

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НИТРАТ-ИОНА С МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТОЙ В ПРИСУТСТВИИ УРАНА

© 2025 г. Л. В. Красников*, А. А. Лумпов, Н. А. Семенова

Радиевый институт им. В.Г. Хлопина,
197021, Санкт-Петербург, 2-й Муринский пр., д. 28

*e-mail: lkrasnikov@khlopin.ru

Получена 09.12.2024, после доработки 20.01.2025, принята к публикации 25.01.2025

Исследована реакция азотной кислоты с муравьиной кислотой, в том числе в урансодержащих растворах. Получены эмпирические уравнения зависимости длительности индукционного периода (τ) от концентраций реагентов и температуры. Зависимость τ от концентрации муравьиной кислоты имеет экспоненциальный характер. Влияние содержания урана на τ в денитруемых растворах становится заметным только при температурах $<60^\circ\text{C}$. Основным фактором, влияющим на полноту денитрации, является мольное отношение [муравьиная кислота]: $[\text{NO}_3^-]$. Начиная с мольного отношения ≥ 3 , урансодержащие растворы денитруются при 90°C за час практически количественно. В результате образуется формиат уранила, который частично выпадает в осадок. Начальная стадия реакции сопровождается бурным газовыделением. При 90°C на этой стадии (около 10 с) выделяется $\sim 80\%$ объема газа, в то время как при 40°C — только $\sim 10\%$.

Ключевые слова: денитрация, муравьиная кислота, индукционный период, уран

DOI: 10.31857/S0033831125010026

ВВЕДЕНИЕ

Механизм и кинетика реакции азотной кислоты с муравьиной кислотой были изучены в работах [1–4]. Было показано, что это сложный химический процесс, имеющий автокаталитический характер с индукционным периодом. Длительность индукционного периода определяется скоростью накопления азотистой кислоты, которая зависит от концентрации муравьиной и азотной кислот, температуры и наличия солей металлов.

В работах [2, 5–9] исследована термохимическая денитрация модельных жидких РАО различного состава и показано, что наличие в растворе металлов существенно влияет на характеристики процесса. В этих работах концентрации металлов не превышали 10–20 г/л, а концентрация урана была еще ниже.

Особое внимание исследователей было направлено на установление эмпирических зависимостей длительности индукционного периода и скорости протекания реакции [2, 4, 9, 10], поскольку знание именно этих параметров позволяет осуществлять термохимическую денитрацию в безопасном режиме. Однако полученные зависимости существенно отличаются друг от друга и относятся сугубо к конкретным экспериментальным условиям.

В последнее время предложено использовать термохимическую денитрацию с муравьиной кислотой не только для переработки растворов ВАО, но и для получения порошков топливных композиций [11–15]. Условия такой денитрации существенно

отличаются от исследованных ранее. Поэтому для определения технологических параметров, а также для выбора уверенного и безопасного режима проведения процесса денитрации нами были получены и проанализированы данные по оптимальному соотношению реагентов и влиянию на длительность индукционного периода состава урансодержащих растворов, температуры и соотношения реагентов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали нитрат уранила марки ч.д.а., 85%-ную муравьиную кислоту (имп.), азотную кислоту марки х.ч. Азотнокислый раствор нитрата уранила готовили растворением навески в дистиллированной воде или растворе азотной кислоты соответствующей концентрации. Концентрация урана в растворах составляла от 60 до 800 г/л.

Денитрацию азотнокислых растворов с ураном и без него проводили в двугорлой колбе с обратным холодильником на водяной бане при температуре реакционной смеси от 40 до 90°C . К нагретому до заданной температуры азотнокислому раствору одномоментно добавляли расчетное количество муравьиной кислоты комнатной температуры или с температурой, соответствующей температуре раствора. Процесс проводили от 1 до 4 ч.

Время начала реакции (индукционный период τ) определяли как время от смешения растворов до начала газовыделения (появления первых пузырьков газа).

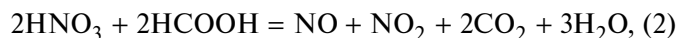
Для определения изменения концентрации нитрат-ионов, урана и муравьиной кислоты периодически отбирали аликвоту реакционной среды. Концентрацию урана в растворе определяли прямым потенциометрическим титрованием ванадатом аммония. Концентрацию нитрат-иона в растворе определяли ионоселективным электродом. Концентрацию муравьиной кислоты определяли потенциометрическим титрованием с перманганатом калия.

