

КИНЕТИКА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ Tc(VII) ДИФОРМИЛГИДРАЗИНОМ В АЗОТНОКИСЛОМ РАСТВОРЕ В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ U(VI)

© 2025 г. К. Н. Двоеглазов^{а, б, *}, Е. Д. Филимонова^б, Л. Н. Подрезова^б, Е. Ю. Павлюкевич^б

^аАО “Прорыв”, 107140, Москва, пл. Академика Доллежале, д. 1, корп. 7, офис 307

^бВысокотехнологический институт неорганических материалов им. акад. А.А. Бочвара,
123060, Москва, ул. Рогова, д. 5а

*e-mail: dkn@pnproryv.ru

Получена 29.08.2024, после доработки 14.01.2025, принята к публикации 14.01.2025

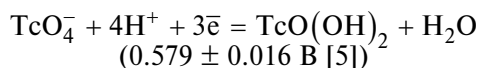
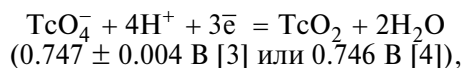
Спектрофотометрическим методом изучено восстановление Tc(VII) 1,2-диформилгидразином в азотнокислых растворах в присутствии нитрата уранила. Найдено, что восстановление Tc(VII) происходит до Tc(IV) через промежуточную форму Tc(V). Методами математической обработки оптические спектры разложены на два компонента. Кинетические кривые имеют S-образный вид. Предположено, что индукционный период связан с образованием Tc(V). Получено кинетическое уравнение образования Tc(IV) в исследованных условиях. Определено, что скорость реакции образования Tc(V) увеличивается с ростом концентрации диформилгидразина, U(VI), начальной концентрации Tc(VII), температуры, но снижается с ростом концентрации азотной кислоты. По полученным данным рассчитаны константы реакции и найдены частные порядки по компонентам.

Ключевые слова: технеций, диформилгидразин, восстановление, кинетика, азотная кислота, нитрат уранила

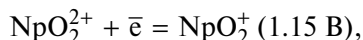
DOI: 10.31857/S0033831125010036

ВВЕДЕНИЕ

В большинстве известных методов экстракционной переработки растворов отработанного ядерного топлива для разделения и аффинажа урана и плутония используют восстановители. Одним из продуктов деления ядер урана при выработке электроэнергии на АЭС является технеций, который при растворении ОЯТ в азотной кислоте переходит в семивалентную форму в виде пертехнетат-ионов TcO_4^- . Пертехнетат-ион соэкстрагируется с U(VI) и Pu(IV) [1, 2] в трибутилфосфат и таким образом попадает на стадию восстановительной рекстракции. Электрохимический потенциал переходов:



меньше, чем у ионов плутония и нептуния [6]:



но выше, чем у пары U(IV/VI):



и гидразина ($\text{N}_2\text{H}_5^+/\text{N}_2$, ~0.3 В в 1 моль/л HNO_3 [7]).

Вследствие этого Tc(VII) теоретически может восстанавливаться органическими азотсодержащими восстановителями и, в частности, производными гидразина. Для ряда восстановителей (метилгидразин, ацетогидроксамовая кислота, карбогидразид, гидразин, 2-оксиэтилгидразин) данное предположение подтверждено экспериментально [8–13]. Технеций также проявляет каталитические свойства по отношению к восстановлению ионов Pu(IV, VI) [12–14] и Np(V) [15] и при окислении U(IV) [16]. В результате взаимодействия Tc(VII) с восстановителями образуется либо Tc(IV), либо Tc(V), которые затем окисляются нитрат-ионами обратно до Tc(VII). В результате происходит расходование восстановителя, значительно превышающее количество, необходимое для восстановления Pu(IV) и Np(VI), что приводит к нарушению технологического процесса [7, 14]. Подобное явление каталитического разрушения восстановителя подробно изучено для гидразина [18–20; 21, с. 24–26] как стабилизатора U(IV) и для некоторых других восстановителей [8, 9, 22].

В настоящее время в России проектируется модуль по переработке (МП) смешанного нитридного уран-плутониевого ОЯТ [23] в составе опытно-демонстрационного энергокомплекса (ОДЭК) на территории АО “СХК”. Для экстракционного аффинажа урана от плутония и технеция предложено использование восстановителя из класса органических производных

гидразина — 1,2-диформилгидразина (HCONHNH-НОСН,ДФГ). Взаимодействие ДФГ с пертехнетат-ионом подробно не изучено, имеются только тестовые кинетические исследования [24] в среде хлорной кислоты и исследование кинетики массопереноса технеция между водным азотнокислым раствором и раствором 30 об. % трибутилфосфата (ТБФ) в углеводородном разбавителе [25]. Результаты этих экспериментов показали перспективность данного восстановителя для реэкстракции технеция. В работе [26] показано, что в присутствии ионов TcO_4^- наблюдается каталитическое увеличение скорости восстановления Pu(IV) при помощи ДФГ.

Для разработки математической модели экстракционного равновесия и динамических расчетов движения продуктов по всей технологической цепочке гидрометаллургической переработки ОЯТ на ОДЭК необходимо знать количественные закономерности влияния концентраций компонентов и температуры на скорость реакции ионов TcO_4^- с диформилгидразином.

В настоящей работе изучена кинетика восстановления пертехнетат-ионов ДФГ в азотнокислых растворах в присутствии нитрата уранила.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изучения кинетики реакции восстановления Tc(VII) использовался спектрофотометрический метод. В связи с тем, что азотная кислота и ДФГ имеют собственное поглощение света в области спектра менее 300 нм, спектры фиксировали в диапазоне от 330 до 800 нм. В работе использовали стандартные полимерные кюветы с длиной оптического пути 1 см и объемом 3 мл. Термостатирование раствора в кювете проводили при помощи ячейки Пельтье.

Рабочий раствор готовили в кювете путем последовательного добавления аликвот запасных растворов всех компонентов: HNO_3 , H_2O , ДФГ и нитрата уранила. Затем все компоненты перемешивали и выдерживали раствор до требуемой температуры. В последнюю очередь вносили аликвоту запасного раствора Tc(VII) , перемешивали раствор, закрывали кювету крышкой и начинали запись серии спектров. В качестве раствора сравнения использовали раствор, который содержал все компоненты требуемой концентрации, кроме технеция.

В работе использовали товарную азотную кислоту марки ос.ч. Запасной раствор Tc(VII) получали растворением в 1 моль/л растворе азотной кислоты навески KTcO_4 (97 мас% основного продукта).

ДФГ синтезировали по методике [27]. Запасной раствор ДФГ готовили растворением препарата в растворе азотной кислоты и выдерживали сутки перед использованием для установления равновесия таутомерных форм. Запасной раствор ДФГ использовали не более 14 сут.

