

在TBP-煤油有机相中光化还原制取U(IV)的研究

II. 降解产物的产生和它们对萃取的影响

康锡惠 王同生

(天津大学化学工程系)

本文研究了在TBP-煤油体系中光化还原制取U(IV)时,降解产物的产生和它们对萃取性能的影响。结果表明,TBP-煤油的主要降解产物有DBP和MBP、羰基化合物和硝基烷。光照后的有机相经稀酸反萃和碱洗所得回收萃取剂的萃铀分配比、铀保留值和分相时间与新鲜萃取剂无明显差别)。

关键词 光化还原, U(IV), 降解产物, 萃取, TBP-煤油。

引 言

我们在文献[1]中简要介绍了U(IV)产额和 HNO_2 生成量随各种因素的变化。当评价这种制取U(IV)的方法在Purex流程中的实用性时,人们关心的是TBP-煤油萃取剂对光照的稳定性。有关TBP-煤油对 γ 辐照的稳定性已有很多报道^[2-4],而至今尚未见到有关TBP-煤油对紫外-可见光照射的稳定性报道。本文选用高压汞灯作光源,研究了在TBP-煤油有机相中光化还原制取U(IV)时,降解产物的生成和它们对萃取性能的影响。

实验部分

1. 仪器和试剂

光化反应装置,其结构如图1所示。125W高压汞灯,其辐射能谱相对强度分布如图2所示。傅立叶变换红外光谱仪和751型分光光度计。

核纯 UO_2 ,经 HNO_3 溶解和结晶等步骤,制得 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;磷酸三丁酯,分析纯;加氢煤油;其他试剂均为分析纯。

2. 实验方法

(1)光照方法 30% TBP-煤油与组成 $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2-\text{HNO}_3]$ 不同的原始水相以等体积混合,萃取平衡后,分出有机相。移取50ml有机相置于内径20mm的圆柱形反应管中,待光源的工作电压和电流稳定后,把反应管插入光化反应装置中,反应管轴线与光源发光体中心

1985年7月23日收到。

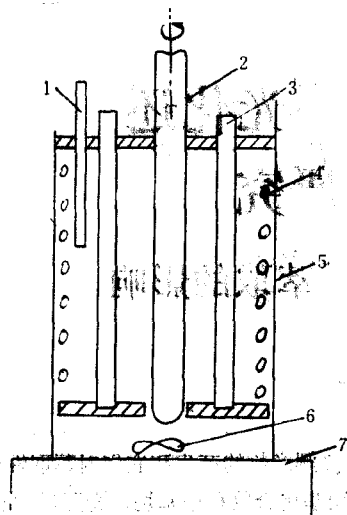


图1 光化反应装置示意图

- 1——控温温度计； 2——旋转式汞灯；
3——反应管； 4——冷却水蛇形管；
5——水浴容器； 6——电磁搅拌子；
7——电磁搅拌器。

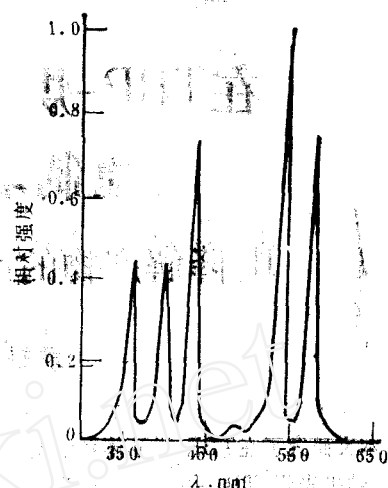


图2 125W汞灯辐射能谱相对强度分布

的距离为60mm。恒温下光照1.5—4.0h,取出反应管。避光放置,留做各项测试的原始样品。

(2)分析方法 用NaOH水溶液把有机相样品中的DBP和MBP转入水相,以三价铁盐做沉淀剂,油度法测量DBP和MBP总浓度。当样品中U(IV)浓度大于0.08M, U(VI)浓度大于0.32M时,对DBP和MBP的测量有明显干扰。在实验中所涉及的U(IV)和U(VI)浓度范围,分析方法的检出限为 1×10^{-4} M,测量误差 $<10\%$ 。羧基化合物和硝基烷的分析,采用文献[5]介绍的红外光谱法。常量 and 微量铀的分析,分别采用混合酸—钼酸铵容量滴定法和二甲苯酚甲烷显色分光光度法。

