

文章编号:0253-9950(2012)05-0257-05

电动势法研究 HAN 与 Fe^{3+} 氧化还原反应动力学

兰 天, 张 虎, 罗方祥

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要:采用电动势法研究了硝酸体系中硝酸羟胺(HAN)还原 Fe^{3+} 离子的反应动力学,得到了动力学表观速率方程 $-\text{dc}(\text{Fe}^{3+})/\text{dt} = kc^{0.62}(\text{HAN})c^{-2.80}(\text{H}^+)c(\text{Fe}^{3+})c^{-0.85}(\text{Fe}^{2+})$; 当温度为 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、离子强度 $I=1.0\text{ mol/L}$ 时,表观速率常数 $k=(2.9\pm 0.1)\times 10^{-6}(\text{mol/L})^{3.02}/\text{s}$,反应表观活化能 $E_a=(125\pm 3)\text{ kJ/mol}$ 。硝酸根的存在对反应起到抑制作用,离子强度的增大对反应有促进作用。

关键词: 硝酸羟胺; Fe^{3+} ; 反应动力学; 电动势

中图分类号: O643.132 **文献标志码:** A

Reaction Kinetic Between Hydroxylamine Nitrate and Fe^{3+} by Measuring Potential of $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

LAN Tian, ZHANG Hu, LUO Fang-xiang

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

Abstract: The kinetic study of the reaction between hydroxylamine nitrate(HAN) and Fe^{3+} in nitric acid solution was performed by measuring the potential of $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. The effects of the concentration of HAN, the concentration of nitric acid, ionic strength, temperature and the concentration of Fe^{3+} on the reaction rate were also studied. The apparent rate equation may be expressed as follows:

$$-\text{dc}(\text{Fe}^{3+})/\text{dt} = kc^{0.62}(\text{HAN})c^{-2.80}(\text{H}^+)c(\text{Fe}^{3+})c^{-0.85}(\text{Fe}^{2+})$$

The apparent rate constant is $(2.9\pm 0.1)\times 10^{-6}(\text{mol/L})^{3.02}/\text{s}$ at $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $I=1.0\text{ mol/L}$ and the apparent reaction activation energy is $(125\pm 3)\text{ kJ/mol}$. NO_3^- can depress the reaction and increasing ionic strength can promote the reaction.

Key words: hydroxylamine nitrate; Fe^{3+} ; reaction kinetic; potential

硝酸羟胺已在核燃料后处理 Purex 流程中被广泛应用^[1],其作用主要是将易被 30% TBP/煤油萃取的 Pu^{4+} 还原为不易被 30% TBP/煤油萃取的 Pu^{3+} ,实现铀钚的分离和钚的净化浓缩。

在后处理工厂中,由于硝酸对设备的腐蚀作用,在工艺料液中不可避免的含有少量的 Fe^{3+} 。Mckibben^[2]、Barney^[3] 等研究发现,在 2 mol/L 硝酸浓度情况下, Fe^{3+} 对硝酸羟胺(HAN)还原

Pu^{4+} 的化学反应有催化作用,在反应起始阶段 Fe^{3+} 的催化作用不明显,只在反应后期才有催化作用,速率控制步骤为羟胺还原 Fe^{3+} 的反应。

Mitchell^[4] 研究了在盐酸溶液中 HAN 还原 Fe^{3+} 的动力学,研究发现起始阶段反应很快,随后反应速率迅速降低。Bengtsson^[5] 研究了在高氯酸溶液中 Cu^{2+} 催化和不催化时 HAN 还原 Fe^{3+} 的动力学,研究表明有铜催化时反应进行的很快,很完全。

研究表明,在核燃料后处理厂中,在含羟胺的硝酸溶液中,铁离子的存在与溶液贮存的安全性具有密切关系,例如,在萨凡那河厂和汉福特厂中,从 1972 年到 1997 年间,存放 HAN 的不锈钢容器发生了多次爆炸^[6]。分析原因主要是容器内壁的铁与 HAN 反应,形成自催化反应,产生 N_2O 气体,发生爆炸。

