

УДК 661.717.5

ГИДРОЛИЗ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ НИТРАТА КАРБАМИДА

Островский Дмитрий Юрьевич¹,
dyostrovsky@sibmail.com

Заборцев Григорий Михайлович¹,
zabortsev56@list.com

Островский Юрий Владимирович²,
ostrovsky@sibmail.com

¹ ООО НПЦ «ЭЙДОС»,
Россия, 630075, г. Новосибирск, ул. Богдана Хмельницкого, 2.

² Новосибирский государственный технический университет,
Россия, 630073, г. Новосибирск, пр. Карла Маркса, 20.

Актуальность исследования обоснована целесообразностью утилизации нитрата карбамида, образующегося в разработанном ранее процессе карбамидной денитрации рафинатов азотнокислого аффинажа урана для предприятий фабрикаций ядерного топлива. В данной работе рассматриваются результаты исследования процесса гидролиза нитрата карбамида в нитрат аммония, используемого в гидрometаллургии урана.

Объекты: модельные растворы нитрата карбамида с концентрацией 100–500 г/л с добавлением различных реагентов: азотной кислоты, нитрата аммония.

Методы: ИК-спектроскопия, pH-метрия, спектрофотометрия, газовая хроматография.

Результаты. Изучен процесс гидролиза нитрата карбамида при атмосферном давлении, температурах 70–105 °С, концентрациях исходного раствора 100–500 г/л и с добавлением различных реагентов – азотной кислоты и нитрата аммония. Установлено, что повышение температуры способствует интенсификации процесса гидролиза; добавка азотной кислоты при концентрации 100 г/л замедляет процесс, а добавка нитрата аммония практически не влияет на процесс гидролиза нитрата карбамида. ИК-спектроскопические исследования позволяют сделать вывод о том, что нагревание растворов с исходными концентрациями 100 и 200 г/л при 90 °С в течение 20 часов с отведением выделяющихся газов приводит к полному гидролизу нитрата карбамида. Степень гидролиза нитрата карбамида и степень его конверсии в нитрат аммония совпадают при pH ≤ 7. ИК-спектры, совокупно с данными химического анализа, подтверждают наличие в продуктах гидролиза нитрата карбамида гидрокарбоната и нитрата аммония. Промежуточных продуктов гидролиза не обнаружено.

Ключевые слова:

Нитрат карбамида, гидролиз, энергии активации, ИК-спектры, азотная кислота, гидрокарбонат аммония, нитрат аммония.

Введение

В процессе экстракционного азотнокислого аффинажа урана образуются рафинаты, в которых содержание азотной кислоты может достигать 240 г/л [1]. Перед сбросом в хвостохранилище рафинаты нейтрализуют суспензией гидроксида кальция. Нитрат кальция является хорошо растворимым соединением и, поступая в хвостохранилище, способствует миграции нитрат-ионов в глинистых структурах [2], негативно влияя на состояние гидрографической сети вокруг предприятия.

Одним из методов снижения концентрации азотной кислоты, содержащейся в рафинате, является карбамидная денитрация, при которой азотная кислота взаимодействует с карбамидом и образует мало-растворимое соединение – нитрат карбамида [3], по уравнению (1):



При реализации данного процесса происходит накопление осадка нитрата карбамида, который можно использовать, например, в технологии аффинажа урана или утилизировать с целью получения нитрата аммония, используемого в гидрometаллургии урана.

В работах НПЦ «ЭЙДОС» [3, 4] представлена малоотходная схема экстракционного аффинажа кон-

центратов урана, включающая использование осадка нитрата карбамида как «донора» азотной кислоты, что позволяет сократить на 50–70 % расход азотной кислоты за счет ее рецикла в экстракционном процессе и, как следствие, снизить сброс нитрат-ионов со сточными водами.

В работах [5, 6] нитрат карбамида использован в качестве высаливателя при переработке высокообогащённого урана на Сибирском химическом комбинате (г. Северск, Томской обл.).

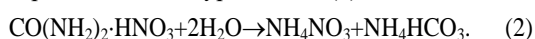
Альтернативным способом обращения с нитратом карбамида является его термическая деструкция. Однако термическая деструкция характеризуется образованием не только газообразных продуктов (оксиды азота), но и высокомолекулярных соединений (биурет $t=150-170$ °С, меламина при $t>160$ °С и мелем при $t>354$ °С) [7], что создаёт определённые трудности в реализации этого способа.

В работах [1, 3] для разложения нитрата карбамида предлагается использовать аппарат «кипящего» слоя с инертной зернистой насадкой из оксида алюминия при температуре 750–800 °С. Недостатками этого метода является высокая температура и низкая производительность процесса.

Разработан электрохимический метод обращения с нитратом карбамида. В работе [8] для разложения карбамида использовали бездиафрагменный проточный электролизер с нерастворимым анодом из благородного металла. Использование сложного электрохимического оборудования и сравнительно низкая производительность процесса являются основными его недостатками.

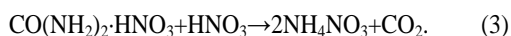
В работе [9] для разложения карбамида предложено использовать муравьиную кислоту и катализатор Pt/SiO₂. При этом в отходящих газах были обнаружены: CO₂, N₂ и N₂O. Недостатком метода является использование дорогостоящих реагентов.

