

季胺盐从碳酸盐溶液中萃取铀

高宏成 张茂良 彭启秀 彭立娥 王文清

(北京大学技术物理系)

本文研究了季胺盐从含有 CO_3^{2-} , H_2O_2 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, F^- , NO_3^- , Cl^- 和 SO_4^{2-} 等碱性溶液中萃取铀的机理。通过溶液吸收光谱的测定, 研究了铀与这些阴离子的络合作用。通过等克分子系列法、饱和萃取法和斜率法, 测定了季胺盐从含上述阴离子的溶液中萃取铀的萃合物组成, 同时研究了上述各种阴离子对季胺盐萃取铀的影响。

近十几年来, 有机季胺盐类萃取剂由于选择性高、耐辐照和化学稳定性好, 并能用于各种无机酸体系和较宽的 pH 范围, 还可以从中性或碱性溶液中萃取, 因而在核燃料提取以及放射化学分离中受到广泛的重视和研究^[1-3]。

M. T. Sardina 等人^[4-5]曾研究过季胺盐从碳酸钠溶液中萃取铀。但对于季胺盐从含有各种阴离子杂质的碳酸钠溶液中萃取铀的机理和影响因素, 尚未见有报导。我们选择这一体系, 研究了萃取机理以及各种阴离子对萃取铀的影响, 所得的结果对于从碱性铀溶液中或含铀废水中提取与回收铀有一定的参考价值。

一、实验部分

1. 试 剂

萃取剂: 季胺盐为甲基三烷基 (C_9-C_{11}) 氯化铵, 由北京第五研究所实验室合成。

添加剂: 仲醇 ($\text{C}_{12}-\text{C}_{16}$), 营口市润滑油脂厂产品。

稀释剂: 加氢煤油。

实验中所用主要试剂均为分析纯, 实验温度 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 。

2. 实验方法

为了增加萃取剂和萃合物在煤油中的溶解度, 避免生成第三相, 配制有机相时加入 15% (体积) 的仲醇。萃取前, 有机相用等体积 10% 的 Na_2CO_3 溶液予平衡 1—2 次, 使其由氯型转为碳酸根型。

在萃取平衡管中, 加入等体积的水相和有机相, 在振荡器上混合 5 分钟 (实验证明 2 分钟即达平衡), 离心分层, 移取适量水相和有机相分析铀的含量。铀浓度较大时, 用亚钛-磷

1980年3月1日收到。

酸-钒酸铵容量法测定；铀浓度低时，用锌粒还原-铀试剂Ⅲ比色法测定（72型分光光度计， $\lambda=660\text{m}\mu$ ）。

溶液吸收光谱的测定，采用英国 Hilger Watts SP-700 分光光度计和上海分析仪器厂 721 分光光度计。

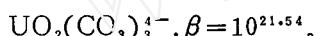
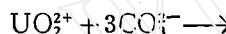
季胺盐浓度采用在冰醋酸体系中高氯酸滴定法分析。

二、实验结果与讨论

我们研究的萃取体系是：有机相为季胺盐(R_4N)-仲醇(ROH)-煤油，水相为含有 Na_2CO_3 以及 NaF , $H_2C_2O_4$, H_2O_2 等的铀溶液。为了研究这一萃取体系的萃取机理和有机相萃合物的组成，我们首先研究了水相中铀酰离子与 CO_3^{2-} 及其它阴离子的络合作用。

1. 水相中铀酰离子与 CO_3^{2-} 及其它阴离子的络合作用

在碳酸钠溶液中，当碳酸根浓度远大于铀的浓度，即 $[CO_3^{2-}] \gg [UO_2^{2+}]$ 时， UO_2^{2+} 离子几乎全部以 $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ 形式存在^[6,7]。其络合反应为：



测定的吸收光谱在 420, 435, 445 和 460 $\text{m}\mu$ 处有吸收峰（图 1）。由图 1 可见，当铀浓度相同，而 Na_2CO_3 浓度不同时，其谱线完全重合，表明铀酰离子全部转变为 $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ 络离子。当体系中分别加入 F^- , $H_2C_2O_4$, NO_3^- , Cl^- 和 SO_4^{2-} 等阴离子时，其谱图和峰位并不发生变化（见图 2，余者相同，均略）。这说明 CO_3^{2-} 与 UO_2^{2+} 的络合能力很强，其他阴离子的络合能力均次于 CO_3^{2-} ，不可能和 CO_3^{2-} 竞争与铀形成新的络合物。因此，季胺盐从 Na_2CO_3 及含 F^- , $C_2O_4^{2-}$ 等阴离子的水溶液中萃取铀时，其萃取机理与从纯 Na_2CO_3 溶液中萃取铀的机理相同，萃取反应为：

