

溶剂萃取法分离铀中钌的研究

江林根 - 刘士岩 范 礼

(北京大学技术物理系)

关键词 铀, 钌, 亚硝酸钌, 溶剂萃取, 分离, 三烷基胺。

一、前 言

在核燃料后处理Purex流程中, 铀纯化段的回收铀中常含有少量钌, 使铀钌分离成为纯化铀的一个重要问题^[1]。实验表明, 辐照铀经 HNO_3 溶解后, 裂变产物钌主要以亚硝酸钌 RuNO^{3+} 状态存在。它与溶液中的 NO_2^- , NO_3^- , OH^- 和 H_2O 等离子或分子形成配位数为6的多种配合物。各种 RuNO^{3+} 的硝酸基配合物的比例取决于溶液中 NO_2^- 和 H^+ 离子的浓度。而 NO_2^- 与 RuNO^{3+} 的配合能力比 NO_3^- 与 RuNO^{3+} 的强。在一定条件下, 两类配合物之间可以相互转化^[2,3]。铀主要是以 UO_2^{2+} 的 NO_3^- 配合物存在。

有关亚硝酸钌的分离和分析, 前人已进行过不少工作, 采用较多的方法是溶剂萃取法^[4,5]和离子交换法^[6,7]。

本文在前人的工作基础上提出用工业萃取剂三烷基胺 (N_{233}) 的溶剂萃取法, 从铀中萃除少量钌, 使铀得到纯化。用Fletch^[2]法合成定组分的亚硝酸钌的亚硝酸基配合物 $\text{Na}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 并分别测定了在不同浓度 HNO_3 介质中, RuNO^{3+} 和 UO_2^{2+} 的萃取条件以及当有足够量 NO_2^- 存在下, 对 RuNO^{3+} 和 UO_2^{2+} 的萃取情况。从而找到用 N_{233} 从铀中萃除少量钌且铀损失少的合适操作条件。

二、实验部分

1、试剂和仪器

Ru 粉(99.9%), 美国产品; 放射性核素 ^{103}Ru , 中国原子能科学研究院提供; $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, 分析纯, 北京化工厂生产; N_{233} 实验试剂, 大连油脂厂生产; 其它试剂均为分析纯。

FT-603井型 γ 闪烁探头和FH-408型定标器均由北京核仪器厂制造。721型分光光度计由上海第三分析仪器厂生产。

2、 $\text{Na}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的合成

为了获得定组份的 RuNO^{3+} 配合物, 按Fletch方法合成了 $\text{Na}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。准确称取124.0mg钌粉, 加入8.0ml NaClO 和30ml 2mol/l NaOH 溶液, 加热回流溶解。加浓硫酸蒸发至冒白烟, 用水溶解后加入固体 NaBiO_3 , 在微沸下蒸出 RuO_4 , 并用浓盐酸吸收。将所得棕色溶液蒸至近干, 加王水重复蒸干。用水溶解后加入一定量固体 NaNO_2 , 再小心蒸干,

1987年7月12日收到。

得到固体。用丙酮萃出其中的橙黄色固体,室温下蒸去丙酮,用水重结晶最后得到纯的橙黄色晶体为 $\text{Na}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。称重并计算产率为 $\sim 40\%$ (3次合成的平均产率)。

3、 ^{103}Ru 标记的 $\text{Na}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的合成

称取36mg Ru粉,加入约6mg $^{103}\text{Ru}(\text{Ru})$ (已溶于10ml 2mol/l NaOH-NaClO溶液)。重复上述操作得到 ^{103}Ru 标记的 $\text{Na}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 配合物,再把它溶于100ml的1mol/l HNO_3 溶液中,得到 $[\text{RuNO}^{3+}] = 1.6 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ 的 ^{103}Ru 放射性溶液。

4、 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 的络化——放射性子体的去除

为了 $\text{UO}_2^{2+}-\text{RuNO}^{3+}$ 混合溶液萃取分离后,钚的放射性测量,要求除去铀的放射性子体。采用沉淀载带法分别加入相应的载体化合物,除去铀的系列放射性子体。将所得的纯 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 固体配制成一定浓度的 UO_2^{2+} 溶液备用。

