

石油亚砷萃取 U(VI)、Th(IV)的研究*

王锦华 周祖铭

徐迪民 陈与德 毛家骏

(复旦大学原子核科学系, 上海, 200433)

(同济大学化学系, 上海, 200092)

报道了石油亚砷(PSO)-煤油从硝酸介质中萃取铀(VI)、钍(IV)的实验结果。系统研究了硝酸浓度、PSO浓度、盐析剂浓度、铀(VI)浓度以及温度等对铀(VI)、钍(IV)萃取分配比的影响,发现 PSO 萃取规律与磷酸三丁酯(TBP)和二正辛基亚砷(DOSO)相类似。实验表明:当硝酸浓度在 5—6mol/l 间, D_0 有一极大值,而 D_m 极大值则出现在 3—4mol/l 之间。用斜率法测得铀(VI)、钍(IV)的溶剂化数为 2 和 3。还计算了它们的萃取平衡常数和焓变。

关键词 石油亚砷, 萃取, 分配比, 铀, 钍。

一、前 言

石油亚砷是 60 年代出现的一种萃取剂,有关研究工作大多是苏联科学工作者进行的^[1]。1977 年召开的第三届国际溶剂萃取会议上认为杂环石油硫醚和 PSO 是贵金属极有前途的萃取剂^[2]。

PSO 是一种大量性质相近的亚砷类化合物,其成份随原油产地及沸程不同而异,因而萃取性能也有一定差别。1981 年以来,华南理工大学化学系从高硫柴油中研制成功的 PSO 主要是含有一组单烷基的饱和五元环亚砷混合物,并在贵金属的萃取机理和应用研究方面已取得了不少可喜的进展^[3,4]。实践表明,PSO 具有萃取效率高、成本低、来源广、制备简单、无毒、污染少等优点,已引起科学工作者的兴趣。

PSO 对铀(VI)、钍(IV)和裂变元素的萃取国内未见报道。为了更详细地了解 PSO 的萃取性能,我们以 PSO-煤油作萃取剂,较系统地研究了 PSO 从硝酸溶液中萃取铀(VI)、钍(IV)与硝酸浓度、萃取剂浓度、铀(VI)浓度、盐析剂浓度以及温度等因素的关系,并对其萃取机理作了简要讨论。

二、实 验

* 国家自然科学基金资助项目

1991 年 10 月 28 日收到,1992 年 4 月 12 日收到修改稿。

1. 试剂和仪器

石油亚砷, 华南理工大学化学系制备, 平均分子量 250, 亚砷硫含量 8.1%, 比重(25℃) 0.9511g/ml, 粘度(28℃) $1.44 \times 10^{-2} \text{Pa} \cdot \text{s}$, 折光率(20℃) 1.539, 沸点 $\sim 300^\circ\text{C}$ 。磺化煤油由上海跃龙有色金属公司提供。硝酸铀酰, 硝酸钍以及其它试剂均为分析纯。

康氏振荡器, 7520 型分光光度计, BRUKER IFS 113V 型红外傅里叶光谱仪。

2. 实验方法

(1) PSO 浓度测定 采用非水体系的电位滴定法测定 PSO 摩尔浓度^[5]。

(2) 分配比测定 萃取分配实验是在 10ml 磨口离心管中进行的, 相比通常为 2:2 (有机相需预先与相应浓度的硝酸及硝酸盐平衡)。离心管在恒温振荡器中振荡 10min (实验证实数分钟已达平衡), 离心分相, 以偶氮胂 III 显色, 在 7520 型分光光度计上测定水相中金属离子含量, 计算铀(VI)、钍(IV)分配比。

三、结果和讨论

1. 水相硝酸浓度对铀(VI)、钍(IV)分配比的影响

水相硝酸浓度对 0.2mol/l PSO-煤油溶液萃取铀(VI)、钍(IV)分配比的影响示于图 1。从图中可见, 随水相硝酸浓度增加, 铀(VI)、钍(IV)的分配比也增大。水相硝酸浓度继续提高时, 铀(VI)、钍(IV)的分配比分别达到一最大值, 然后下降。这是因为硝酸与金属离子竞争 PSO, 使 PSO 有效浓度减少之故。此外, 当硝酸浓度较高时, 可能形成难于被萃取的络阴离子, 例如 $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$ 等, 亦使分配比下降。

