

铈(Ⅲ)的电解氧化和0.3 MHDEHP-0.2M TBP-煤油萃取分离铈和钼

张绍绮 邓定机

(原子能研究所)

(关键词 电解氧化、萃取、分离、铈、钼、HDEHP、TBP)

前文^[1]描述了以 KMnO_4 为氧化剂、0.3MHDEHP-0.2MTBP-煤油萃取分离Ce和Pm, 虽然研究结果能满足工艺设计要求, 但体系中引入了 K^+ 、 Mn^{2+} 等外加杂质。为了克服这一缺点, 电解氧化法是最具有吸引力的。

把电解氧化法应用于Ce和其它稀土萃取分离, 国外仅有少量报道^[2,3], 并且都使用昂贵的铂作阳极, 这就限制了这一方法在工艺上的广泛应用。

我们以廉价的镀铂钛丝网为阳极, 研究了Ce(Ⅲ)的电解氧化条件, 并用0.3MHDEHP-0.2MTBP-煤油为萃取剂进行了Ce和Pm的分离, 获得了满意的结果。

实 验 部 分

试剂、料液及分析 HDEHP经铜盐沉淀法^[4]纯化, 煤油为240#加氢煤油, 其它试剂均为分析级。电解氧化料液用混合稀土硝酸盐[主要为轻稀土, Ce(Ⅲ)占50%]配制而成, 必要时加进示踪剂 ^{141}Ce 。Ce(Ⅲ)氧化率用标准硫酸亚铁铵(亚铁灵指示剂)滴定法测定。Ce(Ⅳ)萃取分配系数(K_d)和Ce/Pm分离用放射性测量法测定。

装置及实验方法 Ce(Ⅲ)的电解氧化在内径为60毫米的玻璃电解池中进行, 阳极为镀铂钛丝(直径0.5毫米)编织成的圆柱形网, 表面积160平方厘米; 阴极为螺旋状铂丝(直径1毫米), 表面积5.2平方厘米; 阴极隔膜为直径10毫米的素瓷管, 孔径4—5微米, 孔隙率46%; 电解氧化料液体积200毫升。萃取实验是先用电解法把含 ^{141}Ce 示踪剂的料液中的Ce(Ⅲ)完全氧化为Ce(Ⅳ), 氧化电流一般超过400%理论电流, 然后取一定体积溶液, 在萃取管中用0.3MHDEHP-0.2MTBP-煤油萃取, 测定 K_d 值。

结 果 和 讨 论

1. Ce(Ⅲ)稳态阳极极化曲线测定

以213型铂电极为研究电极测定了Ce(Ⅲ)稳态阳极极化曲线(图1和图2)。图1表明, HNO_3 浓度增加, Ce(Ⅲ)氧化速度略有降低。由图2可知, Ce(Ⅲ)浓度提高, 电流效率提高。

1981年9月14日收到。

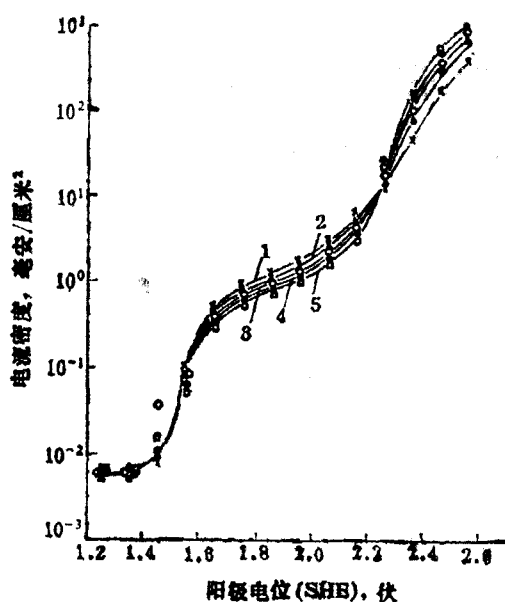


图1 不同 HNO_3 浓度下 Ce(III) 稳态阳极极化曲线

$0.05\text{M Ce(III)}-0.05\text{M RE(III)}; 25^\circ\text{C};$

1— 1.0N HNO_3 ;

