

文章编号: 0253-9950(2003)-03-0129-05

硝酸介质中锔与肼的反应研究

朱志瑄, 贾永芬, 王方定

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要: 利用溴代丁二酰亚胺滴定肼和跟踪 $\text{Tc}(\text{IV})$ 浓度随时间变化的方法, 研究了硝酸介质中锔与肼的反应。实验证实了锔与肼的反应存在诱导期, 该诱导期的长短与 $\text{Tc}(\text{IV})$ 的初始浓度有关, 与肼的初始浓度无关; 诱导期之后进入快速反应阶段, 此时反应速率与锔的浓度无关, 动力学方程可表示为: $-\text{dc}(\text{N}_2\text{H}_4)/\text{dt} = k\text{c}(\text{N}_2\text{H}_4) \cdot \text{c}^{-1}(\text{H}^+)$, 反应的活化能为 91.8 kJ/mol。快速反应完成后体系中残留一定浓度的肼, $\text{Tc}(\text{IV})$ 浓度又逐渐上升。

关键词: 锔; 肼; 硝酸; 动力学

中图分类号: O614.712 **文献标识码:** A

锔是一种裂变产额高(6.13%)、化学行为极复杂的元素, 在 PUREX 流程诸多物流中都有锔的分布。生产堆由于燃耗低, 锔的产生量小, 其影响可以忽略。动力堆燃耗深, 锔的产生量增多。当燃耗为 33 GWd/tHM 时, 每吨燃料(重金属)约产生 774 g 锔, 而在 50 GWd/tHM 的燃耗下, 每吨燃料大约要产生 1 110 g 锔。到 2001 年底, 全世界大小反应堆有上千座, 运行的核动力堆共计 438 座, 总装机容量达 353 GW^[1], 每年大约要产生 6 t 锔, 因此锔在后处理流程中的化学行为日益引起人们的关注。

乏燃料后处理中普遍采用 PUREX 流程, 其中 1B 槽铀钚分离阶段普遍采用 $\text{U}(\text{IV})$ 作还原剂, 将 $\text{Pu}(\text{IV})$ 还原到 $\text{Pu}(\text{III})$, 肼作支持还原剂以清除体系中不利于稳定 $\text{U}(\text{IV})$ 的亚硝酸, 但实际工作中总是大量消耗额外的 $\text{U}(\text{IV})$ 及 N_2H_4 (在 BX 柱中 1 mol Pu 约消耗 8.2 mol N_2H_4 ^[2])。显然, 除了 $\text{Pu}(\text{IV})$ 之外, 还可能有的氧化剂消耗 $\text{U}(\text{IV})$ 及 N_2H_4 。其中 Tc 的作用引起人们关注。这是因为其氧化还原行为非常复杂, 以 $\text{Tc}(\text{IV})$ 形式进入 1B 槽中的锔具有氧化性。文献[3]对硝酸介质中 TcO_4^- 催化氧化肼进行了研究, 对反应的机理也进行了探讨。但他们没有跟踪体系中 $\text{Tc}(\text{IV})$ 浓度随时间的变化, 没有求其速率方程,

某些现象的真实可靠性有待进一步验证。本文采用跟踪肼浓度和 $\text{Tc}(\text{IV})$ 浓度方法研究硝酸介质中锔与肼的反应, 并对其中某些问题进行探讨, 以加深对锔在 1B 槽中氧化还原行为的了解。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

NH_4TcO_4 , 美国 Oak Ridge 国家实验室生产; $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, AR, 北京试剂采购站分装; 其它试剂均为分析纯。

