

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА ВЫДЕЛЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ ТИОМОЧЕВИНОЙ ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ В СВЕТЕ ЗАДАЧ РАЗДЕЛЕНИЯ ЖИДКИХ ОТХОДОВ РАО

Тихомирова В.И., Бондаренко Г.В.

Институт экспериментальной минералогии РАН, г. Черноголовка Московской обл.

tikhom@iem.ac.ru; bond@issp.ac.ru

Вестник Отделения наук о Земле РАН, № 1(20) 2002

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2002/informbul-1.htm#geoecol-6

По проблеме утилизации радиоактивных отходов деятельности АЭС накоплен большой опыт, отраженный в обзоре по Пурекс-процессу [1], где при переработке РАО рекомендуется применение различных методов фракционирования, в частности, обособления фракции благородных металлов, создающих определенные трудности при отверждении и восстановлении в дальнейшем процессе перед захоронением.

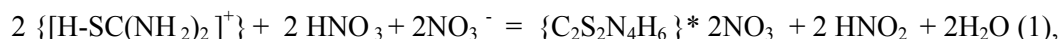
Решая задачу фракционного выделения благородных металлов (БМ) в работе [2] нами было показано, что на активированном угле, модифицированном тиомочевинной (ТМ), удалось высадить палладий (один из БМ массы ОЯТ) из жидких азотнокислых отходов (6н HNO_3) до 10 мг на 1г угля. Однако, оставался открытым вопрос о скорости сорбции и механизмах преобразования комплексов палладия с ТМ в среде HNO_3 .

В массе работ, посвященных исследованию координационных свойств ТМ [3], не отражено подробно взаимодействие ТМ с HNO_3 , хотя азотная кислота может не только протонировать, но и окислять тиомочевину, что в свою очередь может отразиться на лабильности ее комплексов с Pd. Настоящее исследование посвящено изучению поведения комплексов палладия в системе (Pd - HNO_3 - ТМ), где по предположению могут идти несколько параллельно-последовательных процессов с разными скоростями.

Методом потенциометрического титрования в ячейке с платиновым индикаторным и хлор-серебряным электродом сравнения с мостиком из 1 м KNO_3 , опущенными в растворы, где вариировались условия титрования по тиомочевине, азотной кислоте и содержанию палладия, мы проследили процесс образования комплексов палладия с тиомочевинной по стадиям.

Исходный потенциал Pt в системе HNO_3 - ТМ определяется концентрациями компонентов, а также адсорбцией продуктов их взаимодействия в ходе титрования [4]. По изменению потенциала было показано, что первым быстро выпадает коричневый осадок, где соотношение Pd к ТМ-(Н) = 1:2. Для получения растворимого комплекса с соотношением (Н) = 1:3 оранжевого цвета при добавлении растворимой ТМ потенциал изменяется более медленно, т.е. вытеснение третьего ацидо-лиганда затруднено. При (Н) = 1:4 и выше образуется комплекс светло-желтого цвета. При избытке ТМ потенциал платинового электрода резко падает, отвечая адсорбции на поверхности продукта первой стадии окисления тиомочевины. [5].

Первую стадию окисления ТМ азотной кислотой можно записать в виде уравнения :



где первоначально протонированная тиомочевина при окислении дает ионный ассоциат с формамидиндисульфидом (ФМДС) - продуктом ее окисления на первой стадии. Спектрофотометрически (ФМДС) зафиксировать трудно, так как область его поглощения лежит в ультрафиолете (190-240 нм) [5], где также поглощает азотная кислота. Но в данной системе продуктом окисления по первой стадии является и азотистая кислота, которая имеет характерный спектр для ее недиссоциированной формы в области 350-400 нм, в виде 4-х пиков. [6]. По скорости появления, роста и исчезновения этого спектра был исследован процесс взаимодействия чистой тиомочевины (ТМ) с HNO_3 в зависимости от концентрации HNO_3 и времени их контакта. Был использован двухлучевой спектрофотометр UV-VIS с кюветами 0,1 и 0,5 см. Оказалось, что чистая тиомочевина (в наших условиях ее можно рассматривать как избыточную после образования комплекса с Pd) накапливает HNO_2 с разной скоростью в зависимости от концентрации HNO_3 и времени их контакта. При одной и той же концентрации ТМ в 4н HNO_3 спектр появляется через 20 минут, в 3н — через 1 час, в 2 н — через 2 часа. Процесс накопления формамидиндисульфида (ФМДС) в 1н кислоте заканчивается на этой

