

基于甲酸的硝酸亚铈微波脱硝前驱体的制备

贾红伟, 李斌, 贾艳虹, 于婷, 何辉*

中国原子能科学研究院放射化学研究所, 北京 102413

摘要:以硝酸亚铈的硝酸溶液为原料,微波加热得到块状的固体产物,加入甲酸后继续加热可生成分散性良好的粉末状前驱体,通过X射线衍射分析(XRD)确定各步产物,并对煅烧前和煅烧后产物的粒度和形貌进行表征。结果表明,微波加热后得到块状的二水合硝酸亚铈,甲酸与其在加热条件下反应,生成棒状结构的甲酸铈。当甲酸浓度为16~20 mol/L、HCOOH/Ce摩尔比为18时,可得到粒度较为均匀的粉末。分别煅烧16 mol/L和20 mol/L甲酸制备得到的甲酸铈,煅烧后得到的二氧化铈与煅烧前的颗粒具有相同的形貌,粒径分布区间相似,但会生成一部分粒径小于0.30 μm 的细颗粒。

关键词:甲酸;甲酸铈;微波;粒径;前驱体

中图分类号:TL242.2 **文献标志码:**A **文章编号:**0253-9950(2022)02-0186-06

doi:10.7538/hhx.2022.YX.2021041

Preparation of Cerium(III) Nitrate Microwave Denitration Precursor System Based on Formic Acid

JIA Hong-wei, LI Bin, JIA Yan-hong, YU Ting, HE Hui*

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

Abstract: Nitric acid solution of cerium(III) nitrate was used as raw material, and massive solid products could be obtained after heated by microwave. After adding formic acid, solid powder precursor with good dispersion could be generated by heating. The product of each step was determined by XRD, and the particle size and morphology of the products before and after calcination were characterized. The results show that the massive cerium(III) nitrate dihydrate is obtained after heated by microwave, and the product is cerium formate with a rodlike structure after the reaction of formic acid with it. When the concentration of formic acid is 16-20 mol/L and the molar ratio of HCOOH/Ce is 18, the powders with more uniform particle size can be obtained. Cerium formate obtained under 16 mol/L and 20 mol/L formic acid are calcined into cerium dioxide, with the same morphology and similar particle size distribution range as the particles before calcination, but fine particles smaller than 0.30 μm will be generated.

Key words: formic acid; formic acid cerium; microwave; particle size; precursor

乏燃料后处理是从反应堆卸出的乏燃料中提取铀钚等元素,是实现核能可持续发展的重要环节^[1]。目前,乏燃料后处理普遍采用溶剂萃取 PUREX 流程,该流程以磷酸三丁酯为萃取剂,利用铀钚以及裂片元素萃取行为差异实现铀钚的分离^[2-3]。在该流程中经过钚纯化得到较为纯净的硝酸钚溶液,为满足贮存要求以及使用需要,需经过钚尾端转换环节将硝酸钚溶液转化成 PuO_2 固体形式。当前钚尾端主要采用将硝酸钚先沉淀后煅烧的工艺,该工艺相对成熟,生产过程稳定,具有一定的净化效果,产品活性好,能满足后续工艺要求,但该工艺存在工序复杂、产生废液量大、对料液要求高的问题,因此有必要寻找一种条件温和的硝酸钚转化成二氧化钚的钚尾端工艺。

钚的直接脱硝主要目的是在一个容器中完成硝酸钚溶液的浓缩、结晶及转化操作,最终得到 PuO_2 固体。该工艺可通过避免或减少在不同容器与设备间材料转移,最大程度降低了钚的损失。但直接脱硝时,缺少对煅烧前物料状态的控制,最终产物 PuO_2 易出现结块且粒度分布不均的问题。甲酸是一种一元羧酸,可与硝酸和硝酸盐反应,将硝酸根转化为氮氧化物逸出,常用于溶液脱硝以降低溶液酸度^[4-8]。在煅烧前将物料与甲酸反应生成煅烧前驱体,利用煅烧前驱体在煅烧过程中具有遗传性的特点^[9],通过控制前驱体的粒径和形貌来进一步调节煅烧后产物的粒径和形貌。

