

Pt/SiO₂ 催化硝酸胍还原六价铀制备四价铀

史 海, 梁兵连, 张 旭, 赵许群, 侯宝林

(中国科学院 大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023)

摘 要: 以大孔二氧化硅为载体, 采用浸渍法负载铂制备了 3% Pt/SiO₂ 催化剂, 用于硝酸胍催化还原硝酸铀(VI)酰制备四价铀(U(IV)), 考察了催化剂用量、硝酸浓度、硝酸胍浓度和反应温度对催化还原铀(VI)反应的影响。表征结果显示, 催化剂中铂主要以 1~3 nm 的纳米粒子形态堆积在多孔 SiO₂ 载体表面; 优化的催化反应条件为: 反应液为 1.0 mol/L 硝酸胍、0.8 mol/L 硝酸、0.9 mol/L 硝酸铀酰, 催化剂用量(与反应液的固液比)为 3:100, 在 60°C 反应 40 min, U(VI) 转化率为 100%。

关键词: 催化化学; Pt/SiO₂; 硝酸胍; 硝酸铀(VI)酰; 四价铀(U(IV))

中图分类号: O643.32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2021)01-0028-06

Pt/SiO₂ catalytic reduction of U(VI) to U(IV) with hydrazine nitrate

SHI Hai, LIANG Bing-lian, ZHANG Xu, ZHAO Xu-qun, HOU Bao-lin

(Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China)

Abstract: The 3% Pt/SiO₂ catalyst was prepared by using macroporous silica as the carrier and supporting platinum via impregnation method, which was used for the catalytic reduction of uranyl(VI) nitrate to uranium (U(IV)) with hydrazine nitrate. The effects of catalyst dosage, nitric acid concentration, hydrazine nitrate concentration and reaction temperature on the catalytic reduction of U(VI) were investigated. The characterization results showed that Pt in the catalyst was mainly deposited on the surface of porous SiO₂ carrier in the form of 1~3 nm nanoparticles. The optimal catalytic reaction conditions are as follows: 1.0 mol/L of hydrazine nitrate, 0.8 mol/L nitric acid, 0.9 mol/L uranyl nitrate, a solid-liquid ratio in the reaction solution of 3:100, 60°C of reaction temperature for 40 min. The conversion rate of U(VI) was 100% under the optimal conditions.

Key words: catalytic chemistry; Pt/SiO₂; nitrate hydrazine; uranyl nitrate(U(VI)); tetravalent uranium(U(IV))

PUREX 流程是当前乏燃料后处理的主流工艺, 该工艺中铀和钚被磷酸三丁酯共萃取, 而裂变产物留在水相中。此外, 铀和钚共去污分离是使用还原剂选择性地将 Pu(IV) 还原为不易被萃取的 Pu(III) 来实现的^[1-2]。在众多还原剂中, 硝酸铀具有不向系统中引入杂质的优点而广泛用于乏燃料后处理流程中的 U/Pu 分离过程。

在硝酸胍存在下, 电解还原硝酸铀酰是制备硝酸铀的常用方法^[3], 但该方法存在反应转化率低(50%~60%)的缺点。文献报道的其他方法是在催化剂作用下, 用氢气、甲酸和胍还原六价铀(U(VI))制

备四价铀(U(IV))^[4-10]。法国核燃料总公司^[4]用 Pt/SiO₂ 作催化剂, 氢气压力 4 MPa 下, 催化还原硝酸铀酰制备硝酸铀, 反应转化率高达 96%, 但是该反应所需设备复杂, 反应压力高。意大利的 Deptuia 等^[5]采用溶胶-凝胶法制备 Pt/Al₂O₃ 催化剂, 在常压氢气氛围下, 催化还原 1.0 mol/L 硝酸铀酰-0.5 mol/L 甲酸溶液反应 40 min, U(IV) 的收率达 100%, 且催化剂重复使用 10 次仍保持较高活性。俄罗斯的 Anan'ev 等^[6]分别研究了 Pt/SiO₂ 催化剂催化胍还原 U(VI) 和催化甲酸还原 U(VI) 的反应, 结果表明, 用胍作还原剂, 反应温度 58°C, 固液比为 1:10 条件

