

**РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

На правах рукописи

АНАНЬЕВ Алексей Владиленович

**ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-
ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ В ВОДНЫХ ПРОЦЕССАХ ЯДЕРНОГО
ТОПЛИВНОГО ЦИКЛА**

02.00.14 – Радиохимия

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук**



Москва-2005

Работа выполнена в Институте физической химии РАН.

Научный консультант: профессор, доктор химических наук
В.П. Шилов

Официальные оппоненты: профессор, доктор химических наук
А.В. Очкин
профессор, доктор химических наук
А.А. Абрамов
доктор технических наук
В.М. Гелис

Ведущая организация: **ГЕОХИ РАН им. В.И. Вернадского**

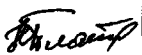
Защита состоится 09 февраля 2006 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 002.246.02 по присуждению ученой степени доктора наук в Институте физической химии РАН (119991, Москва, Ленинский пр-т, 31, конференц-зал, телефон для справок 955-46-41).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы (ИОНХ РАН, Москва, Ленинский пр-т, 31).

Автореферат разослан «28» декабря 2005 г.

**Ученый секретарь
специализированного совета**

кандидат химических наук



Н.П. Платонова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

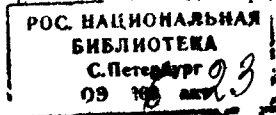
Актуальность темы. При реализации любого промышленного процесса повышенный интерес вызывает совершенствование вовлеченных в него технологий с целью увеличения производительности и удешевления производства. В последнее время всё возрастающие требования по защите окружающей среды вызывают необходимость минимизации отходов, создания безотходных технологий и перехода, в перспективе, к полностью замкнутому производственному циклу.

В химической промышленности для решения перечисленных задач часто применяют технологии, основанные на использовании каталитических процессов.

Радиохимические производства, являющиеся неотъемлемой частью ядерного топливного цикла, включают в себя приготовление ядерных топливных композиций, переработку облученного ядерного топлива (ОЯТ) 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 тепловыделяющих 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 сопряжено с медленным протеканием окислительно-восстановительных реакций, особенно при использовании несолеобразующих восстановителей. Для их ускорения используют гетерогенные катализаторы.

Окончательная переработка радиоактивных отходов, включающая в качестве заключительных стадий операции их фракционирования и иммобилизации в стеклообразных или керамических матрицах, не может быть проведена успешно без предварительного удаления из растворов 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 катализа для ускорения процессов деструкции вредных примесей — компонентов жидких радиоактивных



отходов. Несмотря на очевидные преимущества, катализ не занял до сих пор достойного места в современной радиохимической технологии. Причина этого заключается в отсутствии прочной фундаментальной научной базы гетерогенно-каталитических процессов в водных средах, в недостатке знаний о механизмах окислительно-восстановительных реакций, протекающих в растворах электролитов в присутствии твердофазных катализаторов и о поведении самих катализаторов в агрессивных азотнокислых средах, используемых в процессах переработки ОЯТ. Поскольку настоящая работа призвана ликвидировать вышеуказанные пробелы в знаниях, находящихся на границе смежных направлений радиохимии и катализа, то её тема представляется актуальной и своевременной.

Цели работы: 1) поиск, применительно к задачам радиохимической технологии, новых систем, в которых протекают каталитические редокс реакции, 2) систематическое исследование кинетических закономерностей и механизмов гетерогенно-каталитических редокс реакций в водных средах, 3) изучение поведения каталитических материалов в реакционных системах и выявлении роли активных компонентов катализаторов в инициировании редокс реакций в водных растворах и, 4) разработка, на основе полученных знаний, новых каталитических процессов.

В соответствии с этим поставлены и решены следующие конкретные задачи:

- выяснение природы и механизма гетерогенно – каталитических взаимодействий в системе $\text{HNO}_3 - \text{HCOOH}$;
- сравнительное изучение каталитической активности и выявление роли металлов платиновой группы в инициировании редокс реакций в водных средах;
- изучение влияния природы носителя и размеров кристаллитов активного металла на реакционную способность платинированных катализаторов в водных средах;
- исследование кинетики и механизмов каталитической деструкции органических и неорганических соединений – компонентов жидких радиоактивных отходов;
- исследование кинетики и механизмов гетерогенно – каталитических редокс реакций ионов актинидов в водных средах;

- разработка методов каталитического разложения компонентов жидких радиоактивных отходов и стабилизации ионов актинидов в водных растворах в заданных степенях окисления.

Научная новизна и практическая значимость. Впервые на систематической основе выполнены фундаментальные комплексные исследования гетерогенно – каталитических редокс реакций в водных средах, содержащих радионуклиды. Продемонстрированы возможности использования гетерогенных катализаторов для решения ряда актуальных задач радиохимических технологий, вовлеченных в ядерный топливный цикл. Установлен ряд новых явлений и закономерностей.

Впервые обнаружены и всесторонне изучены гетерогенно – каталитические взаимодействия в системе $\text{HNO}_3 - \text{HCOOH} - \text{Pt}$. Выявлена роль платины как катализатора, заключающаяся в способности ее поверхностных атомов окисляться азотной кислотой и восстанавливаться муравьиной кислотой, реализуя поверхностный гетерогенно – каталитический редокс цикл.

Впервые исследованы кинетика, стехиометрия и механизмы каталитической деструкции в водных средах различной природы ряда азотсодержащих органических и неорганических соединений – компонентов жидких отходов переработки ОЯТ.

Установлена связь уменьшения каталитической активности платиноидов в ряду $\text{Pt} - \text{Ir} - \text{Rh} - \text{Ru}$ с изменением равновесных потенциалов пар $\text{M}^{\text{Ox}}/\text{M}^{\text{Red}}$. Найденная корреляция определяет лидирующую роль платины как катализатора окислительно-восстановительных процессов в водных средах, протекающих по механизму гетерогенно-каталитического редокс цикла.

Впервые экспериментально обнаружено и обосновано влияние размера кристаллитов платины на носителе на реакционную способность центров катализа и энергию активации в гетерогенно - каталитических реакциях, протекающих в водных средах по механизмам диссоциативной хемосорбции и каталитического редокс цикла.

Обнаружена зависимость кажущейся энергии активации гетерогенно-каталитических редокс реакций от концентрации ионов водорода, обусловленная конкурентной адсорбцией ионов водорода, приводящей к уменьшению интегральной теплоты адсорбции реагентов на поверхности катализатора.

Впервые проведено систематическое исследование редокс реакций ионов урана, нептуния и плутония с муравьиной кислотой в различных средах в присутствии платинированных катализаторов (включая наночастицы). Показано, что муравьиная кислота является более эффективным (в кинетическом плане) восстановителем, чем гидразин. Изучены реакции каталитического восстановления урана(VI) гидразином, плутония(VII) водой и реакция каталитического окисления нептуния(IV) азотной кислотой. Установлены механизмы соответствующих гетерогенно-каталитических редокс процессов.

На основе результатов, полученных в настоящей работе, разработан и запатентован способ каталитической денитрации жидких радиоактивных отходов. Разработаны и апробированы методы каталитического разложения мочевины, нитрата аммония и азотистоводородной кислоты в жидких радиоактивных отходах. Предложены способы каталитической стабилизации ионов актинидов в заданных степенях окисления.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались на:

- Международной конференции Fast Reactors and Related Nuclear Fuel Cycle Conference. Kyoto, Japan, October 28 - November 1, 1991;
- Международной конференции 21^{èmes} Journées des actinides. Montechoro, Portugal, April 28 – May 1, 1991;
- Международной конференции 4th International Conference on Nuclear Chemistry And Radiochemistry. Saint-Malo. France. September 1996.
- Международной конференции Actinides'97, International conference. Germany, Baden-Baden. September 1997.
- Международной конференции Atalante-2000, Avignon, France, September 2000
- Третьей российской конференции Радиохимия-2000, Санкт-Петербург, Ноябрь 2000,
- Четвертой российской конференции Радиохимия-2003, Озёрск, Октябрь 2003.
- II Уральской конференции по радиохимии, Екатеринбург, Октябрь 2004

По теме диссертации опубликовано 25 статей, 19 отчетов, 1 патент и 13 тезисов докладов на отечественных и международных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора (Глава 1), методической части, четырех экспериментальных глав, заключения, выводов и списка цитируемой литературы (240 наименований). Текст работы изложен на 376 страницах, содержит 146 рисунков и 62 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава I. КАТАЛИЗ В ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ АКТИНИДОВ. (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР) содержит развернутый анализ литературных данных по каталитическим (гомогенным и гетерогенным) редокс реакциям ионов актинилов в водных средах и реакциям каталитического разложения ряда органических и неорганических соединений — компонентов жидких радиоактивных отходов. Подробно обсуждаются предложенные механизмы реакций. Обосновывается вывод о недостаточности наших знаний о фундаментальных закономерностях протекания гетерогенно-каталитических редокс процессов в водных средах и о роли каталитических материалов в их инициировании.

Методическая часть (приготовление и характеристика катализаторов). Результаты кинетических экспериментов в гетерогенном катализе и их воспроизводимость зависят от совокупности свойств используемого каталитического материала, которые определяются во многом способом его приготовления. Поэтому особое внимание в работе было уделено отработке и стандартизации методов получения катализаторов и изучению их физико-химических характеристик. В экспериментальном разделе описаны способы приготовления каталитических материалов на основе металлов платиновой группы (Pt, Rh, Ir, Ru) и методы определения удельной поверхности, пористости катализатора, а также содержания, распределения и дисперсности активного компонента, использованные при выполнении настоящей работы.

Глава II. ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ HNO_3 – HCOOH И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕНИТРАЦИЯ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ.

Основным результатом, полученным в данной части работы, является раскрытие природы и механизма гетерогенно-каталитического взаимодействия между азотной и муравьиной кислотами и разработка, на этой основе, нового эффективного

и технологически безопасного способа каталитической денитрации жидких радиоактивных отходов.

Современная водная технология переработки ОЯТ, начиная от растворения ТВЭЛ и заканчивая разделением и очисткой выделенных радиоактивных компонентов, основана на использовании азотнокислых растворов. При этом решение проблемы переработки жидких отходов невозможно без разрушения избыточной азотной кислоты и нитратов. Эта задача часто решается путем проведения химической денитрации растворов муравьиной кислотой. Сложность этой операции заключается в автокаталитическом характере взаимодействия азотной кислоты с НСООН и формальдегидом. Особенностью этой реакции является наличие индукционного периода, во время которого происходит накопление в растворе пороговой концентрации азотистой кислоты с последующим быстрым развитием процесса, который, при определенных условиях, принимает бурный, неконтролируемый характер. Это делает процесс химической денитрации потенциально опасным. В литературе описаны серьезные инциденты при проведении денитрации на пилотных и промышленных установках на заводах по переработке облученных материалов во Франции и Германии.

Нами было установлено, что в присутствии катализатора (Pt/SiO_2) реакция азотной кислоты с НСООН начинается, минуя индукционный период, и протекает с умеренной и легко контролируемой скоростью (Рис.1).

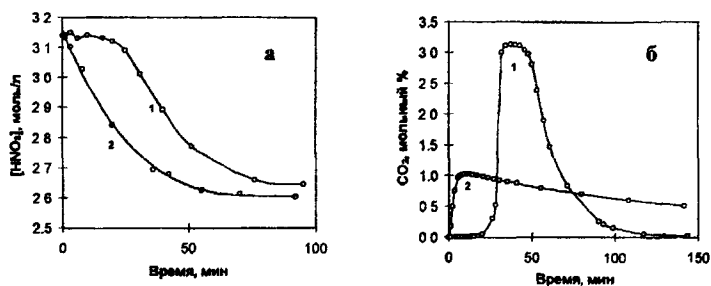


Рис 1. Кинетика разложения азотной кислоты (а) и выделения диоксида углерода (б) в ходе реакции азотной и муравьиной кислот в отсутствие (1) и в присутствии (2) 0,1 г/мл 1% Pt/SiO_2 . $[\text{HNO}_3]_0 = 3,15$ моль/л; $[\text{НСООН}]_0 = 1,0$ моль/л и $t = 70^\circ\text{C}$.

Исследования кинетики, стехиометрии и анализ промежуточных продуктов реакции HNO_3 с HCOOH в присутствии катализатора 1% Pt/SiO_2 в широком диапазоне экспериментальных условий ($[\text{HNO}_3] = 0,5 - 6,0$ моль/л; $[\text{HCOOH}] = 0,1 - 6,0$ моль/л; $t = 60 - 90^\circ\text{C}$) показали, что в растворе параллельно протекают два процесса: гетерогенно-каталитический и гомогенный автокаталитический. При низкой концентрации $\text{HNO}_3 < 1$ моль/л взаимодействие между муравьиной и азотной кислотами идет только в присутствии катализатора и протекает по гетерогенно-каталитическому пути. При более высокой концентрации азотной кислоты вклад автокаталитического процесса возрастает и при $[\text{HNO}_3] > 4$ моль/л взаимодействие протекает, в основном, согласно кинетическим закономерностям гомогенной реакции. Во всех случаях введение Pt/SiO_2 в кислый нитратно - формиатный раствор сопровождается быстрым накоплением HNO_2 в концентрации, превышающей порог инициирования гомогенного автокаталитического процесса ($\sim 10^{-2}$ моль/л).

Опытным путем было обнаружено, что контактирование Pt/SiO_2 с чистыми, не содержащими HCOOH азотнокислыми растворами приводит к резкому ускорению накопления в них азотистой кислоты (Рис. 2).