与常规加热相比,微波加热具有加热均匀、升温速率快、加热效率高的特点,因此本工作通过微波加热溶液。 Ce^{3+} 的离子半径(103.4 pm)与 Pu^{3+} 的离子半径(100.0 pm)相近,且铈在 4f 电子体系中所占的位置与钚在 5f 电子体系中所占的位置相似,研究中多以铈作为钚的模拟材料,因此本工作拟以硝酸亚铈溶液模拟硝酸钚(III)溶液,微波加热使硝酸亚铈溶液蒸发结晶,再通过结晶产物与甲酸反应生成煅烧前驱体,研究甲酸浓度、甲酸用量对煅烧前驱体的粒径与形貌的影响,并对煅烧前后的颗粒粒径与形貌进行比对研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

六水合硝酸亚铈(纯度为 99.95%)、甲酸(质量分数为 88%),上海麦克林生化科技有限公司;硝酸(优级纯),国药集团化学试剂有限公司。

硝酸亚铈溶液模拟硝酸钚(III)溶液,其中铈

离子浓度为 0.21 mol/L,硝酸浓度为 1.5 mol/L。

MKX-G1C1C 型微波浓缩热解仪,青岛迈可威微波创新科技有限公司,输出微波功率为 0~800 W,微波频率为 2 450 MHz;SX-G07103 型箱式纤维电阻炉,天津市中环实验电炉有限公司;D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD),布鲁克(北京)科技有限公司;Betttersize 2600E 型激光粒度仪,丹东百特仪器有限公司;TESCAN-VEGA3 型扫描电子显微镜,泰斯肯贸易(上海)有限公司。

1.2 实验方法

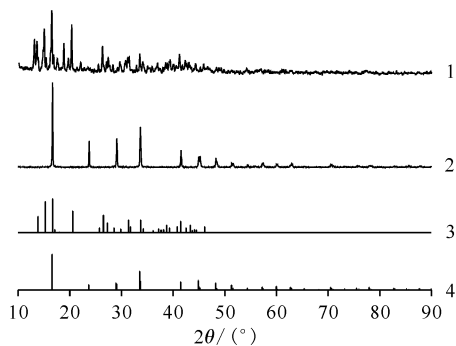
1.2.1 实验方法及步骤 取 100 mL 配制好的硝酸亚铈的硝酸溶液置于石英烧杯中,在 800 W 微波功率下加热,待溶液蒸发浓缩并结晶成固体且温度恒定后,加入甲酸(甲酸浓度为 8~23 mol/L、 HCOOH 和 Ce 的摩尔比为 6:1~24:1)加热至 68 °C 并保持恒温,待反应完全后加热至 110 °C 将溶液蒸发殆尽,最终得到粉末状前驱体,并对所得前驱体的粒径和形貌进行分析,将甲酸铈在 500 °C 进行煅烧 1 h,对煅烧前后的粒径和形貌进行比对。

1.2.2 分析方法 通过 X 射线衍射仪确定粉末的结构,通过激光粒度仪测量颗粒的粒径,通过扫描电镜(SEM)观察颗粒的形貌。

2 结果与讨论

2.1 产物的确定

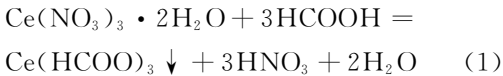
分别对微波加热后的产物和添加甲酸后的产物进行表征,得到的 XRD 衍射图示于图 1。由图 1 可知:微波加热后产物与二水合硝酸亚铈标



1——微波加热产物;2——添加甲酸后产物;
3——PDF # 43-0944, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
4——PDF # 49-1245, $\text{Ce}(\text{HCOO})_3$

图 1 微波加热产物和添加甲酸后产物的 XRD 图
Fig. 1 XRD of product after heating by microwave and product after adding formic acid reaction

