60°C достигает 20–30 мг·л⁻¹. Отмеченный недостаток отсутствует у катализаторов, полученных нанесением PtCl₆²⁻ на аниониты АВ-17 и ВП-3Ап и восстановлением платины гидразином. Активируются катализаторы нагреванием в 2–4 М НСО₂Н до кипения в течение 15–30 мин. Такие катализаторы лишь немного уступают по эффективности разложения H₂C₂O₄ катализаторам на основе силикагеля.

Разложение H₂C₂O₄ в растворах HNO₃ в присутствии активированных углей (7 марок) изучали без внешнего перемешивания. Последнее осуществлялось благодаря выделению газов в ходе реакции. Разложение H₂C₂O₄ в присутствии активных углей идет с умеренной скоростью при нагревании до 80–100°C. Скорость растет с увеличением соотношения Т:Ж. В случае угля БАУ максимальная величина Т:Ж не превышает 1:3.5.

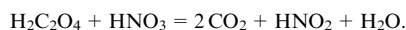
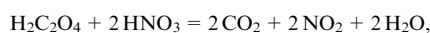
Кроме опытов в статическом режиме, были выполнены эксперименты по разложению H₂C₂O₄ при непрерывном пропускании раствора через колонку, заполненную катализатором. Раствор подавали снизу в термостатированную колонку. Полнота разложения H₂C₂O₄ зависит от скорости подачи раствора.

В присутствии гидразина характер процесса разложения H₂C₂O₄ существенно меняется.⁶⁷ Концентрация H₂C₂O₄ остается постоянной почти до полного распада N₂H₅⁺ и только после этого убывает. Следовательно, гидразин является ингибитором каталитического разложения H₂C₂O₄ в растворах HNO₃. Его действие обусловлено удалением из раствора HNO₂.

Стехиометрию и механизм гетерогенно-каталитического разложения H₂C₂O₄ в азотнокислых растворах исследовали в работе⁶⁸. В присутствии 1% Pt/SiO₂ при 80°C, [H₂C₂O₄] = 0.3 моль·л⁻¹ и времени контакта 30 мин отношение $n = \Delta[\text{HNO}_3]/\Delta[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$ мало меняется в растворах 0.2–0.5 М HNO₃, составляя 0.4–0.5, и возрастает до 1.01 и 1.74 в 5 и 7 М HNO₃ соответственно. Увеличение времени контакта в 7 М HNO₃ уменьшает значение n до 1.1. Снижение температуры не вносит существенных изменений (при 50°C в 7 М HNO₃ $n = 0.9$). В атмосфере аргона n выше, чем в азированных растворах.

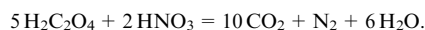
В присутствии катализаторов Pt/анионит реакция разложения H₂C₂O₄ протекает примерно с такой же стехиометрией, как с 1% Pt/SiO₂.

Азотная кислота в растворах, где ее концентрация ≥ 7 моль·л⁻¹, выступает одно- и двухэлектронным окислителем H₂C₂O₄.

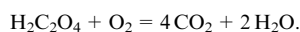


Частично происходит и более глубокое восстановление азотной кислоты.

В разбавленных растворах HNO₃ ее взаимодействие с H₂C₂O₄ можно описать уравнением



Некоторую роль играет также реакция



Таким образом, рост концентрации HNO₃ препятствует более полному ее восстановлению щавелевой кислотой.

В ИК-спектрах газообразных продуктов, полученных в разных условиях каталитического окисления H₂C₂O₄, обнаруживаются полосы, принадлежащие NO₂, N₂O₄, CO₂ и H₂O.

Полосы, которые можно было бы отнести к колебаниям NO или N₂O, не наблюдали.

В растворах, содержащих 0.2 моль·л⁻¹ HNO₃ и переменное количество HClO₄, в присутствии 1% Pt/SiO₂ (Т:Ж = 1:2, 60°C) за время контакта 60 мин разложилось 6, 31 и 68% H₂C₂O₄ при концентрации H⁺ 0.2, 1.2 и 2.2 моль·л⁻¹ соответственно. На этом основании был сделан вывод об участии ионов H⁺ в стадии, определяющей скорость процесса, или в предшествующей стадии.

Влияние состава раствора на разложение H₂C₂O₄ (0.33 моль·л⁻¹) (1% Pt/SiO₂, Т:Ж = 1:2, 60°C, время контакта 90 мин) в присутствии HNO₂ (0.17 моль·л⁻¹) можно проследить по следующим данным (в отсутствие HClO₄ и HNO₃ разложение не идет):

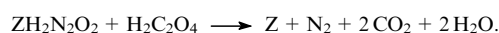
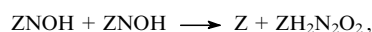
[HClO ₄], моль·л ⁻¹	[HNO ₃], моль·л ⁻¹	Степень разложения, %
2	—	5
—	0.2	80

Разложение H₂C₂O₄ зависит от [HNO₂]: в растворе, содержащем 0.2 моль·л⁻¹ HNO₃ и 0.17 моль·л⁻¹ HNO₂, исчезло 80% H₂C₂O₄; в 0.2 М HNO₃ с незначительным содержанием HNO₂ исчезло 6%, удаление следов HNO₂ с помощью гидразина останавливает реакцию разложения. Но без HNO₃ реакция тоже не идет. Только совместное присутствие азотной и азотистой кислот вызывает каталитическое разложение H₂C₂O₄.

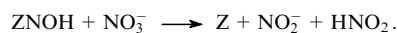
Каталитическая реакция протекает через стадию сорбции восстановителя (H₂C₂O₄) и окислителя. Последним, по мнению авторов работы⁶⁸, служат ионы NO₂⁺ и молекулы NO, которые образуются в результате равновесных реакций (6) и (7). Образование промежуточной окисляющей частицы ЗА на активном каталитическом центре Z происходит в соответствии с процессами (8) и (9). Далее следуют такие превращения:



При малой концентрации HNO₃ (соответственно, и NO₂⁺) вероятный ход процесса следующий:



Высокая концентрация ионов NO₃⁻ вызывает реакцию



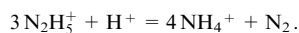
Кроме того, молекулярный кислород окисляет промежуточные частицы-восстановители.

3. Разложение гидразина

Кинетика и механизмы каталитического разложения гидразина были подробно изучены в присутствии большого числа каталитических материалов. Результаты этих исследований обобщены в монографии⁶⁹. Упомянутые работы относятся к каталитическому разложению безводного N₂H₄ или гидрата N₂H₄·H₂O в газообразном или жидком состоянии. Поэтому полученные результаты не могут объяснить полностью поведение гидразина в кислых растворах в присутствии гетерогенных катализаторов, где он существует в форме иона гидразиния N₂H₅⁺.

Стехиометрия, кинетика и механизм каталитического разложения гидразина в растворах хлорной и серной кислот в присутствии катализатора 1% Pt/SiO₂ были изучены в работе⁷⁰. Установлено, что процесс каталитического раз-

ложения гидразина протекает с образованием ионов аммония и азота, причем стехиометрическое соотношение $[\text{N}_2\text{H}_5^+]:[\text{NH}_4^+]$ составляет 0.746 ± 0.08 и не зависит от природы кислоты (HClO_4 или H_2SO_4) и концентрации ионов водорода в интервале $0.3\text{--}3$ моль $\cdot \text{л}^{-1}$, т.е. разложение гидразина протекает в соответствии со стехиометрическим уравнением



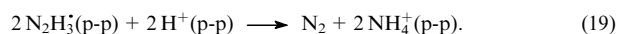
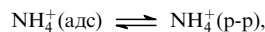
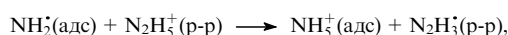
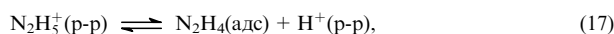
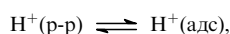
Кинетические опыты показали, что порядок реакции по гидразину является переменной величиной и изменяется от 0.2 до 1 при уменьшении $[\text{N}_2\text{H}_5^+]_0$ от 0.2 до 0.01 моль $\cdot \text{л}^{-1}$. Дробный порядок реакции по гидразину, очевидно, кажущийся. Он отражает адсорбционную природу гетерогенно-каталитического процесса разложения гидразина. В действительности реакция протекает в соответствии с нулевым и первым порядками по N_2H_5^+ , и вклад каждого из них в общий процесс определяется концентрацией гидразина и количеством катализатора в реакционной системе. В области низких (< 0.01 моль $\cdot \text{л}^{-1}$) начальных концентраций гидразина, где реакция каталитического разложения строго следует первому порядку по N_2H_5^+ , скорость процесса монотонно убывает с увеличением концентрации ионов водорода. Порядок реакции по H^+ равен -0.24 ± 0.1 . Дробный отрицательный порядок по H^+ указывает на то, что ионы водорода не принимают непосредственного участия в химическом взаимодействии, приводящем к распаду молекулы гидразина. Их ингибирующее действие связано, по-видимому, с конкурентной адсорбцией на активных центрах катализатора.

Экспериментальные значения энергии активации каталитического распада гидразина монотонно возрастают с ростом концентрации кислоты.

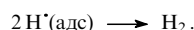
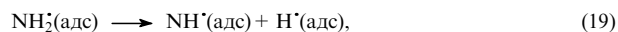
$[\text{H}^+]$, моль $\cdot \text{л}^{-1}$	E^* , кДж $\cdot \text{моль}^{-1}$	$[\text{H}^+]$, моль $\cdot \text{л}^{-1}$	E^* , кДж $\cdot \text{моль}^{-1}$
$\sim 10^{-5}$	31.6 ± 1.6	1.2	59.2 ± 2.2
0.1	36.1 ± 2.4	3.4	79.9 ± 1.4
0.2	36.4 ± 2.1		

Монотонное возрастание E^* с ростом концентрации кислоты в растворе отражает тот факт, что экспериментально определенное значение энергии активации гетерогенно-каталитического процесса является кажущимся. Истинная энергия активации химического превращения всегда больше экспериментально наблюдаемой на величину теплоты адсорбции. Теплота адсорбции зависит от степени заполнения активных центров катализатора, что связано с энергетической неоднородностью поверхности. Увеличение концентрации кислоты в растворе ведет к увеличению адсорбции водородных ионов на поверхности платинового катализатора. Будучи в большом избытке, ионы H^+ заполняют преимущественно наиболее энергетически выгодные активные центры, что приводит к снижению теплоты адсорбции взаимодействующих частиц и, как следствие, к увеличению кажущейся энергии активации гетерогенно-каталитического процесса.