Образующиеся осадки отделяли фильтрованием и высушивали до постоянной массы при 100°C. Фазовый состав осадков определяли рентгенографически и весовым анализом (см. дополнительные материалы).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение взаимодействия азотной и муравьиной кислот не позволило сформировать единый взгляд на зависимость параметров реакции от начальных условий, в основном из-за различий в способах ее проведения.

В работе [16] собраны суммарные реакции взаимодействия азотной и муравьиной кислот в зависимости от их мольного соотношения и концентрации. При концентрации HNO_3 более 8 М преобладает реакция (1), для более разбавленных растворов (0.5–8 М HNO_3) — реакции (2) и (3), в случае небольшого избытка муравьиной кислоты — реакция (4), а для большого избытка — (5):



Для индукционного периода предложены несколько уравнений. Например, в работе [17] для концентраций $\text{HNO}_3 \leq 7$ моль/л и $\text{HCOOH} \leq 13$ моль/л индукционный период (τ , мин) описывается уравнением

$$1/\tau = k'e^{E_A'(RT)}[\text{HCOOH}]^3[\text{HNO}_3]. \quad (6)$$

Однако значения k' и E_A' не приводятся, что не позволяет провести оценку длительности индукционного периода.

В работе [4] для близкого к эквимольному соотношению кислот в узком диапазоне их концентраций (~2–3 моль/л) индукционный период описывается уравнением (7):

$$\tau = 4.25 \times 10^{13} \exp(1.06 \times 10^4/T) [\text{HNO}_3]^{-2.5 \pm 0.1} \times [\text{HCOOH}]^{-1.8 \pm 0.1} \left([\text{HONO}]_0^{-0.9 \pm 0.1} - [\text{HONO}]_{\text{TLV}}^{-0.9 \pm 0.1} \right), \quad (7)$$

(индукционный период τ выражен в минутах, концентрации (в квадратных скобках) — в моль/л и температура (T) в К), в котором величины начальной и пороговой концентраций азотистой кислоты определяются экспериментально.

Для индукционного периода реакции в температурном интервале 75–95°C при концентрации азотной кислоты 0.2–0.4 моль/л, муравьиной кислоты от 2 до 12 моль/л в работе [2] приводится уравнение (8):

$$1/\tau [\text{мин}] = 2.8 \times 10^{29} [\text{HCOOH}]^3 [\text{HNO}_3] \exp(-26040/T). \quad (8)$$

В то же время для другого диапазона концентраций реагентов ($[\text{HCOOH}]$ от 1.75 до 6.75 моль/л, $[\text{HNO}_3]$ от 1.1 до 11.4 моль/л) и температуры (от 20 до 50°C) [5] приводится уравнение (9):

$$1/\tau [\text{мин}] = 2.4 \times 10^{17} [\text{HCOOH}] [\text{HNO}_3] \exp(-14040.4/T). \quad (9)$$

Предлагаемые схемы и приведенные выше уравнения для индукционного периода не позволяют оценить полноту денитрации, скорость газовой выделения и индукционный период в зависимости от начальных условий.

Анализ результатов проведенных нами экспериментов показал, что практически полная денитрация достигается при мольном отношении муравьиной кислоты к азотной ≥ 3 (мольный избыток муравьиной кислоты ~7 моль) (рис. 1).

Зависимость остаточного количества азотной кислоты хорошо ($R^2 = 0.99$) описывается уравнением:

$$\ln(\text{HNO}_3)_r = -0.44 - 0.38B, \quad (10)$$

где $(\text{HNO}_3)_r$ — количество остаточной азотной кислоты в процентах от исходного, а B — мольный избыток муравьиной кислоты.

Зависимость индукционного периода от концентрации муравьиной кислоты (рис. 2) имеет экспоненциальный характер (уравнение (11), $R^2 > 0.99$) и существенно отличается от приведенных в литературе:

$$\ln \tau [\text{с}] = -0.367[\text{HCOOH}] + 6.006. \quad (11)$$

Следует отметить, что по мере увеличения мольного отношения муравьиной кислоты к азотной от 1 : 1 до 5 : 1 концентрация последней в реакционной смеси уменьшается от ~3 до ~1.7 моль/л. В то же время уравнение (8) получено для постоянного отношения кислот (2 : 1). Кроме того, можно

