

水溶性有机溶剂对三辛胺 萃取铀(VI)的影响

石秀坤 沈兴海 彭启秀 高宏成

(北京大学技术物理系)

本文研究了水相中加入水溶性溶剂(甲醇、乙醇、丙酮、二氧六圆、乙二醇、二甲基亚砜、二甲基甲酰胺、四氢呋喃等)对TOA萃取硫酸铀酰的影响,其中醇、酮等使铀的分配比提高,DMSO, DMF等使分配比降低。文中通过介电常数、表面张力等性质变化,讨论了极性相组成对萃取的影响。

关键词 萃取, 铀, 三辛胺。

一、前 言

萃取化学中,水相一般是无机水溶液。为了提高萃取率,多数是尽力寻找有效的萃取剂或采用协同萃取等,而从改变水相的性质考虑较少。Alian^[1]等发现,若在水相中加入40—50%CH₃OH, C₂H₅OH等会增强TOA对Sb(V)的萃取。Hala^[2]在评述萃取化学进展时,指出从水-有机介质中萃取,即在水相中加入某些水溶性有机溶剂,可以有效地改善金属离子的萃取和分离。这对萃取化学理论研究和实际应用都有重要意义。这种含有机溶剂的水相称为极性相(Polar Phase),以区别普通的水相。

我们选择核燃料萃取的重要体系三辛胺萃取硫酸铀酰,研究水相中加入甲醇、乙醇等一系列水溶性有机溶剂时,铀分配比的变化。该体系属于离子缔合萃取,水相的物理化学性质对缔合作用、萃合物的稳定性和传质过程有重要的影响。我们通过对极性相介电常数、表面张力等性质的测定,讨论了有机溶剂对萃取过程的影响。

二、实验部分

1. 试剂与仪器

三正辛胺(TOA), Fluka试剂,无色粘状液体,含量大于95%;其他试剂均系北京化工厂G.R或A.R试剂。

硫酸铀酰溶液的制备:称取一定量U₃O₈粉末,加入适量浓硫酸和3% H₂O₂,加热至固

1987年10月4日收到。

体完全溶解, 呈亮黄色透明溶液, 配制成 $\text{pH}1-2$, $[\text{SO}_4^{2-}] \sim 0.5 \text{ mol/l}$ 。以锌-汞齐还原, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 滴定法标定铀浓度为 $1.9 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$, 使用时稀释 10 倍, 加入有机溶剂和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 固体以配成需要的萃取水相。

721型分光光度计, 雷磁pHS-3C型酸度计, 681红外分光光谱仪等。

2. 实验操作和分析方法

取4ml有机相/4ml水相, 在 $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 恒温箱中振荡20min, 离心分层后, 取水相测定pH和分析铀浓度。铀的测定采用铀试剂III分光光度法。实验中发现, 随硫酸根浓度增加, 光密度下降, 但当硫酸根浓度大于 0.15 mol/l 时, 光密度不再变化。因此, 稀释样品时需用 0.5 mol/l $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液定容比色液。

在萃取过程中, 由于有机溶剂也会溶于有机相, 因而两相体积发生变化。在计算铀的分配比时, 必须考虑相比的变化, 部分实验结果列于表1。

表1 萃取平衡时相比R的变化*

有机溶剂	极性相中有机溶剂% (V/V)				
	2	5	10	15	20
CH_3OH	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$		1.00	1.00	1.00	1.00
CH_3COCH_3		1.01	1.02	1.05	1.10
二氧六圆		1.05	1.07	1.10	1.14
$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$		1.00	1.00	1.00	1.00
$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	1.00	1.02	1.03		1.05
四氢呋喃	1.05	1.06	1.11		
CH_3CN		1.02	1.05	1.08	
H_2O	1.00				

