

Уральский государственный технический университет

На правах рукописи

РЕПИНА ЕЛЕНА ЮРЬЕВНА

**РГБ ОА**

**22 ДЕК 2000**

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЙ, ИДЕНТИФИКАЦИЯ,  
РАЗРАБОТКА И ВНЕДРЕНИЕ МЕТОДИК ОПРЕДЕЛЕНИЯ  
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ  
И ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ  
МИКРОСФЕРИЧЕСКОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА**

Специальность 02.00.02 - Аналитическая химия

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук



Екатеринбург - 2000

Работа выполнена на Производственном объединении "Маяк"


Научный руководитель	кандидат химических наук С.И.Ровный
Научный консультант	кандидат химических наук В.И.Астафуров
Официальные оппоненты:	доктор химических наук П.К.Спицын кандидат химических наук В.П.Медведев
Ведущее предприятие (организация):	Всесоюзный научно-исследовательский институт химической технологии

Защита состоится 4 декабря 2000 г. в 15 час на заседании диссертационного совета К 063.14.08 Уральского государственного технического университета по адресу: 620002, К-2, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, УГТУ-УПИ, химико-технологический факультет, III учебный корпус, ауд. Х-242.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Уральского государственного технического университета – УПИ.

Автореферат разослан 01 ноября 2000 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, кандидат технических наук

 Д.Н. Глазырина

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

*Актуальность проблемы.* В настоящее время проблемы экологической безопасности процессов производства уран-плутониевого топлива для АЭС являются одними из важнейших при получении смешанного уран-плутониевого топлива (МОХ-топлива). Многие препятствия, стоящие на пути производства топлива АЭС, уменьшение загрязненности промышленной зоны и в целом окружающей среды, удалось бы преодолеть при наличии отлаженной «непылящей» технологии производства МОХ-топлива. Практической реализацией «непылящей» технологии стало получение микросферического МОХ-топлива методами внутреннего и внешнего гелирования. Так, в России было начато производство МОХ-топлива по технологиям «Жемчуг» и «Гранат». В обеих технологиях используются органические соединения. Вопросы определения и превращений ионов металлов при получении уран-плутониевого топлива уделяется традиционно большое внимание, что касается органических соединений, то внимания им уделяется значительно меньше. До настоящего времени практически отсутствуют какие-либо рекомендации, методы контроля органических соединений, используемых и превращающихся по ходу технологического процесса в данных технологиях получения микросфер. Необходимость и актуальность контроля определяется тем, что органические соединения и продукты их превращения не только взаимодействуют с металлами, но и могут претерпевать самые разнообразные превращения с образованием осадков, газовой выделением, что, естественно, будет сказываться на состоянии радиоактивных элементов, их распределении в ходе технологических операций. С этой точки зрения важно изучить и разработать методы определения органических соединений, вводимых в голову процессов, и продуктов их превращений. Кроме того, необходимы простые аналитические решения этих вопросов, которые могли быть реализованы в защитных камерах и при этом имели бы удовлетворительную точность и экспрессность.

В связи с этим, точный и надежный контроль всех органических соединений позволил бы уменьшить стоимость затрат на практическую реализацию указанных технологических процессов и способствовал выбору оптимального режима не только в ведении технологического процесса, но и переработки отходов.

*Цель работы* заключалась в исследовании поведения исходных органических соединений, изучении распределения органических соединений и продуктов их превращений в присутствии ионов металлов (железа, хрома, никеля, урана, плутония) при производстве МОХ-топлива методами внутреннего и внешнего гелирования. Полученные результаты исследований должны были послужить основой для разработки методик определения органических соединений в присутствии ионов метал-

лов в водных и неводных растворителях.

**Используемые методы.** Поскольку контроль проводится в условиях защитных камер, то для решения поставленной задачи необходимо использовать наиболее доступные и простые методы контроля органических соединений. Для определения содержания мочевины и формальдегида использованы фотоколориметрический, спектрофотометрический и титриметрический методы. Для контроля содержания полиакриламида (ПАА) в технологических растворах реализован турбидиметрический метод. При анализе продуктов превращений и разложения ПАА применен метод ИК-спектроскопии. При подготовке реагентов использованы методы гравиметрии и титриметрии.

**Научная новизна.** Впервые в научной практике производства радиоактивных материалов показано (на примере производства МОХ-топлива), что важную роль в выборе технологии, использующей органические соединения, играет состояние органических соединений, их превращения как по ходу процесса, так и при переработке технологических отходов. Впервые созданы экспрессные методики контроля исходных органических соединений и продуктов их превращений в присутствии урана и плутония. Исследованы превращения и распределение органических соединений в технологических растворах производства МОХ-топлива методом внешнего гелирования. Разработанные методики позволили впервые исследовать кинетику разрушения уротропина и формирования мочевиноформальдегидных смол (МФС) в азотнокислой среде. Впервые сделан полный баланс по органическим соединениям, используемым и образующимся при производстве микросфер методом внешнего гелирования.

Впервые в аналитической практике предложено использование окислителей, в частности  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ce(IV)}$ , для турбидиметрического определения ПАА.

На основании сочетания общих закономерностей по исследованию превращений органических соединений в кислых растворах с эмпирическими зависимостями влияния температуры, кислотности, концентрации реагентов разработаны методики контроля органических соединений в технологических и сбросных растворах.

**Практическая ценность.** Изучено поведение исходных органических соединений в кислой среде в присутствии ионов металлов при варьировании экспериментальных условий, что позволило определить тип и форму образующихся соединений в технологии производства МОХ-топлива. Данные исследования позволили разработать методики определения соединений. В рамках данной работы представлено восемь методик определения органических соединений, используемых и образующихся при производстве смешанного уран-плутониевого топлива золь-гель методами, что обеспечило полный аналитический контроль данных технологий по органическим соединениям.

