

文章编号:0253-9950(2012)04-0218-05

硝酸体系中 Pu(III) 的 Pt 催化氧化

常利, 张倩, 郭建华, 刘利生, 王长水,
常尚文, 李瑞雪, 欧阳应根, 田保生

中国原子能科学研究院放射化学研究所, 北京 102413

摘要: 为了避免引入过多试剂, 针对后处理 Purex 流程中将 Pu(III) 氧化到 Pu(IV) 的调价过程, 研究了一种新的催化氧化工艺。研究了在不同温度、酸度、肼浓度等条件下, 硝酸体系中 Pu(III) 的 Pt 催化氧化行为。结果表明: 硝酸介质中 Pu(III) 可以被 Pt 催化氧化为四价; 在 70 °C 条件下, 当硝酸浓度大于 3 mol/L 时, 含支持还原剂肼的溶液中 Pu(III) 的催化氧化调价可以很快实现, Pu(III) 氧化率大于 99.9%; 提高温度、加大酸度均有利于 Pu(III) 的氧化; 支持还原剂肼的量对其的催化氧化有一定的影响, 肼的浓度升高, 催化氧化的诱导期变长。

关键词: Pu; Pt; 催化氧化; 调价

中图分类号: O646.54 **文献标志码:** A

Pt-Catalyzed Oxidation of Pu(III) in Nitric Acid

CHANG Li, ZHANG Qian, GUO Jian-hua, LIU Li-sheng, WANG Chang-shui,
CHANG Shang-wen, LI Rui-xue, OUYANG Ying-gen, TIAN Bao-sheng

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(26), Beijing 102413, China

Abstract: In order to avoid introducing non-combustible reagents during the valence adjustments of Pu in the Purex process for nuclear fuel reprocessing, a new catalytic oxidation technology for conversion of Pu(III) to Pu(IV) was studied in this paper. The influence of temperature, nitric acid concentration, and hydrazine concentration on the completeness and kinetics of Pt-catalyzed oxidation of Pu(III) was investigated. The experimental results show that in the presence of a platinum gauze catalyst Pu(III) in a hydrazine-containing solution can be quickly and almost quantitatively (>99.9%) oxidized to Pu(IV) at 70 °C and nitric acid concentrations higher than 3 mol/L. The increase of HNO₃ concentration and elevation of temperature favors the oxidation of Pu(III). The concentration of hydrazine also shows some influence: the higher the concentration of hydrazine is, the longer the induction period will be.

Key words: Pu; Pt; catalytic oxidation; valence adjustment

Purex 流程是目前世界上研究最广泛并已实现工业化的后处理流程^[1]。目前 Purex 先进后处

理流程要求尽量采用无盐试剂或无盐技术,以降低废物的处理处置费用。在 Purex 流程中,利用 Pu(III) 和 Pu(IV) 在萃取性能上的差异可以将钚与其它元素分离,所以过程中需对其反复调价。在 Pu 的氧化调价过程中具有代表性、应用最广泛的方法有 NaNO_2 法、 N_2O_4 法、电解氧化法等。这些方法中,加入 NaNO_2 将在体系中引入盐类,废液处理量较大;加入 N_2O_4 的方法虽然不引入盐类,但会在尾气排放中产生大量放射性气溶胶,给废气排放净化系统带来一定负担;采用电解氧化技术不引入外来盐分,可减少废物体积,具有一定的经济性,但有可能产生 Pu 的过氧化问题。从 20 世纪 90 年代末开始,俄罗斯和法国的学者先后发表了许多关于 Pt 催化氧化或还原的文献^[2-9]。该方法不引入其他离子,是一种新型的无盐氧化还原技术。本工作拟开展 Pu(III) 的催化氧化调价研究,旨在通过研究温度、酸度、支持还原剂肼的浓度等条件对催化氧化调价的影响,给出 Pu(III) 催化氧化的适宜工艺条件,为我国后处理厂 Pu(III) 氧化环节提供技术储备。

1 实验部分

1.1 主要试剂和分析方法

硝酸、水合肼、对二甲氨基苯甲醛、95%乙醇和盐酸等试剂,均为分析纯,北京化学试剂公司。

催化剂:Ti 基镀 Pt 材料(以下简称 Pt-Ti 网),环网状,厦门新鑫田高技术材料有限公司制备。制备方法:以 TA1 钛作为基体,在配制的铂络盐中进行铂的电沉积,镀层厚度为 4~8 μm ,镀铂前对钛基体须经喷砂表面处理。通过循环伏安法测定,该材料活性表面积约为几何面积的 3.7