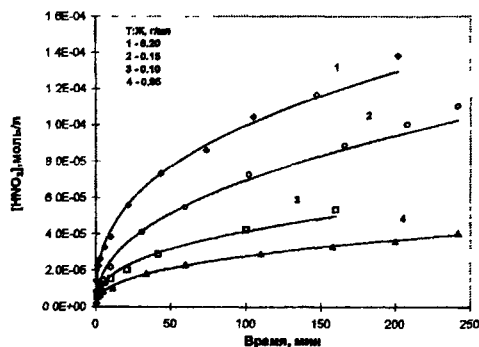


Рис.2. Кинетические кривые накопления азотистой кислоты в растворе 1,14 моль/л HNO_3 при 60°C в присутствии различных количеств катализатора 1% Pt/SiO_2 .

Скорость накопления азотистой кислоты в азотнокислых растворах в присутствии платинированных катализаторов подчиняется кинетической модели образования промежуточного соединения с последующим его равновесным распадом: $A \xrightarrow{k_1} B \xrightleftharpoons[k_3]{k_2} C$, где k_1 , k_2 и $-k_3$ константы скоростей первого порядка. Применительно к рассматриваемой системе эта модель соответствует протеканию следующих основных процессов:



Детальное исследование кинетики и стехиометрии реакции (1) выявило следующие закономерности процесса первоначального образования HNO_2 в азотнокислых растворах в присутствии платинированных катализаторов (испытано 10 образцов катализаторов Pt/SiO_2 с различной степенью дисперсности металла):

- 1) значение k_1 практически не зависит от концентрации азотной кислоты, как и положено для константы скорости первого порядка по $[\text{HNO}_3]$;
- 2) увеличение количества катализатора в растворе приводит к пропорциональному росту константы скорости;
- 3) температурная зависимость k_1 подчиняется закону Аррениуса ($E^* = 63$ кДж/моль);
- 4) образование азотистой кислоты при контакте катализатора с азотной кислотой сопровождается накоплением в растворе платины в количествах соизмеримых с $[\text{HNO}_2]$ (Рис.3);

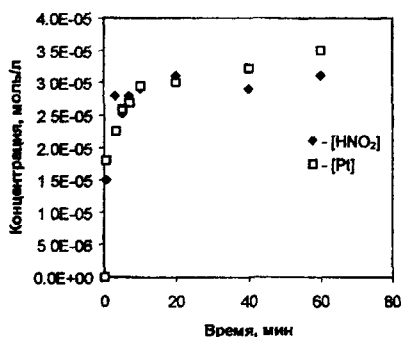


Рис.3. Накопление платины и азотистой кислоты в 5,0 моль/л HNO_3 при 70°C в присутствии 0,01г/мл 1% Pt/SiO_2 .

- 5) скорости накопления и стационарные концентрации азотистой кислоты и платины в растворе возрастают с увеличением степени дисперсности платины на носителе;
- 6) при повторном использовании катализаторов наблюдается практически полная потеря их активности. Перехода платины в раствор при этом не наблюдается;
- 7) обработка использованных катализаторов муравьиной кислотой приводит к полному восстановлению их активности. При этом ни в процессе обработки катализатора муравьиной кислотой, ни при последующем контакте катализатора с раствором HNO_3 растворения платины не происходит.

Для более полного понимания процессов протекающих на поверхности платинированных катализаторов в азотнокислых средах был проведен анализ равновесий в исследуемой системе с целью определения областей относительной устойчивости и растворимости различных твердых форм существования платины в концентрированных (1 – 8 моль/л) растворах азотной кислоты.

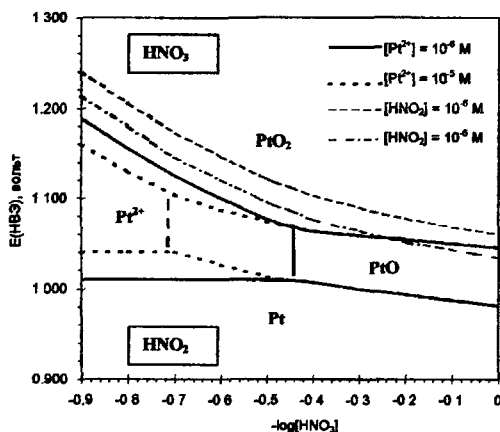


Рис.4. Зависимости равновесных потенциалов пар химических форм платины и пары $\text{HNO}_3/\text{HNO}_2$ от общей концентрации азотной кислоты при 25°C.

Интерпретация диаграмм на Рис.4 приводит к заключению, что химические формы платины $\text{Pt}(0)$, Pt^{2+} и PtO термодинамически неустойчивы в концентрированных (от 1 до 8 моль/л) растворах азотной кислоты, содержащих следовые ($< 10^{-5}$ моль/л)

количества азотистой кислоты. Имеет место их окисление до PtO_2 – единственной, среди рассмотренных, устойчивой в данной системе химической формы платины.

В связи с вышеизложенным, можно утверждать, что в азотнокислых растворах в присутствии платинового катализатора процесс первоначального образования азотистой кислоты является результатом стехиометрической окислительно-восстановительной реакции:



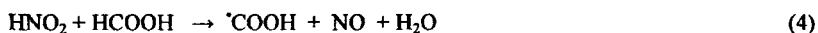
При возрастании концентрации азотистой кислоты выше 10^{-5} моль/л область существования HNO_3 перекрывает часть области существования платины в степени окисления +2 (Pt^{2+} или PtO , в зависимости от кислотности и/или концентрации ионов Pt^{2+}). При этом окисление платины останавливается на степени окисления +2 и, как следствие, имеет место частичное растворение платины в азотной кислоте. То есть, область коррозионной неустойчивости платины связана с растворимостью оксида PtO .

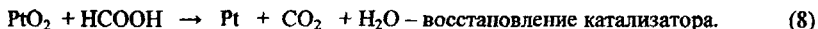
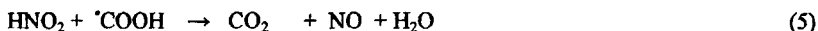
Анализ всей совокупности экспериментальных данных и результатов расчетов равновесных потенциалов платины и пары $\text{HNO}_3/\text{HNO}_2$ позволяет сделать ряд выводов о природе и закономерностях процессов, происходящих на поверхности платинированных катализаторов в кислых нитратно – формиатных средах:

- первичное образование азотистой кислоты при контакте платинированных катализаторов с азотнокислыми средами является результатом окисления поверхностных атомов платины азотной кислотой.
- частичные потери платины при контакте катализаторов с растворами азотной кислоты определяются растворимостью оксида PtO в кислых средах.
- муравьиная кислота восстанавливает окисленные поверхностные атомы платины и делает их доступными для новой атаки азотной кислотой с образованием HNO_2 .

Таким образом, в системе $\text{Pt/SiO}_2 - \text{HNO}_3 - \text{HCOOH}$ реализуется гетерогенно-каталитический редокс цикл, результатом которого является быстрое накопление азотистой кислоты и инициирование гомогенной денитрации. При этом протекают следующие реакции:

реакция (3) – окисление катализатора,





Механизм процесса схематически представлен на Рис. 5.

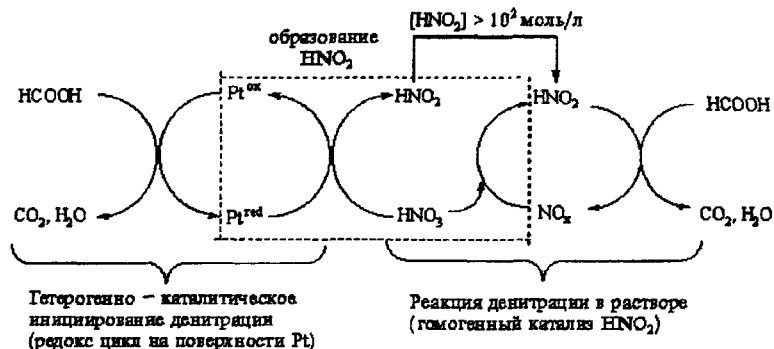


Рис. 5. Механизм каталитических взаимодействий в системе $\text{HNO}_3 - \text{HCOOH} - \text{Pt}$.

С целью выяснения влияния размеров кристаллитов платины на эффективность работы катализаторов Pt/SiO_2 в реакции взаимодействия HNO_3 с HCOOH была исследована кинетика накопления азотистой кислоты в смеси 3,0 моль/л HNO_3 и 1,0 моль/л HCOOH при $t = 70^\circ\text{C}$ в присутствии катализаторов с различной степенью дисперсности. Для оценки удельной активности катализатора использовали величину r (число ротаций), характеризующую количество каталитических актов на один активный центр в единицу времени (в нашем случае это - количество молей HNO_2 генерированных одним поверхностным атомом Pt в единицу времени). Учитывая, что на начальной стадии реакции, когда концентрация азотистой кислоты еще не достигла порогового значения $\sim 10^{-2}$ моль/л, вклад гомогенного процесса накопления HNO_2 по автокаталитическому механизму невелик, значение $[\text{HNO}_2] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л и время достижения этой концентрации азотистой кислоты, определенное по начальным участкам кинетических кривых использовали для расчета r . Полученные для различных катализаторов значения r показывают (Табл.1), что относительно крупные агрегаты платины (5 – 11 нм) проявляют почти в три раза более высокую каталитическую активность, чем мелкие наночастицы (0,6 – 1,5 нм). Таким образом,

центры катализа, расположенные на крупных частицах платины, обладают повышенной склонностью вступать в окислительно-восстановительное взаимодействие с компонентами среды по сравнению с поверхностными атомами платины, принадлежащими наноразмерным агрегатам.

Табл. 1. Влияние дисперсности платины на носителе на активность катализаторов в реакции гетерогенно-каталитического образования HNO_2 в системе $\text{HNO}_3 - \text{HCOOH}$ при 70°C . (D – дисперсность Pt; d – средний размер кристаллитов)

Катализатор	Pt / SiO_2 , %	D, H/Pt	d, нм	r, мин^{-1}
Pt/ SiO_2 (Cogema)	0,60	0,70	1,6	10
Pt/ SiO_2 (KCK)	0,84	0,10	11	53
Pt/ SiO_2 (I)	1,00	0,21	5,2	35
Pt/ SiO_2 (II)	0,41	0,74	1,5	12
Pt/ SiO_2 (IV)	0,77	0,10	11	42
Pt/ SiO_2 (V)	0,77	0,27	4,1	19
Pt/ SiO_2 (VI)	0,27	~1	0,6	13

Сопоставление данных Табл.1 с результатами изучения накопления HNO_2 в чистых растворах азотной кислоты позволяет заключить, что скорость восстановления окисленных атомов платины муравьиной кислотой (реактивация катализатора) ниже, чем скорость окисления активных восстановленных каталитических центров. То есть, процесс реактивации катализатора с участием муравьиной кислоты является скоростью определяющей стадией при реализации поверхностного каталитического редокс цикла в системе $\text{HNO}_3 - \text{HCOOH} - \text{Pt}$.

Проведено сравнительное исследование активности катализаторов на основе металлов платиновой группы (Ru, Rh, Ir) в реакциях генерирования HNO_2 в чистой 5 моль/л азотной кислоте и в смеси 3,0 моль/л HNO_3 и 1,0 моль/л HCOOH при $t = 70^\circ\text{C}$. Результаты измерения кинетики накопления HNO_2 в чистой азотной кислоте не выявили существенного различия в поведении и активности катализаторов (Ru, Rh, Ir)/ SiO_2 и Pt/ SiO_2 . В то же время в смеси азотной и муравьиной кислот, способность металлов платиновой группы инициировать реакцию денитрации заметно различается (Рис. 6).

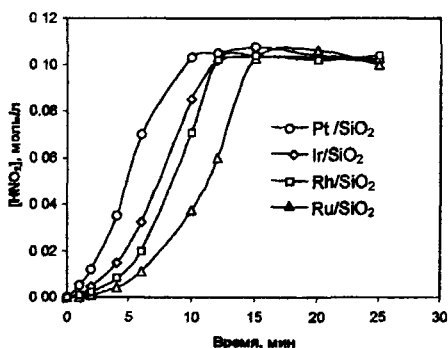


Рис. 6. Концентрационные профили азотистой кислоты в системе $\text{HNO}_3 - \text{HCOOH}$ в присутствии одинаковых количеств (по металлу) различных катализаторов. $[\text{HNO}_3]_0 = 3,0$ моль/л; $[\text{HCOOH}]_0 = 1,0$ моль/л; $t = 70^\circ\text{C}$.

Снижение каталитической активности в ряду $\text{Pt} - \text{Ir} - \text{Rh} - \text{Ru}$ находится в соответствии с изменением равновесных потенциалов пар $\text{M}^{\text{Ox}}/\text{M}^{\text{Red}}$ для указанных металлов (расчет для случая 5 моль/л HNO_3 и 25°C):

Пара Ох/Ред	$\text{Pt}^{(\text{IV})}/\text{Pt}^{(\text{II})}$	$\text{Pt}^{(\text{III})}/\text{Pt}^{(0)}$	$\text{Ir}^{(\text{IV})}/\text{Ir}^{(0)}$	$\text{Rh}^{(\text{III})}/\text{Rh}^{(0)}$	$\text{Rh}^{(\text{II})}/\text{Rh}^{(0)}$	$\text{Ru}^{(\text{IV})}/\text{Ru}^{(0)}$
$E_{\text{ср}}$ вольт(НВЭ)	1,102	1,037	0,987	0,921	0,838	0,615

Это обусловлено ускорением акта восстановительной реактивации платиноида муравьиной кислотой с ростом потенциала его окисленной формы. Найденная корреляция между активностью платиноида в гетерогенно-каталитическом редокс цикле и его окислительно-восстановительными свойствами носит фундаментальный характер. Она определяет лидирующую роль платины как катализатора окислительно-восстановительных процессов в водных средах, протекающих по механизму гетерогенно-каталитического редокс цикла, в котором лимитирующей стадией является восстановительная реактивация центров катализа.