Lambda19 紫外-可见-近红外分光光度计, 美国 PE 公司生产; LS6000 低本底液体闪烁计数器, 美国 Beckman 仪器公司生产。

1.2 主要试剂的配制及分析方法

闪烁液的配制: 1 g POPOP, 16 g PPO, 300 g 蔡, 用二氧六环溶解后稀释至 2 L。

肼的分析^[4]: 采用新配制溴代丁二酰亚胺, 以甲基红为指示剂, 在 H_2SO_4 介质中标定肼的浓度。

水相中 $\text{Tc}(\text{IV})$ 的分析: 取一定体积的待测液 (通常取 0.1 mL) 于 10 mL 离心管中, 用去离子水及 4 mol/L 碳酸钾储备液稀释至 2 mL, 使稀释后溶液中 K_2CO_3 的浓度保持在 2.0 mol/L, 加入 1 mL 三甲基吡啶, 萃取 5 min (预实验表明 1 min

收稿日期: 2002-12-17; 修订日期: 2003-02-17

基金项目: 国防预先研究课题 (Y5551201)

作者简介: 朱志瑄 (1971—), 男, 四川雅安人, 硕士, 助理研究员, 核燃料循环与材料专业。

即达萃取平衡),离心分相,取 0.1 mL 有机相,在液体闪烁计数器上测量其活度。

Tc()瞬时样的分析同上,只是萃取时间缩短为 2 min。在这种情况下,样品一取出立即被稀释 20 倍,并在短时间内进行分离。

还原性体系中锝总浓度的分析方法如下:加亚硝酸钠将还原体系转化为氧化性体系,再加入双氧水以保持体系中的锝全部为七价,然后用上述方法分析测量 Tc()的活度。

2 结果和讨论

2.1 N_2H_4 , Tc() 浓度随时间的变化

为了验证文献[3]的实验结果,研究了不同初始肼浓度下锝与肼的反应,结果示于图 1。由图 1 可以看出,锝与肼的反应确实包括三个阶段,即诱导期、快速反应阶段及反应的终止。由该图还可看出,诱导期时间的长短不受肼初始浓度的影响。

为加深对该反应的了解,本文在测定体系中肼浓度随时间变化的同时,还跟踪了体系中 Tc()浓度随时间的变化,结果示于图 2。由

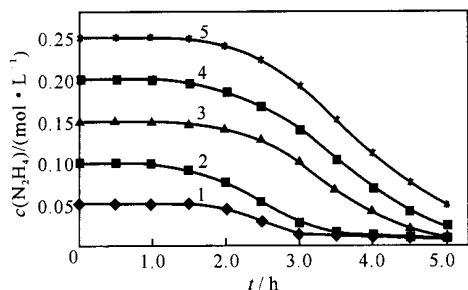


图 1 肼浓度随时间的变化

Fig. 1 Time-dependence of the concentration of hydrazine
 $c(\text{TeO}_4^-) = 1.84 \text{ mmol/L}$, $c(\text{HNO}_3) = 1.5 \text{ mol/L}$;
 $c(\text{N}_2\text{H}_4)$: 1—0.05 mol/L, 2—0.10 mol/L,
 3—0.15 mol/L, 4—0.20 mol/L, 5—0.25 mol/L

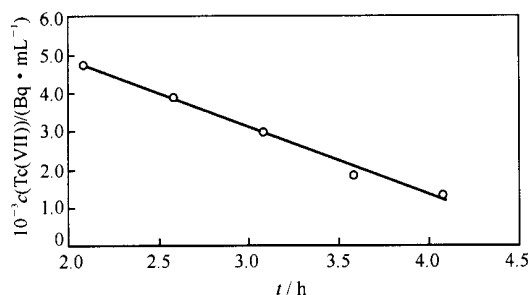


图 3 快速反应阶段 Tc(VII) 浓度随时间的变化

Fig. 3 Instant concentration of Tc(VII) varying with time in the fast reaction period
 $c(\text{HNO}_3) = 1.5 \text{ mol/L}$, $c(\text{N}_2\text{H}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$,
 $c(\text{TeO}_4^-) = 2.21 \text{ mmol/L}$, $t = 21.5^\circ\text{C}$

图 2 可以看出,与肼浓度开始缓慢降低到快速降低直至浓度基本不再变化相对应,体系中 Tc() 浓度经历了缓慢下降、快速下降至最低值,然后再回升的过程,由此也反映了体系中反应的复杂性。