倍(以下所述的表面积均为活性表面积)。用扫描电镜对其表面进行扫描,从放大了 2 000 倍的扫描电镜图上可以观察到表面的微观粗糙沉积结构,其表面沉积了大量直径小于 10 μm 的 Pt 颗粒,此结构可显著提高催化剂的活性表面积。Pt-Ti 网示于图 1。

硝酸肼:用水合肼经浓硝酸中和配制而成,常量肼用溴代丁二酰亚胺滴定法分析浓度,微量肼用对二甲氨基苯甲醛显色分光光度法分析^[10]。

Pu(III) 溶液:取一定量含有无盐试剂的 Pu(IV) (^{239}Pu 丰度 96%~97%) 溶液,经离子交换柱纯化后制得一定浓度的纯钚溶液。加入肼溶液使钚溶液中的肼浓度为 0.15 mol/L,再用电化学方法进行还原,还原 2~3 h 后制得含量大于 99% 的 Pu(III) 储备溶液,备用。分光光度法测得该溶液剩余肼浓度 0.009 mol/L。Pu 价态分析采用 PMBP 萃取-液体闪烁仪标定法^[11]。

1.2 仪器设备

LS-6000LL 型液体闪烁谱仪,美国 Beckman 公司;UV-1206 型分光光度计,日本岛津公司;JSM-6480A 型扫描电镜 SEM,日本 JEOL 电子有限公司;DH1751A-5 型双路稳压稳流电源,北京大华无线电仪器厂。电解制备 Pu(III) 溶液装置示于图 2。电解条件:阳极为 Pt-Ti 网,面积 111 cm^2 ;阴极为 Pt-Ti 网,面积 148 cm^2 ;恒电压 0.22 V。

1.3 实验方法

实验前,升温使恒温水浴锅温度到达设定值。向带磨口塞的反应管中按不同的实验条件加入硝酸、Pu 溶液及肼溶液,溶液总体积 7 mL。将反应管放入水浴锅,当温度到达设定值时,加入催化剂,开始计时。根据反应情况,每隔一定时间取样

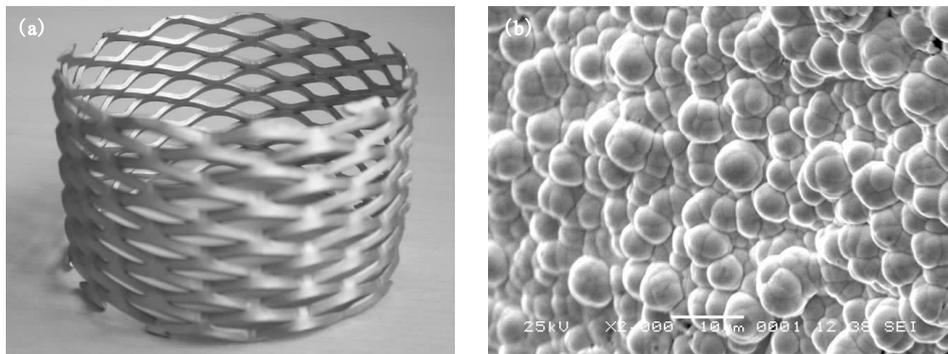


图 1 Pt-Ti 网催化剂外观(a)和扫描电镜图(b)

Fig. 1 Pt-Ti gauze catalyst (a) and its SEM (b)

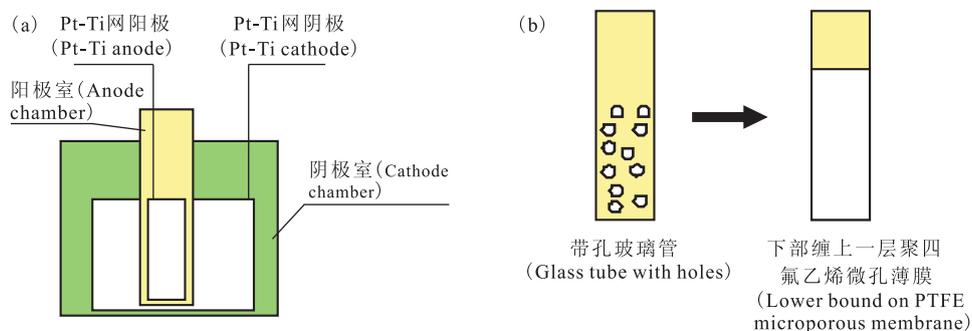


图 2 电解实验装置示意图

Fig. 2 Schematic of electrolysis apparatus

(a)——电解还原装置(Electrolytic reduction apparatus); (b)——阳极室(Anode chamber)

