

文章编号:0253-9950(2010)02-0076-08

电化学调价制备 2AF

I. 二甲基羟胺和甲基胂的电解氧化

张 虎, 叶国安, 李 丽, 邓惟勤, 李会蓉, 李高亮, 杨小梅

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要:为将电化学应用于先进后处理流程中的 1BP 调价制备 2AF, 采用循环伏安法研究了甲基胂和二甲基羟胺的电化学行为。使用无隔膜的电解池, 以钛基镀铂电极为阳极, 以钛电极为阴极, 在恒电流的条件下进行了电解实验。研究表明, 甲基胂在阳极被直接电解氧化; 甲基胂被完全破坏后, 二甲基羟胺在阴极发生间接的氧化反应。

关键词:电解; 二甲基羟胺; 甲基胂

中图分类号:TL241 **文献标志码:**A

Preparation 2AF Solution by Electrochemical Method

I. Electrooxidation of Methyl Hydrazine and *N, N*-Dimethylhydroxylamine

ZHANG Hu, YE Guo-an, LI Li, DENG Wei-qin, LI Hui-rong, LI Gao-liang, YANG Xiao-mei

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

Abstract: In order to electrooxidate 1BP to preparate 2AF solution in advanced PUREX process, electrochemical behaviors of methyl hydrazine (MMH) and *N, N*-dimethylhydroxylamine (DMHAN) were studied by cyclic voltammetry. In addition, electrolytic experiments were carried out with platinum as anode and titanium as cathode at constant current in electrolytic cell without membrane. In nitric acid medium, after MMH is oxidated at anode, DMHAN is indirectly oxidated by nitrous acid at cathode.

Key words: electrolysis; *N, N*-dimethylhydroxylamine; methyl hydrazine

在先进后处理流程中使用二甲基羟胺(DMHAN)和甲基胂(MMH)作为铀的还原剂和支持还原剂时, 为了达到 1B 中铀分离的要求, 通常要使二甲基羟胺和甲基胂保持过量, 这样在 1BP 中存在着剩余的还原剂。在对 1BP 料液调价制备 2AF 的过程中, 首先要将过量的二甲基羟胺和甲基胂完全破坏, 然后才能进行铀的价态转变。采用电化学方法进行料液调价, 无需加入任

何化学试剂, 是一种清洁环保的调价技术^[1-2]。本工作是电化学调价系列研究工作之一。

1 实验部分

1.1 仪器及装置

GC2014 气相色谱仪, 日本岛津公司; S-3100 二极管阵列分光光度计, 韩国 SCINCO 公司; LPS202 双路稳压稳流电源, 北京 TRADEX 公

收稿日期: 2008-11-24; 修订日期: 2009-06-10

作者简介: 张 虎(1975—), 男, 吉林九台人, 博士研究生, 核燃料循环与材料专业

司;CHI660C 电化学工作站,上海辰华仪器有限公司。钛基镀铂板电极为阳极、钛板电极为阴极,阴极和阳极电极面积均为 18 cm^2 ,阴极、阳极之间无隔膜,两极间距为 1 cm ,电解液体积为 40 mL 。

1.2 试剂

二甲基羟胺系实验室合成,气相色谱分析纯度大于 95% ;甲基胍为航天部一院 101 所产品,纯度大于 99% ; HNO_3 等其它试剂为北京化学试剂公司产品,分析纯。

1.3 实验方法

电解实验示意图示于图 1。将配置好的电解液 40 mL 加入电解池,接通电源,调节电流(电压)到设定值后开始电解,记录电解时间、槽电压及阴极和阳极的电极电位(相对于饱和甘汞电极),电解过程不搅拌。实验过程中取电解池中部的样品,分析二甲基羟胺和甲基胍浓度随电解时间的变化,分析亚硝酸浓度随电解时间的变化。气体收集装置^[3]示于图 2。分别收集阴、阳极气体,采用气相色谱分析气体组成。

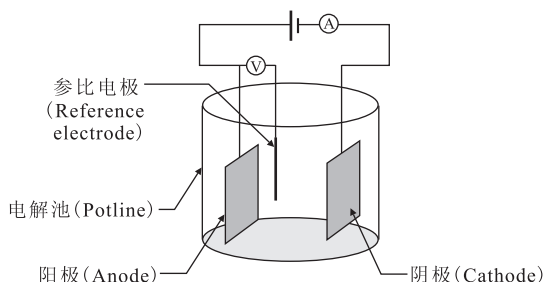


图 1 电解实验示意图

Fig. 1 Electrolysis experiment sketch

循环伏安实验在 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行,采用单室三电极体系,CHI102 铂电极($\phi=0.2\text{ cm}$)为工作电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,CHI115 铂丝电极为辅助电极。所用溶剂均为二次蒸馏水。电极使用前用 3000 # 金相砂纸打磨,再用 $20\sim 50\text{ nm}$ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 抛光,然后用二次蒸馏水清洗。实验前通高纯氮气除氧。