由于该反应非常复杂,本文只讨论快速反应阶段的动力学方程,将其表示为:

$$-dc(\text{N}_2\text{H}_4)/dt = k c^x(\text{N}_2\text{H}_4) \cdot c^y(\text{TeO}_4^-) \cdot c^z(\text{H}^+).$$

快速反应阶段肼浓度变化率与 Tc() 浓度变化率之间仅相差一个系数,即:

$$1/a(-dc(\text{N}_2\text{H}_4)/dt) = 1/b(-dc(\text{TeO}_4^-)/dt).$$

无论以哪种反应物的变化率求算,各反应物的反应级数,结果均相同。

其它条件固定,改变肼、锝、硝酸的浓度可以求得相应的反应级数。

2.2 Tc() 的反应级数

在快速反应阶段,体系中 Tc() 浓度随时间的变化示于图 3。由图 3 看出, Tc() 浓度变化与时间呈良好的线性关系。这说明快速反应阶段 Tc() 的反应级数为 0。

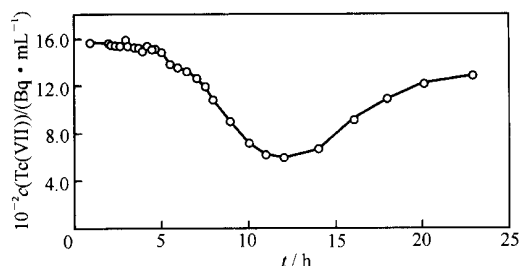


图 2 Tc(VII) 浓度随时间的变化

Fig. 2 Time-dependence of the concentration of Tc(VII)
 $c(\text{TeO}_4^-) = 0.553 \text{ mmol/L}$, $c(\text{HNO}_3) = 1.0 \text{ mol/L}$,
 $c(\text{N}_2\text{H}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$, $t = 21.5^\circ\text{C}$

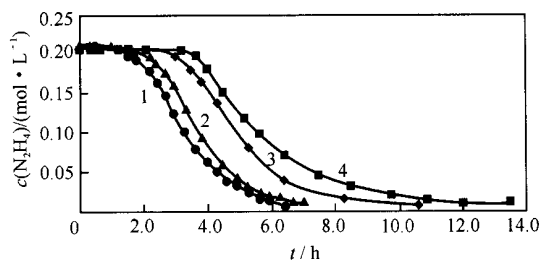


图 4 不同 Tc(VII) 浓度下肼浓度随时间的变化

Fig. 4 Time-dependence of the concentration of hydrazine in various initial concentration of Tc(VII)
 $c(\text{TeO}_4^-)$: 1—5.53 mmol/L, 2—4.42 mmol/L,
 3—2.21 mmol/L, 4—1.11 mmol/L

2.3 胍的反应级数

不同 $\text{Tc}(\text{IV})$ 浓度下,胍浓度随时间的变化示于图4。由图4看出,在反应进行50 min后,初始 $\text{Tc}(\text{IV})$ 浓度为4.42,5.53 mmol/L 的两个反应体系的颜色开始变黄,随着反应的进行,颜色逐渐加深,并伴随有气泡产生;初始 $\text{Tc}(\text{IV})$ 浓度为2.21 mmol/L 的体系,在反应进行80 min后颜色开始变黄;而初始 $\text{Tc}(\text{IV})$ 浓度为1.11 mmol/L 的体系,在反应进行了2.5 h后才观察到颜色变化。说明随着 $\text{Tc}(\text{IV})$ 浓度降低, $\text{Tc}(\text{IV})$ 与胍反应的诱导期变长。在快速反应阶段,胍的反应级数为0,用微分法求算该阶段下 N_2H_4 的反应级数,以 $\lg [\text{d}c(\text{N}_2\text{H}_4)/\text{d}t]$ 对 $\lg c(\text{N}_2\text{H}_4)$ 作图,结果示于图5。由图5可见, N_2H_4 的反应速率的对数 $\lg [\text{d}c(\text{N}_2\text{H}_4)/\text{d}t]$ 与 $\lg c(\text{N}_2\text{H}_4)$ 之间有良好的线性关系,其斜率即是 N_2H_4 的反应级数,约为1,也就是说在快速反应阶段 N_2H_4 的反应级数为1。

