

原成[74]-027

内 部

科学技术成果报告

硝酸亚铁溶液的制备及其 在1B槽中的应用

邱孝熹 鮑梦熊

中国科学院原子能研究所

一九七四年八月

摘 要

硝酸亚铁是由铁粉还原硝酸铁或汞阴极还原硝酸铁制备而得。在用铁粉还原实验中，我们对铁粉用量、硝酸铁浓度及搅拌方式进行了讨论，並进行了扩大实验的验证。在汞阴极还原法中，我们对硝酸铁浓度、电流密度、硝酸浓度、胼浓度等因素进行了研究。从中确定上述两种方法制备硝酸亚铁的较好条件。此外观察了所制得硝酸亚铁的稳定性。最后，我们用硝酸亚铁—胼作为还原剂，进行了铀钚分离槽（1B槽）的串级实验，结果表明用硝酸亚铁—胼代替氨基磺酸亚铁仍能符合原定工艺指标。

硝酸亚铁溶液的制备及其在1B槽中的应用

一、引言

在Purex过程溶剂萃取系统中,铀、钚分离所用的钚还原剂有氨基磺酸亚铁〔1〕、四价铀〔2〕、硝酸亚铁〔3〕等。氨基磺酸亚铁的应用引入了铁离子及由氨基磺酸根转化而来的硫酸根,从而增加了过程废液中的固体含量,此外硫酸根的存在妨碍第二循环中钚的萃取同时又加剧了过程设备的腐蚀;四价铀虽不引入外来离子,但其还原速度比亚铁慢,在工厂操作上较亚铁为困难。目前我国后处理工厂试图使用硝酸亚铁作为钚的还原剂。为此我们在硝酸亚铁的制备及其应用方面做了一些工作。

据国外资料报导〔4〕 $0.15M\ HNO_3 - 1M\ Fe(NO_3)_3$ 溶液与过量铁屑反应约2小时,将混合物过滤并酸化至酸度为 $0.1\ N$,分析表明:这样的溶液中高铁含量不到4%。在我们的试验中采用了铁粉与硝酸铁溶液在电磁搅拌下反应以制备硝酸亚铁溶液。此外,还用电解 $Fe(NO_3)_3$ 溶液的方法制备之。

我们用自制的硝酸亚铁溶液做了稳定性试验,还做了几次1B槽逆流串级试验,从中确定较好的工艺条件、贮存条件和稳定剂的用量。

二、硝酸亚铁溶液的制备

(一) 用铁粉制备硝酸亚铁

1、电磁搅拌下制备硝酸亚铁的小实验

(1) 试剂

硝酸铁：用上海公私合营恒信化工厂生产的二级品。

铁粉：在小实验中用了两种铁粉。一种粒子较粗，在显微镜下观察其粒子平均大小约为56微米左右，是实验室中原有的。另一种是细铁粉，其粒子平均大小约为22微米左右，是上海901厂出品的还原铁粉。

(2) 分析方法

硝酸铁的分析〔5〕：试验溶液用蒸馏水冲稀，再用稀 H_2SO_4 调节PH在1.5-3.8，以磺基水杨酸为指示剂，用EDTA滴定使血红色变成柠檬黄色为止。硝酸亚铁的分析：在上述分析过 Fe^{+++} 的溶液中加入过量的 $NaNO_2$ 溶液，并加热至60—70℃使亚铁氧化为高铁，再按上述测定高铁的方法分析之。

肼的分析〔6〕：用标准溴代丁二酰亚胺溶液标定。

(3) 实验方法

配置所需组份的硝酸铁溶液20毫升，加入一定量的粗铁粉，用电磁搅拌器进行搅拌，隔一定时间后取样分析 Fe^{+++} 、 Fe^{++} 含量。

在实验中硝酸铁溶液的浓度大都都选用1.0M，体积20毫升；按化学当量计算还原这部分高铁需铁粉0.56克，（我们采用了0.6、0.7、0.8克铁粉，相应为过量7.1%，25%，43%），首先我们探索了合适的铁粉用量，实验结果列于表1中。