下反应 2 h, U(IV)收率仅 73%; 而相同条件下, 用甲酸作还原剂, U(IV)收率可达 90%。随后, Boltoeva 等^[7]进一步考察了酸性条件下, Pd/SiO₂ 催化胂还原 U(VI)的反应, 实验发现, 该反应在硝酸溶液中难以进行, 但在硫酸溶液中却能快速反应。印度的 Rao 等^[8]采用亚当斯催化剂, 胂作还原剂来制备硝酸铀, 催化剂效率低。中国原子能科学研究院李斌等^[9-10]分别研究了铂黑、Pt/SiO₂ (Pt 含量为 3%或 5%)催化胂还原制备 U(IV)的工艺条件; 以铂黑为催化剂, 反应 3 h 后 U(IV)的转化率能达到 99%以上, 而以 Pt/SiO₂ (Pt 含量为 3%或 5%)为催化剂, 相同条件下, U(IV)的最大转化率只有约 90%。

以胂或甲酸作还原剂, 催化还原制备 U(IV)的方法具有反应条件温和、制备过程简单的优点, 其中采用胂作还原剂可不向后处理体系中引入其他物质, 是一种很有前景的 U(IV)制备方法。为解决 U(IV)制备反应中催化剂活性低的不足, 本研究制备了高活性 Pt/SiO₂ 催化剂, 用于催化胂还原制备 U(IV), 对催化剂用量、反应温度、胂浓度和硝酸浓度等不同工艺条件对反应的影响进行系统研究, 考察催化剂的稳定性。

1 实验部分

1.1 试剂

氯铂酸(H₂PtCl₆): 分析纯, 阿拉丁试剂有限公司。二氧化硅(SiO₂): 青岛海洋化工有限公司。硝酸铀(VI)酰(UO₂(NO₃)₂): 由二氧化铀和硝酸反应制得。水合胂(N₂H₄·H₂O, 80%)、氨基磺酸: 分析纯, 天津科密欧化学试剂厂。三氯化钛溶液、对二甲氨基苯甲醛、重铬酸钾标准物质: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。二苯氨基磺酸钠: 分析纯, 天津福晨化学试剂厂。硝酸、硫酸、浓盐酸: 分析纯, 湖南汇虹试剂有限公司。实验用水为去离子水。

1.2 实验过程

1.2.1 浸渍法制备 Pt/SiO₂ 催化剂

取一定量的二氧化硅置于 50 mL 烧杯中, 加入适量的去离子水, 搅拌分散; 按铂质量分数 3%计量, 缓慢滴加氯铂酸水溶液。滴加完毕后, 将体系置于 80℃恒温水浴中加热除去溶液中水分。后在 120℃下干燥 2 h, 将催化剂前体转移至坩埚中于马弗炉内 400℃焙烧 4 h; 再在氢气氛围中, 300℃下还原 2 h, 制得铂质量分数为 3%的催化剂(3% Pt/SiO₂)。

1.2.2 催化体系评价反应

在装有温度计、冷凝管及搅拌转子的 250 mL 三口瓶中, 加入 100 mL 含硝酸铀酰、硝酸胂(由硝酸和水合胂反应制得)和硝酸的溶液, 将反应体系置于带有磁力搅拌的恒温水浴锅中。待温度升至设定值后, 加入 3% Pt/SiO₂ 催化剂, 开启搅拌, 计时反应, 每隔 10 min 取样分析 U(IV)含量和硝酸胂含量。

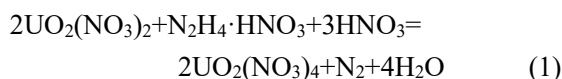
1.3 表征和分析

用 PAN Analytical X'Pert-Pro 型 X 射线衍射分析仪(XRD, 荷兰帕纳克公司)进行催化剂的结构表征。用 Micromeritics ASAP-2010 型物理吸附仪(美国麦克公司), 以氮气为载气, 采用 BET 法获得催化剂的比表面参数。用 JEM-2100F 场发射透射电子显微镜(TEM, 日本电子株式会社)进行催化剂的纳米形貌观测。

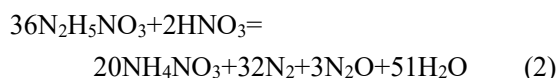
U(IV)浓度分析采用 TiCl₃ 还原-重铬酸钾滴定法^[11]。硝酸胂的浓度采用分光光度法测定: 将样品稀释后加入对二甲氨基苯甲醛显色剂, 在 458 nm 处测定吸光度, 依据标准曲线计算胂浓度^[12]。

