

文章编号: 0253-9950(2002)03-0134-04

特丁基肼还原 $\text{Np}(\text{IV})$ 的动力学研究

石伟群, 唐洪彬, 叶玉星, 胡景炘, 张先业

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要: 用分光光度法研究了硝酸体系中特丁基肼还原 $\text{Np}(\text{IV})$ 的动力学。考察了特丁基肼浓度、酸度、 NO_3^- 浓度、 UO_2^{2+} 浓度、 Fe^{3+} 浓度以及温度等对反应速率的影响。求出了反应动力学方程: $-dc(\text{Np}(\text{IV}))/dt = kc(\text{Np}(\text{IV}))c^{0.9}(\text{TBH})/c^{0.75}(\text{H}^+)$ 。25 °C 时的速率常数: $k = 5.44 (\text{mol/L})^{-0.15} \text{min}^{-1}$ 。反应的表现活化能: $E_a = 61.2 \text{ kJ/mol}$ 。在所研究的浓度范围内, NO_3^- , UO_2^{2+} , Fe^{3+} 对反应速率影响较小; 而升高温度能显著提高反应速率。

关键词: 特丁基肼; $\text{Np}(\text{IV})$; 还原; 动力学

中图分类号: O614.352 **文献标识码:** A

在乏燃料后处理工艺中, Np 由于其价态不易控制, 而在流程中的走向趋于分散^[1], 给 Np 的净化带来困难。在 PUREX 流程中控制 Np 的走向, 有效地从 U , Pu 中除去 Np , 一个重要的研究课题就是如何使用高效选择性还原剂, 将 $\text{Np}(\text{IV})$ 还原为难被 30% TBP/OK 萃取的 $\text{Np}(\text{III})$, 同时又能保持 U , Pu 价态不变, 从而实现 U , Pu 与 Np 的分离^[2,3]。目前报道的无盐还原剂主要有丁醛^[4,5]和有潜在应用前景的肼类衍生物^[6,7]。其中, 特丁基肼(Tert-butyl hydrazine, 简称 TBH) 不仅能有效还原 $\text{Np}(\text{IV})$ 至 $\text{Np}(\text{III})$, 而且对 $\text{Np}(\text{IV})$ 和 $\text{Pu}(\text{IV})$ 的还原速率差别很大, 被认为是有希望的选择性还原剂^[8]。因此, 研究特丁基肼与 $\text{Np}(\text{IV})$ 的氧化还原动力学就显得尤为必要。本文系统研究在 HNO_3 介质中特丁基肼与 $\text{Np}(\text{IV})$ 的氧化还原动力学及各种因素对 $\text{Np}(\text{IV})$ 还原速率的影响, 以期为实现 U , Pu 与 Np 的分离提供基本参数。

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

$^{237}\text{NpO}_2$, 兰州核燃料厂产品; 特丁基肼(TBH)

盐酸盐, 分析纯, 美国 Sigma-Aldrich 公司产品; $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaNO_3 , NaNO_2 , HNO_3 , 氨基磺酸, 还原铁粉, TTA, 均为分析纯, 北京试剂厂产品。

Lambda19 型 UV/VIR/NIR 分光光度计, 美国 Perkin Elmer 公司产品。

1.2 实验方法

^{237}Np 溶液的制备: 将粉末状 $^{237}\text{NpO}_2$ 溶于浓 HNO_3 中, 反复加热至完全溶解, 经 Fe^{2+} 还原后, 用 0.5 mol/L TTA-二甲苯萃取和 2606 阴离子交换树脂纯化。将纯化后的 Np 溶液蒸干, 用 1.0 mol/L HNO_3 溶解, 经能谱鉴定为纯 ^{237}Np 核素。用 EDTA 配合滴定法测定 Np 浓度, 储备待用。

用电解氧化法将 Np 氧化为 $\text{Np}(\text{IV})$ 备用。以 NaNO_3 调节离子强度。将 $\text{Np}(\text{III})$ 溶液和特丁基肼(TBH)的 HNO_3 溶液定量加入到分光光度计的恒温样品池中(光程 1 cm), 在 $\text{Np}(\text{IV})$ 的最大吸收波长 981 nm 处, 连续测量反应过程中 $\text{Np}(\text{IV})$ 的吸光度, 并由此求出反应速率。

1.3 实验原理

假设 TBH 与 $\text{Np}(\text{IV})$ 的反应动力学方程为:

收稿日期: 2002-04-18; 修订日期: 2002-04-29

作者简介: 石伟群(1976—), 男, 湖北黄梅人, 硕士, 核化学化工专业。

$$-dc(\text{Np}(\text{IV}))/dt = kc^p(\text{Np}(\text{IV})) \cdot c^m(\text{TBH})/c^n(\text{H}^+) \quad (1)$$

p, m, n 分别为 $\text{Np}(\text{IV}), \text{TBH}, \text{H}^+$ 的反应级数, k 为速率常数。若使 TBH 浓度, HNO_3 浓度远大于 $\text{Np}(\text{IV})$ 浓度, 则式(1)可变为:

$$-dc(\text{Np}(\text{IV}))/dt = k'c^p(\text{Np}(\text{IV})) \quad (2)$$

假设反应对于 $\text{Np}(\text{IV})$ 为一级反应, 即 $p=1$, 对式(2)积分得:

$$\ln [c(\text{Np}(\text{IV}))/c(\text{Np}(\text{IV}))_0] = -k't \quad (3)$$

而 $\text{Np}(\text{IV})$ 与 $\text{Np}(\text{IV})$ 在溶液中有如下关系:

$$c(\text{Np}(\text{IV}))_0 = c(\text{Np}(\text{IV})) + c(\text{Np}(\text{V}))$$

则,

$$c(\text{Np}(\text{IV}))_t = c(\text{Np}(\text{IV}))_0 - c(\text{Np}(\text{V}))_t$$

将以上关系代入式(3)得:

$$\ln [c(\text{Np}(\text{IV}))_t - c(\text{Np}(\text{V}))_t] = -k't + \ln c(\text{Np}(\text{IV}))_0 \quad (4)$$

以 $\ln [c(\text{Np}(\text{IV}))_t - c(\text{Np}(\text{V}))_t]$ 对 t 作图, 根据朗伯-比尔定律, 即 $\ln(A - A_t)$ 对时间 t 作图, 应该得到一条斜率为 $-k'$ 的直线。 k' 即为表观速率常数。

2 结果和讨论

2.1 特丁基胂浓度对还原 $\text{Np}(\text{IV})$ 的影响

使 TBH 浓度、 HNO_3 浓度远大于 $\text{Np}(\text{IV})$ 浓度, 反应体系中 $\text{Np}(\text{IV})$ 和 HNO_3 的起始浓度分别为 $0.904 \text{ mmol/L}, 0.788 \text{ mol/L}$, 测定不同特丁基胂浓度下 $\text{Np}(\text{IV})$ 吸光度随时间的变化。以 $\ln(A - A_t)$ 对时间 t 作图并示于图 1。从图 1 看出, $\ln(A - A_t) - t$ 为一组斜率不同的直线, 表明 TBH 还原 $\text{Np}(\text{IV})$ 的反应为一级反应, 由直线斜率即可求出不同 TBH 浓度下的一组反应表现速率常数 k' 。以 $\lg k'$ 对 $\lg [c(\text{TBH})]$ 作图并示于图 2。由图 2 看出, $\lg [c(\text{TBH})] - k'$ 呈直线关系, 斜率为 0.902 , 即该反应的反应级数 m 为 0.9 。

2.2 酸度对 $\text{Np}(\text{IV})$ 还原反应速率的影响

保持反应体系中 TBH 浓度不变, 改变硝酸浓度, 研究酸度对 $\text{Np}(\text{IV})$ 还原速率的影响。以不同酸度下的 $\ln(A - A_t)$ 对反应时间 t 作图并示于图 3。由图 3 可见, 随着硝酸浓度的提高, $\text{Np}(\text{IV})$ 还原速率减慢。以 $\lg k' - \lg [c(\text{H}^+)]$ 作图并示于图 4。由图 4 得出直线斜率为 -0.75 , 故该反应对于 H^+ 的反应级数 n 为 0.75 。