Постулируемый на основании данных по стехиометрии и кинетике реакции механизм каталитического разложения гидразина в растворах HClO_4 и H_2SO_4 может быть представлен следующей реакционной схемой:



Стадией, лимитирующей скорость всего процесса, является, по-видимому, диссоциация молекулы адсорбированного гидразина (реакция (18)). Первый порядок реакции по гидразину определяется при этом адсорбционным равновесием (17). Взаимодействие адсорбированного радикала $\text{NH}_2^-(\text{адс})$ с ионом гидразина должно протекать быстро. В противном случае дальнейшая диссоциация аминорадикала приводила бы к образованию водорода:



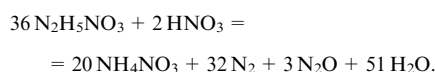
Диспропорционирование радикалов N_2H_3^+ с образованием азота и ионов аммония (реакция (19)) также относится к очень быстрым процессам ($k > 3 \cdot 10^{12}$ см³ $\cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$).⁷¹

Каталитическое разложение гидразина ($0.20\text{--}0.23$ моль $\cdot \text{л}^{-1}$) в растворах HNO_3 изучали в работе⁶⁷. Опыты проводили в термостатированной ячейке, помещенной в аппарат для встряхивания. В присутствии 0.7% Pt/SiO₂ при $50\text{--}80^\circ\text{C}$ в 1.25 М HNO_3 убывали $[\text{N}_2\text{H}_5^+]$ соответствуют кинетические кривые, начальные участки которых описываются уравнением реакции первого порядка; к концу процесса кривые соответствуют реакции нулевого порядка. Разложение N_2H_5^+ в присутствии активного угля БАУ идет медленнее, чем на Pt/SiO₂, и только по закону скорости нулевого порядка. В случае БАУ и катализатора Pt/SiO₂ с содержанием платины до 1% в растворах $0.2\text{--}7$ М HNO_3 при $50\text{--}80^\circ\text{C}$ процесс не зависит от интенсивности встряхивания, т.е. соблюдается кинетический режим.

Кинетические параметры разложения N_2H_5^+ на Pt/SiO₂ с ростом $[\text{HNO}_3]$ изменяются различно: константа скорости реакции нулевого порядка k_0 остается постоянной, а константа скорости реакции первого порядка k_1 имеет максимум в области $1\text{--}2$ М HNO_3 . Суммарный эффект изменения $k_0 + k_1$ в зависимости от $[\text{HNO}_3]$ приводит к тому, что максимальная скорость распада гидразина наблюдается в $1\text{--}2$ М HNO_3 . Энергии активации для реакций первого и нулевого порядков разложения гидразина в присутствии Pt/SiO₂ ($50\text{--}80^\circ\text{C}$) равны 61 и 50.6 кДж $\cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно. Для активного угля БАУ ($70\text{--}95^\circ\text{C}$) энергия активации составляет 68.6 кДж $\cdot \text{моль}^{-1}$. С увеличением содержания Pt на SiO₂ от 0.5 до 4% наблюдается рост констант k_0 и k_1 , причем вторая из них растет быстрее.

Стехиометрия, кинетика и механизм каталитического разложения гидразина в азотнокислых средах в присутствии 1% Pt/SiO₂ были подробно изучены в работе⁹. Методами химического и масс-спектрометрического анализа показано, что основными продуктами каталитического разложения гидразина в растворах HNO_3 являются N_2 , N_2O и нитрат аммония. Отмечено также образование следовых количеств NO и NO₂. Азотистоводородная кислота (HN_3) в продуктах реакции не обнаружена, что является существенным отличием от гомогенного процесса окисления гидразина азотной кислотой.¹⁰ Стехиометрические соотношения $[\text{NH}_4^+]_\infty: [\text{N}_2\text{H}_5^+]_0$ и $([\text{NO}_3^-]_0 - [\text{NO}_3^-]_\infty): [\text{N}_2\text{H}_5^+]_0$, отражающие накопление иона аммония и убыль общего содержания нитрата, изменяются с изменением концентрации азотной кислоты. Так, увеличение $[\text{HNO}_3]$ в интервале $0.075\text{--}9.34$ моль $\cdot \text{л}^{-1}$ ведет к уменьшению $[\text{NH}_4^+]_\infty: [\text{N}_2\text{H}_5^+]_0$ от 0.65 ± 0.01 до 0.36 ± 0.03 , в то время как $([\text{NO}_3^-]_0 - [\text{NO}_3^-]_\infty): [\text{N}_2\text{H}_5^+]_0$ возрастает от 0.40 ± 0.01 до 0.97 ± 0.04 . Это указывает на сложную природу процесса каталитического разложения гидразина в нитратных средах. Вероятно, суммарная реакция является суперпозицией двух или более процессов, вклад которых определяется концент-

рацией азотной кислоты. В 0.5–5 М растворах HNO_3 указанные соотношения изменяются незначительно, поэтому можно считать, что в этом диапазоне $[\text{HNO}_3]$ процесс каталитического разложения нитрата гидразина протекает в основном в соответствии со стехиометрическим уравнением



Кинетику каталитического разложения гидразина изучали в стеклянном термостатированном реакторе, оборудованном обратным холодильником для предотвращения испарения рабочих растворов. Реакционную смесь перемешивали барботированием аргона с контролируемой скоростью. Кинетические опыты проводились при низкой начальной концентрации (< 0.01 моль $\cdot$ л $^{-1}$) гидразина, чтобы избежать сложностей в определении порядка реакции по N_2H_5^+ , связанных с адсорбционным насыщением активных каталитических центров. Скорость каталитического разложения гидразина возрастает при увеличении скорости пропускания аргона. Этот факт указывает на то, что либо реакция протекает в диффузионном режиме, либо один из летучих продуктов разложения гидразина замедляет первичный процесс, блокируя активные центры катализатора.

Порядок реакции по N_2H_5^+ не является постоянной величиной и изменяется в пределах 0–1 при изменении $[\text{HNO}_3]$. Скорость каталитического разложения гидразина сложным образом зависит от концентрации азотной кислоты, проходя через минимум в области 3.0–3.7 моль $\cdot$ л $^{-1}$ HNO_3 . Кинетические кривые реакции во всем исследованном диапазоне экспериментальных условий удовлетворительно описывается уравнением

$$-\frac{dc}{d\tau} = k_1 c + k_0.$$

Характер изменения констант скоростей реакций первого и нулевого порядков с ростом $[\text{HNO}_3]$ (рис. 4) указывает на сложную природу гетерогенно-каталитических взаимодействий, происходящих в системе $\text{N}_2\text{H}_5^+ - \text{HNO}_3 - \text{Pt}$. В интервале малых концентраций HNO_3 (0.25–2.0 моль $\cdot$ л $^{-1}$) изменение константы скорости первого порядка соответствует отрицательному дробному порядку (-0.24 ± 0.01) по азотной кислоте. При более высоких концентрациях (4.0–8.0 моль $\cdot$ л $^{-1}$) HNO_3 константа k_1 возрастает в соот-

ветствии с кажущимся порядком реакции по HNO_3 , равным 2.6 ± 0.2 . Изменение константы скорости нулевого порядка происходит согласно кажущимся порядкам 1.96 ± 0.3 в интервале 1.0–4.0 моль $\cdot$ л $^{-1}$ HNO_3 и -3.07 ± 0.3 в интервале 4.0–7.0 моль $\cdot$ л $^{-1}$ HNO_3 . Следует отметить, что в 3 М азотной кислоте реакция каталитического разложения гидразина строго следует нулевому порядку по N_2H_5^+ .

Температурные зависимости констант скорости были исследованы при трех различных концентрациях азотной кислоты: 0.25, 3.1 и 6.2 моль $\cdot$ л $^{-1}$.

В 0.25 М HNO_3 процесс каталитического разложения гидразина протекает в основном по реакции первого порядка относительно N_2H_5^+ . Поэтому только значения k_1 были использованы для расчета кажущейся энергии активации. Найденное в интервале температур 30.5–69°C значение $E^* = 34.2 \pm 0.5$ кДж $\cdot$ моль $^{-1}$ с точностью до величины экспериментальной погрешности совпадает с определенной ранее кажущейся энергией активации каталитического разложения гидразина в 0.2 М HClO_4 (36.4 ± 2.1 кДж $\cdot$ моль $^{-1}$) (см.⁷⁰).

В 3.1 М HNO_3 кажущиеся энергии активации, определенные по температурным зависимостям k_0 и k_1 , составляют 114.6 ± 4 кДж $\cdot$ моль $^{-1}$ (22–52°C) и 33.7 ± 2 кДж $\cdot$ моль $^{-1}$ (22–41°C) для процессов нулевого и первого порядков по N_2H_5^+ соответственно. Кажущаяся энергия активации реакции первого порядка по $[\text{N}_2\text{H}_5^+]$ в 6.2 М HNO_3 равна 44.73 кДж $\cdot$ моль $^{-1}$ в интервале температур 28–50°C. Составляющая нулевого порядка не учитывалась, так как ее вклад в суммарный процесс при данных условиях чрезвычайно мал. Следует отметить, что в 3.1 М HNO_3 повышение температуры приводит к возрастанию вклада реакции нулевого порядка по N_2H_5^+ в суммарный процесс каталитического разложения гидразина, в то время как в 6.2 М HNO_3 наблюдается обратная закономерность. Найденные величины кажущихся энергий активации существенно выше значения энергии активации диффузионно-контролируемых процессов (~ 19 кДж $\cdot$ моль $^{-1}$ (см.³¹)). Это означает, что все реакции, составляющие процесс гетерогенно-каталитического разложения гидразина, в азотнокислых растворах протекают в кинетическом режиме.

Анализ кинетических данных показывает, что каталитическое разложение гидразина в азотной кислоте в присутствии Pt/SiO_2 является суперпозицией трех независимых параллельных реакций первого и нулевого порядков относительно N_2H_5^+ , вклад которых в суммарный процесс определяется прежде всего концентрацией азотной кислоты. В области низких концентраций HNO_3 (0.25–2.0 моль $\cdot$ л $^{-1}$) первый порядок реакции относительно N_2H_5^+ и отрицательный дробный порядок по концентрации кислоты обусловлены гетерогенным распадом гидразина на поверхности платины по механизму, описанному для кислых не нитратных растворов.⁷⁰ Этот вывод следует из формального совпадения порядков реакции по кислоте и кажущихся энергий активации для хлорнокислой и азотнокислой сред. При повышении концентрации азотной кислоты до 1 моль $\cdot$ л $^{-1}$ становится существенным вклад процесса нулевого порядка относительно N_2H_5^+ . В 3 М HNO_3 скорость реакции практически полностью следует закону нулевого порядка по гидразину. Поскольку при малых (< 0.01 моль $\cdot$ л $^{-1}$) концентрациях гидразина в диапазоне отношений $T : Ж = 1 : 100 - 1 : 10$ насыщение поверхности катализатора адсорбированными частицами гидразина не происходит,⁷⁰ появление составляющей нулевого порядка по N_2H_5^+ нельзя считать следствием адсорбционной природы процесса. Наиболее вероятно, что нулевой порядок относительно гидразина обусловлен его быстрым взаимодействием с азотистой кислотой или с одним из ее производных, генерируемых на поверхности катализатора при контакте с HNO_3 . Скорость исчезновения гидразина определяется при этом скоростью образования

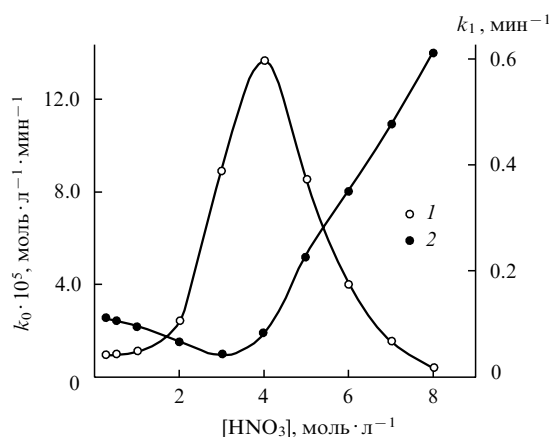
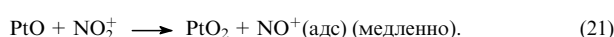
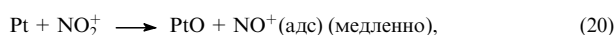
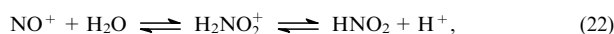