Методики были использованы и внедрены на ПО «МАЯК» при отработке основных технологий и технологий переработки отходов. Разработанные методики позволили свести балансы по органическим соединениям, вводимым в «голову» процесса получения микросфер золь-гель методами и выдать рекомендации по оптимизации работы отдельных узлов основных технологий, режимов переработки технологических растворов.

Методики определения ПАА в технологических растворах с перманганатом калия и с серной кислотой внедрены и применялись на установке «Гранат», где было наработано более 30 ТВС смешанного уран-плутониевого топлива для реакторов БН-350 и БН-600.

Разработанные методики используются при производстве уранового топлива методом осаждения в присутствии ПАВ на заводе РТ-1 при отработке технологии на создаваемой установке «Кедр».

Разработанные методики могут быть использованы в лабораториях химической промышленности, занимающихся контролем полиакриламида, мочевино-формальдегидных смол в технологических процессах получения или использования указанных соединений и для мониторинга окружающей среды.

#### *Основные защищаемые положения.*

1. Методы определения мочевины и формальдегида независимо от форм их существования в растворах, образующихся при получении микросферического МОХ-топлива методом внутреннего гелирования.

2. Результаты исследований влияния кислотности среды, высаливающих агентов, природы и концентрации окислителей, температуры на турбидиметрическое определение ПАА в присутствии ионов металлов, в том числе урана и плутония.

3. Результаты баланса по органическим и неорганическим компонентам, используемым при производстве МОХ-топлива методом внешнего гелирования.

4. Новый каталитический метод определения ПАА.

*Апробация работы и публикации.* Основные результаты работы докладывались на 7-й Всероссийской конференции «Органические реагенты в аналитической химии» (Саратов) в сентябре 1999 г.

По материалам диссертации опубликовано 5 статей, выпущено 7 отчетов.

*Объем и структура работы.* Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов, списка использованных источников и приложения. Работа изложена на 138 л. машинописного текста, включая 22 рисунка, 51 таблицу, список литературы из 152 наименований.

# ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

## ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

В этой главе обобщены литературные данные, касающиеся использования органических веществ в технологиях производства МОХ-топлива золь-гель методами. Основное внимание при этом уделено свойствам и превращениям органических веществ, применяемых в технологиях получения МОХ-топлива методами внешнего и внутреннего гелирования. Приведен обзор методов анализа мочевины и ПАА, рассмотрены вопросы, относящиеся к применению известных методик для анализа технологических растворов, получающихся при производстве МОХ-топлива. Сделан вывод, что наиболее простым и удобным методом для определения мочевины является спектрофотометрический метод, основанный на образовании окрашенных соединений при взаимодействии мочевины с наиболее доступным и устойчивым реагентом *n*-диметиламинобензальдегидом (ДАБ), однако он не решает проблемы определения связанной мочевины в составе МФС. Отмечена недостаточность сведений относительно:

- поведения и превращений органических веществ в ходе технологических процессов получения МОХ-топлива золь-гель методами;
- методов определения МФС;
- влияния примесей, в том числе ионов металлов на определение ПАА.

Сделан вывод о малоизбирательности и сложности существующих методик определения ПАА, о непригодности известных методов для определения МФС в технологических растворах.

Отдано предпочтение турбидиметрическим методам определения ПАА по образовавшемуся помутнению как наиболее простым и экспрессным.

## ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *2.1. Исследование поведения мочевины, уротропина и продуктов их превращений при производстве микросфер методом внутреннего гелирования*

Литературный анализ реакций мочевины и уротропина и проведенные исследования позволили представить наиболее вероятную схему превращений указанных соединений при производстве МОХ-топлива методом внутреннего гелирования (уравнения 1-4):

Анализ схемы превращений мочевины и уротропина показал, что разработка методик определения индивидуальных соединений в данной



находятся в равновесии друг с другом. Поэтому, выводя формальдегид из сферы реакции путем его окисления, например, перманганатом калия, а также, учитывая высокую склонность перманганата к окислению метилсильных и метилсильных групп, следовало ожидать смещения равновесия реакции образования МФС в сторону исходного продукта - мочевины.

В этом случае достоверность результатов зависела от полноты выделения мочевины. Была исследована зависимость степени выделения свободной мочевины от условий проведения реакции окисления, а именно: температуры, концентрации азотной кислоты, времени окисления. После проведения окисления и устранения избытка перманганата калия щавелевой кислотой содержание мочевины определяли с помощью ДАБ. Оптимальные условия выделения свободной мочевины отработывали на модельных растворах, которые готовили смешением растворов мочевины, формальдегида, азотной кислоты и выдерживали от 5 до 30 дней, варьируя при этом соотношения реагентов и кислотность среды. Это позволило определить оптимальные условия проведения реакции:

- температура нагревания  $70 \pm 5$  °С;
- время нагревания  $13 \pm 2$  мин;
- концентрация азотной кислоты  $0,4 \pm 0,1$  моль/дм<sup>3</sup> в фотометрируемом объеме;
- концентрация перманганата калия  $0,0012$  моль/дм<sup>3</sup> в фотометрируемом объеме.

В выбранных условиях достигается полнота окисления формальдегида и продуктов его превращения, при этом мочевина не окисляется, что позволило разработать методику определения общего содержания мочевины.

