

硝酸体系中 Pt 催化肼的分解

王 妍, 肖松涛*, 李辉波, 欧阳应根

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要:研究了肼的初始浓度、硝酸浓度、催化剂的量(S/V)、温度、 β 放射性对 Pt 催化肼分解反应速率的影响, 获得了其动力学方程。结果表明:增大肼的初始浓度、温度、催化剂的量和降低硝酸浓度, 肼的分解速率加快; β 放射性对 Pt 催化体系中肼的分解速率有显著的提高作用, 其分解表观速率常数比单独 Pt 催化提高了 19.3 倍, 比单独 β 辐解提高了 1.35 倍, β 放射性辐照位置不同肼的分解速率也不同。Pt 催化硝酸体系中肼分解的动力学速率方程为: $-dc(N_2H_5^+)/dt = kc(N_2H_5^+)c^{-0.39}(HNO_3)$, 296 K 时, 速率常数 $k = (5.90 \pm 0.35) \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{min})$, 活化能 $E_a = (333.3 \pm 2.9) \text{ J/mol}$ 。

关键词:肼; Pt 催化; 动力学; β 放射性

中图分类号: O643.12 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2020)02-0065-07

doi: 10.7538/hhx.2020.42.02.0065

Decomposition of Hydrazine Catalyzed by Pt in Nitric Acid System

WANG Yan, XIAO Song-tao*, LI Hui-bo, OUYANG Ying-gen

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

Abstract: The effects of the initial concentration of hydrazine, the concentration of nitric acid, the amount of catalyst (S/V), the temperature and the β irradiation on the decomposition rate of hydrazine catalyzed by Pt were studied. The results show that the decomposition rate of hydrazine increases with the increase of initial concentration of hydrazine, the temperature, the amount of Pt catalyst and the decrease of the concentration of nitric acid; the decomposition rate of hydrazine under Pt catalyst is significantly increased with the introduction of β irradiation. The apparent rate constant of N_2H_4 decomposition is 19.3 times higher than that of Pt alone, 1.35 times higher than that of β alone, and the decomposition rate depends on the irradiation position of β . The kinetic rate equation of hydrazine decomposition in Pt-catalyzed nitric acid system is described as follows: $-dc(N_2H_5^+)/dt = kc(N_2H_5^+)c^{-0.39}(HNO_3)$, and at the temperature of 296 K, the rate constant(k) is $(5.90 \pm 0.35) \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{min})$, and the activation energy(E_a) is $(333.3 \pm 2.9) \text{ J/mol}$.

Key words: hydrazine; Pt catalysis; kinetics; β irradiation

收稿日期: 2019-01-02; 修订日期: 2019-03-17

作者简介: 王 妍(1992—), 女, 河北石家庄人, 硕士, 核燃料循环专业, E-mail: wangyan9310@163.com

* 通信联系人: 肖松涛(1975—), 男, 北京人, 正高级工程师, 从事核燃料后处理研究, E-mail: xiao200112@163.com

胂,作为铀钚还原分离系统的支持还原剂^[1-2],在后处理过程中已经得到了广泛应用。在后处理流程中,为了抑制 1B、2B 萃取器中亚硝酸的破坏作用,需向体系中加入支持还原剂,它不仅能保护还原剂,还能防止还原产物 Pu(Ⅲ)不再被氧化。在进入钚纯化之前,必须将 1BP 中残留的支持还原剂胂破坏,然后再选用适合的氧化剂将 Pu(Ⅲ)氧化为 Pu(Ⅳ)。

Pt 具有良好的催化性能,可用 Pt 催化法分解胂^[3-4]。与传统的亚硝酸钠或亚硝气氧化法破坏胂相比,Pt 催化法分解胂具有不引入其它离子、废液或废气处理量小等优点,是值得在后处理工艺中研究的方法。

从 20 世纪 90 年代末开始,国内外的学者先后发表了许多关于 Pt 催化氧化胂的文献。例如,Ananiev 等^[4-6]分别考察了硝酸、非硝酸以及弱碱体系下 Pt/SiO₂ 催化分解胂的动力学并推测了其反应机理;常利等^[7]研究了在硝酸介质中温度、酸度等条件对 Pt 催化胂分解的影响。

