



ВНИИНМ
РОСАТОМ

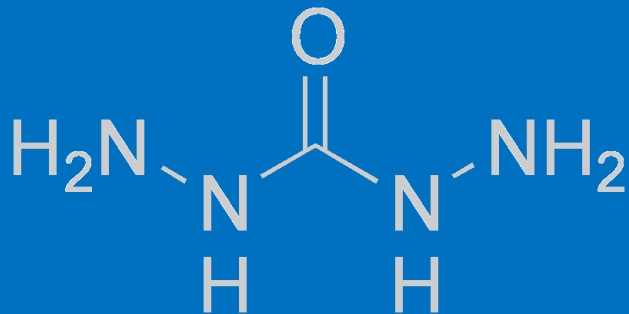
Электрохимическое разложение карбогидразида в технологии переработки ОЯТ

Архипова М.А. ¹, Двоеглазов К.Н. ¹, Теплов И.А. ¹, Неволин Ю.М. ²

¹ АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. ак. А.А. Бочвара»

² Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

Актуальность работы



Карбогидразид

Органическое соединение – производное гидразина; обладает ярко-выраженными свойствами, вследствие чего является перспективным реагентом для использования в процессах восстановительной реэкстракции актинидов

Цель и задачи работы

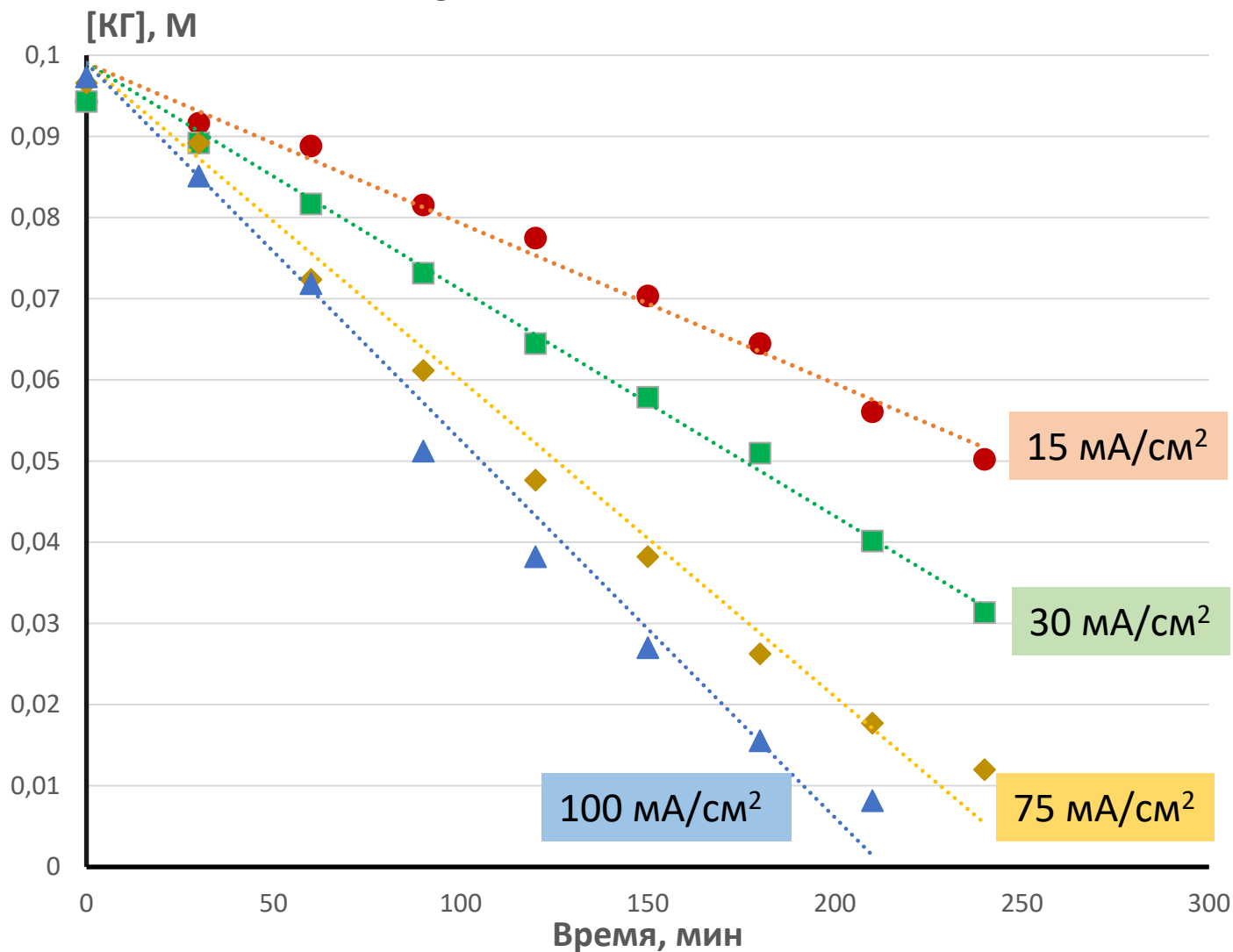
Цель работы

- Получить комплексное представление о процессах, происходящих с карбогидразидом, в различных операциях переработки отработавшего ядерного топлива

Задачи работы

- Исследовать кинетику электрохимического разложения восстановителей
- Установить продукты электрохимического разложения восстановителей

Электролиз системы «КГ – HNO₃ – H₂O»



[КГ]=0,1 М
[HNO₃]=1 М
Pt-анод,
Ti-катод

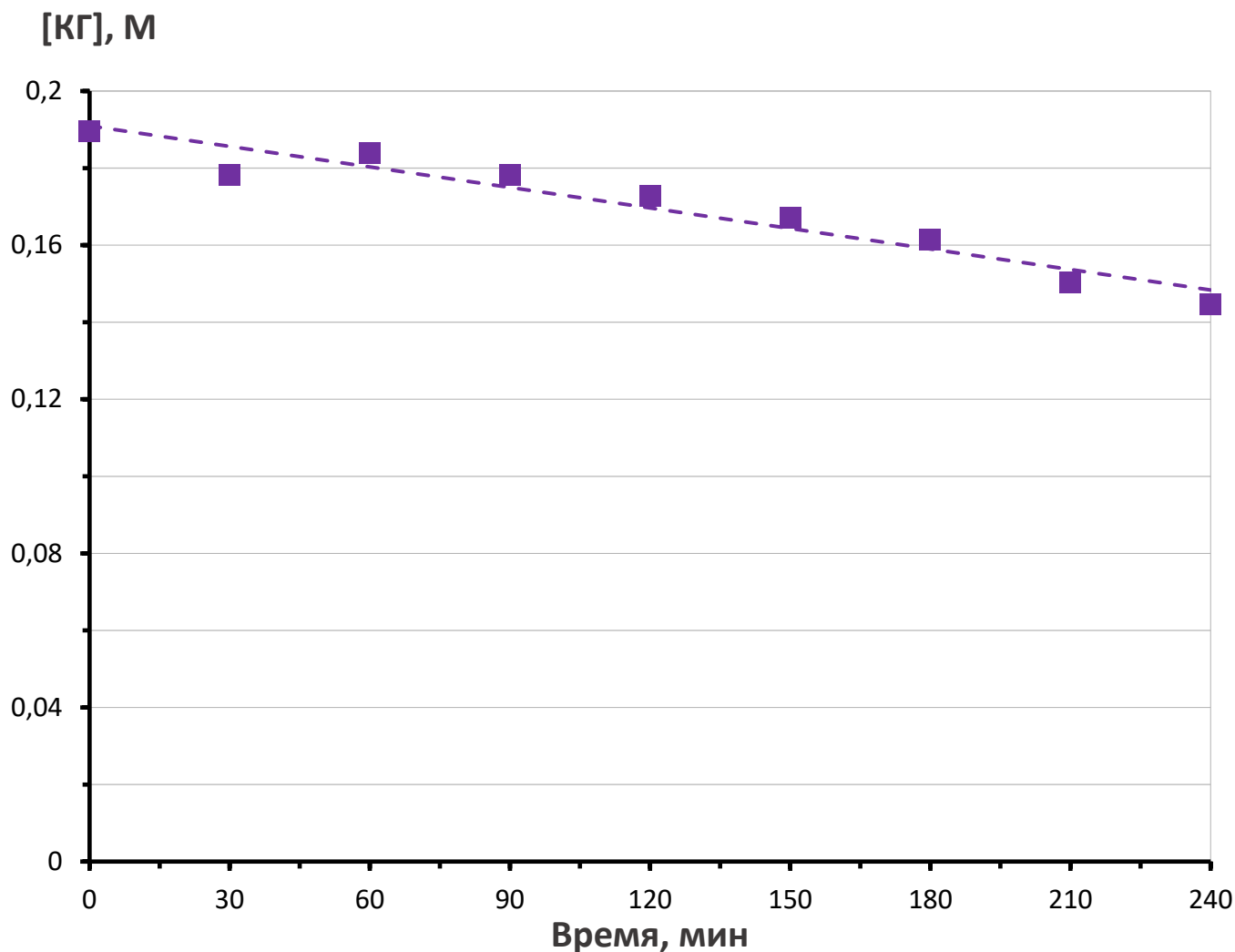
$S_a = 15 \text{ mA/cm}^2$
 $K = 1,974E-04$