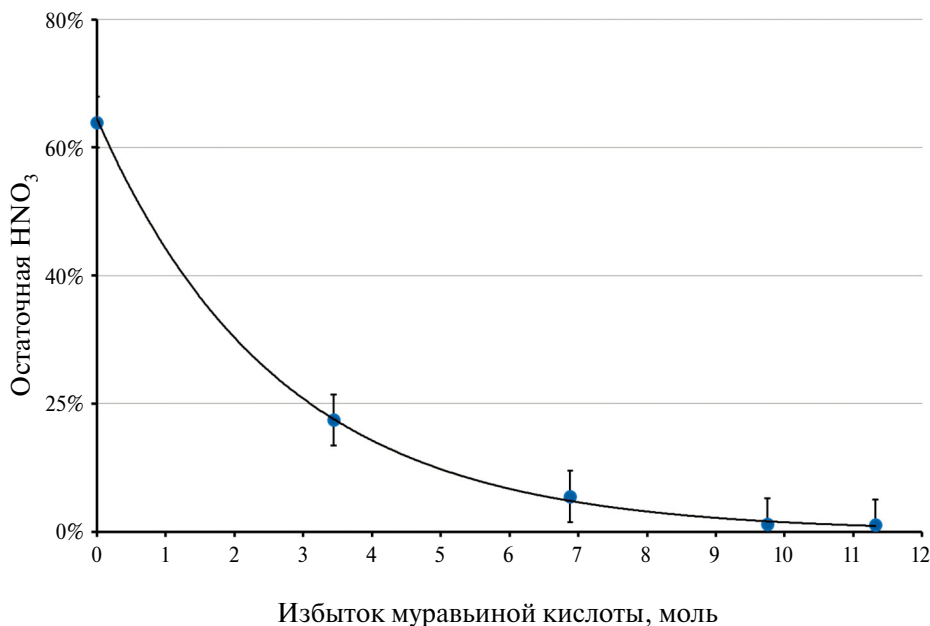


Рис. 1. Зависимость полноты денитрации от мольного избытка муравьиной кислоты. $T = 90^\circ\text{C}$, 1 ч.

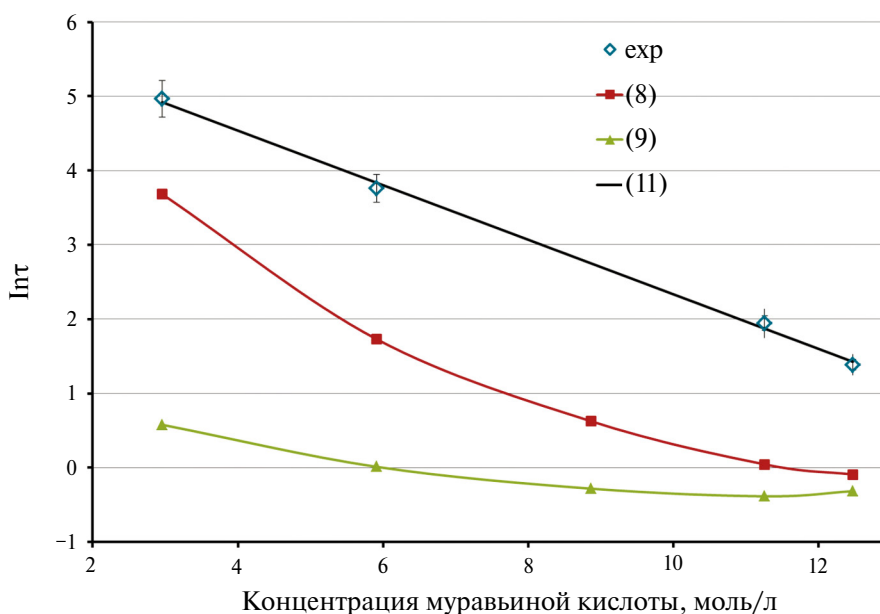


Рис. 2. Зависимость длительности индукционного периода от концентрации муравьиной кислоты. $T = 90^\circ\text{C}$, 1.7–3 моль/л HNO_3 , exp – эксперимент; (8) – расчет по уравнению (8); (9) – расчет по уравнению (9); (11) – расчет по уравнению (11).

предположить, что значительно меньшие значения τ по уравнениям (8) и (9) получены вследствие каталитического действия материала применяемых термопар¹.

Для урансодержащих растворов длительность индукционного периода в основном зависит от температуры (табл. 1) и уменьшается с увеличением

концентрации урана (рис. 3) (для растворов с концентрацией урана 800 и 400 г/л – рис. 1Д и 2Д в дополнительных материалах) и, следовательно, нитрат-иона. Влияние “свободной” (т.е. добавленной сверх стехиометрического количества) азотной кислоты на длительность индукционного периода для исследованного интервала незначительно.