然而,后处理过程的最大特点是处理的对象是经过解体的强放射性物料,具有极强的放射性(如 α 、 β 、 γ 、中子等)。在实际反应体系中,用 Pt 催化法破坏后处理料液中的胂时,就不得不考虑放射性对催化过程的影响,而这些影响可能会抑制或促进催化体系的效率。已有的研究表明^[8], β 放射性对催化氧化还原反应具有提高作用,可以提高合金在氧化还原反应中的催化作用。不仅如此,在后处理过程中,裂片产物合金颗粒中的 β 放射性同位素(⁹⁹Tc、¹⁰⁷Pd 及 ¹⁹⁶Ru),也能够提高裂片元素的催化作用^[9]。

本工作结合后处理流程的实际需要,拟通过实验探究硝酸体系中胂的初始浓度、温度、硝酸浓度、催化剂的用量(S/V)等对 Pt 催化分解胂的影响。实验采用电子加速器产生的电子束模拟 β 放射性,初步探究 β 放射性对硝酸体系中 Pt 催化分解胂行为的影响,从而为后处理过程中胂分解的工艺提供一定的基础数据。

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

硝酸、水合胂、甲烷磺酸等试剂,均为分析纯,北京化学试剂公司。催化剂:Ti 基 Pt 材料(以下简称 Pt-Ti 网),环网状,佛山市金誉五金筛网有限公司。其中镀铂层厚度为 4 μ m,高度为 30 mm,

直径为 60~200 mm,直径不同 Pt 催化剂的量也不同。通过循环伏安法测定,该材料的活性面积约为几何面积的 1.3 倍。

恒温磁力搅拌器,德国 IKA 仪器有限公司;CIC-100 型离子色谱仪,青岛盛瀚色谱技术有限公司,阳离子交换色谱柱为 Thermo Fisher Ion Pac CS12A 分析柱(250 mm $\times$ 4 mm),淋洗液为 8 mmol/L MSA,流速为 1.2 mL/min,进样量为 50 μ L;DC-1010 型低温恒温循环器,南京瞬玛仪器设备有限公司;电子加速器,最大束功率 12 MeV,50 kW,中国原子能科学研究院计量测试部。

1.2 实验方法

通过测定反应过程中 N₂H₄ 浓度的变化来表征 Pt 催化分解胂的反应。实验前,首先按不同的实验条件配制一定浓度的 HNO₃ 和胂的反应溶液。降温使带水浴夹套的玻璃装置温度达到设定值,然后向玻璃装置中加入总体积为 450 mL 的反应溶液,当温度达到设定值后,机械搅拌条件下(600 r/min)加入不同比表面积的 Pt-Ti 网催化剂,反应同时开始计时,根据溶液反应情况,每隔一段时间取样分析溶液中胂浓度等随时间的变化。胂浓度的测定采用离子色谱法,并依据标准曲线计算胂的浓度。

1.3 动力学处理方法

假设在该体系中,反应对 $c(\text{N}_2\text{H}_5^+)$ 、 $c(\text{HNO}_3)$ 的反应级数分别为 a 、 b ,则 Pt 催化胂分解的反应速率与溶液中各物质浓度的关系为:

$$-\frac{dc(\text{N}_2\text{H}_5^+)}{dt} = kc^a(\text{N}_2\text{H}_5^+)c^b(\text{HNO}_3) \quad (1)$$

式中 k 为反应速率常数。假设反应对 $c(\text{N}_2\text{H}_5^+)$ 为一级反应,即 $a=1$,则该公式可以表示为:

$$-\frac{dc(\text{N}_2\text{H}_5^+)}{dt} = k'c(\text{N}_2\text{H}_5^+) \quad (2)$$

其中:

$$k' = kc^b(\text{HNO}_3) \quad (3)$$

对上式积分并整理得:

$$\ln(c(\text{N}_2\text{H}_5^+)/c_0(\text{N}_2\text{H}_5^+)) = -k't \quad (4)$$

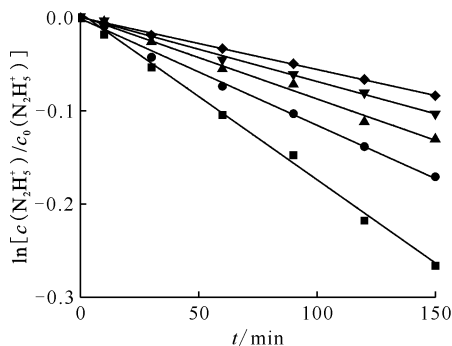
显然,假设反应对 $c(\text{N}_2\text{H}_5^+)$ 为一级反应,则以 $\ln(c(\text{N}_2\text{H}_5^+)/c_0(\text{N}_2\text{H}_5^+))$ 对 t 作图,应得直线,由直线的斜率即可得表观速率常数 k' 。由(3)式可知,保持胂的浓度等其他条件不变,单独改变 HNO₃ 的起始浓度,求得不同 $c(\text{HNO}_3)$ 下对应的 k' ,以 $\ln c(\text{HNO}_3)$ 对 $\ln k'$ 作图就能求出反应对 HNO₃ 的级数。反应对其它反应物的级数也可以

类似方法求出。

2 结果与讨论

2.1 反应对 N_2H_5^+ 级数的确定

在 296 K、 $c_0(\text{HNO}_3)=0.020 \text{ mol/L}$ 、催化剂的用量为 $S/V=0.63 \text{ cm}^2/\text{mL}$ 时,胂起始浓度分别为 0.020、0.025、0.035、0.040、0.055 mol/L,进行了 Pt 催化胂分解的反应,记录反应体系在不同时间下的色谱峰面积,进而求得该时刻下 N_2H_5^+ 的浓度。以 $\ln(c(\text{N}_2\text{H}_5^+)/c_0(\text{N}_2\text{H}_5^+))$ 对 t 作图示于图 1。从图 1 可以看出, $\ln(c(\text{N}_2\text{H}_5^+)/c_0(\text{N}_2\text{H}_5^+))$ 与 t 之间呈良好的直线关系,这表明反应对 N_2H_5^+ 是一级反应。



催化剂的用量 $0.63 \text{ cm}^2/\text{mL}$, $T=296 \text{ K}$,

$c_0(\text{HNO}_3)=0.020 \text{ mol/L}$

$c_0(\text{N}_2\text{H}_5^+)$, mol/L:

- — $0.055, y = -1.79 \times 10^{-3}x + 4.78 \times 10^{-3}, r^2 = 0.99$;
- — $0.040, y = -1.14 \times 10^{-3}x - 1.01 \times 10^{-3}, r^2 = 0.99$;
- ▲ — $0.035, y = -8.88 \times 10^{-4}x + 1.60 \times 10^{-3}, r^2 = 0.99$;
- ▼ — $0.025, y = -6.92 \times 10^{-4}x + 7.93 \times 10^{-4}, r^2 = 0.99$;
- ◆ — $0.020, y = -5.58 \times 10^{-4}x + 2.68 \times 10^{-4}, r^2 = 0.99$

图 1 不同初始胂浓度下胂分解的一级拟合曲线

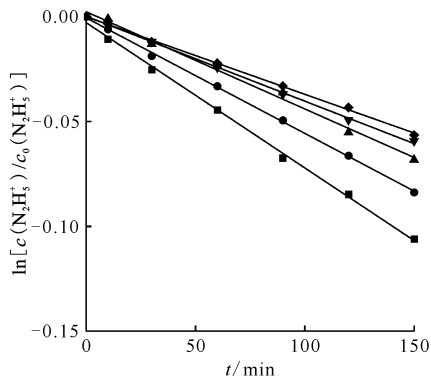
Fig. 1 First-order fit curves of N_2H_5^+ decomposition at different initial concentrations of N_2H_5^+

2.2 硝酸初始浓度对反应速率的影响

为探究不同硝酸初始浓度对 Pt 催化胂分解的影响,当催化剂的量为 $S/V=0.63 \text{ cm}^2/\text{mL}$ 、296 K、 $c_0(\text{N}_2\text{H}_5^+)=0.020 \text{ mol/L}$ 时,分别取 $c_0(\text{HNO}_3)$ 为 0.010、0.020、0.030、0.040、0.050 mol/L,测得反应中胂的浓度随时间 t 的变化曲线,示于图 2。由图 2 可知, Pt 催化胂的分解速率随硝酸浓度的增加而降低。

同样经处理后,求出不同 HNO_3 浓度下反应的表观速率常数 k' ,并以 HNO_3 起始浓度的对数

对 $\ln k'$ 作图得图 3。图 3 表明, $\ln c_0(\text{HNO}_3)$ 与 $\ln k'$ 呈直线关系,直线的斜率是 -0.39 ,即反应对 HNO_3 的反应级数为 -0.39 。反应级数为负说明 H^+ 不直接参与 Pt 催化胂的分解反应,相反由于它和胂分子之间存在竞争吸附催化剂上活性位的关系,在反应体系 S/V 不变的情况下,随着酸度增加, H^+ 占活性位的比例增加,吸附胂的活性位相应的较少,导致胂的分解速率下降。