стадии, а в 3-4н HNO_3 - ФМДС доокисляется или распадается [4,7] через 2-3 дня. Таким образом, окисление тиомочевина, идущее по стадиям, процесс медленный и может прерываться на разных стадиях быстрым процессом комплексообразования с палладием в зависимости от порядка сливания реагентов и их концентрации.

В табл. 1. даны характеристики осадков и растворимость их в зависимости от мольного соотношения (Н), веса палладия (азотнокислая соль) и тиомочевина в исходном состоянии, реакционная среда - HNO_3 (6н), объем - 50мл.

Таблица 1

Исходн. соотн. (Н) в М / мг	Конц. Pd*10 ⁻³ М исходная	Вес осадка в мг	Соотношение Pd к S (#)	конц. Pd мкг/мл через 2-е суток
1: 4.0 / 4: 12.1	4	8.60 красного	1.2 : 1	4.55
1:10.0 / 4 : 30.4	4	5.00 желтого	2.0 : 1	0.13
1: 3.9 / 4 : 12.0	2	7.00 коричнев.	-----	48.00
1: 6.5 / 4 : 20.0	2	7.78 оранжев.	1.6 : 1	1.30
1:16.0 / 4 : 50.0	2	5.85 желтого	2.1 : 1	0.70
				над осадком роданида Pd
		оранжевый		2.50
/2.8: 30.4	3	белый	2 : 0.005	3.00

По данным микрорентгеноспектрального анализа. (столбец # в таблице) в полученных осадках, промытых до нейтральной реакции и высушенных при комнатной температуре, атомные соотношения Pd к S и растворимости в выделенных соединениях не одинаковые. Наименее растворимым является желтый осадок. Известно, что хромофорность соединению [6] придает наличие сопряженной группы -S-S-, поэтому анализ, проведенный микрорентгеноспектральным методом, подтвердил разное соотношение серы в зависимости от цвета. Особо отличается белый осадок, получающийся при взаимодействия уже окисленной тиомочевина с Pd.

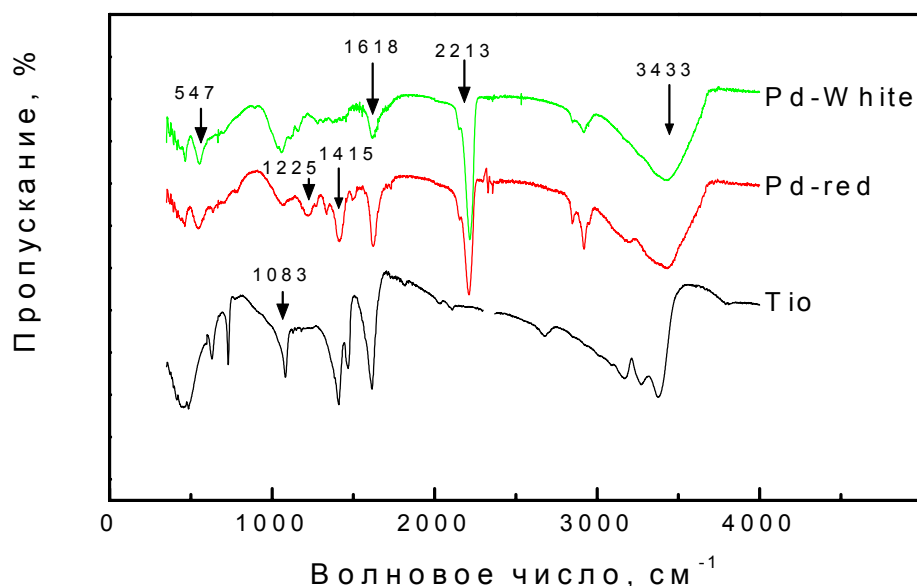


Рис. 1. Приведены ИК-спектры исходной тиомочевина (Тio), и 2-х сильно различающихся осадков - красного и белого цвета, в которых соотношение палладия и серы резко различны.