Для растворов с 800, 600 и 400 г/л урана в достаточно широком диапазоне концентрации нитрат-ионов (от 3 до 7.2 моль/л) при мольном отношении

¹ В обоих случаях начало реакции определяли по резкому увеличению температуры реакционной смеси.

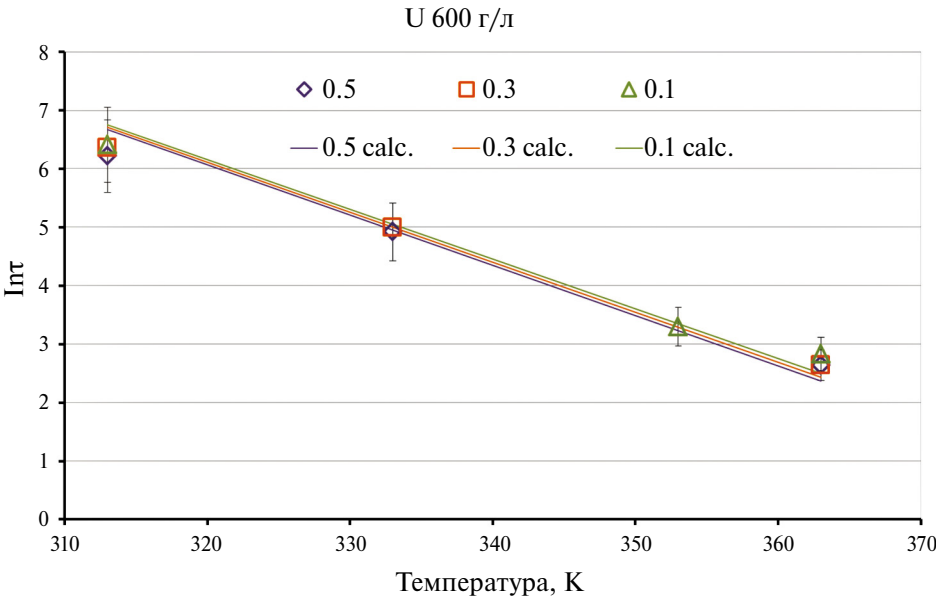


Рис. 3. Зависимость индукционного периода от температуры и количества “свободного” нитрат-иона. Концентрация урана 600 г/л.

Таблица 1. Зависимость индукционного периода от температуры раствора и концентрации урана. Мольное отношение $[NO_3^-] : [HCOOH] \approx 1 : 3^*$

Концентрация в исходном растворе			Индукционный период, с			
г/л (моль/л)	моль/л					
U	HNO ₃	ΣNO ₃ ⁻	90°C	80°C	60°C	40°C
800 (3.36)	0.5	7.2	≤4	14	76	310
	0.3	7.0	≤4	14	76	315
	0.1	6.8	≤5	20	75	339
600 (2.52)	0.5	5.5	14	23	137	501
	0.3	5.3	14	23	147	574
	0.1	5.1	17	27	190	608
400 (1.68)	0.5	3.9	16	52	233	1503
	0.3	3.7	26	51	286	1643
	0.1	3.5	30	51	307	1712

* Количество муравьиной кислоты: 2 моль на 1 моль U + 2 моль на 1 моль нитрат-иона.

$[NO_3^-] : [HCOOH] \approx 1 : 3$ длительность индукционного периода удовлетворительно (с коэффициентом корреляции $R^2 = 0.99$) описывается уравнениями (12), (13) и (14) соответственно:

$$\begin{aligned} \ln \tau = & -(0.0034[HCOOH] + 0.0494)T + \\ & + 0.8889[HCOOH] + 23.142, \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \ln \tau = & -(0.00365[HCOOH] + 0.0524)T + \\ & + 0.8400[HCOOH] + 25.860, \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \ln \tau = & -(0.0039[HCOOH] + 0.0554)T + \\ & + 0.7898[HCOOH] + 27.802, \end{aligned} \quad (14)$$

где индукционный период (τ) выражен в секундах, концентрации (в квадратных скобках) – в моль/л и температура (T) – в К.

Мы попытались вычленить влияние именно концентрации урана на τ . Анализ результатов проведенной серии экспериментов (рис. 4) показал, что индукционный период мало зависит от концентрации урана на фоне постоянной концентрации нитрат-ионов. Зависимость становится существенной лишь при низких температурах. Можно предположить,

что влияние урана на длительность индукционного периода обусловлено образованием достаточно прочных, вплоть до выпадения осадков формиата уранила, комплексов с муравьиной кислотой, которое приводит к уменьшению ее “действующей” концентрации.