2— 2.0N HNO_3 ; 3— 3.0N HNO_3 ;

4— 4.0N HNO_3 ; 5— 5.0N HNO_3 。

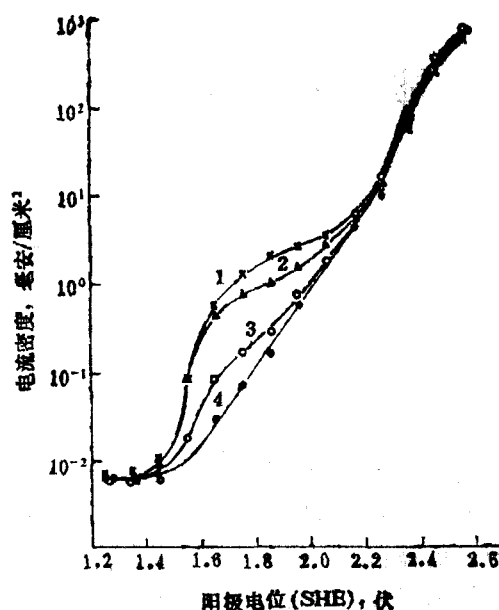


图2 不同 $\text{Ce(III)}-\text{RE(III)}$ 浓度下 Ce(III) 稳态阳极极化曲线

1— $2.0\text{N HNO}_3, 0.10\text{M Ce(III)}-0.10\text{M RE(III)}$;

2— $2.0\text{N HNO}_3, 0.05\text{M Ce(III)}-0.05\text{M RE(III)}$;

3— $2.0\text{N HNO}_3, 0.01\text{M Ce(III)}-0.01\text{M RE(III)}$;

4— $2.0\text{N HNO}_3; 25^\circ\text{C}$ 。

由于 $\text{Ce(III)}/\text{Ce(IV)}$ 电对的标准氧化电位为 1.6 伏 (1N HNO_3), 而 O_2 的析出电位仅为 1.23 伏, 因此, 在氧化 Ce(III) 的同时, 必然或多或少要伴随着发生析 O_2 的副反应, 特别是高电位区 (约 2.2 伏以后) 主要表现为析 O_2 反应, 显然, 在这样的电位下电解氧化是十分不利的。

2. Ce(III) 的电解氧化

(1) 电流密度的影响 电流密度越大, Ce(III) 的氧化速度越快 (图 3), 但电流效率随之下降, 并且氧化越接近完全, 电流效率也越低。例如, 电流密度 6 毫安/厘米² 时, Ce(III) 被氧化 80%, 90% 和 95% 的电流效率分别为 97.4%, 93.0% 和 83.1%。虽然电流密度低时电流效率高, 但氧化时间也相应加长, 权衡这两种因素, 以下实验大部分在 6 毫安/厘米² 下进行。

(2) 阴极有无隔膜的比较 阴极有隔膜时电流效率较高, Ce(III) 氧化率一般可达 99% 以上。无隔膜时只能达到 98% 左右 (见表 1)。

(3) HNO_3 浓度的影响 表 1 数据也表明, 在 1—6 N HNO_3 范围内, 酸度对 Ce(III) 的氧化速度基本没有影响。

(4) Ce(III) 浓度的影响 十分明显, Ce(III) 浓度越大, 电流效率也越高 (图 4), 并且最终氧化完全度也越高。例如, 0.10M Ce(III) 采用 120% 理论电流时氧化率已大于 99%, 而 0.01M Ce(III) 在相同理论电流下仅氧化 65% 左右, 理论电流达 500%, 氧化率也只能达到 97—98%。