由图 1~4 可知, TBH 与 $\text{Np}(\text{IV})$ 氧化还原反

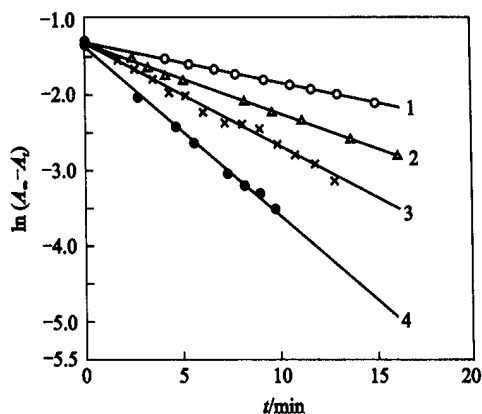


图 1 不同 TBH 浓度时 $\ln(A - A_t)$ 与反应时间 t 的关系

Fig. 1 Relations of $\ln(A - A_t)$ to reaction time t at various concentrations of TBH
 $c(\text{H}^+) = 0.788 \text{ mol/L}, I = 1.5 \text{ mol/kg},$
 $c(\text{Np}(\text{IV})) = 0.904 \text{ mmol/L}, t = 6.2 \text{ s};$
 $c(\text{TBH}): 1 \text{ --- } 0.0256 \text{ mol/L},$
 $2 \text{ --- } 0.0511 \text{ mol/L}, 3 \text{ --- } 0.0814 \text{ mol/L},$
 $4 \text{ --- } 0.1460 \text{ mol/L}$

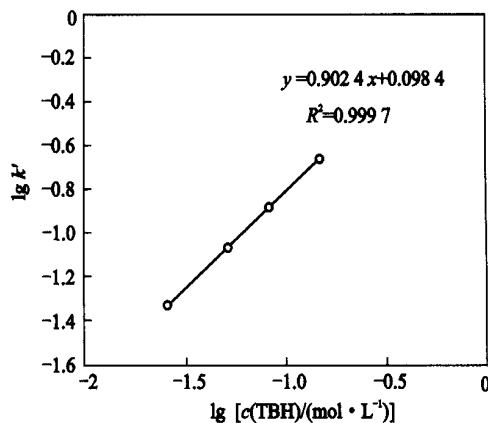


图 2 $\lg k'$ 与 $\lg c(\text{TBH})$ 的关系

Fig. 2 $\lg k'$ vs $\lg c(\text{TBH})$
 $c(\text{H}^+) = 0.788 \text{ mol/L}, I = 1.5 \text{ mol/kg},$
 $c(\text{Np}(\text{IV})) = 0.904 \text{ mmol/L}, t = 6.2 \text{ s}$

应的动力学方程为:

$$-dc(\text{Np}(\text{IV}))/dt = kc(\text{Np}(\text{IV})) \cdot c^{0.9}(\text{TBH})/c^{0.75}(\text{H}^+)$$

2.3 NO_3^- 浓度对 $\text{Np}(\text{IV})$ 还原速率的影响

保持硝酸和 TBH 浓度不变, 加入 NaNO_3 溶液改变体系中 NO_3^- 的浓度, 表观速率常数 k' 随 NO_3^- 浓度的变化结果列入表 1。由表 1 看出, 表观反应速率常数比较接近。表明 NO_3^- 的浓度在此范围内对反应速率无明显影响。

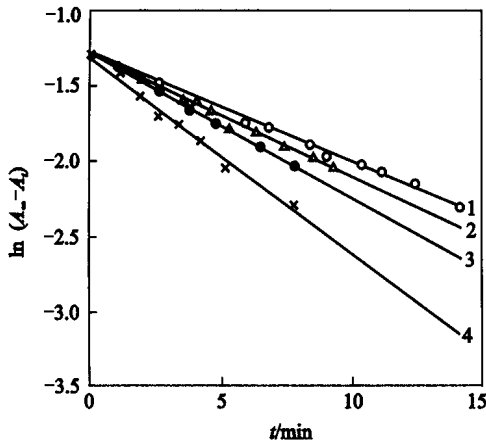


图 3 不同 H^+ 浓度时 $\ln(A_\infty - A_t)$ 与反应时间 t 的关系

Fig. 3 Relation of $\ln(A_\infty - A_t)$ to reaction time t at various concentrations of H^+
 $c(TBH) = 0.0511 \text{ mol/L}$, $I = 2.5 \text{ mol/kg}$,
 $c(Np(\text{II})) = 0.904 \text{ mmol/L}$, $t = 13$;
 $c(H^+)$: 1 — 2.25 mol/L, 2 — 1.90 mol/L,
 3 — 1.54 mol/L, 4 — 1.00 mol/L