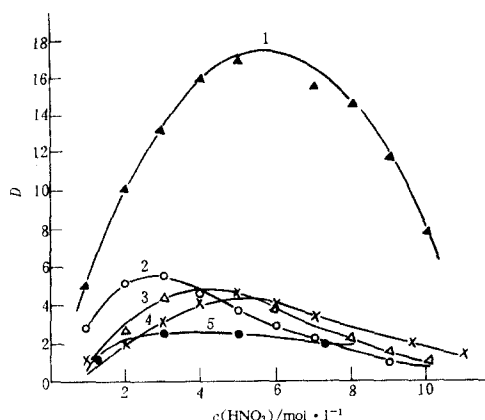


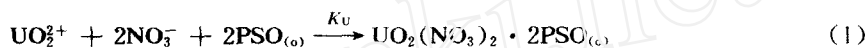
图 1 硝酸浓度对 PSO(DOSO, TBP)-煤油萃取铀(VI)、钍(IV)分配比的影响

1—— UO_2^{2+} /0.2mol/l PSO-煤油; 2—— UO_2^{2+} /0.2mol/l DOSO-二甲苯;
3—— UO_2^{2+} /0.2mol/l TBP-二甲苯; 4—— UO_2^{2+} /0.2mol/l TBP-煤油;
5—— Th^{4+} /0.2mol/l PSO-煤油; 铀(VI)浓度 $3 \times 10^{-4} \text{mol/l}$; $t = 25^\circ\text{C}$ 。

图1中同时给出了DOSO和TBP萃取硝酸铀酰的数据,从图可见,PSO、DOSO、TBP三者萃取铀(VI)的规律相似,其中PSO的萃取能力明显较大。

2. 煤油中 PSO 浓度对铀(VI)、钍(IV)分配比的影响

PSO-煤油浓度变化(0.06—0.2mol/l PSO)对铀(VI)、钍(IV)分配比的影响示于图2。由图可见,当水相硝酸浓度为2.0和3.0mol/l时,铀(VI)、钍(IV)的分配比随PSO浓度的增加而增加,且 $\lg D$ 与 $\lg c(\text{PSO})_{(o)}$ 呈良好的线性关系,直线斜率分别为2和3。它们的萃取反应式为:



式中 K 为萃取平衡常数。

实验证实,铀(VI)和钍(IV)的萃合物中溶剂化数均与DOSO-二甲苯萃取相同^[6]。

根据式(1)可以计算铀(VI)的萃取平衡常数:

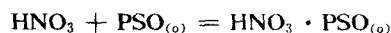
$$K_U = \frac{a(\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{PSO}_{(o)})}{[a(\text{PSO})]_{(o)}^2 \cdot [a(\text{NO}_3^-)]^2 \cdot a(\text{UO}_2^{2+})} \quad (3)$$

有机相活度系数可以认为等于1,则有:

$$K_U = \frac{c(\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{PSO}_{(o)})}{[c(\text{PSO})]_{(o)}^2 \cdot [c(\text{NO}_3^-)]^2 \cdot c(\text{UO}_2^{2+}) \cdot \gamma_{\pm}^3} \quad (4)$$

$$c(\text{NO}_3^-) = c^0(\text{HNO}_3) \cdot \alpha \quad (5)$$

式中 $c^0(\text{HNO}_3)$ 为硝酸的起始浓度, α 为硝酸的离解百分率。由于PSO与 HNO_3 络合



$$\beta = \frac{c(\text{HNO}_3 \cdot \text{PSO}_{(o)})}{c(\text{HNO}_3) \cdot c(\text{PSO})_{(o)}} = \frac{c^0(\text{PSO}) - c(\text{PSO})_{(o)}}{c(\text{HNO}_3) \cdot c(\text{PSO})_{(o)}} = 6.9^{[5]}$$

所以

$$c(\text{PSO})_{(o)} = \frac{c^0(\text{PSO})}{1 + 6.9c(\text{HNO}_3)} = \frac{c^0(\text{PSO})}{1 + 6.9c^0(\text{HNO}_3) \cdot (1 - \alpha)} \quad (6)$$

式中 $c^0(\text{PSO})$ 是PSO的起始浓度。将式(5)、(6)代入式(4)得:

$$\begin{aligned} K_U &= \frac{D}{[c(\text{NO}_3^-)]^2 \cdot [c(\text{PSO})]_{(o)}^2 \cdot \gamma_{\pm}^3} \\ &= \frac{D}{[c^0(\text{HNO}_3) \cdot \alpha]^2 \cdot \left[\frac{c^0(\text{PSO})}{1 + 6.9c^0(\text{HNO}_3) \cdot (1 - \alpha)} \right]^2 \cdot \gamma_{\pm}^3} \end{aligned} \quad (7)$$

利用Harned公式可求出溶液活度系数 $\gamma_{\pm}$:

$$\begin{aligned} \lg \gamma_{\pm} &= 0.08 \times I = 0.08c^0(\text{HNO}_3) \cdot \alpha \\ \gamma_{\pm} &= 10^{0.08c^0(\text{HNO}_3) \cdot \alpha} \end{aligned} \quad (8)$$