1.4 反应过程

硝酸体系中催化胂还原制备 U(IV)的反应体系比较复杂。硝酸本身是一种氧化性酸, 在酸度较高时易分解形成低价态的亚硝酸及氮氧化物, 其分解形成的亚硝酸化学性质更加活泼, 很容易将 U(IV)氧化成 U(VI); 胂是一种具有较强还原性的物质, 能和亚硝酸迅速反应, 起到稳定 U(IV)的作用。硝酸胂在硝酸体系中催化还原 U(VI)的反应为^[6]:



硝酸胂在催化剂作用下会发生分解^[13]:



2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

2.1.1 比表面(BET)特性

用氮气物理吸附仪测定载体 SiO₂ 和 3% Pt/SiO₂ 的比表面积及材料的孔容和孔径, 结果如表 1 所示。由表 1 可以看出, SiO₂ 负载铂后, 催化剂的比表面积和孔容有所下降, 其主要原因是金属颗粒负载在 SiO₂ 孔道中, 导致部分孔道无法接触氮气。另外, 金属质量的增加也会导致部分载体比表面积及孔体积的降低。

表 1 载体及催化剂样品的 BET 分析结果

Tab.1 BET analysis of support and catalyst

样品	比表面积/(m ² /g)	孔容/(cm ³ /g)	孔径/nm
SiO ₂	313.19	0.84	6.98
3% Pt/SiO ₂	296.14	0.80	6.94

2.1.2 催化剂结构表征

SiO₂ 和 3% Pt/SiO₂ 催化剂样品的 XRD 谱图如图 1 所示。催化剂在 40°和 46°附近的衍射峰可归属为 Pt(111)和 Pt(200)晶面,说明铂以晶态而非无定形态存在,衍射峰较弱可能是铂含量低导致的。

2.1.3 催化剂 TEM 表征

图 2 为 3% Pt/SiO₂ 催化剂的 TEM 图像。从图 2 可见催化剂中大部分 Pt 粒子处于堆积状态,但也有少部分铂粒子形成高分散状态。经 Nano Measurer 软件统计,铂粒径在 1~3 nm 左右。

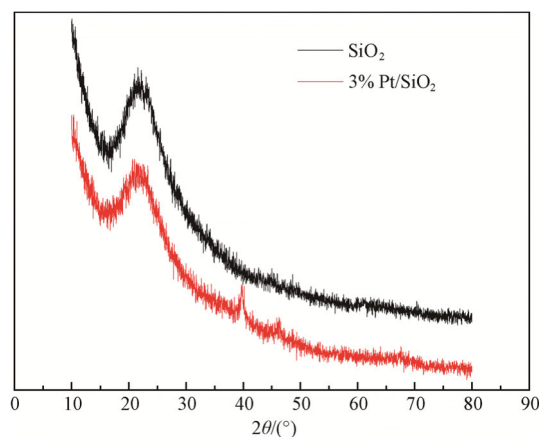
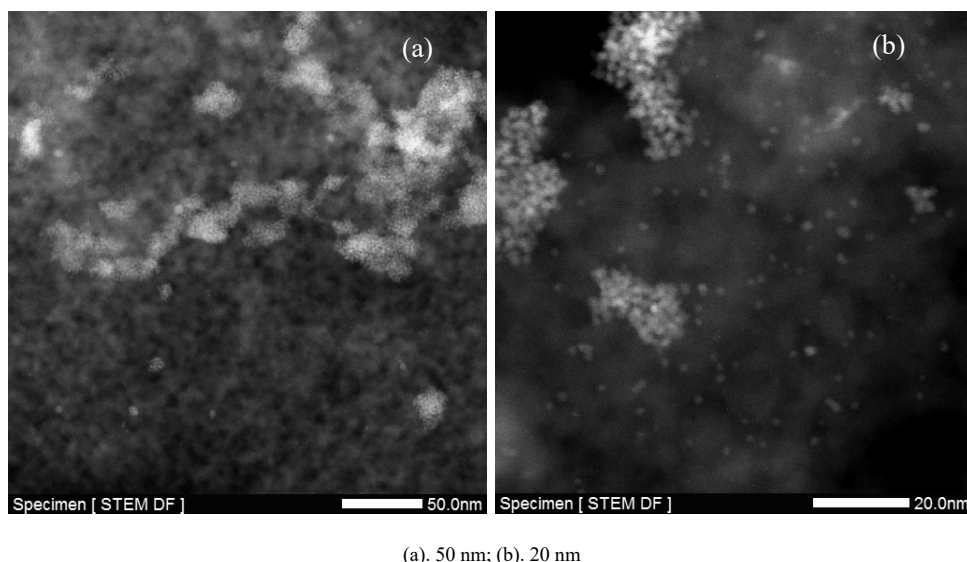