(3)红外光谱的测量方法 将原始样品依次用无水 Na_2SO_4 和无水 CaCl_2 干燥,用NaCl盐片压片法形成毛细厚度,测量 $2200\text{—}700\text{cm}^{-1}$ 范围内的红外光谱。以30%TBP-煤油做补偿液,液层厚度为0.5mm,测量 $2200\text{—}1000\text{cm}^{-1}$ 范围内的差示红外光谱。

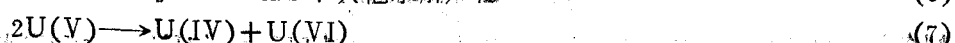
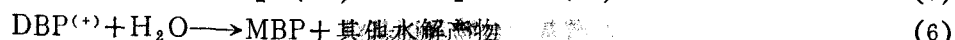
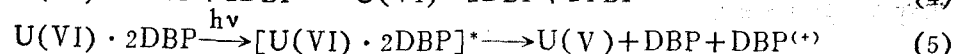
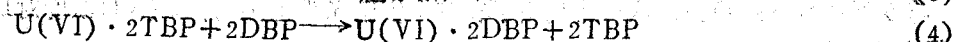
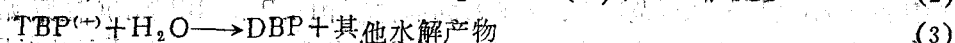
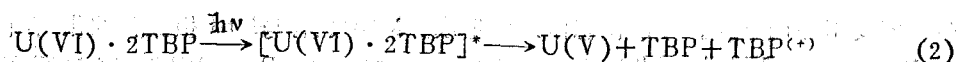
结果与讨论

1. DBP和MBP

经125W汞灯照射的样品和避光放置的样品中DBP和MBP总浓度如表1所示。结果表明,光照对TBP降解生成DBP和MBP的反应有明显的促进作用。光照的样品中生成的DBP和MBP总浓度的大小与原始水相组成有关。在实验中所选用的原始水相组成范围内,DBP和MBP总浓度随原始水相硝酸浓度增加而升高,随原始水相 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 浓度增加有下降的趋势。这些因素对DBP和MBP总浓度的影响,可能与下列的反应有关:



(1)



上述反应式中的 $TBP^{(\cdot+)}$ 和 $DBP^{(\cdot+)}$ 分别代表缺少一个电子的TBP和DBP。避光放置的样品中TBP可由水解反应(1)生成DBP。当用汞灯照射样品时,体系中的 $U(VI) \cdot 2TBP$ 络合物分子中的 $U(VI)$ 吸收光子,产生激发态 $[U(VI) \cdot 2TBP]^*$ 中间物。在中间物分子内部电荷转移, $U(VI)$ 得到一个电子还原到 $U(V)$,同时产生一个缺少电子的 $TBP^{(\cdot+)}$ 。 $TBP^{(\cdot+)}$ 不稳定,与TBP相比,它更容易发生水解,即反应(3)。这可能是光照促进TBP降解的主要原因。温度和硝酸浓度的升高,以及由于温度、硝酸浓度升高而导致体系中生成的亚硝酸的相应增加,这些因素都有助于水解反应(1)、(3)、(6)的进行,因此随温度和原始水相硝酸浓度升高,DBP和MBP总浓度也增加。实验中观察到,在不含TBP的DBP-煤油- $U(VI)$ - HNO_3 体系