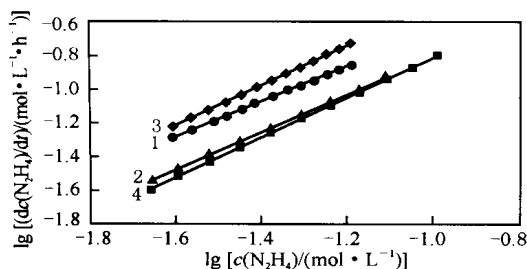


图5 快速反应阶段 $\lg [\text{d}c(\text{N}_2\text{H}_4)/\text{d}t]$ - $\lg c(\text{N}_2\text{H}_4)$ 关系图

Fig. 5 Relationship between $\lg [\text{d}c(\text{N}_2\text{H}_4)/\text{d}t]$ and $\lg c(\text{N}_2\text{H}_4)$ in the fast reaction stage

$c(\text{TeO}_4^{2-})$: 1 — 5.53 mmol/L, 2 — 4.42 mmol/L, 3 — 2.21 mmol/L, 4 — 1.11 mmol/L

2.4 硝酸浓度对锇与胍反应的影响

不同酸度下锇与胍的反应结果示于图6。由图6看出,随着硝酸浓度的增加,反应的诱导期缩短甚至消失,但快速反应阶段的反应速度变慢。

由于反应对氢离子浓度影响很小,因此可用氢离子的初始浓度代替其即时浓度。用不同氢离子浓度时的 $\lg k'$ 对氢离子浓度的对数作图,结果示于图7。由图7可以看出,氢离子浓度与表观速率常数的对数之间呈现良好的线性关系,直线的斜率为氢离子的反应级数 - 1.00。由此可看出,氢离子的存在对该反应起抑制作用。因为硝酸介质中胍是以加和质子的形式存在,要反应需首先电离出氢离子。

通过上述数据处理,得到该快速反应阶段的速率方程:

$$-\text{d}c(\text{N}_2\text{H}_4)/\text{d}t = k c(\text{N}_2\text{H}_4) \cdot c^{-1}(\text{H}^+).$$

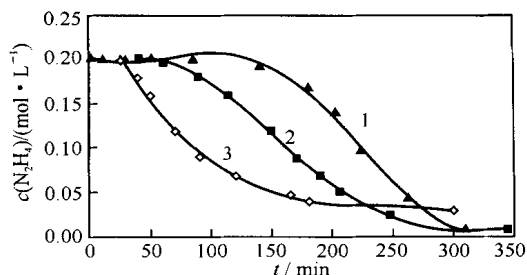


图6 硝酸浓度对锇与胍反应的影响

Fig. 6 Effect of HNO_3 concentration on the reaction of hydrazine and $\text{Tc}(\text{IV})$
 $c(\text{TeO}_4^{2-}) = 1.84 \text{ mmol/L}$, $c(\text{N}_2\text{H}_4) = 0.2 \text{ mmol/L}$;
 $c(\text{HNO}_3)$: 1 — 1.5 mmol/L, 2 — 2.5 mmol/L, 3 — 3.5 mmol/L

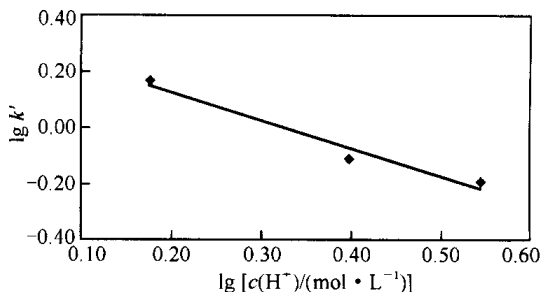


图7 $\lg k'$ 与 $\lg c(\text{H}^+)$ 的关系

Fig. 7 Relationship between $\lg k'$ and $\lg c(\text{H}^+)$

$c(\text{TeO}_4^{2-}) = 1.84 \text{ mmol/L}$, $c(\text{N}_2\text{H}_4) = 0.2 \text{ mol/L}$