1.4 分析方法

采用气相色谱法分析二甲基羟胺浓度、电解气体产物和液体产物;甲基胍浓度的分析采用对二甲胺基苯甲醛显色分光光度法(470 nm);亚硝酸浓度的分析采用 α -萘胺显色分光光度法(510 nm)。

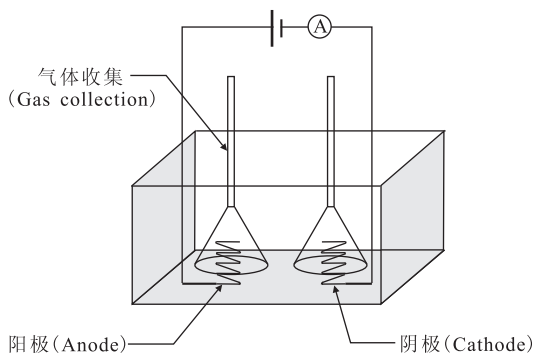


图 2 气体收集装置示意图

Fig. 2 Gas gather sketch

阳极为铂丝,阴极为钛丝(Anode:Pt, cathode:Ti)

2 结果与讨论

2.1 MMH 和 DMHAN 在铂电极上的循环伏安图

以铂电极为工作电极,分别对 $1.00 \times 10^{-2}\text{ mol/L}$ DMHAN + 0.10 mol/L HNO_3 溶液和 $1.00 \times 10^{-3}\text{ mol/L}$ MMH + 0.10 mol/L HNO_3 溶液进行循环伏安扫描测试,结果示于图 3。DMHAN 和 MMH 在铂电极上均产生一个不可逆氧化峰,随着扫描速度的增加,不可逆氧化峰电位发生正移,峰电流呈现增加趋势。MMH 和 DMHAN 在铂电极上的反应为不可逆氧化反应。

2.2 MMH 的电解

2.2.1 电流密度 J 对 MMH 电解破坏的影响

在 1.50 mol/L HNO_3 的电解液中,恒电流电解,考察不同电流密度下 MMH 浓度与电解时间的关系(图 4)。由图 4 看出,随着电流密度的增加,电解速率加快。当电流密度为 15.0 mA/cm^2 时, 90 min 可以将 MMH 破坏完全,电解液中 MMH 的浓度低于检测限。表 1 为电位与电流密度的关系。从表 1 可以看出,随着电解时间的增加,阳极电位 V_{an} 和阴极电位 V_{ca} (相对于饱和甘汞电极电位)均向正电位方向变化,阳极电位变化得相对更快,槽电压 V 逐渐升高。在电解开始的时候,由于 MMH 的浓度较高,扩散速率较快,此时极化电位较低,相应的槽电压也较低;随着 MMH 的电解,浓度降低,扩散到电解表面发生反应的 MMH 的量减少,为了维持恒电流,极化电位升高,在 5.0 mA/cm^2 时,电解 40 min 以后,槽电压从初始的 1.4 V 升高到 2.4 V 。

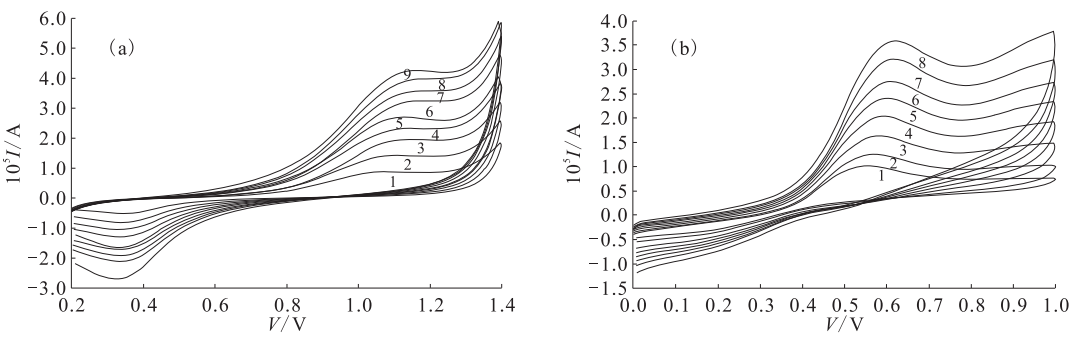


图 3 DMHAN(a)和 MMH(b)在铂电极上的伏安图

Fig. 3 Cyclic voltammograms of DMHAN(a) and MMH(b) in nitric acid media at Pt electrode