Авторами работы [10] был предложен способ гидролиза раствора нитрата карбамида в автоклаве при повышенном давлении и температуре. В основу положена реакция [11] по уравнению (2):



Образующийся раствор нитрата аммония может быть использован как десорбирующий агент в процессе сорбционного аффинажа урана – 0,9 М NH₄NO₃+0,1 М HNO₃ [12, 13] на предприятиях подземного выщелачивания урана.

Поскольку бикарбонат аммония разлагается на H₂O, CO₂ и NH₃, то для полного связывания аммиака в раствор целесообразно добавлять эквимолярное количество азотной кислоты, отчего суммарная реакция по уравнению (3) приобретает следующий вид:



Данный способ позволяет конвертировать нитрат карбамида в нитрат аммония с высокой скоростью. К недостаткам способа можно отнести использование автоклавного оборудования, подконтрольного Ростехнадзору.

Гидролиз нитрата карбамида можно реализовать и при атмосферном давлении в обычном аппаратурном оформлении. В настоящей работе приведены результаты гидролиза концентрированных растворов нитрата карбамида со свободным отведением выделяющихся реакционных газов.

Методика экспериментов

Синтезировали нитрат карбамида по методике, изложенной в работе [1]. Для этого в концентрированную азотную кислоту (х.ч.) добавляли эквимолярное количество сухого карбамида (ч.д.а), перемешивали, выдерживали в течение 15–20 часов при температуре ~4°C. Образующийся осадок отфильтровали, промыли дистиллированной водой, сушили в эксикаторе в течение 15–20 часов.

В экспериментах по гидролизу нитрата карбамида в концентрированных растворах использовали колбы с пробками и газоотводными трубками. Сбор газообразных продуктов проводили в мерный цилиндр. Для поддержания температуры с точностью ± 0,5 °С использовали термостат модели U-2 (Польша).

Аналитический контроль производили по стандартным методикам. Анализ растворов на содержание ионов аммония проводили по методике [14], исполь-

зуя спектрометр DRIL-2010 фирмы «НАСН», анализ газообразных продуктов реакции на CO₂ выполняли на лабораторном хроматографе ЛХМ-8МД с детектором по теплопроводности.

ИК-спектры карбамида и нитрата карбамида, сухих остатков и водных растворов записывали в области 4000–400 см⁻¹ на Фурье-спектрометре DFS-85 (Bruker) в таблетках KBr, а ИК-спектры растворов в области 4000–800 см⁻¹ – в каплях растворов между стеклами из флюорита [15].

Степень гидролиза нитрата карбамида (α) рассчитывали по накоплению ионов аммония в растворе по уравнению (4):

$$\alpha = \frac{C_T}{C_0} * 100 \%, \quad (4)$$

где C_T – текущая концентрация ионов аммония в растворе, г/л; C₀ – концентрации ионов аммония из расчета полного гидролиза карбамида, г/л.

Результаты и их обсуждения

Химический анализ синтезированного осадка нитрата карбамида подтвердил, что осадок не содержит примесей других веществ. ИК-спектры полученного нитрата карбамида совпадают с литературными данными [16] и подтверждают вывод о чистоте применяемого в экспериментах нитрата карбамида.

В водном растворе нитрат карбамида ведет себя как электролит, диссоциирующий на молекулу карбамида и ионы H⁺ и NO₃⁻ [17]. В этой связи процесс гидролиза нитрата карбамида можно рассматривать как гидролиз карбамида в растворе азотной кислоты.

Степень гидролиза нитрата карбамида – это функция температуры и исходной концентрации. В данной работе были исследованы показатели процесса гидролиза при атмосферном давлении в диапазоне температур и концентраций, представляющих практический интерес.

Известно, что гидролиз карбамида начинается при температуре t>65 °С [17], поэтому исследования проводили в диапазоне температур 70–105 °С. Концентрацию нитрата карбамида варьировали в диапазоне 100–500 г/л.

Концентрационный интервал выбран исходя из практической целесообразности последующего разбавления водой концентрированных растворов нитрата аммония до кондиций десорбирующего раствора, используемого на предприятиях подземного выщелачивания урана (АО «ДАЛУР», Курганская обл.) [18].

Установлено (рис. 1), что температура оказывает заметное влияние на процесс гидролиза нитрата карбамида: через 15 часов степень конверсии нитрата карбамида (α) в растворе с C₀=200 г/л при t=70 °С – 3,4 %; при t=90 °С – 38,4 %; при t=105 °С – 56 % (рис. 1).

Повышение температуры способствует интенсификации процесса гидролиза нитрата карбамида. Из данных рис. 1 видно, что при температуре t=105 °С после 10 часов степень конверсии нитрата карбамида выходит на плато, несмотря на то, что процесс гидролиза протекает далее.

Известно, что нейтрализация нитрата карбамида аммиаком, выделяющимся в процессе его гидролиза, описывается S-образной кривой [10], при этом pH раствора меняется от сильнокислотного до слабоосновного.

На первом этапе (при $\text{pH} < 7$) синтезируется нитрат аммония, а при инверсии pH в щелочную область образуется бикарбонат аммония (уравнение 2).