将式(8)代入式(7)得:

$$K_u = \frac{D}{(c^0(\text{HNO}_3) \cdot \alpha)^2 \cdot \left(\frac{c^0(\text{PSO})}{1 + 6.9c^0(\text{HNO}_3) \cdot (1 - \alpha)} \right)^2 \cdot (10^{0.08c^0(\text{HNO}_3) \cdot \alpha})^3} \quad (9)$$

将 $c^0(\text{HNO}_3)$ 、 D 、 $c^0(\text{PSO})$ 、 α 各数据代入式(9),可求出: $K_u = 48$ (平均值)。但在计算 K_{Th} 时,难于用式(8)求出活度系数值。

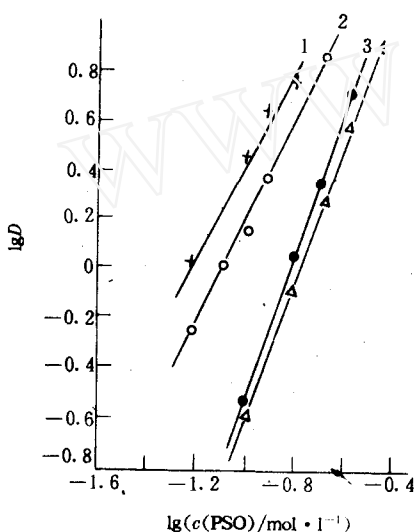


图2 PSO浓度对铀(VI)、钍(IV)分配比的影响
铀(VI)浓度 $3 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$;
钍(IV)浓度 $1.3 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$; $t = 25^\circ \text{C}$;
1, 3 — 3.0 mol/l HNO_3 中萃取铀(VI)和钍(IV);
2, 4 — 2.1 mol/l HNO_3 中萃取铀(VI)和钍(IV)。

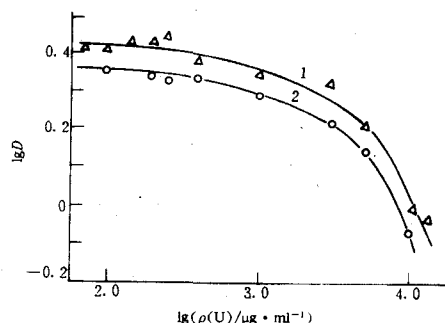


图3 水相硝酸铀酰浓度对铀(VI)分配比的影响
1 — $t = 25^\circ \text{C}$; 2 — $t = 35^\circ \text{C}$ 。

3. 水相硝酸铀酰浓度对铀(VI)分配比的影响

水相硝酸铀酰浓度对 0.1 mol/l PSO-煤油萃取铀(VI)分配比影响的实验结果示于图3。由图可见,当硝酸浓度为 3 mol/l 时,水相铀(VI)浓度在 $1.7 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 之间,其分配比变化很小(表明在这个萃取体系中不存在聚合分子),随着水相硝酸铀酰浓度的增加(即随着有机相铀(VI)饱和度的提高)铀(VI)的分配比逐渐降低,这是由于有机相饱和度增加时,自由 PSO 浓度降低所致。铀酰浓度继续提高,萃取过程中还会出现第三相。

4. 盐析剂对铀(VI)、钍(IV)分配比的影响

上述相同实验条件下,水相中添加硝酸铵和硝酸锂,用 PSO-煤油分别萃取铀(VI)和钍(IV),其结果列入表1。由表1可见,随着水相盐析剂浓度增加,铀(VI)和钍(IV)的分配比急剧上升。

表1 盐析剂浓度对铀(VI)、钍(IV)分配比的影响

盐析剂浓度 /mol·l ⁻¹	硝酸铵					硝酸锂			
	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	4.0	1.0	2.0	3.0
D_U	1.27	3.26	6.38	10.7	18.1	2.92	10.1	31.7	59.3
D_{Th}	0.277	0.715	1.30	2.52	3.73				

水相硝酸浓度为0.5mol/l;水相金属离子浓度: $\rho(U(VI))=74 \mu\text{g/ml}$, $\rho(Th(IV))=299 \mu\text{g/ml}$;有机相FSO浓度为0.1 mol/l; $t=25^\circ\text{C}$ 。

5. 温度对铀(VI)、钍(IV)分配比的影响

在10—50℃温度范围内,0.20mol/l PSO-煤油从3.0 mol/l HNO_3 介质中萃取铀(VI)、钍(IV)的分配比列入表2。由表可见,随着温度增加,PSO-煤油萃取铀(VI)、钍(IV)的分配比下降。作 $\lg D - 1/T$ 图,为一直线,示于图4,由直线的斜率计算得萃取反应的焓变分别为 $\Delta H_U = -26 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_{Th} = -29 \text{ kJ/mol}$ 。