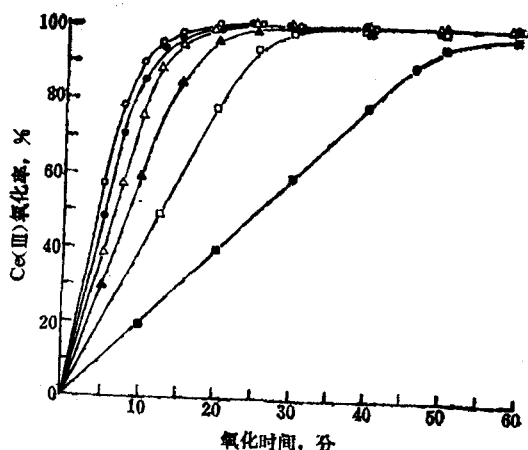


图3 不同电流密度下, Ce(III) 的氧化曲线
 $0.05\text{M}\text{Ce(III)}-0.05\text{MRE(III)}, 2.0\text{N}\text{HNO}_3; 25^\circ\text{C};$
 ■ 2毫安/厘米²; □ 4毫安/厘米²; ▲ 6毫安/厘米²;
 △ 8毫安/厘米²; ● 10毫安/厘米²; ○ 12毫安/厘米²。

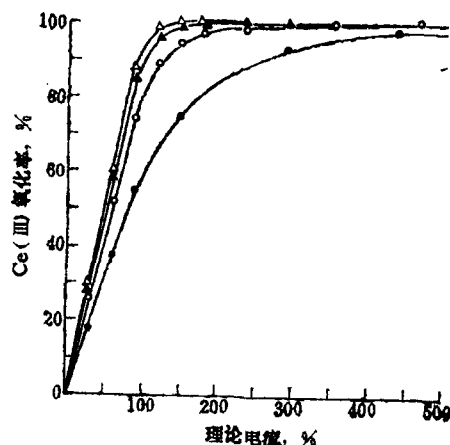


图4 不同 Ce(III) 浓度下, 理论电流与
 Ce(III) 氧化率的关系
 $2.0\text{N}\text{HNO}_3$; 电流密度6毫安/厘米²; $25^\circ\text{C};$
 ● $0.01\text{M}\text{Ce(III)}-0.01\text{MRE(III)}$;
 ○ $0.025\text{M}\text{Ce(III)}-0.025\text{MRE(III)}$;
 ▲ $0.05\text{M}\text{Ce(III)}-0.05\text{MRE(III)}$;
 △ $0.10\text{M}\text{Ce(III)}-0.10\text{MRE(III)}$ 。

表1 不同 HNO_3 浓度下, 阴极有无隔膜对氧化 Ce(III) 的影响
 $0.05\text{M}\text{Ce(III)}-0.05\text{MRE(III)}$; 电流密度6毫安/厘米²; 25°C 。

阴极隔膜	HNO_3 , N	不同氧化时间的 Ce(III) 氧化率, %							
		5分	10分	15分	20分	25分	30分	40分	50分
有	1	29.4	58.6	84.4	95.4	98.0	98.0	99.3	99.3
	2	29.1	58.7	84.2	95.8	98.9	99.5	100.0	100.0
	3	28.2	57.1	82.8	94.8	98.0	98.6	99.7	99.5
	4	29.2	57.4	83.5	95.5	98.7	99.0	99.5	99.8
	5	29.2	58.3	83.5	95.5	99.4	100.0	100.2	100.2
	6	29.2	58.3	83.5	95.5	99.4	100.0	100.2	100.2
无	1	28.3	55.1	79.4	92.6	96.0	96.9	97.6	97.6
	2	27.7	54.8	78.5	92.7	96.8	98.0	98.3	98.3
	3	27.7	54.4	78.9	92.1	96.2	97.1	97.3	97.3
	4	28.1	54.2	78.4	92.6	96.9	98.1	98.1	98.1
	5	28.3	55.4	78.9	91.9	96.7	98.0	98.1	97.6
	6	28.3	55.4	78.9	91.9	96.7	98.0	98.1	97.6