$c_0(\text{HNO}_3)=0.10\text{ mol/L}$, 初始扫描, 阳极扫描 (Initial scan direction: anodic), $\theta=20\text{ }^\circ\text{C}$

(a): $c_0(\text{DMHAN})=1.00\times10^{-2}\text{ mol/L}$; $v, \text{V/s}$: 1—0.01, 2—0.02, 3—0.03, 4—0.04, 5—0.05, 6—0.06, 7—0.07, 8—0.08, 9—0.09

(b): $c_0(\text{MMH})=1.00\text{ mmol/L}$; $v, \text{V/s}$: 1—0.05, 2—0.10, 3—0.20, 4—0.30, 5—0.40, 6—0.50, 7—0.60, 8—0.80

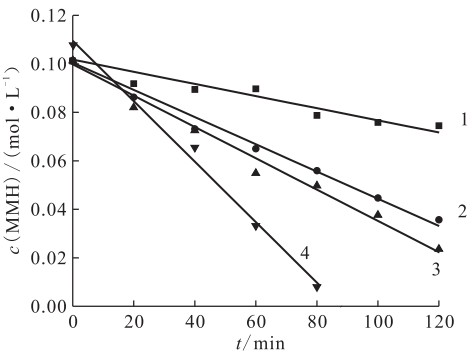


图 4 不同电流密度 J 下

MMH 浓度与电解时间的关系

Fig. 4 Plots of MMH concentration vs electrolysis time

$c_0(\text{HNO}_3)=1.50\text{ mol/L}$; 1, 2, 3— $c_0(\text{MMH})=0.100\text{ mol/L}$; 4— $c_0(\text{MMH})=0.105\text{ mol/L}$

$J, \text{mA/cm}^2$: 1—2.8, 2—5.0, 3—7.8, 4—15.0

2.2.2 HNO_3 初始浓度对 MMH 电解的影响
电解液中 MMH 浓度为 0.107 mol/L , 电流密度为 5.0 mA/cm^2 , 恒电流电解, 改变 HNO_3 初始浓

度, 考察 HNO_3 初始浓度对 MMH 电解的影响, 结果列于表 2。在恒电流电解条件下, 随着 HNO_3 初始浓度的变化, MMH 的电解速率没有明显变化, 表明 HNO_3 初始浓度对 MMH 的电解速率没有影响, HNO_3 在电解过程中只起到电解质的作用。

2.3 DMHAN 的电解

2.3.1 电流密度对 DMHAN 电解破坏的影响
在含 0.10 mol/L DMHAN 、 1.50 mol/L HNO_3 的电解液中, 恒电流电解, 考察不同电流密度下 DMHAN 浓度与电解时间的关系 (图 5)。在同样的电解条件下, DMHAN 电解的速率要快于 MMH。在电流密度为 15.0 mA/cm^2 时, MMH 需要 90 min 电解完全, 而 DMHAN 在 40 min 就可电解完全。在恒电流电解时, DMHAN 浓度与电解时间成线性关系, 直线斜率为电解速率常数。电流密度增大, 电解速率相应加快。 HNO_3 初始浓度为 1.50 mol/L 时不同电流密度下的电解速率常数 k 值列于表 3。

表 1 电位与电流密度的关系

Table 1 Electrode potential vs current density

t/min	$J/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	V_{an}/V	V_{ca}/V	V/V	t/min	$J/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	V_{an}/V	V_{ca}/V	V/V
0	5.0	0.83	-0.56	1.4	0	15.0	0.92	-0.63	1.6
20		0.99	-0.55	1.6	20		1.99	-0.57	2.7
40		1.86	-0.51	2.4	40		1.99	-0.55	2.6
60		1.87	-0.50	2.4	60		2.03	-0.55	2.6
80		1.88	-0.49	2.4	80		2.03	-0.56	2.7
100		1.88	-0.49	2.4	100		2.06	-0.55	2.7
120		1.89	-0.49	2.5	120		2.08	-0.56	2.7

注 (Note): $c_0(\text{HNO}_3)=1.50\text{ mol/L}$; $c_0(\text{MMH})=0.100\text{ mol/L}$

表 2 不同 HNO₃ 初始浓度对 MMH 电解速率的影响
Table 2 Effection of initial nitric concentration on electrolysis MMH