图 1 载体及催化剂样品 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of support and 3% Pt/SiO₂ catalyst

(a). 50 nm; (b). 20 nm

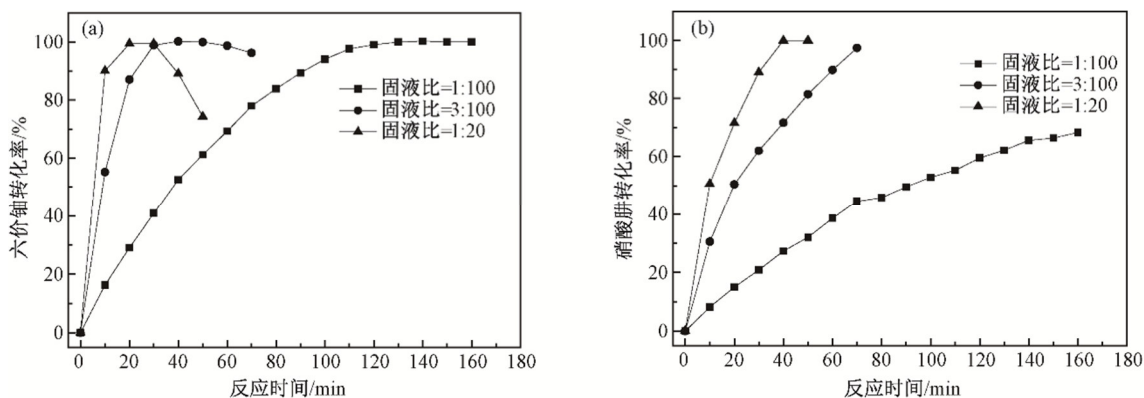
图 2 3% Pt/SiO₂ 催化剂的 TEM 图像Fig.2 TEM images of 3% Pt/SiO₂ catalyst

2.2 催化反应条件考察

2.2.1 催化剂用量影响

在反应温度 60°C, 1.0 mol/L 硝酸肼, 0.8 mol/L 硝酸, 0.9 mol/L 硝酸铈酰条件下, 考察催化剂用量(固液比)对催化硝酸肼还原 U(VI)的影响, 结果如图 3 所示。由图 3 可见, 固液比为 1:20 时, U(VI)转化率在 20 min 时达 99.45%, 但继续反应 U(VI)转化率快速下降; 这主要是因为在该条件下, 硝酸肼快速分解完全, U(IV)重新被氧化成 U(VI)所致。固液比

为 3:100 时, 反应 40 min 的 U(VI)转化率为 100%, 继续反应至 60 min 反应转化率仍有 99.27%, 同时, 硝酸肼的分解速率也随之降低。固液比为 1:100 时, 反应转化率达到 100%所需时间明显延长, 催化剂利用率低, 而 U(VI)转化率达 100%所对应的硝酸肼的转化率仅为 65.63%, 说明硝酸肼自身分解反应进行的较少, 主要参与还原 U(VI)的反应。从经济和反应速率上考虑, 催化剂用量(与料液的固液比) 3:100 为宜。



(a). U(VI)转化率(Conversion of U(VI)); (b). 硝酸胍转化率(Conversion of hydrazine nitrate)