准 XRD 谱图(PDF # 43-0944)衍射峰吻合,证明该产物为二水合硝酸亚铈;添加甲酸后的产物与无水甲酸铈标准 XRD 谱图(PDF # 49-1245)衍射峰吻合,证明该产物为无水甲酸铈。这说明,在 800 W 功率下,加热硝酸亚铈的硝酸溶液得到的产物为二水合硝酸亚铈,且不会发生分解,而添加甲酸后,二水合硝酸亚铈与甲酸发生反应式(1)。继续微波加热,溶液中的硝酸和过量的甲酸反应分解为气体逸出,最终得到无水甲酸铈固体粉末。



从式(1)中可得到理论上甲酸与铈离子的摩尔比为 3 : 1,为保证硝酸亚铈完全转化为甲酸铈并保证反应后的溶液具有一定的酸度,实验时甲酸过量,以甲酸与铈离子的摩尔比为 3 : 1 为 1 倍甲酸用量,6 : 1 为 2 倍甲酸用量,以此类推,以甲酸倍数用量来说明甲酸的过量程度。

2.2 甲酸浓度对前驱体粒度的影响

二水合硝酸亚铈与甲酸在微波加热条件下发生反应最终产物的粒径分布图示于图 2。从图 2 可以看出:添加甲酸后,生成的甲酸铈为粉末状,甲酸浓度为 8 mol/L 时,甲酸铈粒径分布区间为 0.30~200 μm ,存在超过 100 μm 的大颗粒;随着甲酸浓度升高,甲酸铈的最大粒径逐渐减小,甲酸浓度为 23 mol/L 时最大粒径仅为 32 μm ;甲酸浓度从 8 mol/L 增加到 20 mol/L 时,粒径分布范围减小,粒径分布更为集中,粒径分布曲线由发散型转为收缩型。

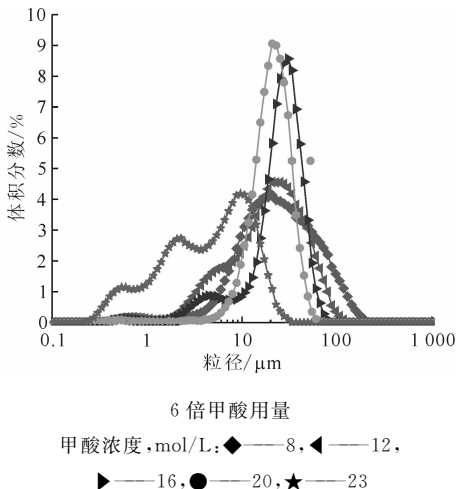


图 2 不同甲酸浓度下制备的甲酸铈粒径分布
Fig. 2 Particle size distribution of cerium formate prepared under different formic acid concentration

在甲酸的用量相同时,甲酸浓度高,单位体积内甲酸分子增加,单位体积内与甲酸反应的硝酸根也会增加。根据文献报道,甲酸浓度越高、硝酸根浓度越大脱硝速率越快^[4, 10-11],甲酸与二水合硝酸亚铈的反应加快,这使得溶液中生成的晶核更多,反应时间缩短,晶核的生长时间短,形成的颗粒粒径变小。因此,为获得粒径较小的颗粒,应选择高浓度的甲酸。