Рис. 4. Изменение констант скоростей нулевого (1) и первого (2) порядков в процессе каталитического разложения гидразина при 42°C в присутствии $0.06 \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1}$ 1% Pt/SiO_2 с ростом концентрации азотной кислоты.⁶

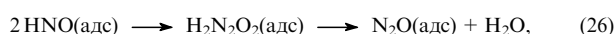
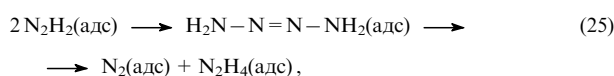
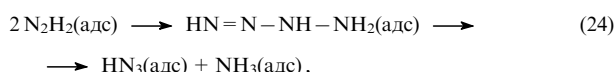
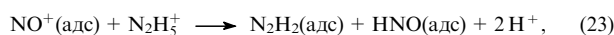
HNO_2 . Возможность окисления поверхности платинового катализатора азотной кислотой обосновывается авторами работы⁹ термодинамическими расчетами равновесных электрохимических потенциалов платины и азотной кислоты. Показано, что для интервала концентраций азотистой кислоты 10^{-6} – 10^{-4} моль $\cdot$ л $^{-1}$ (γ_{HNO_2} принят равным 1) равновесный потенциал пары $\text{HNO}_3/\text{HNO}_2$ в 3 М азотной кислоте изменяется в пределах 1.14–1.08 В (относительно НВЭ). В то же время, приняв условно $[\text{Pt}^{2+}] = 10^{-6}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ и $\gamma_{\text{Pt}^{2+}} = 1$, получим для равновесных потенциалов пар Pt^{2+}/Pt и $\text{PtO}_2/\text{Pt}^{2+}$ в 3 М HNO_3 значения 1.011 и 1.077 В (НВЭ). Сравнение полученных значений равновесных окислительных потенциалов показывает, что металлическая платина в азотнокислых растворах окисляется до четырехвалентного состояния (PtO_2). Этот процесс сопровождается восстановлением азотной кислоты до HNO_2 . Можно предложить следующую реакцию: схему:



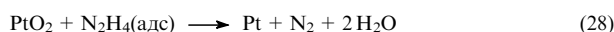
Адсорбированные катионы нитрозила, являющиеся производными азотистой кислоты в соответствии с равновесием



реагируют на поверхности катализатора с гидразином по цепочке быстрых реакций, что и определяет нулевой порядок процесса по N_2H_5^+ :



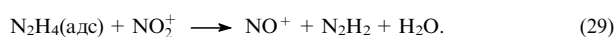
Окисленные активные центры на поверхности катализатора регенерируются в результате реакции с гидразином



и становятся доступными для следующего каталитического акта.

Из приведенной схемы видно, что одним из продуктов реакции (24) является HN_3 . Однако, как было отмечено выше, азотистоводородная кислота не обнаруживается в растворе и отходящих газах. Вероятно, молекулы HN_3 , адсорбированные на поверхности катализатора, не десорбируются в раствор, а претерпевают на поверхности платины каталитический распад.

Увеличение концентрации азотной кислоты в интервале 4–8 моль $\cdot$ л $^{-1}$ приводит к возрастанию скорости каталитического разложения гидразина. Одновременно происходит быстрое изменение порядка реакции от нулевого к первому относительно N_2H_5^+ . Можно предположить, что в области высоких концентраций HNO_3 определяющую роль начинает играть реакция каталитического окисления гидразина азотной кислотой. Скоростью определяющей стадий процесса при этом является взаимодействие адсорбированных на поверхности катализатора молекул гидразина с катионами нитрозила, образующимися в результате равновесной реакции (6).



Концентрация адсорбированных молекул гидразина пропорциональна, очевидно, его объемной концентрации, что и определяет первый порядок процесса по N_2H_5^+ . Образую-

щиеся в результате реакции (29) диимид и катион нитрозила претерпевают затем серию быстрых превращений (23)–(27), которые могут протекать как на поверхности катализатора, так и в объеме раствора.

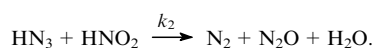
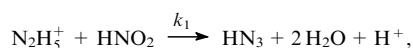
Сопоставление результатов работ^{9,67} по каталитическому разложению гидразина в азотнокислых средах показывает, что кинетические закономерности процесса существенно образом зависят от способа перемешивания реакционной смеси. Если при встряхивании реакционной ячейки⁶⁷ скорость разложения гидразина не зависит от интенсивности перемешивания и проходит через максимум при возрастании $[\text{HNO}_3]$ в диапазоне 0.2–7 моль $\cdot$ л $^{-1}$, то при перемешивании раствора с катализатором путем пропускания аргона⁹ скорость процесса монотонно возрастает с увеличением интенсивности барботирования. С ростом концентрации азотной кислоты в интервале 0.25–8 моль $\cdot$ л $^{-1}$ скорость разложения сначала замедляется, а затем возрастает, проходя через минимум в области 3.0–3.7 моль $\cdot$ л $^{-1}$ HNO_3 . Причина такого различия лежит, по-видимому, в том, что при перемешивании реакционной смеси путем встряхивания в замкнутом объеме газообразные продукты разложения гидразина, накапливаясь в растворе и на поверхности катализатора, могут тормозить каталитический процесс, блокируя активные центры. В то же время при барботировании аргона создаются условия для дегазации раствора и более быстрой регенерации активной поверхности катализатора.

4. Разложение азотистоводородной кислоты

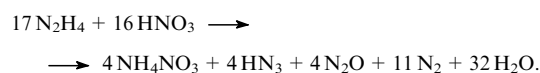
Использование гидразина в сочетании с азотной кислотой в ряде процессов переработки облученного ядерного топлива ведет к образованию азотистоводородной кислоты в качестве нежелательного промежуточного продукта. Появление HN_3 является результатом взаимодействия гидразина с азотистой кислотой. Суммарная реакция окисления



протекает в две стадии



В умеренно кислых растворах $k_1 \approx 5k_2$ (см.⁷²). Из приведенной схемы видно, что при избытке гидразина его окисление ведет к накоплению в растворе азотистоводородной кислоты. При повышенных температурах HN_3 образуется в результате прямого окисления гидразина азотной кислотой.³¹



Пертехнетат-ионы, присутствующие в технологических растворах, катализируют реакцию окисления гидразина с образованием HN_3 .⁷³

Азотистоводородная кислота относится к классу потенциально опасных химических соединений из-за своей токсичности и взрывоопасности при определенных условиях.⁷⁴ Поэтому ее бесконтрольное накопление в технологических растворах недопустимо с точки зрения экологической и технологической безопасности. Проблема удаления азотистоводородной кислоты из растворов может быть успешно решена применением гетерогенного катализа благодаря ее способности к каталитическому распаду в присутствии платиновой черны.⁷⁵ Кинетика и механизм разложения азотистоводородной кислоты в растворах азотной и хлорной кислот в присутствии катализатора 1% Pt/SiO_2 изучены в

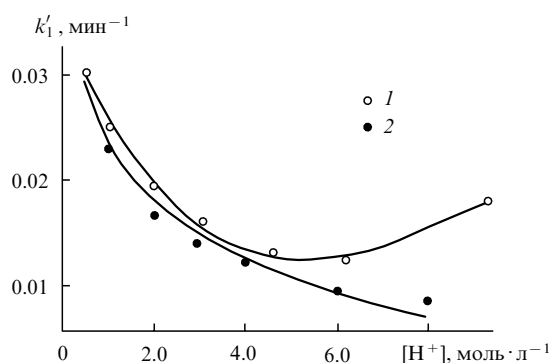


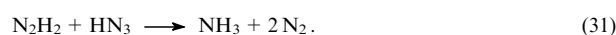
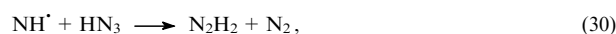
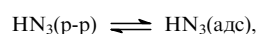
Рис. 5. Влияние концентрации кислоты на скорость разложения азотистоводородной кислоты при $[\text{HN}_3]_0 = 0.025$ моль·л $^{-1}$ и 64°C в присутствии 0.1 г·мл $^{-1}$ 1% Pt/SiO $_2$.⁷⁶ 1 — HNO $_3$, 2 — HClO $_4$.

работе⁷⁶. Скорость каталитического разложения HN $_3$ не зависит от интенсивности перемешивания реакционной смеси. Во всем диапазоне экспериментальных условий скорость реакции подчиняется уравнению первого порядка относительно HN $_3$. Увеличение содержания катализатора в реакционной смеси ведет к пропорциональному росту константы скорости. В азотнокислых растворах скорость каталитического разложения HN $_3$ сначала убывает с ростом концентрации азотной кислоты, а затем начинает возрастать, проходя через минимум при $[\text{HNO}_3] = 6$ моль·л $^{-1}$. В хлорнокислых растворах наблюдается монотонное уменьшение скорости реакции во всем исследованном интервале концентраций HClO $_4$ (0.5–8 моль·л $^{-1}$) (рис. 5). Кажущиеся порядки реакции по кислоте, определенные для 0.5–6 М HNO $_3$ и 0.5–8.0 М HClO $_4$, составляют -0.37 и -0.47 соответственно. Дробный отрицательный порядок реакции по кислоте свидетельствует, что в указанных интервалах концентраций ионы водорода и молекулы HNO $_3$ не принимают непосредственного участия в химическом взаимодействии, приводящем к каталитическому распаду азотистоводородной кислоты. Ингибирующее действие ионов H $^+$ связано, по-видимому, с конкурентной адсорбцией на активных каталитических центрах.

Влияние температуры на скорость разложения HN $_3$ изучено в растворах различного состава. Полученные значения кажущейся энергии активации приведены ниже:

Кислота	E^* , кДж·моль $^{-1}$	Кислота	E^* , кДж·моль $^{-1}$
1.0 М HNO $_3$	63.5 ± 1.8	6.2 М HNO $_3$	74.6 ± 2.3
3.1 М HNO $_3$	69.0 ± 2.0	3.0 М HClO $_4$	67.2 ± 1.6

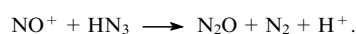
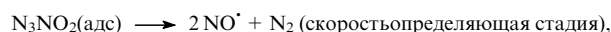
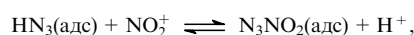
Возрастание E^* с увеличением концентрации кислоты обусловлено теми же причинами, что и в реакции каталитического разложения гидразина в кислых не нитратных средах.⁷⁰ Механизм каталитического разложения азотистоводородной кислоты в 0.5–8 М HClO $_4$ и в 0.5–6 М HNO $_3$ один и тот же. В основе его лежит гетерогенно-каталитический распад молекул HN $_3$, адсорбированных на активных центрах катализатора.



