

红外吸收光谱法对季胺萃取铀过程中毒问题的研究

向 华

(北京铀矿选冶研究所)

本工作采用红外吸收光谱法研究确定了在萃取铀浸出液时,致使季胺萃取剂严重中毒的物质是连多硫酸盐: $S_4O_6^{2-}$, $S_5O_6^{2-}$, $S_2O_6^{2-}$ 。本文还讨论了硫化物矿物在加压碱浸时的氧化作用以及季胺萃取剂中毒机制等问题。

关键词 季胺盐, 连多硫酸盐, 中毒, 硫化物, 铀, 红外谱。

一、前 言

碳酸盐型铀矿石之矿物组成分析结果^[1]表明:铀矿物主要是铀黑、沥青铀矿,次生铀矿物很少。矿石中约80%的硫是以铁、锌、镍的硫化矿物存在。

铀矿石用 $Na_2CO_3-NaHCO_3$ 溶液、在温度145°C、压力12kg/cm²条件下浸出,碱耗太大,浸出液无法再用季胺萃取剂萃取。若在弱化条件(100°C、6kg/cm²)下浸出,该浸出液用0.1mol季胺萃取剂萃取,其铀容量只有1.7—2.0g/l,经过五次萃取循环,其容量则降到1g/l以下,最低时仅0.1g/l。工艺上发现,即使除去其中的腐植酸也不能恢复其容量。

目前,用季胺萃取剂直接从碳酸盐浸出液回收铀的工艺流程在国外尚无应用,上述中毒现象迄今未见报道。因此,找出季胺萃取剂中毒的原因,并由此获得工艺上的解毒方法,无疑对提高加压碱浸、季胺萃取工艺流程的水平及其应用范围都具有很大的意义。

二、试剂与仪器

1. 试剂 连四硫酸钾($K_2S_4O_6$),德国进口;季胺盐,甲基三烷基(C_8-C_{11})氯化铵;仲醇($C_{12}-C_{16}$),磺化煤油;碳酸钠、碘化钾、溴化钾、硫代硫酸钠等均为分析纯试剂。

2. 仪器 Perkin-Elmer 599B型红外分光光度计,波数范围4000—200cm⁻¹。

3. 制样方法 固体样品用溴化钾压片法,錠片直径为13mm。有机液体样品须先经离心分离或硅胶处理,尔后用液膜技术制样。水溶液样品先于红外灯下(<80°C)或干燥器中蒸干,再依固体样品制样。

1985年1月18日收到。

三、实验结果与讨论

1. 有机相的红外吸收光谱

将0.1 mol季胺萃取剂与浸出液(弱氧化条件,下同)接触,相比为1:1,接触时间2—3 min,萃取数次后,其有机相呈深棕色。该有机相与原萃取剂之红外光谱一并列于图1。图1中2800—3000、1460、1376、720 cm^{-1} 等为季胺、仲醇、煤油脂肪链中 CH_3 、 CH_2 吸收频率。与图1 B相比,图1 A于1105、614 cm^{-1} 处有弱吸收,它们应归属于 SO_4^{2-} 。此外,还于1246、1223、1048、1016、658、602、580、558、532 cm^{-1} 处有较强的吸收带,它们可能归属于致使萃取剂严重中毒的物质。

2. 浸出液及有机相的元素分析

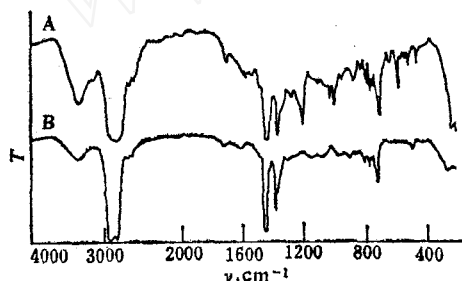


图1 萃取后的有机相(A)与0.1 mol季胺萃取剂(B)之红外光谱。

浸出液之等离子体光谱半定量分析结果表明,浸出液中可生成阴离子的主要元素诸如Mo, V等的含量不高。中毒有机相之X射线荧光光谱分析结果表明,该样中Cl, Si, Al, Sr, U, Fe, Cr等元素含量很低,而S元素的含量相当高。