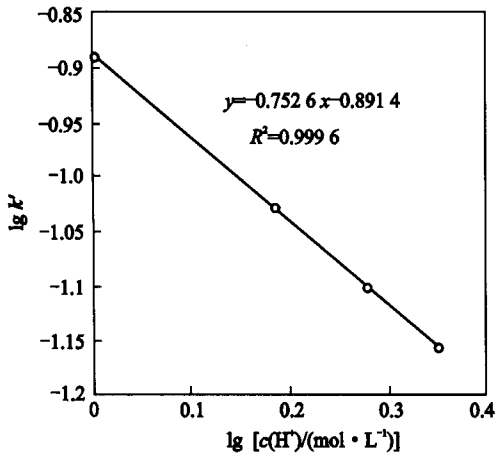


图 4 $\lg k'$ 与 $\lg c(H^+)$ 的关系

Fig. 4 $\lg k'$ vs $\lg c(H^+)$
 $c(TBH) = 0.0511 \text{ mol/L}$, $I = 2.5 \text{ mol/kg}$,
 $c(Np(\text{II})) = 0.904 \text{ mmol/L}$, $t = 13$

表 1 不同 NO_3^- 浓度下 $Np(\text{II})$ 还原反应的表现速率常数

Table 1 Apparent rate constants k' of the reduction of $Np(\text{II})$ by TBH at various concentrations of NO_3^-

$c(NO_3^-) / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	2.28	1.95	1.62	1.45	1.28
k' / min^{-1}	0.149	0.165	0.148	0.175	0.147

注(Notes): $c(TBH) = 0.0763 \text{ mol/L}$, $c(Np(\text{II})) = 0.844 \text{ mmol/L}$, $c(H^+) = 0.615 \text{ mol/L}$, $t = 7$

2.4 UO_2^{2+} 浓度对 $Np(\text{II})$ 还原速率的影响

乏燃料后处理中, U, Np 多伴随在一起, 实验测定了不同 UO_2^{2+} 浓度下 TBH 还原 $Np(\text{II})$ 的反应速率并将结果列入表 2。所得的 $\ln(A_\infty - A_t) - t$ 图为一组近似的平行直线。由表 2 可见, UO_2^{2+} 在质量浓度低于 100 g/L 时, 对 $Np(\text{II})$ 还原反应速率基本上没有影响。

表 2 不同 UO_2^{2+} 浓度下 $Np(\text{II})$ 还原反应的表现速率常数

Table 2 Apparent rate constants k' of the reduction of $Np(\text{II})$ by TBH at various concentrations of UO_2^{2+}

$(UO_2^{2+}) / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	100	50	25	8.33
k' / min^{-1}	0.059	0.062	0.060	0.056

注(Notes): $c(TBH) = 0.0547 \text{ mol/L}$, $c(Np(\text{II})) = 0.844 \text{ mmol/L}$, $c(H^+) = 1.61 \text{ mol/L}$, $t = 7.5$

2.5 Fe^{3+} 浓度对 $Np(\text{II})$ 还原速率的影响

在乏燃料后处理中, 由于设备的腐蚀, 不可避免有 Fe^{3+} 存在, 故研究了不同浓度 Fe^{3+} 存在的情况下, TBH 对 $Np(\text{II})$ 的还原情况。表 3 是不同浓度 Fe^{3+} 存在下, 表现速率常数的变化情况。结果表明, Fe^{3+} 浓度低于 7.14 mmol/L 时, 对反应速率的影响不大。

2.6 温度对还原速率的影响

在同样反应物浓度和介质条件下, 改变反应体系的温度, 研究温度对 TBH 与 $Np(\text{II})$ 反应

表 3 不同 Fe^{3+} 浓度下 $Np(\text{II})$ 还原反应的表现速率常数

Table 3 Apparent rate constants k' of the reduction of $Np(\text{II})$ by TBH at various concentrations of Fe^{3+}

$c(Fe^{3+}) / (\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	0	1.43	1.79	2.39	3.57	7.14
k' / min^{-1}	0.290	0.316	0.335	0.324	0.322	0.324

注(Notes): $c(TBH) = 0.102 \text{ mol/L}$, $c(Np(\text{II})) = 0.904 \text{ mmol/L}$, $c(H^+) = 0.788 \text{ mol/L}$, $t = 13$

速率的影响。不同温度下的表观速率常数列入表 4,由表 4 可见,升高温度,反应速率明显加快。根据阿伦尼乌斯公式,以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图,由其斜率计算得 TBH 与 Np() 反应的表观活化能 $E_a = 61.2 \text{ kJ/mol}$ 。25 时,反应的速率常数为 $5.44 (\text{mol/L})^{-0.15} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

