

文章编号 : 0253-9950(2005)02-0100-04

在 Na_2CO_3 溶液中季铵盐萃取 Zr 机理的研究

刘丽君, 汤宝龙, 周 慧, 姜耀中, 林灿生

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要:用红外光谱分析和季铵盐萃取研究了 Zr-DBP 界面物在碳酸钠溶液中的溶解机理。结果表明, Zr-DBP 界面物在碳酸钠溶液中生成了能溶于水的配合阴离子 $\text{Zr}(\text{CO}_3)_4^{4-}$ 或 $\text{ZrO}(\text{CO}_3)_3^{3-}$, Zr-DBP 界面物溶解前后与纯 HDBP 的红外谱图相比, 溶解液中 DBP 的 $\text{P}=\text{O}$ 键的特征峰与纯 HDBP 的更为接近。说明界面物在溶解 Na_2CO_3 过程中, 破坏了原有界面物的配合, DBP 不再与 Zr 配合, 而以自由离子形式存在。

关键词: 季铵盐; Zr-DBP 界面物; 溶解; 碳酸钠

中图分类号: O657.4 **文献标识码:** A

PUREX 流程是回收核燃料常用的方法, 在 PUREX 流程中溶剂萃取是关键。用烷烃如煤油作稀释剂的磷酸三丁酯 (TBP) 能够从含有裂片元素、超铀元素等溶解液中同时萃取出 U 和 Pu。在水法核燃料后处理流程中, TBP 会因辐照和化学作用降解而生成磷酸二丁酯 (HDBP)、磷酸一丁酯 (H_2MBP)、磷酸 (H_3PO_4) 等产物, 而这些降解产物又会与裂片元素如 Zr 生成界面污物引起管道堵塞等^[1-3]。对于乳化物型的界面污物的处理已有报道, 可采用碳酸钠或草酸处理, 但处理的机理研究不够。为此, 本工作采用 Zr 与 HDBP 反应生成模拟界面物, 并将其干燥后溶于碳酸钠溶液中, 用季铵盐萃取法研究碳酸钠溶液处理界面物的机理。

1 实验部分

1.1 试剂

硝酸锆, 硝酸, TBP, 无水碳酸钠, 二甲苯均为分析纯, 北京化学试剂厂生产; HDBP, 为专用光谱分析的固定液, 北京化学试剂厂生产。三辛基甲基氯化铵, 德国 Fluka 产品。

1.2 仪器

Nexus Euro 型红外光谱仪, 美国 Nicolet 公司生产; ER-180A 型电子天平, 瑞士梅特勒公司生产; 3070E 型 X 荧光分析仪, 日本理学公司生产; Vario EL 型元素分析仪, 德国 Elementar 公

司生产; 电动离心沉淀机, 大连医疗器械厂生产。

1.3 Zr 与 HDBP 界面物的生成和收集

将预先配制的 1.00 g/L 锆的 2 mol/L 硝酸溶液和 4.57 g/L HDBP-30% TBP/OK 溶液等体积混合, 在常温下振荡 10 min, 静置一定时间后^[4,5], 转移至离心管中, 用电动离心机将其离心 2 min, 分别用滴管小心吸出有机相和水相, 用 2 mL 蒸馏水洗涤 2 次, 再用 2 mL 的石油醚洗涤 2 次, 弃去洗涤液, 最后收集界面污物, 在烘箱中 50 °C 下干燥, 备用^[6]。

1.4 季铵盐萃取剂溶液的制备

所购的季铵盐为三辛基甲基氯化铵 (简称为 R_4NCl), 为得到三辛基甲基碳酸铵 ($(\text{R}_4\text{N})_2\text{CO}_3$), 需用 1 mol/L Na_2CO_3 溶液洗涤三辛基甲基氯化铵, 直至 Cl^- 完全转化 CO_3^{2-} 。然后根据实验需要配制成一定浓度的 $(\text{R}_4\text{N})_2\text{CO}_3$ -二甲苯溶液。