2.3 甲酸过量程度对前驱体粒度的影响

当甲酸浓度为 8、12、16、20 mol/L 和 23 mol/L 时,不同甲酸用量下制备的甲酸铈粒径分布图示于图 3—7。由图 3—7 可知:当甲酸浓度为 8 mol/L、4 倍甲酸用量时,生成的甲酸铈前驱体粘结成块且会粘在容器上,无法测量粒度;当甲酸浓度为 8~16 mol/L 时,增加甲酸用量,会使得颗粒粒径整体呈增大的趋势;当甲酸浓度为 20 mol/L 时,生成的颗粒粒径较好,最大粒径为 69 μm ;当甲酸浓度为 23 mol/L 时,整体粒径偏小,但存在少量大于 100 μm 的颗粒。这说明甲酸用量与前驱体粒径的关系受甲酸浓度的影响,当甲酸浓度在 8~16 mol/L 时,甲酸用量增加,反应后甲酸剩余量增加,甲酸铈在甲酸溶液中加热时,会因为溶液中水的氢键架桥作用而产生团聚现象^[12-13]。低浓度下,甲酸用量越多,溶液中水的总量越大,在蒸干过程中会造成团聚现象更为严重,导致一些较大的颗粒出现。而甲酸浓度高于 20 mol/L 时,甲酸与硝酸铈在常温下即可剧烈反应,增加甲酸用量,会导致反应时生成更多的晶核,缩短了反应时间,晶核生长时间短,生成很多的细颗粒。因此,甲酸浓度为 16~20 mol/L、

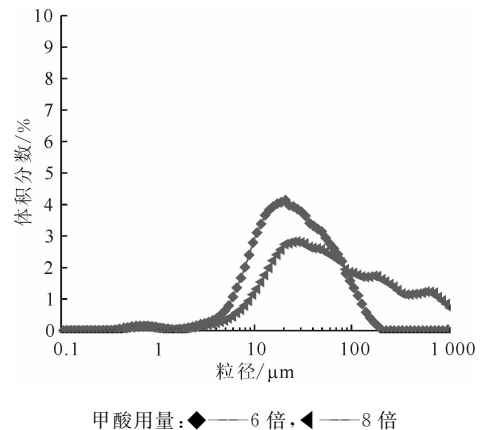
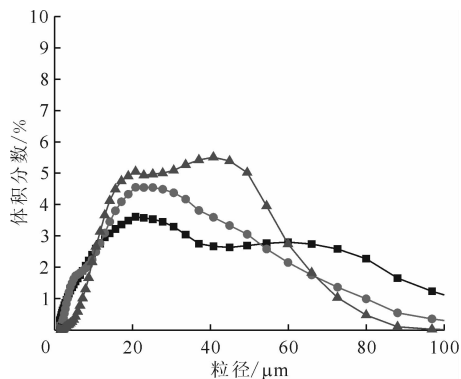


图 3 8 mol/L 甲酸制备的甲酸铈粒径分布
Fig. 3 Particle size distribution of cerium formate prepared by 8 mol/L formic acid

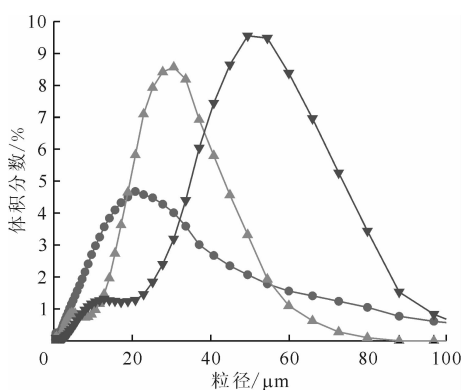
6倍甲酸用量的反应条件较为适宜。



甲酸用量: ■——4倍, ●——6倍, ▲——8倍

图4 12 mol/L甲酸制备的甲酸铈粒径分布

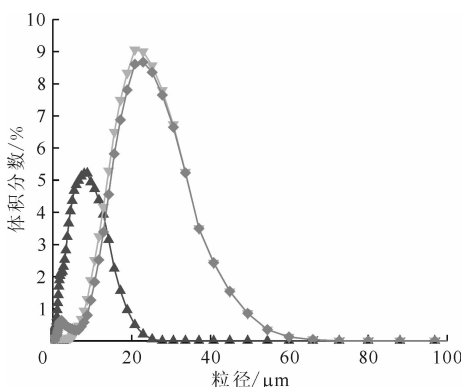
Fig. 4 Particle size distribution of cerium formate prepared by 12 mol/L formic acid