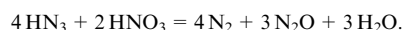
Быстрые реакции (30) и (31) могут протекать как на поверхности катализатора, так и в растворе. Общее стехиометрическое уравнение реакции



В азотнокислых растворах с $[\text{HNO}_3] > 6$ моль·л $^{-1}$ скорость каталитического разложения HN $_3$ существенно увеличивается из-за возрастания вклада окислительных процессов с участием азотной кислоты.⁷⁶ Каталитическое окисление азотистоводородной кислоты заключается в гетерогенном взаимодействии адсорбированных молекул HN $_3$ с ионами нитроила, существующими в азотнокислых средах в соответствии с равновесием (6), с последующей серией быстрых гомогенных превращений с участием промежуточных радикалов.



Суммарный окислительный процесс может быть представлен уравнением



Следует отметить, что кинетические закономерности и механизмы каталитического разложения азотистоводородной кислоты и гидразина в азотнокислых средах в общих чертах похожи. В обоих случаях при увеличении $[\text{HNO}_3]$ гетерогенно-каталитическое диспропорционирование соединений, протекающее в растворах с низкой или умеренной кислотностью, переходит в гетерогенно-каталитическое окисление с участием катионов нитроила. В связи с этим можно предположить, что при каталитическом разложении HN $_3$ в азотнокислых средах, как и в случае гидразина, реализуется каталитический окислительно-восстановительный цикл на поверхности платины, подобный реакциям (20), (21) и (28). Однако в случае HN $_3$ этот процесс неразличим кинетически, так как его скорость, по-видимому, значительно ниже параллельно протекающих реакций каталитического диспропорционирования и окисления HN $_3$.

Исследовано⁷⁷ каталитическое разложение азотистоводородной кислоты в азотнокислых растворах в динамическом режиме. Работу проводили в присутствии катализатора 1% Pt/SiO $_2$. Показано, что основные характеристики непрерывного процесса (влияние концентрации азотной кислоты и температуры на скорость разложения HN $_3$) находятся в хорошем соответствии с кинетическими данными, полученными в статических условиях. Присутствие в растворе нитрата натрия (20 г·л $^{-1}$) и урана (0.1 г·л $^{-1}$) не влияет на эффективность каталитического разложения азотистоводородной кислоты. При использовании 0.5 М раствора азотной кислоты, насыщенной отработанным ТБФ, наблюдалось некоторое снижение скорости разложения HN $_3$. Однако это не является следствием прогрессирующего отравления катализатора, так как влияние ТБФ и продуктов его разложения на скорость процесса имеет стационарный и, следовательно, обратимый характер. Снижение скорости разложения HN $_3$ в присутствии ТБФ вызвано, вероятно, равновесной адсорбцией органических молекул на поверхности катализатора, в результате чего часть активных центров оказывается занятой и не участвует в каталитическом процессе. Снижение скорости реакции может быть скорректировано при этом простым повышением температуры или уменьшением скорости поступления рабочего раствора.

Каталитическое разложение азотистоводородной кислоты в динамическом режиме является весьма эффективным

процессом. Этот метод может быть рекомендован для удаления HN_3 из растворов радиоактивных отходов при их подготовке к окончательной переработке.

5. Каталитическая денитрация азотнокислых растворов

Современная водная технология переработки отработанного ядерного топлива, начиная от растворения ТВЭЛ и заканчивая разделением и очисткой выделенных радиоактивных компонентов, основана на использовании азотнокислых растворов. При этом решение проблемы переработки водно-хвостовых фракций путем их дальнейшего остекловывания невозможно без удаления избыточной азотной кислоты и нитратов. Эта задача часто решается путем проведения химической денитрации растворов муравьиной кислотой или формальдегидом.^{78–82} Сложность этой операции заключается в автокаталитическом характере взаимодействия азотной кислоты с HCO_2H и HCHO . Особенности данных реакций являются наличие индукционного периода, во время которого в растворе происходит накопление пороговой концентрации азотистой кислоты, и последующее быстрое развитие процесса. При определенных условиях реакция денитрации принимает бурный, трудно контролируемый характер. Это делает процесс химической денитрации потенциально опасным. В литературе описаны серьезные инциденты при проведении денитрации на опытных и промышленных установках на заводах по переработке облученных материалов.^{83,84}

Авторами работы⁵⁸ было установлено, что в присутствии катализатора Pt/SiO_2 реакция между азотной и муравьиной кислотами начинается без индукционного периода и протекает без резких скачков давления в реакционной системе (рис. 6). Кинетика и стехиометрия реакции каталитического взаимодействия HNO_3 и HCO_2H были исследованы в широком диапазоне экспериментальных условий: $[\text{HNO}_3]_0 = 0.7\text{--}8.0$ моль $\cdot$ л⁻¹; $[\text{HCO}_2\text{H}]_0 = 0.5\text{--}4.3$ моль $\cdot$ л⁻¹; температура 55–85°C; Т:Ж = 1:10–1:50, 1% Pt/SiO_2 . Во всех случаях реакция начиналась без индукционного периода. Если таковой и существует, то его продолжительность не превышает времени смешения реагентов. В разбавленных (< 2 моль $\cdot$ л⁻¹) растворах HNO_3 кинетические кривые описываются уравнением первого порядка по HCO_2H . В более концентрированных растворах HNO_3 реакция следует первому порядку по муравьиной кислоте до ее разложения на 40–50% и замедляется при более высоких степенях превращения. В этих случаях уравнение первого порядка использовали для оценки начальной скорости реакции. Увеличение

интенсивности перемешивания реакционной смеси путем барботирования инертного газа приводит к замедлению реакции. Это указывает на то, что промежуточные газообразные продукты участвуют в процессе окисления HCO_2H . Аналогичная картина наблюдается и при проведении реакции без катализатора.⁷⁸ Скорость реакции HCO_2H с HNO_3 линейно возрастает с увеличением соотношения Т:Ж, что свидетельствует о каталитической природе процесса. Скорость реакции быстро увеличивается с ростом концентрации азотной кислоты. Зависимость константы скорости от $[\text{HNO}_3]$ имеет сложный вид, что не позволяет однозначно определить порядок реакции по азотной кислоте. Можно, однако, сделать вывод, что кажущийся порядок реакции по азотной кислоте приближается к 3 при возрастании $[\text{HNO}_3]$ выше 2 моль $\cdot$ л⁻¹, что характерно для процесса, протекающего в отсутствие катализатора.^{78,80} Кажущийся порядок реакции по ионам водорода при постоянном содержании нитрат-ионов монотонно изменяется от 0 до 4 при возрастании $[\text{H}^+]$ от 0.7 до 5 моль $\cdot$ л⁻¹. Энергия активации реакции HNO_3 с HCO_2H в присутствии платинового катализатора была определена при различных концентрациях азотной кислоты:

$[\text{HNO}_3]$, моль $\cdot$ л ⁻¹	E^* , кДж $\cdot$ моль ⁻¹
0.94	84.2 ± 2.2
3.14	105.0 ± 4.0
4.92	113.2 ± 3.1

Видно, что увеличение концентрации азотной кислоты приводит к заметному росту кажущейся энергии активации, которая постепенно приближается к значению энергии активации процесса денитрации в отсутствие катализатора (126 кДж $\cdot$ моль⁻¹ (см.⁸⁰)).

Этот факт, как и характер влияния кислотности и общей концентрации азотной кислоты на скорость реакции, свидетельствует о том, что в рассматриваемой системе протекают два параллельных процесса — каталитическое взаимодействие азотной кислоты с HCO_2H и реакция гомогенной денитрации, причем вклад последней в общий процесс возрастает с увеличением $[\text{HNO}_3]$. Ранее было показано,³⁸ что при низких (< 1 моль $\cdot$ л⁻¹) концентрациях HNO_3 автокаталитическое накопление азотистой кислоты не происходит. Если HNO_2 и присутствовала изначально в растворе, то ее концентрация убывает в процессе взаимодействия с HCO_2H . При этих условиях денитрация идет только в присутствии катализатора по гетерогенно-каталитическому механизму. Поэтому значение $E^* = 84.2$ кДж $\cdot$ моль⁻¹, полученное при $[\text{HNO}_3] = 0.94$ моль $\cdot$ л⁻¹, можно рассматривать как кажущуюся энергию активации каталитического процесса. При более высоких концентрациях азотной кислоты, когда начинается накопление HNO_2 , вклад автокаталитической реакции возрастает и при $[\text{HNO}_3] > 4$ моль $\cdot$ л⁻¹ процесс протекает в основном согласно кинетическим закономерностям гомогенной денитрации.

Газообразными продуктами каталитической денитрации являются CO_2 , NO_2 , NO и N_2O , однако выделение N_2O подавляется при увеличении концентрации азотной кислоты. Водород не был обнаружен среди газообразных продуктов реакции. Это указывает на отсутствие каталитического саморазложения муравьиной кислоты в данных условиях эксперимента. Расчет материального баланса HCO_2H по результатам газового анализа и кинетических измерений указывает на образование 1 моль CO_2 на 1 моль прореагировавшей муравьиной кислоты. Стехиометрические измерения расхода муравьиной кислоты в процессе каталитической денитрации дают значение 1.1–1.5 моль HCO_2H на 1 моль прореагировавшей HNO_3 (табл. 3), что практически не отли-

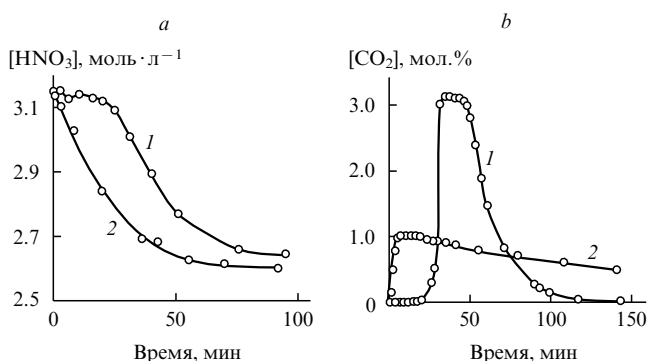


Рис. 6. Влияние платинового катализатора на кинетику разложения азотной кислоты (а) и образования CO_2 (б) в процессе денитрации.⁵⁸ $[\text{HNO}_3]_0 = 3.14$ моль $\cdot$ л⁻¹; $[\text{HCO}_2\text{H}]_0 = 1.1$ моль $\cdot$ л⁻¹ при 70°C. 1 — без катализатора, 2 — с катализатором 1% Pt/SiO_2 (а — 0.04 г $\cdot$ мл⁻¹, б — 0.1 г $\cdot$ мл⁻¹).