(5) 其它因素的影响 其它稀土浓度从 0.05M 提高到 0.10M 时, Ce(III) 电解氧化速度稍有下降; 温度从 25°C 升高到 50°C 或增强搅拌速度, 电流效率略有提高; 以 Ti, Zr 和不锈钢为电解池材料电解氧化 Ce(III) , 实验结果与玻璃电解池没有什么不同, 但不锈钢在电解过程中的严重腐蚀 (0.6 毫克/小时·厘米²) 是一个问题。

3. Ce(IV) 萃取

(1) 混合时间的影响 用 $0.3\text{M}\text{HDEHP}-0.2\text{M}\text{TBP}$ -煤油萃取 Ce(IV) , 其分配系数随

两相混合时间增长而下降。例如,水相组成为 $0.05M\text{Ce(IV)}-0.05M\text{RE(III)}-2.0N\text{HNO}_3$, 等体积萃取 2, 5, 10 和 30 分钟的 K_d 值分别为 87, 74, 70 和 65。一般认为这一现象是水相中缺少支持氧化剂, 部分 Ce(IV) 被有机相逐渐还原所致。以下实验, 两相混合时间都控制在 2 分钟。

(2) HNO_3 浓度的影响 HNO_3 浓度对 Ce(IV) 分配系数的影响, 依萃取时光照强度有所不同而异(图 5)。在晴天阳光直射情况下, K_d 随 HNO_3 浓度变化较小; 而在无光时, K_d 变化较大。但无论哪种条件下, K_d 都是随 HNO_3 浓度增加先下降, 到达最低点 (约在 $5N\text{HNO}_3$) 后又重新上升。我们认为 K_d 值随光照增强而下降这一现象, 是萃取过程中有机相光化还原 Ce(IV) 引起的。

(3) 萃取剂经 KMnO_4 预处理的影响 萃取剂经 KMnO_4 预处理 (略带淡紫色, 有机相 KMnO_4 浓度约 $0.001M$) 后, Ce(IV) 的分配系数大大提高 (见图 5), 特别是低酸下更为明显。这一事实为我们提供了一个增大 Ce(IV) 萃取率的方法。

(4) Ce(IV) 浓度的影响 和一般规律相反, Ce(IV) 分配系数随其浓度增大而有较大增加。例如, 水相 HNO_3 浓度 $2.0N$, 等体积萃取时, $0.01M$, $0.025M$, $0.05M$ 和 $0.10M$ Ce(IV) 的分配系数分别为 27, 58, 87 和 155。实验证明, 这一反常现象的原因是由于萃取过程中 Ce(IV) 要被有机相部分还原到 Ce(III) , 而当 Ce(IV) 浓度低时, 被还原的相对量要比浓度高时大。

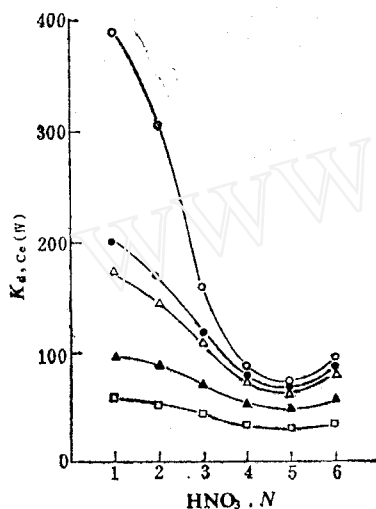


图 5 HNO_3 浓度对萃取 Ce(IV) 的影响

有机相 $0.3M\text{HDEHP}-0.2M\text{TBEP}-\text{煤油}$;
水相 $0.05M\text{Ce(IV)}-0.05M\text{RE(III)}$; 相比 1:1; 混合 2 分钟; 15°C ; $\square$ 晴天直射光;
 $\blacktriangle$ 晴天散射光; $\triangle$ 阴天; $\bullet$ 无光照;
 $\circ$ 晴天散射光, 溶剂经 KMnO_4 预处理。