甲酸用量: ●——4倍, ▲——6倍, ▼——8倍

图5 16 mol/L甲酸制备的甲酸铈粒径分布

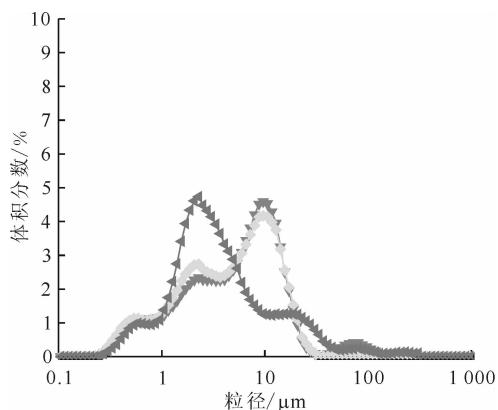
Fig. 5 Particle size distribution of cerium formate prepared by 16 mol/L formic acid



甲酸用量: ▲——4倍, ▼——6倍, ◆——8倍

图6 20 mol/L甲酸制备的甲酸铈粒径分布

Fig. 6 Particle size distribution of cerium formate prepared by 20 mol/L formic acid



甲酸用量: ▼——4倍, ◆——6倍, ▲——8倍

图7 23 mol/L甲酸制备的甲酸铈粒径分布

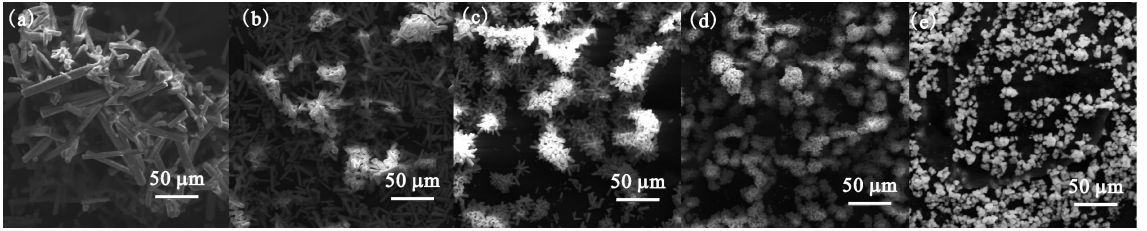
Fig. 7 Particle size distribution of cerium formate prepared by 23 mol/L formic acid

2.4 不同甲酸浓度下的前驱体颗粒形貌

图8为不同甲酸浓度下的前驱体颗粒SEM图。由图8可知,硝酸亚铈与甲酸反应生成了棒状甲酸铈颗粒。甲酸浓度低于16 mol/L时,棒状颗粒较长,很多棒状颗粒团聚在一起;甲酸浓度为16 mol/L时,反应生成的甲酸铈颗粒更倾向于以一个中心点向四周生长,颗粒较小;甲酸浓度达到20 mol/L及以上时,此时生成的棒状颗粒进一步减小,团聚体是不规则的球体。这说明棒状颗粒的长度与甲酸浓度有关,甲酸浓度越高,反应越剧烈,晶核生长时间越短,棒状颗粒越短。甲酸浓度低时,在溶液蒸发结晶的过程中,许多棒状颗粒与水通过氢键形成架桥现象,使颗粒团聚;而甲酸浓度高时,常温下甲酸即可与二水合硝酸亚铈反应,反应剧烈,在短时间内生成大量的晶核,缩短了反应时间,使得生成的甲酸铈颗粒很小,剧烈的反应还使得相邻的晶核无序地结合在一起。因此,根据颗粒的粒径分布和SEM图,最佳工艺条件确定为甲酸浓度为16~20 mol/L、6倍甲酸用量,此时反应在可控范围内且得到的颗粒粒径适中。

2.5 煅烧前后的粒径与形貌对比

分别选取6倍甲酸用量下、甲酸浓度为16 mol/L和20 mol/L时生成的甲酸铈,将其在500 °C下煅烧1 h,得到煅烧产物二氧化铈,产物粒径分布示于图9。由图9可知:16 mol/L甲酸形成的颗粒煅烧后大粒径颗粒减少,中等粒径颗粒增加;而20 mol/L甲酸形成的颗粒煅烧后1.0~10 μm粒径的颗粒明显减少,而粒径小于0.30 μm的颗粒急剧增加。结合图8可知,16 mol/L的甲酸浓度