50 μL 分析溶液中钚价态变化。实验条件: $\rho(\text{Pu}) = 0.2 \sim 0.5 \text{ g/L}$; $c(\text{H}^+) = 2 \sim 6 \text{ mol/L}$; $\theta = 50 \sim 90 \text{ }^\circ\text{C}$; 催化剂活性表面积与溶液体积之比 $S/V = 15.86 \text{ cm}^2/\text{mL}$; $c_0(\text{N}_2\text{H}_4) = 0.009 \sim 0.1 \text{ mol/L}$ 。

2 结果和讨论

2.1 催化作用对 Pu 氧化的影响

研究 Pu 的催化氧化调价,有必要研究高温下硝酸体系中催化剂对 Pu 的氧化是否有催化作用。保持其他条件不变,开展加入与不加入催化剂两种条件的对比实验,结果示于图 3。由图 3 可以看出,在 $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 2 mol/L 酸度条件下,不加入催化剂时, $\text{Pu}(\text{III})$ 比较稳定,实验过程中也没有观测到反应的迹象。同样条件下,当加入催化剂时,经历了一段诱导期后, Pu 很快发生氧化,氧化率接近 100%。两个条件的实验结果可以看出, Pt 催化剂对硝酸体系 Pu 的氧化调价具有明显的催化作用。

由于在钚的还原过程中加入了肼作为支持还原剂,因此在催化实验中初始 Pu 溶液中含有 10^{-2} mol/L 的肼。根据肼的催化氧化行为可知,即使在较高温度和酸度条件下,不加催化剂时肼也是非常稳定的。因此也可以得出,对于含支持还原剂肼的 $\text{Pu}(\text{III})$ 溶液来说,如果支持还原剂没有被破坏, Pu 氧化很难发生。

2.2 硝酸浓度对 Pu 催化氧化的影响

为研究硝酸浓度对 Pu 催化氧化的影响,固定其他实验条件,只改变酸度 ($2 \sim 6 \text{ mol/L}$),分析反应过程中钚价态随时间的变化。图 4 为 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 时不同硝酸浓度对钚催化氧化的影响,其中图 4(a) 为整个反应时间内的钚浓度变化曲线,图 4(b) 是将前 30 min 内的钚浓度变化曲线进行了

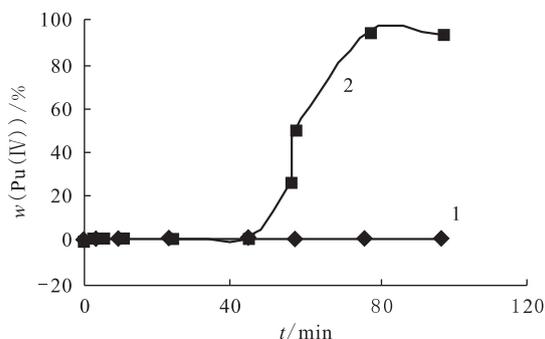


图 3 催化剂对钚氧化的影响

Fig. 3 Effect of catalysis on oxidation of plutonium

$t = 90 \text{ }^\circ\text{C}$, $S/V = 15.86 \text{ cm}^2/\text{mL}$, $\rho(\text{Pu}) = 0.5 \text{ g/L}$,
 $c(\text{H}^+) = 2 \text{ mol/L}$, $c(\text{N}_2\text{H}_4) = 0.02 \text{ mol/L}$

1——无催化剂(Without catalyst),

2——加入催化剂(With catalyst)

放大。从整个反应曲线来看,当 $c(\text{H}^+) \leq 2 \text{ mol/L}$ 时,钚基本没有发生氧化反应;当 $c(\text{H}^+) \geq 3 \text{ mol/L}$ 时,不同酸度下 Pu 的氧化反应都很快发生,并且随着酸度的增加反应加快,约 30 min 后 Pu 的氧化率均大于 99.9%。因此,硝酸浓度对 Pu 氧化的影响很明显,随着酸度的增加 Pu 氧化速度加快。

2.3 温度对 Pu 催化氧化的影响

3.5 mol/L 和 2 mol/L HNO_3 条件下,不同温度 Pu 的催化氧化结果示于图 5。由图 5 可知,温度对 Pu 氧化的影响比较明显,升高温度有利于 Pu 的氧化,这也与肼的 Pt 催化研究结果基本一致^[9]。对于钚的催化氧化,温度大于 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 、且酸度大于 3 mol/L 时反应较快,30 min 内 Pu 氧化率就可达到 99% 以上。当温度大于 $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 、酸度大于 2 mol/L 时反应也较快,50 min 左右 Pu 氧化率就可达到 99% 以上。