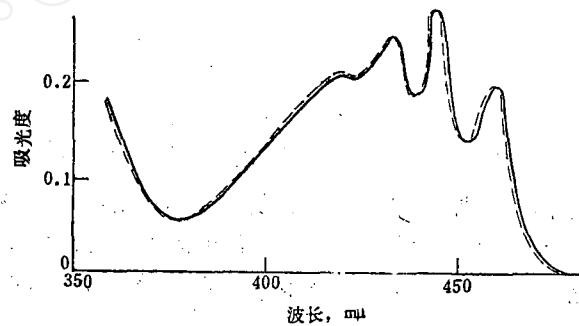
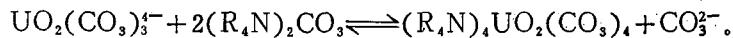


图 1 纯 Na_2CO_3 溶液 $UO_2^{2+}-CO_3^{2-}$ 光谱图

—— $U 2.752$ 克/升, Na_2CO_3 20 克/升;
--- $U 2.752$ 克/升, Na_2CO_3 50 克/升。

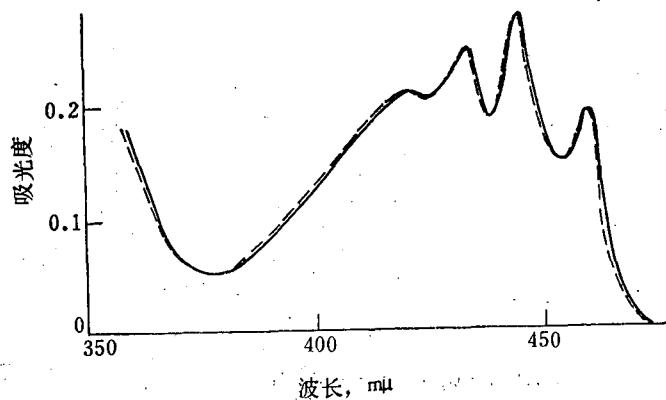


图 2 杂质阴离子存在时 $UO_2^{2+}-CO_3^{2-}$ 光谱图

---- UO_2^{2+} (2.752 克 U/升)- Na_2CO_3 (20 克/升)- $H_2C_2O_4$ (1 克/升) 体系;
—— UO_2^{2+} (2.752 克 U/升)- Na_2CO_3 (20 克/升)- F^- (1 克/升) 体系。

实验测定了用不同浓度的季胺盐有机相萃取上述溶液中铀的分配比，以 $\log D$ 对 $\log(R_4N)_0$ 即 $\log(C_s - 4U_0)$ 作图，得一斜率为2的直线（见图3）。此处D为分配比， C_s 为季胺盐起始浓度， U_0 为有机相平衡铀浓度。这时有机相的吸收光谱图见图4。