可见,深入理解硝酸溶液中 Fe^{3+} 与羟胺的氧化还原反应过程及机理,对于提高后处理厂的安全性十分重要。为此,本工作拟采用电动势法研究硝酸体系中 HAN 与 Fe^{3+} 的化学反应动力学。

1 实验部分

1.1 实验原理

在酸性溶液中,HAN 与 Fe^{3+} 反应如下:
 $\text{HAN} + n\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons n\text{Fe}^{2+} + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$
假设该反应的表现速率方程式可表示如下:

$$-dc(\text{Fe}^{3+})/dt = kc^g(\text{HAN})c^h(\text{Fe}^{3+})c^i(\text{Fe}^{2+})c^j(\text{H}^+) \quad (1)$$

式中, k 为表现速率常数, g,h,i,j 均为常数。

当反应体系中 $c(\text{HAN})$ 、 $c(\text{Fe}^{2+})$ 、 $c(\text{H}^+)$ 均为常数时,式(1)可化为

$$-dc(\text{Fe}^{3+})/dt = k'c^h(\text{Fe}^{3+}) \quad (2)$$

其中, k' 为准速率常数:

$$k' = kc^g(\text{HAN})c^i(\text{Fe}^{2+})c^j(\text{H}^+) \quad (3)$$

假设 $h=1$,积分式(2),得:

$$\ln c(\text{Fe}^{3+}) = \ln c_0(\text{Fe}^{3+}) - k't \quad (4)$$

采用饱和甘汞电极作为参比电极,与指示电极铂电极一起组成一个可逆原电池,以另一个铂电极作为辅助电极。电池表达式为:

$$\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{KCl}(\text{饱和}) | \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Pt}$$

其电动势为:

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} \quad (5)$$

根据 Nernst 方程:

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\ominus + (RT/F)\ln(c(\text{Fe}^{3+})c^{-1}(\text{Fe}^{2+}))$$

当溶液中的 Fe^{2+} 浓度为一个常数时,

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\ominus + (RT/F)\ln c(\text{Fe}^{3+}) - (RT/F)\ln c(\text{Fe}^{2+})$$

即

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = \sigma + (RT/F)\ln c(\text{Fe}^{3+}) \quad (6)$$

其中, $\sigma = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\ominus - (RT/F)\ln c(\text{Fe}^{2+})$ 。将式(6)代入式(4)中,整理得:

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - \sigma = (RT/F)(\ln c_0(\text{Fe}^{3+}) - k't) \quad (7)$$

将式(5)代入式(7),得:

$$E = (RT/F)\{\ln c_0(\text{Fe}^{3+}) - k't\} + \sigma - E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}$$

即:

$$E = -(RT/F)k't + \text{常数} \quad (8)$$

如果 $h=1$ 的假设正确, $E-t$ 关系曲线应为一 条直线,由直线的斜率即可求得准速率常数 k' 。

以 2 个铂电极和饱和甘汞电极组成三电极体系,通过电化学工作站测量反应体系的开路电势得到 E 值。实验时向溶液中加入过量的 HAN、 Fe^{2+} 、 H^+ ,可以近似认为反应过程中 $c(\text{HAN})$ 、 $c(\text{Fe}^{2+})$ 、 $c(\text{H}^+)$ 不变。

将(3)式两边取对数:

$$\ln k' = \ln k + g\ln c(\text{HAN}) + i\ln c(\text{Fe}^{2+}) + j\ln c(\text{H}^+) \quad (9)$$

当维持 Fe^{2+} 、 H^+ 浓度不变时,改变 HAN 的浓度,可求得不同 HAN 浓度下的准速率常数 k' 。以 $\ln k'$ 对 $\ln c(\text{HAN})$ 作图,由直线斜率求得 HAN 的反应级数。同理可分别求得 Fe^{2+} 、 H^+ 的反应级数。由 Arrhenius 方程: $k=A\exp(-E_a/RT)$ 可知,在不同温度下测量一系列的 k ,以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图,由直线斜率及截距即可求得活化能 E_a 及指前因子 A 。