表2 温度对铀(VI)、钍(IV)分配比的影响

温度/℃	20	30	35	40	45	50
D_U	13.1	10.3	7.40	6.46	5.60	4.95
D_{Th}		2.41	2.16	1.75	1.58	1.31

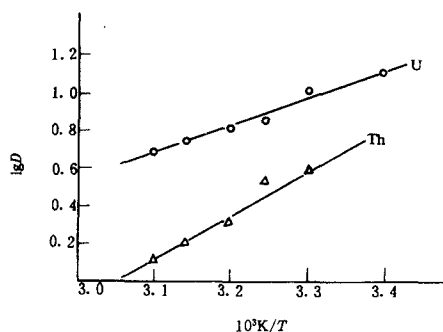


图4 温度对铀(VI)、钍(IV)分配比的影响

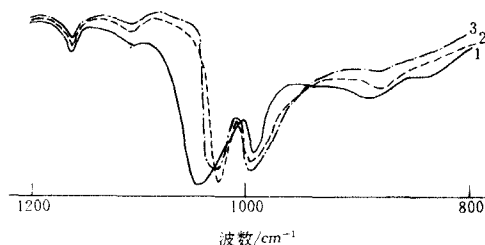


图5 PSO-煤油萃取铀(VI)、钍(IV)前后的红外光谱

- 1——1.0mol/l PSO-煤油- HNO_3 ;
2——1.0mol/l PSO-煤油- $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$;
3——1.0mol/l PSO-煤油- $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 。

6. 红外光谱

为了进一步证实萃合物存在,本文测定了 PSO-煤油萃取铀(VI)、钍(IV)前后有机相的红外光谱。亚砷基团(>S=O)的红外光谱特征峰的波数一般在1030—1060 cm^{-1} [3]。

PSO-煤油萃取铀(VI)、钍(IV)前后的红外谱示于图5。从图中看出,PSO-煤油- HNO_3 体系中,亚砷基团 >S=O 特征峰在1044 cm^{-1} ;萃取铀(VI)和钍(IV)后其特征峰波数分别减至1030

和 1027cm^{-1} ,且吸收峰面积明显减小。这说明 PSO 中氧与铀(VI)、钍(IV)直接配位,导致 >S=O 基团特征伸展振动减弱,也就证实萃合物存在于有机相中。

参 考 文 献

- [1] Ликити, Ю. Е. Успехи Химии, 1976, 12; 2233.
- [2] Mikhailov, V. A. Proc. Int. Solv. Extr. Conf., Harpell's Press Cooperative, Ste-Anne-Debellevue, 1977. 52—60.
- [3] 鄢公来, 龙惕吾, 张振民. 化工冶金, 1987, 8(4): 7.
- [4] 程 飞, 龙惕吾. 贵金属, 1989, 10(3): 13.
- [5] 毛家骏, 方 敏, 张振民. 等. 复旦学报(自然科学版), 1992, 31(2): 221.
- [6] 朱国辉, 张先裕. 原子能科学技术, 1983, 4: 451.

SOLVENT EXTRACTION OF URANIUM(VI), THORIUM(IV) WITH PETROLEUM SULFOXIDES(PSO)

WANG JINHUA ZHOU ZUMING

(Department of Nuclear Science, Fudan University, Shanghai, 200433)

XU DIMIN CHEN YUDE MAO JIAJUN

(Department of Chemistry, Tongji University, Shanghai, 200092)

ABSTRACT

The influence of the temperature, as well as the concentrations of nitric acid, petroleum sulfoxides (PSO), salting-out agent and metal ions on the distribution ratio of uranium(VI), thorium(IV) has been systematically studied. It is found that the extraction regularity of PSO is similar to that of DOSO and TBP. Both uranium(VI) and thorium(IV) exhibit the maximum distribution ratios at 5—6 mol/l HNO_3 and 3—4 mol/l HNO_3 , respectively. The extracted compounds are determined to be $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{PSO}$ and $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 3\text{PSO}$, respectively. The distribution ratios of uranium(VI) and thorium(IV) increase rapidly in the presence of salting-out agent. The extraction enthalpies of uranium(VI) and thorium(IV) with PSO are $\Delta H_{\text{U}} = -26 \text{ kJ/mol}$ and $\Delta H_{\text{Th}} = -29 \text{ kJ/mol}$.

Key words Petroleum sulfoxides, Extraction, Distribution ratio, Uranium, Thorium.