表1 DBP和MBP总浓度与原始水相组成和反应温度的关系

原始水相组成		反应条件			$[DBP+MBP] \times 10^3, M$
$[HNO_3], M$	$[UO_2(NO_3)_2], M$	受光条件	$T, ^\circ C$	t, h	
1.0	0.10	光照	20.0 ± 0.5	2.5	2.4
1.0	0.35	光照	20.0 ± 0.5	2.5	1.8
0.5	0.10	光照	30.0 ± 0.5	2.5	1.1
1.0	0.10	光照	30.0 ± 0.5	2.5	3.7
2.0	0.10	光照	30.0 ± 0.5	2.5	5.5
4.0	0.10	光照	30.0 ± 0.5	2.5	5.8
1.0	0.05	光照	30.0 ± 0.5	2.5	3.5
1.0	0.10	光照	30.0 ± 0.5	2.5	3.7
1.0	0.20	光照	30.0 ± 0.5	2.5	1.7
1.0	0.40	光照	30.0 ± 0.5	2.5	0.5
2.0	0.10	避光	28 ± 2	240	0.63
4.0	0.10	避光	28 ± 2	240	0.78

体系中也制得 $U(IV)$ 。加入少量DBP可以使TBP和DBP总浓度为30%的TBP-DBP-煤油- $U(VI)$ - HNO_3 体系比单独含有30%TBP的TBP-煤油- $U(VI)$ - HNO_3 体系中的 $U(IV)$ 产额高。这表明在光照的TBP-煤油- $U(VI)$ - HNO_3 体系中,TBP自身及其降解产物DBP都可能是 $U(VI)$ 的还原剂。由反应(1)~(6)可见,反应(1)~(3)生成DBP,反应(4)~(6)消耗DBP。从这些反应可以看到DBP的生成和消耗速度均随 $U(VI)$ 浓度升高而增加。DBP的净产额随 $U(VI)$ 浓度的变化将由这两个相竞争过程各自受 $U(VI)$ 浓度影响程度的相对大小来决定。当 $U(VI)$ 浓度对DBP的消耗过程影响更为强烈时,将会导致DBP浓度

随U(VI) 浓度增加而下降。可以设想体系中生成的MBP也有与DBP相类似的化学行为。在实验中所涉及的U(VI) 浓度范围内, 光照2.5h的样品中DBP和MBP总浓度随原始水相U(VI) 浓度增加有下降趋势, 这可能是由于在这个实验条件范围内, U(VI)浓度对DBP的消耗过程有更为强烈的影响。

2. 羰基化合物和硝基烷

不同条件下制得的样品中羰基化合物和硝基烷浓度如表2所示。结果表明与硝酸水溶液平衡的不含铀的TBP-煤油有机相, 经光照或经避光放置后均未检出羰基化合物和硝基烷。与 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-HNO}_3$ 水溶液平衡的含铀的TBP-煤油有机相, 经光照或避光放置后均测得有羰基化合物生成, 前者生成羰基化合物的速度较快。这与前面所述的光照促进TBP降解的机

表2 羰基化合物和硝基烷的浓度

原始水相组成		反应条件			[>R=O], M	[R-NO ₂], M
[HNO ₃], M	[UO ₂ (NO ₃) ₂], M	受光条件	T, °C	t, h		
1.0	0	光照	25.0±0.5	2	0	0
1.0	0	避光	25±2	23	0	0
1.0	0.10	避光	25±2	196	0.012	0
1.0	0.10	避光	25±2	360	0.032	0
1.0	0.10	光照	25.0±0.5	2	0.018	0.003
1.0	0.10	光照	25.0±0.5	4	0.019	0.009
1.0	0.10	光照	35.0±0.5	2	0.029	0.02

理有关, 由反应(3)和(6)所生成的其他水解产物中可能含有醛类产物。含铀的有机相用汞灯照射后有硝基烷生成, 避光放置360h仍未检出硝基烷。光照的样品所生成的羰基化合物和硝基烷浓度均随温度升高而增加。

3. 萃铀分配比和铀保留值

新鲜萃取剂和回收萃取剂(光照后的有机相, 经稀酸反萃和碱洗后所得的萃取剂)的萃铀分配比和铀的保留值示于表3。结果表明两种萃取剂的萃铀分配比和铀保留值均无明显差别。