* 起始 $R=1.00$ (10ml/10ml)。

3. 表面张力的测定

表面张力采用落滴体积法测定^[3]。

三、结果与讨论

1. 有机溶剂对分配比的影响

萃取体系为 $1.91 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ $\text{UO}_2\text{SO}_4-0.5 \text{ mol/l}$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-V\%$ 有机溶剂/ 0.060 mol/l TOA-正己烷, 有机溶剂有 CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 丙酮, 二氧六圆, THF, DMSO, DMF, 乙二醇, 乙腈等。TOA从极性相中萃取铀的分配比随pH变化曲线绘于图1与图2 (只选取 CH_3OH , DMSO为例)。图中pH值为平衡极性相的pH。

实验结果表明, 甲醇、乙醇、丙酮、二氧六圆, THF和乙腈使铀的分配比增加; 而DMSO, DMF和乙二醇使铀的分配比下降。这一现象的深入研究有可能应用于铀的萃取与分离。

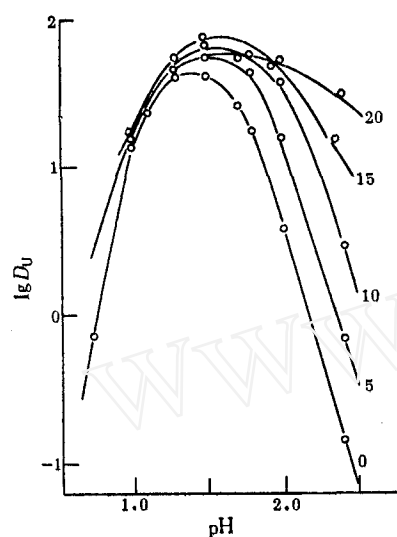


图1 含CH₃OH体系的log D_U 与pH关系
(线上标明CH₃OH的V%)

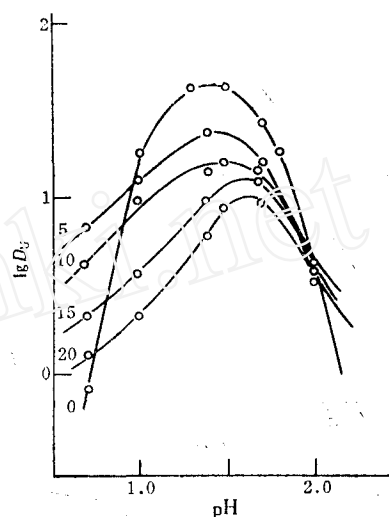


图2 含DMSO体系的log D_U 与pH关系
(线上标明DMSO的V%)

2. 极性相中 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ 络合物的形成

有机溶剂对萃取的影响比较复杂,与多种因素有关系。我们试图从极性相中 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ 的形成,介电常数的变化,溶剂的极性,界面张力等诸方面予以讨论。

在极性相中, $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ 络合物的稳定常数与有机溶剂有关^[4]。在水中逐级稳定常数为 $\log k_1=1.73$, $\log k_2=0.85$, $\log k_3=0.86$ 。而在20% CH₃OH极性相中, $\log k_1=3.88$, $\log k_2=1.60$ 。根据 k_1 , k_2 增加的倍数,可近似估计 $\log k_3$ 为1.7。依此计算各级络离子的摩尔百分数 T_i ($i=0, 1, 2, 3$)。由图3可见,当 $\text{pH} \geq 1$,可萃取络离子 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ 含量 $\geq 50\%$,当 $\text{pH} \geq 1.6$ 时, $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ 含量 $\sim 80\%$,有利于萃取平衡。

3. 极性相介电常数的变化及对萃取的影响

添加有机溶剂后,极性相的介电常数下降(图4^[5])。其中甲醇、乙醇、丙酮、二氧六圆等,使介电常数 ϵ 下降显著,而其铀的萃取比都增加。因此,对于这些体系, ϵ 可能是影响分配比的主要因素之一。如在不

