

# Pu 催化 HNO<sub>2</sub> 氧化 U(IV) 的研究

王浩文<sup>1</sup>, 周贤明<sup>1</sup>, 李高亮<sup>1</sup>, 兰天<sup>1</sup>, 刘金平<sup>1</sup>,  
常尚文<sup>1</sup>, 何辉<sup>1</sup>, 段红卫<sup>2,\*</sup>

1. 中国原子能科学研究院放射化学研究所, 北京 102413;

2. 环境保护部核与辐射安全中心, 北京 100082

**摘要:**研究了 Pu 存在条件下 HNO<sub>2</sub> 氧化 U(IV) 的反应, 并考察了 HNO<sub>2</sub> 浓度、反应温度、HNO<sub>3</sub> 浓度、Pu 浓度对 U(IV) 氧化速率的影响。结果表明: Pu 对 HNO<sub>2</sub> 氧化 U(IV) 的反应具有显著催化作用; 获得了 Pu 催化条件下 HNO<sub>2</sub> 氧化 U(IV) 的动力学方程:  $-dc(U(IV))/dt = kc(U(IV))c^{1.3}(HNO_3)c^{1.3}(NO_2^-)$ , 得到了 29 °C 时的反应速率常数  $k = (0.69 \pm 0.04) L^{2.6}/(mol^{2.6} \cdot min)$ 。并对反应历程进行了探讨。

**关键词:** HNO<sub>2</sub>; U(IV) 氧化; Pu 催化; 机理

**中图分类号:** O614.353 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2014)05-0295-05

**doi:** 10.7538/hhx.2014.36.05.0295

## Reaction Between U(IV) and Nitrous Acid Catalyzed by Plutonium

WANG Hao-wen<sup>1</sup>, ZHOU Xian-ming<sup>1</sup>, LI Gao-liang<sup>1</sup>, LAN Tian<sup>1</sup>, LIU Jin-ping<sup>1</sup>,  
CHANG Shang-wen<sup>1</sup>, HE Hui<sup>1</sup>, DUAN Hong-wei<sup>2,\*</sup>

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

2. Nuclear and Radiation Safety Center of Ministry Environmental Protection, Beijing 100082, China

**Abstract:** The oxidation of U(IV) by nitrous acid in the present of plutonium was studied. The influence of the concentration of nitrous acid, nitric acid, plutonium on the oxidation of U(IV) was investigated. The results show that plutonium can catalyze the reaction between U(IV) and nitrous acid. And the rate equation of the reaction between U(IV) and nitrous acid catalyzed by plutonium was obtained:  $-dc(U(IV))/dt = kc(U(IV))c^{1.3}(HNO_3)c^{1.3}(NO_2^-)$ ,  $k = (0.69 \pm 0.04) L^{2.6}/(mol^{2.6} \cdot min)$  when the temperature was 29 °C. The mechanism of the oxidation of U(IV) was discussed.

**Key words:** HNO<sub>2</sub>; oxidation of U(IV); catalytic effect of plutonium; mechanism

在乏燃料水法后处理的 Purex 流程中, U(IV)-N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 体系以其能迅速将 Pu(IV) 还原为 Pu(III), 且不向流程中引入新的盐类物质的特点, 常用作铀钚分离的还原剂。在进行钚纯化循

环前, 为了保证钚的收率, 需要破坏 1BP 中还原剂并将 Pu(III) 完全氧化到 Pu(IV)。因此, 在使用 U(IV)-N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 体系作为铀钚分离还原剂的工艺流程中, 需要破坏 1BP 中的 U(IV) 与 N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 并