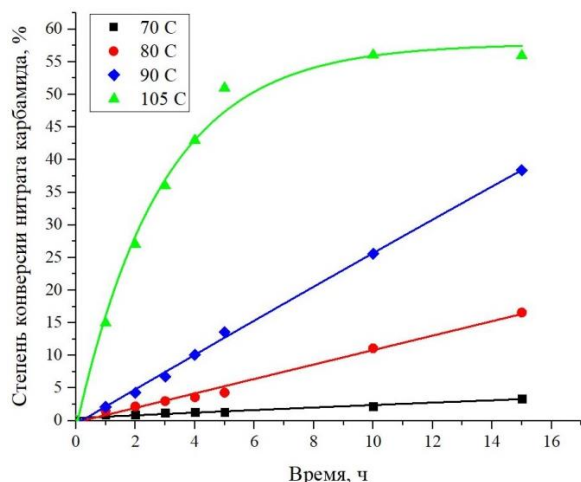


Рис. 1. Влияние температуры на степень конверсии нитрата карбамида ($C_0=200$ г/л). 1) 70; 2) 80; 3) 90; 4) 105 °C

Fig. 1. Effect of temperature on urea nitrate conversion degree ($C_0=200$ g/l). 1) 70; 2) 80; 3) 90; 4) 105 °C

Высокая температура гидролиза и слабощелочная среда способствуют разложению термически нестойкого соединения аммиака, при этом образующиеся NH_3 и CO_2 эвакуируются из реакционной среды.

Степень гидролиза нитрата карбамида и степень его конверсии в нитрат аммония совпадают при $\text{pH} \leq 7$.

Процесс гидролиза нитрата карбамида в диапазоне $C_0=100\text{--}500$ г/л существенно зависит от исходной концентрации нитрата карбамида: через 20 часов (при $t=90$ °C) степень конверсии нитрата карбамида при $C_0=100$ г/л составляет 51,16 %, а при $C_0=500$ г/л – 23,87 % (рис. 2).

Рассчитать энергию активации (E_a) процесса гидролиза нитрата карбамида можно, используя метод трансформации кинетических кривых, по общеизвестному уравнению (5)

$$E_a = R \cdot [T_1 \cdot T_2 / (T_2 - T_1)] \cdot \ln(\tau_1 / \tau_2), \quad (5)$$

где T_1 и T_2 – температуры гидролиза, К; τ_1 и τ_2 – время гидролиза, час; R – универсальная газовая постоянная ($R=8,314$ Дж/(моль·К)).

Принимая по данным рис. 3, что при $t_1=80$ °C, $t_2=90$ °C и степени гидролиза 10 % отношение $t_1/t_2=2,3$ и подставляя эти значения в уравнение (5), получаем энергию активации гидролиза нитрата карбамида $E_a=88,7$ кДж/моль.

В работах по гидролизу карбамида во влажной почве [19, 20] приводятся значения энергии активации E_a в диапазоне 44,0–96,2 кДж/моль. При температурах $t=15\text{--}35$ °C средняя энергия активации E_a гид-

ролиза карбамида в работах [21, 22] составила 34,5 кДж/моль. Расхождения в значениях энергии активации авторы объясняют различными методиками анализа содержания карбамида в почве [21, 23, 24].

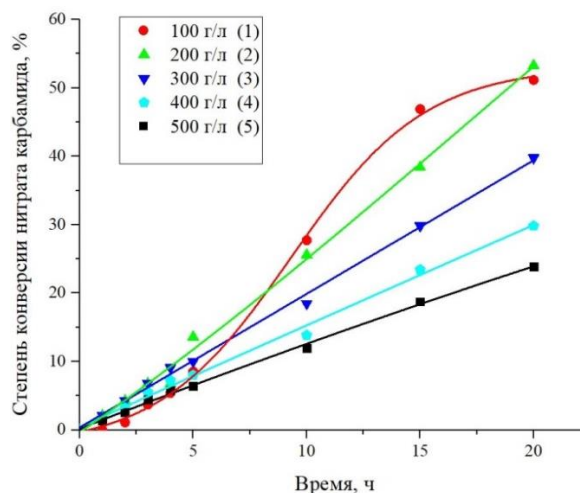


Рис. 2. Влияние концентрации нитрата карбамида на степень конверсии при $t=90$ °C. 1) 100; 2) 200; 3) 300; 4) 400; 5) 500 г/л

Fig. 2. Effect of carbamide nitrate concentration on the conversion degree at $t=90$ °C. 1) 100; 2) 200; 3) 300; 4) 400; 5) 500 g/l

В работе [10] при гидролизе нитрата карбамида в автоклаве при повышенном давлении в диапазоне температур 120–130 °C и концентрации нитрата карбамида 200 г/л нами было установлено, что энергия активации составляет $E_a=28,9$ кДж/моль. Это значение примерно в три раза ниже, чем полученное в настоящем исследовании.

Вероятно, различие энергии активации гидролиза E_a обусловлено тем, что гидролиз нитрата карбамида при температурах 120–130 °C и повышенном давлении в работе [10] проводили в реакторе из стали 12X18H10T, а при температурах до 105 °C – в стеклянном реакторе. Низкое значение энергии активации гидролиза карбамида может быть связано с каталитическим действием компонентов конструкционного материала реактора.

Согласно данным работы [25], присутствие азотной кислоты ускоряет процесс гидролиза карбамида за счет связывания выделяющегося аммиака.

На рис. 3 представлены результаты сравнения гидролиза нитрата карбамида (1) и его смеси с азотной кислотой (2) при температуре $t=90$ °C.