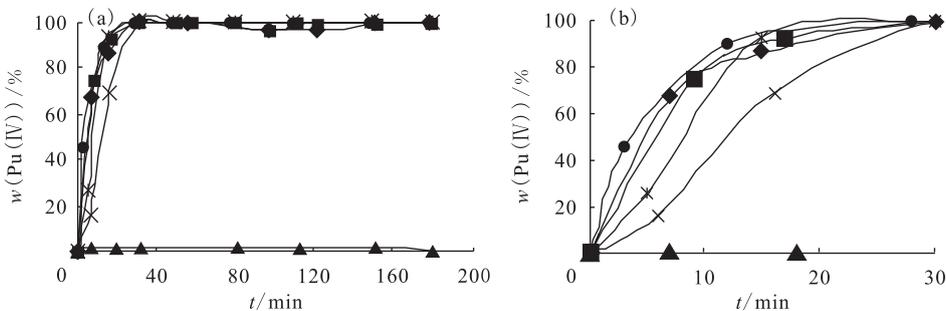


图 4 酸度对铀氧化的影响

Fig. 4 Effect of acidity on oxidation of plutonium

$\theta = 70\text{ }^\circ\text{C}$, $S/V = 15.86\text{ cm}^2/\text{mL}$, $\rho(\text{Pu}) = 0.5\text{ g/L}$, $c(\text{N}_2\text{H}_4) = 0.02\text{ mol/L}$
 $c(\text{H}^+)$, mol/L: \blacktriangle —2, \times —3, \times —3.5, \blacklozenge —4.14, \blacksquare —5.14, \bullet —6

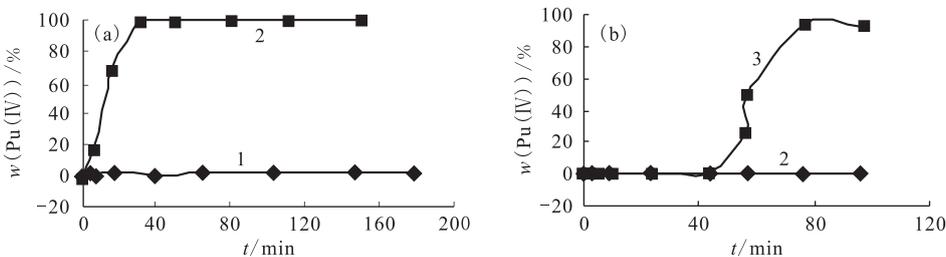


图 5 温度对铀氧化的影响

Fig. 5 Effect of temperature on oxidation of plutonium

$c(\text{HNO}_3)$, mol/L: (a)—3.5, (b)—2
 $S/V = 15.86\text{ cm}^2/\text{mL}$, $\rho(\text{Pu}) = 0.5\text{ g/L}$, $c(\text{N}_2\text{H}_4) = 0.02\text{ mol/L}$
 1—50 $^\circ\text{C}$, 2—70 $^\circ\text{C}$, 3—90 $^\circ\text{C}$

2.4 支持还原剂肼的浓度对 Pu 催化氧化的影响

Pt 催化的过程首先是要催化分解铀的支持还原剂,因此支持还原剂的浓度对铀的催化氧化也存在很大的影响。实验中,控制酸度为 3.5 mol/L,铀浓度为 0.2 g/L, $S/V = 15.86\text{ cm}^2/\text{mL}$,温度控制在 90 $^\circ\text{C}$,改变肼的浓度从 0.009 到 0.1 mol/L,测定铀的价态变化,实验结果示于图 6。由图 6 可知,在实验条件范围内,肼浓度的改变,铀氧化最终都可以实现。但随着肼浓度的提高,铀氧化反应的诱导期则明显变长。当肼浓度为 0.009 mol/L 时,在不到 40 min 的时间内铀就开始发生氧化反应,而当铀浓度为 0.1 mol/L 时,将近 120 min 时才开始发生铀的氧化反应。

2.5 讨论

在一定浓度的硝酸体系中,总是存在一定量的亚硝酸,当支持还原剂存在时,支持还原剂将亚硝酸不断破坏掉,使之保持一个很低的浓度水平。根据对还原剂和支持还原剂的催化研究,当升高温度,并加入一定量的催化剂时,还原剂会很快被