6 倍甲酸用量

甲酸浓度, mol/L: (a) — 8, (b) — 12, (c) — 16, (d) — 20, (e) — 23

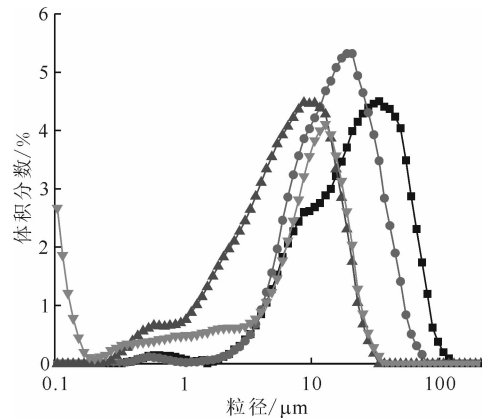
图 8 不同甲酸浓度下的前驱体 SEM 图

Fig. 8 SEM images of precursors under different concentrations of formic acid

下形成的颗粒有些为两个小团聚体粘接在一起形成的大团聚体,在煅烧过程中,前驱体会分解,生成气体逸出,可能会造成这部分颗粒在连接处断裂分开,形成两个小的团聚体颗粒,使得大颗粒分解为中等颗粒;而 20 mol/L 甲酸时,煅烧前前驱体颗粒是甲酸与二水合硝酸亚铈在较为剧烈的反应条件下得到的团聚体,晶粒生长时间短,结合力较弱,在煅烧后逸出气体的过程中,很多细小的颗粒会在外力的作用下从团聚体中分离出来,造成粒径小于 $0.30\ \mu\text{m}$ 的细小颗粒增加。但从整体的粒度分布区间来看,煅烧后的颗粒粒径与煅烧前的颗粒粒径接近或稍小一些。

两组甲酸铈前驱体煅烧前后的 SEM 图示于图 10。由图 10 可知,煅烧不改变颗粒的形貌。16 mol/L 甲酸制备得到的甲酸铈为棒状颗粒的团聚体,经过煅烧后,颗粒仍为棒状结构,团聚体的大小也没有明显改变;20 mol/L 甲酸制备得到的甲酸铈为晶粒很小的颗粒的团聚体,形状不规则,经过煅烧后,颗粒的形状也没有明显改变。但正如图 9 所示的粒径分布,500 °C 下煅烧后,会有

一定的粒径小于 $0.30\ \mu\text{m}$ 的细颗粒生成。



6 倍甲酸用量

■ — 16 mol/L 甲酸,煅烧前;

● — 16 mol/L 甲酸,500 °C 煅烧后;

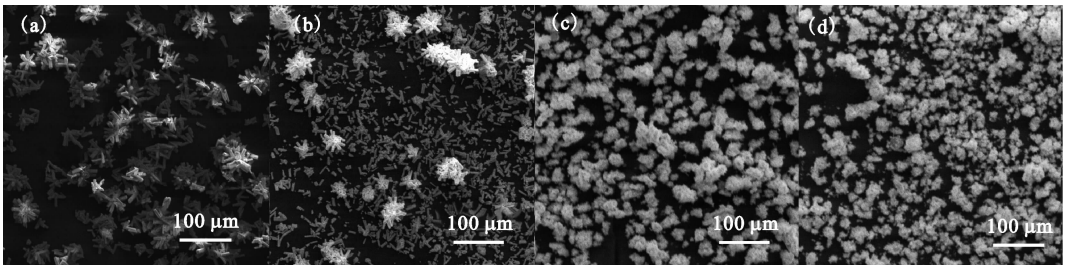
▲ — 20 mol/L 甲酸,煅烧前;