$S/V=0.63 \text{ cm}^2/\text{mL}$, $T=296 \text{ K}$, $c_0(\text{N}_2\text{H}_5^+)=0.020 \text{ mol/L}$
 $c_0(\text{HNO}_3)$, mol/L:

- — $0.010, y = -6.92 \times 10^{-4}x - 2.88 \times 10^{-3}, r^2 = 0.99$;
- — $0.020, y = -5.50 \times 10^{-4}x - 5.97 \times 10^{-5}, r^2 = 0.99$;
- ▲ — $0.030, y = -4.63 \times 10^{-4}x + 2.30 \times 10^{-3}, r^2 = 0.99$;
- ▼ — $0.040, y = -4.05 \times 10^{-4}x + 1.61 \times 10^{-5}, r^2 = 0.99$;
- ◆ — $0.050, y = -3.69 \times 10^{-4}x - 9.74 \times 10^{-5}, r^2 = 0.99$

图 2 不同硝酸初始浓度下胂分解的一级拟合曲线

Fig. 2 First-order fit curves of N_2H_5^+ decomposition at different initial concentrations of HNO_3

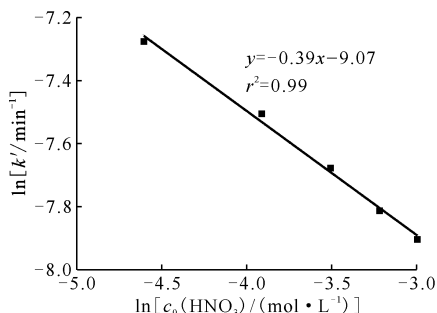


图 3 不同硝酸初始浓度对表观速率常数的拟合曲线

Fig. 3 Fitting curve of rate constant as function of HNO_3 initial concentration

各种不同起始条件下的速率常数列入表 1。

综上所述, Pt 催化胂分解的初始表观动力学速率方程可表示为:

$$\frac{dc(\text{N}_2\text{H}_5^+)}{dt} = kc(\text{N}_2\text{H}_5^+)c^{-0.39}(\text{HNO}_3) \quad (5)$$

表1 Pt催化肼分解的*k*和*k'*值
Table 1 Rate constants *k* and *k'* of Pt-catalyzed reaction

<i>T</i> /K	<i>S</i> · <i>V</i> ⁻¹ /(cm ² ·mL ⁻¹)	<i>c</i> ₀ (N ₂ H ₅ ⁺)/(mol·L ⁻¹)	<i>c</i> ₀ (HNO ₃)/(mol·L ⁻¹)	10 ⁴ <i>k</i> '/min ⁻¹	10 ³ <i>k</i> /(mol·L ⁻¹ ·min ⁻¹)
296	0.63	0.020	0.020	5.58	6.07
296	0.63	0.025	0.020	6.92	6.02
296	0.63	0.035	0.020	8.88	5.55
296	0.63	0.040	0.020	11.40	6.20
296	0.63	0.055	0.020	17.90	7.08
296	0.63	0.020	0.010	6.92	5.74
296	0.63	0.020	0.020	5.50	5.98
296	0.63	0.020	0.030	4.63	5.90
296	0.63	0.020	0.040	4.05	5.76
296	0.63	0.020	0.050	3.69	5.74
296	0.42	0.020	0.020	3.65	3.97
296	0.49	0.020	0.020	4.32	4.70
296	0.56	0.020	0.020	4.69	5.10
296	0.63	0.020	0.020	5.57	6.06
296	0.91	0.020	0.020	7.92	8.61
286	0.63	0.020	0.020	1.19	1.29
291	0.63	0.020	0.020	3.05	3.31
301	0.63	0.020	0.020	6.26	6.80
306	0.63	0.020	0.020	7.53	8.19