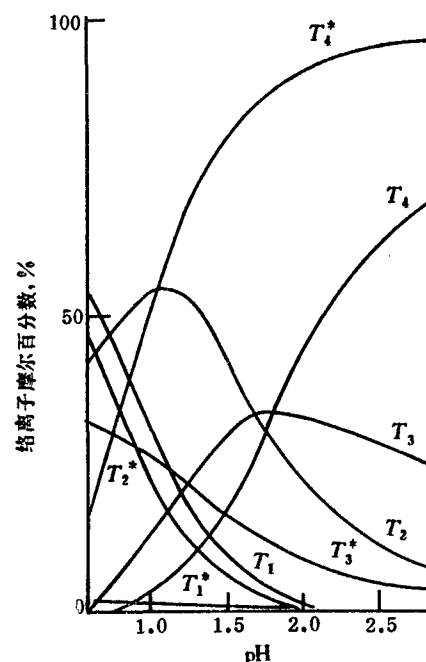
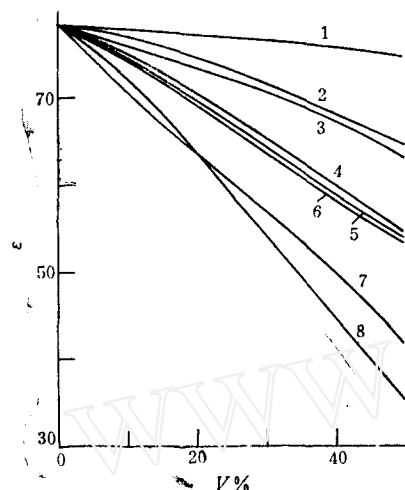
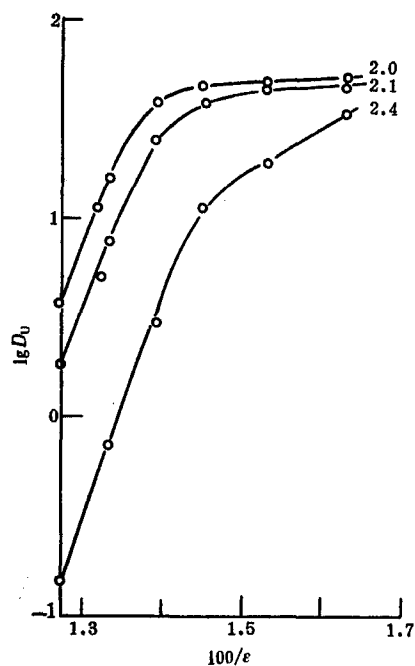


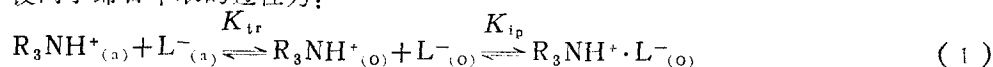
图3 各级 $\text{UO}_2^{2+}-\text{SO}_4^{2-}$ 络离子的摩尔百分数 T_i
 T_i —— 水中; T_i^* —— 20%CH₃OH中。

图4 极性相介电常数 ϵ 与组成的关系

1—DMSO; 2—DMF; 3—乙二醇;
4—CH₃CN; 5—丙酮; 6—乙醇;
7—MeOH; 8—二氧六环。

图5 含甲醇体系 $\log D_0$ 与 $1/\epsilon$ 关系
(线上标明pH值)

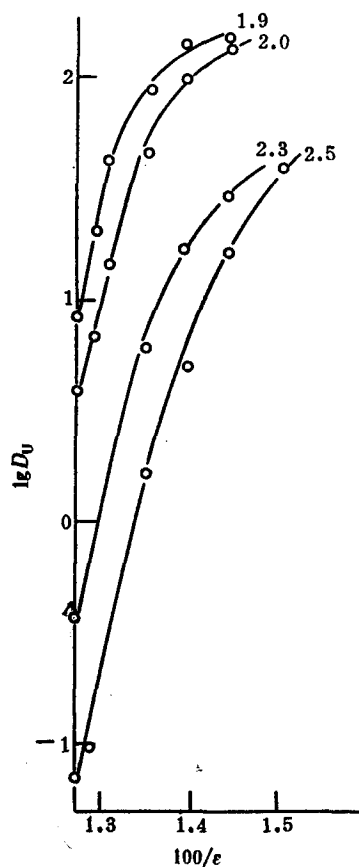
设离子缔合萃取的过程为:



即由两相传质和离子缔合两个部分组成。根据Born方程, 传质过程的标准自由能变化为^[8]

$$\Delta G^\circ = \frac{Ne^2}{2} \left(\frac{Z_+^2}{r_+} + \frac{Z_-^2}{r_-} \right) \left(\frac{1}{\epsilon_0} - \frac{1}{\epsilon_a} \right) \quad (2)$$

同pH值, 以 $\log D_0$ 对 $1/\epsilon$ 作图, 从图5, 6(以甲醇、丙酮体系为例)可见, 在 $1/\epsilon$ 较小时, 近似得到平行的直线。这一关系可从下面推导出来的分配比与 ϵ 公式来解释。

图6 含丙酮体系 $\log D_0$ 与 $1/\epsilon$ 关系
(线上标明pH值)

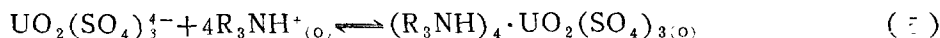
式中 Z_+ , r_+ ; Z_- , r_- 分别为正负离子的价数和半径, ϵ_0 , ϵ_a 分别为有机相和极性相的介电常数。由于 $\epsilon_a > \epsilon_0$, 所以 $\Delta G^\circ > 0$, 不利于过程的进行。另外根据Fuoss公式^[7], 离子缔合常数为

$$\ln K_{ip} = \ln \frac{4\pi N a^3}{3000} + \frac{|Z_+ Z_-| e^2}{akT \epsilon_0} \quad (3)$$

式中 a 为正负离子中心的距离。总的萃取反应(设其反应常数为 K_D)为上述二式之积, 即

$$\log K_D = \log(K_{tr} \cdot K_{ip}) = \log K_{tr} + \log K_{ip} = \log \frac{4\pi N a^3}{3000} + \frac{|Z_+ Z_-| e^2}{2.303 kT a \epsilon_0} - \frac{Ne^2}{2.303 RT} \cdot \frac{1}{2} \left(\frac{Z_+^2}{r_+} + \frac{Z_-^2}{r_-} \right) \left(\frac{1}{\epsilon_0} - \frac{1}{\epsilon_a} \right) \quad (4)$$

萃取反应为



$$K'_D = \frac{[(\text{R}_3\text{NH})_4 \cdot \text{UO}_2(\text{SO}_4)_{\frac{3}{2}}]}{[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_{\frac{3}{2}}^{4-}][\text{R}_3\text{NH}^+]^4_{(o)}} = \frac{D_U}{[\text{R}_3\text{NH}^+]^4_{(o)}} = K_D \cdot P \quad (6)$$

P 是与萃取剂配分常数有关的因子。令 C_{TOA}° , C_U° 为萃取剂和铀的起始浓度, 则

$$[\text{R}_3\text{NH}^+]_{(o)} = [C_{\text{TOA}}^\circ - 4 \frac{D_U}{D_U + 1} C_U^\circ]$$

$$\therefore \log D_U = \log K'_D + 4 \log [\text{R}_3\text{NH}^+]_{(o)} \quad (7)$$

$$= \log \frac{4\pi N a^3}{3000} P + \frac{1}{2.303} \left[\frac{4e^2}{akT} - \frac{Ne^2}{2RT} \left(\frac{1}{r_+} + \frac{16}{r_-} \right) \right] \frac{1}{\epsilon_0} + \frac{Ne^2}{4.606 RT} \left(\frac{1}{r_+} + \frac{16}{r_-} \right) \frac{1}{\epsilon_a} + 4 \log [C_{\text{TOA}}^\circ - \frac{4D_U}{D_U + 1} C_U^\circ] \quad (8)$$