$S_a = 30 \text{ mA/cm}^2$
 $K = 2,790E-04$

$S_a = 75 \text{ mA/cm}^2$
 $K = 3,901E-04$

$S_a = 100 \text{ mA/cm}^2$
 $K = 4,646E-04$

Электролиз системы «КГ – HNO₃ – H₂O – UO₂(NO₃)₂»



[КГ]=0,2 М
[HNO₃]=1 М
[U]=50 г/л
Pt-анод,
Ti-катод

$S_a = 50 \text{ mA/cm}^2$
 $K = 1,775 \text{E-}04$

В системе без U:

$S_a = 50 \text{ mA/cm}^2$
 $K = 3,179 \text{E-}04$

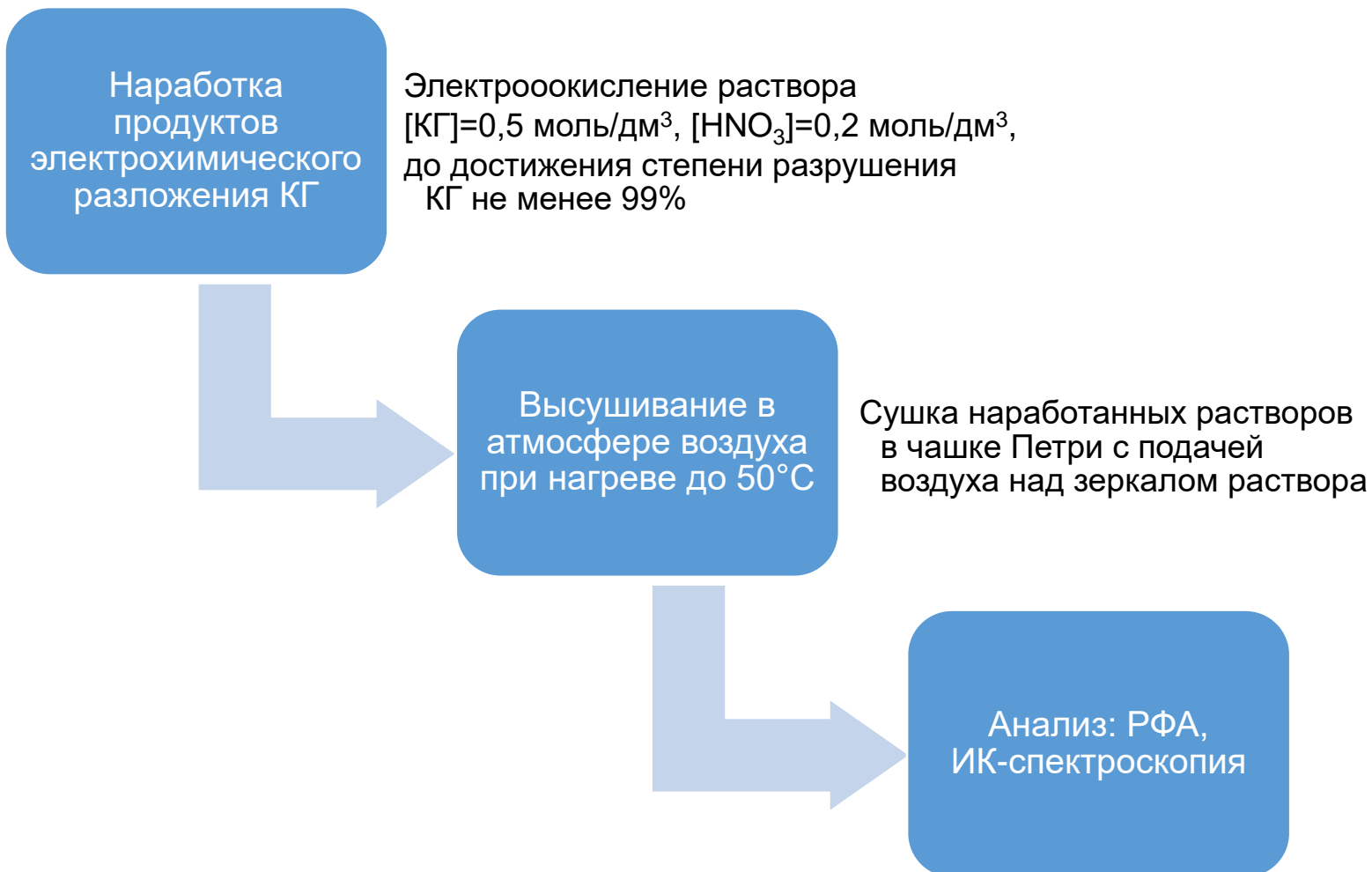
Кинетика электрохимического разложения карбогидразида