图 3 催化剂用量(固液比)对催化反应影响

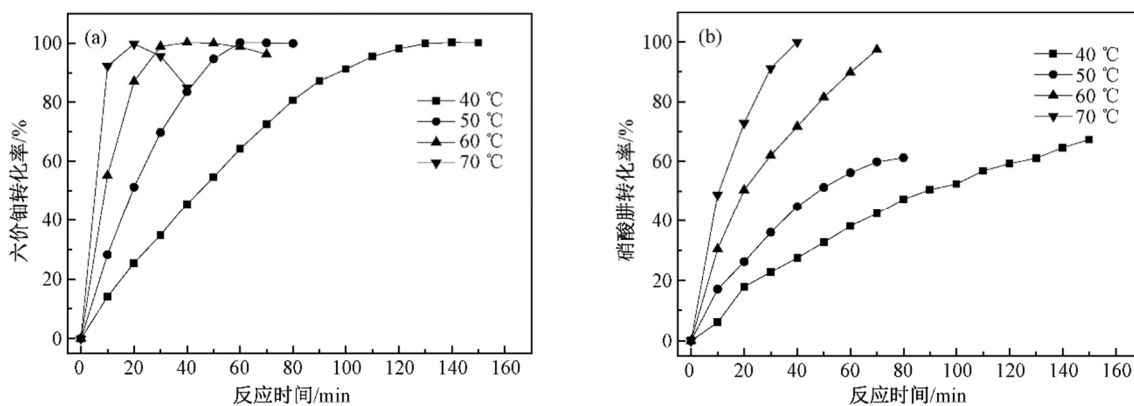
Fig.3 The influence of catalyst dosage on catalytic reaction

2.2.2 反应温度影响

在固液比为 3:100, 1.0 mol/L 硝酸胍, 0.8 mol/L 硝酸, 0.9 mol/L 硝酸铀酰条件下, 考察温度对催化反应的影响, 结果见图 4。

从图 4 可以看出, 随着温度升高, 催化剂反应活性明显提高。当升温至 70°C 时, 只需 60°C 一半的

反应时间, U(VI)即可转化完全。但同时硝酸胍自分解反应也随之加快, 使得生成的 U(IV)难以稳定存在。而在 40°C 和 50°C 下, 硝酸胍分解变慢, 相应的还原 U(VI)的反应速率变慢。综合考虑, 适宜的反应温度为 60°C。



(a). U(VI)转化率(Conversion of U(VI)); (b). 硝酸胍转化率(Conversion of hydrazine nitrate)

图 4 反应温度对催化反应的影响

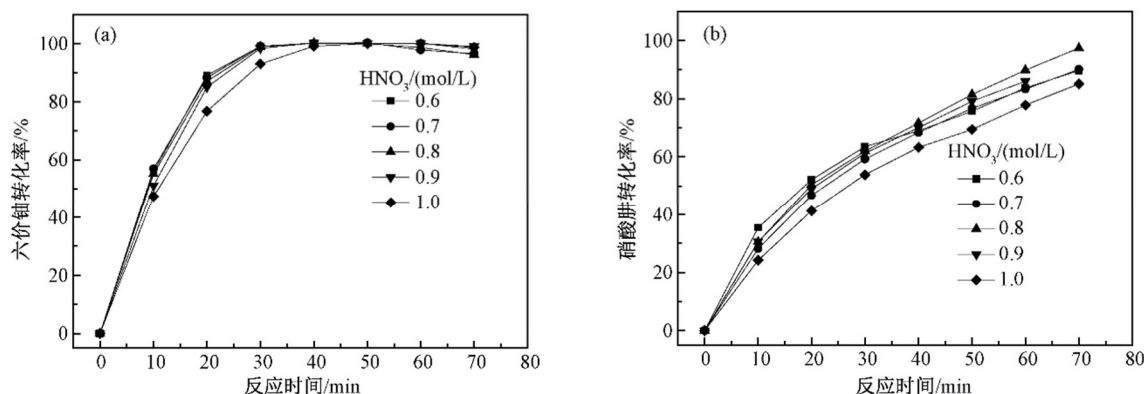
Fig.4 The influence of reaction temperature on catalytic reaction

2.2.3 硝酸浓度影响

在温度 60°C, 固液比为 3:100, 1.0 mol/L 硝酸胍, 0.9 mol/L 硝酸铀酰条件下, 考察不同硝酸浓度对催化反应的影响, 结果见图 5。

从图 5 结果看, 随着硝酸浓度的升高, 硝酸胍的分解速率逐渐降低, 相应的 U(VI)的转化速率也逐渐降低。当硝酸浓度在 0.6~0.9 mol/L 范围内, 对