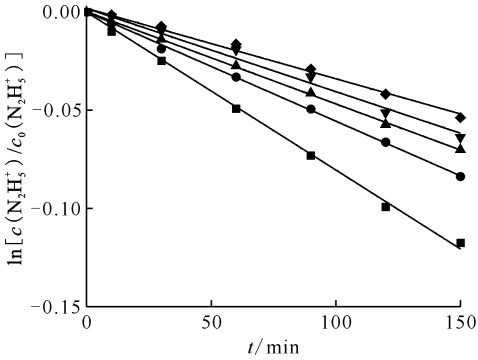
T=296 K, 催化剂用量 *S*/*V*=0.63 cm²/mL 时, 速率常数 *k*=(5.90±0.35)×10⁻³ mol/(L·min)。

2.3 催化剂用量对反应速率的影响

保持 *T*=296 K、*c*₀(N₂H₅⁺)=0.020 mol/L、*c*₀(HNO₃)=0.020 mol/L 等条件不变, 单独改变催化剂的用量, 测得不同催化剂用量条件下肼的浓度与时间 *t* 的关系, 结果示于图 4, 并由此得到各反应对 N₂H₅⁺ 的表观速率常数 *k'*。由图 4 可知, 随着反应体系中催化剂用量的增加, 肼的分解速率增加。因此, 以 ln *k'* 对 ln(*S*·*V*⁻¹) 作图, 得到斜率为 1.00 的直线(图 5), 即反应速率与催化剂用量成正比, 也可理解为反应对催化剂活性中心的浓度的表观反应级数为 1.00。这种正比关系表明, 该反应可能存在表面-中间产物反应机理。通过比较反应级数可知, 肼在 Pt 催化剂上的活性吸附步骤是慢步骤, 对整个反应速率的影响最大。

2.4 温度对反应速率的影响

维持其他条件不变, 单独改变反应体系的温度, 在 280~310 K 研究温度对反应的影响。反应温度与表观速率常数的关系通常用 Arrhenius 定理表示:



T=296 K, *c*₀(N₂H₅⁺)=0.020 mol/L,
*c*₀(HNO₃)=0.020 mol/L
催化剂用量, cm²/mL:

- 0.91, *y*=−8.04×10⁻⁴*x*−5.94×10⁻⁵, *r*²=0.99;
- 0.63, *y*=−5.57×10⁻⁴*x*+8.40×10⁻⁵, *r*²=0.99;
- ▲——0.56, *y*=−4.69×10⁻⁴*x*+1.29×10⁻⁵, *r*²=0.99;
- ▼——0.49, *y*=−4.23×10⁻⁴*x*+1.78×10⁻³, *r*²=0.99;
- ◆——0.42, *y*=−3.58×10⁻⁴*x*+1.80×10⁻³, *r*²=0.99

图4 不同催化剂用量下肼分解的一级拟合曲线
Fig. 4 First-order fit curves of N₂H₅⁺ decomposition at different concentrations of Pt catalyst

$$k' = Ae^{-E_a/RT} \tag{6}$$

其中:*E_a*, 该反应的活化能, J/mol; *A*, 指前因子,

mol/(min · L); R , 气体摩尔常数, $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。

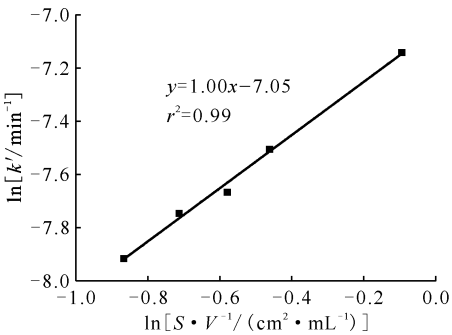
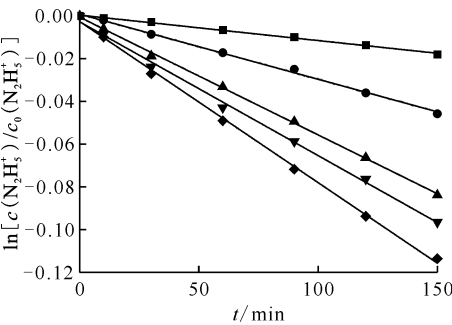


图 5 催化剂用量对表观速率常数的拟合曲线
Fig. 5 Fitting curve of apparent rate constant as function of catalyst concentration

图 6 为不同温度下胂分解的一级拟合曲线。由图 6 可知:随着温度升高,表观速率常数由 $1.19 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ (286 K) 增加到 $7.53 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ (306 K),并由公式(6)求得反应的活化能 $E_a = (333.3 \pm 2.9) \text{ J/mol}$ (图 7)。