1.5 萃取实验

有机相为季铵盐的二甲苯溶液, 水相为溶解了一定数量 Zr-DBP 界面物的 Na_2CO_3 溶液, 在室温下萃取 15 min, 相比为 1^[7]。用 X 荧光分析法测定萃取前后水相中 Zr 浓度。根据实验结果确定 Zr-DBP 界面物溶解于 Na_2CO_3 溶液后的溶解产物。

2 萃取平衡的理论分析

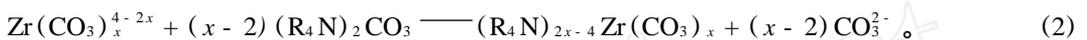
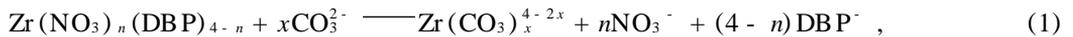
在本实验条件下, 得到的 Zr-DBP 是多种化

收稿日期: 2004-08-25; 修订日期: 2004-11-25

作者简介: 刘丽君 (1979—), 女, 河北唐山人, 硕士, 核燃料循环与材料专业。

合物的混合物,可以用两种形式来表示: Zr(NO₃)_n(DBP)_{4-n}和 ZrO(NO₃)_m(DBP)_{2-m}^[6]。CO₃²⁻ 具有很好的配位作用,能与很多金属离子配合生成配合离子。因此,Zr-DBP 界面物溶解于 Na₂CO₃ 溶液很可能是因为 CO₃²⁻ 和界面物中的 Zr 生成了两种能溶于水的配合阴离子: Zr(CO₃)_x^{4-2x}和 ZrO(CO₃)_y^{2-2y}。下面分别对两种离子的萃取实验进行理论分析。

萃取剂中阳离子 R₄N⁺ 基团能够与金属配阴



方程(2)的表观平衡常数^[7]:

$$K_1 = \frac{c((\text{R}_4\text{N})_{2x-4}\text{Zr}(\text{CO}_3)_x)_{(a)} \cdot c^{x-2}(\text{CO}_3^{2-})_{(a)}}{c(\text{Zr}(\text{CO}_3)_x^{4-2x})_{(a)} \cdot c^{x-2}((\text{R}_4\text{N})_2\text{CO}_3)_{(a)}} \quad (3)$$

则分配比可表示为:

$$D = \frac{c(\text{Zr})_{(a)}}{c(\text{Zr})_{(a)}} = \frac{c((\text{R}_4\text{N})_{2x-4}\text{Zr}(\text{CO}_3)_x)_{(a)}}{c(\text{Zr}(\text{CO}_3)_x^{4-2x})_{(a)}} = K_1 \cdot \frac{c^{x-2}((\text{R}_4\text{N})_2\text{CO}_3)_{(a)}}{c^{x-2}(\text{CO}_3^{2-})_{(a)}} \quad (4)$$

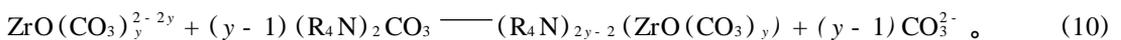
当固定 CO₃²⁻ 的浓度时,式(4)可以写为:

$$D = K \cdot c^{x-2}((\text{R}_4\text{N})_2\text{CO}_3)_{(a)} \quad (5)$$

式中, $K = K_1 / c^{x-2}(\text{CO}_3^{2-})_{(a)}$ 。

将式(5)两边取对数,可以得到:

$$\lg D = \lg K + (x-2)\lg c((\text{R}_4\text{N})_2\text{CO}_3)_{(a)} \quad (6)$$



式(10)的表观平衡常数:

$$K_2 = \frac{c((\text{R}_4\text{N})_{2y-2}\text{ZrO}(\text{CO}_3)_y)_{(a)} \cdot c^{y-1}(\text{CO}_3^{2-})_{(a)}}{c(\text{ZrO}(\text{CO}_3)_y^{2-2y})_{(a)} \cdot c^{y-1}((\text{R}_4\text{N})_2\text{CO}_3)_{(a)}} \quad (11)$$

$$\lg D = \lg \frac{c((\text{R}_4\text{N})_{2y-2}\text{ZrO}(\text{CO}_3)_y)_{(a)}}{c(\text{ZrO}(\text{CO}_3)_y^{2-2y})_{(a)}} = \lg K_2 + \lg \frac{c^{y-1}((\text{R}_4\text{N})_2\text{CO}_3)_{(a)}}{c^{y-1}(\text{CO}_3^{2-})_{(a)}} \quad (12)$$