Математическая обработка экспериментальных данных

Полученные спектры с помощью программного обеспечения спектрофотометра переводили в формат Microsoft Excel для дальнейшей обработки. Спектры сглаживали по методу Савицкого–Голея для улучшения отношения сигнал/шум [28]. В соответствии с высотой подложки проводили корректировку спектров. Высоту подложки определяли на длине волны 800 нм, где наблюдалось минимальное значение оптической плотности во всех экспериментах.

При восстановлении Tc(VII) в отсутствие U(VI) полученные спектры требовали дополнительной математической обработки из-за невозможности однозначно определить максимумы светопоглощения. С помощью программы Fityk [29] было проведено разложение спектров на пикоподобные функции. В созданной модели высота функции моделировала оптическую плотность, центр — длину волны максимума поглощения. По результатам обработки спектров для построения кинетических кривых выбрана характерная Tc(IV) длина волны при максимальном светопоглощении.

При восстановлении Tc(VII) в присутствии U(VI) для разделения спектров смеси на спектральные профили отдельных компонентов использовали хемометрический алгоритм чередующихся наименьших квадратов, реализованный в программном комплексе MATLAB [30]. Алгоритм позволяет определять число значимых компонентов и идентифицировать спектральные профили. Для определения числа значимых компонентов использовали включенный в алгоритм метод разложения по сингулярным значениям [31]. Использовали следующие параметры разделения: положительные спектральные профили компонентов, материальный баланс по технецию.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Определение спектральных профилей компонентов

При добавлении ДФГ к азотнокислому раствору Tc(VII) происходит изменение спектров поглощения. На рис. 1 представлены примеры полученных спектров поглощения от момента внесения аликвоты запасного раствора KTcO_4 .

Анализ полученных спектров показывает, что образуются различные восстановленные формы технеция. Это предположено на основании различий первого вида спектров в диапазоне длин волн от 330 до 430 нм (кривая 1, рис. 1), получаемых в начальные моменты времени, и второго вида, более пологого, так как затем сглаживается пологий пик при 360 нм (кривая 2, рис. 1). В связи с этим выдвинуто предположение, что в области 330–430 нм поглощает Tc(V) , а спектры второго вида

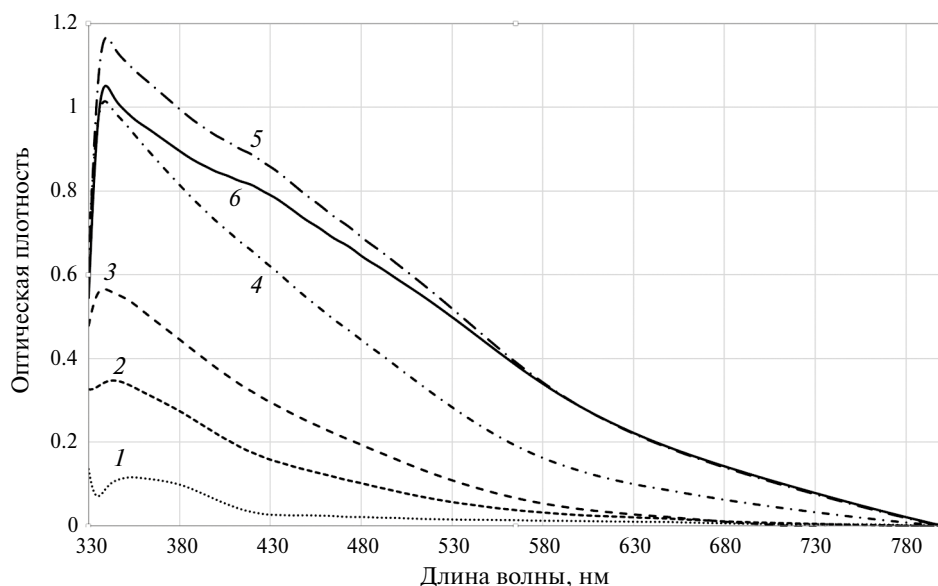


Рис. 1. Спектры поглощения через различные промежутки времени после начала опыта. $[Tc] = 45$ мг/л, $[HNO_3] = 0.5$ моль/л, $[U(VI)] = 20$ г/л, $[ДФГ] = 0.5$ моль/л, $30^\circ C$. Время с начала опыта, мин: 1 – 10, 2 – 30, 3 – 40, 4 – 60, 5 – 120, 6 – 150 мин.

соответствуют преимущественно $Tc(IV)$. Поглощение ионов $Tc(IV)$ наблюдается во всем исследованном диапазоне длин волн, скорее всего, из-за более высоких значений коэффициентов экстинкции этого компонента. Вероятно, происходит перекрытие спектра ионов $Tc(V)$.

Так как необходимо определить спектры конкретных компонентов для дальнейшего анализа, для решения этой задачи был применен метод наименьших квадратов. Для двух компонентов с наибольшим вкладом были получены спектральные профили. Они описывали экспериментально полученные

профили не менее чем на 99%. Трудность заключается в значительном перекрытии спектров. Из-за этого определение спектрального профиля второго компонента затруднено. Полученный профиль скорее просто характерный. На рис. 2 приведены примеры полученных профилей.

Компонент 2 на рис. 2 поглощает в области от 330 до 580 нм, преимущественно от 330 до 430 нм. Таким образом, применение алгоритма позволило выявить, что спектры этих двух типов относятся к поглощению различных веществ, у которых есть собственные спектральные профили. По полученным результатам

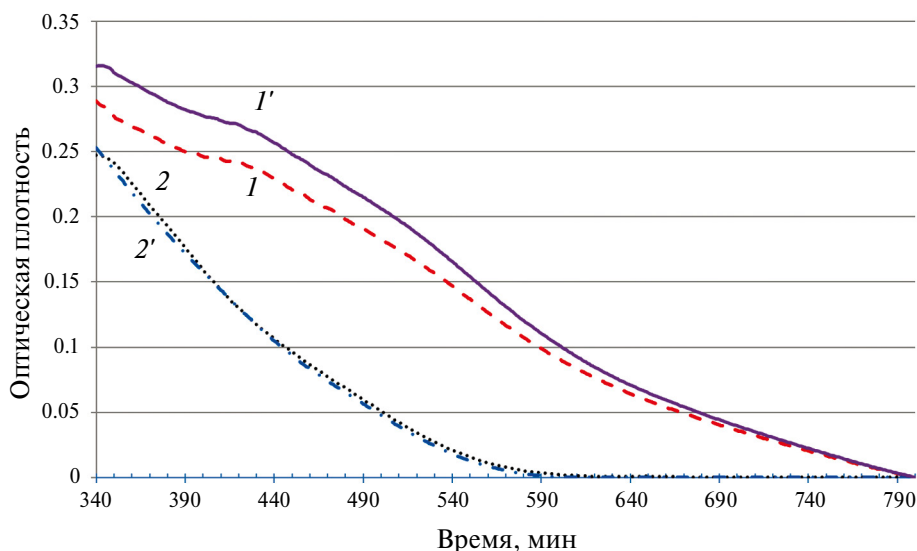


Рис. 2. Моделируемые спектральные профили технеция при $[Tc] = 30$ мг/л, $[HNO_3] = 0.5$ моль/л, $[ДФГ] = 0.5$ моль/л и $30^\circ C$. I, I' – компонент 1; $2, 2'$ – компонент 2; без штриха 5, со штрихом 20 г/л урана.