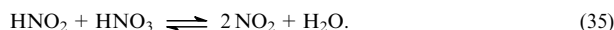
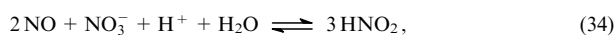
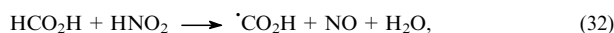
Таблица 3. Стехиометрия реакции денитрации в присутствии катализатора 1% Pt/SiO₂ при 60°C.⁵⁸

[HNO ₃] ₀ , моль · л ⁻¹	[HCO ₂ H] ₀ , моль · л ⁻¹	T : Ж, г · мл ⁻¹	Время, мин	Полнота превращения HCO ₂ H, %	$\frac{\Delta[HCO_2H]}{\Delta[HNO_3]}$ (см. ^a)
4.72	1	0.04	30	50	1.19 ± 0.04
4.75	1	0.04	30	50	1.18 ± 0.03
4.75	1	0.04	60	80	1.25 ± 0.01
4.75	1	0.04	120	92	1.26 ± 0.02
4.08	4.3	0.03	70	82	1.49 ± 0.02
4.08	4.3	0.03	120	92	1.50 ± 0.01
4.08 ^b	4.3	0.07	120	96	1.49 ± 0.02
4.08	4.3	См. ^c	70	85	1.44 ± 0.01
6.37	1	0.04	16	47	1.06 ± 0.01
6.37	1	0.04	25	73	1.09 ± 0.01
6.37	1	0.04	45	85	1.11 ± 0.01
6.37	1	0.04	60	90	1.2 ± 0.1
5.52	4.17	0.04	120	98	1.36 ± 0.01

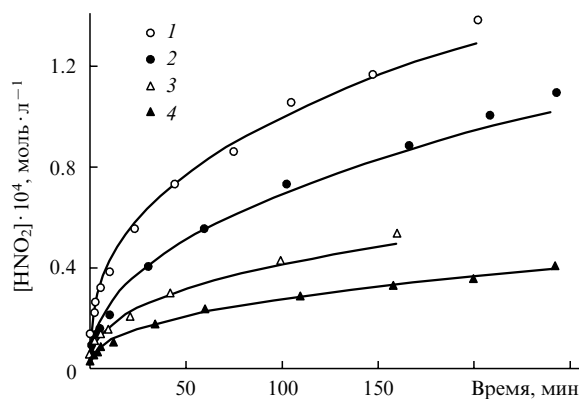
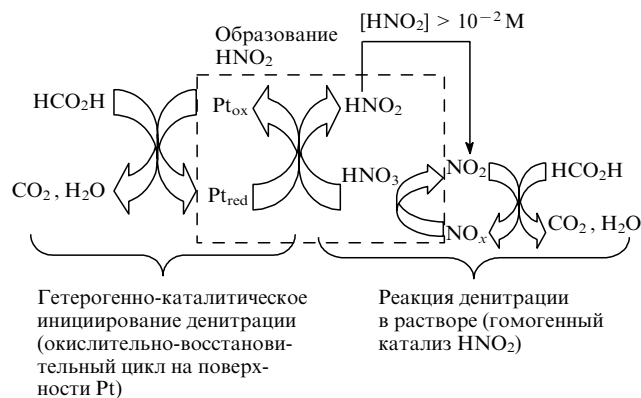
^a Представлены средние значения пяти измерений. ^b В данном случае температура 70°C. ^c Без катализатора.

чается от стехиометрии процесса, протекающего без катализатора (при прочих равных условиях).

Механизм процесса каталитической денитрации и роль платинового катализатора в инициировании реакции и подавлении индукционного периода рассмотрены в работах^{58,85}. Обнаружено,⁵⁸ что введение катализатора Pt/SiO₂ в 0.5–4 М растворы HNO₃ приводит к быстрому накоплению в них азотистой кислоты (рис. 7), которая вступает в реакцию с HCO₂H, инициируя процесс денитрации.



Ускоренное образование HNO₂ в азотнокислом растворе при контакте с платиновым катализатором происходит в результате окисления поверхностных атомов платины катионами нитрила по реакциям (20)–(22), как и при каталитическом разложении гидразина в растворах HNO₃.⁹ В отсутствие восстановителя поверхность катализатора пассивируется и образование азотистой кислоты прекра-

**Рис. 7.** Влияние катализатора 1% Pt/SiO₂ на накопление азотистой кислоты в 1.1 М HNO₃ при 60°C.⁵⁸
T : Ж, г · мл⁻¹: 0.20 (1), 0.15 (2), 0.10 (3), 0.05 (4).**Рис. 8.** Схематическое представление механизма процесса каталитической денитрации.

щается.⁸⁵ При введении в систему муравьиной кислоты окисленные атомы платины реагируют с молекулами HCO₂H и становятся доступными для новой атаки азотной кислотой с образованием HNO₂. Таким образом, в рассматриваемой системе реализуется поверхностный каталитический окислительно-восстановительный цикл, который и обеспечивает быстрое первоначальное накопление пороговой концентрации азотистой кислоты ($\sim 10^{-2}$ моль · л⁻¹ (см.⁷⁹)), необходимой для инициирования реакции денитрации. Механизм процесса каталитической денитрации схематически представлен на рис. 8.

Существенным преимуществом каталитической денитрации перед гомогенным процессом является то, что она протекает даже в присутствии антинитритного реагента (мочевины), хотя скорость реакции при этом замедляется.⁵⁸ После полного распада (NH₂)₂CO процесс ускоряется. Похожая картина наблюдается, если в растворе присутствует гидразин. Опыты по каталитическому разрушению избыточной азотной кислоты в растворах плутония показали, что в присутствии 12–25 г · л⁻¹ плутония(IV) денитрация начинается без индукционного периода и протекает без осложнений в широком интервале начальных концентраций азотной и муравьиной кислот. В конце процесса при избытке HCO₂H наблюдается частичное (до 30%) восстановление Pu(IV) до Pu(III).⁵⁸ Проведение каталитической денитрации при избытке HCO₂H позволяет обеспечить практически полное разрушение азотной кислоты в обрабатываемом растворе. Так, при содержании в растворе после окончания денитрации ~ 1 моль · л⁻¹ избыточного формиата присутствие азотной кислоты потенциометрическим методом не обнаруживалось. Длительное использование катализатора для денитрации не приводит к его отравлению. После проведения более ста экспериментальных циклов не было зафиксировано снижения каталитической активности одной партии катализатора 1% Pt/SiO₂.⁵⁸

6. Разложение мочевины и нитрата аммония в процессе каталитической денитрации

Мочевина (карбамид) широко используется в радиохимических процессах в качестве антинитритного реагента, например в электрохимическом процессе восстановления урана(VI) в азотнокислых растворах.¹⁹ Подобно любому антинитритному реагенту, мочевина может быть разрушена в азотнокислом растворе добавлением нитрита натрия⁷² или пропусканием через раствор газообразных оксидов азота NO и NO₂ (NO_x-газы).⁸⁶ Несмотря на простоту и эффективность этих методов, введение NaNO₂ в раствор не всегда желательно, так как приводит к увеличению общего содержания солей, а

второй способ требует дополнительного источника NO_x -газов.

Как было показано выше, катализируемая платиной реакция между азотной и муравьиной кислотами (каталитическая денитрация) успешно протекает в присутствии мочевины и сопровождается эффективным распадом последней.⁵⁸ В то же время в отсутствие катализатора этот процесс невозможен, и смеси HNO_3 – HCO_2H , содержащие карбамид, остаются устойчивыми неопределенное время даже при повышенных температурах. Особенности поведения мочевины в процессе каталитической денитрации в присутствии катализатора 1% Pt/SiO_2 исследованы в работах^{87,88}. Показано, что без введения муравьиной кислоты карбамид не разлагается каталитически в 0–8 М HNO_3 даже при температуре, близкой к точке кипения раствора. Однако добавление 0.1–2 моль·л^{–1} HCO_2H к 2 М раствору HNO_3 , содержащему 0.5 моль·л^{–1} карбамида и 0.02–0.2 г·мл^{–1} 1% Pt/SiO_2 , при 60°C вызывает разложение $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, сопровождающееся денитрацией раствора. Реакция каталитического разложения мочевины в присутствии 0.2–1.3 моль·л^{–1} HCO_2H и Т:Ж = 1:50 начинается при 60°C, когда концентрация азотной кислоты равна или превышает 2 моль·л^{–1} (см.⁸⁷). Кинетические кривые расходования $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ существенно меняются с увеличением $[\text{HNO}_3]$ (рис. 9). В интервале 2–2.5 М HNO_3 реакция протекает с индукционным периодом, за которым следует быстрое ускорение распада мочевины. При более высоких концентрациях азотной кислоты реакция разложения мочевины начинается без индукционного периода и протекает в соответствии с законом нулевого порядка относительно $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. Скорость реакции нулевого порядка не зависит от интенсивности перемешивания раствора, т.е. процесс протекает в кинетическом режиме. Увеличение соотношения Т:Ж в диапазоне 1:50–1:10 приводит к пропорциональному росту константы скорости реакции, что характерно для гетерогенно-каталитических реакций в растворах. Скорость реакции растет с увеличением концентрации муравьиной кислоты. Порядок реакции по HCO_2H близок к 1. При возрастании начальной концентрации азотной кислоты от 2.3 до 7.0 моль·л^{–1} скорость разложения мочевины значительно снижается. Зависимость k_0 от $[\text{HNO}_3]$ в логарифмических координатах не аппроксимируется прямой линией, что делает невозможным однозначное определение порядка реакции по азотной кислоте. Кажущаяся энергия активации реакции, определенная

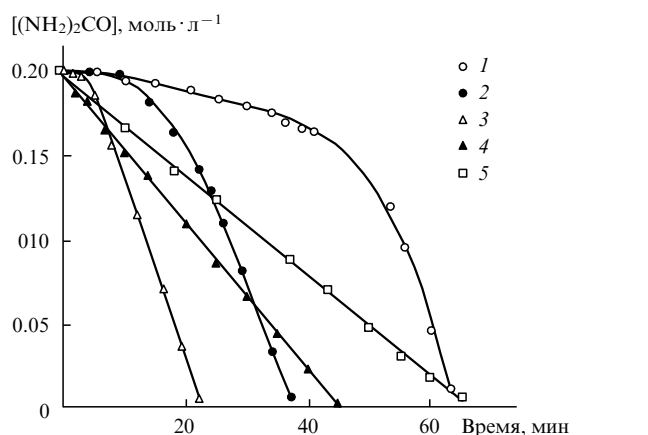


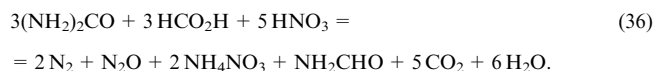
Рис. 9. Кинетические кривые разложения мочевины (0.2 моль·л^{–1}) в растворах азотной кислоты различной концентрации в присутствии 0.1 г·мл^{–1} 1% Pt/SiO_2 при $[\text{HCO}_2\text{H}]_0 = 1.0$ моль·л^{–1} и 60°C.⁸⁷ $[\text{HNO}_3]$, моль·л^{–1}: 2.0 (1), 2.1 (2), 2.3 (3), 2.6 (4), 5.6 (5).

при $[\text{HNO}_3]_0 = 2.9$ моль·л^{–1}, $[\text{HCO}_2\text{H}]_0 = 1.0$ моль·л^{–1} и $[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]_0 = 0.2$ моль·л^{–1}, составляет 58.7 ± 1.6 кДж·моль^{–1}.

Совокупность кинетических особенностей рассматриваемого процесса — пороговый характер реакции по отношению к концентрации HNO_3 , наличие индукционного периода, нулевой порядок реакции по $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ и невозможность каталитического разложения карбамида в отсутствие HCO_2H — позволяет заключить, что разложение мочевины происходит из-за ее взаимодействия с азотистой кислотой, которая генерируется в реакционной системе в результате каталитической денитрации в соответствии с уравнениями реакций (32)–(34). Скорость распада карбамида определяется при этом скоростью образования HNO_2 , которая генерируется в процессе каталитической реакции между азотной кислотой и HCO_2H согласно механизму, представленному на рис. 8.