收稿日期: 2014-04-19; 修订日期: 2014-05-07

作者简介: 王浩文(1988—), 男, 山东寿光人, 硕士研究生, 核燃料循环与材料专业

\* 通信联系人: 段红卫(1978—), 男, 江苏新沂人, 机械专业, E-mail: duanhongwei0119@126.com

将 Pu(III) 氧化到 Pu(IV)<sup>[1-2]</sup>。钚价态的调整通常都采用亚硝酸钠作为氧化剂,它可以在几分钟内将 Pu(III) 全部氧化为 Pu(IV)<sup>[3-4]</sup>。用亚硝酸钠调节钚价态的优点是快速、安全、操作简单、试剂价格便宜;缺点是向流程中引入了固体盐分,增加了废物处理的困难。为此,用氮氧化物气体代替亚硝酸钠调节钚价态成为了目前常用的方法。该方法调节钚价态的实质仍然是利用 HNO<sub>2</sub> 将 U(IV) 氧化为 U(VI),并将 Pu(III) 氧化为 Pu(IV)<sup>[4]</sup>。

有文献<sup>[5]</sup>报道,钚离子能对 HNO<sub>2</sub> 氧化 U(IV) 的反应起到催化作用,但是钚对该反应的催化能力强弱以及催化反应发生的途径,并没有文献报道。为此本工作拟研究钚存在下 HNO<sub>2</sub> 氧化 U(IV) 的反应,并推导其中可能的反应途径。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液由在硝酸溶液中溶解 UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 固体所得。Pu(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 溶液,用 2606 型阴离子交换树脂(自制)以阴离子交换法制备和纯化制得。N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>3</sub> 溶液由中和市售水合肼(分析纯)所得。其他试剂为市售分析纯。

U(IV) 储备液采用电解法制备。自制带隔膜的 H 形玻璃电解池,铂网作为阳极材料、钛片作为阴极材料。

LS-6000L 型液体闪烁谱仪,美国 Bechman 公司;UV-1000 紫外可见分光光度计,Lab-Tech 公司;FJ414 型低本底 α 闪烁探头,α 能谱仪,北京核仪器厂。

### 1.2 实验方法

将所需的 U(IV)、Pu(IV) 溶液依次加入到离心管中,调节溶液酸度后准确加入所需的 NaNO<sub>2</sub> 溶液,充分振荡至溶液中气泡消失并将溶液转移至厚度为 1 cm 的比色皿中,观察并记录溶液在 350~1 100 nm 吸光度值随时间的变化情况。参比溶液为含相同浓度的硝酸溶液。

U(IV) 浓度的分析采用分光光度法。

Pu 浓度的分析采用制源测 α 计数法。

### 1.3 实验数据处理方法

假定 U(IV) 的氧化速率对 U(IV) 浓度为一级反应。

$$-\frac{dc(U(IV))}{dt} = k_a c(U(IV)) = kc(U(IV))c^m(HNO_3)c^n(HNO_2) \quad (1)$$

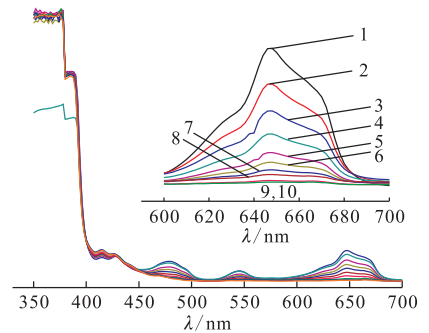
$$\ln k_a = \ln k + m \ln c(HNO_3) + n \ln c(HNO_2) \quad (2)$$

由于反应过程中 U(IV) 在 648 nm 处的摩尔消光系数未发生改变,因此依据 Lambert-Beer 定律,假定反应在  $t$ 、 $t_0$  和反应结束时刻  $t_\infty$  的吸光度值分别为  $A_t$ 、 $A_0$  和  $A_\infty$ ,则  $c_0(U(IV)) = A_0/(\epsilon b)$ ,  $c_t(U(IV)) = A_t/(\epsilon b)$ 。式中:  $\epsilon$ , 摩尔吸光系数;  $b$ , 比色皿长度,为 1 cm。方程(2)中表观速率常数  $k_a$  是温度、酸度、催化剂(Pu 离子)浓度、NaNO<sub>2</sub> 浓度的函数,单位为  $\text{min}^{-1}$ ;  $k$  是温度的函数。