5、萃取实验

取一组分别盛有2.00ml RuNO^{3+} , UO_2^{2+} 或 $\text{RuNO}^{3+} + \text{UO}_2^{2+}$ 溶液的10ml磨口平衡管,各加入2.00ml N_{235} -煤油萃取液,在康氏振荡器上振荡平衡一定时间后,离心分离,分别移取1.0ml有机相和水相。在Y井型探头测量装置上测量钚的放射性,用偶氮胂III比色法测定铀浓度。

三、结果和讨论

1、 RuNO^{3+} 硝酸基配合物的萃取

(1) 萃取平衡时间的测定 取一组分别盛有2.00ml的1.0mol/l HNO_3 , $[\text{RuNO}^{3+}] = 1.6 \times 10^{-4} \text{mol/l}$ 的 $^{103}\text{RuNO}^{3+}$ 溶液的平衡管,各加入2.00ml 20% (V/V) N_{235} -煤油溶液(此溶液是由20ml N_{235} +10ml正辛醇+70ml碘化煤油配制而成。用6mol/l HNO_3 预平衡2次,用水洗1次后备用)。分别振荡不同时间。结果示于图1曲线1。由图可见,振荡平衡60min时仍未达到萃取平衡。

(2) pH值对萃取率的影响 取一组分别盛有2.00ml不同 HNO_3 浓度,相同 $^{103}\text{RuNO}^{3+}$ 硝酸基配合物浓度溶液的平衡管,各加入2.00ml 20% N_{235} -煤油溶液,振荡平衡30min,结果示于图2曲线1。由图可见,在4mol/l HNO_3 —pH=4酸度范围内, N_{235} -煤油对硝酸基配合物的萃取率都不大。

按文献[3],在 HNO_3 介质中, RuNO^{3+} 的硝酸基配合物存在四种不同状态配合物:(1) $[\text{RuNO}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$; (2) $[\text{RuNO}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3]^+$; (3) $[\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ 和(4) $[\text{RuNO}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]^-$;其中仅(4)式可为叔胺型萃取剂 N_{235} 所萃取。在0.1—15mol/l HNO_3 范围和室温条件下,四种不同配合物需24h才能达到平衡。因此虽振荡平衡60min仍不能达到萃取平衡的。随着 N_{235} 对配合物(4)的萃取,破坏了原来的平衡状态。由于动力学原因达到新的平衡很慢,所以萃取率不高。随pH的增大,萃取率的增加亦十分缓慢。

2、 RuNO^{3+} 亚硝酸基配合物的萃取

取5.00ml $[\text{RuNO}^{3+}] = 1.6 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ 放射性钚溶液,在 $90 \pm 2^\circ\text{C}$ 水浴上保温30—40

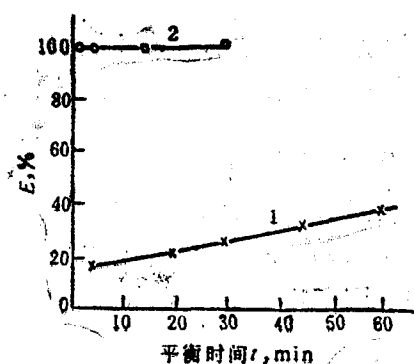


图1 萃取率与平衡时间的关系
1—— RuNO_3^+ 硝酸基配合物;
2—— RuNO_3^+ 亚硝酸基配合物。

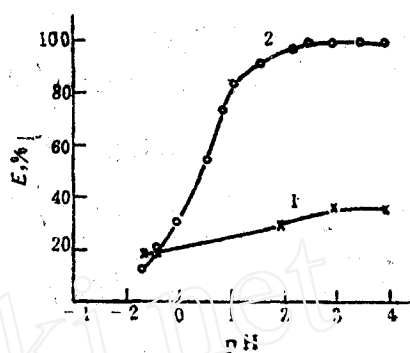


图2 萃取率与溶液 pH 的关系
1—— RuNO_3^+ 硝酸基配合物;
2—— RuNO_3^+ 亚硝酸基配合物。

min, 逐渐加入 1g 固体 NaNO_2 , 然后用蒸馏水稀释 10 倍, 用 5mol/l HNO_3 调节溶液的酸度为 $\text{pH}=4$ 备用。