由此可以初步认为, Mo, V等微量元素不应造成季胺萃取剂严重中毒, S元素值得深入研究。

3. 有机相中中毒物质的分析

中毒有机相呈深棕色,系腐植酸所致。因其较易除去,下面将不赘述。

中毒有机相经空气氧化后的红外光谱列于图2。与图1A相比,图2中未出现1048、1016、658、602、558 cm^{-1} 吸收带,而于1105、1008、579 cm^{-1} 等处出现了新的吸收带或原吸收带显著增强。依据元素分析结果,图2可作如下解释:除萃取剂的吸收带外,其他吸收带应归属于 SO_4^{2-} (1105、614 cm^{-1})和 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (1240、1008、579和526 cm^{-1})^[2]。本结果与文献值基本吻合,唯1008 cm^{-1} 略高,其原因可能是:文献值系 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 晶体数据, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 晶胞中的 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 并不等同,具有 D_3 和 C_3 两种对称性^[3],而本工作所测定的 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 处于

有机溶液中,其化学环境不同,空间构型也可能略有改变。

上述事实表明,致使萃取剂严重中毒的物质可能是低价硫的化合物。

为深入了解这些低价硫的化合物,曾用10% KI溶液进行反萃取,其反萃取液的红外光谱如图3 A所示。由浸出条件可确定,1400、883、740 cm^{-1}

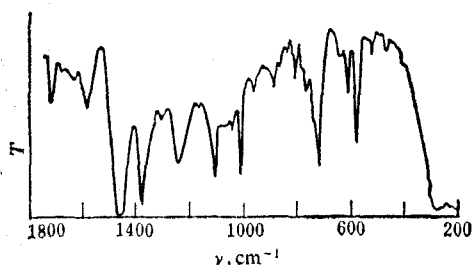


图2 中毒有机相经空气氧化后的红外吸收光谱

应归属于 CO_3^{2-} 的振动吸收频率。Graziani等人^[4]认为 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ 中的 CO_3^{2-} 基团, 由于它与 UO_2^{2+} 配位 而其对称性从 D_{3h} 降低到 C_{2v} , 于是 CO_3^{2-} 振动吸收带发生位移和分裂。由

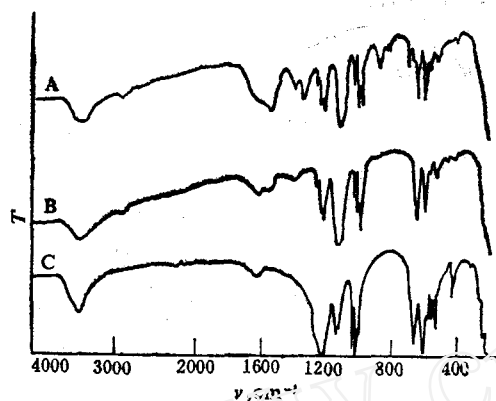


图3 10% KI反萃取液之红外光谱

A——浸出液; B——人工溶液; C—— $\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6$ 溶液。

为确定上述吸收带的归属, 配制出两种溶液: 一种是依据工艺溶液组成配制的人工溶液, 其组成是: $9.1\text{g/l Na}_2\text{CO}_3$, 7.7g/l NaHCO_3 , $10.7\text{g/l Na}_2\text{SO}_4$, $0.1\text{g/l K}_2\text{S}_4\text{O}_6$, $0.1\text{g/l Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{pH}=10.0$; 另一种是纯 $\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6$ 溶液, $\text{pH}=10.9$ 。这两种溶液均分别先后与萃取剂、10% KI溶液接触, 再测定其红外光谱(图3之B和C)。上述结果均列于表1。

表1 几种反萃取液的红外吸收频率 *

样 品	频 率, cm^{-1}											
浸 出 液	1271	1250	1243	1224	1214	1201	1140	1128	1110	1049		
人 工 溶 液	1272	1250	1243	1224		1201	1135			1049		
$\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6$ 溶液	1271	1250	1242	1222			1140	1128		1047		
浸 出 液	1020	1001	670	658	616	608	580	562	550	534	522	426
人 工 溶 液	1022	1001	672	658	616		582	562	550	537		425
$\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6$ 溶液	1020	1016 1000	670	659	616	608	579	558		534		428

* 表中只列出与低价硫的化合物和 SO_4^{2-} 有关的吸收频率。

由图3和表1可见, 除 CO_3^{2-} 和 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ 吸收带外, 这三种样品的吸收情况基本相同。这意味着它们之中低价硫的化合物组成相同, 而这些低价硫的化合物应是 $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ 在 $\text{pH}10.0-10.9$ 溶液中的各种状态。

Naito等人^[6]认为 $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ 在碱性溶液中可转换成其他连多硫酸盐。因此, 我们又测定了 $\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6$ 、 $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6$ 的红外光谱, 这些结果连同 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6$ 文献值^[2]、表1中的有关数据一并列于表2。 $\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6$ 的结果与文献值^[7]吻合, $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6$ 的红外光谱则未见报道。表2数据表明, 中毒有机相反萃取液中除 SO_4^{2-} 和 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 外, 还有 $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ 、 $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$ 和 $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ 三种低价硫化合物。