(4) 结果和讨论

I) 铁粉用量的影响: 从表1的结果可以看出, 当铁粉用量为0.6克时, 反应主要在前面的10分钟内进行, 10分钟后反应速率很慢, 且反应不完全。采用0.7克铁粉反应15分钟可以获得纯的硝酸亚铁溶液。为确保反应完全, 在以后大部分实验中我们选用了0.8克铁粉, 反应15分钟。

表1 电磁搅拌制备亚铁时铁粉用量的影响

初始料液组成: 1.0M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, 体积20毫升

铁粉用量, 克	搅拌时间, 分	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$, M	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, M
0.6 (过量7.1%)	10	0.162	1.32
	15	0.156	
	25	0.156	1.38
0.7 (过量25%)	10	0.116	1.49
	15	0	1.45
0.8 (过量43%)	5	0.125	1.39
	10	0	1.47
	15	0	1.46

II) 肼浓度及酸度的影响: 见表2。

表2的结果表明肼浓度对产额并无显著的影响。在铁粉用量固定

为 0.8 克时, 在低酸情况下, 亚铁的含量可达 100%, 但在硝酸浓度增高至 0.7 N 时, 虽然延长了反应时间, 还原仍未能达完全。因此我们认为较好工艺条件为: 20 毫升 1.0M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, 与 0.8 克铁粉反应, 用电磁搅拌 15 分钟, 亚铁浓度达 1.40 M 以上。

II) 搅拌方式及铁粉粒度的影响:

我们还观察了搅拌方式及铁粉的粒度 对反应速度的影响, 结果列于表 3、表 4 中。

表 3 的结果表明: 搅拌方式是比较重要的, 在用机械搅拌制备亚铁时, 反应 2 小时后亚铁仅占 60% 左右, 这在扩大实验中再次获得证明。表 4 的结果指出了铁粉的粗、细对制备亚铁影响不大, 但在采用细铁粉的过程中, 产生的沉渣较多。

表 3 机械搅拌制备亚铁

条件: 20 毫升 1M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, 0.9 克铁粉, 用麻花形玻璃搅拌棒搅拌。

No	反应时间, 分	反应温度, ℃	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, M	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$, M
54	120	30	0.483	0.788
56	60	13	0.979	0.045

表2 电磁搅拌制备亚铁时酸度、肼浓度的影响

No	料液组成	铁粉用量, 克	反应时间, 分	Fe(NO ₃) ₃ M	高铁占总铁的百分数, Fe ⁺⁺⁺ %
1	1.0M Fe(NO ₃) ₃	1.0	15	1.46	0
2	1.0M Fe(NO ₃) ₃ 0.35N HNO ₃	0.8	30	1.46	0
3	1.0M Fe(NO ₃) ₃ 0.15N HNO ₃ 0.20M N ₂ H ₄	0.8	15	1.43	0
4	1.0M Fe(NO ₃) ₃ 0.35N HNO ₃ 0.10M N ₂ H ₄	0.8	15	1.38	0
5	1.0M Fe(NO ₃) ₃ 0.35N HNO ₃ 0.20M N ₂ H ₄	0.8	15	1.51	0
6	1.0M Fe(NO ₃) ₃ 0.35N HNO ₃ 0.30M N ₂ H ₄	0.8	15	1.41	0
7	1.0M Fe(NO ₃) ₃ 0.70N HNO ₃ 0.20M N ₂ H ₄	0.8	30	1.47	15.6
8	1.0M Fe(NO ₃) ₃ 0.15N HNO ₃	0.8	15	1.51	0

表4 粗、细铁粉制备硝酸亚铁的比较

No	铁粉种类	料液组成	铁粉用量, 克	反应时间 分	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ M	沉淀体积* 毫升
8	粗	1.0M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0.15N HNO_3 0.20M N_2H_4	0.8	15	1.46	3.5
9	粗	1.0M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	1.0	15	1.38	3.0
101	细	1.0M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0.15N HNO_3 0.20M N_2H_4	0.8	15	1.29	10.0
102	细	1.0M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	1.0	15	1.26	7.5

* 沉淀积体是将全部溶液在3000转/分下离心后测得的。

2、铁粉在电磁搅拌和机械搅拌下制备 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 的扩大实验
实验步骤与分析方法和试剂、仪器除特别说明外均同小实验。