2.5 温度对锇与胍反应的影响

不同温度下,胍浓度随时间的变化结果示于图8。由图8看出,随温度增加,诱导期缩短甚至消失,快速反应阶段速度加快。用微分法对数据进行处理,由相应的直线斜率对温度作图,结果示

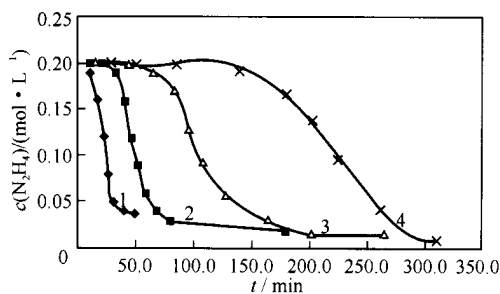


图8 不同温度下胍浓度随时间的变化

Fig. 8 Instant concentration of hydrazine varying with time under different temperature

$c(\text{TeO}_4^{2-}) = 1.84 \text{ mmol/L}$, $c(\text{HNO}_3) = 1.5 \text{ mol/L}$;
 T : 1 — 318 K, 2 — 313 K, 3 — 308 K, 4 — 300 K

于图 9。由图 9 看出,两者之间有线性关系,符合阿累尼乌斯关系: $\ln K = -E_a/RT + B$ 。根据直线的斜率可以求出快速反应阶段的反应活化能: $E_a/R = 1.10 \times 10^4$, 则 $E_a = 91.8 \text{ kJ/mol}$, 即该阶段反应的活化能为 91.8 kJ/mol 。

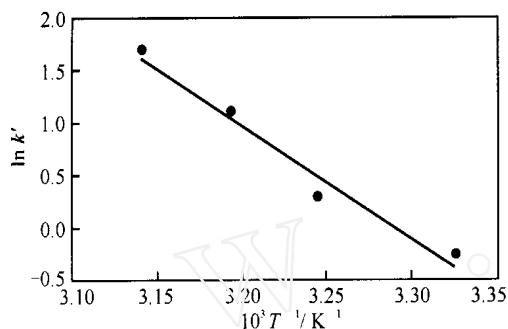
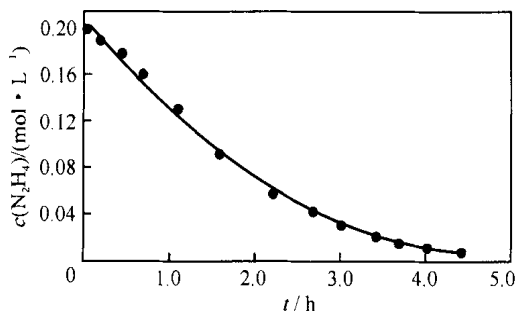


图 9 快速反应阶段表观速率常数与温度的关系

Fig. 9 Relationship between apparent reaction rate constant and temperature during the fast reaction stage

2.6 锝与胍反应机理的探讨

由前面实验结果可以看出,锝与胍的反应分 3 个阶段:诱导期、快速反应阶段及反应的终止。为了弄清反应终止时,即胍浓度在经过快速反应后浓度变化不大时,再加入胍是否会出现新的诱导期。为此在快速反应结束,体系中胍浓度变化不大时,向溶液中再加入胍,使溶液中胍的总浓度达到 0.2 mol/L , 此时,溶液中锝总浓度为 0.415 mmol/L 。测量胍浓度随时间的变化,结果示于图 10。由图 10 可以看出,在这种情况下锝与胍的反应不出现新的诱导期。



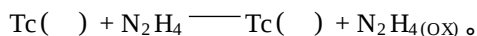
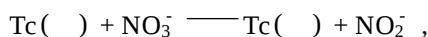
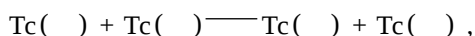
10 快速反应阶段结束时加入胍后胍浓度随时间的变化