Денитрация урансодержащих растворов с помощью муравьиной кислоты при 90°C протекает быстро и практически заканчивается в течение 1 ч. При большом избытке муравьиной кислоты нитрат-ион реагирует почти нацело. В основном результаты денитрации урансодержащего раствора близки к результатам денитрации азотной кислоты (рис. 5) за исключением реакции с эквимольными концентрациями реагентов.

Серия экспериментов по денитрации растворов при отношении муравьиная кислота : нитрат-ион 4 : 1 показала, что при 90°C концентрация урана (200–600 г/л) не оказывает заметного влияния на полноту и скорость денитрации: остаточная концентрация нитрат-иона через 1 ч оказалась ~0.1 моль/л и продолжала уменьшаться. Для раствора с 800 г/л урана даже после 4 ч денитрации остаточная концентрация нитрат-иона составила ~0.15 моль/л. Мольное отношение прореагировавшей муравьиной кислоты к прореагировавшему нитрату (табл. 2) растет с увеличением концентрации урана от 2 до 3.1, что не позволяет сделать выбор между предложенными в литературе реакциями (1)–(5). Такая неопределенность в стехиометрии может

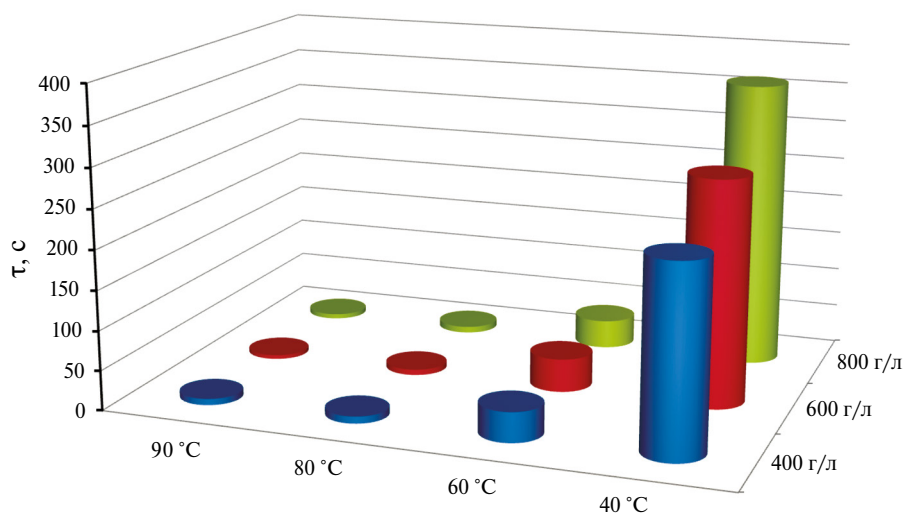


Рис. 4. Зависимость индукционного периода от концентрации урана при постоянной суммарной концентрации $[\text{NO}_3^-]$ 6.72 моль/л. Мольное отношение $[\text{NO}_3^-] : [\text{HCOOH}] = 1 : 3$.

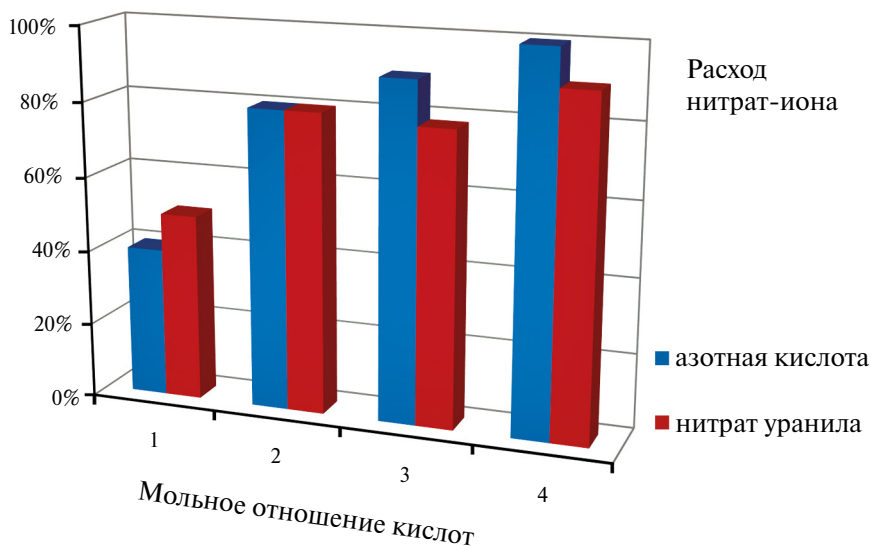
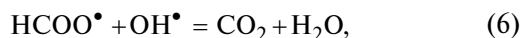


Рис. 5. Зависимость расхода нитрат-иона от соотношения $[\text{HCOOH}] : [\text{NO}_3^-]$ за 1 ч. $T = 90^\circ\text{C}$. Концентрация урана 400 г/л.