<i>t</i> /min	<i>c</i> (MMH)/(mol·L ⁻¹)				
	0.50 mol/L	1.00 mol/L	1.50 mol/L	2.50 mol/L	3.50 mol/L
0	0.107	0.107	0.107	0.107	0.107
20	0.085	0.081	0.086	0.079	0.086
40	0.073	0.073	0.073	0.073	0.077
60	0.065	0.065	0.065	0.062	0.068
80	0.059	0.055	0.056	0.053	0.065
100	0.050	0.051	0.045	0.043	0.049
120	0.041	0.036	0.036	0.033	0.037

注(Note): *J* = 5.0 mA/cm²; *c*₀(MMH) = 0.107 mol/L

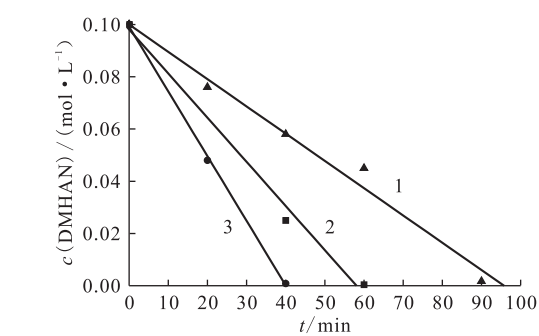


图 5 DMHAN 浓度与电解时间的关系
Fig. 5 Plots of DMHAN concentration
vs electrolysis time
*c*₀(HNO₃) = 1.50 mol/L; *c*₀(DMHAN) = 0.10 mol/L
J, mA/cm²: 1——2.8, 2——10.0, 3——15.0

2.3.2 HNO₃ 初始浓度对 DMHAN 电解的影响
配制 *c*(DMHAN) = 0.10 mol/L 的 HNO₃ 溶液, 电流密度为 5.0 mA/cm², 恒电流电解下, 考察 HNO₃ 初始浓度的改变对 DMHAN 电解的影

表 4 HNO₃ 初始浓度对 DMHAN 电解的影响
Table 4 Effection of initial nitric concentration on electrolysis DMHAN

<i>t</i> /min	<i>c</i> (DMHAN)/(mol·L ⁻¹)				
	0.50 mol/L	1.00 mol/L	1.50 mol/L	2.00 mol/L	2.50 mol/L
0	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
20	0.085	0.091		-	-
40	0.075	0.086	0.063		
60	0.060	0.078	0.008 2		
80	0.055	0.066	0.002		

注(Note): *c*₀(DMHAN) = 0.10 mol/L, *J* = 5.0 mA/cm²

表 3 DMHAN 电解速率常数 *k*
Table 3 Rate constant of electrolysis DMHAN

<i>J</i> /(mA·cm ⁻²)	10 ⁻³ <i>k</i> /(mol·L ⁻¹ ·min ⁻¹)
2.8	1.04
10.0	1.67
15.0	2.48

注(Note): *c*₀(HNO₃) = 1.50 mol/L; *c*₀(DMHAN) = 0.10 mol/L

响(表 4)。实验结果表明, HNO₃ 初始浓度对 DMHAN 的电解有着显著的影响。随着 HNO₃ 初始浓度的增大, 电解速率明显提高。在实验中, 当 HNO₃ 初始浓度大于 2.00 mol/L 时, 在 20 min 时通过气相色谱无法检测到 DMHAN 的存在。为了弄清楚在 HNO₃ 初始浓度大于 2.00 mol/L 时 DMHAN 被迅速破坏的原因, 在重复实验中缩短取样时间间隔, 实验结果表明, 在电解开始的几分钟之内, DMHAN 的浓度缓慢降低, 但是随后 DMHAN 的浓度迅速降低。

HNO_3 初始浓度分别为 0.50 mol/L 和 2.50 mol/L 时 DMHAN 电解过程中阴、阳极的电极电位数据列于表 5。从表 5 看出,在 HNO_3 初始浓度为 0.50 mol/L 时,阳极电位缓慢下降而不是上升,从最初的 2.06 V 降低到 2.00 V,同时阴极电位向正电位方向缓慢上升,总的槽电压则表现为恒定值 2.8 V,在 80 min 的电解时间内溶液颜色无明显变化。在 HNO_3 初始浓度为 2.50 mol/

L 时,电极电位经过开始阶段的稳定期后迅速下降,阳极电位从 1.95 V 下降到 1.24 V,槽电压也从 2.6 V 下降到 1.7 V,之后又缓慢上升。电解 10 min 时溶液颜色逐渐变为棕黄色,同时阴极产生大量气体,遇空气变为棕黄色,这是 NO 气体的特征反应,此时槽电压变为 1.7 V。实验表明 HNO_3 的存在加快了 DMHAN 的破坏,反应机理将在随后进行讨论。