Результаты исследования кинетики и механизма гетерогенно-каталитических взаимодействий в системе $\text{HNO}_3 - \text{HCOOH} - \text{Pt}/\text{SiO}_2$ позволили обосновать эффективность и безопасность использования платинированных катализаторов для проведения денитрации жидких радиоактивных отходов. Основными отличиями

разработанного метода каталитической денитрации от классического метода гомогенной денитрации с муравьиной кислотой являются:

- отсутствие индукционного периода, обеспечивающее уверенный «запуск» реакции даже в присутствии антинитритных реагентов и при относительно низких (60 - 80°C) температурах;
- высокая (до ~100%) степень денитрации;
- умеренная и легко контролируемая дебитом реагентов скорость реакции;
- возможность проведения процесса в динамическом режиме.

Эти особенности приводят к существенному увеличению технологической безопасности и эффективности каталитической денитрации по сравнению с гомогенным процессом.

Метод каталитической денитрации был успешно апробирован для получения кислотодефицитных растворов урана и плутония и для денитрации азотнокислых растворов сложного солевого состава с целью подготовки жидких радиоактивных отходов ПО «Маяк» к цементированию.

Глава III. РАЗЛОЖЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ И АЗОТСОДЕРЖАЩИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕНИТРАЦИИ.

Данная глава посвящена исследованию кинетики, стехиометрии и механизмов разложения мочевины и нитрата аммония в условиях каталитической денитрации. Карбамид (мочевина) широко используется в препаративной химии и химической технологии в качестве антинитритного реагента. В частности, в радиохимической технологии, мочевина применяется в электрохимических процессах восстановления урана(VI) в азотнокислых средах и для извлечения серебра из жидких радиоактивных отходов. Нитрат аммония, будучи одним из распространенных побочных продуктов радиохимических технологий, присутствует в жидких радиоактивных отходах заводов по переработке ОЯТ. Неконтролируемое накопление NH_4NO_3 в отходах недопустимо с точки зрения технологической безопасности ядерного топливного цикла, поскольку нитрат аммония относится к классу потенциально опасных химических соединений благодаря способности к детонации в твердом состоянии при определенных условиях.

Поведение мочевины в условиях каталитической денитрации. В отсутствие муравьиной кислоты мочевина устойчива при контактировании нагретых до 90°C растворов $0 - 8$ моль/л HNO_3 с катализатором $1\%\text{Pt}/\text{SiO}_2$. Каталитическое разложение $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ в азотнокислых растворах начинается в присутствии $0,1 - 2$ моль/л HCOOH и $0,02 - 0,1$ г/л $1\%\text{Pt}/\text{SiO}_2$ при 60°C , когда $[\text{HNO}_3] \geq 2,0$ моль/л и со провождается реакцией денитрации. Кинетические кривые каталитического разложения мочевины претерпевают существенные изменения с ростом концентрации азотной кислоты (Рис. 7).

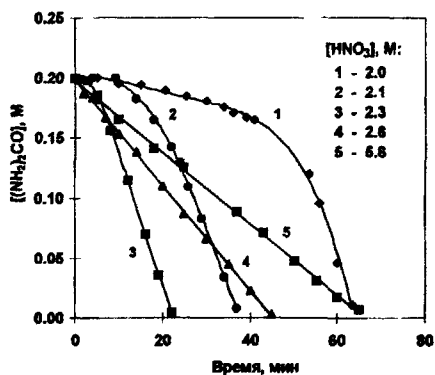


Рис. 7. Изменение формы кинетических кривых каталитического разложения мочевины с ростом концентрации азотной кислоты. $t = 60^{\circ}\text{C}$; $[\text{HCOOH}]_0 = 1,0$ моль/л; $1\%\text{Pt}/\text{SiO}_2$; Т:Ж = $0,1$ г/мл.

В области $[\text{HNO}_3] = 2 - 2,5$ моль/л реакция сопровождается индукционным периодом.

При более высоких $[\text{HNO}_3]$ разложение мочевины начинается без индукционного периода и протекает согласно закону нулевого порядка относительно $[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]$.

Скорость реакции возрастает с увеличением концентрации муравьиной кислоты (первый порядок по $[\text{HCOOH}]$) и уменьшается с ростом $[\text{HNO}_3]$. Кинетический порядок реакции по концентрации азотной кислоты не постоянен, он изменяется от $-0,2$ до $-1,5$ в диапазоне $[\text{HNO}_3] = 2,5 - 7,0$ моль/л. Значение энергии активации E^* составляет $58,7 \pm 1,6$ кДж/моль при $[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]_0 = 0,2$ моль/л; $[\text{HNO}_3]_0 = 2,9$ моль/л и $[\text{HCOOH}]_0 = 1,0$ моль/л. Пороговый характер реакции по $[\text{HNO}_3]$, наличие индукционного периода, нулевой порядок по $[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]$ и невозможность

протекания процесса в отсутствие HCOOH указывают на то, что разложение мочевины происходит из-за её взаимодействия с азотистой кислотой, которая генерируется в реакционной системе. Скорость разложения мочевины определяется при этом скоростью образования HNO_2 в результате каталитической реакции между азотной и муравьиной кислотами.

Характер зависимости скорости реакции от концентрации муравьиной кислоты очевиден, поскольку HCOOH непосредственно участвует в процессе генерирования азотистой кислоты на поверхности катализатора (Глава II) и в растворе по реакциям (4) – (6). Тот факт, что мочевина, являясь геттером азотистой кислоты и находясь в избытке по отношению к ней, не останавливает окончательно генерирование HNO_2 , находит объяснение в предположении, что скорость образования последней в присутствии катализатора, по крайней мере, не ниже чем скорость реакции между HNO_2 и мочевиной в растворе. Возможность сосуществования азотистой кислоты и карбамида определяется исключительно кинетическими факторами. Это хорошо демонстрирует концентрационный профиль HNO_2 в процессе реакции каталитического разложения мочевины, представленный на Рис. 8.

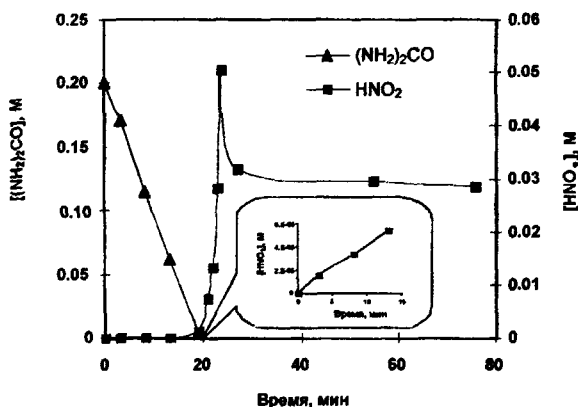


Рис. 8. Образование азотистой кислоты в процессе разложения мочевины в присутствии 0,1 г/мл 1% Pt/SiO₂.

$[\text{HNO}_3]_0 = 3,3$ моль/л; $[\text{HCOOH}]_0 = 1,0$ моль/л; $t = 70^\circ\text{C}$

Кинетика разложения мочевины довольно сложным образом зависит от концентрации азотной кислоты. Пороговый характер реакции относительно $[\text{HNO}_3]$ и индукционный период в диапазоне 2,0–2,3 моль/л HNO_3 обусловлены автокаталитической природой взаимодействия между азотной и муравьиной кислотами. Концентрация азотистой кислоты в смеси HNO_3 и HCOOH возрастает автокаталитически при $[\text{HNO}_3] = 1 - 3,8$ моль/л и убывает, если $[\text{HNO}_3] < 1$ моль/л. Это обусловлено сильным влиянием $[\text{HNO}_3]$ на скорость протекания и равновесие реакции (6). В системе, содержащей HCOOH , HNO_3 и карбамид в присутствии Pt/SiO_2 положительный баланс HNO_2 , генерируемой по реакции (6) по отношению к HNO_2 , потребляемой по реакциям (4) и (5) достигается при $[\text{HNO}_3] > 2$ моль/л. Избыточная азотистая кислота начинает реагировать с мочевиной, приводя к ее распаду. В интервале 2 – 2,3 моль/л HNO_3 процесс образования азотистой кислоты происходит с нарастающей скоростью, вызывая появление индукционного периода. Мочевина относится к числу «мягких» антинитритных реагентов. Скорость ее взаимодействия с азотистой кислотой сравнительно невелика, однако быстро возрастает с увеличением $[\text{H}^+]$. Именно этот факт обуславливает уменьшение скорости каталитического разложения мочевины с ростом концентрации азотной кислоты. Действительно, образование азотистой кислоты в рассматриваемой системе происходит в результате двух различных процессов. Первый это – каталитический редокс цикл с участием азотной кислоты и HCOOH на поверхности платины и, второй – автокаталитическое размножение HNO_2 в растворе по реакциям (4) – (5). Быстрый рост скорости взаимодействия азотистой кислоты с карбамидом при увеличении $[\text{HNO}_3]$ вызывает подавление автокаталитического пути появления HNO_2 . В результате, скорость образования азотистой кислоты в растворе уменьшается, что ведет к снижению скорости разложения мочевины с ростом $[\text{HNO}_3]$.

Согласно результатам количественного анализа растворимых и газообразных продуктов реакции разложение карбамида в системе $\text{HNO}_3 - \text{HCOOH} - \text{Pt/SiO}_2$ протекает в соответствии со стехиометрическим уравнением:



Это уравнение отражает стехиометрию процесса и состав продуктов реакции вплоть до полного исчезновения мочевины. Установлено, что ходе реакции каталитической денитрации, продолжающейся после распада мочевины, имеет место деградация растворимых продуктов её разложения – формамида и нитрата аммония (Рис 9).

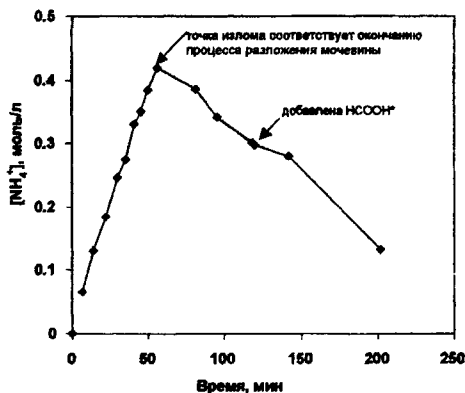


Рис. 9. Накопление и последующий распад нитрата аммония и формамида в процессе разложения мочевины в присутствии 0,1 г/мл 1% Pt/SiO₂ при $[(NH_2)_2CO]_0 = 0,4$ моль/л; $[HNO_3]_0 = 3,1$ моль/л; $[HCOOH]_0 = 1,0$ моль/л и $t = 60^\circ C$.

* - HCOOH была добавлена в этой точке до 1 моль/л для поддержания реакции денитрации.

Последний результат имеет большое значение с точки зрения поиска методов удаления нитрата аммония из технологических растворов радиохимических производств. Поэтому реакция разложения нитрата аммония в процессе денитрации была исследована подробно.

Разложение нитрата аммония в процессах гомогенной и каталитической денитрации. Проведенные исследования показали, что присутствие Pt/SiO₂ 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, то есть к начальному инициированию взаимодействия азотной кислоты с HCOOH. Химическое взаимодействие, ведущее к окислению иона аммония протекает не на поверхности катализатора, а в растворе.

Выход реакции разложения нитрата аммония определяется, прежде всего, начальной концентрацией азотной кислоты и соотношением $[\text{HCOOH}]/[\text{HNO}_3]$ в реакционной смеси (Рис.10). Рост температуры в пределах 80 - 100°C ведет к увеличению выхода реакции на 12%.

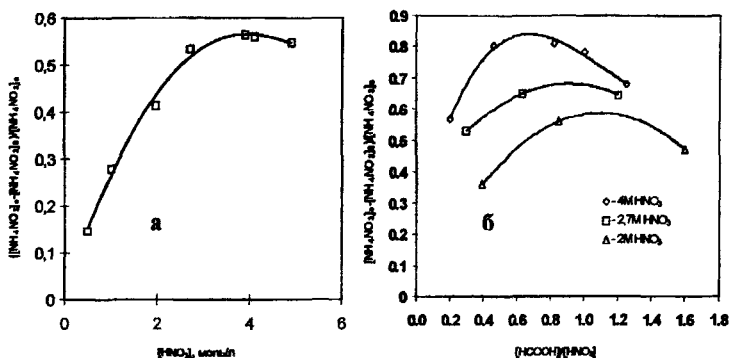
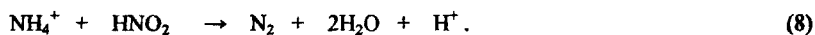


Рис.10. Влияние начальной концентрации азотной кислоты при $[\text{HCOOH}] = 1,7$ моль/л (а) и соотношения $[\text{HCOOH}]/[\text{HNO}_3]$ при разных $[\text{HNO}_3]_0$ (б) на выход разложения 0,8 моль/л NH_4NO_3 в процессе денитрации при 80°C.