В таблице 1 представлены результаты определения мочевины в продуктах конденсации с формальдегидом в зависимости от их состава, сроков выдержки, кислотности среды.

Одной из особенностей жидких отходов, образующихся при получении МОХ-топлива методом внутреннего гелирования, является наличие в них гидразина и его производных. Использование перманганата калия кроме высвобождения мочевины из продуктов конденсации с формальдегидом позволяет устранить влияние гидразина при определении мочевины с помощью ДАБ, который образует с гидразином интенсивно окрашенные гидразоны.

В условиях, выбранных для выделения мочевины из продуктов конденсации, происходит также количественное окисление не только гидразина, но и продуктов его взаимодействия с формальдегидом - формальзаинов. Подобным образом устраняется мешающее влияние нитрит-



Таблица 1 - Результаты определения общего содержания мочевины и формальдегида в модельных растворах

Введено				Время выдержки, сутки	Найдено мочевины, г/дм <sup>3</sup>	Найдено формальдегида, г/дм <sup>3</sup>
Мочевина, г/дм <sup>3</sup>	Формальдегида, г/дм <sup>3</sup>	Мочевина:формальдегид	Азотной кислоты, моль/дм <sup>3</sup>			
2,4	2,4	1:1	0,7	0	2,4±0,2	2,4±0,2
2,4	2,4	1:1	0,7	1	2,4±0,2	2,4±0,2
2,4	2,4	1:1	0,7	2	2,3±0,2	2,3±0,2
2,4	2,4	1:1	0,7	3	2,4±0,2	2,3±0,2
2,4	14,4	1:6	0,7	24	2,4±0,2	-
2,4	7,2	1:3	2,0	30	2,2±0,2	-
2,4	14,4	1:6	4,0	1	2,4±0,2	-
2,4	14,4	1:6	4,0	4	2,4±0,2	-
2,4	14,4	1:6	4,0	6	2,4±0,2	-
2,4	14,4	1:6	4,0	11	1,6±0,2	-
2,4	14,4	1:6	4,0	13	0,7±0,1	-
2,4	14,4	1:6	4,0	18	0,4±0,1	-
2,4	14,4	1:6	4,0	21	0,3±0,1	-
40,0*	10,0	4:1	-	3	40,3±2,0	10,1±0,3

\* - Аммиачный раствор, в который дополнительно введены уран, плутоний (по составу раствор близок к аммиачной промывке установки "Жемчуг").

ионов, оксидов азота.

Разработанный метод определения мочевины в продуктах конденсации с формальдегидом обладает хорошей воспроизводимостью: относительное стандартное отклонение (СОС) не превышает 0,03. Градуировочный график линейен в интервале концентраций мочевины, входящей в продукты конденсации от 50 до 400 г/дм<sup>3</sup>. Метод апробирован на модельных и реальных технологических растворах производства МОХ-топлива методом внутреннего гелирования (таблица 1). Методика внедрена на ПО «МАЯК».

Решение проблемы количественного определения органических соединений в условиях радиохимического производства дополнительно осложняется мешающим влиянием разнообразных ионов: урана, плутония, железа, хрома, никеля. Предложен способ устранения мешающего влияния ионов металлов, в основу которого положено образование мало окрашенных комплексов ионов металлов с фосфорной кис-

лотой, более прочных, чем их комплексы с ДАБ. Данный подход является общим для определения мочевины в свободном состоянии и в МФС.

Наиболее нестабильным компонентом исходного раствора, представляющего собой систему мочевины-уротропина-уранилнитрат, является уротропин, легко гидролизующийся до формальдегида (уравнение 1). Кроме того, содержание формальдегида в растворах определяет химическую безопасность при хранении технологических растворов, направляемых на переработку, что обуславливает необходимость разработки экспрессных методик определения формальдегида, как в свободном, так и в связанном виде в технологических растворах.

Для определения свободного формальдегида в зависимости от его концентрации использовали либо оксиметрическое титрование, в основу которого положено образование оксимов, получающихся при взаимодействии формальдегида с солянокислым гидроксиламином, либо фотометрирование окрашенного основания Шиффа, получающегося при взаимодействии формальдегида с диазосоединением, образующимся в результате окисления солянокислого фенилгидразина избытком феррицианида калия.

Для определения уротропина применяли методики, основанные на гидролизе уротропина с последующим измерением выделившегося формальдегида титриметрическим или фотометрическим методом.

Разработка способа выделения свободного формальдегида из продуктов конденсации, наличие простых методов его определения позволило разработать методики определения формальдегида независимо от форм его существования в технологических растворах.

Для определения связанного формальдегида были разработаны методики с фотометрическим или титриметрическим окончанием, основанные на выделении формальдегида путем его отгонки из продуктов конденсации с мочевиной в присутствии фосфорной кислоты при 105°.

Возможность выделения формальдегида путем его отгонки из водных растворов продуктов конденсации с мочевиной в присутствии фосфорной кислоты является дополнительным подтверждением обратимости реакции образования МФС. Как и в случае с мочевиной предложенный подход позволяет осуществлять практически полное выделение формальдегида. Это в свою очередь позволяет проводить определение формальдегида традиционными способами.

Разработанный метод дал возможность контролировать содержание формальдегида в любых технологических растворах независимо от форм его существования (таблица 1).

Методика определения общего содержания формальдегида была внедрена на ПО «МАЯК».

## *2.2. Исследование распределения ПАА и разработка методик определения ПАА в технологических растворах производства МОХ-топлива методом внешнего гелирования*

Кислотный гидролиз для последующего турбидиметрического определения ПАА является наиболее предпочтительным методом осаждения ПАА благодаря простоте его осуществления, дешевизне и доступности минеральных кислот, применяемых в качестве реагентов для проведения гидролиза.