Fig. 10 Time-dependence of the concentration of hydrazine when new hydrazine is added at the fast reaction stage of technetium and hydrazine
 $c(\text{TCO}_4^-) = 0.415 \text{ mmol/L}$, $c(\text{HNO}_3) = 1.0 \text{ mol/L}$,
 $c(\text{N}_2\text{H}_4) = 0.2 \text{ mol/L}$

由体系中 $\text{Tc}(\text{IV})$ 浓度随时间的变化可知,此时体系中含有大量的低价锝—— $\text{Tc}(\text{IV})$ 。这表明,诱导期时间的长短与体系中 $\text{Tc}(\text{IV})$ 的含量有关,只有在 $\text{Tc}(\text{IV})$ 量积累到一定程度后,锝与胍的快速反应才能开始。本文的其它实验也进一步证明:在 $\text{Tc}(\text{IV})$ 浓度很低的情况下,体系中的胍可以长时间稳定。

在诱导期中, $\text{Tc}(\text{IV})$ 缓慢还原为 $\text{Tc}(\text{III})$ 。此过程分为两个阶段:第一阶段胍非常缓慢地将 $\text{Tc}(\text{IV})$ 还原为六价或五价,第二阶段 $\text{Tc}(\text{IV})$, $\text{Tc}(\text{V})$ 被快速还原为 $\text{Tc}(\text{III})$ 。一旦体系中存在少量 $\text{Tc}(\text{III})$,诱导阶段即开始,并且是 $\text{Tc}(\text{IV})$ 还原的主要反应。该阶段 $\text{Tc}(\text{IV})$ 与 $\text{Tc}(\text{III})$ 反应,生成五价和六价锝: $\text{Tc}(\text{IV}) + \text{Tc}(\text{III}) \longrightarrow \text{Tc}(\text{V}) + \text{Tc}(\text{VI})$,胍又将五价和六价锝快速还原为四价。因此,诱导阶段的主要反应是 $\text{Tc}(\text{IV})$ 催化胍还原 $\text{Tc}(\text{IV})$ 。

快速反应阶段的数据处理结果表明,该反应对 H^+ 表现为负一级反应,说明反应过程中会产生对该反应起抑制作用的氢离子;该反应阶段对胍为一级反应,对高锝酸根则是零级反应,所涉及的几个主要反应为:

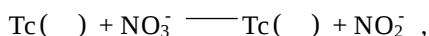


在快速反应阶段胍的消耗比诱导期阶段快得多,说明硝酸根将 $\text{Tc}(\text{IV})$ 氧化为五价和六价,胍又将五价和六价锝还原为四价是该阶段体系中的主要反应。总体结果,快速反应阶段的主要反应为 $\text{Tc}(\text{IV})$ 催化硝酸根氧化胍。

为考察体系中起催化作用的 $\text{Tc}(\text{IV})$ 究竟以那种方式存在,首先制备了配合形式的 $\text{Tc}(\text{IV})$ [15] (盐酸体系)。然后将其加入到含胍的硝酸溶液中 ($0.218 \text{ mol/L N}_2\text{H}_4$ - 1.52 mol/L HNO_3)。发现两周内溶液没有发生变化(类似条件下只加 $\text{Tc}(\text{IV})$ 时一天左右反应即可结束),胍基本上没有破坏。说明参与催化反应的是非配合状态、易氧化的 $\text{Tc}(\text{IV})$ 。考虑到本文其它实验中,发现溶液颜色呈黄色至棕色,在胍浓度、尤其是锝浓度高时溶液棕色加深,甚至出现黑褐色 TcO_2 的小颗粒,硝酸又为非配合酸性介质,因此认为体系中易氧化的 $\text{Tc}(\text{IV})$ 应为 TcO_2 , TcO^{2+} 两种形式。

从前面相关图可以看出,体系中的 $\text{Tc}(\text{IV})$ 浓度经过了先下降,停留一段时间后又上升的过程,即最终体系中的低价锝又氧化为 $\text{Tc}(\text{IV})$ 。反应