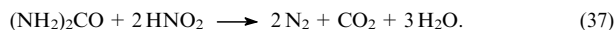
Как было отмечено выше, кинетика разложения мочевины довольно сложным образом зависит от концентрации азотной кислоты. Пороговый характер реакции относительно $[\text{HNO}_3]$ и наличие индукционного периода в интервале 2.0–2.3 М HNO_3 обусловлены автокаталитической природой взаимодействия между азотной и муравьиной кислотами. Согласно данным работы³⁸, концентрация азотистой кислоты в смеси HNO_3 и HCO_2H возрастает автокаталитически при $[\text{HNO}_3] = 1$ –3.8 моль·л^{–1} и убывает, если $[\text{HNO}_3] < 1$ моль·л^{–1}. Это обусловлено сильным влиянием $[\text{HNO}_3]$ на скорость протекания и равновесие реакции (34).⁸⁹ В системе, содержащей HCO_2H , HNO_3 и карбамид, в присутствии Pt/SiO_2 положительный баланс HNO_2 , генерируемой по реакции (34), по отношению к HNO_2 , расходуемой по реакциям (37) и (38) (см. ниже), достигается при $[\text{HNO}_3] > 2$ моль·л^{–1}. Избыточная азотистая кислота начинает реагировать с мочевиной, приводя к ее распаду. В интервале 2–2.3 моль·л^{–1} HNO_3 процесс образования азотистой кислоты происходит с нарастающей скоростью, вызывая появление индукционного периода. Мочевина относится к числу «мягких» антinitритных реагентов. Скорость ее взаимодействия с азотистой кислотой сравнительно невелика, однако быстро возрастает с увеличением кислотности раствора.⁷³ Именно этот факт обуславливает уменьшение скорости каталитического разложения мочевины с ростом концентрации азотной кислоты. Действительно, образование азотистой кислоты в растворе (в рассматриваемой системе) происходит в результате двух различных процессов: каталитического окислительно-восстановительного цикла с участием азотной кислоты и HCO_2H на поверхности платины и автокаталитического генерирования HNO_2 в растворе по реакциям (32)–(34). Быстрый рост скорости взаимодействия азотистой кислоты с карбамидом при увеличении $[\text{HNO}_3]$ приводит к подавлению автокаталитического пути появления HNO_2 . В результате скорость образования азотистой кислоты в растворе уменьшается, что вызывает уменьшение скорости разложения мочевины с ростом $[\text{HNO}_3]$.

Состав продуктов и стехиометрия реакции каталитического разложения мочевины в системе HNO_3 – HCO_2H – Pt/SiO_2 подробно исследованы в работе⁸⁸. Газообразными продуктами разложения мочевины являются CO_2 , N_2O и N_2 . Отмечено также образование небольшого количества NO_2 и следов H_2 . В растворе обнаружено образование нитрата аммония и формамида. Процесс разложения мочевины в условиях каталитической денитрации в целом может быть представлен стехиометрическим уравнением

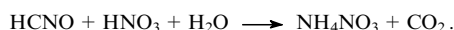
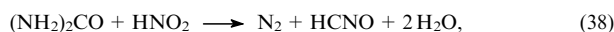


Несмотря на то что в основе данного процесса лежит реакция $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ с генерируемой азотистой кислотой,

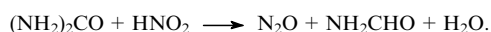
состав газообразных и растворимых продуктов разложения мочевины в системе $\text{HNO}_3\text{--HCO}_2\text{H--Pt/SiO}_2$ существенно отличается от общепринятой схемы взаимодействия карбамида с HNO_2 .^{72, 86, 90}



Причина этого несоответствия заключается в том, что в условиях процесса каталитической денитрации карбамид реагирует с генерируемой HNO_2 , находясь в избытке по отношению к последней. При этом должна реализовываться следующая последовательность реакций,⁹¹ приводящая к образованию нитрата аммония в результате кислотного гидролиза промежуточного продукта — циановой кислоты:

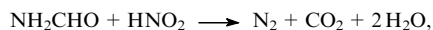


Формамид и оксид азота(I) также, по-видимому, являются продуктами частичного окисления мочевины азотистой кислотой в условиях избытка $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$.



Формамид в меньшей степени, чем циановая кислота, подвержен кислотному гидролизу⁹² и поэтому накапливается в растворе, пока полностью не разложится карбамид.

После завершения разложения мочевины скорость каталитической денитрации возрастает. Этот процесс сопровождается скачкообразным увеличением концентрации HNO_2 в растворе, которая затем быстро возвращается к квазистационарному значению и остается практически неизменной до окончания реакции денитрации (рис. 10). Обнаружено,⁸⁸ что в этих условиях растворимые продукты разложения мочевины (формамид и нитрат аммония) неустойчивы и подвергаются дальнейшей деградации. Эти процессы можно, по-видимому, представить следующими реакциями:



Авторы работы⁸⁸ предполагают, что распад формамида и нитрата аммония ускоряется в присутствии катализатора. Закономерности протекания процессов разрушения азотсодержащих соединений представляют определенный научный и практический интерес. Это в первую очередь касается нитрата аммония, поиск методов удаления которого из водно-хвостовых фракций радиохимических производств является актуальной проблемой технологии ядерного

топливного цикла. Разложение нитрата аммония в условиях денитрации подробно исследовано в работе⁹³. Для выяснения роли платинового катализатора в разложении нитрата аммония в процессе реакции HNO_3 с HCO_2H была выполнена серия экспериментов по денитрации азотнокислых растворов, содержащих нитрат аммония, в статических условиях. Опыты проводили в гомогенном и каталитическом режимах. Как и следовало ожидать, в отсутствие катализатора началу реакции денитрации предшествовал индукционный период, продолжительность которого изменялась от 3 до 60 мин в зависимости от начальной концентрации азотной кислоты; затем наблюдалось быстрое развитие процесса, что характерно для гомогенной денитрации. В присутствии платинового катализатора процесс начинался во всех случаях без индукционного периода. Полученные экспериментальные результаты позволяют сделать вывод, что присутствие Pt/SiO_2 в реакционной системе практически не влияет на полноту разложения нитрата аммония в процессе денитрации. С кинетической точки зрения действие катализатора сводится только к устранению индукционного периода, т.е. к начальному инициированию взаимодействия азотной кислоты с HCO_2H . Следовательно, химическое взаимодействие, приводящее к окислению иона аммония, протекает не на поверхности катализатора, а в растворе, т.е. имеет гомогенную природу. Установлено, что увеличение начальной концентрации азотной кислоты в диапазоне $0.5\text{--}4\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ ведет к возрастанию степени разложения нитрата аммония. Дальнейший рост $[\text{HNO}_3]$ вызывает некоторое снижение выхода реакции. Повышение концентрации муравьиной кислоты при условии избытка HNO_3 в реакционной смеси увеличивает степень разложения NH_4NO_3 . Однако при мольном отношении $[\text{HCO}_2\text{H}]:[\text{HNO}_3] > 0.8\text{--}1.0$ эффективность процесса начинает снижаться. Повышение температуры в интервале $80\text{--}100^\circ\text{C}$ ведет к увеличению выхода реакции на 12%. Полученные закономерности интерпретированы в предположении, что исчезновение нитрата аммония является следствием окисления ионов аммония азотистой кислотой в результате гомогенного взаимодействия (реакция (39)). Генератором азотистой кислоты в этом случае является система $\text{HNO}_3\text{--HCO}_2\text{H}$, в которой происходит накопление HNO_2 в результате автокаталитического процесса (32)–(34), лежащего в основе химической денитрации азотнокислых растворов. Скорость окисления иона аммония азотистой кислотой, очевидно, ниже скорости ее образования. В противном случае наличие нитрата аммония в растворе делало бы невозможным развитие процесса денитрации в отсутствие платинового катализатора за счет подавления автокаталитического образования HNO_2 . Эффективность процесса разложения нитрата аммония при этом должна определяться не скоростью образования азотистой кислоты, а ее стационарной концентрацией в конкретных экспериментальных условиях. Равновесная концентрация HNO_2 в азотнокислых растворах в отсутствие других окислителей и восстановителей определяется прежде всего протеканием генетически связанных обратимых реакций (34) и (35). Из сопоставления этих равновесий видно, что увеличение концентрации азотной кислоты в реакционной системе приводит к возрастанию выхода HNO_2 , с одной стороны, и к ее разложению за счет окисления до диоксида азота, с другой. В условиях открытой реакционной системы это должно приводить к уменьшению выхода реакции разложения NH_4NO_3 в результате уноса газообразного NO_2 из реактора. Именно этим фактом объясняется замедление и прекращение роста выхода реакции разложения нитрата аммония при $[\text{HNO}_3] > 4\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$. Немонотонное изменение степени разложения нитрата аммония с ростом соотношения $[\text{HCO}_2\text{H}]:[\text{HNO}_3]$ связано с изменением стехиометрии процесса денитрации, которая определяется соотношением концентраций азотной и му-

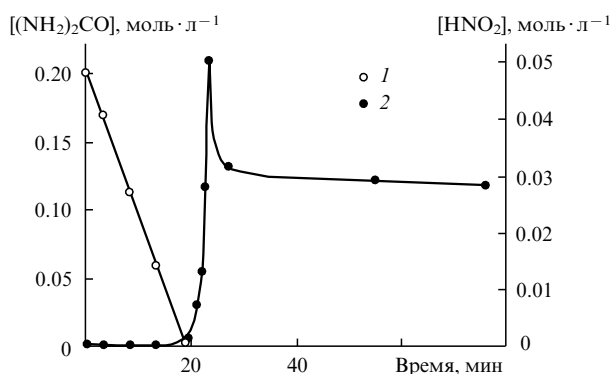


Рис. 10. Изменение концентраций мочевины (1) и азотистой кислоты (2) в процессе разложения мочевины в присутствии $0.1\text{ г}\cdot\text{мл}^{-1}$ 1% Pt/SiO_2 при 70°C .⁸⁷
 $[\text{HNO}_3]_0 = 3.3\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$, $[\text{HCO}_2\text{H}]_0 = 1.0\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$.

равьиной кислот.⁵⁷ Максимальный выход NO , участвующего в образовании азотистой кислоты, наблюдается именно при мольном отношении $[\text{HCO}_2\text{H}]:[\text{HNO}_3] \approx 0.8-1.0$, что и определяет наблюдаемый характер изменения степени разложения NH_4NO_3 . Максимальная (близкая к 100%) степень разложения нитрата аммония достигается при непрерывном введении муравьиной кислоты в азотнокислый раствор нитрата аммония в присутствии катализатора Pt/SiO_2 . Описанный выше метод может быть использован для разложения нитрата аммония в растворах сложного состава. Так, было показано,⁹³ что присутствие в растворе нитратов цезия или уранила ($10 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ по металлу) не влияет на эффективность процесса. При введении в раствор соединений, содержащих NH_2 -группы (гидразин, мочевины или ацетамид), распаду нитрата аммония предшествует каталитическая деструкция последних. В этом случае процесс протекает только в присутствии катализатора.