Литературный анализ и проведенные исследования показали, что для получения устойчивой суспензии ПАА кислотный гидролиз необходимо проводить при нагревании. Были установлены оптимальные условия проведения гидролиза ПАА с соляной, азотной и серной кислотами, проверено влияние ионов металлов на образование суспензии и предложены способы его устранения. В случае определения ПАА с помощью азотной кислоты мешающее действие железа, обусловленное, по-видимому, его комплексообразованием с амидными группами ПАА, устраняли введением фосфорной кислоты, образующей более прочные комплексы, чем с ПАА. Были определены метрологические характеристики методики определения ПАА с помощью азотной и серной кислот. Наиболее простая, чувствительная, универсальная и экспрессная методика с использованием серной кислоты была внедрена на ПО «МАЯК».

Однако, нагревание, необходимое для получения суспензии ПАА по данной методике, нежелательно при работе с радиоактивными растворами. Проведенная оценка метрологических характеристик известных турбидиметрических методик позволила сделать вывод, что стадия нагревания вносит существенный вклад в формирование случайной составляющей погрешности анализа. Поэтому следующим этапом исследований был поиск реагентов, позволяющих получить суспензию для турбидиметрического определения ПАА без нагревания анализируемого раствора. Была изучена возможность высаливания продуктов гидролиза ПАА в солянокислом растворе с перхлоратом натрия. На основании проведенных исследований была разработана методика определения ПАА, обеспечивающая требуемую точность и достоверность результатов анализа, но обладающая рядом существенных недостатков: невысокая чувствительность, недостаточная экспрессность и значительное влияние примесей на кинетику формирования суспензии ПАА и, соответственно, на результаты анализа.

Основываясь на предположении, что сильные окислители могут ускорить кислотный гидролиз ПАА, впервые в аналитической практике были предложены новые агенты для турбидиметрического определения ПАА, а именно: сульфат церия (IV), перманганат калия, бихромат калия.

Таблица 2 - Влияние времени выдерживания смеси ПАА (массовые соотношения ПАА: перманганат калия = 1:4; ПАА: сульфат церия = 1:20; концентрация соляной кислоты 1 моль/дм<sup>3</sup>) на оптическую плотность образовавшейся суспензии

Концентрация ПАА в 25 см <sup>3</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	Реагент	Оптическая плотность через, мин					
		0	5	10	15	25	60
6,4	KMnO <sub>4</sub>	-	0,012	0,025	0,028	0,030	0,038
32,0		-	0,048	0,190	0,219	0,257	0,260
51,2		-	0,042	0,332	0,374	0,439	0,428
5,1	Ce(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0,070	0,076	0,070	0,073	0,068	0,068
12,0		0,162	0,162	0,162	0,162	0,157	0,153
21,0		0,283	0,280	0,278	0,278	0,278	0,265

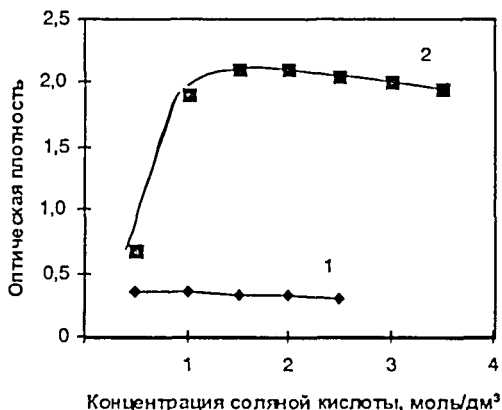
Было установлено, что обработка растворов ПАА избытком окислителя в кислой среде позволяет получить устойчивые суспензии при комнатной температуре. Методом ИК-спектроскопии были проведены исследования изменений, которые происходят при образовании суспензии ПАА под действием окислителя. С этой целью были проанализированы чистый раствор ПАА и раствор ПАА, обработанный перманганатом калия в солянокислой среде.

Из таблицы 2 видно, что при использовании перманганата калия образование суспензии происходит во времени.

В отличие от перманганата калия использование сульфата церия позволяет получать устойчивую суспензию сразу же после введения реагента. В обоих случаях образующаяся суспензия устойчива по крайней мере в течение 60 мин. Оптимальное время выдерживания смеси с перманганатом калия составляет от 20 до 25 мин, с сульфатом церия - от 1 до 2 мин.

Было изучено влияние различных факторов (природа и концентрация окислителя, кислотность среды) на скорость и амплитуду фазового перехода в процессе формирования суспензии ПАА.

При определении ПАА с помощью перманганата калия оптимальный диапазон кислотности составляет от 0,6 до 1,4 моль/дм<sup>3</sup> HCl, а в случае сульфата церия - от 1,2 до 3,0 моль/дм<sup>3</sup> HCl. При уменьшении концентрации соляной кислоты оптическая плотность падает, что, по-видимому, обусловлено неполнотой образования суспензии при этом. Уменьшение оптической плотности с ростом кислотности среды можно объяснить, с одной стороны, возможностью образования более крупных частиц, экранирующих рассеянный свет, а с другой стороны - изменением кинетики образования суспензии. Так, при концентрации соляной кислоты более 2,8 моль/дм<sup>3</sup> в случае перманганата калия суспензия



1 -  $\text{KMnO}_4$ ; 51,2 мг/дм³ ПАА, 2 -  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ ; 16,0 мг/дм³ ПАА

Рисунок 1 - Влияние концентрации соляной кислоты на оптическую плотность образующихся суспензий ПАА

пензия не образуется, а при концентрации  $\text{HCl}$  более 4 моль/дм³ в случае сульфата церия выпадает хлопьевидный осадок.