表 5 不同 HNO_3 初始浓度下 DMHAN 电解时的电极电位
Table 5 Electrode potential of electrolysis DMHAN at different initial nitric concentrations

t/min	I/mA	V_{an}/V		V_{ca}/V		V/V	
		0.50 mol/L	2.50 mol/L	0.50 mol/L	2.50 mol/L	0.50 mol/L	2.50 mol/L
0	90	2.06	1.95	-0.63	-0.54	2.8	2.6
20	90	2.03	1.24	-0.64	-0.34	2.8	1.7
40	90	2.02	1.39	-0.63	-0.37	2.8	1.9
60	90	2.02	1.46	-0.59	-0.38	2.8	1.9
80	90	2.00	1.55	-0.59	-0.38	2.7	1.9

注(Notes): $c_0(\text{DMHAN})=0.10\text{ mol/L}$

2.4 DMHAN 和 MMH 同时存在时的电解过程

在 1BP 中 DMHAN 和 MMH 是同时存在的,1BP 中 DMHAN 浓度约为 0.093 mol/L、MMH 浓度约为 0.15 mol/L, HNO_3 初始浓度约为 1.50 mol/L。电流密度对 DMHAN 和 MMH 同时存在时的电解示于图 6。在 MMH 未电解之前,DMHAN 浓度几乎保持不变,当 MMH 电解破坏后,DMHAN 在极短的时间内迅速反应完全。之前对 DMHAN 和 MMH 电化动力学研究中,测得 DMHAN 的平衡电位为 0.47 V (vs. SCE), MMH 的平衡电位为 0.31 V (vs. SCE)。由于 MMH 的电位较低,在铂电极上首先被电解氧化。当 MMH 被完全电解破坏后,在阴极表面产生大量无色气体,遇空气变为棕黄色,同时槽电压降低。这表明当电解液中有 MMH 存在时,DMHAN 在阳极上发生缓慢的直接电解氧化反应。当 MMH 被电解氧化后,DMHAN 的反应主要是发生在阴极表面的间接氧化反应。

实验表明,当有 DMHAN 存在时可以加快 MMH 的电解。当电流密度增大时,MMH 的电解速率加快,电解速率与电流密度呈近似线性关系。当有 DMHAN 存在时, HNO_3 浓度增加会加快 MMH 的电解速率,说明电解反应中存在着

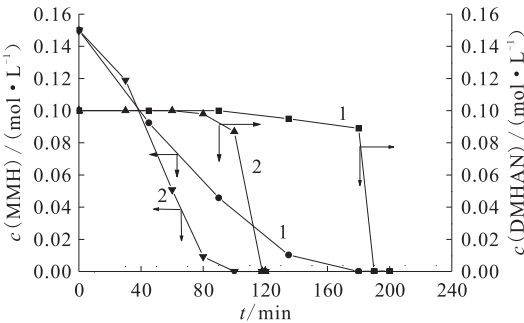


图 6 DMHAN 和 MMH 浓度与电解时间的关系

Fig. 6 Plots of DMHAN and MMH concentration vs. electrolysis time

$c_0(\text{HNO}_3)=2.50\text{ mol/L}$, $c_0(\text{DMHAN})=0.10\text{ mol/L}$,
 $c_0(\text{MMH})=0.15\text{ mol/L}$
 $J, \text{mA}/\text{cm}^2$: 1——10, 2——20

MMH 与电解产物之间的化学反应,从而加速了 MMH 的反应。

2.5 电解过程中 HNO_2 浓度的变化

图 7(a)为 0.10 mol/L DMHAN 的 HNO_3 溶液电解过程中 HNO_2 浓度随时间的变化。 HNO_3 初始浓度对 HNO_2 的产生有着明显的影响, HNO_3 初始浓度为 1.50 mol/L 时,电解 30 min 内并未产生 HNO_2 ,之后迅速出现 HNO_2 浓度的峰

值,随后 HNO_2 浓度逐渐保持在大约 10^{-2} mol/L。而当 HNO_3 初始浓度为 2.50 mol/L 时, HNO_2 峰值出现的时间明显提前,在电解开始几分钟之内 HNO_2 浓度就已经达到 10^{-2} mol/L。