反应影响不大。硝酸浓度提高至 1.0 mol/L 时, 反应速率显著降低。这与 Anan'ev 等^[13]的研究结果一致: 其研究发现在 0~2 mol/L 硝酸浓度内, 硝酸胍的分解速率随硝酸浓度升高而降低, 但具体原因尚不清楚。然而, 硝酸浓度过低, 使得生成硝酸铀不稳定, 易发生水解, 因此初始硝酸浓度 0.8 mol/L 为宜。



(a). U(VI)转化率(Conversion of U(VI)); (b). 硝酸肼转化率(Conversion of hydrazine nitrate)

图 5 硝酸浓度对催化反应的影响

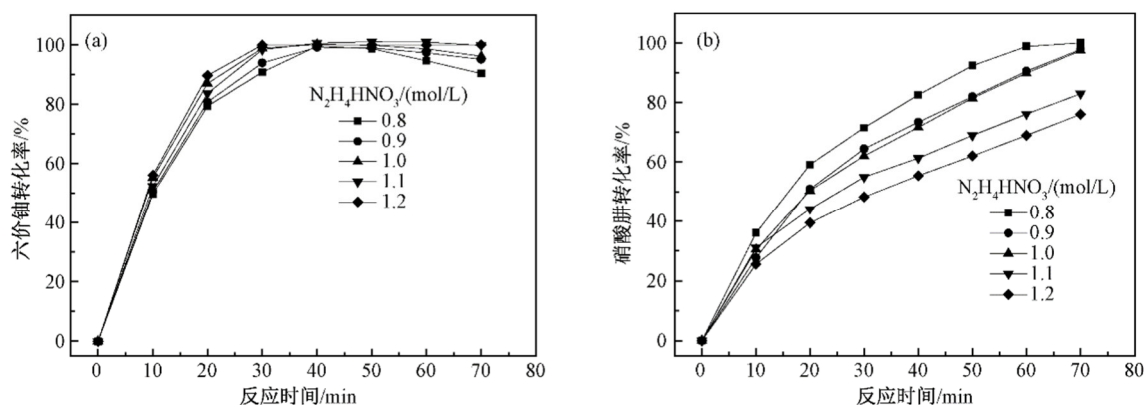
Fig.5 The influence of nitric acid concentration on catalytic reaction

2.2.4 硝酸肼浓度影响

在温度 60°C, 固液比为 3:100, 0.8 mol/L 硝酸, 0.9 mol/L 硝酸铀酰条件下, 考察不同硝酸肼浓度对催化反应的影响, 实验结果如图 6 所示。

从图 6 可知, 硝酸肼浓度在 0.8~1.2 mol/L 范围内, U(VI)生成速率随硝酸肼浓度增大稍微有所增大,

硝酸肼浓度达到 1.0 mol/L 以后, 继续增加硝酸肼浓度, 反应基本无变化。从硝酸肼转化率看, 其随硝酸肼浓度增加而降低, 这是相同时间内硝酸肼消耗的绝对量相差不大造成。综合看, 体系中硝酸肼的浓度为 1.0 mol/L 最佳。



(a). U(VI)转化率(Conversion of U(VI)); (b). 硝酸肼转化率(Conversion of hydrazine nitrate)

图 6 硝酸肼浓度对催化反应的影响

Fig.6 The influence of hydrazine nitrate concentration on catalytic reaction

2.3 催化剂的重复使用性能

在优化的实验条件下, 每次反应结束后, 用离心机将反应液和催化剂分离, 再将催化剂和 100 mL 反应料液加入到三口瓶中, 重复催化还原硝酸铀酰反应, 考察 Pt/SiO₂ 催化剂的重复使用性能。反应过程中不再补充新鲜催化剂, 实验结果如表 2 所列。

从表 2 可以看出, 相同反应时间内, U(VI)和硝酸肼转化率随着催化剂使用次数增多而降低。催化剂使用第 3 次时, U(VI)转化率仅有 84.82%, 说明催化剂逐渐失活。其原因可能是 Pt/SiO₂ 催化剂活性

表 2 Pt/SiO₂ 催化剂稳定性实验结果

Tab.2 The experimental results of stability of Pt/SiO₂ Catalyst

催化剂 使用次数	反应 时间/min	U(VI) 转化率/%	硝酸肼 转化率/%
1	40	100	71.63
2	40	94.33	56.88
3	40	84.82	47.74