分别令 $A = \log \frac{4\pi a^3 N}{3000} P$, $B = \frac{4e^2}{2.303 akT}$, $C = \frac{Ne^2}{4.606 RT} \left(\frac{1}{r_+} + \frac{1}{r_-} \right)$, 则式(8)简化为

$$\log D_U = A + (B - C) \frac{1}{\epsilon_0} + C \frac{1}{\epsilon_a} + 4 \log [C_{\text{TOA}}^\circ - \frac{4D_U}{D_U + 1} C_U^\circ] \quad (9)$$

式(9)表明在一定体系中 D_U 与 ϵ_0 , ϵ_a 等因素的关系。当 ϵ_0 及最末项基本不变时, D_U 与 $1/\epsilon_a$ 呈线性关系。但随极性有机溶剂含量的增加, ϵ_0 也随之增加, 加上自由萃取剂浓度的减少, 使 D_U 与 $1/\epsilon_a$ 的曲线逐渐变平。

4. 溶剂极性对分配比的影响

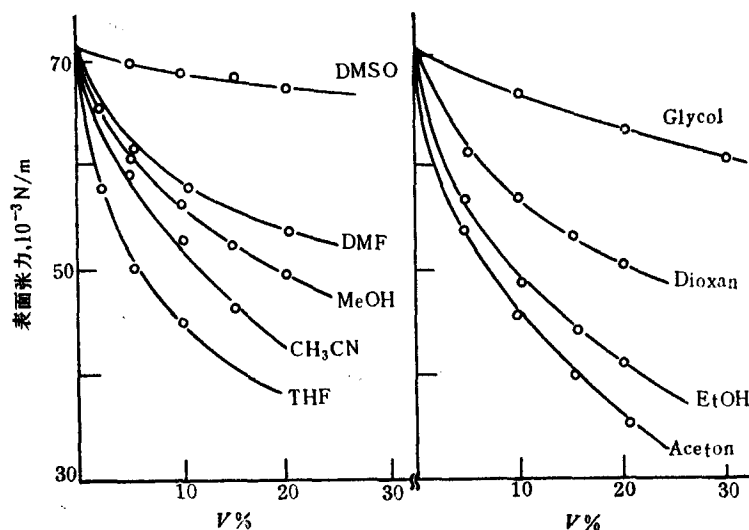
DMSO, DMF, 乙二醇等使 D_U 下降, 可能主要是由于这些溶剂的极性大, 能与 UO_2^{2+} 生成溶剂合物, 而不利于 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_{\frac{3}{2}}^{4-}$ 的生成。如以 CCl_4 为参考标准, 溶剂的极性为 $\text{CH}_3\text{CN} < \text{丙酮} < \text{二氧六圆} < \text{乙醇} < \text{甲醇} < \text{H}_2\text{O} < \text{THF} < \text{DMF} < \text{DMSO}$ ^[8]。Gutmann^[9]提出溶剂给予体数(DN)的概念, 以及离子缔合常数 K_{ip} 与溶剂 DN 的近似关系: $\alpha DN + \log K_{ip} = \text{常数}$, 式中 α 为常数。表2给出溶剂的 DN 。由表可见, DMSO, DMF的 DN 都大于水, 使 D_U 降低。

表2 溶剂的给予体数 $DN^{[10]}$

溶剂	DMSO	DMF	THF	H ₂ O	丙酮	乙腈	二氧六酮
DN	29.8	26.6	20	18	17	14.1	14.8

5. 界面张力对萃取的影响

应用落滴体积法测定极性相的表面张力与有机溶剂含量的关系,结果绘于图7。根据Anfonott规则:二种液体之间的界面张力近似等于其表面张力之差。实验表明,有机相表面张力变化不大,所以极性相表面张力的变化趋势代表了两相界面张力的变化趋势。由图7可见,含醇、酮、乙腈等极性相,表面张力降低很快。界面张力的降低,使萃取自由能下降,因而有利于萃取。