根据前面对 Zr(CO₃)_x^(4-2x) 的萃取实验的分析,分别改变季铵盐的浓度和 CO₃²⁻ 的浓度,根据式(12)就能确定 y 的值。

离子缔合,而使金属配阴离子被萃取到有机相中,萃合物的分子式为: (R₄N)_{2x-4}Zr(CO₃)_x 或 (R₄N)_{2y-2}ZrO(CO₃)_y。通过改变萃取剂的浓度或 CO₃²⁻ 的浓度,可测定出 x 和 y 的值^[8]。

2.1 Zr(CO₃)_x^{4-2x} 的萃取

若界面物为 Zr(NO₃)_n(DBP)_{4-n}形式,生成的萃合物为 (R₄N)_{2x-4}Zr(CO₃)_x 时,反应方程式可表示为:

用 lgD 对 lg c((R₄N)₂CO₃) 作图,斜率为 x-2,由此可以确定 x 的值。当固定萃取剂 (R₄N)₂CO₃ 的浓度而改变水相中 CO₃²⁻ 的浓度,则式(4)可写为:

$$D = K / c^{x-2}(\text{CO}_3^{2-})_{(a)} \quad (7)$$

式中,

$$K = K_1 c^{x-2}((\text{R}_4\text{N})_2\text{CO}_3)_{(a)}$$

将式(7)两边取对数,可以得到:

$$\lg D = \lg K + (2-x)\lg c(\text{CO}_3^{2-})_{(a)} \quad (8)$$

将 lgD 对 lg c(CO₃²⁻) 作图,斜率为 2-x,由此也可以确定 x 的值。

2.2 ZrO(CO₃)_y^{2-2y} 的萃取

若界面物为 ZrO(NO₃)_m(DBP)_{4-m}形式时,生成的萃合物为 (R₄N)_{2y-2}ZrO(CO₃)_y,反应方程式可表示为:

3 结果和讨论

3.1 季铵盐浓度对 Zr 分配比的影响

事先准备好一定量 Zr-DBP 界面物的碳酸钠溶解液,注意 Zr 的浓度应尽量控制在 1 g/L (Zr 标准溶液的最大值)以下。(R₄N)₂CO₃ 的浓度在 0.0025~0.05 mol/L 之间变化。

将分配比 D 取对数并对 lg c((R₄N)₂CO₃) 作图,实验结果示于图 1。从图 1 可以看到,斜率为 1.87,则 x-2=1.87, x=3.87-4; y-1=1.87,

$y = 2.87 - 3$ 。由此可以得出,在碳酸钠溶液中季铵盐萃取 Zr-DBP 界面物生成的萃合物分子式为: $(R_4N)_4Zr(CO_3)_4$ 或 $(R_4N)_4ZrO(CO_3)_3$ 。

3.2 CO_3^{2-} 浓度对 Zr 分配比的影响

固定萃取剂 $(R_4N)_2CO_3$ 的浓度,碳酸钠溶液的浓度在 $0.0625 \sim 1 \text{ mol/L}$ 之间,测定 Zr 在两相中的分配比。将 D 取对数并对 $\lg c(CO_3^{2-})$ 作

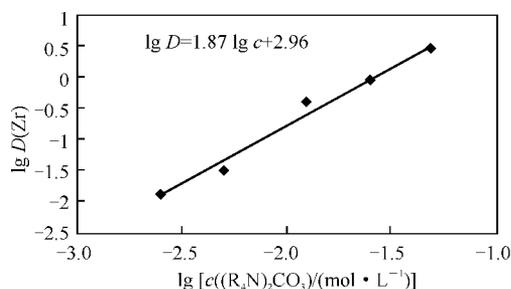


图 1 季铵盐浓度对萃取 Zr 界面物的影响

Fig. 1 Effect of the concentration of quaternary ammonium salt on the extraction Zr-DBP