Удовлетворительная интерпретация полученных закономерностей достигается в предположении, что исчезновение нитрата аммония является следствием окисления ионов аммония азотистой кислотой в результате гомогенного взаимодействия



Генератором азотистой кислоты в данном случае является система $\text{HNO}_3 - \text{HCOOH}$, в которой происходит накопление HNO_2 в результате автокаталитического процесса по реакциям (4) – (6), лежащим в основе процесса химической денитрации. Скорость окисления иона аммония в процессе денитрации ниже скорости образования HNO_2 . В противном случае наличие нитрата аммония в растворе делало бы невозможным развитие процесса денитрации в отсутствие катализатора за счет подавления автокаталитического процесса образования HNO_2 . Эффективность разложения нитрата аммония определяется не скоростью образования азотистой кислоты, а ее стационарной концентрацией. Именно этим фактом объясняется

наличие максимумов на кривых выхода разложения NH_4NO_3 (Рис.10). Оптимальные условия для поддержания постоянной и достаточной для полного разложения нитрата аммония концентрации HNO_2 достигаются при проведении процесса в квазидинамическом режиме, когда муравьиная кислота непрерывно вводится в азотнокислый раствор нитрата аммония с постоянной скоростью, необходимой для поддержания реакции денитрации. Для гарантированного инициирования реакции денитрации процесс проводится в присутствии катализатора 1% Pt/SiO_2 . Максимальный, близкий к 100% выход разложения нитрата аммония достигается при добавлении 8 моль/л HCOOH со скоростью 0,124 мл/мин к 50 мл раствора NH_4NO_3 в 4 – 5,4 моль/л HNO_3 при $t > 80^\circ\text{C}$. Скорость разложения нитрата аммония возрастает на 45% с ростом начальной концентрации HNO_3 в диапазоне 3–5,4 моль/л. Уменьшение дебита муравьиной кислоты приводит к замедлению реакции вследствие снижения стационарной концентрации HCOOH в реакционной системе. Температурная зависимость скорости разложения нитрата аммония соответствует значению кажущейся энергии активации 33 кДж/моль.

Разработанный метод может быть использован для разложения нитрата аммония в растворах сложного состава. Так было показано, что присутствие в растворе 10 г/л (по металлу) нитратов цезия или уранила 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.

Глава IV. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ И ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОДНЫХ СРЕДАХ.

Данная часть работы посвящена изучению стехиометрии, кинетики и механизмов каталитического разложения гидразина и азотистоводородной кислоты в водных средах различной природы в присутствии ряда катализаторов на основе платины (включая наночастицы) и установлению закономерностей изменения удельной каталитической активности в зависимости от природы носителя и размеров

частиц активного металла. Исследованы также реакции каталитического окислительного разложения ряда органических анионов в щелочных растворах.

Каталитическое разложение гидразина в кислых не нитратных средах было изучено в растворах серной и хлорной кислот в присутствии Pt/SiO_2 . Согласно результатам анализа растворимых продуктов и масс-спектрометрии газовой фазы каталитическое разложение гидразина в растворах 0,1 – 3,0 N HClO_4 или H_2SO_4 в присутствии 1% Pt/SiO_2 протекает согласно стехиометрическому уравнению реакции:

$$3\text{N}_2\text{H}_5^+ + \text{H}^+ = 4\text{NH}_4^+ + \text{N}_2 \quad (9)$$

Кинетика реакции не зависит от природы аниона и определяется только $[\text{H}^+]$, соотношением Т:Ж и температурой. Порядок реакции по $[\text{N}_2\text{H}_5^+]$ изменяется от 0,2 до 1 при уменьшении $[\text{N}_2\text{H}_5^+]$ от 0,2 до 0,01 моль/л, что определяется адсорбционной природой процесса. Порядок реакции по $[\text{H}^+]$ составляет $-0,24 \pm 0,1$. Столь низкий дробный отрицательный порядок реакции указывает, на то, что ионы водорода не принимают участия в акте, ведущем к распаду гидразина. Их ингибирующее действие связано с конкурентной адсорбцией на активных центрах катализатора.

Экспериментальная энергия активации каталитического разложения гидразина существенно возрастает с увеличением $[\text{H}^+]$ (Табл.2).

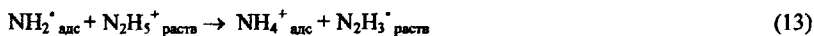
Табл. 2. Зависимость кажущейся энергии активации каталитического разложения гидразина от $[\text{H}^+]$. $[\text{N}_2\text{H}_5^+] = 1,95 \cdot 10^{-3}$ М; 1% Pt/SiO_2 ; Т/Ж = 0,1 г/мл.

$[\text{H}^+]$, моль/л	$\sim 10^{-5}$	0,1	0,2	1,2	3,4
E^* , кДж/моль	$31,8 \pm 1,6$	$36,1 \pm 2,4$	$36,4 \pm 2,1$	$59,2 \pm 2,2$	$79,9 \pm 1,4$

Рост E^* с увеличением $[\text{H}^+]$ отражает тот факт, что экспериментально определяемое значение энергии активации является кажущимся. Оно связано с истинной энергией активации каталитического разложения гидразина соотношением: $E^* = E_{\text{ист}} - \lambda$, где λ - теплота адсорбции. Принимая во внимание энергетическую неоднородность поверхности катализатора, можно ожидать, что интегральная теплота адсорбции зависит от степени заполнения активных центров. Рост концентрации кислоты ведет к увеличению адсорбции ионов водорода на поверхности катализатора. Будучи в большом избытке ионы H^+ заполняют преимущественно наиболее энергетически

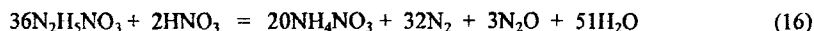
выгодные активные места, что ведет к снижению теплоты адсорбции гидразина и росту кажущейся энергии активации. То есть, ингибирующее действие ионов H^+ имеет адсорбционную, а не химическую природу. Обнаруженная зависимость кажущейся энергии активации реакции от состава раствора является фундаментальным свойством гетерогенно-каталитических процессов, протекающих в растворах электролитов в условиях конкурентной адсорбции.

Механизм каталитического разложения гидразина в рассматриваемом случае, может быть представлен следующей последовательностью реакций:



Стадий, определяющей скорость процесса, является стадия (12) адсорбционной диссоциации (хемосорбции) гидразина на активном центре катализа.

Каталитическое разложение гидразина в азотнокислых средах изучено в присутствии катализатора Pt/SiO_2 . Реакция ведет к образованию в растворе нитрата аммония. Основными газообразными продуктами, на основании данных масс-спектрометрии являются N_2O и N_2 . В интервале $[HNO_3] = 0,5 - 5$ моль/л стехиометрия процесса выражается уравнением



Увеличение $[HNO_3]$ за пределами указанного интервала ведет к уменьшению выхода NH_4NO_3 , а в более разбавленных азотнокислых растворах образование нитрата аммония заметно возрастает. Скорость каталитического разложения гидразина сначала уменьшается с ростом концентрации азотной кислоты, затем быстро возрастает при $[HNO_3] > 3$ моль/л. Кинетика реакции описывается уравнением $-dC/dt = k_1C + k_0$ во всем исследованном диапазоне экспериментальных условий. Характер изменения констант скоростей первого и нулевого порядков с ростом $[HNO_3]$ (Рис.11) указывает на сложную природу каталитических взаимодействий, имеющих место в системе $N_2H_5^+ - HNO_3 - Pt$.

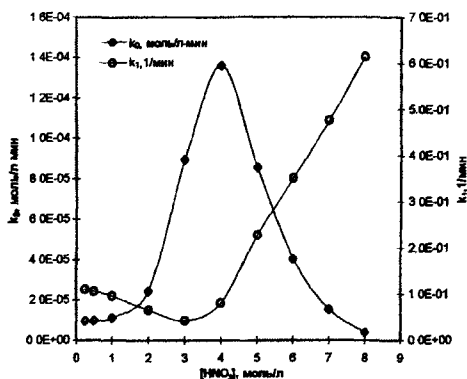
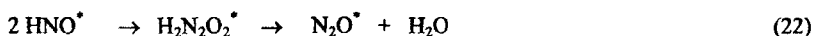
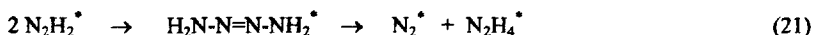
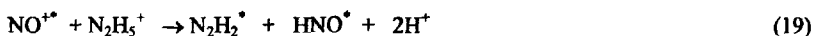
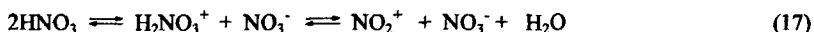


Рис.11. Изменение констант скоростей нулевого и первого порядков в процессе каталитического разложения гидразина при 42°C в присутствии 0,06 г/мл 1% Pt/SiO₂ с ростом концентрации азотной кислоты.

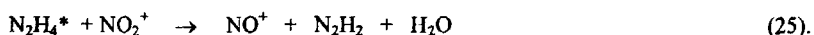
Анализ кинетических закономерностей процесса (порядки реакции по [HNO₃], значения энергии активации) показывает, что разложение гидразина в азотной кислоте в присутствии Pt/SiO₂ является суперпозицией двух реакций первого и одной реакции нулевого порядка относительно концентрации N₂H₅⁺ вклад, которых в суммарный процесс определяется, в первую очередь, концентрацией азотной кислоты. В области низких концентраций HNO₃ (0,25 – 2,0 моль/л) первый порядок реакции относительно [N₂H₅⁺] и отрицательный дробный порядок (- 0,24±0,01) по концентрации кислоты обусловлены гетерогенным диспропорционированием гидразина на поверхности платины по механизму, описанному для кислых не нитратных растворов. Найденное в диапазоне температур 30,5 - 69°C значение E* = 34,2± 0,5 кДж/моль с точностью до величины экспериментальной погрешности совпадает с кажущейся энергией активации каталитического разложения гидразина в 0,2 моль/л HClO₄ (36,4±2 кДж/моль). При повышении [HNO₃] до 1 моль/л становится существенным вклад процесса нулевого порядка относительно [N₂H₅⁺]. В 3 моль/л HNO₃ скорость реакции практически полностью следует закону нулевого порядка по гидразину. Кажущаяся энергия активации процесса нулевого порядка в среде 3,1 моль/л HNO₃ составляет 114,6 ±4 кДж/моль (22 - 52°C). В области умеренных

концентраций 2 – 5 моль/л HNO_3 окислительное разложение гидразина протекает, в основном, в результате реализации поверхностного редокс цикла, подробно описанного для системы $\text{HNO}_3 - \text{HCOOH} - \text{Pt/SiO}_2$. А именно: окисление поверхностных атомов платины азотной кислотой, быстрая реакция гидразина с продуктом восстановления азотной кислоты (HNO_2 или с одним из её производных, генерируемых на поверхности катализатора при контакте с HNO_3) и, восстановление (реактивация) окисленных атомов платины гидразином. Скорость исчезновения гидразина определяется при этом скоростью образования HNO_2 . Механизм каталитического разложения гидразина в рассматриваемом случае, может быть представлен следующей последовательностью реакций:



(Знаком * обозначены частицы, адсорбированные на поверхности катализатора).

Увеличение $[\text{HNO}_3]$ в диапазоне 4 – 8 моль/л приводит к возрастанию скорости каталитического разложения гидразина. Одновременно происходит быстрое изменение порядка реакции от нулевого к первому относительно концентрации N_2H_5^+ . $E^* = 44,7 \pm 3$ кДж/моль (28 - 50°C) в 6,2 моль/л HNO_3 . В области высоких концентраций HNO_3 определяющую роль начинает играть реакция окисления гидразина азотной кислотой. Лимитирующей стадией этого процесса является взаимодействие адсорбированных молекул гидразина с ионами нитрония, образующимися в результате реакции (17):



Концентрация адсорбированных молекул гидразина пропорциональна его объемной концентрации, что и определяет первый порядок процесса по $[\text{N}_2\text{H}_5^+]$. Образующиеся

в результате последней реакции диимид и ион нитриния, претерпевают серию быстрых превращений (19) – (23).

Реакционная способность наноагрегатов платины на носителях различной природы в реакциях каталитического разложения гидразина в кислых средах.

Платинированные катализаторы на основе носителей различной химической природы были протестированы в реакциях каталитического разложения гидразина в растворах хлорной и азотной кислот, в которых процессы протекают по различным механизмам. Была синтезирована серия платинированных катализаторов на основе силикагеля КСК и пористых гранулированных керамических материалов «Термоксид»: ZrO_2 , TiO_2 , $75\%TiO_2-25\%ZrO_2$ и $75\%TiO_2-25\%SnO_2$. Установлено, что в $HClO_4$ интегральная (отнесенная к массе катализатора) каталитическая активность катализаторов на основе керамических материалов марки «Термоксид» почти в два раза выше, чем активность катализаторов на основе аморфного силикагеля. В HNO_3 наблюдается обратная зависимость. Для сравнительной оценки удельной активности катализаторов использовали величину числа ротаций $г, мин^{-1}$ (количество каталитических актов, приходящихся на один поверхностный атом катализатора в единицу времени). Показано, что удельная активность катализаторов, полученных восстановлением платины гидразином, в реакции разложения гидразина в хлорной кислоте практически не зависит от материала носителя. В растворах HNO_3 катализаторы на основе силикагеля гораздо активнее катализаторов на основе керамических носителей. В тоже время, следует отметить повышенную удельную активность катализатора Pt/SiO_2 , восстановленного водородом, проявляющуюся как в хлорнокислых, так и в нитратных растворах. Причины этого явления остаются до конца неясными. Возможно, при восстановлении платины водородом образуется большее количество доступных для реагентов центров катализа, чем число поверхностных атомов, рассчитанное из размеров кристаллитов на основании геометрических представлений.

Изучено влияние размера нано-агрегатов платины в катализаторах типа Pt/SiO_2 на их активность относительно разложения гидразина в растворах $HClO_4$ и HNO_3 . В хлорнокислых растворах при адсорбционно-диссоциативном распаде гидразина $г$ возрастает с увеличением степени дисперсности платины. В HNO_3 , где разложение

гидразина происходит в поверхностном редокс цикле, рост дисперсности платины ведет к уменьшению τ . То есть центры катализа, расположенные на крупных кристаллитах платины обладают более высокой активностью (Табл. 3).