Добавка азотной кислоты при концентрации 100 г/л существенно замедляет процесс гидролиза нитрата карбамида, что, вероятно, связано со снижением его степени диссоциации. Изменение степени конверсии во времени, описываемое в этих условиях прямой линией, свидетельствует о протекании реакции нулевого порядка по нитрату карбамида.

Было исследовано влияние образующегося нитрата аммония (как продукта реакции) на процесс гидролиза $(\text{NH}_2)_2\text{CO} \cdot \text{HNO}_3$. В экспериментах использован рас-

твор нитрата карбамида $C_0=200$ г/л при $t=90$ °С, содержащий нитрат аммония в количестве 8, 16, 24 и 31 г/л.

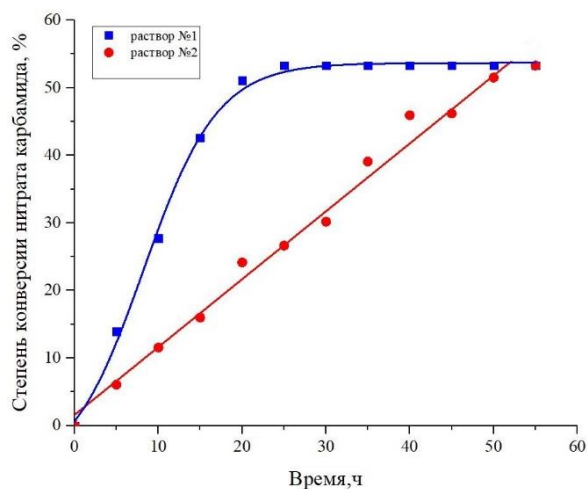


Рис. 3. Влияния азотной кислоты на степень гидролиза нитрата карбамида: 1 – раствор нитрата карбамида 200 г/л, 2 – раствор нитрата карбамида 200 г/л и азотной кислоты 100 г/л

Fig. 3. Effects of nitric acid on carbamide nitrate hydrolysis degree: 1 – carbamide nitrate solution 200 g/l, 2 – mixture of carbamide nitrate solution 200 g/l and nitric acid 100 g/l

Следует отметить, что добавка нитрата аммония в исследуемом интервале концентраций практически не влияет на показатели гидролиза нитрата карбамида.

В процессе гидролиза нитрата карбамида из реакционной системы эвакуируются газообразные продукты реакции – CO_2 и NH_3 . Для исключения непроизводительных потерь аммиака и повышения выхода нитрата аммония необходимо на газоотводной линии реактора устанавливать абсорбционную колонну, орошаемую раствором азотной кислоты.

ИК-спектроскопические исследования

Нами был проведен гидролиз растворов нитрата карбамида с исходными концентрациями 100 и 200 г/л при $t=90$ °С в течении 20 часов с отведением отходящих газов. После этого, в целях уточнения качественного состава полученных растворов, были записаны ИК-спектры в области $4000\text{--}800$ см^{-1} . Кроме того, в тех же условиях были получены ИК-спектры растворов карбамида (200 г/л), нитрата карбамида (200 г/л) и смешанного раствора нитрата аммония и гидрокарбоната аммония с концентрациями каждого компонента 200 г/л. Полученные спектры представлены на рис. 4. Наиболее информативной является область $2000\text{--}1100$ см^{-1} .

Во всех спектрах наблюдается широкая полоса средней интенсивности с максимумом поглощения $2100\text{--}2130$ см^{-1} , соответствующая деформационным колебаниям молекулы воды, а также интенсивная широкая полоса поглощения с несколькими плечами и максимумом при 1640 см^{-1} , которая отвечает за валентные колебания $\text{C}=\text{O}$ и деформационные NH_2 -группы.

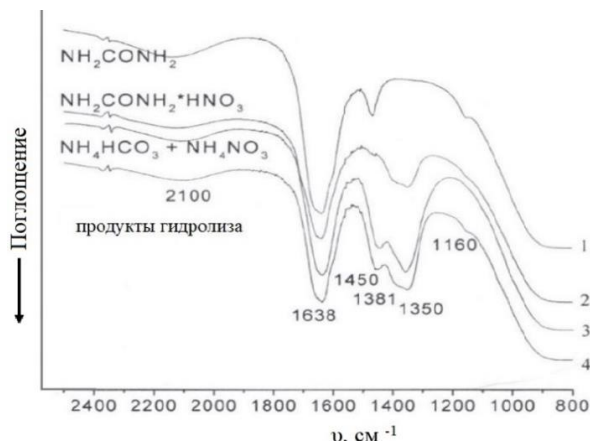


Рис. 4. ИК-спектры растворов карбамида (1), нитрата карбамида (2), нитрата аммония и бикарбоната аммония (3) и продуктов гидролиза нитрата карбамида с начальной концентрацией 200 г/л (4)

Fig. 4. IR spectra of solutions of carbamide (1), carbamide nitrate (2), ammonium nitrate and ammonium bicarbonate (3) and products of carbamide nitrate hydrolysis from an initial concentration of 200 g/l (4)

В спектре чистого карбамида еще две полосы поглощения: полоса средней интенсивности при 1466 см^{-1} ($\nu(\text{CN})$), что полностью согласуется с литературными данными, и слабая полоса при 1156 см^{-1} , что соответствует вращению NH_2 -групп. Такая же слабая полоса поглощения есть и в спектрах продукта гидролиза нитрата карбамида.