## 2 结果和讨论

### 2.1 Pu 离子对 U(IV) 氧化的催化作用

Pu 离子存在条件下 U(IV) 在 648 nm 处吸光度值随时间的变化示于图 1。由图 1 可知,随着反应时间的延长,U(IV) 的吸收峰(432、481、544、648 nm 处)逐渐降低;相应 U(VI) 的吸收峰(404、414、426 nm 处)则逐渐增大。当反应时间为 18 min 时,648 nm 处 U(IV) 的吸收峰基本消失,结果表明,U(IV) 以较快的速度不断氧化至 U(VI)。



$$\rho(U(IV)) = 8.00 \text{ g/L}, c(HNO_3) = 1.5 \text{ mol/L}, \\ c(NaNO_2) = 0.21 \text{ mol/L}, \rho(Pu(IV)) = 0.1 \text{ g/L}, \theta = 29^\circ \text{C}$$

图 1 Pu 离子存在条件下  
样品溶液吸收光谱随时间的变化

Fig. 1 Spectrums at different reaction time  
in the presence of Pu ion

含 Pu 和不含 Pu 条件下 U(IV) 在 648 nm 处吸光度值随时间的变化示于图 2。对比曲线 1 和 2 可以发现,当体系中含有 HNO<sub>2</sub> 时,在考察的时间 20 min 内 648 nm 处的吸光度值基本未发生变化;而当体系中含有浓度为 0.21 mol/L 的 HNO<sub>2</sub> 时 U(IV) 的吸光度值降低的速度加快,在考察时间 20 min 内约有 16% 的 U(IV) 发生了氧化。结果表明,HNO<sub>2</sub> 能以较快的速度将 U(IV) 氧化为 U(VI)。对比曲线 2 和曲线 3 可以发现,当向体

系中加入浓度仅为 U(IV) 浓度 1.66% 的 Pu 后, U(IV) 氧化的速度明显加快。在反应时间为 16 min 时,在含 Pu 的实验中 U(IV) 的氧化率在 99.9% 以上,而不含钚的实验中 U(IV) 的氧化率仅为 16.1%。结果表明,Pu 能对 HNO<sub>2</sub> 氧化 U(IV) 的反应起到明显的催化作用。对比曲线 3、4、5 可以看出,Pu 浓度增加,U(IV) 的氧化速率加快。

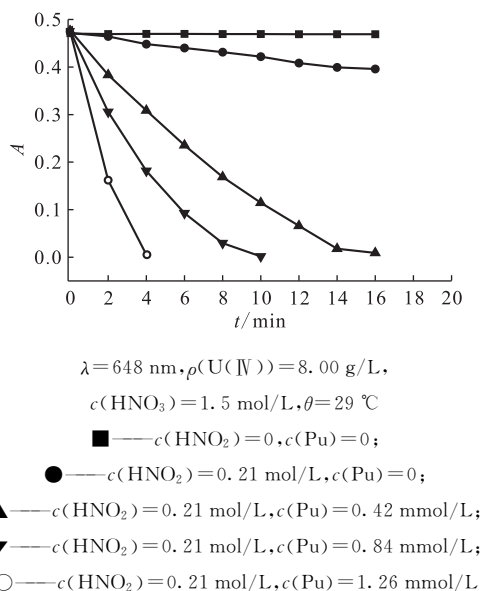


图 2 含 Pu 和不含 Pu 条件下样品溶液吸收光谱随时间的变化

Fig. 2 Spectra at different reaction time with or without Pu ion

取图 1 中 U(IV) 在 648 nm 处的吸光度值,取其数值并按照方程(1)作图,结果示于图 3。由图 3 可知,  $\ln(A_t - A_\infty)$  与  $t$  呈线性关系,证明方程(1)所做的假设正确。在图 3 中,U(IV) 氧化的

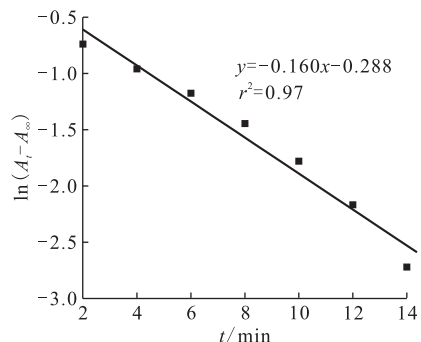


图 3 Pu 离子存在条件下  $\ln(A_t - A_\infty)$  随时间变化关系

Fig. 3 Relationship between  $\ln(A_t - A_\infty)$  and  $t$  in the presence of Pu ion