Ямагути и др.[8], изучавшие ИК спектры ТМ и синтезированных комплексов Pt и Pd с (ТМ), считают, что в них металл связан с атомом серы, так как в спектрах комплексов наблюдается уменьшение частоты валентных колебаний связи C-S (696 см^{-1} , валентные связи S оттягиваются

на металл) и увеличение частоты валентных колебаний C-N (1520 см^{-1} , упрочнение связи) по сравнению со спектром тиомочевины. На рис.1. можно наблюдать изменения полос колебаний, относящихся к связи C-S (для белого осадка они отсутствуют), и появления новых полос, в частности $2196\text{--}2213\text{ см}^{-1}$, которой нет в спектре тиомочевины, а также слабо выраженные полосы при 1334 см^{-1} и 1225 см^{-1} . В спектрах нашего красного соединения растут частоты (3433 см^{-1}), связанные с колебаниями связей азот-водород, что говорит об упрочнении связей внутри группы и ослаблении ее с остальной массой при образовании соединения. Но остается полоса 1625 см^{-1} , приписываемая Ямагути деформационным колебаниям - NH_2 частицы, и почти сглаживается четкая в спектре тиомочевины полоса при 1083 см^{-1} . Последняя, приписываемая валентным колебаниям N-C-N группы, претерпевает при образовании комплексов изменения, связанные с увеличением кратности связей C=N (больше 2-х.). Это говорит о качественных структурных изменениях в соединении. По предположению ряда авторов [9], образуются мостиковые соединения с участием $\text{N}\equiv\text{C-S}$ - группы (в красном соединении) и $\text{N}\equiv\text{C}$ -группы (в белом соединении). В них валентное колебание – $\nu(\text{CN})$ повышается до $2150\text{--}2182\text{ см}^{-1}$, что приводит к образованию бидентатных соединений с палладием. Рентгенофазовый анализ показал аморфность наших соединений с Pd.

Таким образом, для получения практически нерастворимого соединения Pd с ТМ необходим некоторый избыток ТМ против соотношения 1:4 и последующее доокисление избытка тиомочевины и разрушение ее лигандов в комплексе, которое проходит в среде 3-6н HNO_3 за 1-3 суток.

Литература

1. Зильберман Б.Я. // Радиохимия. 2000. Т 42. № 1. С.1-15.
2. Tikhomirova V.I., Desyatova T.A., Akhmedzhanova G. M. // Experiment in Geosciences. 2000. V.9. № 1. P.53-55.
3. Воробьев-Десятовский Н.В., Кукушкин Ю.Н., Сибирская В.В. // Координационная химия. 1985. Т.11. Вып.10. С.1299-1328.
4. Крамарева Т.В., Шульман В.М., Лавренова Л.Г. // Изв. Сибирского отд.АН СССР. Серия хим. 1964. № 7. Вып. 2. С.101-105.
5. Климкович Е.А., Нашиванько Л.В., Усатенко Ю.И. // Известия вузов. Хим. и хим. технология. 1973. Т.16. № 1. С.43-44.
6. Ливер. Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. 1987. Т.2. С.176-185.
7. Маслий А.И., Луценко Г.К. // Изв. СО АН СССР. Серия хим. 1974. Вып 5. С.12-16.
8. Yamaguchi A, Penland R.B., Mizushima S, Lane T.J, Columba Curran and Quagliano J.V. // J. of Amer. Chem. Soc. 1958. V. 80. № 3. P.527-529.
9. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений // М.: Мир. 1966. С.238-239.