Таблица 2. Денитрация урансодержащих растворов. $T = 90^\circ\text{C}$, $[\text{HCOOH}] : [\text{NO}_3^-] = 4$

Концентрация урана, г/л (моль/л)	Исходный раствор	200	400	600	800
		(0.84)	(1.68)	(2.52)	(3.36)
	Реакционная смесь	91	181	271	361
		(0.38)	(0.76)	(1.14)	(1.52)
Количество урана в осадке, %	Через 1 ч	<1	30	60	60
	Через 4 ч	41	54	78	78
Расход муравьиной кислоты на разложение 1 моль нитрата (за первый час)		2	2.1	2.7	3.1

происходить из-за связывания муравьиной кислоты в медленно кристаллизующийся комплекс с уранилом. Возможно также, что образующиеся согласно механизму реакции, предложенному в работах [1, 6], радикалы НСОО^\bullet и ОН^\bullet взаимодействуют между собой по реакции (6):



что при большом избытке муравьиной кислоты дает заметный вклад в ее расход.

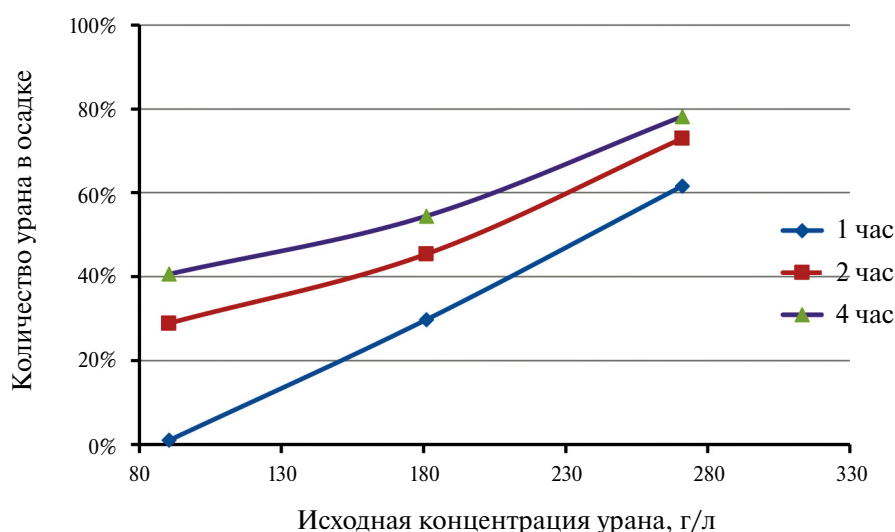
Денитрация урановых растворов сопровождается выпадением осадка формиата уранила. С увеличением исходной концентрации в осадок переходит до ~80% урана (табл. 2, рис. 6).

При оптимальном соотношении реагентов и концентрации урана в реакционной смеси до 300 г/л денитрация протекает достаточно полно, но при концентрации нитрат-иона $<(0.05-0.1)$ моль/л реакция практически останавливается и не проходит до конца даже за 4 ч при 90°C . Для более

концентрированных по урану растворов остаточное содержание нитрат-иона не снижается менее 0.15 моль/л.

Объемы и скорость выделения газов на различных стадиях реакции формиатной денитрации существенно различаются. Условно можно выделить следующие стадии: до начала реакции (в течение индукционного периода); “бурная” реакция (не наблюдается единой четкой границы раздела фаз жидкость—газ); “стационарная” реакция (умеренное газовыделение во всем объеме без пенообразования); завершение реакции (газовыделение из отдельных центров). Количество газов, выделяющихся на начальном этапе реакции (от смешения реагентов до окончания “бурной” стадии), существенно зависит от температуры реагирующей смеси (рис. 7). При 90°C на этом этапе выделяется >80% от выделяющихся за час газов, при 60°C — около 50%, а при 40°C — только около 10%.

При 40°C практически вся реакция проходит в “стационарном” режиме. При 60°C “стационарная” стадия начинается через ~40 с, на этой стадии

**Рис. 6.** Зависимость количества урана в осадке от его исходной концентрации в реакционной смеси. $T = 90^\circ\text{C}$, $[\text{HCOOH}] : [\text{NO}_3^-] = 4$.