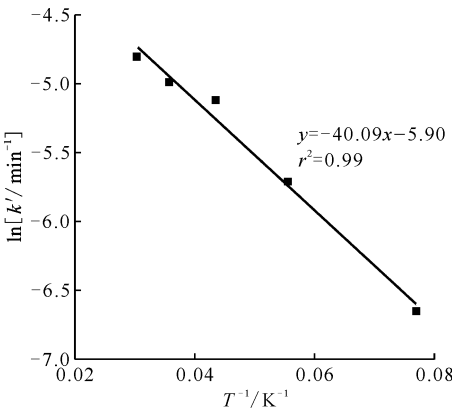
催化剂用量 $0.63 \text{ cm}^2/\text{mL}$, $c_0(\text{N}_2\text{H}_5^+) = 0.020 \text{ mol/L}$,
 $c_0(\text{HNO}_3) = 0.020 \text{ mol/L}$
■——286 K, $y = -1.19 \times 10^{-4}x + 3.67 \times 10^{-4}$, $r^2 = 0.99$;
●——291 K, $y = -3.05 \times 10^{-4}x + 8.35 \times 10^{-4}$, $r^2 = 0.99$;
▲——296 K, $y = -5.50 \times 10^{-4}x - 5.96 \times 10^{-4}$, $r^2 = 0.99$;
▼——301 K, $y = -6.26 \times 10^{-4}x - 2.76 \times 10^{-3}$, $r^2 = 0.99$;
◆——306 K, $y = -7.53 \times 10^{-4}x - 2.63 \times 10^{-3}$, $r^2 = 0.99$

图 6 不同温度下胂分解的一级拟合曲线
Fig. 6 First-order fit curves of N_2H_5^+ decomposition at different reaction temperatures

2.5 β 放射性对反应速率的影响

如前所述,在实际的后处理过程中,所处理的料液具有强放射性,为了探究后处理溶液中 β 放射性对反应可能的影响,利用电子加速器来模拟 β 放射性进行研究,其最大束功率为 2.0 MeV ,

50 kW 。辐照样品置于距电子加速器钛窗口约 30 cm 处进行辐照实验,使电子束仅辐照反应溶液,电子束流强度为 0.065 mA 。实验中,由薄膜剂量计测得样品的辐照吸收剂量为 $31.2 \text{ kGy}(20 \text{ min})$ 。

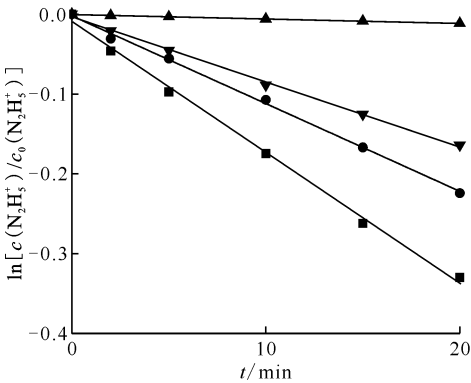


催化剂用量 $0.63 \text{ cm}^2/\text{mL}$, $c_0(\text{N}_2\text{H}_5^+) = 0.020 \text{ mol/L}$,
 $c_0(\text{HNO}_3) = 0.020 \text{ mol/L}$

图 7 $\ln k' - T^{-1}$ 关系曲线

Fig. 7 Relationship curve of $\ln k' - T^{-1}$

不同实验条件下胂的分解曲线示于图 8。由图 8 可知:单独采用 Pt 催化,硝酸体系中胂分解的表观速率常数为 $5.67 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$;单独采用 β 辐照处理,硝酸体系中胂分解的表观速率常数为 $8.14 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$;在相同时间、相同条件下,



催化剂用量 $0.63 \text{ cm}^2/\text{mL}$, $c_0(\text{N}_2\text{H}_5^+) = 0.020 \text{ mol/L}$,
 $c_0(\text{HNO}_3) = 0.020 \text{ mol/L}$
■—— β 辐照 Pt 表面(Pt/ β),
 $y = -1.64 \times 10^{-2}x - 9.78 \times 10^{-3}$, $r^2 = 0.99$;
●—— β 辐照溶液(Pt/ β), $y = -1.10 \times 10^{-2}x - 2.29 \times 10^{-3}$, $r^2 = 0.99$;
▼—— β 辐照, $y = -8.14 \times 10^{-3}x - 3.76 \times 10^{-3}$, $r^2 = 0.99$;
▲——Pt 催化, $y = -5.67 \times 10^{-4}x - 3.51 \times 10^{-4}$, $r^2 = 0.99$