был проведен выбор длины волны, на которой наблюдается характерное поглощение Tc(IV). Выбор проводили в диапазоне от 580 до 800 нм, где поглощение второго компонента минимально. Наиболее вероятно, что компонентом 2 является Tc(V).

При добавлении в исследуемый раствор ионов уранила в ходе опыта происходит выпадение мелкодисперсных осадков черно-коричневого цвета, характерных для восстановленных форм Tc. Обнаружено, что чем выше концентрация урана(VI), тем быстрее выпадает осадок, но при этом максимальная оптическая плотность раствора находилась приблизительно в одних и тех же пределах. Наблюдалась быстрая коагуляция восстановленных форм технеция, вероятно, что с ДФГ, которые имели ограниченную растворимость в этих условиях.

В работах по восстановлению Tc(VII) с гидразином [18–20; 21, с. 53–56], а также с β -оксиэтилгидразином [12] о выпадении осадков не сообщалось. При изучении кинетики восстановления Tc(VII) при его концентрации 1.6×10^{-4} моль/л карбогидразидом появление осадков также не зафиксировано [11]. Однако при увеличении концентрации Tc выше 1.2 г/л при его концентрирующей реэкстракции совместно с Рн карбогидразидом осадки выпадали [32]. На основании этого предполагаем, что в осадок выпадают не гидролизованные формы Tc(IV), например гидроксид или гидратированный диоксид, а ограниченно растворимые комплексные соединения Tc(IV) или Tc(V). Состав этих соединений в настоящее время не определен. Образование комплексных соединений ДФГ с ионами двухвалентных металлов, которые имеют низкую растворимость в водных растворах, показано в работах [27, 33].

Введение нитрата уранила способствовало увеличению ионной силы раствора или увеличению общей концентрации нитрат-ионов, что привело к ускорению формирования осадков. Поэтому наблюдалось быстрое формирование осадка и его оседание

на поверхностях кюветы. При этом происходило изменение вида спектров (кривая 6 на рис. 1): наблюдалось снижение оптической плотности в области от 330 до 530 нм (собственное поглощение Tc(V)). В случае образования осадка в основном соединениями Tc(IV) наблюдалось бы равномерное уменьшение поглощения во всем диапазоне длин волн. Поэтому предполагаем, что в осадок выпадает именно Tc(V) и в растворе остается преимущественно Tc(IV). По закону аддитивности было сделано допущение, что Tc(V) влияет на весь спектр целиком, а на длинах волн больше 480 нм минимально. То есть этим поглощением в области длин волн более 480 нм можно пренебречь и считать, что за изменение оптической плотности отвечают только соединения Tc(IV).

Выбор длины волны для построения кинетических кривых

Для аппроксимации спектров использовали модель из 8 лоренциан с центрами при 329, 346, 369, 395, 425, 456, 484, 519 и 554 нм. Функции подбирали по максимальному схождению модельного и экспериментального спектра. Пример аппроксимации спектра полученной моделью представлен на рис. 3.

Как видно на рис. 3 (кривая 1), полученная модель адекватно описывает исходный спектр. С ее помощью для построения кинетических кривых Tc(IV) была выбрана длина волны 484 нм как баланс между минимальным влиянием Tc(V) и оптимальными значениями оптической плотности. На этой длине волны были получены значения оптической плотности и построены кинетические кривые. Литературные источники также указывают на нахождение характеристических пиков Tc(IV) в этой области [34–36].

На рис. 4 представлены кинетические кривые Tc(IV), полученные в серии опытов по изучению влияния концентрации ДФГ на восстановление Tc(VII). Кривые имеют несколько участков с различной скоростью. На первом участке в начале

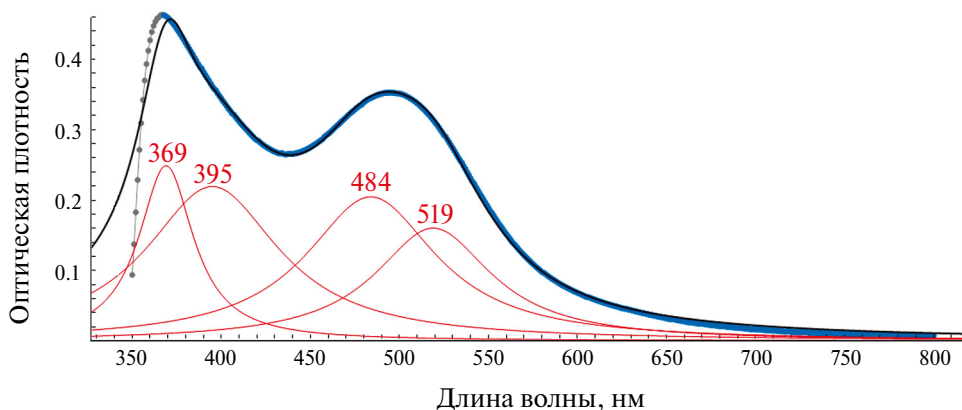


Рис. 3. Аппроксимация лоренцианами спектра, снятого через 150 мин после добавления восстановителя. $[Tc(VII)] = 30$ мг/л, $[HNO_3] = 1.0$ моль/л, $[ДФГ] = 0.1$ моль/л при температуре $40^\circ C$.

опыта происходит незначительный рост оптической плотности. Такое поведение кинетических кривых характерно для реакций с индукционным периодом накопления наблюдаемой формы соединения, в данном случае наблюдается образование Тс(IV). Следовательно, в первый момент происходит образование Тс(V), который не имеет значительного оптического поглощения на длине волны 484 нм. На втором участке на кривых наблюдается стабильный экспоненциальный рост оптической плотности. Третий участок наблюдается в конце реакции и характеризуется снижением ее скорости. Кривые 1 и 2 не имеют периода быстрого роста, восстановление протекает изначально с низкой скоростью. Видно, что с увеличением концентрации ДФГ значительно увеличивается скорость восстановления Тс(VII) и уменьшается индукционный период.

Известно [27, 33], что диацилгидразины, к которым относится ДФГ, могут депротонироваться в низконцентрированных растворах кислот и при $pH > 6$. В работе [27] показано, что при диссоциации ДФГ выделяется протон. Однако в кислой среде, в которой проводится наше исследование, диссоциация ДФГ не происходит, так как значение pK_a , приведенное в работе [27], в присутствии 0.1 моль/л KNO_3 при 303 К равно 9.1. При изучении кинетики реакций гидразиновых производных [37], в том числе формилгидразина, с ионами Pu(IV), Np(V, VI) постулировано, что данные восстановители вступают в реакцию с окислителями в виде нейтральных молекул, несмотря на то, что в кислых средах находятся в протонированной форме $RN_2H_4^+$. Для диацилгидразинов сведений о получении солей с кислотами не найдено. О их возможности присоединять протон имеются противоречивые сведения. Например,

в работе [38] указана константа основности для 1,2-диацетилгидразина $pK_1 = 10.86$. В то же время в работе [33] указано, что диацилгидразины проявляют себя только как кислоты.