表观速率常数  $k_a = 0.160 \text{ min}^{-1}$ 。

## 2.2 HNO<sub>3</sub> 浓度对 U(IV) 氧化效果的影响

不同 HNO<sub>3</sub> 浓度条件下  $\ln(A_t - A_\infty)$  随时间变化关系示于图 4。由图 4 可知,在 HNO<sub>3</sub> 浓度分别为 1.0、1.8、3.0 mol/L 的实验条件下, U(IV) 氧化的表观速率常数  $k_a$  分别为 0.087、0.176、0.353  $\text{min}^{-1}$ 。以不同 HNO<sub>3</sub> 浓度下的表观速率常数值,按照方程(2)作图,结果示于图 5。由图 5 得到 HNO<sub>2</sub> 氧化 U(IV) 的反应中,关于 HNO<sub>3</sub> 的级数为 1.3。

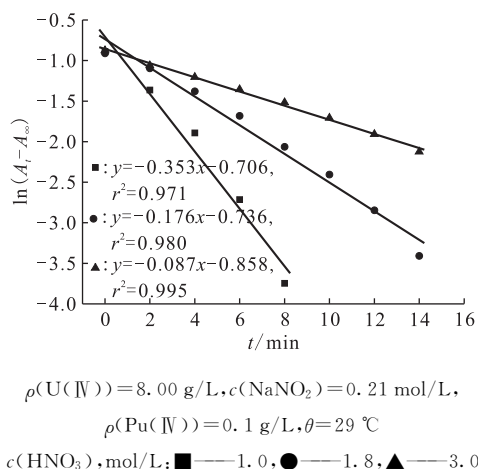


图 4 不同 HNO<sub>3</sub> 浓度下  $\ln(A_t - A_\infty)$  随时间变化关系

Fig. 4 Relationship between  $\ln(A_t - A_\infty)$  and  $t$  at different concentration of HNO<sub>3</sub>

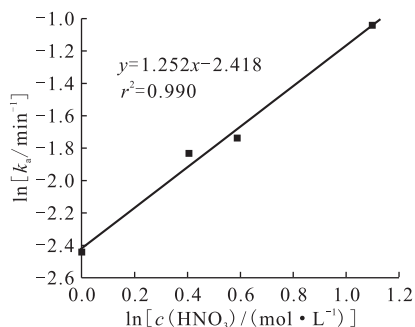


图 5 不同 HNO<sub>3</sub> 浓度下  $\ln k_a$  随  $\ln c(\text{HNO}_3)$  变化关系

Fig. 5 Relationship between  $\ln k_a$  and  $\ln c(\text{HNO}_3)$  at different concentration of HNO<sub>3</sub>

## 2.3 NaNO<sub>2</sub> 浓度对 U(IV) 氧化效果的影响

不同 NaNO<sub>2</sub> 浓度下  $\ln k_a$  随  $\ln c(\text{NaNO}_2)$  变化关系示于图 6。由图 6 可知,在 NaNO<sub>2</sub> 浓度分别为 0.17、0.12、0.08 mol/L 的实验条件下,

U(IV)氧化的表观速率常数  $k_a$  分别为 0.126、0.077、0.045  $\text{min}^{-1}$ 。以不同  $\text{NaNO}_2$  浓度下的速率常数数值,按照方程(2)处理数据,得到  $\text{HNO}_2$  氧化 U(IV)的反应中,关于  $\text{NO}_2^-$  的级数为 1.3。