Табл. 3. Влияние размера кристаллитов платины на удельную активность катализатора 1,02% Pt/SiO₂ в реакциях разложения гидразина в хлорноокислых (1,0 моль/л HClO₄; 65°C) и азотноокислых (3,0 моль/л HNO₃; 42°C) растворах.

Дисперсность платины	Размер кристаллитов, нм	τ , (HClO ₄) мин ⁻¹	τ , (HNO ₃) мин ⁻¹
0,16	6,9	0,07 ± 0,02	0,19 ± 0,03
0,12	9,0	0,05 ± 0,02	0,27 ± 0,05
0,09	12,3	0,03 ± 0,01	0,37 ± 0,02

Изменение реакционной способности центров катализа связано с изменением теплоты адсорбции реагентов или энергий связи промежуточных соединений с участием поверхностных атомов, что находит отражение в зависимости кажущейся энергии активации от размера частиц активного металла (Табл. 4).

Табл. 4. Влияние размера кристаллитов платины на кажущуюся энергию активации каталитического разложения гидразина в хлорноокислых и азотноокислых растворах в присутствии катализатора 1,02% Pt/SiO₂.

Дисперсность платины	Размер кристаллитов, нм	E*, (HClO ₄) кДж/моль	E*, (HNO ₃) кДж/моль
0,16	6,9	49,0	95,0
0,12	9,0	61,8	78,5
0,09	12,3	~ 80	64,0

Таким образом, реакции каталитического разложения гидразина в водных средах относятся к структурно-чувствительным процессам. При адсорбционно-диссоциативном механизме имеет место положительный размерный эффект, обусловленный увеличением теплоты адсорбции N₂H₄ на координационно-ненасыщенных атомах Pt, доля которых возрастает с уменьшением размера кристаллита металла. Отрицательный размерный эффект, наблюдаемый в азотноокислых растворах, где разрушение гидразина протекает по механизму гетерогенного редокс цикла, связан с увеличением энергии связи Pt-O при уменьшении размера кристаллита платины, что приводит к ослаблению окислительной способности хемосорбированного кислорода.

Каталитическое разложение азотистоводородной кислоты в растворах азотной и хлорной кислот изучено в присутствии катализатора Pt/SiO_2 . В обеих средах реакция протекает согласно первому порядку по $[\text{HN}_3]$. Скорость каталитического разложения азотистоводородной кислоты сначала уменьшается с ростом концентрации азотной кислоты в интервале 0,5 – 6 моль/л, затем возрастает при $[\text{HNO}_3] > 6$ моль/л. В хлорнокислом растворе скорость разложения HN_3 уменьшается с ростом $[\text{HClO}_4]$ во всем исследованном диапазоне концентраций 0,5 – 8,0 моль/л (Рис. 12).

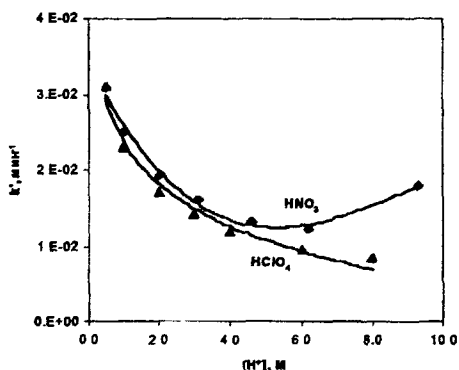


Рис. 12. Влияние концентрации HNO_3 и HClO_4 на скорость каталитического разложения азотистоводородной кислоты при $[\text{HN}_3]_0 = 0,025$ моль/л, 64°C в присутствии 0,1 г/мл 1% Pt/SiO_2 .

Влияние температуры на скорость реакции было измерено для нескольких концентраций HNO_3 и HClO_4 . Увеличение E^* с ростом кислотности раствора (Табл. 5) отражает адсорбционную природу каталитического процесса и является следствием конкурентной адсорбции ионов водорода на активных центрах катализатора.

Табл. 5. Зависимость кажущейся энергии активации каталитического разложения азотистоводородной кислоты от состава раствора.

Кислота	1,0 моль/л HNO_3	3,1 моль/л HNO_3	6,2 моль/л HNO_3	3,0 моль/л HClO_4
E^* , кДж/моль	63.5 ± 1.8	69.0 ± 2.0	74.6 ± 2.3	67.2 ± 1.6

Анализ кинетических данных приводит к заключению, что в области концентраций 0,5 – 6 моль/л HNO_3 азотная кислота не принимает участия в лимитирующей стадии

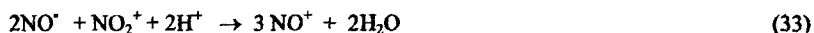
реакции. Разложение азотистоводородной кислоты протекает как гетерогенно-каталитический распад молекул HN_3 , адсорбированных на поверхности катализатора:



Общее стехиометрическое уравнение реакции имеет вид



Увеличение $[\text{HNO}_3] > 6$ моль/л ведет к заметному росту скорости реакции из-за увеличения вклада окислительного процесса с участием азотной кислоты:



Принимая во внимание уравнения (31) - (34), брутто реакция каталитического окисления HN_3 азотной кислотой может быть записана в виде



Каталитическое разложение азотистоводородной кислоты на Pt/SiO_2 эффективно протекает в динамическом режиме. Присутствующие в растворе ТБФ и продукты его разложения не отравляют катализатор.

Каталитическое разложение гидразина наночастицами платины в слабощелочных растворах. Нано-частицы благородных металлов, обладающие каталитическими свойствами, могут быть использованы для разложения органических и азотсодержащих неорганических соединений в водных системах. Исследованы кинетика и стехиометрии реакции каталитического разложения гидразина в слабощелочных (10^{-2} моль/л NaOH) растворах в присутствии нестабилизированных («серый» коллоид) и стабилизированных полиакрилатом натрия («коричневый» коллоид) нано-частиц платины, различающихся распределением частиц по размерам. Показано, что наряду с реакцией



на начальном этапе протекает также реакция



однако ее вклад в общий процесс не превышает 1,5%. Сравнение скоростей каталитического разложения гидразина в присутствии «серого» и «коричневого» коллоидов показывает, что, несмотря на более развитую поверхность «коричневого» коллоида, его каталитическая активность примерно в три раза ниже, чем у «серого» коллоида. Снижение каталитической активности «бурого» коллоида является результатом дезактивации наночастиц платины в результате их взаимодействия с молекулами стабилизирующего реагента – полиакрилата натрия. Как и при каталитическом разложении гидразина в кислых, не нитратных растворах, лимитирующей стадией является диссоциация адсорбированных на центрах катализа молекул гидразина и последующим быстрым взаимодействием адсорбированных радикалов $\text{NH}_2^\cdot$ с молекулами гидразина в растворе (реакции 11 – 15). Появление водорода в продуктах реакции является результатом диссоциации адсорбированных радикалов $\text{NH}_2^\cdot$ с последующей рекомбинацией атомов H. Скорость этого процесса значительно ниже скорости взаимодействия радикалов $\text{NH}_2^\cdot$ с молекулами гидразина, чем и объясняется низкий выход H_2 в ходе реакции.

Каталитическое разложение органических анионов в щелочных радиоактивных отходах. Обнаружено каталитическое действие ионов ряда d-элементов (Co(II) , Cu(II) , Ag(I) , Fe(CN)_6^{4-} и Ru(III)) в реакциях окислительного разложения некоторых органических анионов – компонентов щелочных радиоактивных отходов. N-(2-гидроксиптил)этилендиаминтриацетат (ГЭДТА) эффективно разлагается H_2O_2 в присутствии солей Co(II) и Cu(II) . Ag(I) , Fe(CN)_6^{4-} и Ru(III) катализируют реакцию разложения гликолят-ионов персульфатом натрия. Установлены молекулярные механизмы соответствующих реакций, имеющих гомогенно – каталитическую природу.

Глава V. ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ ИОНОВ АКТИНИДОВ В ВОДНЫХ СРЕДАХ.

Данная глава содержит результаты исследований кинетики, стехиометрии и механизмов гетерогенно-каталитических редокс реакций ионов урана, нептуния и

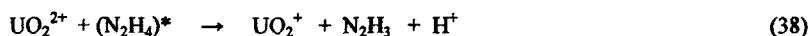
плутония в различных средах. Изученные реакции и условия их протекания приведены в Табл. 6.

Табл. 6. Гетерогенно-каталитические редокс реакции актинидов

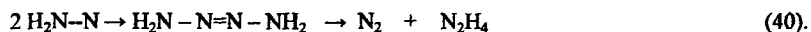
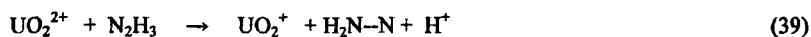
№	Реакция	Условия
I	$2\text{UO}_2\text{SO}_4 + \text{N}_2\text{H}_4\text{HSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{U}(\text{SO}_4)_2 + \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	0,01-0,25 моль/л U(VI); 0,02-0,25 моль/л N_2H_3^+ ; 0,2-4 моль/л H_2SO_4 ; 30-80°C; 0,1г/мл 1% Pt/SiO ₂
II	$\text{U(VI)} + \text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{U(IV)} + (\text{N}_2 + \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O})$	0,01-0,75 моль/л U(VI); 0,02-1,5 моль/л N_2H_3^+ ; 1-4 моль/л HNO_3 ; 50-80°C; 0,1г/мл 1% Pt/SiO ₂
III	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{HCOOH} + 2\text{HNO}_3 = \text{U}(\text{NO}_3)_4 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,75 моль/л U(VI); 0,75-2,0 моль/л HCOOH ; 0,02-0,1 моль/л N_2H_3^+ или >1,5 моль/л $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$; 1 - 4 моль/л HNO_3 ; t = 28-65°C; 0,1г/мл 1% Pt/SiO ₂ ; 1% Pt/Аниониты
IV	$2\text{NpO}_2^{2+} + \text{HCOOH} = 2\text{NpO}_2^+ + \text{CO}_2 + 2\text{H}^+$	$(1,85-30) \cdot 10^{-3}$ моль/л Np(VI); 0,2-1,5 моль/л HCOOH ; 0,1- 0,5 моль/л $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$; 0,1 - 1,9 моль/л HNO_3 ; 0,2-4,0 моль/л HClO_4 ; t = 30-60°C; 0,01-0,1г/мл 1% Pt/SiO ₂ ; 10^{-7} - 10^{-5} моль/л Pt(наночастицы)
V	$\text{Pu O}_2^{2+} + \text{HCOOH} + 2\text{H}^+ = \text{Pu}^{4+} + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$6,52 \cdot 10^{-3}$ моль/л Pu(VI); 0,1-1,0 моль/л HCOOH ; 0,1 моль/л $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$; 0,6-1,9 моль/л HNO_3 ; t = 20-50°C; 0,1г/мл 1% Pt/SiO ₂
VI	$2\text{NpO}_2^+ + \text{HCOOH} + 6\text{H}^+ = 2\text{Np}^{4+} + \text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	$(1,24-6,2) \cdot 10^{-3}$ моль/л Np(V); 0,01-1,0 моль/л HCOOH ; 0,1-0,5 моль/л $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$; 0,2-1,8 моль/л HNO_3 ; 0,2-4,0 моль/л HClO_4 ; t = 40-70°C; 0,025-0,1г/мл 1% Pt/SiO ₂
VII	$2\text{Pu(IV)} + \text{HCOOH} = 2\text{Pu(III)} + \text{CO}_2 + 2\text{H}^+$	$1,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л Pu(IV); 0,2-0,7 моль/л HCOOH ; 0,1-0,5 моль/л $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$; 0,27 - 1,97 моль/л HNO_3 ; t = 30-60°C; 0,01-0,1г/мл 1% Pt/SiO ₂
VIII	$2\text{Np}^{4+} + \text{HNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{NpO}_2^+ + \text{HNO}_2 + 6\text{H}^+$ (до 5% Np(VI) в отсутствии антинитритных реагентов)	$10^{-3} - 10^{-2}$ моль/л Np(IV); 0,5 - 3 моль/л HNO_3 ; $[\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}] = 0$ и 0,1 моль/л, t = 40 - 70 °C, 0,025 - 0,1 г/мл 1% Pt/SiO ₂
IX	$\text{Pu(VII)} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pu(VI)} + \text{O}_2 + \text{продукты}$	10^{-3} - 10^{-2} моль/л Pu(VII); 0,5- 1 моль/л NaOH; катализаторы: Pt, PbO ₂ /Pt, графит

Каталитическое восстановление урана(VI) гидразином в сульфатных и нитратных растворах. Гидразин необратимо восстанавливает U(VI) в серной

кислоте в присутствии 1% Pt/SiO₂ с заметной скоростью уже при 30°. Проведение реакции при 60°C позволяет восстановить 0,25 моль/л U(VI) в 0,5 моль/л H₂SO₄ 0,25 моль/л гидразином менее чем за 20 мин. Реакция протекает согласно уравнению I (Табл. 6). Стехиометрический коэффициент $n = \Delta[U(IV)]/\Delta[N_2H_5^+]$ остается постоянным и равным ~ 0,5 во всем диапазоне экспериментальных условий. Реакция протекает по одноэлектронному механизму. Адсорбированные молекулы (N₂H₄)* реагируют с ураном(VI):

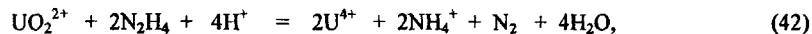
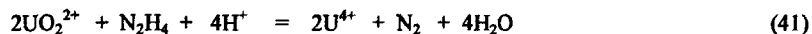


Радикалы N₂H₃ быстро взаимодействуют с ураном(VI) по реакциям



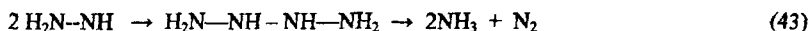
Уран(V) быстро диспропорционирует на уран(IV) и уран(VI). Совокупность представленных процессов приводит к экспериментальному стехиометрическому уравнению I. Энергия активации процесса $E^* = 69,0 \pm 4$ кДж/моль.