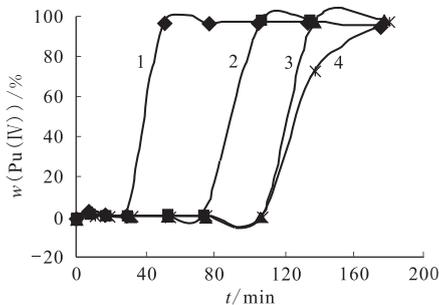
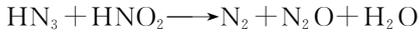
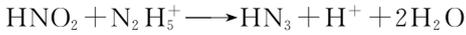


图 6 肼浓度对铀氧化的影响

Fig. 6 Effect of hydrazine on oxidation of plutonium

$c(\text{H}^+) = 3.5\text{ mol/L}$, $S/V = 15.86\text{ cm}^2/\text{mL}$,
 $\theta = 90\text{ }^\circ\text{C}$, $\rho(\text{Pu}) = 0.2\text{ g/L}$
 $c(\text{N}_2\text{H}_4)$, mol/L: 1—0.009,
 2—0.02, 3—0.05, 4—0.1

分解,支持还原剂会很快被催化分解,当支持还原剂的浓度降低到一定程度时,由于溶液中的亚硝酸与铀的反应是自动催化的,因此会和铀很快发生氧化还原反应,使铀的价态很快由三价调价到四价。在反应的过程中可能发生的反应如下:



水法后处理流程为硝酸体系,体系中必然存在亚硝酸。因此,引入催化剂并控制适宜的温度和酸度,Pu 的催化氧化调价是很容易实现的。

3 结 论

(1) 当体系中 $\theta \geq 70^\circ\text{C}$ 且 $c(\text{H}^+) \geq 3 \text{ mol/L}$ 时,Pu(III)可被 Pt 催化氧化到所需的四价,Pu 氧化率最高可以达到 99.97%;

(2) 升高温度、加大酸度都有利于 Pu(III)的氧化;

(3) 支持还原剂肼的量对 Pu(III)的催化氧化存在一定的影响。支持还原剂的浓度升高,Pu(III)氧化的诱导期变长。Pu(III)的氧化取决于支持还原剂被催化破坏的速度。

参考文献:

[1] 吴华武,崔秉懿.核燃料化学工艺学[M].北京:原子能出版社,1989:167-175.
 [2] Ananiev A V, Boltoeva M Yu, Sukov N L, et al. Catalytic Decomposition of Hydrazine in Weakly Alkaline Solutions on Platinum Nanoparticles[J]. Radiochem, 2004, 46(6): 531-535.

[3] Ananiev A V, Shilov V P. Catalytic Reduction of Pu(IV) With Formic Acid in Nitric Acid Solutions[J]. Radiochem, 2004, 46(3): 242-245.
 [4] Ananiev A V, Shilov V P, Moisy Ph, et al. Heterogeneous Catalytic Redox Reactions of Neptunium Ions in the Aqueous System $\text{HNO}_3\text{-HCOOH}$ [J]. Radiochim Acta, 2004, 92: 81-88.
 [5] Ananiev A V, Shilov V P, Moisy Ph, et al. Heterogeneous Catalytic Oxidation of Neptunium(IV) in Nitric Acid Solutions[J]. Radiochim Acta, 2003, 91: 499-503.
 [6] Ananiev A V, Shilov V P, Brossard Ph. Kinetics of the Platinum Catalyzed Hydrazoic Acid Decomposition in Acidic Media[J]. Appl Catal A: General, 2004, 257: 151-156.
 [7] Ananiev A V, Broudic J C, Brossard Ph. The Platinum Catalyzed Hydrazine Decomposition in Non-Nitrate Acidic Media[J]. Appl Catal A: General, 2003, 242: 1-10.
 [8] Ananiev A V, Tananaev I G, Brossard Ph, et al. The Pt Catalysed Decomposition of Hydrazine in Acid Media[A]. Atalante 2000 Conf, 2000.
 [9] 常利,田保生,李卫民.硝酸介质中肼的氧化分解[J].核化学与放射化学,2005,27(2):96-98.
 [10] 孙宏,姜维功,杨清平,等.对二甲氨基苯甲醛分光光度法测定水中肼[J].环境科学,1995,16(1):74-77.
 [11] 隗秀芳,张清轩. PMBP 萃取法分析硝酸介质中铀的价态[J].原子能科学技术,1991,25(3):62-66.