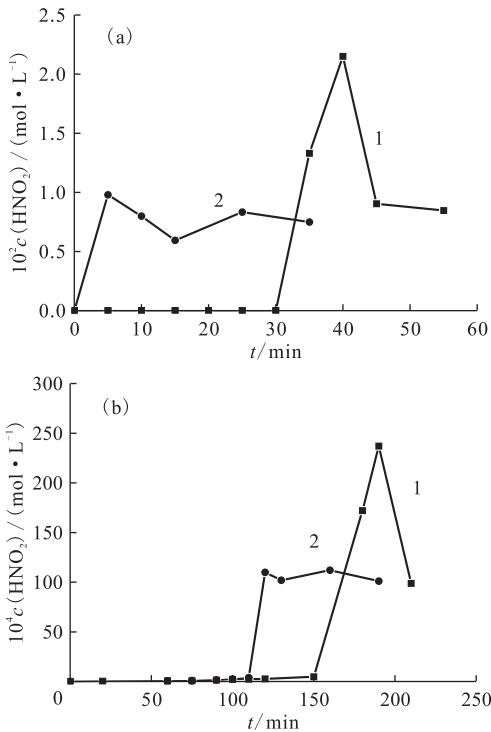


图 7 HNO_2 浓度随电解时间的变化

Fig. 7 Plots of HNO_2 concentration vs electrolysis time
 $c_0(\text{DMHAN}) = 0.10 \text{ mol/L}$, $J = 20 \text{ mA/cm}^2$
 $c_0(\text{HNO}_3)$, mol/L: 1—1.50, 2—2.50
 $c_0(\text{MMH})$, mol/L: (a)—0, (b)—0.15

图 7(b)为 MMH 和 DMHAN 同时存在时, HNO_3 初始浓度分别为 1.50 和 2.50 mol/L 时, 电解过程中 HNO_2 浓度随时间的变化。由于有 MMH 的存在, 在 MMH 未电解完全之前, HNO_2 不会大量产生, 当 MMH 电解破坏完全之后, 很快出现了 HNO_2 的浓度峰。

虽然标准电极电位 $E^\ominus(\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2) = +0.94 \text{ V}$, 但是 HNO_3 在阴极电解还原生成 HNO_2 的反应存在较长的诱导期, 只有在 HNO_3 浓度大于 3.0 mol/L 时反应较明显^[4]。显然, 在实验条件下, 电解过程中产生的大量 HNO_2 与 DMHAN 的存在有关。

2.6 DMHAN 和 MMH 电解产物

2.6.1 DMHAN 电解产物及组成 图 8 为 DMHAN 电解气体体积与时间的关系。标为 1、2

的体系中 DMHAN 初始浓度为 0.10 mol/L, HNO_3 初始浓度为 1.50 mol/L; 标为 3 的体系为纯的 1.50 mol/L HNO_3 水溶液, 不含 DMHAN。从图 8 可见, DMHAN 存在时, 阳极气体产生的量很少, 在 0.10 A 的电流下电解 1 h, 阳极产生气体体积仅为 3.5 mL。而在阴极, 电解开始阶段气体的产量较为缓慢, 之后阴极发生剧烈的反应, 放出大量气体直到阴极反应结束。阴极产生的无色气体, 遇空气变为棕黄色。停止电解后, 用气相色谱分析电解液中的液相产物, 发现电解液中有甲醇存在, 同时有少量乙醇存在。而采用 1.50 mol/L HNO_3 溶液进行电解时, 阳极气体的产量明显增大, 电解 90 min 内阴极无明显的气体产生。将电解质换为 0.75 mol/L 硫酸溶液, DMHAN 仍然为 0.1 mol/L, 重复上述实验, 阴极产生大量无色气体, 遇空气无颜色变化, 在电解过程中电解液的颜色无变化。上述实验表明, DMHAN 的 HNO_3 溶液电解时, 阴极放出大量气体, 是由于 HNO_3 和 DMHAN 共同参与了化学反应。采用气相色谱分析 DMHAN 的 HNO_3 溶液电解时, 阴极产生气体的组成, 其中 N_2O 的体积百分数超过 50%, NO 约为 5%, 其余组成包括少量 H_2 (小于 1.5%)、 O_2 (小于 0.1%) 和 N_2 (13%) 等, 尽管还不能给出所有组分和它们的相对百分含量, 但是已有的结果依然有助于推测电解反应的机理。