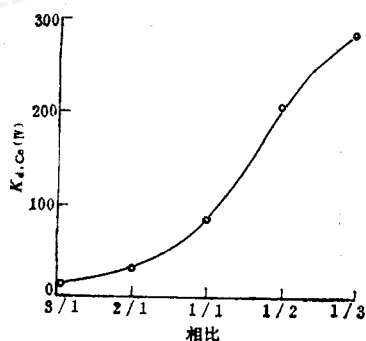


图 6 相比对萃取 Ce(IV) 的影响

有机相 $0.3M\text{HDEHP}-0.2M\text{TBEP}-\text{煤油}$;
水相 $0.05M\text{Ce(IV)}-0.05M\text{RE(III)}, 2.0N$
 HNO_3 ; 晴天散射光; 15°C 。

(5) 相比的影响 在图 6 所示相比范围内, 分配系数随相比 (有机相/水相) 减少急剧增大。

4. 存在 $0.3M\text{HDEHP}-0.2M\text{TBEP}-\text{煤油}$ 时 Ce(III) 的氧化和萃取

存在有机萃取剂情况下, 在 Ti 、 Zr 、不锈钢和玻璃电解池进行了 Ce(III) 的氧化和萃

取, 实验结果列于表 2。可以看出: (1) 存在等体积有机萃取剂时也能实现 Ce(III) 的氧化和萃取, 但其电流效率要比单独电解氧化水相时低; (2) 阴极有隔膜时氧化萃取率较高, 可达 99%, 无隔膜仅为 90% 左右; (3) 以玻璃、Ti 和 Zr 为电解池材料, 氧化和萃取效果基本相同。对不锈钢, 其电解氧化速度略慢。

表 2 萃取剂存在下 Ce(III) 的氧化和萃取

有机相 0.3M HDEHP-0.2M TBP-煤油, 100 毫升; 水相 0.05M Ce(III)-0.05M RE(III), 2.0N HNO₃, 100 毫升; 电流强度 480 毫安; 25℃; 无光照。

电解池材料	阴极隔膜	氧化萃取率, %						
		10分	20分	30分	40分	60分	90分	120分
Ti	有	56.3	87.2	96.1	98.5	99.3	98.6	98.2
Zr	有	55.6	88.0	96.5	98.6	99.2	98.9	—
不 锈 钢	有	48.6	78.1	91.2	96.5	98.8	99.0	—
玻 璃	有	57.5	89.0	96.6	98.6	99.2	99.2	99.1
玻 璃	无	51.0	76.6	84.7	86.8	83.7	87.3	90.8