4. 萃取、反萃和碱洗操作的分相时间

将新鲜萃取剂和回收萃取剂分别与 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-HNO}_3$ 水溶液混合, 萃取, 分相, 所得有机相以等体积0.01MHNO₃水溶液反萃三次, 再以等体积5%Na₂CO₃洗涤两次。记录每次操作的分相时间, 并观察有无界面污物或乳化现象, 实验结果列入表4。结果表明两种萃取剂的分相时间无明显差别, 操作中均未发现界面污物和乳化现象。

表3 新鲜萃取剂和回收萃取剂的萃铀分配比和铀的保留值

原始水相组成		萃铀分配比		铀保留值, g/l	
[HNO ₃], M	[UO ₂ (NO ₃) ₂], M	新鲜萃取剂	回收萃取剂	新鲜萃取剂	回收萃取剂
0.5	0.10			0.170	0.171
1.0	0.10	4.91	5.00	0.309	0.310
2.0	0.10	21.2	21.0	0.694	0.701
3.0	0.10	27.0	27.3		
4.0	0.10	31.3	30.9	1.09	1.08
1.0	0.05	9.00	9.04	0.421	0.480
1.0	0.20	4.52	4.56	0.688	0.682
1.0	0.30	3.35	3.41	0.841	0.842
1.0	0.40	2.33	2.34	0.855	0.852

表4 萃取、反萃和碱洗操作的分相时间

原始水相组成		t _萃 , s		t _{反萃} , s						t _{碱洗} , s			
[HNO ₃], M	[UO ₂ (NO ₃) ₂], M	新鲜萃取剂	回收萃取剂	新鲜萃取剂			回收萃取剂			新鲜萃取剂		回收萃取剂	
				1	2	3	1	2	3	1	2	1	2
0.5	0.10	35	38	40	35	30	45	30	30	35	30	30	30
1.0	0.10	35	35	45	40	45	45	45	50	35	40	40	45
2.0	0.10	32	35	35	40	45	35	35	150	35	45	35	50
3.0	0.10	30	30	34	40	50	35	25	150	32	40	30	40
4.0	0.10	30	30	35	40	55	35	30	150	35	45	35	40
1.0	0.05	35	40	35	35	30	35	30	30	30	35	30	30
1.0	0.20	30	30	30	35	30	45	45	50	40	50	60	40

5. 红外光谱

为观察光照后的样品由于萃取剂的降解是否导致红外光谱发生明显变化，设想借此来探索由光照所产生的降解产物。经依次测量纯TBP-煤油、与HNO₃平衡的TBP-煤油、与UO₂(NO₃)₂-HNO₃水溶液平衡的TBP-煤油和经光照的上述样品在2200—700cm⁻¹范围的红外光谱，并未发现光照前后样品的红外光谱有明显差别。表明在这种多组分的复杂体系中难以用这种方法直接鉴别某一微量降解产物的存在。为提高对微量降解产物检出的灵敏度，以TBP-煤油作补偿液，在2200-1000cm⁻¹范围测量差示红外光谱。结果表明含铀有机相在1720cm⁻¹和1556cm⁻¹呈现有吸收带，它们分别是羰基化合物和硝基烷的特征峰。不同样品在这两个吸收谱带附近的差示红外光谱如图3和图4所示。由图3可见含铀有机相经光照后，在1556cm⁻¹处呈现较强吸收带，表明有硝基烷生成。经稀酸反萃和碱洗之后的样品，该吸

收峰无明显消弱, 由此可见用通常的溶剂净化方法不能除掉硝基烷。由图4可见含铀有机相经短时间光照和经长期避光放置后, 在 1720cm^{-1} 处均呈现有较强吸收, 经稀酸反萃和碱洗后, 该谱带消失, 表明用通常的溶剂净化方法可以有效地除掉羰基化合物。