从上述实验结果可以得出：低价硫的化合物应是 $S_2O_3^{2-}$ 、 $S_2O_6^{2-}$ 、 $S_3O_6^{2-}$ 和 $S_4O_6^{2-}$ 。

4. 浸出液的红外光谱

含铀矿石浸出液之红外吸收光谱列于图4。由图4可以看出，其中含 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 和 $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ 。此外，图4于1001、670和540 cm^{-1} 有较强吸收。考虑到1100—1150 cm^{-1} 存在一个很强的吸收带，可以确定这些带应归属于 $S_2O_3^{2-}$ 。在工艺上，为改善萃取性能而在浸出前用NaOH溶液对矿石作预处理，处理后的溶液经红外光谱分析确定其中含大量的 $S_2O_3^{2-}$ 。这一结果表明，硫化物矿物在加压碱浸时易生成 $S_2O_3^{2-}$ 。

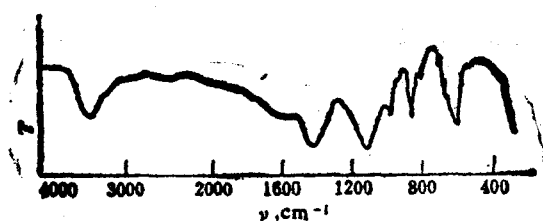
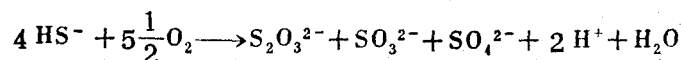


图4 浸出液之红外光谱

5. 硫化物矿物在碱性溶液中的氧化

Vaughan和Craig^[8]指出，在碱性溶液中硫化物呈 HS^- 或 S^{2-} 。O'Brien和Birkner^[9]认为 HS^- 、 S^{2-} 可进一步氧化生成其他的硫化物：



Борбар和Лем^[10]所研究的S-H-O系统的 E_H -pH平衡图也表明，随着pH和 E_H 升高，溶液中 S^{2-} 则向 $S_2O_3^{2-}$ 、 $S_3O_6^{2-}$ 、 SO_4^{2-} 等转化。Goldehaber^[11]指出，在碱性溶液中黄铁矿生成硫代硫酸盐和连多硫酸盐。它们最终氧化生成 SO_4^{2-} 。显然，文献结果与我们的实验是一致的。

由于矿石中含硫化物和原生铀矿等还原性矿物高，并有大量腐植酸，在弱化浸出条件下，它们将严重阻滞浸出系统电位升高，所以硫化物矿物不能被充分氧化，于是在浸出液中出现了大量的 $S_2O_3^{2-}$ 及其氧化产物。

基于本研究结果，工艺上用由200g/l NaCl和100g/l NaOH组成的溶液对中毒有机相解毒已获得很好的效果^[12,13]。这是由于 $S_nO_6^{2-}$ ($n=2-4$)与 $S_2O_3^{2-}$ 在强碱性介质中极不稳

表2 几种连多硫酸盐与中毒有机相反萃取液红外光谱结果的比较

$K_2S_2O_6$		$K_2S_3O_6$		$K_2S_4O_6$		浸出液	
频率, cm^{-1}	相对强度	频率, cm^{-1}	相对强度	频率, cm^{-1}	相对强度	频率, cm^{-1}	相对强度
1240	vs	1249	vs	1268	sh	1271	w
		1237	vs	1256	s	1250	s
		1220	vs	1240	vs	1243	s
1213	m			1223	vs	1224	s
				1208	sh	1214	sh
				1195	vs	1201	w
						1140	vs
						1128	vs
						1110	vs
		1048	m	1044	s	1049	m
				1038	s		
		1022	s			1020	s
		1016	s	1016	vs		
998	s					1001	s
		659	m			670	sh
				640	w	658	s
		616	s			616	s
		605	s	610	s	608	m
580	vs					580	w
		558	w			562	w
		540	sh	545	sh	550	w
		533	w	534	w	534	w
526	w			528	w	522	w
		432	w			426	w
		426	w				

vs——很强；s——强；m——中；w——弱；sh——肩峰。

定,并通过提高 Cl^- 的竞争能力以达到降低氧化产物 SO_4^{2-} 对萃取铀的影响,从而达到解毒作用。

6. 季胺萃取剂中毒问题

中毒有机相与浸出液的红外光谱结果表明,中毒物质中最严重的是连多硫酸盐。我们曾用10%KI、10%KBr和10%NaCl溶液进行反萃取试验,红外光谱结果表明,唯10%KI溶液可完全将它们反萃取,这表明连多硫酸盐离子与季胺盐离子之间有极强的亲合力。它们之间的反应是阴离子交换反应,是连多硫酸盐与季胺盐形成离子缔合对进入有机相^[14]。连三、连四硫酸盐分子中的原子是非线性排列的,呈扭曲状^[15],加之它们的体积很大,所以,与其他低价硫的化合物或 SO_4^{2-} 相比,这些连多硫酸盐离子容易被萃取。