В азотнокислых растворах реакция каталитического восстановления U(VI) гидразином протекает значительно медленнее и не до конца. Наряду с восстановлением U(VI) имеет место обратная реакция окисления U(IV) азотной кислотой, скорость которой увеличивается с ростом [HNO₃]. Стехиометрический коэффициент $n = \Delta[U(IV)]/\Delta[N_2H_5^+]$ не постоянен. Увеличение отношения $[N_2H_5^+]/[U(IV)]$ в исходном растворе от 0,5 до 2,0 ведет к возрастанию n от 0,5 - 0,8 до 1,6 - 2,1. Энергия активации $E^* = 85,4$ кДж/моль. Анализ экспериментальных данных приводит к заключению, что в системе U(VI) - HNO₃ - Pt/SiO₂ параллельно протекают два стехиометрически различных процесса:



причем их вклад в общую реакцию определяется текущим составом раствора и температурой. Также как и в серной кислоте, восстановление U(VI) идет через адсорбцию молекул N₂H₄ на катализаторе и последующее взаимодействие с UO₂²⁺ по реакции (38). Не исключена сорбция UO₂²⁺ на соседнем активном центре. Причем металлическая платина служит мостиком для переноса электрона от гидразина к уранилу. Далее U(V) диспропорционирует на U(IV) и U(VI), радикалы быстро

реагируют с $U(VI)$, HNO_3 и друг с другом. Здесь возможны два предельных варианта. В первом случае реализуется процесс (41) по цепочке реакций (39) – (40). Другой предельный случай, когда все радикалы N_2H_3 рекомбинируют по схеме



приводит к стехиометрическому уравнению (42). Сопоставление результатов изучения каталитического восстановления урана(VI) гидразином в серноокислых и азотнокислых средах указывает на некоторые различия в роли восстановителя в этих реакционных системах. Прежде всего, это касается «судьбы» промежуточного радикала N_2H_3 , от способа трансформации которого, зависит стехиометрия брутто реакции. Кроме того, в первом случае гидразин расходуется только на реакцию с $U(VI)$. В растворах HNO_3 , где стационарным состоянием катализатора является его окисленная форма, N_2H_4 расходуется также на стабилизацию поверхностных атомов платины в металлическом состоянии путем реализации гетерогенного редокс цикла.

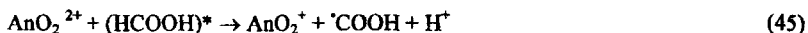
На основании результатов изучения каталитического восстановления урана(VI) гидразином предложены методы получения концентрированных серноокислых и азотнокислых растворов урана(IV). В 0,5 моль/л H_2SO_4 можно получать растворы до 0,25 моль/л $U(IV)$ с выходом 100%. Верхний предел концентрации $U(IV)$ ограничен растворимостью $U(SO_4)_2$. В азотнокислых средах 0,5 – 0,7 моль/л растворы $U(IV)$ получаются с выходом до 98%. Увеличение выхода $U(IV)$ до 99,8% может быть достигнуто путем введения в раствор фторид ионов в мольном отношении к урану 1 – 2 на завершающей стадии восстановления.

Каталитическое восстановление ионов шестивалентных урана, нептуния и плутония муравьиной кислотой. На основании изучения реакций III - V (Табл. 6)

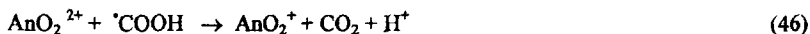
установлено, что восстановление ионов AnO_2^{2+} муравьиной кислотой в растворах минеральных кислот (HNO_3 , H_2SO_4 и $HClO_4$) в присутствии платинированных катализаторов протекает по одноэлектронному механизму до пентавалентного состояния. Все реакции начинаются одинаково с активированной адсорбции молекул муравьиной кислоты на активных центрах катализатора:



Актинил ионы реагируют с адсорбированными молекулами $HCOOH$ по реакции



Радикалы $\cdot\text{COOH}$ быстро реагируют с актинид ионами



Дальнейшая «судьба» диоксокаатионов пятивалентных актинидов определяется природой металла и химическим составом реакционной среды. Пятивалентные уран и плутоний неустойчивы в кислом растворе и диспропорционируют:



Np (V) и Pu (IV) в отсутствие HNO_2 претерпевают дальнейшее каталитическое восстановление муравьиной кислотой до Np(IV) и Pu(III).

Сравнение скоростей каталитического восстановления урана(VI) муравьиной кислотой и гидразином в одинаковых условиях показывает, что HCOOH является гораздо более эффективным восстановителем (в кинетическом плане), чем N_2H_4 .

Несмотря на схожий химизм реакций каталитического восстановления U(VI), Np(VI) и Pu(VI) муравьиной кислотой, стадии, определяющие скорость каталитического взаимодействия различны. Если при восстановлении U(VI) это – перенос электрона от молекулы HCOOH (46), то при восстановлении Np(VI) и Pu(VI) лимитирующей стадией реакции является диффузия реагентов. Причина этого явления лежит в существенной разнице потенциалов пар $E_{\text{U(VI)/U(V)}} = 0,17 \text{ В}$ и $E_{\text{Np(VI)/Np(V)}} = 1,24 \text{ В}$, $E_{\text{Pu(VI)/Pu(V)}} = 1,02 \text{ В}$. Np(VI) и Pu(VI) будучи гораздо более сильными окислителями, чем U(VI) легко восстанавливаются, принимая электрон от активированной молекулы муравьиной кислоты, причем скорость этого взаимодействия оказывается выше скорости диффузии реагентов, что и находит отражение в низкой энергии активации реакций ($\sim 19 \text{ кДж/моль}$), присущей для процессов, контролируемых массопереносом.

Исследована кинетика реакции каталитического восстановления нептуния(VI) муравьиной кислотой в присутствии наночастиц платины различной природы (стабилизированный полиакрилатом натрия «коричневый» и нестабилизированный «серый» коллоиды). В обоих случаях реакция протекает в кинетическом режиме и следует нулевому порядку по $[\text{Np(VI)}]$ и первому порядку по $[\text{HCOOH}]$. Каталитическая активность нестабилизированного «серого» коллоида почти на порядок выше каталитической активности «коричневого» коллоида, что обусловлено блокировкой центров катализа молекулами стабилизирующего полиэлектролита. Влияние концентрации полиакрилата натрия в диапазоне $1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$ на

скорость реакции носит немонотонный характер, что обусловлено явлением дефлокуляции наночастиц. Механизм каталитического восстановления нептуния(VI) муравьиной кислотой в присутствии коллоидов платины, включает медленную стадию диссоциативной хемосорбции молекул HCOOH на поверхности наночастиц

$$\text{HCOOH}_{\text{адс}} \leftrightarrow (\text{H} \cdots \text{COOH})_{\text{адс}} \leftrightarrow \text{H}_{\text{адс}} + \text{COOH}_{\text{адс}} \quad (48)$$

и быстрое взаимодействие нептунил ионов с радикалами.

Каталитическое восстановление нептуния(V) муравьиной кислотой в кислых средах. В растворах HNO_3 в присутствии антинитритных реагентов и в кислых средах, не содержащих нитрат ионов каталитическое восстановление Np(VI) муравьиной кислотой не заканчивается образованием Np(V) . Последний эффективно восстанавливается до Np(IV) (Рис.13).

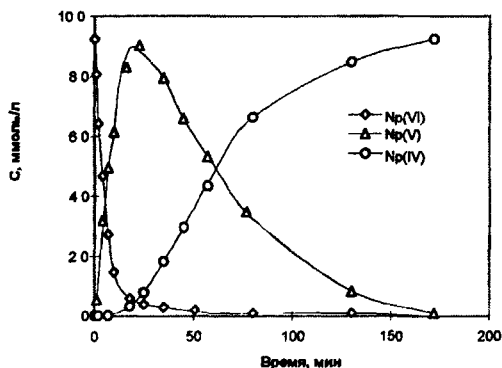


Рис. 13. Изменение состояния окисления нептуния во времени в присутствии 1% Pt/SiO_2 при $[\text{HNO}_3] = 0,5$ моль/л; $[\text{HCOOH}] = 0,2$ моль/л; $[(\text{NH}_2)_2\text{CO}] = 0,1$ моль/л; $T:Ж = 0,05$ г/мл и $t = 60^\circ\text{C}$.

Реакция протекает по стехиометрическому уравнению VI (Табл.6). В растворах с $[\text{HClO}_4] < 2$ моль/л и $[\text{HCOOH}] > 0,05$ моль/л на кинетических кривых наблюдается индукционный период. Скорость реакции следует первому порядку по $[\text{Np(V)}]$ во всем диапазоне экспериментальных условий. Появление индукционного периода связывается предположительно с образованием в растворе катион – катионного комплекса $\text{Np}^{4+} - \text{NpO}_2^+$, накапливающегося в системе по мере образования Np^{4+} и обладающего повышенной реакционной способностью. Снижение $[\text{HCOOH}]$ уменьшает долю форматного комплекса Np(IV) и увеличивает выход катион-

катионного комплекса $\text{Np(IV)} - \text{Np(V)}$. В HNO_3 индукционный период на кривых каталитического восстановления Np(V) не наблюдается. Это связано, вероятно, с невозможностью существования в нитратных средах катион-катионного комплекса $\text{Np}^{4+} - \text{NpO}_2^+$ из-за замещения молекул воды гидратной оболочки иона Np^{4+} нитрат-ионами в результате комплексообразования. При увеличении концентрации HCOOH в азотнокислых растворах порядок реакции по $[\text{Np(V)}]$ меняется от первого до $\frac{1}{2}$ в области $[\text{HCOOH}] = 0,05 - 0,1$ моль/л. Рост концентрации HCOOH в растворах HNO_3 и HClO_4 приводит к замедлению восстановления Np(V) , что является следствием насыщения активной поверхности катализатора адсорбированными молекулами HCOOH (Рис. 14).

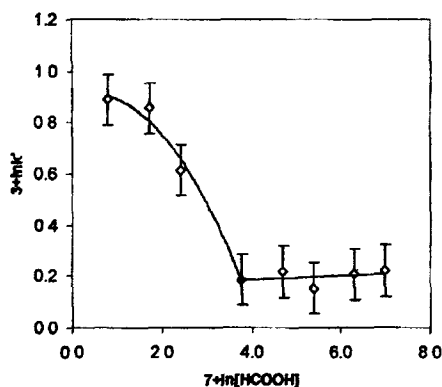


Рис. 14. Влияние концентрации HCOOH на скорость каталитического восстановления Np(V) в присутствии 0,1 г/мл 1% Pt/SiO_2 при $[\text{HClO}_4] = 2,0$ моль/л и $t = 60^\circ\text{C}$.

Увеличение концентрации минеральной кислоты приводит к возрастанию скорости каталитического восстановления нептуния(V) муравьиной кислотой.

Значения кажущейся энергии активации восстановления Np(V) муравьиной кислотой зависят от кислотности раствора и концентрации восстановителя (Табл. 7), что является следствием описанного выше явления изменения интегральной теплоты адсорбции реагентов на поверхности катализатора.

Табл. 7. Влияние состава раствора на значения кажущейся энергии активации (E^* , кДж/моль) каталитического восстановления Np(V) муравьиной кислотой.

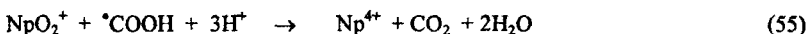
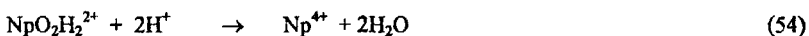
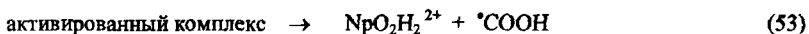
$[\text{HCOOH}]$, моль/л	E^* в 1,0 моль/л HNO_3 , кДж/моль	E^* в 2,0 моль/л HClO_4 , кДж/моль
0,005	-	$28,4 \pm 0,8$
0,05	30 ± 2	-
0,1	-	60 ± 2
0,5	$43,6 \pm 1,5$	-

Анализ кинетических закономерностей реакции дает основания полагать, что процесс восстановления первого порядка по $[\text{Np(V)}]$ начинается с адсорбции на активных центрах Z протонированных ионов Np(V) и молекул HCOOH :



Не исключено, что ион NpO_2^+ присоединяется через атом кислорода к предварительно адсорбированному протону с образованием частицы $Z\text{NpO}_2\text{H}^{2+}$.

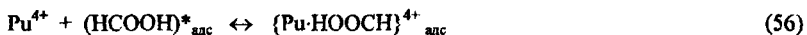
Адсорбированные реагенты образуют активированный комплекс, который медленно распадается:



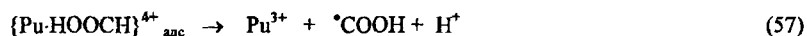
Природа появления «половинного» порядка относительно $[\text{Np(V)}]$ при $[\text{HCOOH}] < 0,1$ моль/л остается не вполне ясной. В общем случае, появление порядка реакции $\frac{1}{2}$ по концентрации реагента в гетерогенно-каталитических процессах связано с хемосорбцией этого реагента на двух соседних центрах катализа. Можно, поэтому, высказать предположение, что при высокой степени заполнения поверхности катализатора адсорбированными молекулами HCOOH , имеет место вторичная адсорбция Np(V) на двух соседних «центрах катализа», образованных

адсорбированными молекулами HCOOH . Состав активированного комплекса можно, при этом условно выразить формулой $\{\text{ZHOOC} - \text{II} \cdots \text{O} = \text{Nr}^+ = \text{O} \cdots \text{H} - \text{COOHZ}\}^*$. Распад этого комплекса с переносом заряда ведет к образованию частиц $\text{O} = \text{Nr}^+ - \text{OH}$, $^*\text{COOH}$ и молекулы муравьиной кислоты, которые быстро взаимодействуют далее по реакциям, подобным (55) и (56).