1.2 设备

电化学工作站,美国 EG&G-2273;电解池,外加保温套,磁力搅拌;电极,2 个铂丝电极,1 个饱和甘汞电极。电解池示意图示于图 1。

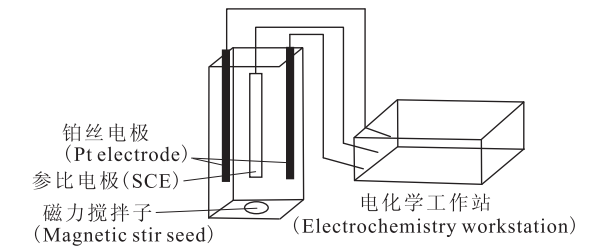


图 1 电解池示意图
Fig. 1 Sketch map of the electrolytic cell

1.3 试剂

Fe²⁺: (NH₄)₂Fe(SO₄)₂ · 6H₂O 配制, 北京化学试剂厂, 分析纯; Fe³⁺: Fe(NO₃)₃ · 9H₂O 配制, 北京化学试剂厂, 分析纯; 硝酸羟胺 (HAN): 自制, 纯度大于 95%; NaNO₃、NaCl、HNO₃, 北京化学试剂厂, 分析纯。

2 结果与讨论

2.1 Fe³⁺ 和 Fe²⁺ 反应级数的求得

保持 H⁺ 浓度为 0.4 mol/L 和 NaCl 调节离子强度 I=1.0 mol/L, 测得 E 与 t 的关系曲线均为直线, 表明反应对 Fe³⁺ 的级数为 1 级的假设正确。

改变 Fe²⁺ 初始浓度, 得到不同 Fe²⁺ 浓度下 E 与 t 的关系, 示于图 2。由直线斜率求得不同 Fe²⁺ 浓度下的准速率常数 k', 列于表 1。由式 (9) 以 ln k' 对 lnc(Fe²⁺) 作图, 示于图 3。所得直线斜率为 -0.85, 即 Fe²⁺ 反应级数 i = -0.85。

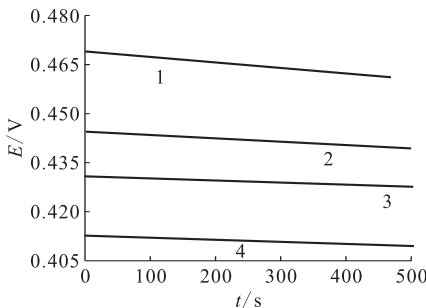


图 2 不同 Fe²⁺ 浓度下 E 和 t 的关系

Fig. 2 Relationship of E and t in different Fe²⁺ concentration

c₀(Fe³⁺) = 4.0 × 10⁻³ mol/L, c₀(HAN) = 0.4 mol/L,

c(H⁺) = 0.4 mol/L, I = 1.0 mol/L, θ = 50 °C

c(Fe²⁺), mol/L: 1—0.02, 2—0.04, 3—0.06, 4—0.08

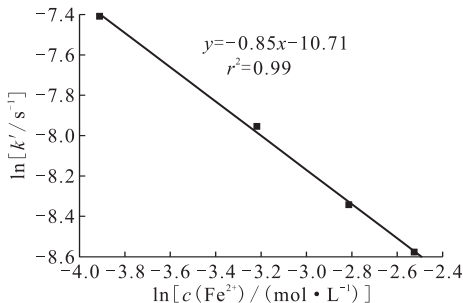


图 3 ln k' 与 lnc(Fe²⁺) 的关系

Fig. 3 Relationship of ln k' and ln c(Fe²⁺)

c₀(Fe³⁺) = 4.0 × 10⁻³ mol/L, c₀(HAN) = 0.4 mol/L,

c(H⁺) = 0.4 mol/L, I = 1.0 mol/L, θ = 50 °C

2.2 HAN 与 H⁺ 反应级数的求得

维持反应体系的温度、离子强度、H⁺ 浓度、Fe²⁺ 浓度等条件不变, 改变 HAN 的起始浓度, 研究 HAN 浓度变化对反应的影响, 结果示于图 4。根据式 (9) 作图 5, 得到一条直线, 斜率为 0.62。即反应对 HAN 是 0.62 级反应。