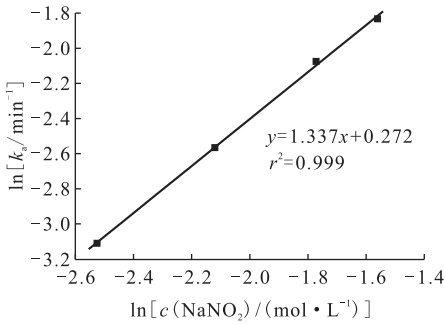


图 6 不同  $\text{NaNO}_2$  浓度下  $\ln k_a$  随  $\ln c(\text{NaNO}_2)$  变化关系

Fig. 6 Relationship between  $\ln k_a$  and  $\ln c(\text{NaNO}_2)$  at different concentration of  $\text{NaNO}_2$

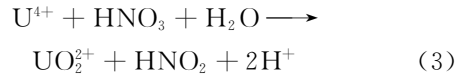
综合以上实验结果,得到当 Pu 的浓度为 U(IV)浓度的 1.66% 时,  $\text{HNO}_2$  还原 U(IV) 的反应对  $\text{HNO}_3$  的级数为 1.3, 对  $\text{NO}_2^-$  的级数为 1.3, 得到动力学方程为:  $-dc(\text{U(IV)})/dt = kc(\text{U(IV)}) \cdot c^{1.3}(\text{HNO}_3)c^{1.3}(\text{NO}_2^-)$ 。将各条件下的表观速率常数  $k_a$  (表 1) 代入到方程(2)中,即可求得 29 °C 时的反应速率常数  $k = (0.69 \pm 0.04) \text{L}^{2.6}/(\text{mol}^{2.6} \cdot \text{min})$ 。

表 1 不同实验条件下的表观速率常数  
Table 1 Values of  $k_a$   
at different experiment conditions

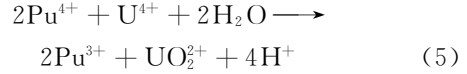
$c(\text{HNO}_3)/$ ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$c(\text{NaNO}_2)/$ ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$k_a/$ $\text{min}^{-1}$	$k/$ ( $\text{L}^{2.6} \cdot \text{mol}^{-2.6} \cdot \text{min}^{-1}$ )
1.0	0.210	0.087	0.662
1.5	0.210	0.160	0.718
1.8	0.210	0.176	0.623
3.0	0.210	0.353	0.644
1.5	0.170	0.126	0.742
1.5	0.120	0.077	0.715
1.5	0.080	0.045	0.702

### 3 反应历程探讨

在含有  $\text{HNO}_2$ 、U(IV)、Pu(III) 的  $\text{HNO}_3$  介质中, U(IV) 能直接与  $\text{HNO}_3$  和  $\text{HNO}_2$  发生反应, 其化学反应式如式(3)和式(4)所示<sup>[6-7]</sup>。



同时 U(IV) 又能迅速将反应体系中的 Pu(IV) 还原为 Pu(III), 其化学反应方程式如式(5)所示<sup>[5-7]</sup>。

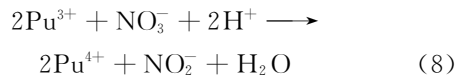
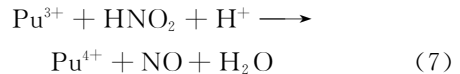


$\text{HNO}_3$  介质中反应(5)的动力学方程<sup>[4,8]</sup>如式(6)所示:

$$-\frac{dc(\text{Pu(IV)})}{dt} = k' \frac{c(\text{Pu(IV)})c(\text{U(IV)})}{(c(\text{H}^+) + 0.05)^2} \quad (6)$$

25 °C 时该反应的反应速率常数  $k' = 1.0 \times 10^4 \text{mol}/(\text{L} \cdot \text{min})$ 。同时由于在热力学上  $E^\ominus(\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+}) = 0.771 \text{V}$ ,  $E^\ominus(\text{UO}_2^{2+}/\text{U}^{4+}) = 0.319 \text{V}$ <sup>[4,8-9]</sup>, U(IV) 还原 Pu(IV) 的反应在标准条件下其平衡常数能达到  $10^7$ ; 在动力学上反应(5)的动力学常数  $k'$  的数值比较大, 因此可认为由 Pu(III) 氧化生成的 Pu(IV), 又能迅速地被 U(IV) 还原为 Pu(III), 即体系中的绝大部分的 Pu 均以 Pu(III) 形态存在<sup>[10-11]</sup>。