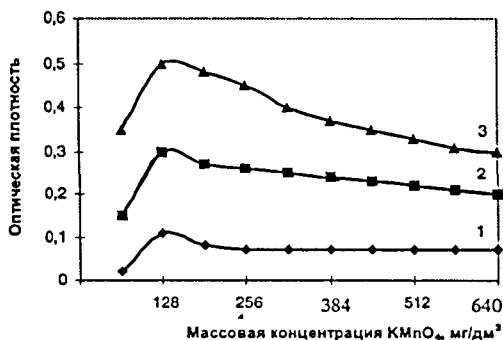
Результаты исследования влияния кислотности на полноту образования суспензии представлены на рисунке 1.

Как уже отмечалось, образование суспензии достигается при введении избытка окислителя по отношению к ПАА. На рисунках 2 и 3 представлены результаты определения ПАА в виде суспензии в зависимости от массового соотношения ПАА: $\text{KMnO}_4$  (рисунок 2) и ПАА:  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  (рисунок 3).

Представленные на рисунке 2 данные свидетельствуют о том, что для получения достоверных результатов во всем диапазоне определяемых содержаний при использовании перманганата калия необходим 2-4-кратный избыток  $\text{KMnO}_4$ .

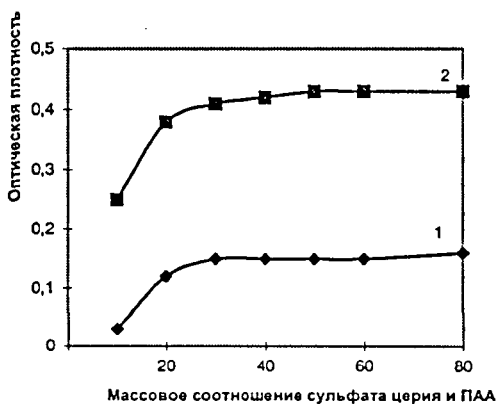
Изучение зависимости полноты образования суспензии от концентрации сульфата церия (рисунок 3) показало, что вплоть до 30-кратного избытка сульфата церия по отношению к ПАА наблюдается рост оптической плотности, далее оптическая плотность практически не меняется.

В выбранных условиях построены градуировочные графики для определения ПАА, которые линейны в диапазонах от 6 до 89 мг/дм³ и от 3 до 32 мг/дм³ с использованием  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  соответственно.



Концентрации ПАА: 1 - 6,4 мг/дм<sup>3</sup>; 2 - 32 мг/дм<sup>3</sup>; 3 - 51 мг/дм<sup>3</sup>

Рисунок 2 - Зависимость оптической плотности суспензии от концентрации раствора перманганата калия при разных концентрациях ПАА



Концентрации ПАА: 1 - 16 г/дм<sup>3</sup>; 2 - 32 г/дм<sup>3</sup>.

Рисунок 3 - Зависимость оптической плотности суспензии от массового соотношения сульфат церия(IV):ПАА

Известно, что одним из основных препятствий для широкого использования турбидиметрических методов на практике является сложность получения воспроизводимых суспензий. Разработанная методика определения ПАА с перманганатом калия обладает высокой воспроизводимостью: ОСО не превышает 0,04.

Предложенная методика апробирована на модельных и реальных технологических растворах производства МОХ-топлива методом внешнего гелирования и осаждения в присутствии ПАВ. Установлено, что определению ПАА при использовании перманганата калия не мешает 1000-кратный избыток урана, 500-кратный избыток железа, 10-кратный избыток плутония, 40-кратный избыток мочевины, 100-кратный избыток гидразина (по массе). При определении ПАА с помощью сульфата цезия не мешает 50-кратный избыток нитрата аммония и 25-кратный избыток мочевины. Что касается ионов металлов, то уран и железо даже в незначительных количествах мешают определению ПАА.

С целью изучения влияния природы окислителя на образование суспензии ПАА были найдены оптимальные условия и разработана методика определения ПАА с помощью бихромата калия. Однако, как было найдено, бихромат калия оказался наименее эффективным окислителем из всех изученных нами для турбидиметрического определения ПАА:

- точность методики значительно ниже, чем у двух предыдущих ( $ОСО = 0,15$ );
- суспензия образуется при нагревании растворов;
- ионы металлов, в частности урана и железа, начинают мешать определению ПАА при 500-кратном избытке.

Методика определения ПАА с помощью перманганата калия была внедрена на ПО «МАЯК», что позволило свести баланс по основным компонентам, применяемым в технологии производства МОХ-топлива методом внешнего гелирования.

Распределение урана и ПАА изучали в лабораторных условиях с использованием в качестве исходного раствора урансодержащий раствор, который готовили смешением уранилнитрата и ПАА, а затем прикапывали его в концентрированный раствор аммиака.

Одним из вариантов разрушения ПАА, содержащегося в промывных растворах, поступающих на доизвлечение ценных компонентов, было их кипячение с азотной кислотой

С целью изучения возможного влияния образующихся продуктов на ход процесса, экологическую и пожарную безопасность с помощью ИК-спектроскопии была проведена идентификация продуктов разложения ПАА, образующихся в результате его нагревания при  $105^{\circ}\text{C}$  в 6 моль/дм<sup>3</sup> азотной кислоте. Разложение ПАА проводили в лабораторных условиях.