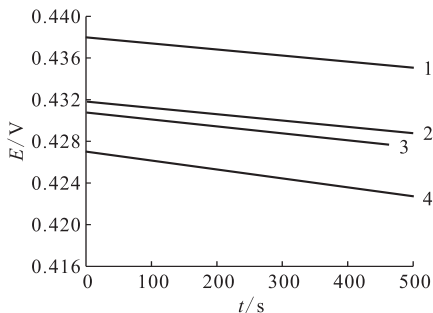


图 4 不同 HAN 浓度下 E 和 t 的关系

Fig. 4 Relationship of E and t in different HAN concentration

c₀(Fe³⁺) = 4.0 × 10⁻³ mol/L, c₀(Fe²⁺) = 0.06 mol/L,

c(H⁺) = 0.4 mol/L, I = 1.0 mol/L, θ = 50 °C

c₀(HAN), mol/L: 1—0.1, 2—0.3, 3—0.4, 4—0.6

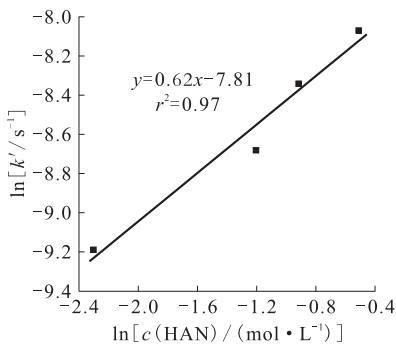


图 5 ln k' 与 lnc(HAN) 的关系

Fig. 5 Relationship of ln k' and lnc(HAN)

c₀(Fe³⁺) = 4.0 × 10⁻³ mol/L, c₀(Fe²⁺) = 0.06 mol/L,

c(H⁺) = 0.4 mol/L, I = 1.0 mol/L, θ = 50 °C

同理, 反应体系中保持 HAN、Fe³⁺ 和 Fe²⁺ 的初始浓度不变, 改变溶液酸度, 研究酸度变化对反应的影响, 由 ln k' 对 lnc(H⁺) 作图, 示于图 6, 所得直线斜率为 -2.80, 说明酸度对反应的级数为 -2.80。

2.3 反应速率方程

综合以上结果, 硝酸溶液中 HAN 与 Fe³⁺ 氧化还原反应动力学表观速率方程可表示为:

$$-dc(\text{Fe}^{3+})/dt = kc^{0.62}(\text{HAN}) \cdot c^{-2.80}(\text{H}^{+})c(\text{Fe}^{3+})c^{-0.85}(\text{Fe}^{2+}) \quad (10)$$

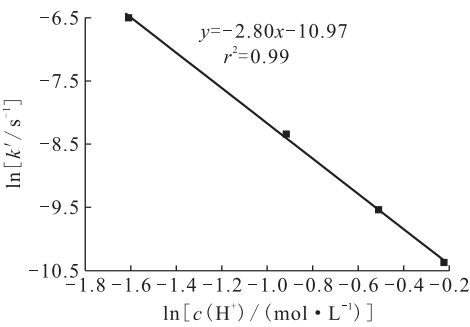


图 6 $\ln k'$ 与 $\ln c(\text{H}^+)$ 的关系

Fig. 6 Relationship of $\ln k'$ and $\ln c(\text{H}^+)$

$c_0(\text{HAN}) = 0.4 \text{ mol/L}$, $c_0(\text{Fe}^{2+}) = 0.06 \text{ mol/L}$,
 $c_0(\text{Fe}^{3+}) = 8.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, $I = 1.0 \text{ mol/L}$, $\theta = 50 \text{ }^\circ\text{C}$