Спектр раствора нитрата карбамида сходен со спектром раствора карбамида. В интервале $1500\text{--}1300$ см^{-1} наблюдается очень широкая полоса поглощения с несколькими плечами. Это накладываются друг на друга валентные колебания CN^- и NO_3^- -групп, а также деформационные колебания протонированных NH_3^+ -групп. Такая же полоса наблюдается и в спектрах продукта гидролиза.

В спектре модельного раствора смеси нитрата аммония и бикарбоната аммония, помимо вышеназванных полос $\nu(\text{N-H})$, $\nu(\text{O-H})$, $\nu(\text{C=O})$, δ (NH_2 и H_2O), наблюдается полоса средней интенсивности при 1445 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям одинарной связи C-O карбонат-иона (согласуется с литературными данными), и сильная полоса поглощения при 1360 см^{-1} , отвечающая за $\nu(\text{NO}_3^-)$.

В спектре продуктов гидролиза нитрата карбамида есть средняя полоса при 1450 см^{-1} . Некоторое смещение максимума поглощения и расширение полосы по сравнению со спектром модельного раствора говорит о наложении в этом месте характеристичных полос валентных колебаний C-O карбонат иона и $\nu(\text{CN})$.

Проведенное спектроскопическое исследование позволяет сделать вывод о том, что гидролиз нитрата карбамида при концентрациях 100, 200 г/л и 90 °С протекает полностью без образования полупродуктов.

Были сняты ИК-спектры сухих остатков, полученных упариванием растворов после гидролиза. Мы провели гидролиз растворов нитрата карбамида с исходными концентрациями 100 и 200 г/л в течение 20 часов с отведением отходящих газов. Затем ото-

брали по 5 мл полученных растворов и упарили сначала на плите ($t=40\text{ }^{\circ}\text{C}$), а затем на воздухе. После этого записали ИК-спектры в области $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ на Фурье-спектрометре DFS-85 (Bruker) в таблетках KBr.

Полученные спектры сравнили со спектрами карбамида и нитрата карбамида. Результаты сравнения представлены на рис. 5, 6.

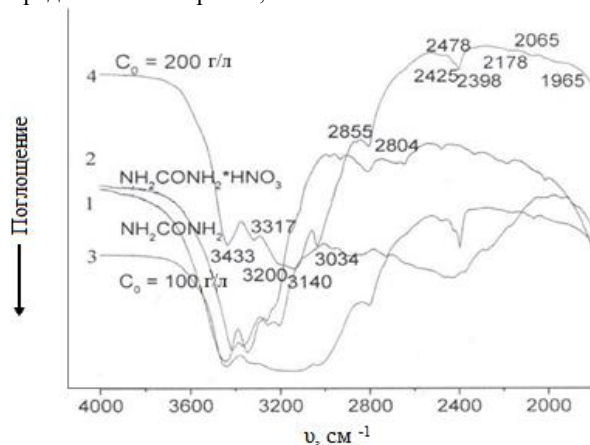


Рис. 5. ИК-спектры карбамида (1), нитрата карбамида (2) и сухих остатков после гидролиза нитрата карбамида с исходными концентрациями 100 (3) и 200 г/л (4) в области поглощения $4000\text{--}1800\text{ см}^{-1}$

Fig. 5. IR spectra of carbamide (1), carbamide nitrate (2) and dry residues after hydrolysis of carbamide nitrate with initial concentrations of 100 (3) and 200 g/l (4) in the absorption region of $4000\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$

Спектры сухих остатков растворов после гидролиза нитрата карбамида с исходными концентрациями 100 и 200 г/л идентичны друг другу и представляют собой суперпозицию ИК-спектров нитрата и гидрокарбоната аммония. Нитрат карбамида в сухих остатках не присутствует, что подтверждается тем, что pH растворов после гидролиза нейтрален.

Заключение

Процесс гидролиза концентрированных растворов нитрата карбамида $100\text{--}500\text{ г/л}$ при атмосферном давлении и температурах $70\text{--}105\text{ }^{\circ}\text{C}$ завершается в течение 20 часов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карбамидная денитрация азотнокислых экстракционных рафинатов / Ю.В. Островский, Г.М. Заборцев, А.А. Шпак, С.П. Яковчук, А.Б. Александров, А.Л. Хлытин, А.А. Гусев // Радиохимия. – 2004. – Т. 46. – № 3. – С. 232–235.
2. СанПин 2.1.4.1175–02. Гигиенические требования к качеству воды нецентрализованного водоснабжения. Санитарная охрана источников. – М.: Минздрав, 2002. – 14 с.
3. Способ извлечения азотной кислоты из раствора и обезвреживания осадка нитрата карбамида. пат. 2253161 Российская Федерация, МПК7 C02F1/58; G21F9/04. № 2003113489/06; заявл. 07.05.03; опубл. 27.05.05., Бюл. № 15. – 6 с.
4. Экстракционный аффинаж концентратов урана с использованием нитрата мочевины / Ю.В. Островский, Г.М. Заборцев, И.Г. Чапаев, А.Б. Александров, С.Ю. Сайфутдинов, А.Л. Хлытин // Радиохимия. – 2009. – Т. 51. – № 1. – С. 30–32.
5. Короткевич В.М., Дорда Ф.А., Загуменнов В.С. Экстракционная переработка урансодержащих растворов // Тезисы докла-