▼ — 20 mol/L 甲酸,500 °C 煅烧后

图 9 煅烧前后的粒径对比图

Fig. 9 Comparison of particle size

before and after calcination



6 倍甲酸用量

制备条件: (a) — 16 mol/L 甲酸,煅烧前; (b) — 16 mol/L 甲酸,500 °C 煅烧后;

(c) — 20 mol/L 甲酸,煅烧前; (d) — 20 mol/L 甲酸,500 °C 煅烧后

图 10 煅烧前后的 SEM 对比图

Fig. 10 Comparison of SEM before and after calcination

3 结 论

通过开展甲酸与硝酸亚铈溶液蒸发结晶产物在微波加热条件下反应的研究,得到以下结论:

(1) 硝酸亚铈溶液微波加热后得到块状的二水合硝酸亚铈,添加甲酸后得到粉末状的甲酸铈先驱体;

(2) 甲酸铈的颗粒状态与甲酸添加量和甲酸浓度有关,生成的甲酸铈颗粒为棒状结构,甲酸浓度越高,长度越短,形成的团聚体粒径也越小;甲酸浓度为 16~20 mol/L、HCOOH/Ce 摩尔比为 18 时,反应在可控范围内且得到的颗粒适中,此时为最佳反应条件;

(3) 甲酸铈颗粒经过煅烧后,颗粒的形貌基本不变,粒径大体相同,但会产生少量的小于 0.30 μm 的细颗粒,生成甲酸铈时甲酸的浓度越高,反应越剧烈,煅烧时越容易产生细颗粒。

参考文献:

- [1] 章泽甫,王俊峰,张天祥. 动力堆核燃料后处理工学[M]. 北京:中国原子能出版社,2013.
- [2] 任凤仪,周镇兴. 国外核燃料后处理[M]. 北京:中国原子能出版社,2006.
- [3] 姜圣阶,任凤仪,等. 核燃料后处理工学[M]. 北京:中国原子能出版社,1995.
- [4] 刘广成,江林根. 从核燃料后处理废液中提取铈(I):铈在甲酸脱硝中的沉淀行为及其状态研究[J]. 核科学与工程,1989,9(1):88-92.
- [5] 吴传初,刘元方,江林根. 从核燃料后处理废液中提

取贵金属铈和钍的研究[J]. 核科学与工程,1986,8(3):147-152.

- [6] 孙涛祥,李文兵,王建晨,等. 模拟高放废液甲酸脱硝研究[C]//中国核学会核化学与放射化学分会,第四届全国核化学与放射化学青年学术研讨会,南京,2017年5月19—23日.
- [7] Miyazaki A, Shibasaki K, Balint I. The effect of active carbon on the reduction of concentrated nitric acid by HCOOH[J]. J Colloid Interf Sci, 2006, 293(1): 43-51.
- [8] Biswas S, Hareendran K, Satpati S, et al. Denitration of nitric acid in uranyl nitrate raffinate by HCOOH in presence of PT/SiO₂ nanocatalyst[J]. Mater Res Innov, 2010, 14 (1): 98-101.
- [9] 陈志刚,陈建清,陈杨,等. 二氧化铈先驱体煅烧过程中的遗传性研究[J]. 江苏大学学报(自然科学版),2004(6):536-540.
- [10] 王长福,朱冬冬,李玉松,等. 不同甲硝比对模拟高放废液脱硝的影响[J]. 核化学与放射化学,2020,42(5):330-335.
- [11] Mishra S, Lawrence F, Sreenivasan R, et al. Development of a continuous homogeneous process for denitration by treatment with formaldehyde[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2010, 285 (3): 687-695.
- [12] 冯拉俊,刘毅辉,雷阿利. 纳米颗粒团聚的控制[C]//中国微米/纳米第六届学术年会. 太原,2003年8月27—30日.
- [13] 徐真祥,朱宣惠,杨正方. 制备工艺对 ZrO₂(Y₂O₃)-Al₂O₃ 超细粉末团聚状态的影响[J]. 硅酸盐学报,1988(3):225-232.