IV. Заключение

Анализ литературных данных по кинетике гетерогенно-каталитических окислительно-восстановительных реакций ионов актинидов в водных средах показал, что основная масса публикаций посвящена изучению процессов восстановления ионов актинидов до низших степеней окисления молекулярными восстановителями. Круг используемых каталитических материалов ограничен в основном мелкодисперсными металлами платиновой группы (как правило, Pt) на инертных носителях и активированным углем. Обнаружены каталитические свойства сульфидов палладия и рения, однако эти материалы не нашли широкого применения из-за неразвитой поверхности. Следовало бы приготовить PdS и Re_2S_7 , закрепленные на носителе с большой поверхностью, и проверить их работу в реакциях с U(VI) , Np(V) , Pu(IV) . С целью расширения числа неплатиновых катализаторов интересно также исследовать каталитические свойства Tc_2S_7 или смеси $\text{Re}_2\text{S}_7 + \text{Tc}_2\text{S}_7$.

Выбор носителя для нанесения активного каталитического компонента также является важной задачей, продиктованной требованиями радиохимической технологии. Агрессивные азотнокислые среды и радиационные поля высокой интенсивности накладывают строгие ограничения на выбор материала носителя: необходимы высокая химическая и радиационная устойчивость, механическая прочность и простота нанесения активного компонента. Катализаторы на основе мелкодисперсной платины, нанесенной на сферические гранулы силикагеля (Pt/SiO_2), были выбраны по совокупности свойств. Силикагель — наиболее часто используемый в качестве подложки материал; он обладает высокой химической устойчивостью в азотнокислых средах, однако не может служить идеальным материалом для носителя из-за низких механической прочности и сопротивляемости к истиранию, что неизбежно приводит к механической деградации зерен катализатора при его длительном использовании. Кроме того, применение SiO_2 ограничено кислыми средами. Использование силикагеля в качестве материала подложки в щелочных и карбонатных растворах невозможно из-за его недостаточной химической устойчивости в этих средах. Поэтому поиск новых материалов носителей является актуальной задачей гетерогенного катализа в водных средах. В качестве перспективных материалов носителей можно рассматривать композиты на основе диоксидов титана, циркония и тория. Обладая высокой химической устойчивостью в кислых и щелочных водных растворах, спеченные пористые микрогранулы этих соединений, полученные по методу золь-гель-технологии, должны характеризоваться хорошей механической прочностью и износоустойчивостью. Представляет особый интерес изучение влияния природы носи-

теля на каталитические свойства нанесенного активного компонента.

Что касается механизмов гетерогенно-каталитических реакций ионов актинидов, то здесь много неясного. Ионно-молекулярные схемы гетерогенно-каталитических процессов построены большей частью на основании данных формальной кинетики и общепринятых представлений о формах существования актинидов в изучаемых средах. Предлагаются, как правило, три возможных механизма протекания таких реакций, имеющих адсорбционную природу: 1) активированная адсорбция и диссоциация (атомизация) молекулярного реагента на активных центрах катализатора с последующим взаимодействием активных радикалов с ионами металла в растворе, как это происходит в случае восстановления актинидов молекулярным водородом и, возможно, гидразином; 2) образование комплекса между реагирующими компонентами в растворе, его активированная адсорбция на поверхности катализатора с последующим распадом вследствие внутрикомплексного переноса заряда; 3) адсорбция реагирующих компонентов на соседних каталитических центрах и перенос заряда через мостик $\text{Pt}-\text{Pt}$ с последующей десорбцией продуктов реакции. При этом перечисленные механизмы, как правило, неразличимы кинетически, и выбор в пользу того или иного варианта протекания процесса делается на основании косвенных признаков и носит чисто условный характер.

Остается не выясненной до конца роль активного каталитического компонента в инициировании гетерогенных окислительно-восстановительных процессов, протекающих в водных средах. Все описанные в литературе вещества, проявляющие каталитическую активность в окислительно-восстановительных реакциях актинидов в водных средах, относятся к классу проводящих или электродных материалов. Будучи помещенными в растворы электролитов, к каковым относятся все рассмотренные выше системы, эти материалы приобретают поверхностный заряд, определяемый потенциалобразующими компонентами водного раствора. Катализатор превращается при этом в электрод, на поверхности которого могут протекать электрохимические процессы, причем их скорости будут подчиняться законам электродной кинетики. Такой механизм реализуется в процессе каталитического восстановления Pu(VII) водой (потенциалобразующая пара — $\text{Pu(VII)}/\text{Pu(VI)}$) и, вероятно, при каталитическом окислении Np(IV) азотной кислотой (потенциалобразующая пара — $\text{HNO}_3/\text{HNO}_2$). При этом платиновый катализатор может рассматриваться как анод, на котором происходит электрохимическое разложение воды или окисление Np(IV) . Аналогичный подход может быть применен, в принципе, и для других каталитических реакций ионов актинидов. В общем случае при рассмотрении механизмов гетерогенно-каталитических реакций в водных растворах необходимо учитывать как адсорбционную, так и электрохимическую составляющие процесса.

Каталитическое разложение органических соединений в азотнокислых средах протекает в основном как окислительно-восстановительное взаимодействие органических молекул, адсорбированных на поверхности катализатора, с окисляющими частицами, образующимися в азотнокислом растворе в результате гомогенных равновесных реакций (NO_2^+) либо генерируемых на поверхности катализатора (HNO_2) в результате гетерогенно-каталитического окислительно-восстановительного цикла с участием азотной кислоты и восстановителя. Во втором случае реакция, начинаясь как гетерогенный процесс, при определенных условиях может распространяться на весь объем раствора благодаря автокаталитическому генерированию азотистой кислоты (каталитическая денитрация с муравьиной кислотой). При этом платиновый катализатор выступает не в качестве ускорителя

процесса, а является лишь его инициатором, обеспечивая «запуск» реакции между HCO_2H и HNO_3 . Молекулярные неорганические азотсодержащие соединения (гидразин, азотистоводородная кислота) в кислых растворах, не содержащих нитрат-ионы, разлагаются в присутствии платиновых катализаторов по адсорбционно-диссоциативному механизму, заключающемуся в разрыве связи $\text{N}-\text{N}$ в результате акта хемосорбции. С учетом степеней окисления азота в исходных соединениях и продуктах реакции суммарный процесс может быть определен как гетерогенно-каталитическое диспропорционирование. В азотнокислых средах вклад этого процесса в разложение азотсодержащих соединений уменьшается с ростом $[\text{HNO}_3]$. Основными процессами, определяющими протекание реакций разложения в этих условиях, становятся каталитический окислительно-восстановительный цикл с участием поверхностных атомов платины и прямое гетерогенно-каталитическое окисление адсорбированных молекул катионами нитроила.

Одним из открытых вопросов гетерогенного катализа в водных средах остается поведение самих катализаторов в рассматриваемых реакционных системах. Действительно, в опубликованных материалах рассмотрены в основном химические превращения, происходящие с компонентами водной среды. В то же время, как было показано на примере реакций разложения гидразина и каталитической денитрации, в окислительно-восстановительные процессы, протекающие на катализаторе, вовлечены непосредственно и поверхностные атомы активного компонента катализатора — платины (поверхностный каталитический окислительно-восстановительный цикл). Поэтому для выяснения роли катализаторов в инициировании гетерогенно-каталитических окислительно-восстановительных реакций в водных средах и для более глубокого понимания механизмов их протекания требуется всестороннее исследование поверхности катализаторов, установление форм существования поверхностных атомов активного компонента и влияния химической природы среды на их изменение.

Несмотря на очевидные успехи в применении катализаторов на основе металлов платиновой группы в радиохимической практике, существуют огромные перспективы расширения использования гетерогенно-каталитических процессов в технологии ядерного топливного цикла. Это объясняется очевидными преимуществами и высокой конкурентной способностью каталитических методов по сравнению с электрохимическими и химическими методами.

Основным недостатком разработанных каталитических методов является использование дорогостоящей и дефицитной платины в качестве активного компонента катализаторов. Платина относится к материалам, подлежащим строгому учету, однако вследствие процессов естественного износа и коррозии катализаторов она неизбежно попадает во фракции радиоактивных отходов, откуда ее рекуперация невозможна вследствие особенностей радиохимической технологии. Именно этот факт зачастую ограничивает возможности крупномасштабного внедрения каталитических процессов в технологии ядерного топливного цикла. Поэтому поиск и исследование новых катализаторов для инициирования окислительно-восстановительных реакций в водных средах остается важной научной и практической задачей.

Решение перечисленных выше проблем позволит гетерогенному катализу занять достойное место в химии и технологии водных процессов ядерного топливного цикла.

Обзор подготовлен при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 03-03-32239).