В связи с процессами, происходящими при хранении ДФГ в кислом растворе, возможны изменения его восстановительных свойств. Для исследования влияния срока хранения запасного раствора на восстановительные способности ДФГ был проведен опыт, в котором использовали запасный раствор ДФГ после 3 недель хранения при комнатной температуре. Установлено, что способность ДФГ восстанавливать Тс(VII) в исследуемых условиях ухудшилась незначительно.

Для исследования влияния концентрации азотной кислоты в запасном растворе ДФГ на его восстановительные свойства были приготовлены запасные растворы ДФГ в $[HNO_3] = 0.5$ и 0.1 моль/л. Кинетические кривые, полученные в экспериментах при одинаковых условиях, но с использованием разных по составу запасных растворов ДФГ в азотной кислоте, сопоставлены на рис. 5. Видно, что состав запасного раствора значительно влияет на скорость восстановления Тс(VII) ДФГ. Через 200 мин после начала опыта оптическая плотность при 484 нм на кривой 1 больше почти в 2 раза, чем на кривой 3. При этом индукционный период одинаковый по всех трех опытах. Вероятно, в слабокислой среде в запасном растворе ДФГ преимущественно находится в молекулярной форме, которая проявляет большую реакционную способность по отношению к Тс(VII) в исследуемой системе. Для применения в технологии очистки экстракта U от Тс в настоящий момент рекомендуется готовить исходный

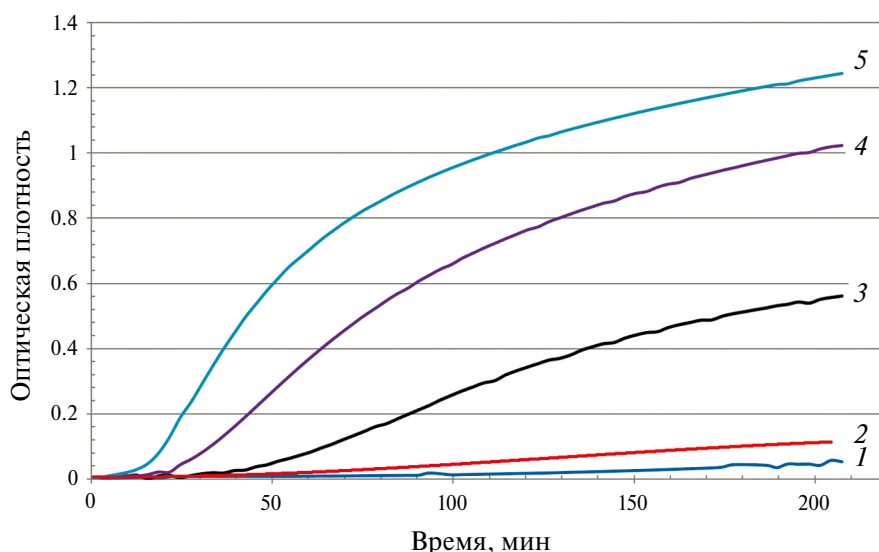


Рис. 4. Зависимость оптической плотности при длине волны 484 нм от времени при $[Tc] = 100$ мг/л, $[HNO_3] = 1.0$ моль/л, $30^\circ C$ и начальной концентрации ДФГ, моль/л: 1 — 0.1, 2 — 0.3, 3 — 0.5, 4 — 0.7, 5 — 0.9.

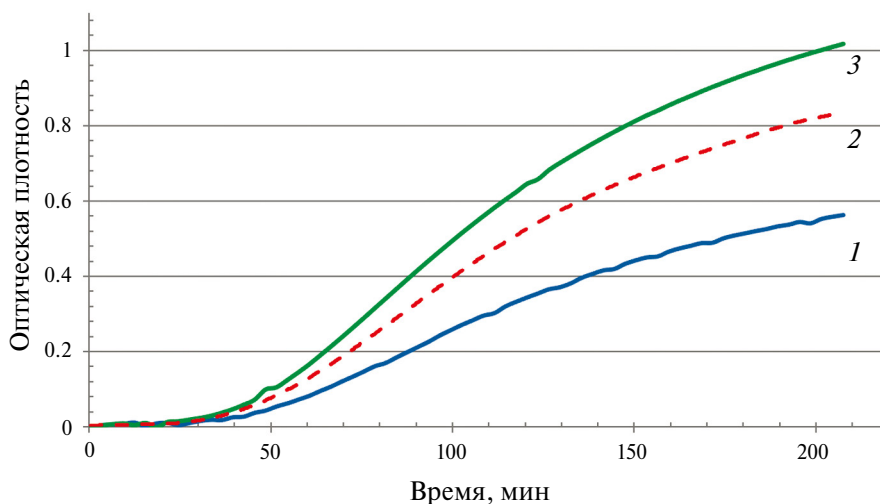


Рис. 5. Сравнение кинетических кривых при различном составе запасного раствора ДФГ, $[Tc] = 100$ мг/л, $[ДФГ] = 0.5$ моль/л, 30°C . Концентрация HNO_3 в запасном растворе ДФГ, моль/л: 1 – 0.1, 2 – 0.5, 3 – 1.0.

раствор ДФГ в растворе 0.1 моль/л азотной кислоты и хранить этот раствор не более 2 недель.

Для исследования влияния концентрации азотной кислоты на скорость восстановления использован запасной раствор состава: $[ДФГ] = 1.2$ моль/л, $[\text{HNO}_3] = 0.1$ моль/л. Кинетические кривые, полученные в этой серии, представлены на рис. 6. Наблюдается обратная зависимость скорости восстановления $Tc(VII)$ от концентрации азотной кислоты: уже при $[\text{HNO}_3] = 1.0$ моль/л скорость восстановления снижается более чем в 2 раза, а при концентрации выше 1.7 моль/л восстановление практически не происходит.

Найдено, что лучшими восстановительными свойствами среди исследованных составов запасного раствора обладает раствор с $[ДФГ] = 1.2$ моль/л,

$[\text{HNO}_3] = 0.1$ моль/л. Дальнейшие исследования восстановления в присутствии нитрата уранила были проведены с запасным раствором этого состава.

Исследование кинетических параметров восстановления $Tc(VII)$ 1,2-диформилгидразином в азотнокислых средах в присутствии $U(VI)$

Проведена серия опытов по восстановлению $Tc(VII)$ в присутствии $U(VI)$. Концентрация $Tc(VII)$ была снижена в 3 раза в связи с большей эффективностью запасного раствора с $[ДФГ] = 1.2$ моль/л, $[\text{HNO}_3] = 0.1$ моль/л и с целью получения спектров с более высокими значениями оптических плотностей.