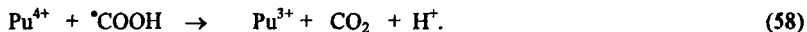
Каталитическое восстановление плутония(IV) муравьиной кислотой в азотнокислых средах на катализаторе Pt/SiO_2 в присутствии антинитритных реагентов (мочевина) эффективно протекает при 30 - 60°C. Реакция VII (Табл.6) следует первому порядку по $[\text{Pu(IV)}]$. Скорость восстановления плутония(IV) не зависит от концентрации восстановителя и мало зависит от $[\text{HNO}_3]$ в интервале 0,3 - 2 моль/л. Дальнейший рост содержания азотной кислоты ведет к быстрому разложению мочевины, с обильным газовыделением и денитрацией раствора. В этих условиях Pu(IV) сначала частично восстанавливается до Pu(III) и, затем окисляется, по мере завершения разложения мочевины. $E^* = 29,6 \pm 1,8$ кДж/моль. Акту восстановления Pu(IV) предшествует образование активированного комплекса путем присоединения гидратированного иона Pu^{4+} к адсорбированной молекуле муравьиной кислоты:



Процесс каталитического восстановления плутония(IV) может быть схематически представлен следующим образом.



Образующийся радикал $^*\text{COOH}$ реагирует затем в растворе с ионами Pu(IV)



Скорость определяющей стадией всего процесса является распад активированного комплекса (58), сопровождающийся внутрикомплексным переносом заряда.

Гетерогенно-каталитическое окисление нептуния(IV) азотной кислотой.

Нептуний(IV), будучи устойчивым в 0,5 - 3 моль/л HNO_3 , претерпевает окисление в присутствии катализатора Pt/SiO_2 . Основным продуктом является Np(V) с примесью Np(VI) , содержание которого (до 5%) зависит от концентрации азотной кислоты. Реакция следует закону скорости первого порядка по $[\text{Np(IV)}]$. Скорость реакции уменьшается с ростом концентрации кислоты (Рис. 15) и несколько

возрастает с увеличением концентрации свободных нитрат-ионов. Каталитическое окисление нептуния(IV) в азотнокислых средах протекает в присутствии антинитритных реагентов ($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$), хотя скорость реакции заметно снижается (Рис. 15). Этот факт указывает на то, что азотистая кислота, генерируемая на одном из этапов процесса, ускоряет каталитическое окисление нептуния(IV).

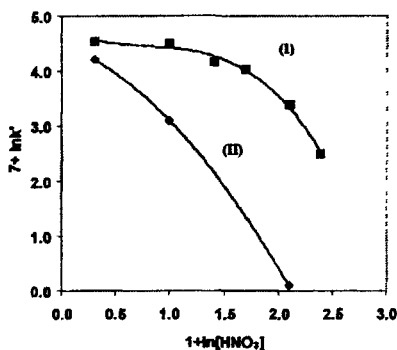


Рис. 15. Влияние концентрации азотной кислоты на скорость каталитического окисления нептуния(IV) в отсутствие (I) и в присутствии (II) 0.1 моль/л $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$. 0,1 г/мл 1% Pt/SiO_2 , $T = 60^\circ\text{C}$.

Зависимость кажущейся энергии активации процесса от концентрации азотной кислоты имеет сложный характер:

$[\text{HNO}_3]$, моль/л:	0,5	1,0	2,0	3,0
E^* , кДж/моль:	60,1	61,0	83,3	85,1

Из приведенных данных видно, что рост E^* претерпевает резкий скачек (более 20 кДж/моль) в области 1,0 – 2,0 моль/л $[\text{HNO}_3]$, что объясняется изменением реакционного механизма в этом интервале концентраций.

Окислительные свойства азотной кислоты рассматриваются обычно в связи с окисляющим действием ионов нитрония (NO_2^+), присутствующих в растворе азотной кислоты в некоторой равновесной концентрации. Частицы NO_2^+ могут появляться в растворе в результате быстрой равновесной реакции



Тот факт, что каталитическое окисление Np(IV) замедляется в присутствии антинитритных реагентов, указывает на то, что HNO_2 или один из продуктов ее

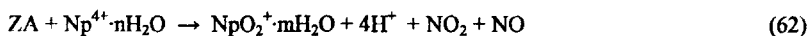
превращения принимают участие в образовании активированного комплекса на поверхности катализатора. С учетом реакции (3) и равновесия (6) схема гетерогенно-каталитических превращений в системе $\text{Np(IV)}-\text{HNO}_3-\text{Pt/SiO}_2$ представляется следующим образом:



здесь Z – активный центр катализатора.



ZA – промежуточная окисляющая частица (нельзя исключить, что окисляющие частицы образуются в растворе из NO_3^- и HNO_2 с последующей их адсорбцией на активных каталитических центрах). В растворах $[\text{HNO}_3] < 1$ моль/л каталитическое окисление нептуния(IV) является результатом следующего процесса (скорость определяющая стадия):



В присутствии антинитритных реагентов (таких как $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$) представляется вероятным прямое окисление Np(IV) до $(\text{NO}_2^+)_{\text{адсорб}}$, хотя скорость этого процесса заметно ниже. Как было отмечено выше, в интервале 1 – 2 моль/л HNO_3 механизм процесса претерпевает существенное изменение. В этом диапазоне $[\text{HNO}_3]$ концентрация $\text{Np}^{4+} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ становится ничтожной в результате ступенчатого комплексообразования с нитрат-ионами. При этих условиях нитратные комплексы нептуния(IV) остаются единственными частицами, которые могут претерпевать окислительное превращение. Справедливо ожидать, что образование диоксокатиона нептуния(V) из аква-иона $\text{Np}^{4+} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ происходит значительно легче, чем из нитратного комплекса Np(IV) , где молекулы H_2O частично вытеснены из координационной сферы нептуния нитрат-ионами. Поэтому рост концентрации $\text{HNO}_3 > 1$ моль/л приводит к значительному снижению скорости окисления и возрастанию энергии активации процесса.

Каталитическое восстановление плутония(VII) водой в щелочных средах в присутствии электродных материалов. Введение электродных материалов (платина, PbO_2 на платине, графит) в растворы Pu(VII) в 0,5 – 1,0 моль/л NaOH приводит к значительному ускорению восстановления Pu(VII) водой. Реакция IX (Табл.6) в присутствии проводящих материалов следует закону первого порядка по

[Pu(VII)]. Это указывает на то, что каталитическое действие электродных материалов сводится к простой передаче электронов от ионов OH^- и молекул воды к ионам плутония через исследуемые проводящие материалы. Наблюдаемое каталитическое действие имеет электрохимическую природу. Pu(VII) создает на поверхности электродного материала 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, электрод превращается в анод, на котором происходит выделение кислорода за счет восстановления Pu(VII). Каталитическая активность исследованных материалов убывает в ряду $\text{Pt} > \text{PbO}_2 > \text{графит}$ (Рис.16).

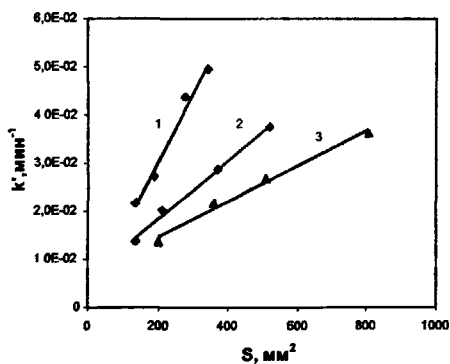
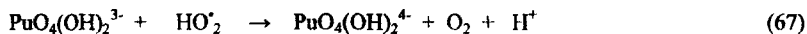
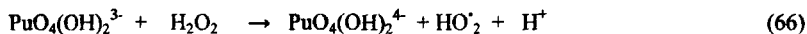
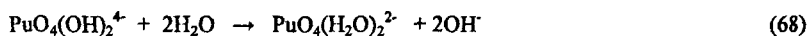


Рис. 16. Зависимость скорости восстановления Pu(VII) в 0,5 моль/л NaOH от площади видимой поверхности электродных материалов при 22°C. 1 — платина; 2 — PbO_2 на платине; 3 — графит.

Возможный механизм каталитического восстановления Pu(VII) водой может быть схематически представлен следующей последовательностью реакций, медленной стадией, в которой, является разряд ионов гидроксила на поверхности катализатора:





Выводы

Впервые на систематической основе выполнены комплексные исследования гетерогенно – каталитических окислительно-восстановительных реакций в водных средах. Выбор объектов исследований продиктован актуальными задачами радиохимических технологий. Установлены следующие новые явления и фундаментальные закономерности:

1. Раскрыты природа и механизм каталитических взаимодействий в системе $\text{HNO}_3 - \text{HCOOH} - \text{Pt}$, заключающиеся в инициировании реакции между азотной и муравьиной кислотами в результате быстрого первоначального образования азотистой кислоты в концентрации, превышающей порог начала автокаталитического процесса. Роль платины как катализатора заключается в способности ее поверхностных атомов окисляться азотной кислотой и восстанавливаться муравьиной кислотой, реализуя поверхностный гетерогенно – каталитический редокс цикл.
2. Обнаружено снижение каталитической активности платиноидов в ряду $\text{Pt} - \text{Ir} - \text{Rh} - \text{Ru}$ находится в соответствии с изменением равновесных потенциалов пар $\text{M}^{\text{Ox}}/\text{M}^{\text{Red}}$. Это обусловлено ускорением акта восстановительной реактивации платиноида с ростом потенциала его окисленной формы. Найденная корреляция определяет лидирующую роль платины как катализатора окислительно-восстановительных процессов в водных средах, протекающих по механизму гетерогенно-каталитического редокс цикла, в котором лимитирующей стадией является восстановительная реактивация центров катализа.
3. Результаты исследования кинетики и механизмов гетерогенно-каталитических взаимодействий в системе $\text{HNO}_3 - \text{HCOOH} - \text{Pt/SiO}_2$ позволили обосновать безопасность и эффективность использования платинированных катализаторов для проведения денитрации жидких радиоактивных отходов и для разложения азотсодержащих органических и неорганических соединений (мочевина, формамид, ацетамид и нитрат аммония). Разработанный метод каталитической

денитрации был успешно апробирован для получения кислотодефицитных растворов урана и плутония и для денитрации жидких радиоактивных отходов сложного солевого состава. Разработаны и апробированы методы разложения мочевины и нитрата аммония в жидких радиоактивных отходах.

4. Каталитическое разложение гидразина и азотистоводородной кислоты в кислых не нитратных средах в присутствии платинированных катализаторов протекает по механизму диссоциативной хемосорбции. В азотнокислых растворах происходит их окислительная каталитическая деструкция в результате реализации поверхностного каталитического редокс цикла и/или прямого каталитического окисления азотной кислотой. Разработан и апробирован динамический метод каталитического разложения азотистоводородной кислоты в жидких радиоактивных отходах.
5. Гетерогенно – каталитические окислительно-восстановительные реакции в водных средах относятся к структурно – чувствительным процессам. Это выражается в обнаруженной зависимости реакционной способности центров катализа от размеров наноагрегатов платины. В реакциях, протекающих по механизму диссоциативной хемосорбции, наблюдается положительный размерный эффект, проявляющийся в росте активности центров катализа с увеличением дисперсности платины. При реализации поверхностного каталитического редокс цикла имеет место отрицательный размерный эффект – уменьшение каталитической активности поверхностных атомов платины с увеличением дисперсности металла. Изменение реакционной способности центров катализа связано с изменением теплоты адсорбции реагентов или энергий связи промежуточных соединений, что находит отражение в зависимости кажущейся энергии активации от размера частиц активного металла.
6. Обнаруженный рост кажущейся энергии активации гетерогенно-каталитических редокс реакций при увеличении кислотности реакционной среды обусловлен конкурентной адсорбцией ионов водорода, приводящей к уменьшению интегральной теплоты адсорбции реагентов на поверхности катализатора.

7. Каталитическое восстановление урана(VI) гидразином в азотнокислой и сернокислой средах в присутствии платинированных катализаторов происходит в результате одноэлектронного перехода от адсорбированной молекулы N_2H_4 к U(VI). Образующийся U(V) диспропорционирует на U(IV) и U(VI). Различия в кинетике и стехиометрии процессов, протекающих в растворах H_2SO_4 и HNO_3 , определяются способом трансформации промежуточных радикалов N_2H_3 и реакцией обратного окисления U(IV) азотной кислотой. Разработан способ получения концентрированных азотнокислых растворов урана(IV) с выходом, близким к количественному.
8. Каталитическое восстановление ионов шестивалентных урана, нептуния и плутония муравьиной кислотой в кислых средах в присутствии катализаторов Pt/SiO₂ протекает по одноэлектронному механизму. Лимитирующей стадией реакции в случае Np(VI) и Pu(VI) является диффузия реагентов, а в случае U(VI) взаимодействие ионов UO_2^{2+} с активированной адсорбцией молекулой HCOOH. Это различие обусловлено значительной разницей потенциалов пар An(VI)/An(V) нептуния, плутония и урана. Последующие превращения диоксокаатионов пятивалентных актинидов определяются природой металла и химическим составом реакционной среды. На примере восстановления нептуния(VI) муравьиной кислотой продемонстрированы каталитические свойства наночастиц платины различной природы. Реакция протекает путем быстрого взаимодействия нептунил ионов с радикалами $^{\bullet}H$ и $^{\bullet}COOH$, образующихся в результате диссоциативной хемосорбции молекул HCOOH на поверхности платинового коллоида (лимитирующая стадия).
9. Нептуний(V) и плутоний(IV) в присутствии катализаторов Pt/SiO₂ восстанавливаются муравьиной кислотой в растворах минеральных кислот, не содержащих HNO_3 , через образование адсорбированных активированных комплексов, распад которых с внутрикомплексным переносом заряда (лимитирующая стадия) приводит к образованию и стабилизации нептуния(IV) и плутония(III).
10. Нептуний(IV) в 0,5 – 3,0 моль/л азотной кислоте претерпевает быстрое окисление до нептуния(V) в присутствии Pt/SiO₂. Реакция является результатом

гетерогенного взаимодействия аква-ионов Np(IV) с ионами нитрония NO_2^+ на активных центрах катализатора. Замедление реакции и резкий скачек кажущейся энергии активации процесса при $[\text{HNO}_3] > 1$ моль/л связаны с образованием комплексов нептуния(IV) с нитрат ионами.