(1) **萃取平衡时间的测定** 取一组分别盛有 2.00ml 上述溶液的平衡管, 各加入 2.00ml 20% N_{235} -煤油溶液, 分别振荡不同时间, 结果示于图 1 曲线 2。由图可见, 1min 内即达到萃取平衡。本实验中采用振荡平衡时间为 5min。

(2) **pH 值对萃取率的影响** 取一组分别盛有 2.00ml 不同酸度, 相同 $^{103}\text{RuNO}_3^+$ 亚硝酸基配合物浓度溶液的平衡管, 各加入 2.00ml 20% N_{235} -煤油溶液, 振荡平衡, 结果示于图 2 曲线 2。由图可见, 当溶液 $\text{pH}>2.5$ 时, N_{235} 对 RuNO_3^+ 亚硝酸基配合物定量萃取。

3、萃取剂浓度对萃取率的影响

取一组分别盛有 2.00ml $[\text{RuNO}_3^+]=1.6\times 10^{-4}\text{mol/l}$, $\text{pH}=3.5$ 钌溶液(均指 ^{103}Ru 标记的 RuNO_3^+ 亚硝酸基配合物溶液)的平衡管, 分别加入 2.00ml 不同体积百分浓度的 N_{235} -煤油溶液, 振荡平衡, 再取 $\text{pH}=2.5$ 和 $\text{pH}=4.5$ 的钌溶液以相同条件进行萃取, 结果示于图 3, 由图中可见, 以 20% (V/V) N_{235} -煤油溶液作萃取剂时, $\text{pH}\geq 3.5$ 的 RuNO_3^+ 亚硝酸基配合物的萃取率最大。

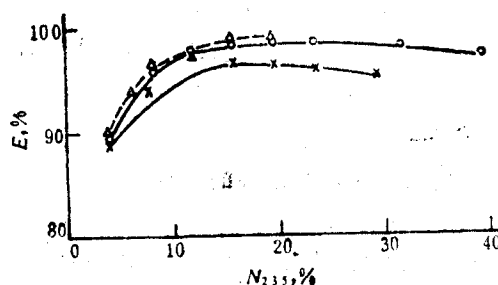


图3 萃取率与萃取剂浓度的关系
×—— $\text{pH}=2.5$; O—— $\text{pH}=3.5$;
Δ—— $\text{pH}=4.5$ 。

4、 $\text{RuNO}_3^+-\text{UO}_2^{2+}$ 混合溶液的萃取

上述实验结果表明, 在 $\text{pH}\geq 3.5$ 条件下用 20% N_{235} -煤油对 RuNO_3^+ 亚硝酸基配合物可定量萃取。Boirie^[8] 和 Barancelli^[9] 等指出, 在浓硝酸介质中叔胺以 $(\text{R}_3\text{NH})[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$ 形式萃取铀, 在 6—8mol/l HNO_3 间萃取率达到最大值。在低酸条件下, 叔胺对铀的萃取能力很差。

为此, 本实验取 2.50ml $[\text{RuNO}_3^+]=1.6\times 10^{-3}\text{mol/l}$ 放射性钌溶液, 加入 2.50ml 0.56mol/l $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 溶液(已除去子体), 混匀后在 $90\pm 2^\circ\text{C}$ 水浴上保温 30min, 同时逐渐加入 0.5g 固体 NaNO_2 。然后稀释到 25.0ml, 调节 $\text{pH}=3.10$, 此时混合溶液的 $[\text{RuNO}_3^+]=1.6\times$

10^{-4}mol/l 和 $[\text{UO}_2^{2+}]=5.6\times 10^{-2}\text{mol/l}$ 。取 4.00ml 混合液用等体积的 $20\%\text{N}_{235}$ -煤油溶液萃取。分别取 1.00ml 有机相和水相测量放射性,同时以相同浓度,相同条件的去子体 UO_2^{2+} 溶液,同等体积相同萃取剂进行平行萃取。萃取平衡后亦各取 1.00ml 有机相和水相,测量其放射性作为相应的本底值。