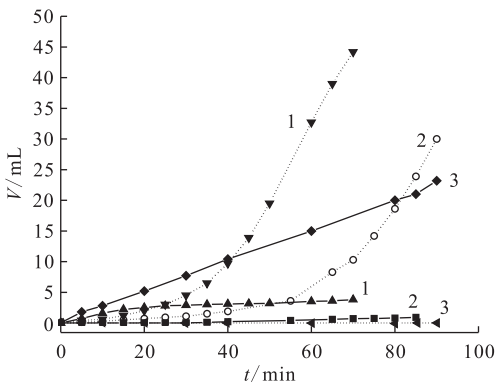


图 8 DMHAN 电解气体体积与时间的关系

Fig. 8 Plots of gaseous volume of electrolysing DMHAN vs electrolysis time
1, 2: $c_0(\text{DMHAN}) = 0.10 \text{ mol/L}$, $c_0(\text{HNO}_3) = 1.50 \text{ mol/L}$;
3: $c_0(\text{HNO}_3) = 1.50 \text{ mol/L}$, $c_0(\text{DMHAN}) = 0 \text{ mol/L}$
 I , A: 1—0.10, 2—0.05, 3—0.10
实线阳极, 点线阴极 (Real line: anode; broken line: cathode)

2.6.2 MMH 电解气体及组成 在 0.1 mol/L MMH、1.50 mol/L HNO₃ 溶液中, 电解电流为 0.10 A 的条件下进行电解实验, 分别测量阴阳极产生气体体积, 结果示于图 9。从阴极和阳极产生气体的体积可以看出, 阳极产生气体明显多于阴极, MMH 的电解主要发生在阳极, 是阳极的电解氧化反应。分别收集阴极和阳极气体, 采用气相色谱分析气体的组成。分析结果列于表 6。表 6 结果说明, 在阳极 MMH 的电解氧化产生 N₂。在阴极, 由于超电势较高, 发生了不同程度的 HNO₃ 电解还原反应, 生成不同价态的氮氧化物和氮气, 同时伴随有少量水的电解。对 DMHAN 和 MMH 在阴极和阳极电解气体的研究表明, DMHAN 的电化学反应主要发生在阴极, 而 MMH 主要发生阳极的电解氧化反应^[5]。

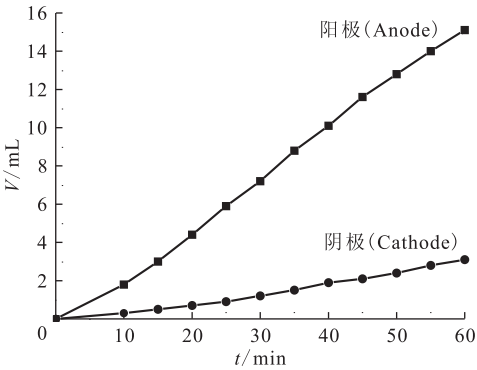


图 9 MMH 电解气体体积与时间的关系

Fig. 9 Plots of gaseous volume of electrolyzing MMH vs electrolysis time

$c_0(\text{MMH})=0.1\text{ mol/L}, c_0(\text{HNO}_3)=1.50\text{ mol/L}, I=0.10\text{ A}$

表 6 MMH 电解气体组成及体积分数

Table 6 Gaseous components and volume percentages of electrolysis MMH

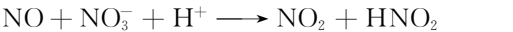
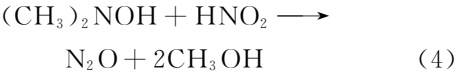
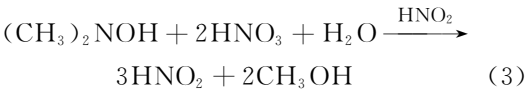
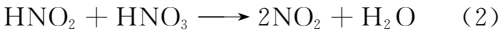
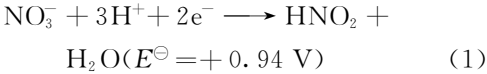
气体 (Gases)	$\phi/\%$	
	阴极 (Cathode)	阳极 (Anode)
H ₂	<1.5	<1.5
O ₂	0.6	8
N ₂	35	83
N ₂ O	2.6	15
NO ₂	31	<1.0

2.7 DMHAN、MMH 电解反应机理

通过以上的研究表明, DMHAN、MMH、HNO₃ 在电解过程中发生了复杂的化学反应。循

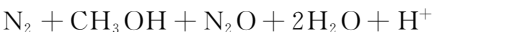
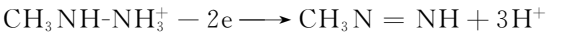
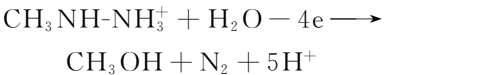
环伏安图(图 3)表明 DMHAN 和 MMH 在铂电极上的反应为不可逆氧化反应, 在阴极不发生直接电化学还原反应。MMH 被电解氧化破坏后, DMHAN 在阴极发生间接氧化反应, HNO₃ 参与了电解反应。可能的反应机理如下所述。