图7 极性相表面张力与组成的关系 $t=25^{\circ}\text{C}$ 。

6. 萃取机理

TOA从极性相中萃取硫酸铀酰的机理与无有机溶剂时一样。我们曾选 $\text{pH}=2.30$, 含不同量丙酮, DMSO, 甲醇等极性相进行萃取, 以 $\log D_u$ 与 $\log [\text{TOA}]_{(o)}$ 作图, 其直线斜率与不含有机溶剂一样, 经红外光谱与紫外可见光谱等初步鉴定, 有机相中的萃合物不含有机溶剂分子。

参 考 文 献

- [1] Alian, A. and Snanad, W., *Talanta*, 14, 659 (1967).
- [2] Hala, J., *Ion Exchange and Solvent Extraction*, Vol.8, chapt.5, Marcel Dekker Inc., New York, 1981.

- [3] 朱步瑶, 赵国玺, 化学通报, (6), 21 (1981)。
- [4] Hogfeldt, E., Stability Constants of Metal-ion Complexes part A: Inorganic Ligands, Oxford, Pergamon Press, 1982.
- [5] Akhadov, Y.Y., Dielectric Properties of Binary Solutions, Oxford, Pergamon Press, 1981.
- [6] 陈与德等, 核燃料化学, 原子能出版社, 1985年, 第246页。
- [7] 黄子卿, 电解质溶液理论导论, 科学出版社, 1983年, 第127页。
- [8] Agami, C. and Caillot, M., *Bull. Soc. Chim. France*, (1990, 1969)。
- [9] Gutmann, V. and Wychara, E., *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 2, 257 (1966)。
- [10] Tanaka, N. et al., *Ions and Molecules in Solution*, Elsevier, Amsterdam, 1983, p.223.

THE EFFECT OF ORGANIC WATER-MISCIBLE SOLVENTS ON THE EXTRACTION OF URANIUM BY TOA

SHI XIUKUN SHEN XINGHAI PEN QIXIU GAO HONGCHENG

(Technical Physics Department, Peking University)

ABSTRACT

The effect of organic water-miscible solvents, such as methanol, ethanol, acetone, dioxane, glycol, dimethylsulfoxide(DMSO), dimethylformamide(DMF), tetrahydrofuran(THF) in aqueous phase on the extraction of uranyl sulphate by tri-n-octylamine (TOA) has been investigated. All data obtained showed that the addition of alcohols, ketones etc. into aqueous phase brings about an increase of distribution ratio of uranium, whereas the addition of DMSO, DMF etc. brings about a decrease. In the present study, the regularity and mechanism of the extraction with TOA are further studied and discussed from the measurements of some physical properties, such as dielectric constant, interface tension etc..

Key words Extraction, Uranium, TOA.

核放信息 日本原子能委员会已经批准日本动力事业团(PNC)在冈山县建造由1000台新材料高性能离心机组成的浓缩铀中试工厂。日本核燃料工业公司(JNFI)则将在青森县的六个所村建造以这种先进离心机为基础的浓缩铀工厂的第二车间,投资100亿日元,于1995年建成年150吨分离功的规模。目前在该地已建成特种钢离心机年200吨分离功的示范厂投入运转,并将扩大至年600吨分离功作为六个所村浓缩铀工厂的第一车间。新材料高性能离心机采用碳纤维增强塑料,浓缩效率可提高50%,成本降低40%。日本也在积极推进化学交换法和激光法分离铀同位素的计划。旭化成(Asahi)化学工业公司已用1米直径,3米高的离子交换柱分离得到3%²³⁵U的浓缩铀。在激光分离方面,日本原子能研究所在获得0.2毫克浓缩铀的基础上正在协助产业部门建造规模为1千至5千公斤分离功的实验装置LASER-J;而日本物理化学研究所则在分子法方面得到分离系数高达4.7的好成绩(Atoms in Japan, Aug.1988p.4及May 1988p.12)。