另取上述 $\text{RuNO}_3^+-\text{UO}_2^{2+}$ 混合液和萃余水相各 1.00ml ,置于 25.0ml 容量瓶中,然后加入 2.00ml pH为2.67的一氯乙酸-一氯乙酸钠缓冲溶液和 1.00ml 2%偶氮胂III溶液,稀释到刻度后比色测定铀含量。以含有相同量缓冲溶液和偶氮胂III而不含 UCl_3 溶液作比较空白。实验结果列入表1。结果表明,当铀钌混合溶液中加入 NaNO_2 ,使钌转成 RuNO_3^+ 亚硝酸基配合物后,在 $\text{pH}>3$ 条件下用 $20\%\text{N}_{235}$ -煤油萃取可把钌近乎定量萃除,而铀的损失率 $\leq 5\%$ 。

表1 N_{235} -煤油对铀钌混合溶液的萃取结果

元 素	有 机 相	萃 余 水 相	D	E, %	平均E, %
Ru	42433计数/min	1004计数/min	42.26	97.7	98.0
	42411计数/min	749计数/min	56.62	98.3	
U	$1.96\times 10^{-3}\text{mol/l}$	$5.41\times 10^{-2}\text{mol/l}$	0.034	3.39	4.1
	$2.67\times 10^{-3}\text{mol/l}$	$5.30\times 10^{-2}\text{mol/l}$	0.048	4.77	

5、 RuNO_3^+ 的反萃条件实验

将萃取后获得的 N_{235} -煤油萃取液,分别用 2mol/l NaOH或 2mol/l HClO_4 等体积振荡 5min ,进行反萃,实验结果列入表2。结果表明,用 2mol/l NaOH或 2mol/l HClO_4 均可从 N_{235} -煤油相中定量地将 RuNO_3^+ 反萃出来,这样有利于 N_{235} -煤油的循环使用。

表2 不同反萃剂对钌的反萃率测定结果

反 萃 剂	反萃水相计数率, 计数/min	有机相计数率, 计数/min	反萃率, %
2mol/l NaOH	37046	220	99.40
2mol/l HClO_4	36537	456	98.77

四、结 论

在低酸($\text{pH}=3-4$)和足量 NO_2^- 存在条件下,用 $20\%(V/V)\text{N}_{235}$ -煤油进行萃取,可有效地从铀溶液中定量萃除少量钌,而铀的损失率 $\leq 5\%$ 。

参 考 文 献

- [1] 陈与德等编, 核燃料化学, 原子能出版社, 北京, 1985年.
- [2] Fletch, J.M., *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 1, 378 (1955).
- [3] Fletch, J.M., *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 12, 154 (1959).
- [4] Scargill, D. et al., *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 27, 161 (1965).
- [5] 魏启慧等, 核化学与放射化学, 6 (4), 201 (1984).
- [6] Ooyen, J. Van et al., Proc. 3rd Int. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, Vol.10, 1964, p.402.
- [7] 黄浩新等, 核化学与放射化学, 5 (4), 273 (1983).
- [8] Boirie, C. et al., Solvent Extraction Research, Proc. 5th Int. Conf. Solvent Extraction Chem., 1968, p.293.
- [9] Baroncelli, F. et al., *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 24, 547 (1962).

SEPARATION OF RUTHENIUM FROM URANIUM BY TRIALKYLAMINE (N_{235}) EXTRACTION

JIANG LINGEN LIU SHIYAN FAN LI

(Department of Technical Physics, Beijing University)

ABSTRACT

In this work the extraction of nitrate and nitro complexes of nitrosylruthenium with 20%(V/V) N_{235} -kerosine is studied. Conditions for quantitative separation of nitro complex of nitrosylruthenium and uranyl nitrate are obtained that can achieve a higher purity of uranium.

Key words Uranium, Ruthenium, Nitrosylruthenium, Solvent extraction, Separation, N_{235} .