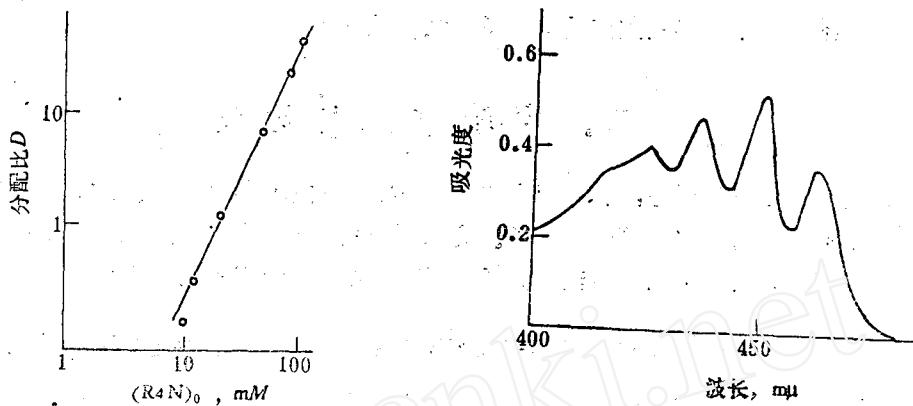


图3 D 与 $(R_4N)_0$ 关系图

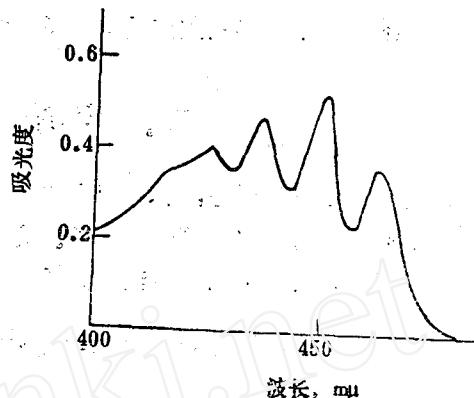


图4 有机相 $UO_2(CO_3)_4^- - (R_4N)_2CO$ 吸收光谱

有机相铀平衡浓度8.86克/升，
 R_4N 浓度7.5克/升。

2. 含 H_2O_2 的 Na_2CO_3 溶液中季胺盐萃取铀的机理

当体系中加入 H_2O_2 时，由图5可见，络离子 $UO_2(CO_3)_4^-$ 的光谱特征发生很大变化，这表明 $UO_2(CO_3)_4^-$ 与过氧化氢有作用，生成了一种新的络合物。此时溶液的颜色也由黄色变为玫瑰红色，放置时间增长，溶液的吸收光谱不变，表明过氧化氢与铀生成的络合物十分稳定。

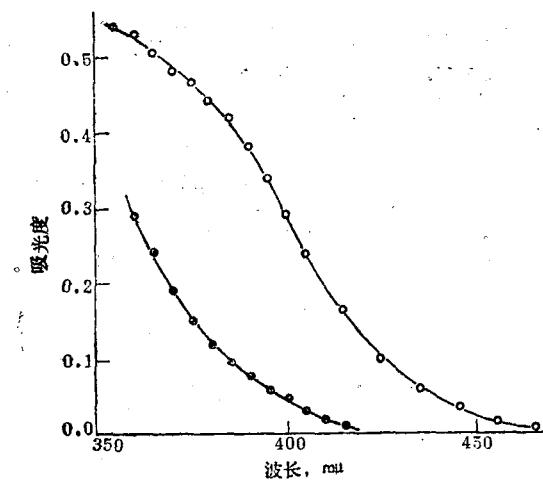


图5 UO_2^{2+} (0.8克U/升)- Na_2CO_3 (20克/升)- H_2O_2 (0.5克/升)体系的光谱

○——曲线1，水相铀浓度0.8克/升；●——曲线2，萃取有机相铀浓度1.30克/升， R_4N 浓度2.5%。

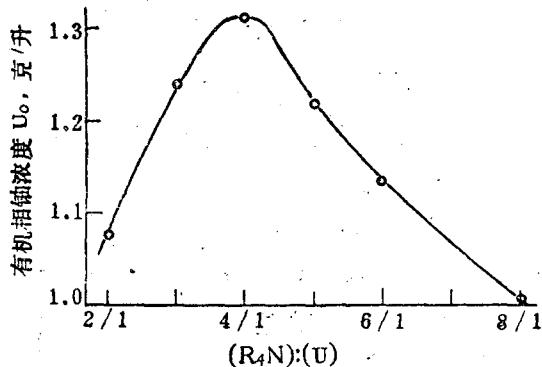


图6 等克分子系列法测定萃取络合物组成

文献 [8] 曾报导过，在 $K_2CO_3-H_2O_2-UO_2^{2+}$ 体系中，三者生成混合络合物 $UO_2(OOH)(CO_3)_2^{4-}$ 及 $UO_2(O_2)(CO_3)_2^{4-}$ 。本文根据下面一系列方法测定了萃合物的组成，实验结果证明，在我们的实验条件下，水相中可能只生成负四价的 $UO_2(O_2)(CO_3)_2^{4-}$ 络离子，即



当水相中除含有 $UO_2^{2+}-Na_2CO_3-H_2O_2$ 外，同时还含有 F^- , $C_2O_4^{2-}$ 离子时，这时溶液的吸收光谱不变（即与图 5 相同），表明其他阴离子的存在对 $UO_2(CO_3)_2^{4-}$ 与 H_2O_2 的络合作用没有影响。