试剂：硝酸铁：扩大实验用北京化工厂生产的三级品。

铁粉：扩大实验用上海901厂出品的还原铁粉。

前面我们叙述了在50毫升小烧杯中用电磁搅拌和机械搅拌制备亚铁的方法，但是，它是否能应用于大规模的生产之中，还没有得到证实，因此，我们做了几次扩大实验，以确定较好的工艺条件。在用铁粉制备亚铁的扩大实验时搅拌方式的影响见表5。

表5 铁粉制备亚铁的扩大实验时搅拌方式的影响

原始条件: $0.8M \text{ Fe}(\text{NO}_3)_3$, 1.1 升 加 5.5 克铁粉

反应时间, 分	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ M	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ M	亚铁占总铁的百分数, $\text{Fe}^{++}\%$	搅拌方式
0	0.797		0	机械搅拌
15	0.699	0.056	7.94	
30	0.693	0.065	8.57	
45	0.680	0.087	11.3	
60	0.680	0.100	12.8	
90	0.673	0.114	14.5	
120	0.486	0.439	47.5	90分钟后换成电磁搅拌
135	0.230	0.904	79.7	120分钟后电磁搅拌 加上轻微的机械搅拌
150	0	1.03	100.0	

表5的结果表明用机械搅拌制备亚铁时, 反应90分钟, 亚铁含量仅占总铁量的14.5%, 反应速率很慢, 因此在90分钟后改成电磁搅拌, 再经过30分钟(即120分钟), 亚铁含量已占总铁含量的47.5%, 在这种情况下, 由于我们所用的电磁搅拌器的功率太小, 溶液未能搅起, 基本上处于静止状态, 为了加速反应的进行, 在120分钟后, 我们除继续用电磁搅拌外, 还加上机

械搅拌,使溶液有轻微的搅动,又经过30分钟(即150分钟),全部高铁都被还原为亚铁,且亚铁浓度达 1.03 M 。

我们对此又进行了两次实验,结果列于表6、7,这些结果表明用电磁搅拌加轻微的机械搅拌在扩大实验中制备亚铁是可行的。

表6 在电磁搅拌加轻微机械搅拌下制备亚铁的扩大实验(一)

原始条件: 配1.1升 $0.8\text{ M Fe(NO}_3)_3$ 加55克铁粉

反应时间, 分	$\text{Fe(NO}_3)_3$, M	$\text{Fe(NO}_3)_2$, M	亚铁占总铁的百分数, $\text{Fe}^{++}\%$
15	0.337	0.824	70.9
30	0.00624	1.12	99.3
40	0	1.11	100

表7 在电磁搅拌加轻微机械搅拌下制备亚铁的扩大实验(二)

原始条件: 配1.5升 $1\text{ M Fe(NO}_3)_3$ 加60克铁粉

反应时间, 分	$\text{Fe(NO}_3)_3$, M	$\text{Fe(NO}_3)_2$, M	亚铁占总铁的百分数, $\text{Fe}^{++}\%$
15	0.462	0.886	65.7
30	0.350	1.14	76.5
45	0.0125	1.32	98.8
60	0.0063	1.37	99.5
75	0.0063	1.37	99.5
90	0	1.36	100.0

(二) 电解法制备硝酸亚铁

用铁粉与硝酸铁作用制备硝酸亚铁时，需将反应过程中产生的较多的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀及过量之铁粉进行过滤，这增加了设备和操作方面的复杂性。为此我们寻找了另一制备硝酸亚铁的途径，硝酸铈(IV)为近年来报导较多的另一分离铈钪的还原剂，汞阴极电解还原制备硝酸铈已在国内进行过验证〔6〕。为此我们在汞阴极电解还原制备硝酸亚铁方面进行了一些工作。

电解在带有侧支管的50毫升小烧杯中进行，内径为33毫米，底部存放汞表面积为8.55平方厘米，由 $\phi 1$ 的不锈钢丝与阴极相连，直流电用24伏，阳极区隔膜由于未能找到合适的材料，我们采用了一个 $\phi 6$ 的玻璃管，底端用围得很紧密的滤纸堵住，这样做成的隔膜阳极溶液的渗漏现象极为缓慢，^铁硝酸电介液每次用17毫升。阳极区的电解液采用0.2—0.5N HNO_3 ，阳极为—宽2毫米的铂片，部分封入玻璃管内，其与溶液接触部分长5毫米。