四、 结 论

含铀矿石浸出液及其有机相之元素分析表明,致使季胺萃取剂严重中毒的元素是硫。红外光谱结果表明,在中毒有机相中,硫主要以 $\text{S}_n\text{O}_6^{2-}$ ($n=2-4$)、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 和 SO_4^{2-} 形式存在。在浸出液中,硫主要以 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 和 SO_4^{2-} 形式存在。由于 $\text{S}_n\text{O}_6^{2-}$ ($n=2-4$)与季胺盐有极强的亲合力,它能迅速在萃取体系中积聚而致使萃取剂严重中毒。

致谢 郑群英、董灵英高级工程师对本文进行了仔细审阅,提出了许多宝贵意见,特致谢意。

参 考 文 献

- [1] 谢钢华等,某铀矿床深部矿石物质组成与铀、镭、钍、钷的存在状态,北京铀矿选冶研究所内部资料,1980年。
- [2] Nuquist, R. A. et al., *Infrared Spectra of Inorganic Compounds*, Acad. Press, New York, 1971.
- [3] Krauzman, M. N. et al., *C. R. Acad. Sci. Paris Serie B*, 269, 641(1969).
- [4] Graziani, R. et al., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2059 (1972).
- [5] Koglin, E. et al., *Spectrochim. Acta, Part A*, 35A(6), 641(1979).
- [6] Naito, K. et al., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 43(5), 1372(1970).
- [7] Buijs, K., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24, 229(1962).
- [8] Vaughan, D. J. et al., *Mineral Chemistry of Metal-Sulfides*, Cambridge University Press, 1978.
- [9] O'Brien, D. J. et al., *Environ. Sci. Technol.*, 11(12), 1114(1977).
- [10] Борбат, В. Ф. и др., Новые процессы в Металлургии Никеля и кобальта, Москва, «Металлургия», 1976.
- [11] Goldehaber, M. B., *Am. J. Sci.*, 283(3), 193(1983).
- [12] 于湘浩等,某铀矿含硫矿石小型试验报告,北京铀矿选冶研究所内部资料,1983年。
- [13] 刘蒲星等,某铀矿含硫矿石台架试验报告,北京铀矿选冶研究所内部资料,1983年。
- [14] 马荣骏,溶剂萃取在湿法冶金中的应用,冶金工业出版社,北京,1979年。
- [15] Stewart, J. M. et al., *Acta Crystol.*, B35(9), 1967-1971(1979).

19

A STUDY OF POISON IN EXTRACTING URANIUM WITH QUATERNARY AMMONIUM SALT BY INFRARED SPECTROSCOPY

XIANG HUA

(The Beijing Research Institute of Uranium Ore Processing)

ABSTRACT

A study of poison in extracting uranium in carbonate leach liquor with quaternary ammonium salt by infrared spectroscopy is here reported. The results show that the substance seriously poisoning the extractant is polythionates, $S_4O_6^{2-}$, $S_5O_6^{2-}$ and $S_2O_6^{2-}$. The oxidation of sulfide mineral in pressurized carbonate leach and the mechanism of poisoning of quaternary ammonium salt are discussed.

Key words Quaternary ammonium salt, Poly thionate, Poison, Sulfide, Uranium, Infrared spectra.

(上接第63页, Continued from p.63)

Br^- can be adsorbed on CBPA or CA in the acid media like sulfuric, phosphoric or tartaric acid at $pH \leq 5.8$. The adsorption capacity is about $0.3mg/cm^3$ CBPA (200-300 mesh) in the usual cycles. In the presence of enough Na_2SO_4 , the adsorption efficiency is $\geq 99.9\%$ before the breakthrough.

For $10-200\mu g$ Br^- and with $6-8 V_C$ of $0.003 N$ NaOH, the elution efficiency is $\geq 95\%$ through the $2cm^3$ column bed (V_C).

A flow rate of up to $20 ml/cm^2 \cdot min$ exhibits no apparent effect on either adsorption or desorption of Br^- . The separation of ^{82}Br from ^{42}K is also described.

Key words Selective adsorption, Bromine separation, Copper, Platinum.