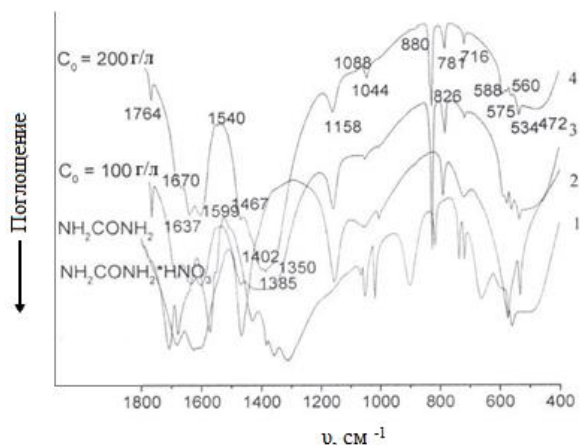


Рис. 6. ИК-спектры карбамида (1), нитрата карбамида (2) и сухих остатков после гидролиза нитрата карбамида с исходными концентрациями 100 (3) и 200 г/л (4) в области поглощения $1800\text{--}400\text{ см}^{-1}$

Fig. 6. IR spectra of carbamide (1), carbamide nitrate (2) and dry residues after hydrolysis of carbamide nitrate with initial concentrations of 100 (3) and 200 g/l (4) in the absorption region of $1800\text{--}400\text{ cm}^{-1}$

Степень гидролиза и степень конверсии нитрата карбамида в нитрат аммония численно совпадают для кислых и нейтральных значений pH раствора. При $\text{pH} \leq 7$ газообразные NH_3 и CO_2 , образующиеся при разложении гидрокарбоната аммония, эвакуируются из нагретого гидролизата. Присутствие в исходном растворе нитрата аммония до 31 г/л не ухудшает показателей гидролиза нитрата карбамида.

Для исключения непроизводительных потерь аммиака целесообразно его улавливать раствором азотной кислоты и объединять с гидролизатом для приготовления кондиционного десорбирующего раствора в технологии урана.

Анализ ИК спектров совокупно с данными химического анализа показал, что в растворе после гидролиза находится нитрат и гидрокарбонат аммония. Других промежуточных продуктов термической деструкции или поликонденсации карбамида в гидролизате не обнаружено.

Полученные результаты говорят о возможности проведения количественного гидролиза нитрата карбамида в нитрат аммония при атмосферном давлении и реализации его в промышленных условиях по месту использования нитрата аммония.

6. Дов Второй Российской конференции по радиохимии. – Д. митровград, 22–26 сентября 1997. – С. 212–213.
7. Способ экстракционной переработки урансодержащих растворов: пат. 2114469 Российская Федерация, МПК7 G21F9/06; G21C19/46. № 97100868/25; заявл. 22.01.97; опубл. 27.06.98, Бюл. № 18. – 7 с.
8. Балахонов В.Г. Влияние содержания карбамида в азотнокислых растворах урана на аммиачное осаждение полиуратов аммония // Радиохимия. – 2004. – Т. 46. – № 5. – С. 440–443.
9. Электрохимическая регенерация диализирующего раствора в аппаратах «искусственная почка» / Ю.Б. Васильев, В.Л. Эвентов, В.А., Громько В.Б. Гайдадымов // Итоги науки и техники ВИНТИ. Серия Электрохимия. – 1990. – Т. 31. – С. 55–99.
10. Ananiev A.V., Broudic J.C., Brossard Ph. The urea decomposition in the process of the heterogeneous catalytic denitration of nitric acid solutions. P. 1. Kinetics of the reaction // Applied Catalysis B: Environmental. – 2003. – V. 45. – № 3. – P. 189–196.

10. Гидролиз продуктов карбамидной денитрации азотокислых рафинатов экстракционного аффинажа урана / Ю.В. Островский, Г.М. Заборцев, И.И. Жерин, Д.Ю. Островский, Н.Б. Егоров // Альтернативная энергетика и экология. – 2017. – № 13–15. – С. 225–227.
11. Narayanan Kutty T.R., Vasudeva Murthy A.R. Physico-chemical properties of urea nitrate: P. III. Hydrogen bonding and proton mobility // Indian Journal of Chemistry. – 1973. – V. 11. – № 3. – P. 253–256.
12. Емельянов В.С. Металлургия ядерного горючего. – М.: Изд-во «Атомиздат», 1968. – 482 с.
13. Зеликман А.Н. Металлургия редких металлов. – М.: Изд-во «Металлургия», 1991. – 432 с.
14. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М.: Химия, 1984. – 448 с.
15. Юинг Г.В. Инструментальные методы химического анализа. – М.: Мир, 1989. – 608 с.
16. Narayanan Kutty T.R., Vasudeva Murthy A.R. Physico-chemical properties of urea nitrate: P. I. Preparation and characterization // Indian Journal of Chemistry. – 1972. – V. 10. – № 8. – P. 305–308.
17. Method for converting urea to ammonia: Patent 5827490A USA. Fil. 02.07.1996; Publ. 10.27.1998.
18. Санников В.Н., Луценко Н.И. АО «Далур» – первое российское предприятие по добыче урана методом скважинного подземного выщелачивания // Горный журнал. – 2017. – № 8. – С. 23–27.
19. Rachinskii V., Peltser A. Effect of temperature on rate of decomposition of urea in soil // Agrokhimiya. – 1967. – № 10. – P. 75–77.
20. Gould W., Cook F., Webster G. Factors affecting urea hydrolysis in several Alberta soils // Plant and Soil. – 1973. – V. 38. – P. 393–401.
21. Urease activity and urea hydrolysis rate under coupling effects of moisture content, temperature, and nitrogen application rate / T. Lei, Q.Q. Gu, X.H. Guo, J.J. Ma, Y. Zhang, X.H. Sun // International Journal of Agriculture and Biological Engineering. – 2018. – № 11 (2). – P. 132–138.
22. Sigurdarson J.J., Svane S., Karring H. The molecular processes of urea hydrolysis in relation to ammonia emissions from agriculture // Reviews in Environmental Science Bio/Technology. – 2018. – V. 17. – P. 241–258.
23. Exogenous application of urea and a urease inhibitor improves drought stress tolerance in maize / W. Gou, P.F. Zheng, L. Tian, M. Gao, L.X. Zhang, N.A. Akram // Journal of Plant Research. – 2017. – V. 130. – P. 599–609.
24. Sudkolai S.T., Nourbakhsh F. Urease activity as an index for assessing the maturity of cow manure and wheat residue vermicomposts // Waste Management. – 2017. – V. 64. – P. 63–66.
25. Некрасов В.В. Руководство к малому практикуму по органической химии. – М.: Химия, 1964. – 176 с.