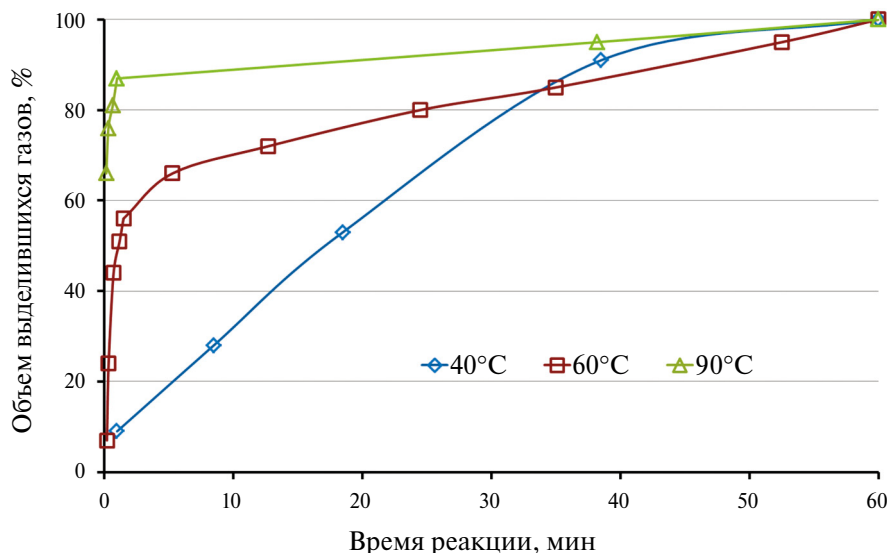


Рис. 7. Зависимость объема выделяющегося газа от температуры и длительности реакции. 0.5 моль/л HNO_3 . Концентрация урана 800 г/л, $[\text{HCOOH}] : [\text{NO}_3^-] = 4$.

выделяется ~45% газов. При 90°C на “стационарной” стадии выделяется только около 20% газов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование параметров формиатной термохимической денитрации показало, что основными факторами, влияющими на индукционный период, полноту протекания реакции и скорость газовыделения, являются температура, молярное отношение нитрат-иона к муравьиной кислоте и концентрация последней. Для практически полной денитрации при молярном соотношении муравьиная кислота : нитрат 3 : 1 и более достаточно 1 ч.

Полученные зависимости длительности индукционного периода (τ , с) реакции от концентрации муравьиной кислоты имеют экспоненциальный характер, что существенно отличается от литературных данных.

Исследование процесса формиатной термохимической денитрации растворов с содержанием урана от 200 до 800 г/л позволило получить математические выражения для расчета τ в зависимости от температуры и концентрации кислот. Зависимость τ от концентрации урана становится заметной только при температуре ниже 60°C.

Показано, что концентрация урана (200–600 г/л) не оказывает заметного влияния на полноту (остаточная концентрация нитрат-иона <0.1 моль/л) и скорость денитрации. При более высокой концентрации урана (800 г/л) даже через 4 ч концентрация нитрат-иона остается больше 0.15 моль/л. Протекание реакции сопровождается осаждением формиата уранила. С увеличением исходной концентрации

нитрата уранила и времени реакции в осадок переходит до ~80% урана.

Показано, что при 90 и 60°C по окончании индукционного периода начинается бурная стадия реакции, длящаяся при 90°C ~10 с, а при 60°C — около 40 с. На этой стадии выделяется основной объем газов (~80% при 90°C и ~45% при 60°C). При 40°C реакция протекает без бурного газовыделения в стационарном режиме.

Полученные результаты позволяют выбрать безопасные и эффективные режимы термохимической денитрации урансодержащих растворов. Это было реализовано в установке термохимической денитрации уранилнитрата опытного демонстрационного центра переработки ОЯТ ВВЭР-1000 [17] и при изготовлении таблеток керамического топлива $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ [16].