1、电解时间的影响

实验结果见表8，由表8可看出溶液的酸度随着电解时间而有所变化，在电解开始时溶液酸度上升，在电解接近完全时，酸度又开始下降，电解时间以90分钟为宜，这时的电流效率约为90%；若继续延长电解时间到120分，电解产额虽有增加(98.9%)但电流效率迅速下降(67%)。

表8 电解时间的影响

电解条件: $0.9M^-Fe(NO_3)_3$, $20^\circ C$, $I = 0.3 A$ 。

电解时间, 分	$Fe^{++}, \%$	HNO_3, N
0	0	0.02
15	33.4	
30	51.4	0.292
52	80.9	
60	91.6	0.531
90	98.5	0.441
120	98.9	0.307

2、电流密度的影响

我们在其他条件相同的情况下, 选做了五个不同的电流密度, 实验结果列于表9。

从实验结果看来, 在所变化的电流密度范围内影响并不显著。看来, 电流密度较低时, 可能获得较好之效率, 但所需电解时间太长, 因之恐不宜采用。

3、酸度影响

酸度的影响见表10, 在酸度高于 $0.5N HNO_3$ 时, 电解产额显著降低, 而且在汞表面上有棕黑色的物质, 由于溶液搅动的关系, 最终溶液全部变成棕黑色。由此看来, 酸度是一个较为重要的因素。

表 9 电流密度的影响

电解条件: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0.9M, HNO_3 0.18N, 20°C.

电流强度, 安培	电流密度, 毫安/厘米 ²	$I \times t$, 安培·分	Fe^{++} , %
0.05	5.85	$0.05 \times 420 = 21.0$	98.5
0.2	23.4	$0.2 \times 150 = 30$	97.7
0.3	35.1	$0.3 \times 120 = 36$	97.5
0.4	46.8	$0.4 \times 90 = 36$	97.5
0.5	58.5	$0.5 \times 70 = 35$	98.5

表 10 酸度的影响

电解条件: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0.9M, $I=0.3\text{A}$, $t=20^\circ\text{C}$, 电解 90 分。

HNO_3 , N	不加酸	0.08	0.17	0.5	1.0
Fe^{++} , %	98.5	98.4	96.9	2.26(105') 25.3(150')	0(60')

4. 温度影响

我们选择了 20°C、30°C、40°C 三种温度条件。从表 11 所得结果来看, 温度影响并不显著, 温度较高电解产额略有下降。

5. 硝酸铁浓度影响:

硝酸铁溶液浓度的影响见表 12。当硝酸铁浓度在 1.5 M 以下, 在同一电流密度下, 硝酸铁浓度对电解产额没有显著影响。但

表1 1 温度的影响

电解条件: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, 0.9M, $I=0.3\text{A}$, 电解90分

温 度, $^{\circ}\text{C}$	20	30	40
Fe^{++} , %	98.5	98.1	94.2

当硝酸铁浓度在2.0M以上, 由于在汞面上出现沉淀, 使电解反应无法进行, 所以实验失败。

表1 2 硝酸铁溶液浓度的影响

电解条件: 纯 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液, $I=0.3\text{A}$, $t=20^{\circ}\text{C}$

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, M	0.5	0.9	1.2	1.5	2.0	2.5
电解时间, 分	45	90	120	150		
Fe^{++} , %	97.4	98.5	97.2	96.8	—*	—

* 电解开始后不久溶液就逐渐开始变成棕黑色, 这现象同在较高酸度下电解相仿, 随后在汞面上出现棕黄色沉淀。另外对2.0M的溶液, 我们改变了电流强度, 用0.05安培进行电解, 电解2小时后溶液呈棕黄色浆状物, 无法取出清液。

(三) 两种制备方法的比较:

汞阴极电解法制备硝酸^亚铁, 可采用1M左右的硝酸铁溶液, 在常温下选用一适宜的电流密度及时间进行电解, 其所获得的硝酸亚铁纯度约98%。与铁粉制备亚铁比较, 用电解法制备硝酸亚铁时所得的硝酸亚铁溶液澄清, 不需进行过滤, 反应较完全, 但电解时间较长, 且需要提供一个较大功率的直流电设备。用铁粉制备亚铁反应速度快, 且反应较完全, 但需将反应过程中所生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀及过量之铁粉进行过滤, 尤其在用细铁粉制备亚铁时, 由于沉淀较多, 使收率较低。