Поступила 05.05.2020 г.

Информация об авторах

Островский Д.Ю., инженер, ООО НПЦ «ЭЙДОС».

Заборцев Г.М., кандидат химических наук, ООО НПЦ «ЭЙДОС».

Островский Ю.В., доктор технических наук, профессор, Новосибирский государственный технический университет.

UDC 661.717.5

HYDROLYSIS OF UREA NITRATE CONCENTRATED SOLUTIONS

Dmitry Yu. Ostrovsky¹,
dyostrovsky@sibmail.com

Grigory M. Zabortsev¹,
zaborcev56@list.com

Yury V. Ostrovsky²,
ostrovsky@sibmail.com

¹ LLC «RPC "EIDOS"»,
2, B. Khmel'nitsky avenue, Novosibirsk, 630075, Russia.

² Novosibirsk State Technical University,
20, Karl Marcs avenue, Novosibirsk, 630073, Russia.

The relevance of the research is the rationale for utilization of urea nitrate formed in the previously developed process of urea denitration of uranium nitrate refined raffinate for nuclear fuel fabrication enterprises. In this paper, we consider the results of the quantitative hydrolysis of urea nitrate into ammonium nitrate used in the hydrometallurgy of uranium.

Objects: model solutions of carbamide nitrate with a concentration of 100–500 g/l with the addition of various reagents: nitric acid, ammonium nitrate.

Methods: IR spectroscopy, pH meter, spectrophotometry, gas chromatography.

Results. IR spectroscopy, pH metry, spectrophotography. The authors have studied urea nitrate hydrolysis at atmospheric pressure, at temperatures of 70–105 °C, concentrations of the initial solution of 100–500 g/l and with the addition of various reagents – nitric acid and ammonium nitrate. It was found that increasing temperature contributes to hydrolysis intensification; the addition of nitric acid at a concentration of 100 g/l slows down the process, and the addition of ammonium nitrate practically does not affect the hydrolysis of urea nitrate. IR spectroscopic studies suggest that heating solutions with initial concentrations of 100 and 200 g/l at 90 °C for 20 hours with the discharge of evolved gases leads to the complete hydrolysis of urea nitrate. The degree of hydrolysis of urea nitrate and the degree of its conversion to ammonium nitrate coincide at acidic and neutral pH values. A spectroscopic study together with chemical analysis data confirmed the presence of urea nitrate bicarbonate and ammonium nitrate in the hydrolysis products. No intermediate hydrolysis products were detected.

Key words:

Urea nitrate, hydrolysis, activation energy, IR spectra, nitric acid, ammonium bicarbonate, ammonium nitrate.