为了研究季胺盐从含 H_2O_2 (及 F^- , $H_2C_2O_4$) 的 Na_2CO_3 溶液中萃取铀的机理，我们利用等克分子系列法等，测定了萃取络合物的组成。

(1) 等克分子系列法 实验中保持有机相季胺盐和水相中起始铀的总克分子数为 43.25 毫克分子，改变两者的克分子比。萃取后分析有机相的铀浓度，实验结果列于表 1。以有机相铀浓度对克分子比作图，由图 6 可见，季胺盐：铀 = 4:1 时，有机相中铀浓度最大。这表明萃取时，有机相生成的萃合物中 $(R_4N):(UO_2(O_2)(CO_3)_2^{4-}) = 4:1$ ，即生成的离子缔合物为 $(R_4N)_4 \cdot [UO_2(O_2)(CO_3)_2]$ 。

表 1 等克分子系列法实验结果

水相: Na_2CO_3 20g/l, $H_2O_2(H_2C_2O_4, F^-)$ 1 g/l, 相比 1:1。

| $(R_4N)/(U)$ | 8/1 | 6/1 | 5/1 | 4/1 | 3/1 | 2/1 |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 有机相铀浓度 U_o , g/l | 1.004 | 1.134 | 1.222 | 1.309 | 1.239 | 1.075 |

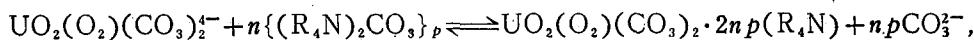
(2) 饱和萃取法 当有机相季胺盐浓度一定时，经过多次萃取后，有机相的铀浓度实际上不再增加，即达到饱和萃取。分析此时有机相的铀浓度，并与季胺盐浓度相比，实验结果列于表 2。由表可见，有机相达到饱和萃取后，季胺盐与铀的克分子数的比值接近 4:1。这与等克分子系列法的实验结果相一致。因此可以确定季胺盐从含过氧化氢的碳酸盐溶液中萃取铀时，生成的萃合物为 $(R_4N)_4 \cdot [UO_2(O_2)(CO_3)_2]$ 。

表 2 饱和萃取法结果

| 季胺, % | $(R_4N)^*$, mM | 有机相铀浓度, g/l | $(U)_o$, mM | $(R_4N)/(U)_o$ |
|-------|-----------------|-------------|--------------|----------------|
| 2.5 | 42.5 | 2.20 | 9.4 | 4.5 |
| 5.0 | 85 | 4.36 | 19 | 4.5 |
| 7.5 | 127.5 | 7.10 | 31 | 4.1 |
| 10.0 | 170 | 9.40 | 40 | 4.25 |

* 一克季胺盐相当 1.70 毫克分子。

(3) 斜率法 假定萃取反应为,



式中 p 为季胺盐分子的聚合度，萃取反应的热力学平衡常数为:

$$K^\circ = \frac{[UO_2(O_2)(CO_3)_2 \cdot 2np(R_4N)][CO_3^{2-}]^{np}}{[UO_2(O_2)(CO_3)_2^{4-}][\{(R_4N)_2CO_3\}_p]^n}.$$

式中 $[]$ 代表活度，令 $U_o = UO_2(O_2)(CO_3)_2 \cdot 2np(R_4N)$, $U_a = UO_2(O_2)(CO_3)_2^{4-}$,

$S = (R_4N)_2CO_3$,

则

$$K^{\circ} = \frac{[U_o][CO_3^{2-}]^{np}}{[U_a][S_p]^n} = \frac{(U_o)(CO_3^{2-})^{np} \cdot \gamma_{\pm}^{np-1} \cdot \gamma_{us}}{(U_a)(S_p)^n \cdot \gamma_s^n}$$

$$= D \left(\frac{\gamma_{\pm}^{np-1} \cdot \gamma_{us}}{\gamma_s^n} \right) \frac{(CO_3^{2-})^{np}}{(S_p)^n}.$$

式中 () 表示浓度, γ_{us}, γ_s 为有机相萃合物与萃取剂的活度系数, γ_{\pm} 为水相离子的平均活度系数。在一定条件下, 这些活度系数可以视为常数, 于是上式可以写为:

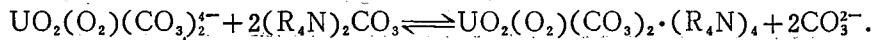
$$D = K^{\circ} \left(\frac{\gamma_s^n}{\gamma_{\pm}^{np-1} \gamma_{us}} \right) \frac{(S_p)^n}{(CO_3^{2-})^{np}} = K' \frac{(S_p)^n}{(CO_3^{2-})^{np}}.$$

式中

$$(S_p) = \frac{C_s^o - 2np(U_o)}{2p}$$

$$\therefore D = \frac{K'(2p)^{-n}}{(CO_3^{2-})^{np}} (C_s^o - 2np(U_o))^n.$$

实验测定了不同季胺盐浓度下的分配比, 结果列于表 3。以 $\log D$ 对 $\log[C_s^o - 2np(U_o)]$ 作图 (根据电中性原理和上述的实验结果已知 $2np=4$), 从图 7 可见, 得一斜率为 2 的直线, 则 $p=1$, 表明萃取反应为:



这时测得有机相的吸收光谱 (图 5, 曲线 2), 与无 H_2O_2 时的萃取有机相吸收光谱 (图 4) 比较, 也可以看出两种体系生成的萃取络合物不同。

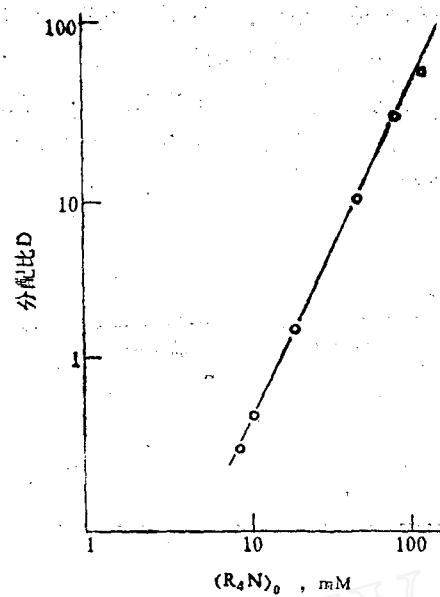
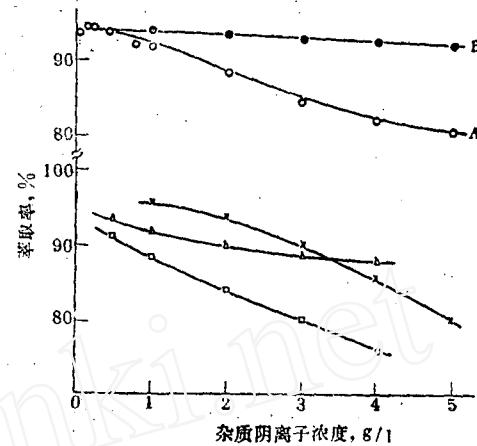
表 3 季胺盐浓度与分配比的关系*

| $C_s^o, \%$ | 含有 H_2O_2 体系 | | 不含 H_2O_2 体系 | |
|-------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | D | $(R_4N)_o, mM$ | D | $(R_4N)_o, mM$ |
| 1 | 0.304 | 9 | 0.19 | 11 |
| 1.25 | 0.44 | 10 | 0.35 | 12.3 |
| 2.5 | 1.9 | 20 | 1.37 | 22 |
| 5.0 | 9.2 | 54 | 7.15 | 55 |
| 7.5 | 30.4 | 95 | 21 | 94.2 |
| 10.0 | 50 | 135 | 40 | 135 |

* 水相组成同表 2。

3. 体系中各因素对萃取铀的影响

为了研究杂质阴离子的影响, 首先研究季胺盐从纯 Na_2CO_3 溶液中萃取铀时, Na_2CO_3 浓度以及分别加入 F^- 、 $H_2C_2O_4$ 、 H_2O_2 时, 铀萃取率的变化。实验结果绘于图 8, 其中 H_2O_2 的影响与水相放置时间有关。曲线 A 是溶液配好后立即萃取, 这时当加入的 H_2O_2 量较少, 则铀的萃取率比纯 Na_2CO_3 体系还略高一点, 随 H_2O_2 浓度增加, 铼的萃取率下降。曲线 B 为配好的水相放置一段时间后萃取, 其萃取率基本不变, 这是由于 H_2O_2 部分分解所致。