Литература

1. Л.Мак-Клейн, Е.Баллвинкель, Дж.Хюггинс. В кн. *Доклады иностранных ученых на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955*. ГНТИХЛ, Москва, 1956. С. 59
2. J.J.Katz, G.T.Seaborg. *The Chemistry of the Actinide Elements*. Methuen and Co. Ltd, London, 1957
3. Пат. 3748273 США; *РЖХим.*, 11Л17П (1974)
4. M.Delange, M.Chambon, M.Patigny. *Energ. Nucl. (France)*, **13**, 94 (1971)
5. J.L.Swanson. *Report BNWL-1584. Battelle Pacific Northwest Laboratories*. Richland, Washington, 1971
6. H.M.Abdunnabi, A.V.Ananiev. In *Proceedings of the International Conference on Fast Reactors and Related Fuel Cycles. Vol. IV*. Kyoto, Japan, 1991. P. 6.9
7. А.В.Ананьев, В.П.Шилов, Т.В.Афонасьева, Н.А.Михайлова, А.И.Милованов. *Радиохимия*, **43**, 37 (2001)
8. H.M.Abdunnabi, A.V.Ananiev, N.N.Krot. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **186**, 89 (1994)
9. А.В.Ананьев, В.П.Шилов. *Радиохимия*, **46**, 348 (2004)
10. В.С.Колтунов, В.А.Никольский, Ю.П.Агурьев. *Кинетика и катализ*, **3**, 877 (1962)
11. G.Cogliati, R.Lanz, C.Lepisky Comit. *Nazl. Energia Nucl., RT/CH1*, **32**, 11 (1963); *Chem. Abstr.*, **60**, 12720c (1964)
12. S.Zanelli. *Ingegneria Nucl.*, **8**, 23 (1967); *РЖХим.* 14Б971 (1968)
13. Пат. 1176631 ФРГ; *РЖХим.*, 15Л13П (1966)
14. A.C.Schafer. *Reactor Fuel Proc. Technol.*, **12**, 259 (1969)
15. J.P.McBride, K.H.McCorcle, W.L.Pattison, B.C.Finney. *Nucl. Technol.*, **13**, 148 (1972)
16. В.И.Савельева, И.Д.Соколова, Б.В.Громов, М.А.Ряшенцева, Х.М.Миначев. *Труды МХТИ им. Д.И.Менделеева*, **69**, 151 (1972)
17. И.Д.Соколова, В.И.Савельева, Б.В.Громов, М.А.Ряшенцева, Х.М.Миначев. *Журн. прикл. химии*, **45**, 1938 (1972)
18. В.И.Савельева, И.Д.Соколова, Б.В.Громов, М.А.Ряшенцева. *Труды МХТИ им. Д.И.Менделеева*, **71**, 148 (1972)
19. Л.Л.Борин, А.И.Карелин. В кн. *Термодинамика окислительно-восстановительных процессов в технологии актиноидов*. Атомиздат, Москва, 1977. С. 125
20. М.В.Владимирова, Д.А.Федосеев, Л.А.Артемове. *Радиохимия*, **37**, 44 (1995)
21. H.Jianyu, R.Odoj, T.Baocheng, E.Merz. *Radiochim. Acta*, **83**, 183 (1998)
22. A.V.Ananiev, V.P.Shilov, P.Moisy, C.Madic. *Radiochim. Acta*, **91**, 499 (2003)
23. E.Abel. *Helv. Chim. Acta*, **33**, 785 (1950)
24. B.M.Mayal, G.Stedman. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 257 (1983)
25. А.Г.Рыков, Н.Б.Блохин. *Радиохимия*, **13**, 869 (1971)
26. Ю.А.Барбанель, Л.П.Муранова. *Радиохимия*, **14**, 498 (1972)
27. Y.Inoue, O.Toshiyama, N.Shinohara. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **42**, 757 (1980)
28. А.В.Гоголев, В.П.Шилов, А.М.Федосеев, А.К.Пикаев. *Радиохимия*, **32** (4), 123 (1990)
29. А.В.Юсов, А.М.Федосеев, С.Н.Delegard. *Radiochim. Acta*, **92**, 869 (2004)
30. И.Г.Тананаев, В.П.Шилов, В.И.Дзюбенко. *Радиохимия*, **31** (6), 59 (1989)
31. Э.А.Мелвин-Хьюз. В кн. *Равновесия и кинетика реакций в растворах*. Химия, Москва, 1975. С. 114
32. В.С.Колтунов, М.Ф.Тихонов. *Радиохимия*, **17**, 394 (1975)
33. А.В.Гелис, А.Ю.Гарнов, В.П.Шилов. *Радиохимия*, **40**, 110 (1998)
34. T.Nakamura, M.Takahashi, T.Fukasava, M.Utamura. *J. Nucl. Sci. Technol.*, **29**, 393 (1992)
35. *Краткий справочник физико-химических величин*. (Под ред. К.П.Мищенко, А.А.Равделя). Химия, Ленинград, 1967. С. 125
36. *Химия актиноидов. Т. 3*. (Под ред. Дж.Каца, Г.Сиборга, Л.Мореса). Мир, Москва, 1999. С. 183
37. А.В.Ананьев, Т.Н.Бухтиярова, Н.Н.Крот. *Радиохимия*, **24**, 100 (1982)

38. J.V.L.Longstaff, K.Singer. *J. Chem. Soc.*, 2604 (1954)
39. P.S.Surdhar, S.P.Mezyk, D.A.Armstrong. *J. Phys. Chem.*, **93**, 3360 (1989)
40. А.В.Ананьев, В.П.Шилов. *Радиохимия*, **43**, 41 (2001)
41. *Справочник химика. Т. 3. Химия*, Москва; Ленинград, 1964. С. 581
42. А.В.Ананьев, Н.Н.Крот. *Радиохимия*, **26**, 635 (1984)
43. А.Г.Рыков, А.А.Фролов. *Радиохимия*, **14**, 709 (1972)
44. A.V.Ananiev, V.P.Shilov, P.Moisy, C.Madic. *Radiochim. Acta*, **92**, 81 (2004)
45. Г.К.Боресков. В кн. *Гетерогенный катализ*. Наука, Москва, 1986. С. 100
46. А.И.Логвись, Н.Н.Крот. *Радиохимия*, **36**, 239 (1994)
47. А.Ю.Гарнов, А.В.Гелис, А.А.Бессонов, В.П.Шилов. *Радиохимия*, **40**, 309 (1998)
48. Р.Конник. В кн. *Актиниды*. (Под ред. Г.Сиборга, Дж.Каца). Изд-во иностр. лит-ры, Москва, 1955. С. 188
49. R.H.Rainey. *Nucl. Appl.*, **1**, 310 (1965)
50. И.Г.Тананаев, В.П.Шилов. *Радиохимия*, **31** (6), 52 (1989)
51. И.Г.Тананаев, В.И.Дзюбенко, В.П.Шилов. *Радиохимия*, **31** (6), 56 (1989)
52. Пат. 4197274 США; *РЖХим.*, 3Л4П (1981)
53. А.М.Федосеев, И.Г.Тананаев. *Радиохимия*, **37**, 28 (1995)
54. Л.П.Казанский, Е.А.Торченкова, В.И.Спицын. *Успехи химии*, **43**, 1137 (1974)
55. И.Г.Тананаев, В.П.Шилов, В.А.Матюха, В.И.Дзюбенко, Н.Н.Крот. *Радиохимия*, **36**, 329 (1994)
56. А.М.Федосеев, И.Г.Тананаев. *Радиохимия*, **36**, 422 (1994)
57. L.Cecille, M.Lecomte. In *Radioactive Waste Management Series. Denitration of Radioactive Liquid Waste*. (Eds L.Cecille, S.Halaszovich). Graham and Trotman Ltd, London, 1986. P. 132
58. A.V.Ananiev, J.-C.Broudic, P.Brossard, N.N.Krot. *Radiochim. Acta*, **78**, 145 (1997)
59. А.В.Ананьев, В.П.Шилов. *Радиохимия*, **46**, 222 (2004)
60. А.В.Ананьев, Е.А.Солдатов, В.Ф.Перетрухин. *Докл. АН СССР*, **241**, 602 (1978)
61. И.Г.Тананаев, В.П.Шилов, Н.Н.Крот. *Радиохимия*, **28**, 92 (1986)
62. А.В.Ананьев, В.П.Шилов. *Радиохимия*, **34** (4), 21 (1992)
63. J.L.Jenkins, N.J.Keen, A.G.Wain. In *Extractive and Physical Metallurgy of Plutonium and its Alloys*. Interscience, New York, 1960. P. 25
64. К.М.Хармон. In *Reactor Handbook. Vol. 11*. (2nd Ed.). Interscience, New York, 1961. P. 455
65. В.П.Шилов, В.И.Дзюбенко, Л.Н.Астафурова, Н.Н.Крот. *Журн. прикл. химии*, **63**, 348 (1990)
66. Н.Н.Крот, В.П.Шилов, В.И.Дзюбенко, В.А.Матюха, Н.Н.Малкова. *Радиохимия*, **36**, 19 (1994)
67. Н.Н.Крот, В.П.Шилов, В.И.Дзюбенко, В.А.Матюха, В.П.Стародумов, Н.Н.Малкова. *Радиохимия*, **37**, 23 (1995)
68. Н.Н.Крот, В.П.Шилов, В.И.Дзюбенко, В.А.Матюха, В.П.Стародумов, Н.Н.Малкова. *Радиохимия*, **37**, 426 (1995)
69. E.W.Schmidt. *Hydrazine and its Derivatives*. Wiley, New York, 1982
70. A.V.Ananiev, J.C.Broudic, P.Brossard. *Appl. Catal., A*, **242**, 1 (2003)
71. N.J.Friswell, B.G.Govenlock. In *Advances in Free Radical Chemistry*. (Ed. G.H.Williams). Logos Press; Academic Press, London, 1967. No 2. P. 1
72. J.Fitzpatrick, T.A.Meyer, M.O'Neill, D.L.H.Williams. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 927 (1984)
73. J.Garraway, P.D.Wilson. *J. Less-Common Met.*, **97**, 191 (1984)
74. *Bretherick's Handbook of Reactive Chemical Hazards*. (4th Ed.). Butterworths, London, 1990. P. 1500
75. R.Dubrisay, P.Pascal. In *Nouveaux Trait  de Chemie Min rale. T. X*. (Ed. P.Pascal). Masson et Cie, Paris, 1956. P. 627
76. A.V.Ananiev, V.P.Shilov, P.Brossard. *Appl. Catal., A*, **257**, 152 (2003)
77. А.В.Ананьев, В.П.Шилов. *Вестн. Уральск. гос. политехн. ун-та — УПИ*, **17** (47), 124 (2004)
78. T.V.Healy. *J. Appl. Chem.*, **8**, 553 (1958)
79. K.Holze, H.-D.Finke, M.Kelm, W.-D.Deckwer. *Ger. Chem. Eng.*, **2**, 361 (1979)
80. M.Kelm, B.Oser, S.Drobnik, W.-D.Deckwer. *Nucl. Technol.*, **51**, 27 (1980)
81. R.F.Bradly, C.B.Goodlet. *US AEC Res. Dev. Report DP-1299*. E.I.Du Pont de Nemours and Co., 1972
82. E.G.Orebaugh. *US AEC Res. Dev. Report DP-1417*. E.I.Du Pont de Nemours and Co., 1976
83. T.Schulenberg. In *Radioactive Waste Management Series. Denitration of Radioactive Liquid Waste*. (Eds L.Cecille, S.Halaszovich). Graham and Trotman Ltd, London, 1986. P. 51
84. C.Breschet, D.Pageron, F.Drain, V.Decobert. In *Radioactive Waste Management Series. Denitration of Radioactive Liquid Waste*. (Eds L.Cecille, S.Halaszovich). Graham and Trotman Ltd, London, 1986. P. 168
85. S.Guenais-Langlois, C.Bouyer, J.-C.Broudic, B.Coq. *Appl. Catal., B*, **27**, 199 (2000)
86. A.Lasalle, C.Roizard, N.Midoux, P.Bourret, P.J.Dyens. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 777 (1992)
87. A.Ananiev, J.-C.Broudic, P.Brossard. *Appl. Catal., B*, **45**, 189 (2003)
88. A.Ananiev, J.-C.Broudic, P.Brossard. *Appl. Catal., B*, **45**, 197 (2003)
89. E.Abel, H.Schmid. *Z. Phys. Chem.*, **136**, 135 (1928)
90. R.Dubrisay, P.Pascal. In *Nouveaux Trait  de Chemie Min rale. T. X*. (Ed. P.Pascal). Masson et Cie, Paris, 1956. P. 423
91. E.A.Werner. *J. Chem. Soc. (London)*, **112**, 863 (1917)
92. B.R.Brown. *The Organic Chemistry of Aliphatic Nitrogen Compounds*. Clarendon Press, Oxford, 1994. P. 360
93. А.В.Ананьев, И.Г.Тананаев, В.П.Шилов. *Радиохимия*, **47**, 140 (2005)

HETEROGENEOUS CATALYTIC REDOX REACTIONS IN THE CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF THE NUCLEAR FUEL CYCLE

A.V.Ananiev, I.G.Tananaev, V.P.Shilov

*A.N.Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences
31, Leninsky prosp., 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)952-5308
V.I.Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences
19, Ul. Kosygina, 117975 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)938-2054*

Published data on the heterogeneous catalytic redox reactions involving uranium, neptunium, plutonium and americium ions in acidic and alkaline media and on the catalytic decomposition of a number of organic and nitrogen-containing inorganic compounds, components of liquid inorganic wastes, are generalised. The results of kinetic studies of these reactions are analysed and the possible mechanisms are considered.

Bibliography — 93 references.

Received 6th June 2005