В некоторых опытах обнаружено выпадение осадка, который представлял собой небольшие частицы коричневого цвета, распределенные как в объеме

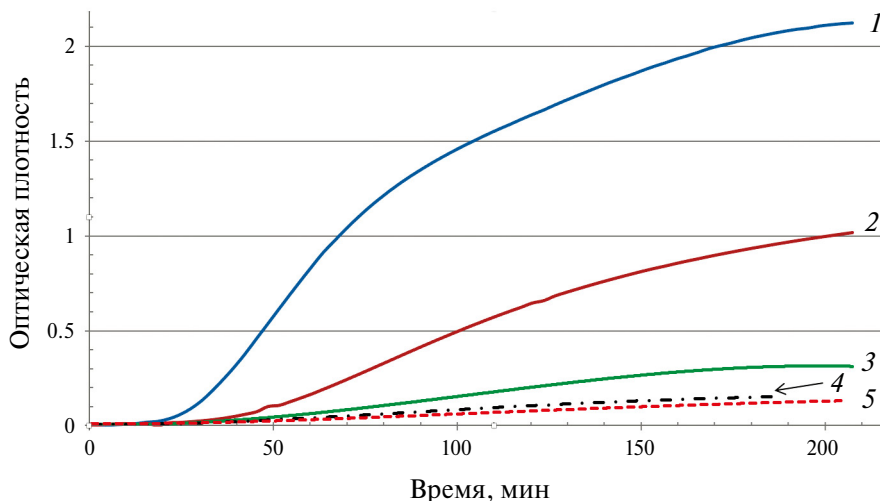


Рис. 6. Зависимость оптической плотности от времени при различной концентрации азотной кислоты. $[Tc] = 100$ мг/л, $[ДФГ] = 0.5$ моль/л, 30°C ; $[\text{HNO}_3]$, моль/л: 1 – 0.5, 2 – 1.0, 3 – 1.4, 4 – 1.7, 5 – 2.2.

раствора, так и на стенках и дне кюветы. На стенках кювет осадки образовывали тонкие пленки. Данный процесс проявлялся в виде появления сниженных значений оптической плотности по сравнению с предыдущими спектрами. Так как материальный баланс по технецию в растворе нарушался, запись спектров прекращали. Кинетические кривые опытов с различной концентрацией $U(VI)$ представлены на рис. 7.

Кинетические кривые имеют S-образный вид. Как видно на рис. 7, влияние концентрации $U(VI)$ на скорость восстановления $Tc(VII)$ достаточно велико. С увеличением концентрации нитрата уранила наблюдается небольшое уменьшение индукционного периода (рис. 7) по сравнению с опытами без нитрата уранила (рис. 6), где индукционный период в среднем был на 10 мин дольше. Также уменьшается время прохождения кривых через максимум, соответствующий началу выпадения осадка. При этом значения максимальной оптической плотности находятся на примерно одном уровне; скорее всего, присутствие нитрата уранила в растворе понижает растворимость образующихся восстановленных форм Tc .

Кинетические эксперименты по исследованию влияния концентрации технеция выполнены при его концентрации от 15 до 60 мг/л. Только в опыте при $[Tc] = 15$ мг/л не был обнаружен осадок. Индукционный период в этих экспериментах равен примерно 20 мин во всех четырех опытах, как и в среднем при разной концентрации урана (рис. 7). С увеличением концентрации технеция уменьшается третий период,

во время которого происходит выпадение технеция в осадок.

В присутствии урана сохраняются обратная зависимость скорости восстановления от концентрации азотной кислоты и S-образная форма кинетических кривых. Значительно увеличивается индукционный период. Кинетическая кривая при $[HNO_3] = 1.5$ моль/л представляет собой практически прямую линию, что указывает на почти полное отсутствие восстановления до $Tc(IV)$ в этих условиях.

Кинетику реакции при изменении концентрации ДФГ от 0.2 до 0.9 моль/л изучали при $[U] = 20$ г/л, $[Tc] = 30$ мг/л, $[HNO_3] = 0.5$ моль/л и $30^\circ C$. С уменьшением концентрации ДФГ значительно увеличивается индукционный период. Значения максимальной оптической плотности в опытах с образованием осадка находятся на одном уровне. Следует отметить, что во всех опытах, в которых наблюдался осадок, максимальное значение оптической плотности было 0.38–0.45 отн. ед.

Для получения количественной зависимости скорости восстановления $Tc(VII)$ учитывали только значения после индукционного периода и до начала выпадения осадка. Для определения констант скорости кинетические кривые преобразовывали в графическую зависимость $\ln(D_{max} - D_t)$ –время. Пример подобной обработки представлен на рис. 8. Все кривые преобразовались в прямые линии с коэффициентами регрессии от 0.988 до 0.999, что свидетельствует о первом порядке реакции относительно Tc . Следовательно, скорость восстановления $Tc(VII)$ в исследуемой системе можем описать уравнением (1):

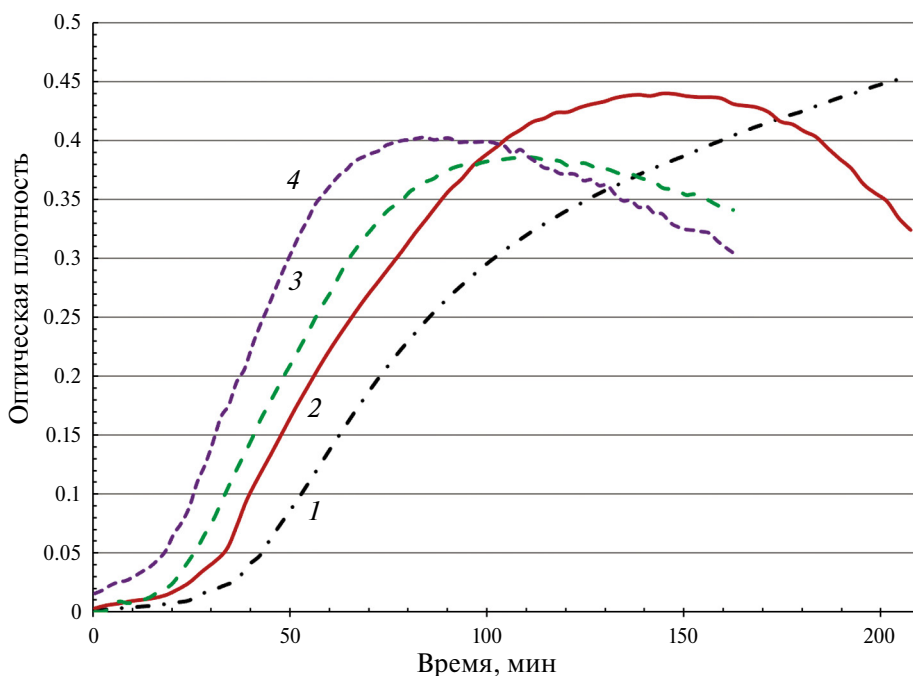


Рис. 7. Зависимость оптической плотности от времени при различной концентрации ионов UO_2^{2+} , $[Tc] = 30$ мг/л, $[HNO_3] = 0.5$ моль/л, $[ДФГ] = 0.5$ моль/л, $30^\circ C$; $[U]$, г/л: 1 – 5, 2 – 20, 3 – 40, 4 – 60.