图7 D 与 $(R_4N)_0$ 关系图(含 H_2O_2)图8 纯 Na_2CO_3 溶液中杂质阴离子对萃取的影响

起始水相: U 2克/升, Na_2CO_3 20克/升 (Na_2CO_3 浓度变化曲线例外); 有机相: 季胺盐(5%)-仲醇-煤油。●, ○— H_2O_2 ; ×— Na_2CO_3 ; △— F^- ; □— $H_2C_2O_4$ 。

为了结合回收铀的实际条件, 我们实验了几种杂质离子同时存在时, 铀萃取率的变化。当 Na_2CO_3 与 F^- , $H_2C_2O_4$, H_2O_2 一起存在时, 变化某一离子的量或再分别加入 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- 等阴离子, 实验结果绘于图9, 其中 F^- , $H_2C_2O_4$, H_2O_2 变化趋势与图8相似。 Na_2CO_3 浓度影响绘于图10。这些阴离子的影响次序为 $SO_4^{2-} > NO_3^- > C_2O_4^{2-} > Cl^- > F^-$ 。

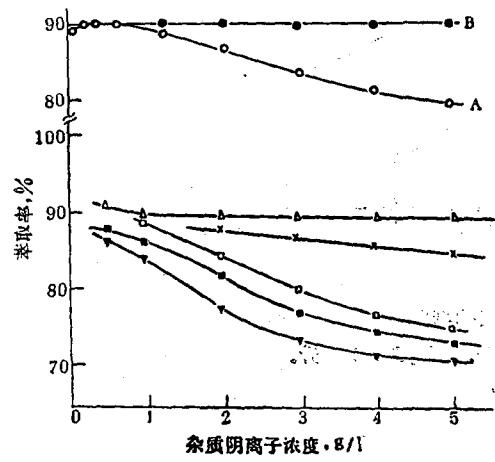
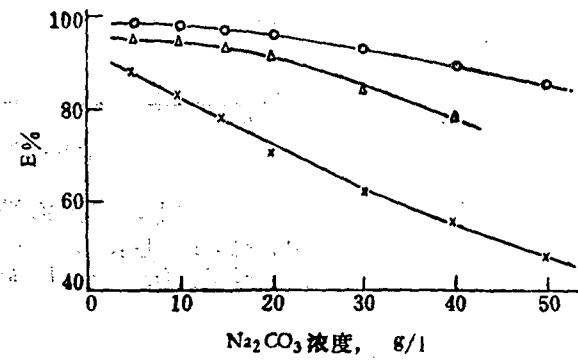


图9 回收铀工艺溶液中杂质阴离子对萃取的影响

图10 Na_2CO_3 浓度对萃取的影响

起始水相: U 2克/升, Na_2CO_3 20克/升, H_2O_2 (F^- , $H_2C_2O_4$) 1克/升 (本身变化时例外); 有机相: 季胺盐(5%)-仲醇-煤油。●, ○— H_2O_2 ; △— F^- ; ×— Cl^- ; ■— Na_2CO_3 ; ▨— SO_4^{2-} 。

起始水相: U 2克/升, $H_2C_2O_4$ (F^- , H_2O_2) 1克/升。○— R_4N 10%; △— R_4N 5%; ×— R_4N 2.5%。

季胺盐浓度、仲醇浓度和铀饱和度的影响的实验结果绘于图11,12和13。由图11可见,从含各种阴离子的铀溶液中萃取铀,季胺盐是一个有效的萃取剂。当 Na_2CO_3 浓度小于20g/l,季胺盐浓度大于5%,一次萃取率可达95%。由图12可见,仲醇浓度影响不大,故本文的实验中仲醇浓度均为15% (体积)。由图13可见,用2.5%或5%季胺盐萃取时,铀的萃取率随水相铀的起始浓度增加而降低,这是由于铀饱和度增加的缘故。

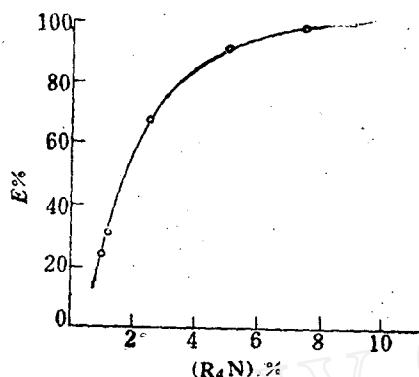


图11 季胺盐浓度对萃取的影响

起始水相: U 2克/升, $\text{F}^- (\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{H}_2\text{O}_2)$ 1克/升, Na_2CO_3 20克/升,