结束时锝主要以高锝酸根形式存在,体系中起氧化作用的仅有硝酸根,这说明是硝酸根将低价锝氧化为 $Tc(V)$:



这些反应与胼还原 $Tc(V)$ 、 $Tc(IV)$ 相竞争,只有在 HNO_3 与 $N_2H_5NO_3$ 浓度比值变得很大,即体系中胼的浓度降至很低或硝酸浓度很高时,氧化反应才起决定作用。

综上所述,硝酸介质中锝与胼的反应非常复杂,还需进一步开展这方面的工作,加深对它们之间相互反应的了解,以便将 $U(IV)$ 作还原剂、胼作支持还原剂时锝的影响降至最低。

3 结 论

通过测定胼浓度与 $Tc(V)$ 浓度随时间变化的方法,研究了硝酸介质中 $Tc(V)$ 与胼的反应,证实了文献[3]的报道,即该反应包括三个阶段:诱导期、快速反应阶段及反应的终止。诱导期的长短与锝浓度、硝酸浓度以及温度等有关,温度、锝浓度增加使诱导期缩短;增加酸度,诱导期也缩短,但酸度太高会使该反应终止,而胼浓度对诱导期时

间的长短影响不大。体系中起催化作用的是以 TcO_2 、 TcO^{2+} 两种形式存在的、易氧化的 $Tc(IV)$ 。 $Tc(IV)$ 的量积累到一定程度后进入快速反应阶段,该阶段反应的快慢不受 $Tc(IV)$ 浓度的影响,其动力学方程为:

$$-dc(N_2H_4)/dt = kc(N_2H_4) \cdot c^{-1}(H^+) .$$

反应的活化能为 91.8 kJ/mol。快速反应后进入结束反应阶段,此时体系中的低价锝又被氧化为七价。因此整个反应是在锝催化下硝酸破坏胼的反应。

参考文献:

- [1] 国际原子能机构. 2001 年年度报告(中文版) [R]: GC(46). 2002, 1, 1.
- [2] SCHON J. 在有机相为连续相的脉冲柱中铀/钚的分离[J]. 乏燃料管理及后处理, 1997, (10): 11, 3 ~ 11.
- [3] GARRAWAY J, WILSON P D. The Technetium Catalysed Oxidation of Hydrazine by Nitric Acid [J]. J Less-Common Met, 1984, 97: 191 ~ 203.
- [4] 张丕禄, 齐占顺, 朱志瑄. PUREX 流程中 $Tc(IV)$ 对 $U(IV)$ 反萃 $Pu(IV)$ 的影响[J]. 核化学与放射化学, 1999, 21(4): 219 ~ 227.
- [5] 贾永芬, 朱志瑄, 张丕禄. 四价锝的制备与性质[J]. 原子能科学技术, 1993, 33(3): 223 ~ 227.

STUDY OF THE REACTION BETWEEN TECHNETIUM AND HYDRAZINE IN NITRIC ACID MEDIUM

ZHU Zhi-xuan, JIA Yong-fen, WANG Fang-ding

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

Abstract: The reaction between technetium and hydrazine in nitric acid medium is studied by the titration of the concentration of hydrazine and pursuing the concentration of heptavalent technetium along with time. It is approved that the reaction between technetium and hydrazine includes a inducing period, a fast reaction stage and the termination of the reaction. The inducing period is relevant to the initial concentration of heptavalent technetium, temperature and acidity and no relationship between its length and the initial concentration of hydrazine. It is tetravalent technetium existing as TcO_2 and TcO^{2+} who catalyzes the oxidation of hydrazine. In fast reaction stage, the kinetics equation can be written as follows: $-dc(N_2H_4)/dt = kc(N_2H_4) \cdot c^{-1}(H^+)$, which is no relation with the concentration of heptavalent technetium. The activation energy of the stage is 91.8 kJ/mol. In the termination period some hydrazine remains in the system and the concentration of heptavalent technetium begins to rise.

Key words: technetium; hydrazine; nitric acid; kinetics