表 4 不同温度下反应的表观速率常数

Table 4 Apparent rate constants k of the reduction of Np() by TBH at various temperatures

$t/$	6.1	13	18	23.4
k / min^{-1}	0.085	0.156	0.247	0.395

注(Notes): $c(\text{TBH}) = 0.102 \text{ mol/L}$, $c(\text{Np}()) = 0.904 \text{ mmol/L}$, $c(\text{H}^+) = 0.788 \text{ mol/L}$

3 结 论

(1) TBH 与 Np() 在 HNO_3 介质中的反应动力学方程式表示为:

$$-\frac{dc(\text{Np}())}{dt} = \frac{kc(\text{Np}())c^{0.9}(\text{TBH})}{c^{0.75}(\text{H}^+)}$$

25 时的速率常数 k 为 $5.44 (\text{mol/L})^{-0.15} \cdot \text{min}^{-1}$ 。反应的表观活化能 E_a 为 61.2 kJ/mol 。

(2) 在所研究的浓度范围内,改变 NO_3^- 、 UO_2^{2+} 、 Fe^{3+} 浓度对反应速率基本无影响。升高温度能显著提高反应速率。

参考文献:

[1] GUILLAUME B, MAULIN J P, MAURIC C H. Chemical Properties of Neptunium Applied to Neptunium Management in Extraction Cycle of Purex Pro-

cess[A]. Extraction '84, Symposium on Liquid-Liquid Extraction Science[C]. 1984, 31.

[2] TAYLOR R J, DENNIS I S, WALLWORK A L. Neptunium Control in an Advanced Purex Process [J]. Nuclear Energy, 1997, 36:39~49.

[3] DRAKE V A. Predicting the Behavior of Neptunium During Nuclear Fuel Reprocessing[J]. Nuclear Energy, 1987, 26(4):253.

[4] KOLARIK Z, SCHULER R. Separation of Neptunium From Uranium and Plutonium in Purex Process[A]. Extraction '84, Symposium Liquid-Liquid Extraction Science [C]. 1984.

[5] UCHIYAMA G, HOTO KO S, FUJINE S, et al. Np Separation Process in Reprocessing Using Butyraldehyde as a Np() Reductant[A]. 1990 Annual Meeting of the Atomic Energy Society of Japan [C]. 1990, L 21.

[6] KOLTUNOV V S, BARANOV S M. Organic Derivatives of Hydrazine and Hydroxylamine in Future Technology of Spent Fuel Reprocessing [A]. Global, International Conference on Evaluation of Emerging Nuclear Fuel Cycle Systems [C]. 1995, 577~579.

[7] KOLTUNOV V S, BARANOV S M. Kinetics and Mechanism of Np and Pu Reaction With Organic Derivatives of Hydrazine [J]. Inorg Chim Acta, 1987, 140:31~34.

[8] TAYLOR R J, MAY I, KOLTUNOV V S. Kinetic and Solvent Extraction Studies of the Selective Reduction of Np() by New Salt-Free Reduction Agents[J]. Radiochim Acta, 1998, 81:149~156.

KINETIC STUDY OF THE Np() REDUCTION BY TERT-BUTYL HYDRAZINE

SHI Wei-qun, TANG Hong-bin, YE Yu-xing, HU Jing-xin, ZHANG Xian-ye

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

Abstract: Kinetic study of Np() reduction by tert-butyl hydrazine in nitric acid media is performed by spectrophotometry. The effects such as concentration of TBH, H^+ , NO_3^- , UO_2^{2+} , Fe^{3+} and temperature are investigated. The results show that the reaction rate equation may be expressed as follows: $-dc(\text{Np}())/dt = kc(\text{Np}())c^{0.9}(\text{TBH})/c^{0.75}(\text{H}^+)$. The rate constant of the reaction at 25 equals to $5.44 (\text{mol/L})^{-0.15} \cdot \text{min}^{-1}$. The activation energy of the reaction equals to 61.2 kJ/mol . The influences of NO_3^- , UO_2^{2+} , Fe^{3+} on the reaction rate are negligible in the concentration range studied. The reaction rate increases apparently with rising temperature.

Key words: tert-butyl hydrazine; Np(); reduction; kinetic