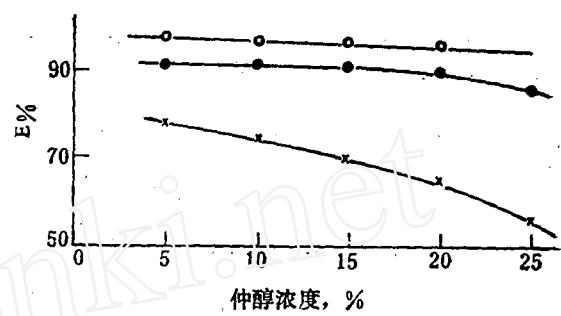


图12 仲醇浓度对萃取的影响

起始水相: 同图10. ○—R₄N浓度10%; ●—R₄N 5%; ×—R₄N 2.5%.

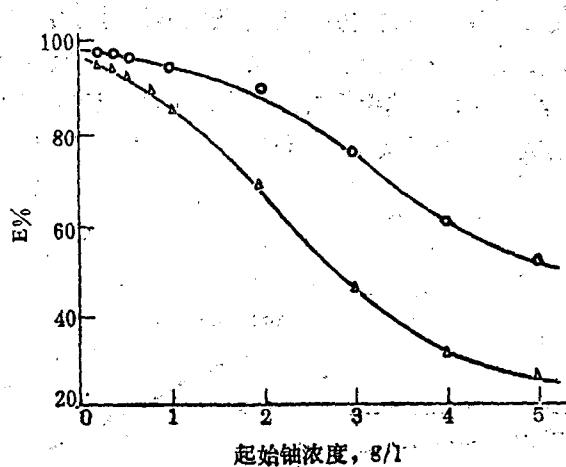


图13 铀浓度对萃取的影响

起始水相: $\text{F}^- (\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{H}_2\text{O}_2)$ 1克/升, Na_2CO_3 20克/升.
○—R₄N 5%; △—R₄N 2.5%.

三、总 结

1. 在 Na_2CO_3 溶液中, UO_2^{2+} 离子以 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 形式存在,当分别加入(或同时加入) F^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 等阴离子时,通过吸收光谱测定证明, UO_2^{2+} 仍以 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 形式存在。季胺盐萃取时,生成的萃取络合物为 $(\text{R}_4\text{N})_4 \cdot \text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ 。

2. 当在 Na_2CO_3 溶液中加入 H_2O_2 (或同时加入 H_2O_2 , F^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 等) 后, 则铀酰离子生成络离子 $\text{UO}_2(\text{O}_2)(\text{CO}_3)_2^{4-}$ 。季胺盐萃取时, 通过等克分子系列法、饱和萃取法和斜率法测定萃取络合物的组成为 $(\text{R}_4\text{N})_4[\text{UO}_2(\text{O}_2)(\text{CO}_3)_2]$ 。
3. 本文还研究了杂质离子对铀萃取率的影响及季胺盐浓度、仲醇浓度和铀浓度对铀萃取率的影响。
- 参加本工作实验的还有朱武、张彦生、李志刚等。

参 考 文 献

- [1] A. S. Kertes et. al., Equilibrium Constant of Liquid-Liquid Distribution Reactions; Part. 2, London, 1974, p. 55.
- [2] K. Ueno et. al., *Anal. Chim. Acta*, **56**, 427 (1971).
- [3] И. А. Шевчук, *ЖХХ* **31**(7), 1289 (1976).
- [4] M. T. Sardina et. al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 721 (1962).
- [5] H. J. Born, *Radiochimica Acta*, **11**(3/4), 123 (1969).
- [6] S. O. Cinneide et. al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**(4), 1013 (1975).
- [7] J. P. Scanlan, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **39**(4), 635 (1977).
- [8] E. B. Комаров, *ЖХХ*, **4**, 1313 (1959); **4**, 1667 (1959).