11. Катализ восстановления плутония(VII) водой в щелочных растворах в контакте с электродными материалами (платина, PbO_2/Pt , графит) обусловлен окислением ионов гидроксила на поверхности электродного материала за счет высокого анодного потенциала, генерируемого парой $\text{Pu(VII)}/\text{Pu(VI)}$, то есть имеет электрохимическую природу.
12. Проведенные исследования показывают, что гетерогенно – каталитические процессы могут быть с успехом использованы для разложения органических и азотсодержащих неорганических соединений в жидких радиоактивных отходах и для стабилизации ионов актинидов в заданных степенях окисления. Выбор оптимальных условий для реализации технологических процессов может быть сделан на основании данных настоящей работы.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. А.В. Ананьев, Е.А. Солдатов, В.Ф. Перетрухин: Влияние диэлектрических и электродных материалов на устойчивость семивалентного плутония в водных щелочных средах. // Доклады академии наук СССР, 1978, т.241, №3, стр.602-605.
2. Н.М. Abdunnabi, A.V. Ananiev: Preparation of the concentrated nitric acid uranium(VI) solutions for the application in the nuclear fuel cycle of fast reactors. (Full size paper) // Fast Reactors and Related Nuclear Fuel Cycle Conference. Kyoto, Japan, 28 Oct.- 1 Nov. 1991, Proceedings. Vol.IV. P.6.9-6.16.
3. Н.М. Abdunnabi, A.V. Ananiev, N.N. Krot: Platinum catalyzed reduction of uranium(VI) with hydrazine in sulfuric acid media. // J. Radioanal. Nucl. Chem. Letters, 1994, V.186, N°1, pp.89-97.
4. A.V. Ananiev, J.-C. Broudic, Ph. Brossard, N.N.Krot.: Heterogeneous catalytic denitration of nitric acid solutions.// Radiochimica Acta, 1997, v.78, pp.145-152.
5. А.В. Ананьев, В.П. Шилов, Т.В. Афонасьева, Н.А.Михайлова, А.И.Милованов : Каталитическое восстановление U(VI) в растворах HNO_3 гидразином и муравьиной кислотой. // Радиохимия, 2001, т. 43, № 1, стр. 37 – 40.

6. **А.В. Ананьев**, В.П. Шиллов: Каталитическое восстановление Np(VI,V) муравьиной кислотой в хлорнокислых растворах. // Радиохимия, 2001, т. 43, № 1, стр. 41 - 47.
7. **A. Ananiev**, J.-C. Broudic, Ph. Brossard: The hydrazine catalytic decomposition in non-nitrate acidic media. // Applied Catalysis A. General, 2002, V. 242, № 1, p. 1 - 10.
8. **A.V. Ananiev**, J.-C. Broudic, Ph. Brossard : Method for reducing nitrate and/or nitric acid concentration in an aqueous solutions // US Patent N°6.383.400, May 7, 2002.
9. **A.V. Ananiev**, V.P. Shilov, Ph. Brossard: Kinetics of the platinum catalyzed hydrazoic acid decomposition in acidic media // Applied catalysis A: General, 2003, V. 257, № 2, p. 152-156.
10. **A. Ananiev**, J.-C. Broudic, Ph. Brossard: The urea decomposition in the process of the heterogeneous catalytic denitration of nitric acid solutions. Part I. Kinetics of the reaction. // Applied Catalysis B. Environmental, 2003, V.45, P.189 – 196.
11. **A. Ananiev**, J.-C. Broudic, Ph. Brossard: The urea decomposition in the process of the heterogeneous catalytic denitration of nitric acid solutions. Part II. Reaction products and stoichiometry. // Applied Catalysis B. Environmental, 2003, V.45, P.197 – 203.
12. **A.V. Ananiev**, V.P. Shilov, Ph. Moisy, C. Madic: Heterogeneous catalytic oxidation of neptunium(IV) in nitric acid solutions. // Radiochimica Acta, 2003, V.91, P.499 – 503.
13. **A.V. Ananiev**, V.P. Shilov, Ph. Moisy, C. Madic: Heterogeneous catalytic redox reactions of neptunium ions in the aqueous system HNO_3 - HCOOH . // Radiochimica Acta, 2004, V.92, P.81 – 88.
14. **А.В. Ананьев**, В.П.Шялов: Каталитическое восстановление плутония(IV) муравьиной кислотой в азотнокислых растворах // Радиохимия, 2004, т.46, №3, С.222 – 225.
15. **А.В. Ананьев**, В.П.Шиллов: Гетерогенно - каталитическое разложение гидразина в кислых нитратных средах // Радиохимия, 2004, т.46, №4, С.348 – 355.
16. **А.В. Ананьев**, М.Ю.Болтоева, К.Л.Сухов, Г.Л.Быков, Б.Г.Ершов: Каталитическое разложение гидразина нано-частицами платины в слабощелочных растворах // Радиохимия, 2004, т.46, № 6, С.531 - 535.
17. **А.В. Ананьев**, И.Г.Тананаев, В.П.Шиллов: Разложение нитрата аммония в процессах гомогенной и каталитической денитрации // Радиохимия, 2005, т.47, №2, С.140 – 144.

18. А.В. Ананьев, И.Г. Тананасев, В.П. Шилов: Гетерогенно-каталитические окислительно-восстановительные реакции в химии и технологии ядерного топливного цикла // Успехи химии, , 2005, т.47, № 11, С.1132-1155.
19. А.В. Ананьев, М.Ю. Болтосва, Л.М. Шарыгин, М.С. Григорьев, В.П. Шилов: Влияние размера нано-агрегатов платины и природы носителя на активность платинированных катализаторов в реакциях каталитического разложения гидразина в кислых средах. // Вестник уральского государственного политехнического университета - УПИ, 2004, №17 (47), С.123-124.
20. А.В. Ананьев, В.П. Шилов: Динамический метод каталитического разложения азотистоводородной кислоты в кислых нитратных средах // Вестник уральского государственного политехнического университета - УПИ, 2004, №17 (47), С.124-125.
21. В.П. Шилов, А.Ю. Гарнов, А.В. Гоголев, А.В. Ананьев: Каталитическое разложение органических анионов в щелочных радиоактивных отходах. II. Окисление N-(2-гидроксиэтил)этилендиаминтриацетата // Радиохимия, 2006, т.48, №1, С.28-32.
22. В.П. Шилов, А.Ю. Гарнов, А.В. Гоголев, А.В. Ананьев: Каталитическое разложение органических анионов в щелочных радиоактивных отходах. III. Окисление оксалата и гликолята // Радиохимия, 2006, т.48, №1, С.33-36.
23. A.V. Ananiev, J.-C. Broudic: Kinetic study of the platinum-catalyzed interaction between nitric and formic acids and the mechanism of catalytic denitration of nitric acid solutions. // Rapport CEA/DRDD/SPHA/SAED -NT/SPHA/95-24, Oct. 1995.
24. A.V. Ananiev, J.-C. Broudic: Denitration tests with active solutions and the plutonium behavior under the conditions of the catalytic denitration. // Rapport CEA/DRDD/SPHA/SAED. - NT/SPHA/95-41, Dec. 1995.
25. A.V. Ananiev, J.-C. Broudic : The catalytic accumulation of nitrous acid in the nitrate solutions. // Rapport CEA/DRDD/SPHA/SAED. -NT/SPHA/96-12, Mai 1996.
26. A.V. Ananiev, J.-C. Broudic, Ph. Brossard, N.N. Krot : Catalytic denitration of nitric acid solutions. // 4th International Conference on Nuclear Chemistry And Radiochemistry. Saint-Malo. France. September 1996. Extended Abstracts, Vol.2, G-P1.

27. A.V. Ananiev, J.-C. Broudic: Manipulation, préparation et prévention des nitrates d'alkyles. // Rapport CEA/DRDD/SPHA/SAED.-NT/SPHA/96-36, Nov. 1996.
28. A.V. Ananiev, J.-C. Broudic: The urea behavior in the process of the catalytic denitration. // Rapport CEA/DRDD/SPHA/SAED.-NT/SPHA/97-09, Mar. 1997
29. A.V. Ananiev, J.-C. Broudic: The hydrazine catalytic decomposition in non-nitrate and nitrate media. Part 1. The platinum-catalyzed decomposition of hydrazine in the solutions of perchloric and sulphuric acids. // Rapport CEA/DRDD/SPHA/SAED.-NT/SPHA/97-21, Jul. 1997.
30. A.V. Ananiev, J.-C. Broudic: The catalytic decomposition of the ammonium nitrate in the process of catalytic denitration. // Rapport CEA/DRDD/SPHA/SAED.-NT/SPHA/97-42, Nov. 1997.
31. A.V. Ananiev, J.-C. Broudic, Ph. Brossard. -Application of the heterogeneous catalysis in the chemistry and technology of the actinides. // Actinides'97, International conference. Germany, Baden-Baden. Sept. 1997, Abstracts, T8-P3.
32. Ch. Bouyer, A.V. Ananiev: Recueil des données expérimentales sur l'application de la catalyse hétérogène à la dénitrification par l'acide formique et à la génération d'acide nitreux en milieu acide nitrique. // Notice Technique CEA/SPHA/LCED-98-39, mai 1998.
33. Ch. Bouyer, A.V. Ananiev: Recueil des données expérimentales sur l'application de la catalyse hétérogène à la destruction de composés azotés minéraux en solution aqueuse: urée, hydrazine et ammonium. // Notice Technique CEA/SPHA/LCED-98-40, mai 1998.
34. Ch. Bouyer, A.V. Ananiev: Recueil des données expérimentales sur l'application de la catalyse hétérogène à la réduction de Pu(IV) et Pu(VI). // Notice Technique CEA/SPHA/LCED-98-41, mai 1998.
35. A.B. Ананьев, И.Г. Тананаев, В.П. Шильов: Гетерогенно-каталитические редокс реакции в процессах ядерного топливного цикла. // Институт физической химии на рубеже веков. Конференция. 21-23 марта 2000, Москва, РАН, Тезисы докладов, № II.13, стр. 125.
36. A.V. Ananiev, I.G. Tananaev, J.-C. Broudic, Ph. Brossard: The platinum catalyzed decomposition of hydrazine in acidic media // International conference "ATALANTE-

- 2000" Avignon, France, 24-26 October 2000, Full size paper P2-02, [<http://www.cca.fr/conferences/Atalante2000/P2-02.pdf>] , 4 pages.
37. A.V. Ananiev, V.P. Shilov, I.G. Tananaev, J.-C. Broudic, Ph. Brossard: Heterogeneous-catalytic red-ox reactions in nitrate-formate systems.// International conference "ATALANTE-2000" Avignon, France, 24-26 October 2000, Full size paper P2-25, [<http://www.cca.fr/conferences/Atalante2000/P2-25.pdf>], 5 pages.
38. А.В. Ананьев, В.П. Шилов, Т.В. Афонасьева, Н.А. Михайлова, А.И. Милованов: Каталитическое восстановление урана(VI) в азотнокислых растворах гидразином и муравьиной кислотой. // Третья российская конференция по радиохимии «РАДИОХИМИЯ-2000», 28-30 ноября 2000, Санкт-Петербург, Тезисы докладов, С. 53.
39. А.В. Ананьев, И.Г. Тананаев, В.П. Шилов: Гетерогенно-каталитические реакции в процессах переработки ядерного топлива и радиоактивных отходов. // Третья российская конференция по радиохимии «РАДИОХИМИЯ-2000», 28-30 ноября 2000, Санкт-Петербург, Тезисы докладов, С. 106 – 107.
40. А.В. Ананьев, В.П. Шилов: Механизмы гетерогенно-каталитических процессов в азотнокислых средах и роль металлов платиновой группы в катализе окислительно-восстановительных реакций. // Четвертая российская конференция по радиохимии «РАДИОХИМИЯ-2003», 20-25 октября 2003, г. Озерск, Тезисы докладов, С. 97.
41. А.В. Ананьев, И.Г. Тананаев, С.И. Ровный, М.В. Логунов, М.Ю. Малых, В.М. Смирнов: Разработка технологии каталитической денитрации среднеактивных растворов в целях снижения солесодержания перед цементированием. // Отчет: № ЦЛ/7385 от 27.01.05.

Подписано в печать 19 12 2005
Формат 60х90/16. Печать офсетная. Бумага офсетная.
Гарнитура Times New Roman. Усл. печ. листов 3,0.
Тираж 100 экз. Заказ №

Отпечатано в полном соответствии
с представленным макетом
в типографии "Максимум"
г. Москва, ул. Барышиха, 19

2006A
575

3

12 - - 575

23