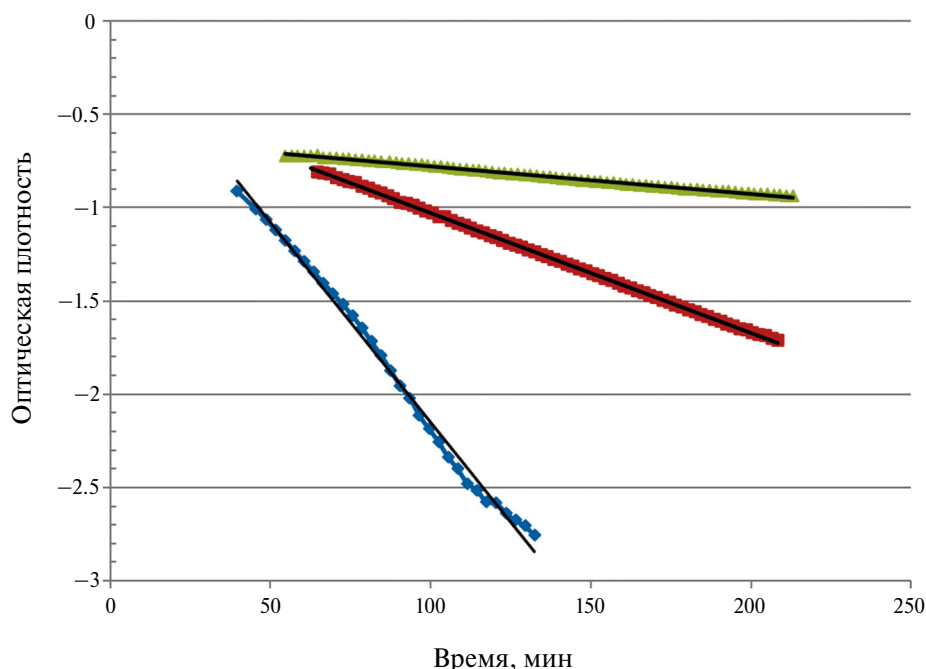


Рис. 8. Графическое преобразование кинетических кривых в полулогарифмических координатах при $[Tc] = 30$ мг/л, $[ДФГ] = 0.5$ моль/л, $[U] = 20$ г/л, температуре 30°C и $[HNO_3]$, моль/л: 1 — 0.5, 2 — 0.75, 3 — 1.0.

$$d[Tc(IV)]/dt = k_0[Tc(VII)]. \quad (1)$$

Кажущиеся константы скорости первого порядка (k_0) определяли графическим методом из тангенса наклона линейных зависимостей в координатах $\ln(D_{\max} - D_t)$ —время. Численные значения найденных констант приведены в табл. 1.

По найденным значениям k_0 была построена зависимость их изменения от концентрации соответствующего компонента в логарифмических координатах и определены частные порядки реакции. С учетом найденных значений частных порядков реакции и констант скоростей реакций k_0 рассчитаны константы скорости реакции (1) k_s по уравнению (2). Найденные значения представлены в табл. 1.

$$k_s = \frac{k_0[HNO_3]^{3.8}}{[U(VI)]^{0.3}[ДФГ]^{1.7}[Tc(VII)]^{1.5}}. \quad (2)$$

Общее уравнение скорости образования Tc(IV) при взаимодействии пертехнетат-ионов с ДФГ будет иметь вид

$$\frac{d[Tc(IV)]}{dt} = k_s \frac{[U(VI)]^{0.3}[Tc(VII)]^{1.5}[ДФГ]^{1.7}}{[HNO_3]^{3.8}}, \quad (3)$$

где $k = (2.0 \pm 0.4) \cdot 10^3$ моль^{1.3}/(л^{1.3}·мин) при температуре 30°C .

Как видно из уравнения (3), порядок реакции по технецию оказался выше 1, как это вытекает из вида кинетических кривых. Это указывает на сложную схему реакции с участием различных форм ионов технеция и, возможно,

продуктов реакции, которые в настоящей работе не определялись.

Таким образом, было определено кинетическое уравнение (3) образования Tc(IV) при восстановлении Tc(VII) 1,2-диформилгидразином в азотнокислых средах в присутствии U(VI) в исследованных условиях.

Для определения влияния температуры на скорость реакции провели серию опытов при температуре от 27 до 40°C , в ходе которых обнаружено выпадение осадка. Найдено, что увеличение температуры значительно ускоряет восстановление, уменьшает индукционный период и время выпадения осадка.

Кинетические кривые также линейаризовались в координатах $\ln(D_{\max} - D_t) = f(t)$. Представив полученные константы скорости в виде полулогарифмической зависимости от обратной температуры, мы оценили энергию активации по уравнению Аррениуса: $E_a = 72$ кДж/моль.

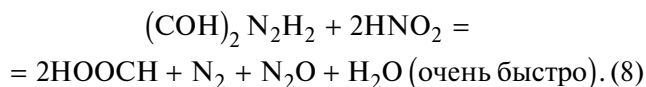
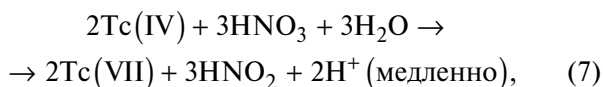
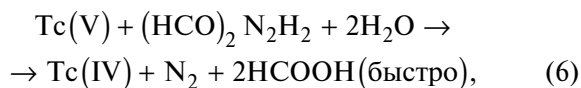
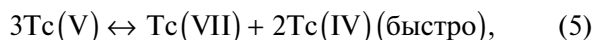
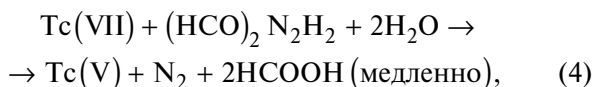
ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Найдено, что в исследованных условиях ДФГ восстанавливает Tc(VII) до Tc(IV), соединение которого либо с ДФГ, либо с продуктом его разложения является ограничено растворимым в азотнокислой среде. На основании спектральных данных предположено, что восстановление протекает ступенчато через образование Tc(V), который далее либо восстанавливается до Tc(IV), либо диспропорционирует:

Таблица 1. Условия проведения экспериментов и рассчитанные значения констант скорости

| Номер опыта | [HNO ₃], моль/л | [Tc]×10 ³ , моль/л | [ДФГ], моль/л | [U]×10 ³ , моль/л | T, °C | k ₀ , мин ⁻¹ | k _s ×10 ⁻³ ,* л ^{6.8} /(моль ^{6.8} ·мин) |
|-------------|-----------------------------|-------------------------------|---------------|------------------------------|-------|------------------------------------|--|
| 1 | 0.5 | 0.303 | 0.5 | 21.0 | 30 | 0.0146 | 2.06 |
| 2 | 0.5 | 0.303 | 0.5 | 84.0 | 30 | 0.02 | 1.86 |
| 3 | 0.5 | 0.303 | 0.5 | 168.0 | 30 | 0.0242 | 1.83 |
| 4 | 0.5 | 0.303 | 0.5 | 252.1 | 30 | 0.034 | 2.27 |
| 5 | 0.5 | 0.606 | 0.5 | 84.0 | 30 | 0.0758 | 2.49 |
| 6 | 0.5 | 0.454 | 0.5 | 84.0 | 30 | 0.0378 | 1.92 |
| 7 | 0.5 | 0.151 | 0.5 | 84.0 | 30 | 0.0089 | 2.35 |
| 8 | 1.0 | 0.303 | 0.5 | 84.0 | 30 | 0.00148 | 1.92 |
| 9 | 0.75 | 0.303 | 0.5 | 84.0 | 30 | 0.00636 | 2.76 |
| 10 | 0.3 | 0.303 | 0.7 | 84.0 | 30 | 0.0386 | 2.09 |
| 11 | 0.5 | 0.303 | 0.3 | 84.0 | 30 | 0.005 | 2.15 |
| 12 | 0.5 | 0.303 | 0.2 | 84.0 | 30 | 0.0108 | 1.41 |
| 13 | 0.5 | 0.303 | 0.9 | 84.0 | 30 | 0.0365 | 1.25 |
| Среднее | | | | | | | (2.0 ± 0.4) |
| 14 | 0.5 | 0.303 | 0.5 | 84.0 | 27 | 0.017 | 1.58 |
| 15 | 0.5 | 0.303 | 0.5 | 84.0 | 35 | 0.0395 | 3.67 |
| 16 | 0.5 | 0.303 | 0.5 | 84.0 | 40 | 0.0526 | 4.89 |

$$* k_s = \frac{k_0 [\text{HNO}_3]^{3.8}}{[\text{U(VI)}]^{0.3} [\text{ДФГ}]^{1.7} [\text{Tc(VII)}]^{1.5}}.$$



Возможность образования карбоновой кислоты и азота при окислении диацетилгидразинов ионами металлов показана в монографии [33, с. 99].

Одной из причин временной стабилизации Tc(V) можно быть образование комплексного соединения этой формы технеция с ДФГ, так как он обладает такими свойствами по отношению к ионам различных металлов [27, 33]. В литературном обзоре диссертационной работы Обручниковой Я.А. [21, с. 19–20] приводятся сведения о способности Tc(V) в виде

иона TcO³⁺ стабилизироваться в случае комплексообразования с органическими с лигандами, содержащими атомы азота, кислорода и серы. В настоящее время проводятся работы по изучению состава образующейся в ходе взаимодействия Tc(VII) с ДФГ твердой фазы. О результатах будет доложено в отдельном сообщении.

В исследованных условиях увеличение концентрации восстановителя и температуры ускоряет восстановление пертехнетат-ионов диформилгидразином в азотнокислых средах. При сравнении найденных зависимостей с гидразином и его производными можно сделать следующие выводы.

При сравнении с карбогидразидом [11], оксиэтилгидразином [12] и гидразином [18–20] общими закономерностями являются ступенчатое восстановление Tc(VII) и влияние концентрации этих восстановителей на скорость наблюдаемой реакции. Отличие заключается в противоположном влиянии кислоты, а именно: при увеличении ее концентрации скорость восстановления увеличивается, а в нашем исследовании — уменьшается. Это отличие можно объяснить тем, что указанные восстановители участвуют в реакции восстановления в виде протонированных ионов, а по нашим наблюдениям у ДФГ кинетически более активной формой является молекулярная, т.е. нейтральная.

В работе [8] приведены сведения о кинетике реакции между монометилгидразином (ММГ) и ионами Tc(VII) в азотной кислоте. С учетом индукционного периода скорость восстановления описывается уравнением:

$$-d[Tc(VII)]/dt = k_{Tc-U,f} [Tc(VII)] [UO_2^{2+}] [ММГ]^{0.5} [HNO_3]^{-0.3} \quad (9)$$

где $k_{Tc-U,f} = 0.042 \pm 0.003$ (моль/л)^{-1.2} мин⁻¹ при 25°C. При сравнении с уравнением (3) видно, что тенденции влияния концентраций всех компонентов на наблюдаемую скорость восстановления схожие.