### ГЛАВА III. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенные исследования, наличие разработанных методик позволили изучить основные тенденции по распределению органических соединений по ходу процесса и рассмотреть их возможное влияние на процесс в целом. Полные балансы по мочеvine и формальдегиду по

ходу всего технологического процесса, а также по мочеvine, уротропи и продуктам их превращений в основных технологических растворов подтвердили правильность выбранного подхода при разработке метод анализа технологических растворов и достоверность результатов, полученных с использованием разработанных методик. Сведенные балансы показали, что используемые в технологии органические соединения продукты их превращений не разлагаются до газообразных веществ, что позволило оценить пожаровзрывобезопасность процесса.

Представленные данные свидетельствуют о том, что в ряде случаев целесообразно проводить предварительный анализ органических соединений и исследовать их возможные превращения вместо изучения всего технологического процесса с использованием данных органических соединений. Следует отметить, что разработанные методики пригодны для определения МФС в устойчивых к окислению органических растворах.

Хотя основные трудности были связаны с обеспечением аналитического контроля органических веществ в технологии производства МОВ топлива методом внутреннего гелирования, наибольший объем работ был проделан для разработки простой, точной и экспрессной методики определения ПАА в технологических растворах производства ядерного топлива методами внешнего гелирования и осаждения в присутствии ПАВ.

В представленной работе изучены и определены оптимальные условия для формирования устойчивых и воспроизводимых суспензий при кислотном гидролизе ПАА. Лучшие результаты были получены при использовании перманганата калия в солянокислой среде, поэтому процессы, происходящие в этой системе, представляли наибольший интерес.

В настоящей работе мы не ставили перед собой задачу выяснения причин образования суспензии, хотя можно предположить, что одно из причин наблюдаемого действия окислителей является увеличение доли поперечно-сшитого ПАА. Как показали ИК-спектроскопические исследования, состав функциональных групп (таблица 3) исходного полимера (раствор 1) меняется незначительно при обработке ПАА перманганатом калия (раствор 2). Смещение полос амид I, амид II и амид VI в более длинноволновую область в спектре ПАА, обработанного перманганатом калия в кислой среде, указывает на взаимодействие между молекулами полимера. Смещение полосы амид VI, чувствительной к конформационным изменениям молекул, от  $635 \text{ см}^{-1}$  (положения, характерного для  $\alpha$ -модификации ПАА, когда молекулы полимера расположены антипараллельно) до  $538 \text{ см}^{-1}$  соответствует переходу ПАА в  $\gamma$ -модификацию при которой цепи ПАА расположены параллельно. Изменение конформационного состояния молекул ПАА проявляется также в области валентных колебаний NH, частоты которых также несколько меняются



Таблица 3 - Сравнительная характеристика полос, обнаруженных при анализе ИК-спектрограмм различных образцов, содержащих ПАА

№ раствора	Выявленные группы при максимумах полос, см <sup>-1</sup>											
	NH			C=O в -CONH <sub>2</sub>		C-C			CaN	Сложные колебания с участием C=O		
	с.	ср.	сл.	Амид		с.	ср.	сл.		с.	ср.	сл.
I				II								
1	3210 с.	3370 ср.	3450 сл.	1620	1675	1127		1175	1225	565 с.		635 о.с.
2	3190 с.	3350 ср.	3465 сл.	1610	1666	1023	1147	1180	1220	570 сл.	625 сл.	538 о.с.

с. - сильная;

ср. - средняя;

сл. - слабая;

о.с. - очень сильная;

о.сл. - очень слабая

при переходе ПАА от α - модификации к γ - модификации.

Проведенные исследования позволили сделать предположение, что процесс образования суспензии для турбидиметрического определения ПАА состоит из двух стадий:

1 - кислотный гидролиз с образованием карбоксильных групп;

2 - образование поликомплексов за счет изменения конформационного состояния молекул полимера и установления многочисленных водородных связей между концевыми группами -COOH и -CONH<sub>2</sub>.

Как показали эксперименты, в отсутствие окислителей первая стадия процесса проходит только при нагревании (гидролиз с соляной, азотной и серной кислотами).

Наличие и природа окислителя оказывает существенное влияние на кинетику обеих стадий. Так, при комнатной температуре и одинаковой кислотности в присутствии Ce<sup>4+</sup> обе стадии процесса проходят почти мгновенно; в присутствии перманганата калия суспензия формируется через 30 мин после смешивания реагентов; в присутствии бихромата калия - через 42 ч.

Поскольку все перечисленные окислители относятся к числу сильных, то можно сделать предположение, что в присутствии сильного окислителя в указанных системах процесс гидролиза проходит почти мгновенно.

Таблица 4 - Исследование распределения компонентов в процессе получения МОХ-топлива методом внешнего гелирования

Наименование раствора	Уран, мг		ПАА, мг	
	Опыт 1	Опыт 2	Опыт 1	Опыт 2
Исходный	1400	1000	189,5	148,9
Аммиачный (маточный)	0,034	0,041	0,7	0,8
1 промывной	0,029	0,038	0,5	-
2 промывной	0,037	0,028	0,5	0,7
3 промывной	0,042	0,038	-	0,5
4 промывной	0,022	0,034	-	-
5 промывной	0,051	0,063	0,7	0,5
6 промывной	0,058	0,096	-	-
Раствор после растворения сфер	1390	1000	181,3	146,0
Найдено, сумма	1390	1000	183,7	148,7

венно, в то время как кинетика второй стадии процесса зависит от наличия в системе различных ионов.

Косвенным подтверждением наличия второй стадии процесса явилось замедление образования суспензии в системе ПАА - HCl - NaClO<sub>4</sub> - CHONH<sub>2</sub>, усиливающееся при увеличении концентрации формамида, полярные и подвижные молекулы которого составили конкуренцию амидным группам полимера.