THE EXTRACTION OF URANIUM FROM CARBONATE SOLUTIONS BY TRIALKYL-METHYL AMMONIUM CHLORIDE

GAO HONGCHENG ZHANG MAOLIANG PEN QIXIU

PEN LIE WANG WENQING

(Technical Physics Department, Beijing University)

ABSTRACT

In this paper the extraction mechanism of uranium from carbonate solutions containing hydrogen peroxide, oxalate, fluoride, nitrate, chloride and sulfate by trialkyl-methyl ammonium chloride (alkyl radicals C_1 to C_{11}) in kerosene is studied. When $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, F^- , NO_3^- , Cl^- and SO_4^{2-} are added to the uranyl carbonate solution, the uranyl ion exists only in the form of $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{4-}$, as shown by the absorption spectrum of the solution. The extractable complex $(\text{R}_4\text{N})_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]$ is formed during extraction. When hydrogen peroxide is added to the solution mentioned above, the absorption spectrum undergoes great change. The color of the solution varies from yellow to rose-red. This fact indicates that the complex ion $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{4-}$ forms a new complex with hydrogen peroxide. Based on the experimental results, we assume that $\text{UO}_2(\text{O}_2)(\text{CO}_3)_2^{4-}$ ion is formed and uranium is extracted in the form of $(\text{R}_4\text{N})_4[\text{UO}_2(\text{O}_2)(\text{CO}_3)_2]$. The mole ratio of R_4N^+ : UO_2^{2+} is equal to 4:1. This conclusion is confirmed by the method of isomolar series, the saturated extraction method and the usual slope method.

The effect of various factors on the extraction percentage has been determined, namely

the concentration of alkyl ammonium salt in kerosene, uranium saturated concentration, variation in the composition of the diluent and the content of various anions.

The experimental results are as follows: the extraction percentage of uranium is greater than 95% at a concentration of sodium carbonate less than 20 g/l and the concentration of the alkylammonium salt greater than 5%. It decreases sharply with an increase in the concentration of carbonate and decreases slowly with an increase in the uranium concentration in the aqueous phase. Other anions such as F^- , Cl^- , $C_2O_4^{2-}$, SO_4^{2-} and NO_3^- have only slight effect.

The addition of 15% long chain secondary alcohol ($C_{12}-C_{16}$) to the organic phase is necessary for increasing the solubility of alkylammonium salt and its extractable species in kerosene as well as for avoiding emulsion and third phase formation.

This work may be useful for the recovery of uranium from waste water and the leaching solution of uranium ores.

核放消息 西德卡尔斯鲁厄核研究中心的K.H.Ebert在一篇论述快堆元件后处理的文章中说，从核电发展的趋势看，当前世界已知的铀资源到1990年就将开始感到紧张，到了本世纪末就必须依靠快堆（铀利用率比轻水堆高50倍）才能从根本上解决铀资源不足的问题。因此，英、法、美、西德和日本皆已开展了快堆后处理的研究发展工作。在这方面，英国走在最前面，已有每年处理8吨快堆元件的小后处理厂；每天处理100—200公斤、冷却180天的元件的商业示范厂也在积极筹备之中。法国在马库尔将轻水堆元件的小后处理厂改装为“狂想曲”和“凤凰”快堆元件后处理厂，每日的处理量是10—20公斤、冷却一年以上的元件。西德、美国皆有研究快堆后处理的热室，日本也准备在1987年建成一个快堆后处理厂。

文中还说，快堆元件后处理虽然仍是采用 Purex 萃取流程，但由于快堆元件的特点需对此流程做较大的修改。这些特点是：(1) 燃耗深，法国“狂想曲”和“凤凰”快堆燃耗达10—12万兆瓦日/吨，是轻水堆燃耗的三倍。而快堆由于燃料循环周转要快，元件从堆上卸下后冷却时间最好不超过六个月。因此，快堆元件辐解问题比热堆元件大得多。(2) 快堆元件钚含量比轻水堆元件约大十倍，因此临界问题十分突出。另外，钚的还原和氧化更不宜使用无机盐，“无盐流程”的重要性更为明显。(3) 元件溶解后的残渣较多，料液澄清问题也较复杂。由于这些特点，在快堆元件后处理工艺中不同于轻水堆元件后处理的方面有：钠的存在和元件释热；元件的尺寸；挥发氧化和脱氟；溶解器的尺寸和不溶残渣；钚钚的量；料液的澄清；辐解效应；钚的纯化；碳化物和氮化物元件。[Atom Kernenergie-Kerntechnik 36(4), 259 (1980)]