由前面求出的准速率常数 k' , 根据式(3)求得实验条件下的反应表观速率常数 k 。有关的数据列于表 1。由表 1 可知, $\theta = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ 、离子强度 $I = 1.0 \text{ mol/L}$ 时, 表观速率常数 $k = (2.9 \pm 0.1) \times 10^{-6} (\text{mol/L})^{3.02} / \text{s}$ 。

实验所获速率方程与 2002 年 Bengtsson 等^[7]研究所得速率方程存在差异。Bengtsson 等研究的是溶液中不存在和存在少量 Fe^{2+} 、酸度 0.1 mol/L 情况下的反应; 而本实验是在起始阶段加入了大量的 Fe^{2+} , 同时硝酸浓度较高, 存在硝酸对 Fe^{2+} 的氧化过程, 影响反应的历程, 具体机理尚需进一步研究。

表 1 不同起始条件下的准速率常数和表观速率常数(50 $^\circ\text{C}$)

Table 1 Quasi rate constants and apparent rate constants in various initial conditions(50 $^\circ\text{C}$)

$I/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$c(\text{H}^+)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$c(\text{HAN})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$c(\text{Fe}^{2+})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$10^4 k'/\text{s}^{-1}$	$10^6 k/((\text{mol/L})^{3.02} \cdot \text{s}^{-1})$
1.0	0.4	0.1	0.06	1.86	3.00
1.0	0.4	0.3	0.06	1.70	2.54
1.0	0.4	0.4	0.06	2.38	2.98
1.0	0.4	0.6	0.06	3.13	3.05
1.0	0.4	0.4	0.02	6.06	2.99
1.0	0.4	0.4	0.04	3.51	3.12
1.0	0.4	0.4	0.06	2.38	2.98
1.0	0.4	0.4	0.08	1.88	3.03
1.0	0.2	0.4	0.06	3.13	2.71
1.0	0.4	0.4	0.06	2.38	2.98
1.0	0.6	0.4	0.06	0.72	2.80
1.0	0.8	0.4	0.06	0.31	2.73
					(2.9 ± 0.1)

注(Note): 括号内数据为 k 的平均值(The data in parentheses is the average value of k)

2.4 硝酸根对反应进程的影响

维持反应体系 $c_0(\text{HAN}) = 0.4 \text{ mol/L}$ 、 $c_0(\text{Fe}^{3+}) = 0.08 \text{ mol/L}$ 、 $c_0(\text{Fe}^{2+}) = 0.06 \text{ mol/L}$ 、 $c(\text{H}^+) = 0.4 \text{ mol/L}$, 在 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 利用 NaCl 调节离子强度为 2.5 mol/L , 研究了不同硝酸根浓度对反应进程的影响, 结果列于表 2。由表 2 可知, 随着硝酸根浓度的增大, 反应的表观速率常数逐渐降低。说明硝酸根的存在对反应起到抑制作用。

2.5 离子强度对反应的影响

维持 $c_0(\text{HAN}) = 0.4 \text{ mol/L}$ 、 $c_0(\text{Fe}^{3+}) = 4.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 和 $c_0(\text{H}^+) = 0.4 \text{ mol/L}$ 不变,

表 2 硝酸根对反应进程的影响

Table 2 Effect of NO_3^- concentration on reaction

$c(\text{NO}_3^-)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	k'/s^{-1}	$k/((\text{mol/L})^{3.02} \cdot \text{s}^{-1})$
0.412	1.96×10^{-4}	2.45×10^{-6}
0.772	2.07×10^{-5}	2.59×10^{-7}
1.02	7.00×10^{-6}	8.76×10^{-8}

使用 NaCl 改变溶液的离子强度, 研究离子强度变化对反应的影响, 结果列于表 3。表 3 结果表明, 在 $I = 1.2 \sim 3.0 \text{ mol/L}$ 范围内, 反应准速率常数 k' 随着离子强度的增大而增大。