(1) 阴极区反应



其中反应式(1)为 HNO₃ 的电解还原, 通常在 HNO₃ 浓度大于 3 mol/L 时反应才会较明显。由于式(3)中 DMHAN 可以与 HNO₃ 反应产生 HNO₂, 在 HNO₂ 的催化作用下, 使得式(1)中 HNO₃ 在较低浓度时也能够发生电解还原。HNO₂ 能够自催化还原 HNO₃, HNO₂ 的积累可以加速反应式(2)的进行^[6]; 反应式(4)为 DMHAN 与 HNO₂ 的反应, 该反应存在诱导期, 当 HNO₂ 积累到一定浓度后 DMHAN 可迅速被 HNO₂ 氧化。

(2) 阳极区的反应^[5]



DMHAN 和 MMH 同时存在下 HNO₃ 体系中的电解过程推测如下: 由于 DMHAN 氧化电位较 MMH 高, 溶液中有 MMH 存在时, 首先进行的是阳极上 MMH 的电解氧化, 此时阴极发生的反应较为复杂, 包括 HNO₃ 的电解还原、氢离子电解还原生成氢气等。当 MMH 未电解完全时溶液中不存在 HNO₃。当 MMH 被电解氧化后, DMHAN 与 HNO₃ 反应产生 HNO₂, 在 HNO₂ 的自催化作用下, HNO₃ 在阴极发生电解还原反应生成 HNO₂。同时 HNO₂ 又可以自催化式(2)和

式(3)的反应。随着阴极区生成的 HNO_2 浓度不断增大,经过短暂的诱导期后,DMHAN 快速与 HNO_2 反应产生 N_2O 。 HNO_2 又可以经过分解、氧化等步骤生成氮氧化物。生成的甲醇可被进一步电解氧化为甲酸。

3 电流效率及工业应用分析

仅对体系中的 MMH 进行电流效率(η)计算(表 7),MMH 电解的电流效率均大于 100%,表明 MMH 在电解过程除了发生阳极的直接氧化,还与阴极区产生的 HNO_2 发生了化学反应,加速了 MMH 的氧化,造成 MMH 电解的 $\eta>100\%$,这与电解反应机理的推测相符。

表 7 MMH 电解的电流效率

Table 7 Current efficiency of electrolysis MMH

No.	溶液(Solutions)	$J/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	$\eta/\%$
1	1.50 mol/L HNO_3 - 0.100 mol/L MMH	5.0	153
2	1.50 mol/L HNO_3 - 0.107 mol/L MMH	15.0	119
3	2.50 mol/L HNO_3 -0.10 mol/L DMHAN-0.05 mol/L MMH	5.0	137
4	2.50 mol/L HNO_3 -0.10 mol/L DMHAN-0.05 mol/L MMH	20.0	120

对电解气体产物的分析表明,气体中氢气的体积分数小于 1.5%。由于氢气的爆炸极限为 4%~74.2%(体积分数),故电解产生的气体是安全的。当 MMH 被电解氧化后,DMHAN 在阴极的间接氧化反应,会在短时间内释放出大量气体,

形成气峰,由图 9 还可计算出气峰的产生量约为 0.7~1.2 L/(A·h)。

4 结 论

DMHAN 和 MMH 在铂电极上的反应为不可逆氧化反应。DMHAN 和 MMH 同时存在时,阳极主要发生 MMH 的直接电解氧化反应。MMH 被完全破坏后,DMHAN 在阴极发生间接的氧化反应, HNO_3 初始浓度升高有利于提高电解速率。电解产生的气体(0.7~1.2 L/(A·h))中,氢气的体积分数小于 1.5%,由于氢气的爆炸极限为 4%~74.2%(体积分数),故电解产生的气体是安全的。

参考文献:

[1] Baumgartner F, Schmieder H. Use of Electrochemical Process in Aqueous Reprocessing of Fuels[J]. Radiochimica Acta, 1978, 25: 191-210.

[2] Schmieder H, Galla U. Eelectrochemical Processes for Nuclear Fuel Reprocessing[J]. J Appl Electrochem, 2000, 30: 210-207.

[3] 李兆义,何建玉,蒋栋梁,等. 普雷克斯过程电解还原分离铀钚时产生气体的研究[J]. 原子能科学技术,1982,16(3):288-291.

[4] 叶国安,何建玉. 硝酸在惰性电极上还原机理的研究[J]. 核化学与放射化学,1998,20(4):193-201.

[5] King D M, Bard A J. The Electrochemistry of the Methylhydrazines [J]. J Am Chem Soc, 1965, 87: 3.

[6] Katz J J, Seaborg G T, Morss L R. The Chemistry of the Actinide Elements[M]. London/New York: Chapman and Hall, 1986: 1 142.