REFERENCES

- Ostrovskiy Yu.V., Zabortsev G.M., Shpak A.A., Yakobchuk S.P., Aleksandrov A.B., Khlytin A.L., Gusev A.A. Carbamide denitration of nitric acid extraction raffinates. *Radiokhimiya*, 2004, vol. 46, no. 3, pp. 232–235. In Rus.
- SanPin 2.1.4.1175–02. *Gigienicheskie trebovaniya k kachestvu vody nentsentralizovannogo vodosnabzheniya. Sanitarnaya okhrana istochnikov* [Hygienic requirements for water quality of non-centralized water supply. Sanitary protection of sources]. Moscow, Minzdrav Publ., 2002. 14 p.
- Ostrovskiy Yu.V., Zabortsev G.M., Shpak A.A., Aleksandrov A.B., Sayfutdinov S.Yu., Drobyaz A.I., Khlytin A.L. *Sposob izvlecheniya azotnoy kisloty iz rastvora i obezvezhivaniya osadka nitrata karbamida* [The method of extraction of nitric acid from a solution and the neutralization of the precipitate of urea nitrate]. Patent RF no. 2003113489/06, 2005.
- Ostrovskiy Yu.V., Zabortsev G.M., Chapaev I.G., Aleksandrov A.B., Sayfutdinov S.Yu., Khlytin A.L. Extraction refining of uranium concentrates using urea nitrate. *Radiokhimiya*, 2009, vol. 51, no. 1, pp. 30–32. In Rus.
- Korotkevich V.M., Dorda F.A., Zagumennov V.S. Ekstraktsionnaya pererabotka uransoderzhashchikh rastvorov [Extraction processing of uranium-containing solutions]. *Tezisy dokladov Vtoroy Rossiyskoy konferentsii po radiokhimii* [Proc. of the second Russian conference on radiochemistry]. Dimitrograd, 22–26 September 1997. pp. 212–213.
- Khandorin G.P., Korotkevich V.M., Dorda F.A., Dedov N.V., Demenko A.A., Belov V.A., Goloshchapov R.G., Zagumennov V.S. *Sposob ekstraktsionnoy pererabotki uransoderzhashchikh rastvorov* [The method of extraction processing of uranium-containing solutions]. Patent RF no. 971100868/25, 1998.
- Balakhonov V.G. Effect of the content of urea in nitric acid solutions of uranium on the ammonia deposition of ammonium polyuranates. *Radiokhimiya*, 2004, vol. 46, no. 5, pp. 440–443. In Rus.
- Vasilyev Yu.B., Eventov V.L., Gromyko V.A., Gaidadymov V.B. Elektrokhimicheskaya regeneratsiya dializiruyushchego rastvora v apparatakh «iskusstvennaya pochka» [Electrochemical regeneration of the dialysis solution in artificial kidney devices]. *Itogi nauki i tekhniki. Elektrokhimiya*, 1990, vol. 31, pp. 55–99.
- Ananiev A. V., Broudic J.C., Brossard Ph. The urea decomposition in the process of the heterogeneous catalytic denitration of nitric acid solutions: part 1. Kinetics of the reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, vol. 45, no. 3, pp. 189–196.
- Ostrovskiy Yu.V., Zabortsev G.M., Zherin I.I., Ostrovskiy D.Yu., Egorov N.B. Hydrolysis products of urea nitration of nitric acid raffinate of extraction uranium refining. *Alternativnaya energetika i ekologiya*, 2017, no. 13–15, pp. 225–227. In Rus.
- Narayanan Kutty T.R., Vasudeva Murthy A.R. Physico-chemical properties of urea nitrate: Part III. Hydrogen bonding and proton mobility. *Indian Journal of Chemistry*, 1973, vol. 11, no. 3, pp. 253–256.
- Yemelyanov V.S. *Metallurgiya yadernogo goryuchego* [Metallurgy of nuclear fuel]. Moscow, Atomizdat Publ., 1968. 482 p.
- Zelikman A.N. *Metallurgiya redkikh metallov* [Metallurgy of rare metals]. Moscow, Metallurgiya Publ, 1991. 432 p.
- Lurye Yu.Yu. *Analiticheskaya khimiya promyshlennykh stochnykh vod* [Analytical chemistry of industrial wastewater]. Moscow, Khimiya Publ., 1984. 448 p.
- Yuing G.V. *Instrumentalnye metody khimicheskogo analiza* [Industrial methods of chemical analysis]. Moscow, Mir Publ., 1989. 608 p.
- Narayanan Kutty T.R., Vasudeva Murthy A.R. Physico-chemical properties of urea nitrate. P. I. Preparation and characterization. *Indian Journal of Chemistry*, 1972, vol. 10, no. 8, pp. 305–308.

17. Jones D.G. *Method for converting urea to ammonia*. Patent 5827490A USA, 1998.
18. Sannikov V.N., Lutsenko N.I. JSC Dalur – the first Russian enterprise for the extraction of uranium by the method of borehole underground leaching. *Gorny zhurnal*, 2017, no. 8, pp. 23–27. In Rus.
19. Rachinskii V., Peltser A. Effect of temperature on rate of decomposition of urea in soil. *Agrokimiya*, 1967, no. 10, pp. 75–77.
20. Gould W., Cook F., Webster G. Factors affecting urea hydrolysis in several Alberta soils. *Plant and Soil*, 1973, vol. 38, pp. 393–401.
21. Lei T., Gu Q.Q., Guo X.H., Ma J.J., Zhang Y., Sun X.H. Urease activity and urea hydrolysis rate under coupling effects of moisture content, temperature, and nitrogen application rate. *International Journal of Agriculture and Bioical Engineering*, 2018, no. 11 (2), pp. 132–138.
22. Sigurdarson J.J., Svane S., Karring H. The molecular processes of urea hydrolysis in relation to ammonia emissions from agriculture. *Reviews in Environmental Science Bio/Technology*, 2018, vol. 17, pp. 241–258.
23. Gou W., Zheng P.F., Tian L., Gao M., Zhang L.X., Akram N.A. Exogenous application of urea and a urease inhibitor improves drought stress tolerance in maize. *Journal of Plant Research*, 2017, vol. 130, pp. 599–609.
24. Sudkolai S.T., Nourbakhsh F. Urease activity as an index for assessing the maturity of cow manure and wheat residue vermicomposts. *Waste Management*, 2017, vol. 64, pp. 63–66.
25. Nekrasov V.V. *Rukovodstvo k malomu praktikumu po organicheskoy khimii* [Guide to a small workshop on organic chemistry]. Moscow, Khimiya Publ., 1964. 176 p.

Received: 5 May 2020.

Information about the authors

Dmitry Yu. Ostrovsky, engineer, LLC «RPC "EIDOS"».

Grigory M. Zabortsev, Cand. Sc., LLC «RPC "EIDOS"».

Yuriy V. Ostrovsky, Dr. Sc., professor, Novosibirsk State Technical University.