图 8 不同实验条件下胂的分解曲线

Fig. 8 Decomposition of N_2H_5^+

with reaction time in different experiments

采用 Pt/ β 联合处理工艺,肼分解的表观速率常数为 $1.10 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, 是单独 Pt 催化法的 19.3 倍, 是单独 β 辐照的 1.35 倍。这表明,当溶液中存在 β 放射性时,可以显著提高体系中 Pt 催化肼分解的分解速率。同时可看出, Pt/ β 联合作用时肼的表观分解速率 ($1.10 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$) 大于单独 Pt 催化与单独 β 辐照的常数之和 ($8.71 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$), 这说明当引入 β 放射性时, β 放射性和 Pt 催化氧化反应产生了一种叠加效应或者说协同效应, 并且这种协同作用与体系中的自由基反应有关^[10-11]。

此外还发现,采用 Pt/ β 联合工艺时, β 放射性直接辐照反应溶液与直接辐照 Pt 催化剂表面时,肼的分解速率不同。由图 8 可知,在 Pt/ β 联合工艺条件下,当 β 放射性直接辐照反应溶液时,肼分解的表观速率常数为 $1.10 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, 在相同实验条件下 β 放射性直接辐照 Pt 催化剂表面时,肼分解的表观速率常数为 $1.64 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, 这比直接辐照溶液提高了 1.49 倍。这表明由于 β 放射性辐照位置不同,导致溶液中参加反应的自由基的活性与数量存在差异^[10-12], 从而使肼在两种情况下有不同的分解速率。也就是说, β 放射性直接辐照 Pt 催化剂表面比直接辐照反应溶液时,参与反应的自由基的活性或者数量更多,这是 β 射线在辐照过程中能量损失不同所导致的^[12]。这也进一步表明,当引入 β 放射性时,水分子吸收高能辐射后所产生的 $\text{HO}\cdot$ 和 e_{aq}^- 等活性粒子将与吸附在 Pt 催化剂表面上的肼发生一系列氧化还原反应。

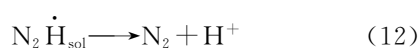
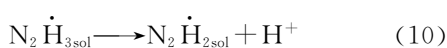
3 可能的反应机理

通过以上反应动力学数据分析,可以对硝酸体系中 Pt 催化肼分解的反应机理进行初步推测。

在低硝酸浓度范围内 ($0.010 \sim 0.050 \text{ mol/L}$), 对 N_2H_5^+ 的一级反应级数和对硝酸浓度的负分数反应级数显然是由肼在 Pt 表面上的异构歧化机理引起的。也就是说,尽管体系中存在 NO_3^- 、 NO_2^+ 、 NO^+ 、 HNO_2 等活性物质,其更主要的原因还是由于 H^+ 与 N_2H_4 争夺 Pt 催化剂表面的活性点,从而对肼的分解速率产生影响。

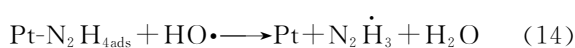
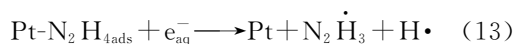
Pt 催化肼分解反应过程中,在反应瞬间就有气体生成表明该过程有自由基参与。反应发生于 Pt 催化剂的表面, H^+ 和 N_2H_4 首先扩散并吸附到 Pt 催化剂表面的活性中心处(式(7)、(8)), 当 Pt 催化剂活性点一定时,增加肼的浓度或降低酸

度有利于肼的吸附,从而加速肼的分解,动力学方程中对肼的级数为正可以验证。 $c(\text{N}_2\text{H}_4)$ 的一级反应级数取决于吸附平衡式(8)。通常来说,吸附在催化剂上的肼的解离脱氢(式(12))为整个反应的限制步骤。在反应过程中,肼氧化还原分解的反应为式(9)~(12)。下标 sol 表示溶液, ads 表示吸附在催化剂表面。