По-видимому, присутствие в растворе ионов четырехвалентных металлов ускоряет процесс образования поликомплексов. Так, в случае введения в систему ионов Ce<sup>4+</sup> суспензия образуется через 1 мин; в случае с KMnO<sub>4</sub> в области малых концентраций HCl семивалентный марганец восстанавливается до четырехвалентного и ускоряет вторую стадию процесса; что касается K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, то этот окислитель не играет существенной роли в образовании суспензии, так как при его восстановлении не образуются ионы хрома в степени окисления IV.

Одним из подтверждений этого предположения является уменьшение оптической плотности суспензии ПАА после его обработки перманганатом калия в области концентраций HCl, превышающих 1,4 моль/дм<sup>3</sup>, вследствие образования Mn<sup>2+</sup> и уменьшения доли Mn<sup>4+</sup>.

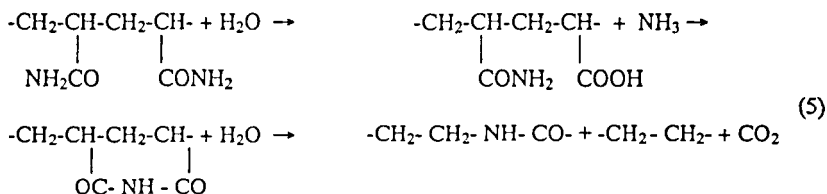
Более того, при концентрации HCl 2,8 моль/дм<sup>3</sup> суспензия вовсе не образуется, поскольку в этих условиях ионы марганца в степени окисле-

ния IV в растворе отсутствуют. Таким образом, применение окислителей, содержащих или образующих в ходе реакции ионы четырехвалентных металлов, ускоряет обе стадии процесса и позволяет использовать их для простого и экспрессного турбидиметрического определения ПАА в технологических растворах.

Анализ данных (таблица 4) по распределению урана показал, что для уменьшения его концентрации в промывных растворах необходимо промывать сферы разбавленными растворами аммиака, так как содержание урана в промывных растворах возрастает обратно пропорционально концентрации аммиака.

В ходе исследований было найдено, что основная масса ПАА (96% от введенного количества) попадает в микросферы, то есть содержание ПАА в технологических растворах, кроме исходного, незначительно.

Тем не менее, некоторые количества ПАА попадают в маточный и промывные растворы. При этом его содержание может повлиять на извлечение ценных компонентов из сбросных растворов. ИК-спектроскопические исследования позволили представить схему деструкции ПАА в условиях утилизации отработанных растворов:



Изучение процесса разложения ПАА нагреванием с азотной кислотой показало, что токсичные легковоспламеняющиеся вещества акриловая кислота и акрилонитрил не образуются.

## ВЫВОДЫ

Предложены методы и разработаны универсальные, избирательные методики определения мочевины и формальдегида независимо от форм их существования в азотнокислых, аммиачных, органических растворах. Показано, что разработанные методики позволяют определять общее содержание мочевины в присутствии нитрит-ионов и гидразина.

Предложена наиболее вероятная схема превращений исходных органических веществ, используемых в технологии получения смешанного уран-плутониевого топлива методом внутреннего гелирования. Показано, что используемые в начале процесса уротропин и мочевина претерпевают разнообразные превращения с образованием формальдегида,

метилломочевины, диметилломочевины, метиленмочевины, мочевино-формальдегидных смол, различных по составу и свойствам. Выбраны группы основных органических веществ, которые наиболее полно характеризуют свойства основных технологических растворов. Предложенный подход и проведенные исследования позволили осуществить полный аналитический контроль за органическими соединениями по ходу всего технологического процесса.

Исследовано мешающее влияние ионов металлов при определении органических соединений, разработаны способы устранения их мешающего влияния. Предложен способ устранения мешающего влияния ионов металлов, в основу которого положено образование прочных мало окрашенных комплексов ионов металлов с фосфорной кислотой, устойчивых по отношению к реагенту на мочевины - ДАБ. Данный подход является общим при определении мочевины в свободном состоянии, в виде мочевино-формальдегидных смол.

Разработанные методики легли в основу изучения кинетики гидролиза уротропина, кинетики образования метилломочевин, мочевино-формальдегидных смол.

Методики были использованы и внедрены на ПО «Маяк» при отработке основной технологии и технологии переработки отходов и обеспечили аналитический контроль по органическим соединениям технологических растворов, направляемых на завод РТ с целью извлечения ценных компонентов.

С помощью предложенных методик была оценена химическая и экологическая безопасность процесса внутреннего гелирования, обеспечен контроль окружающей среды по формальдегиду - продукту гидролиза уротропина.

Разработанные методики позволили свести балансы по всем органическим соединениям, вводимым в «голову» процесса получения микросфер золь-гель методами и выдать рекомендации по оптимизации работы отдельных узлов основной технологии, режимов переработки технологических растворов. Установлено, что до 90 % органических соединений от вводимого количества содержатся в аммиачном растворе после промывки микросфер, до 10 % уротропина накапливается в дисперсионной среде. Разработанные методики обеспечивают контроль используемых органических соединений и продуктов их превращения в широком диапазоне концентраций, а именно - в технологических растворах, в объектах окружающей среды.

Для технологии внешнего гелирования разработаны 6 методик определения полиакриламида, основанных на определении содержания ПАА по помутнению, образующемуся в результате кислотного гидролиза, а также впервые в аналитической практике предложено для турбидимет-

рического определения ПАА использовать окислители: перманганат калия, сульфат церия, что позволило разработать новый простой и экспрессный метод определения полимера.