三、硝酸亚铁溶液的稳定性试验

用铁粉和硝酸铁溶液在电磁搅拌下制备的硝酸亚铁和用电解硝酸铁溶液的方法制备的硝酸亚铁溶液在常温下有氧化成为 + 3 价态的趋向, 若加入适宜量的酸去抑制水解及加入少量的肼到硝酸亚铁溶液中去破坏亚硝酸 (它催化亚铁氧化) 就能将溶液中的 Fe^{++} 的稳定性提高到相当的程度。由于所制备的硝酸亚铁溶液, 不一定立即应用, 很可能需要存放一段时间, 所以我们做了存放时间 (暗处)、硝酸浓度和肼浓度对稳定性的影响, 从中确定较好的存放条件。实验结果见表 13 - 16。

1、影响铁粉还原制备的硝酸亚铁溶液的稳定性因素

(1) 酸度的影响:

1) 制备好的硝酸亚铁溶液, 由于缺酸, 第二天就因水解产生沉淀, 所以在制备后的硝酸亚铁溶液里均需加入硝酸和肼来稳定它。

2) 硝酸浓度太高也不好, 从表 13 可知, 当放置时间和肼浓度固定时, 亚铁被氧化成高铁的速度随着硝酸浓度的增加而增加。

(2) 肼浓度的影响:

从表 13 可以看出, 当放置时间和硝酸浓度固定时, 亚铁被氧化成高铁的速度随着肼浓度的增加而减少。

(3) 放置时间 (天数) 的影响:

从表 13 可以看出, 当原始条件为 $0.16 \text{ M } \text{N}_2\text{H}_4$ 和 $0.1 \text{ N } \text{HNO}_3$ 时, 在暗处放置 32 天, 高铁含量增加到 5 % 左右。

Fe(NO₃)₃ 溶液为 1.17 M (无 Fe(NO₃)₃)

Fe ⁺⁺⁺ % 原始条件	2	4	7	9	16	21	24	32
0.16M N ₂ H ₄ +0.1N HNO ₃	2.14	2.14	2.55	2.66	3.24	3.84	3.88	4.97
0.16M N ₂ H ₄ +0.3N HNO ₃	2.56	2.14	3.18	3.84	7.07	7.90	9.32	12.1
0.16M N ₂ H ₄ +0.5N HNO ₃	3.19	3.2	4.26	4.44	9.05	10.30	11.7	15.7
0.16M N ₂ H ₄ +0.9N HNO ₃	3.19	3.2	4.90	5.04	11.3	13.4	15.9	20.5
0.3N HNO ₃ +0.13M N ₂ H ₄	2.34	1.7	3.18	3.84	7.77	8.54	10.8	14.1
0.3 HNO ₃ +0.21M N ₂ H ₄	1.71	1.5	2.98	3.84	7.69	8.54	11.3	14.5
*0.3N HNO ₃ +0.345M N ₂ H ₄	1.17 (放置2天)	1.17 (放置3天)	2.56 (放置6天)	3.21 (放置8天)	4.95 (放置15天)	4.95 (放置20天)	5.19 (放置23天)	6.21 (放置31天)

* Fe(NO₃)₃ 溶液浓度为 1.07 M

表 14 铁粉还原制备的硝酸亚铁溶液的稳定性数据 (二)
 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 溶液浓度为 1.07 M

Fe ⁺⁺⁺ , %	放置天数		2	3	6	8	15	20	23	31
	原始条件									
0.145M N ₂ H ₄ 0.2N HNO ₃		1.63	1.64	2.80	3.46	4.71	5.23	5.06	4.98	
0.145M N ₂ H ₄ 0.3N HNO ₃		1.87	2.10	3.48	3.61	8.25	10.05	11.8	14.9	
0.145M N ₂ H ₄ 0.5N HNO ₃		1.63	2.10	3.27	3.88	7.85	10.75	11.95	15.8	
0.145M N ₂ H ₄ 0.9N HNO ₃		2.57	2.57	3.74	4.91	10.5	13.2	15.05	19.6	