众所周知, β 射线是高能电子束,其损失能量并不是连续过程,其径迹是曲折的、分散的。当溶液中含有溶质时,这些高速电子束与水溶液接触时,可以通过高能射线与溶质直接作用;也能够通过水分子吸收高能辐射后所产生的 $\text{HO}\cdot$ 和 e_{aq}^- 等活性粒子与溶质反应的间接作用。尽管在水溶液辐射化学的过程之中,这两种作用皆能发生,然而在稀水溶液中(溶质浓度小于 10^{-2} mol/L),辐射几乎被水所吸收,辐射与溶质的直接作用比较小,辐射化学效应更主要的是间接作用所引起。所以当水溶液中含有溶质肼时,水辐解产生的自由基将与肼完成反应。

因此,当将 β 放射性引入溶液中时,溶液中产生了大量的活性粒子如 $\text{HO}\cdot$ 、 $\text{e}_{\text{aq}}\cdot$ 等,它们可以很快地与吸附在 Pt 催化剂上的肼或其中间产物反应,从而导致肼的分解速率加快,可能发生的反应如式(13)、(14)。然而其真实的作用与机理有待进一步考证和研究。



4 结 论

(1) 本实验条件下,在硝酸体系中 Pt 催化肼分解的反应动力学方程为:

$$-dc(\text{N}_2\text{H}_5^+)/dt = kc(\text{N}_2\text{H}_5^+)c^{-0.39}(\text{HNO}_3)$$

296 K、催化剂的量 $S/V = 0.63 \text{ cm}^2/\text{mL}$ 时,速率常数 $k = (5.90 \pm 0.35) \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{min})$ 。

(2) 推测了硝酸体系下 Pt 催化肼分解的反应机理,肼在催化剂表面的吸附分解是整个反应

的控制步骤。升温、减小硝酸浓度、增大催化剂 Pt 的量均可以使肼的分解速率加快。

(3) β 放射性对 Pt 催化体系中肼的分解速率有显著的提高作用,其表观速率常数比单独 Pt 催化提高了 19.3 倍,比单独 β 辐照提高了 1.35 倍, β 放射性辐照位置不同肼的分解速率也不同。据推测,是由于 β 射线与水溶液反应生成的活性粒子与吸附在 Pt 催化剂表面的肼及中间产物发生了一系列氧化还原反应导致肼的分解速率加快。

参考文献:

- [1] Perrott J R, Stedman G. The kinetics of nitrite scavenging by hydrazine and hydrazoic acids at high acidities[J]. Chemischer Informationsdienst, 1977, 39(2): 325-327.
- [2] Kelmers A D, Balentine D Y. Search for alternate holding reductants to stabilize Pu(III) solution, ORNL/TM26521[R]. Oak Ridge: Oak Ridge National Laboratory, 1978.
- [3] Audrieth L F. The chemistry of hydrazine[M]. New York: Wiley and Sons, 1951: 115-152.
- [4] Ananiev A V, Tananaev I G, Brossard P H, et al. The Pt catalysed decomposition of hydrazine in acid media[C]//Atalante 2000 Conf, Akignon, Franch, 2000.
- [5] Ananiev A V, Boltoeva M Yu, Sukov N L, et al. Catalytic decomposition of hydrazine in weakly alkaline solutions on platinum nanoparticles[J]. Radiochem, 2004, 46(6): 531-535.
- [6] Ananiev A V, Shilov V P, Brossard P. The platinum catalyzed decomposition in non-nitrate acid media[J]. Appl Catal A: General, 2003, 242: 1-10.
- [7] 常利, 田保生, 李卫民. 硝酸介质中肼的氧化分解[J]. 核化学与放射化学, 2005, 27(2): 96-98.
- [8] Nobuyuki S, Yukio W. Radioactive catalyst and oxidation-reduction method and apparatus: United States, 5093302A[P]. 1992-03-03.
- [9] Cui D, Low J, Rondinella V V, et al. Hydrogen catalytic effects of nanostructured alloy particles in spent fuel on radionuclide immobilization[J]. Appl Catal, B, 2010, 94(1): 173-178.
- [10] Homlok R, Takács E, Wojnárovits L. Elimination of diclofenac from water using irradiation technology[J]. Chemosphere, 2011, 85(4): 603-608.
- [11] Hayon E, Simic M. Intermediates produced from the one-electron oxidation of hydrazine: evidence for the formation and decay of tetrazane and triazene[J]. J Am Chem Soc, 1972, 94(1): 42-47.
- [12] 吴季兰, 戚生初. 辐射化学[M]. 北京: 原子能出版社, 1993.