组分流失所致,也可能是由于铀分子较大,占据催化剂活性中心难以脱附引起的。这一结果显示催化剂的重复使用性能有待进一步提高。

3 结论

1) 以大孔二氧化硅为载体,采用浸渍法制备 Pt/SiO₂ 催化剂,表征结果表明催化剂中铂主要以纳米粒子形态堆积在多孔 SiO₂ 载体表面, Pt 粒径在 1~3 nm 左右。

2) 将 3%Pt/SiO₂ 催化剂用于硝酸肼还原 U(VI) 制备 U(IV),优化的工艺条件为:在反应温度 60°C,固液比为 3:100, 1.0 mol/L 硝酸肼, 0.8 mol/L 硝酸, 0.9 mol/L 硝酸铀酰条件下反应 40 min, U(VI) 转化率为 100%。催化剂重复使用性能有待改善。

参考文献:

- [1] 任凤仪,周镇兴. 国外核燃料后处理[M]. 北京: 原子能出版社, 2006.
- REN F Y, ZHOU Z X. Nuclear fuel reprocessing abroad[M]. Beijing: Atomic Energy Press, 2006.
- [2] LAN HAM W B, RUNION T C. PUREX process for plutonium and uranium recovery[R]. USA: USAEC, 1949.
- [3] RAO K S, SHYAMLAL R, NARAYAN C V, et al. Uranous nitrate production for PUREX process applications using PtO₂ catalyst and H₂ gas[R]. India: Bhabha Atomic Research Centre, 2003.
- [4] TISON E, BRETAULT P. COGEMA experience in uranous nitrate production[R]. USA: Proceedings of the WM06 Conference, 2006.
- [5] DEPTUUA A, LADA W, OLCZAK T, et al. Preparation of Pt/Al₂O₃ catalysts by sol-gel process and its application to uranyl ion reduction[J]. Materials Research Society Symposia Proceedings, 1994, 346: 661-666.
- [6] ANAN'EV A V, SHILOV V P, AFONAS'EVA T V, et al. Catalytic reduction of U(VI) with hydrazine and formic acid in HNO₃ solutions[J]. Radiochemistry, 2001, 43(1): 39-43.
- [7] BOLTOEVA M Y, TREFILOVA A V, ANAN'EV A V. Catalytic reduction of U(VI) with hydrazine on palladium catalysts in acid solutions[J]. Radiochemistry, 2008, 50(1): 38-45.
- [8] RAO K S, SHYAMLAL R, NARAYAN C V, et al. Uranous nitrate production for PUREX process applications using PtO₂ catalyst and hydrazine nitrate as reductant[R]. India: Bhabha Atomic Research Centre, 2003.
- [9] 李斌, 何辉, 张秋月, 等. 肼催化还原制备 U(IV)的工艺研究进展[J]. 中国原子能科学研究院年报, 2011: 204-205.
- LI B, HE H, ZHANG Q Y, et al. Progress in preparation of U (IV) from hydrazine by catalytic reduction[J]. Annual Report of China Institute of Atomic Energy, 2011: 204-205.
- [10] 李斌, 何辉, 丁伯发, 等. 肼为还原剂催化还原 U(VI) 制备 U(IV)的工艺条件[J]. 核化学与放射化学, 2013, 35(1): 24-28.
- LI B, HE H, DING B F, et al. Platinum-catalyzed reduction of U(VI) with hydrazine in nitric acid solutions[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2013, 35(1): 24-28
- [11] 董灵英. 铀的分析化学[M]. 北京: 原子能出版社, 1982: 118-122.
- DONG L Y. Analytical chemistry of uranium[M]. Beijing: Atomic Energy Press, 1982: 118-122.
- [12] 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.
- SUN H, JIANG W G, YANG Q P, et al. Spectrophotometric determination of hydrazine in water with p-dimethylaminobenzaldehyde[J]. Environmental Science, 1995, 16(1): 74-77.
- [13] ANAN'EV A V, SHILOV V P. Heterogeneous catalytic decomposition of hydrazine in nitric acid solutions[J]. Radiochemistry, 2003, 46(4): 348-355.