В связи с сильным влиянием концентрации азотной кислоты на скорость восстановления Tc(VII) ДФГ для эффективной очистки экстракта урана от Tc следует ограничить содержание $[HNO_3] < 0.5$ моль/л в реэкстрагирующем растворе с учетом того, что концентрация азотной кислоты будет неизбежно повышаться в очистном водном растворе из-за ее реэкстракции из экстракта урана.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа была выполнена по государственному контракту с Госкорпорацией “Росатом” в рамках проектного направления “Прорыв”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- George K., Masters A.J., Livens F.R., Sarsfield M.J., Taylor R.J., Sharrod C.A. // *Hydrometallurgy*. 2002. Vol. 211. Article 105892.
- Puzikov E.A., Zilberman B.Ya., Blazheva I.V., Vakhrushin A.Yu., Goletskii N.D., Kudinov A.S. et al. // *Radiochemistry*. 2016. Vol. 58. N 4. P. 374–380.
- Meyer R.E., Arnold W.D. // *Radiochim. Acta*. 1991. Vol. 55. P. 19–22.
- Kuznetsov V.V., Chotkowski M., Poineau F., Volkov M.A., German K., Filatova E.A. // *J. Electroanal. Chem.* 2021. Vol. 893. Article 115284.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115284>
- Rard J.A. *Chemical Thermodynamics*. Vol. 3: *Chemical Thermodynamics of Technetium*. France: OECD Nuclear Energy Agency, Data Bank, Issy-les-Moulineaux, 1999. 544 p. Цит. по: Обручникова Я.А. Дис. ... к.х.н. М.: ИФХЭ РАН, 2013. С. 19–20.
- Латимер В.М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М.: Изд-во иностр. лит., 1964. 398 с.
- Колтунов В.С., Марченко В.И., Никифоров А.С., Сметлов В.С., Шмидт В.С., Гомонова Т.В. и др. // *Атом. энергия*. 1986. Т. 60. № 1. С. 35–41.
- Zuo C., Yan T., Wang H., Liu F., Liu J., Zhongwei Y. et al. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2019. Vol. 322. P. 2105–2108.
<https://doi.org/10.1007/s10967-019-06845-7>
- Liu, F., Wang, H., Jia, Y.-F., Wei, Y., Zhou, Y., // *Energy Procedia*. 2013. Vol. 39. P. 358–364.
- Gong C.-M.S., Lukens W.W., Poineau F., Kenneth R. // *Inorg. Chem.* 2008. Vol. 47. № 15. P. 6647–6680.
<https://doi.org/10.1021/ic8000202>
- Завалина О.А., Двоеглазов К.Н. // VIII Всерос. конф. по радиохимии “Радиохимия-2015”: Тез. докл. Железнодорожск Красноярского края, 28 сентября–2 октября 2015 г. С. 55.
- Колтунов В.С., Журавлева Г.И., Шаповалов М.П. // *Радиохимия*. 1993. Т. 35, № 6. С. 43–48.
- Мелентьев А.Б., Машкин А.Н., Тугарина О.В., Колупаев Д.Н., Зильберман Б.Я., Тананаев И.Г. // *Радиохимия*. 2011. Т. 53. № 3. С. 219–224.
- Колтунов В.С., Зайцева Л.Л., Тихонов М.Ф. // *Радиохимия*. 1980. Т. 22. № 5. С. 671–678.
- Marchenko V.I., Savilova O.A., Dvoeglazov K.N. // *Radiochemistry*. 2021. Vol. 63. N 3. P. 283–289.
- Колтунов В.С., Тейлор Р., Марченко В.И., Двоеглазов К.Н., Колтунов Г.В. // *Радиохимия*. 2007. Т. 49. № 4. С. 327–330.
- Машкин А.Н., Беляев Е.М. // Пятая Рос. конф. по радиохимии “Радиохимия-2006”: Тез. докл. Дубна, 23–27 октября 2006 г. Озерск: ПО “Маяк”, 2006. С. 198–199.
- Garraway J., Wilson P.D. // *J. Less-Common Met.* 1984. Vol. 97. P. 191–203.
- Спицын В.И., Крючков С.В., Кузина А.Ф. // *Радиохимия*. 1983. Т. 25. № 4. С. 497–502.
- Terence K.J., Thyer A.M., Wilson P.D. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1993. P. 2601–2605.
- Обручникова Я.А. Дис. ... к.х.н. М.: ИФХЭ РАН, 2013. 123 с.
- Gong C.S., Lukens W.W., Poineau F., Czerwinski K.R. // *Inorg. Chem.* 2008. Vol. 47. N 15. P. 6674–6680.
- Белая книга ядерной энергетики. Замкнутый ЯТЦ с быстрыми реакторами / Под общ. ред. Е.О. Адамова. М.: НИКИЭТ, 2020. 502 с.
- Волк В.И., Двоеглазов К.Н., Виданов В.Л., Сергеева Л.Н. // Тез. докл. XI научно-практической конф. “Дни науки-2011. Ядерно-промышленный комплекс Урала”. Озёрск: ОТИ НИЯУ МИФИ, 2011. Т. 1. С. 64–65.
- Vidanov V.L., Dvoeglazov K.N., Volk V.I. // *Nuclear Energy at a Crossroads: Int. Conf. GLOBAL’2013*. Salt Lake City, Sept. 29–Oct. 03, 2013. Paper 7482.
- Volk V., Pavlyukevich E., Dvoeglazov K., Podrezova L., Veselov S. // *Book of Abstracts. 9th Int. Conf. on the*

- Chemistry and Physics of the Actinide Elements Actinides 2013. Karlsruhe, Germany, June 21–26, 2013. Paper 1–72.
27. Bhargvagi G., Sireesha B., Sarala Devi Ch. // Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.). 2003. Vol. 115. N 1. P. 23–28.
 28. Savitzky A., Golay M.J.E. // Anal. Chem. 1964. Vol. 36. N 8. P. 1627–1639.
 29. Wojdyr M. // J. Appl. Crystallogr. 2010. Vol. 43. N 5–1. P. 1126–1128.
 30. Jaumot J., de Juan A., Tauler R. // Chemometr. Intell. Lab. Syst. 2015. Vol. 140. P. 1–12.
 31. De Lathauwer L., De Moor B., Vandewalle J. // SIAM J. Matrix Anal. Appl. 2000. Vol. 21. N 4. P. 1253–1278.
 32. Alekseenko V.N., Dvoeglazov K.N., Marchenko V.I., Alekseenko S.N., Volk V.I., Podrezova L.N. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2015. Vol. 304. N 1. P. 201–206.
<https://doi.org/10.1007/s10967-014-3882-7>
 33. Радушев А.В., Чеканова Л.Г., Гусев В.Ю. Гидразиды и 1,2-диацилгидразины: получение, свойства и применение в процессах концентрирования металлов / Отв. ред. А.А. Федоров. Екатеринбург: Инст. техн. химии УрО РАН, 2010. 139 с.
 34. Zakir M., Sekine T., Takayama T., Kudo H. // J. Nucl. Radiochem. Sci. 2005. Vol. 6. N 3. P. 243–247.
 35. Vichot L., Fattahi M., Musikas C., Grambow B. // Radiochim. Acta. 2003. Vol. 91. N 5. P. 263–272.
<https://doi.org/10.1524/ract.91.5.263.20312>
 36. Sekine T., Narushima H., Kino Y., Kudo H., Lin M., Katsumura Y. // Radiochim. Acta. 2002. Vol. 90. N 9–11. P. 611–616.
https://doi.org/10.1524/ract.2002.90.9-11_2002.611
 37. Koltunov V.S. // J. Nucl. Sci. Technol. 2002. November. Suppl. 3. P. 347–350.
 38. Греков А.П. Органическая химия гидразина. Киев: Техника, 1966. 263 с.

Kinetics of Tc(VII) Reduction with Diformylhydrazine in a Nitric Acid Solution in the Presence of U(VI) Ions

K. N. Dvoeglazov^{a, b, *}, E. D. Filimonova^b, L. N. Podrezova^b, and E. Yu. Pavlyukevich^b

^aAO Proryv, pl. Akademika Dollezhalya 1, bld. 7, office 307, Moscow, 107140 Russia

^bBochvar High-Tech Institute of Inorganic Materials, ul. Rogova 5a, Moscow, 123060 Russia

*e-mail: dkn@pnproryv.ru

Received August 29, 2024; revised January 14, 2025; accepted January 14, 2025

The Tc(VII) reduction with 1,2-diformylhydrazine in nitric acid solutions in the presence of U(VI) was studied spectrophotometrically. The reduction of Tc(VII) to Tc(IV) through the intermediate form of Tc(V) was found. The optical spectra were decomposed into two components by methods of mathematical processing. Kinetic curves have S-like appearance. It has been suggested that the induction period is associated with the Tc(V) formation. The kinetic equation of the Tc(IV) formation in the studied conditions was obtained. It was found that the rate of Tc(V) formation increases with an increase in the 1,2-diformylhydrazine, U(VI), and initial Tc(VII) concentrations and in the temperature but decreases with an increase in the nitric acid concentration. The reaction rate constants and partial orders of reaction components were found on the basis of the obtained data.

Keywords: technetium, diformylhydrazine, reduction, kinetics, nitric acid, uranyl nitrate