表 3 离子强度对反应的影响

Table 3 Effect of ionic strength(*I*) on reaction

<i>I</i> /(mol·L ⁻¹)	<i>k</i> '/s ⁻¹
1.2	1.96×10 ⁻⁴
2.0	3.04×10 ⁻⁴
2.5	3.60×10 ⁻⁴
3.0	3.70×10 ⁻⁴

2.6 温度对反应进程的影响

研究了 40~60 ℃ 下温度对反应的影响,结果示于图 7。图 7 结果表明,随着温度的升高,反应速率加快,升高温度有利于反应的进行。根据 Arrhenius 定理,以 ln *k* 对 *T*⁻¹ 作图,求得该反应的表观活化能 *E*_a=(125±3) kJ/mol。

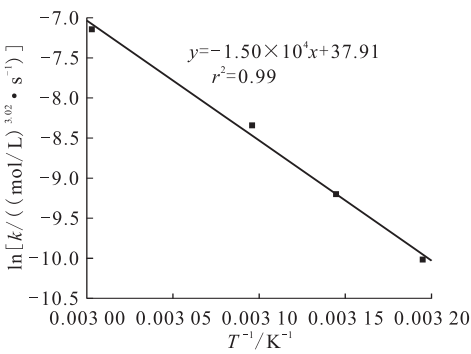


图 7 温度对反应的影响

Fig. 7 Effect of temperature on reaction

*c*₀(Fe³⁺)=4.0×10⁻³ mol/L, *c*₀(Fe²⁺)=0.06 mol/L,
c(H⁺)=0.4 mol/L, *c*₀(HAN)=0.4 mol/L, *I*=1.0 mol/L

3 结 论

(1) 硝酸溶液中 HAN 与 Fe³⁺ 氧化还原反应动力学的表观速率方程为:

$$-dc(\text{Fe}^{3+})/dt = kc^{0.62}(\text{HAN}) \cdot c^{-2.80}(\text{H}^+)c(\text{Fe}^{3+})c^{-0.85}(\text{Fe}^{2+})$$

θ=50 ℃, *c*(NaCl)=1.0 mol/L 时,表观速率常数 *k*=(2.9±0.1)×10⁻⁶ (mol/L)^{3.02}/s,反应表观活化能 *E*_a=(125±3) kJ/mol。

(2) 硝酸根的存在对反应起到抑制作用,离子强度的增大对反应有促进作用。

研究表明,当 Fe³⁺ 浓度为 4.0×10⁻³ mol/L 时,硝酸羟胺还原 Fe³⁺ 的速率很慢,不能形成自催化反应,铁对硝酸羟胺催化发生爆炸的可能性较低。

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,2004:148.

[2] Mckibben J M. Hydroxylamine Nitrate as a Plutonium Reduction in the Purex Solvent Extraction Process; DP-1248 [R]. Aiken, South Carolina; Savannah River Site, 1971.

[3] Barney G S. Hydroxylamine Nitrate Reduction of Plutonium (IV): Iron Catalysis; ARH 1920 [R]. US; DOE, 1971.

[4] Mitchell A D. The Reaction Between Hydroxylamine and Ferric Chloride[J]. J Chem Soc, London, 1926; 336-350.

[5] Bengtsson G. A Kinetic Study of the Reaction Between Iron (III) and Hydroxylamine in Strongly Acid Perchlorate Solution[J]. Acta Chem Scand, 1973, 27(5): 1 717-1 724.

[6] Harlow D G, Felt R E, Agnew S, et al. Technical Report on Hydroxylamine Nitrate; DOE/EH-0555[R]. US; DOE, 1998.

[7] Bengtsson G, Fron us S, Bengtsson-Kloo L. The Kinetics and Mechanism of Oxidation of Hydroxylamine by Iron(III)[J]. J Chem Soc, Dalton Trans, 2002; 2 548-2 552.