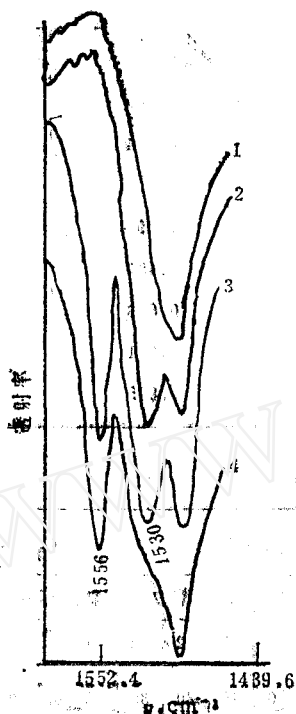


图3 不同样品在 1556cm^{-1} 附近的差示红外光谱

1——与 HNO_3 水溶液平衡的有机相, 25°C 下光照2h; 2——与 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{HNO}_3$ 水溶液平衡的有机相, 避光放置240h; 3——与 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{HNO}_3$ 水溶液平衡的有机相, 35°C 下光照2h; 4——同3的样品, 经稀酸反萃和碱洗。

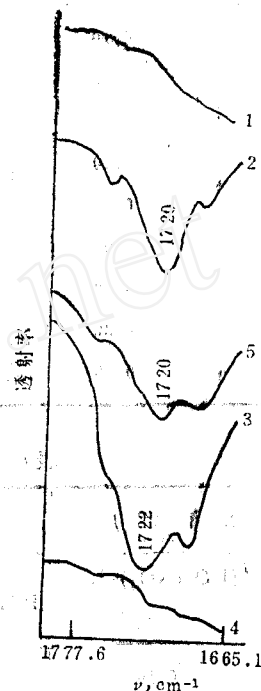


图4 不同样品在 1720cm^{-1} 附近的差示红外光谱

1, 2——样品同图3中的1, 2; 3——与 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{HNO}_3$ 水溶液平衡的有机相, 25°C 下光照2h; 4——样品同图3中的3; 5——样品同图3中的4。

结 论

1、在TBP-煤油有机相中光化还原制取 U(IV) 的过程中, 由TBP-煤油降解所产生的主要降解产物有DBP和MBP、羰基化合物和硝基烷。它们的生成量与原始水相组成、反应温度和光照时间等因素有关。

2、回收萃取剂的萃铀分配比、铀保留值和分相时间均与新鲜萃取剂无明显差别。

3、用通常的溶剂净化方法可以有效地除掉羰基化合物, 而硝基烷仍保留在萃取剂中。随着萃取剂的循环使用, 硝基烷将在萃取剂中逐渐积累。

参 考 文 献

- [1] 康锡惠等, 核化学与放射化学, 6(1), 6 (1984) .
- [2] Laro, L.S., *Nucl. Sci. Eng.*, 17, 623 (1983) .
- [3] Brodda, B.G. et al., *Nucl. Technol.*, 34, 429 (1977) .
- [4] 耿永勤等, 核化学与放射化学, 4 (4), 203 (1982) .
- [5] 陈章强等, 分析化学, 3, 361 (1975) .

STUDIES ON THE PHOTOCHEMICAL REDUCTION TO PRODUCE U(IV) IN

THE ORGANIC PHASE OF TBP-KEROSENE

II. PRODUCTION OF DEGRADATION PRODUCTS AND THEIR EFFECTS ON EXTRACTION

KANG XIHUI WANG TONGSHENG

(*Department of Chemical Engineering, Tianjin University*)

ABSTRACT

In the photochemical reduction of U(VI) to produce U(IV) in the organic phase, production of degradation products and their effects on extraction are investigated. The results show that main degradation products of TBP-kerosene consist of compounds such as DBP and MBP, carbonyl compounds and nitro compounds. The yields of these products are a function of composition and temperature of the solution. The extraction properties are compared between the recovered extractant and the fresh extractant. It is shown that these two extractants have no significant difference.

Key words Photochemical reduction, U(IV), Degradation product, Extraction, TBP-kerosene.