依据文献可知,  $\text{HNO}_3$  介质中  $\text{HNO}_2$  氧化 Pu(III) 的反应能以较快的速度发生, 其化学反应方程式如式(7)和式(8)所示:



由以上分析可以发现, Pu 催化  $\text{HNO}_2$  氧化 U(IV), 是由于 Pu(III) 能被  $\text{HNO}_2$  氧化为 Pu(IV), 而生成的 Pu(IV) 又能迅速将 U(IV) 氧化为 U(VI)。

### 4 结论

研究了 Pu 存在条件下  $\text{HNO}_2$  氧化 U(IV) 的反应, 并考察了  $\text{HNO}_2$  浓度、反应温度、 $\text{HNO}_3$  浓度、Pu 浓度对 U(IV) 氧化速率的影响。研究表明, Pu 对  $\text{HNO}_2$  氧化 U(IV) 的反应具有显著催化作用; 获得了 Pu 催化条件下  $\text{HNO}_2$  氧化 U(IV) 的动力学方程:  $-dc(\text{U(IV)})/dt = kc(\text{U(IV)}) \cdot c^{1.3}(\text{HNO}_3)c^{1.3}(\text{NO}_2^-)$ , 得到了 29 °C 时的反应速率常数  $k = (0.69 \pm 0.04) \text{L}^{2.6}/(\text{mol}^{2.6} \cdot \text{min})$ 。由于  $\text{HNO}_2$  能将 Pu(III) 氧化为 Pu(IV), 且 U(IV) 能迅速将 Pu(IV) 还原为 Pu(III), 因此 Pu 能催化  $\text{HNO}_2$  氧化 U(IV) 的反应。

## 参考文献:

- [1] 顾忠茂,叶国安. 先进核燃料循环体系研究进展[J]. 原子能科学技术, 2002, 36(2): 160-167.
- [2] 叶国安,张虎. 核燃料后处理技术发展及其放射化学问题[J]. 化学进展, 2011, 23(7): 1289-1294.
- [3] 于恩江,刘黎明,费洪澄,等. U(IV)用作 Purex 过程中 Pu(IV)还原剂的研究[J]. 核化学与放射化学, 1992, 14(4): 207-214.
- [4] 胡晓丹,丁戈龙,刘文彬. 钚化学进展, 1967-2000[M]. 北京:原子能出版社, 2008: 28-29.
- [5] 张绍绮,隗秀芳,叶国安,等. Purex 流程以 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 调节钚价态的研究[J]. 原子能科学技术, 1993, 27(3): 130-137.
- [6] Achimori S T. Numerical simulation for chemical reactions of actinide elements in aqueous nitric acid solution[J]. J Nucl Sci Technol, 1991, 28(3): 218-227.
- [7] Marchenko V I, Dvoeglazov K N, Volk V I. Use of redox reagents for stabilization of Pu and Np valence forms in aqueous reprocessing of spent nuclear fuel: chemical and technological aspects[J]. Radiochem, 2009, 51(4): 329-344.
- [8] Koltunov V S, Marchenko V I, Nikiforov A S, et al. The role taken by technetium in the oxidation-reduction processes used in irradiated-fuel technology[J]. Atomnaya Energiya, 1986, 60(1): 35-41.
- [9] Taylor R J, May I. Advances in actinide and technetium kinetics for applications in process flowsheet modeling[J]. Sep Sci Technol, 2001, 36(5&6): 1225-1240.
- [10] 任凤仪,周镇兴. 国外核燃料后处理[M]. 北京:原子能出版社, 2006: 231-232.
- [11] Koltunov V S, Marchenko V I, Frolov K M, et al. Kinetics of some oxidation reduction reactions of uranium and neptunium in organic trialkyl phosphates solutions: international conference "Actinides 1989", Tashkent(USSR), September 24-29, 1989[C]. Moscow: Nauka, 1989: 353-354.