Установлены оптимальные условия образования устойчивых и воспроизводимых суспензий ПАА во всех изученных системах. На основании проведенных исследований предложен механизм формирования суспензии ПАА, состоящей из двух стадий. Изучено влияние различных факторов на кинетику обеих стадий.

По экспериментальным данным с различными вариантами получения микросфер методом внешнего гелирования изучено распределение ПАА и урана. Установлено, что при нормальном ходе технологического процесса 99 % ПАА соосаждаются с гидроксидами урана и плутония. Сведен полный баланс по органическим и неорганическим компонентам, используемым в данной технологии. Методом ИК-спектроскопии осуществлена идентификация веществ, образующихся при разрушении ПАА. Представлена схема деструкции ПАА при его нагревании с азотной кислотой. Установлено, что легковоспламеняющиеся вещества (акрилонитрил и акриловая кислота) не образуются.

Методики определения ПАА в технологических растворах с перманганатом калия и с серной кислотой внедрены и применяются на ПО «Маяк».

Разработанные методики могут быть использованы в лабораториях химической промышленности, занимающейся контролем ПАА, мочевино-формальдегидных смол в технологических процессах получения или использования указанных соединений, для контроля сбросных растворов и мониторинга окружающей среды.

#### ПО МАТЕРИАЛАМ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ СЛЕДУЮЩИЕ РАБОТЫ:

- 1 Отчет - Определение общего содержания мочевины, независимо от форм ее существования в технологических растворах установки «Жемчуг». А.Д.Карпюк, Н.С.Коляда, Е.Ю.Пшеничникова. М., 1987,- с. 29, 2823.
- 2 Отчет - Полиакриламид. Нефелометрическое определение. Карпюк А.Д., Коляда Н.С., Пшеничникова Е.Ю., М., 1988,- с. 24,3983.
- 3 Отчет - Разработка метода определения полиакриламида в технологических растворах. - Пшеничникова Е.Ю., Карпюк А.Д.-Челябинск, 1989,- с.33, 3980.
- 4 Отчет - Полиакриламид. Фотометрическое определение в растворах. Карпюк А.Д., Коляда Н.С., Пшеничникова Е.Ю., М., 1988,- с.18, 3982.

- 5 Отчет - Применение окислителей для определения полиакриламида в технологических растворах. Карпюк А.Д., Репина Е. Ю., Коляда Н.С. Челябинск, 1990,- 40с., 4093.
- 6 Отчет - Разработка турбидиметрических методов определения полиакриламида в технологических растворах. - Репина Е.Ю., Карпюк А.Д.- Челябинск, 1995,- с.61, 1946.
- 7 Отчет - Исследование распределения и превращений полиакриламида в процессе получения смешанного ядерного топлива методом внешнего гелирования и идентификации продуктов его разрушения. Репина Е.Ю., Карпюк А.Д.- Челябинск, 1995,- с.14, 2108.
- 8 А.Д. Карпюк, Н.С. Коляда, Е.Ю. Пшеничникова. Определение полиакриламида, поливинилового спирта турбидиметрическим методом с помощью перманганата калия в технологических растворах.- Зав. лаб., 1993, 59, N4, с. 4-6.
- 9 А.Д. Карпюк, Н.С. Коляда, Е.Ю. Пшеничникова. Турбидиметрическое определение полиакриламида в водных растворах с применением окислителей.- Ж. аналит. химии, 1992, 47, 6, с. 1107-1111.
- 10 А.Д. Карпюк, Н.С. Коляда, Е.Ю. Пшеничникова. Фотометрическое определение в технологических растворах общего содержания мочевины в мочевино-формальдегидных смолах.- Зав. лаб., 1991, 57, N12, с.8-9.
- 11 Ровный С.И., Астафуров В.И., Репина Е.Ю. Применение органических реагентов в аналитическом контроле органических веществ, используемых и образующихся при производстве ядерного топлива для АЭС. — В кн.: 7-я Всероссийская конференция “Органические реагенты в аналитической химии”, Саратов, сентябрь 1999, Тез. докл., Саратов, 1999, с.180.
- 12 Ровный С.И., Астафуров В.И., Репина Е.Ю. Спектрофотометрическое определение мочевины и продуктов ее превращений в растворах производства микросферического ядерного топлива с использованием диметиламинобензальдегида. — В кн.: 7-я Всероссийская конференция “Органические реагенты в аналитической химии”, Саратов, сентябрь 1999, Тез. докл., Саратов, 1999, с.181.
- 13 Ровный С.И., Астафуров В.И., Репина Е.Ю. Турбидиметрическое определение полиакриламида в технологических растворах производства микросферического ядерного топлива, сточных водах и объектах окружающей среды. — В кн.: 7-я Всероссийская конференция “Органические реагенты в аналитической химии”, Саратов, сентябрь 1999, Тез. докл., Саратов, 1999, с.179.
- 14 В.И. Астафуров, Е.Ю. Репина, С.И. Ровный. Обзор методов аналитического контроля органических веществ, используемых и образующихся при производстве смешанного уран – плутониевого ядер-

- ного топлива методами внутреннего и внешнего гелирования, - Аналитика и контроль, 2000, т. 4, № 1, с. 4-11.
- 15 В.И. Астафуров, Е.Ю. Репина, С.И. Ровный. Аналитический контроль органических веществ, используемых и образующихся при производстве смешанного уран – плутониевого ядерного топлива зольгель методами, - Аналитика и контроль, 2000, т. 4, № 2, с. 147-150.