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ К СТАТЬЕ

К статье имеются следующие дополнительные материалы: описание методики анализа осадка формиата уранила, рентгенограмма осадка, графики зависимости индукционного периода от температуры при различных концентрациях урана и “свободного” нитрат-иона. <https://doi.org/10.31857/S0033831125010026>

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность А.С. Алою за проявленный интерес к работе и плодотворное обсуждение статьи.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена за счет текущего финансирования Радиевого института им. В.Г. Хлопина.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Longstaff J.V.L., Singer K. // J. Chem. Soc. 1954. P. 2610–2617.
2. Kelm M., Oser B., Drobnik S. // Denitration of Radioactive Liquid Waste / Eds L. Cecille, S. Halaszovich. Dordrecht: Springer, 1986. P. 86–96.
3. Lee E.H., Hwang D.S., Kim K.W., Kwon S.G., Yoo J.H. // J. Korean Ind. Eng. Chem. 1997. Vol. 8. N 1. P. 132–139.
4. Ando M., Fujita M., Izato Yu-ichiro, Miyake A. // Process Safety Environ. Protect. 2021. Vol. 151. P. 182.
5. Bradley R.F., Goodlett C.B. // USAEC Report DP-1299. Du Pont de Nemours and Company, 1972. P. 48.
6. Orebaugh E.G. Denitration of Savannah River Plant Waste Streams. SC (the United States): Savannah River Lab. Aiken, 1976. 26 p.
7. Kubota M., Yamaguchi I., Nakamura H. // J. Nucl. Sci. Technol. 1979. Vol. 16. P. 426–433.
8. Lee E.H., Hwang D.S., Kim K.W., Shin Y.J., Yoo J.H. // J. Korean Ind. Eng. Chem. 1995. Vol. 6. N 3. P. 406–411.
9. Hwang D.S., Lee E.H., Kim K.W., Lee K.I., Park J.H., Yoo J.H., Park S.J. // J. Industrial and Engineering Chemistry. 1999. Vol. 5. N 1. P. 45–51.
10. Holze K., Finke H.-D., Kelm M., Deckwe W.-D. // Chem. Ing. Tech. 1979. Vol. 51. N 7. P. 754–755.
11. Красников Л.В., Лумпов А.А., Мурзин А.А., Семенова Н.А. Патент RU 2494479 C1. 2012.
12. Алой А.С., Самойлов С.Е., Кольцова Т.И., Металлиди М.М., Рябков Д.В., Безносюк В.И. и др. Патент RU 2702095 C1. 2018.
13. Алой А.С., Абашкин А.Ю., Карпович Н.Ф., Кольцова Т.И., Красников Л.В., Мурзин А.А. и др. // Вopr. радиац. безопасности. 2021. № 3 (103). С. 35–46.
14. Алой А.С., Абашкин А.Ю., Исмаилов Р.В., Кольцова Т.И., Мурзин А.А., Сапрыкин В.Ф., Хоршев А.А. // Хим. технология. 2023. Т. 24. № 1. С. 26–32.
15. Алой А.С., Вергазов К.Ю., Горбачев М.В., Давыдов А.В., Исмаилов Р.В., Орлова В.А., Серебрянских Р.А. // Радиохимия. 2024. Т. 66. № 6. С. 528–537.
16. Cecille L., Kelm M. // Denitration of Radioactive Liquid Waste / Eds L. Cecille, S. Halaszovich. Dordrecht: Springer, 1986. P. 11–31.
17. Родионов С.А., Сапрыкин В.Ф., Савин Р.А., Металлиди М.М., Николаев А.Ю., Красников Л.В., Рябков Д.В. // Тез. докл. VIII Всерос. конф. по радиохимии. Железногорск, 28.09–02.10.2015 г. М.: Наука, 2015. С. 207.

Reaction of Nitrate Ion with Formic Acid in the Presence of Uranium

L. V. Krasnikov*, A. A. Lumpov, and N. A. Semenova

Khlopin Radium Institute, 2-i Murinskii pr. 28, St. Petersburg, 194021 Russia

*e-mail: lkrasnikov@khlopin.ru

Received December 9, 2024; revised January 20, 2025; accepted January 25, 2025

The reaction of nitric acid with formic acid, including uranium-containing solutions, was studied. Empirical equations for the dependence of the induction period duration (τ) on the concentrations of reagents and temperature were determined. The dependence of τ on the concentration of formic acid is exponential. The effect of uranium concentration on τ in denitrated solutions becomes noticeable only at temperatures lower than 60°C. The main factor affecting the completeness of denitration is the molar ratio [formic acid] : $[\text{NO}_3]^-$. Starting with the molar ratio of ≥ 3 , uranium-containing solutions are denitrated at 90°C in an hour almost quantitatively. The resulting uranyl formate is partially precipitated. The initial stage of the reaction is accompanied by violent gas evolution. At 90°C, ~80% of the gas volume is released at this stage (about 10 s), whereas at 40°C, only ~10%.

Keywords: denitration, formic acid, induction period, uranium