3.3 界面物的 Na_2CO_3 溶解液的红外光谱

界面物与 Na_2CO_3 溶液混合后,可能生成配合离子而溶于水,为了明确碳酸钠与界面物作用的机理,用红外光谱法研究了 HDBP 在界面物生成前后及溶解前后的红外光谱图的变化。HDBP 在各种状态下的红外光谱 $P=O$ 峰的峰值列入表 1。

HDBP 在各种状态下的红外光谱图示于图 3。纯 HDBP 溶液的 $P=O$ 键的特征峰在 1234 cm^{-1} ,当 DBP 与 Zr 生成界面物后, $P=O$ 双键因

图,实验结果示于图 2。由图 2 可知, $\lg D$ 与 $\lg c(CO_3^{2-})$ 成线性关系,直线斜率为 -1.94 ,根据前面的分析可得 $2 - x = -1.94$, $x = 3.94 - 4$,或者 $1 - y = -1.94$, $y = 2.94 - 3$ 。此结果与前面的结果是吻合的。因此可以推算出在季铵盐萃取前 Zr 的配合阴离子形式为 $Zr(CO_3)_4^{4-}$ 或 $ZrO(CO_3)_3^{4-}$,或为两者的混合物。

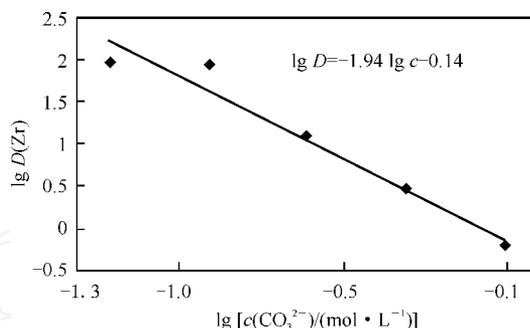


图 2 Na_2CO_3 浓度对季铵盐萃取 Zr 界面物的影响

Fig. 2 Effect of the concentration of Na_2CO_3 on the extraction Zr-DBP

表 1 HDBP 在各种状态下的红外峰

Table 1 Infrared peak of HDBP in different states

体系(System)	$(P=O) / \text{cm}^{-1}$
纯 HDBP (Pure HDBP)	1234
锆-DBP 界面物 (Zr-DBP crud)	1105
界面物的 Na_2CO_3 溶解液 (Crud in Na_2CO_3 solution)	1235

为与锆配位,降低了双键特性,向低频方向移动,在 1105 cm^{-1} 处出现较宽的峰^[4]。Zr-DBP 界面物溶解后的红外谱图与纯 HDBP 和 Zr-DBP 界

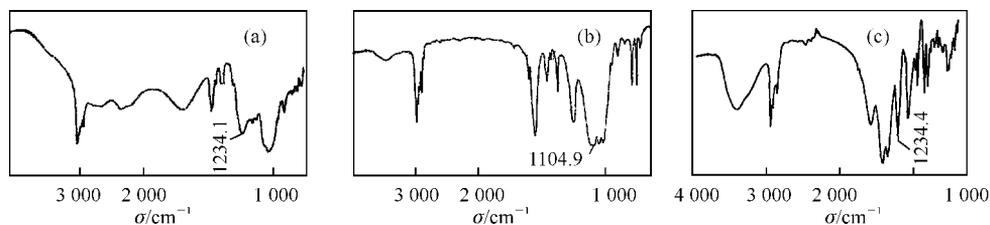
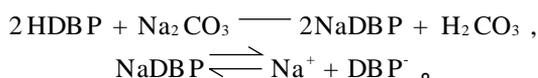


图 3 HDBP 在各种状态下的红外光谱图

Fig. 3 Infrared spectrum of HDBP in different states

(a) —HDBP, (b) —Zr-DBP, (c) —Zr-DBP/ Na_2CO_3

面物溶解前的红外谱图相比, $\text{P}=\text{O}$ 键的特性与纯 HDBP 的更为接近。这说明在界面物溶解于 Na_2CO_3 溶液的过程中,破坏了原有界面物的配合情况, HDBP 不再与 Zr 配合。因为碳酸钠溶液是碱性溶液, HDBP 会与其发生反应, 很难以分子形式存在, 而是以离子形式存在:



4 结 论

(1) Zr 与 TBP 的降解产物 HDBP 能够生成 Zr-DBP 界面物, 不溶于水, 在一般的有机溶剂中溶解度低, 但能溶解于 Na_2CO_3 溶液中。

(2) 用季铵盐萃取 Na_2CO_3 溶解界面物后的溶解液时, 季铵盐与阴离子的配位数为 4, 由此得到在未萃入有机相之前, 配合阴离子的形式为 $\text{Zr}(\text{CO}_3)_4^{4-}$ 或 $\text{ZrO}(\text{CO}_3)_3^{4-}$, 或为两者的混合物。

(3) Zr-DBP 界面物溶解前后与纯 HDBP 的红外谱图相比, 溶解液中 DBP 的 $\text{P}=\text{O}$ 键的特征峰与纯 HDBP 的更为接近, 说明在界面物溶解于 Na_2CO_3 溶液的过程中, 破坏了原有界面物的配合情况, DBP 不再与 Zr 配合, 而以自由离子形式存在。

参考文献:

- [1] 陈靖. 后处理萃取操作中界面污物问题[A]. 全国核化学化工学术交流年会论文摘要集[C]. 新疆乌鲁木齐. 2002. B04.
- [2] Naohito U. Precipitation Formation of Zirconium dibutyl Phosphate Complex in Purex Process[J]. J Nucl Sci Technol, 1989, 26(3): 329 ~ 338.
- [3] Tomotaka N, Tetsuo F, Akira S. Formation Mechanism of Interfacial Crud in Solvent Cleanup Process for Fuel Process[J]. J Nucl Sci Technol, 1991, 28(3): 255 ~ 257.
- [4] Sugai H. Alternative Destruction Method for Emulsion Stabilized by Precipitates of Zr and TBP Degradation products[J]. J Nucl Sci Technol, 1992, 29(1): 92 ~ 94.
- [5] Sugai H, Munakata K. Destruction of Emulsions Stabilized by Precipitates of Zirconium and Tributyl Phosphate Degradation Products[J]. Nucl Technol, 1992, 99: 235 ~ 242.
- [6] 张崇海, 林灿生, 郭景儒, 等. 锆与 HDBP 形成萃取界面污物的行为研究[J]. 核化学与放射化学, 1995, 17(3): 153 ~ 158.
- [7] 唐红萍, 杨明德, 何培炯. 季铵盐萃取草酸的机理[J]. 过程工程学报, 2002, 2(6): 506 ~ 511.
- [8] 徐光宪, 王文清, 等. 萃取化学原理[M]. 上海: 上海科学技术出版社. 1984.

Extraction of Zr from Na_2CO_3 Solution by Quaternary Ammonium Salt

LIU Li-jun, TANG Bao-long, ZHOU Hui, JIANG Yao-zhong, LIN Cai-sheng

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(93), Beijing 102413, China

Abstract: The dissolution mechanism of Zr-DBP crud in Na_2CO_3 solution is studied by both infrared spectrum analysis and extraction of Zr-DBP cruds by quaternary ammonium salt in Na_2CO_3 solution. The results show that the main reason of crud dissolved in Na_2CO_3 solution is that a new complex ion, either $\text{Zr}(\text{CO}_3)_4^{4-}$ or $\text{ZrO}(\text{CO}_3)_3^{4-}$ or both, is formed by the complex of Zr and CO_3^{2-} . Infrared analysis result shows that the peak of $\text{P}=\text{O}$ double bond of Zr-DBP in Na_2CO_3 solution is closer to the peak of pure HDBP than to the peak of Zr-DBP crud. It shows that the organic complex is destroyed after crud is dissolved in Na_2CO_3 solution. DBP is not combined with Zr any more and exists as a free ion.

Key words: Na_2CO_3 solution; dissolve; crud; quaternary ammonium salt