- Концентрация карбогидразида под действием электрического тока уменьшается линейно;
- Скорость электрохимического разложения карбогидразида зависит от плотности тока и практически не зависит от концентрации азотной кислоты;
- В присутствии нитрата уранила скорость окисления существенно уменьшается, так как часть электроэнергии тратится на параллельную реакцию – наработку U(IV).

Зависимость изменения концентрации карбогидразида от плотности тока
(в отсутствии U)

$$\frac{d[\text{КГ}]}{dt} = 2,82 \cdot 10^{-6} \cdot S_a + 1,67 \cdot 10^{-4}$$

Продукты разложения восстановителей



Продукты разложения КГ

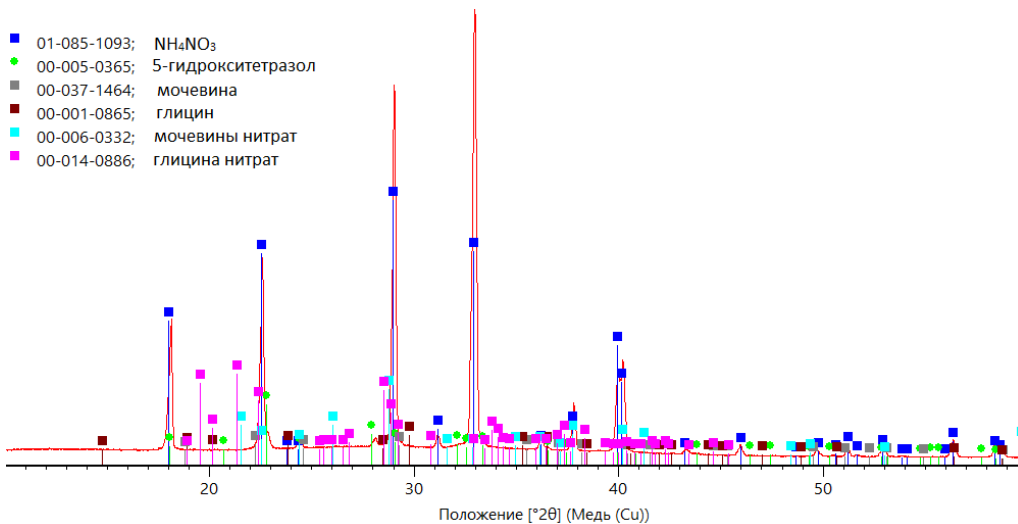


Четко заметно две фазы:

Твердая: прозрачные, немного белесые кристаллы продолговатой формы

Жидкая: паста охристого цвета

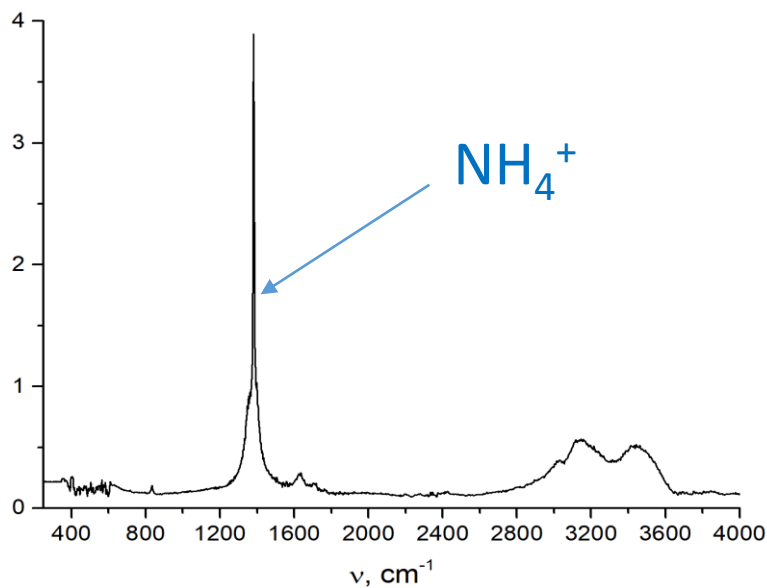
Продукты разложения КГ



Основной
продукт:
 NH_4NO_3

Не обнаружено:

- Мочевина
- Мочевины нитрат
- Глицин
- Глицина нитрат

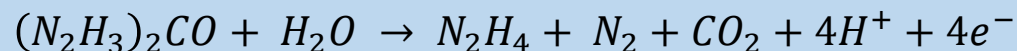


Представления о механизме электроокисления карбогидразида



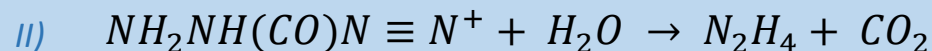
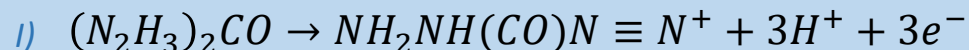
ВНИИНМ
РОСАТОМ

Рабочий электрод: стеклоуглерод
КГ, буфер Бриттона-Робинсона
Среда – ДМСО+вода (60:40)

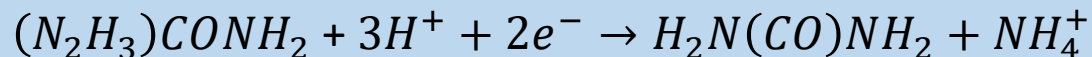
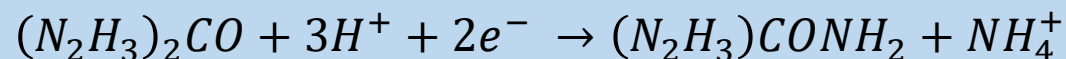


При pH=6,5

[1]



Рабочий электрод: Pt(монокристалл)
КГ 0,001 М, HClO₄ 0,1 М
Среда – вода



[2]

[1] Electrooxidation of carbo/thiocarbohydrazide and their hydrazine derivatives at a glassy carbon electrode. G.P.Mamatha, etc. // J.Chem. Sci. Vol. 119, No. 3, May 2007, pp. 267-274.

[2] The electrochemistry of nitrogen-containing compounds at platinum single crystal electrodes. Part 3. Carbohydrazide on Pt(hkl) electrodes. V Climent, etc. // J. Electroanal. Chem. 467, 1999, 20-29.

Предполагаемый механизм электролиза системы «КГ – HNO₃»



ВНИИНМ
РОСАТОМ

$HNO_3 + 2H^+ \rightarrow HNO_2 + H_2O$	
$(N_2H_3)_2CO + 6H^+ + 4e^- \rightarrow H_2N(CO)NH_2 + 2NH_4^+$	[1]
$H_2N(CO)NH_2 + HNO_2 + H^+ \rightarrow N_2 + CO_2 + NH_4^+ + H_2O$	[3]
$(N_2H_3)_2CO + H_2O \rightarrow N_2H_4 + N_2 + CO_2 + 4H^+ + 4e^-$	[2]
$N_2H_4 + HNO_2 \rightarrow HN_3 + 2H_2O$	
$(N_2H_3)_2CO + HNO_2 \rightarrow CO(N_3)_2 + H_2O$?
$NH_4^+ + NO_3^- \rightarrow NH_4NO_3$	

Возможные промежуточные продукты	Конечный продукт	Газообразные продукты
Карбамид, гидразин	Нитрат аммония	Азот, углекислый газ

Выводы

1

В процессе разложения КГ под действием постоянного электрического тока, его концентрация уменьшается линейно, как в присутствии U , так и в его отсутствии;

2

Скорость разложения карбогидразида и зависит от силы тока и наличия U в системе. Скорость разложения КГ в присутствии U снижается практически в 2 раза;

3

Основным продуктом разложения КГ в присутствии азотной кислоты является нитрат аммония.

Спасибо за внимание!

Архипова Мария Андреевна
Инженер-технолог 1 категории АО «ВНИИНМ»

E-mail: MAArkhipova@bochvar.ru

Круглый стол Отечественного Ядерного Общества
АО «МСЗ»
г. Электросталь

14-15.09.2023