5. Ce 和 Pm 分离

根据以上结果, 拟定了 Ce 和 Pm 分离流程 (图 7)。实验表明, Ce 和 Pm 回收率分别达到 95.5% 和 98.5%。

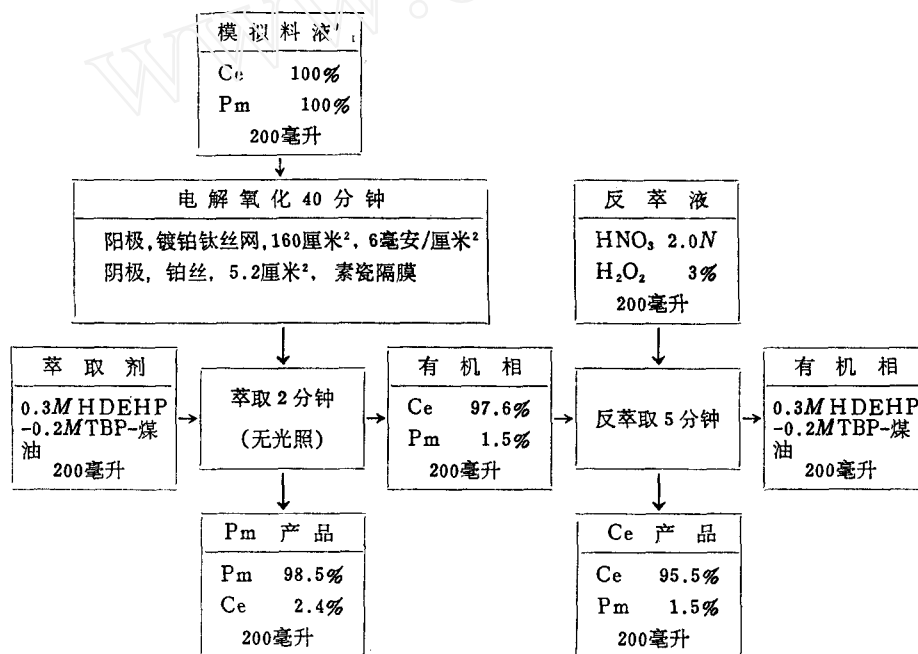


图 7 Ce 和 Pm 分离工艺流程及实验结果

* 组成为 0.05M Ce(III)-0.10M RE(III), ¹⁴¹Ce 4×10⁵ 计数/分·毫升, ¹⁴⁷Pm 1.5×10⁵ 计数/分·毫升, 2.0N HNO₃。

结 论

1. 用镀铂钛丝网代替昂贵的铂作阳极电解氧化 Ce(III) 是可行的。
 2. 用 0.3M HDEHP-0.2M TBP-煤油萃取 Ce(IV), 发现其分配系数依萃取过程中光线强弱而显著不同, 在阳光直射下萃取, K_d 值要比无光下低 2—3 倍。
 3. 以 0.3M HDEHP-0.2M TBP-煤油为萃取剂进行 Ce 和 Pm 的分离 (模拟料液在 6 毫安/厘米² 电流密度下电解氧化 40 分钟, 加入等体积有机相萃取 2 分钟, 含 Ce(IV) 有机相再用等体积 2.0N HNO₃-3% H₂O₂ 反萃取 5 分钟), 各自回收率分别为 95.5% 和 98.5%。
- 本工作得到蒋栋梁、张清轩、福建物质结构所陈惠民等同志热情帮助, 在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] 张绍琦, 原子能研究所年报, 93 (1979).
- [2] R. E. Lerch, BNWL-805 (1968).
- [3] R. E. McHenry, ORNL-TM-657 (1965).
- [4] J. A. Partridge et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **31**, 2587 (1969).

ELECTROLYTIC OXIDATION OF Ce(III) AND SEPARATION OF Ce FROM Pm BY EXTRACTION WITH 0.3M HDEHP-0.2M TBP/KEROSENE-240

ZHANG SHAOQI DENG DINGJI

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

ABSTRACT

The electrolytic oxidation of Ce (III) was investigated in detail with platinized titanium anode in HNO₃ medium. The effects of the concentration of HNO₃ and Ce (IV), the mixing time of organic and aqueous phases etc. on the extraction distribution coefficient of Ce (IV) by 0.3M HDEHP-0.2M TBP/kerosene-240, as well as the electrolytic oxidation of Ce (III) in the presence of the extractant were studied. A procedure was developed for the separation of Ce from Pm through Ce (III)-electrolytic oxidation, Ce (IV)-extraction and Ce (IV)-reduction strip, and the recovery for Ce and Pm was found to be 95.5% and 98.5% respectively. It is interesting to note that the distribution coefficient of Ce(IV) decreases with increasing intensity of light probably due to photoreduction of Ce (IV) by organic solvent.

(Key words Electrolytic oxidation, Extraction, Separation, Ce, Pm, HDEHP, TBP)