

P204-TBP 协萃体系 用于乳状液膜提取铀(VI)的研究

许明霞

(国家科委核安全中心, 北京 100088)

汤宝龙 朱兰英

(中国原子能科学研究院放射化学研究所, 北京 102413)

介绍了 P204-TBP 协萃体系用于乳状液膜法提取铀(VI)的研究。研究了在乳状液膜法中协萃载体 TBP 的用量、乳状液膜制备条件、乳状液膜的膜相、膜内相和膜外相的组成对提取铀(VI)的影响。实验结果表明: (1) 在硝酸铀酰体系中, 膜相协萃载体 TBP 占载体总量 20%—40% 时, 铀(VI)的分配比是单一载体 P204 的 3 倍左右; 在硫酸铀酰体系中, 也有明显协同萃取效应。(2) 当表面活性剂 Span80 的体积分数为 2%、膜内相 H_2SO_4 浓度为 3—3.5 mol/L 时, 可获得稳定的乳状液膜; 膜外相 pH 控制在 2 左右, 能获得满意的铀(VI)提取率; 对铀(VI)含量较高的料液应该提高协萃载体浓度或适当增加乳状液与膜外相料液的体积比; 料液中存在 Fe^{3+} 离子对液膜提取铀(VI)会产生不良影响, 而 SO_4^{2-} 离子的影响并不明显。(3) Na_2CO_3 溶液虽然也是铀(VI)的良好反萃剂, 但它不能作乳状液膜法中提取铀(VI)的膜内相。膜内相的选择不仅考虑它是合适的常规反萃剂, 而且要考虑膜内相与膜相的相容性。

关键词 乳状液膜 分离 铀 P204-TBP 协萃体系

工业上提取或回收铀(VI)大都采用溶剂萃取法, 由于受到萃取平衡过程的限制, 在工艺操作过程中, 含铀(VI)的水相与萃取有机相的相比很小, 因此, 用这种方法分离需用有效的萃取剂。乳状液膜是将含有反萃剂的水溶液与含有萃取剂、表面活性剂的有机溶液制备成油包水的乳状液, 再将此乳状液与待萃取金属离子水溶液搅拌混合, 形成水-油-水型复合乳状液, 该复合乳状液中的油相称之为液膜(油膜), 连续相中的金属离子透过油膜浓集在膜内水相中。由于萃取和反萃取过程在反应器内得到耦合, 使萃取-反萃取过程同时进行, 这就是乳状液膜分离过程。由于乳状液膜与水相接触时呈分散状态, 所以它传质快、效率高、试剂用量少。特别是对低浓溶液组分的分离, 萃取法是无法竞争的。文献[1—3]报道了用液膜技术提取金属离子或

铀的研究,但这些研究多半采用单一萃取剂作载体,鉴于协萃效应能使分配比显著增加,本文试图研究 P204-TBP 协萃体系中, TBP 量对铀(VI)分配比的影响、乳状液膜制备条件、硝酸铀酰体系乳状液膜膜相、膜内相和膜外相组成对铀(VI)提取率的影响。

1 实验部分

1.1 试剂

Span80, 硝酸铀酰, 三氯化铁, 加氢煤油, 硫酸铀酰, 碳酸钠, TBP, 铬天青, P204, ECA 4360, 以上试剂均为市售化学纯试剂。

1.2 仪器

高速搅拌器, 由直流电机和自制的搅拌桨组成; 72 型分光光度计, 上海分析仪器厂产品。

1.3 实验方法

膜相为不同质量分数的 P204、TBP、Span80 的加氢煤油溶液; 膜内相为不同浓度的硫酸或碳酸钠水溶液; 膜外相为含铀(VI)约 1.00×10^{-4} 水相; 对于硫酸铀酰水溶液, pH 值为 1.4—1.6; 对硝酸铀酰水溶液, pH 值为 2.0—2.2。按膜相 膜内相为 2 : 1, 将两者在高速搅拌下制成油包水型乳状液。然后按乳状液与膜外相体积比 1 : 10 将乳状液倒入膜外相, 在 200—250 r/min 的速度下搅拌一定时间, 用比色法测定膜外相中铀(VI)浓度。根据下式计算铀(VI)的提取率和铀(VI)在乳状液膜相与膜外相之间的分配比:

$$\text{提取率} = \frac{\text{提取前膜外相总铀(VI)量} - \text{提取后膜外相总铀(VI)量}}{\text{提取前膜外相总铀(VI)量}} \times 100\%$$

$$\text{分配比} = \frac{(\text{提取前膜外相铀(VI)浓度} - \text{提取后膜外相铀(VI)浓度}) \times 10}{\text{提取后膜外相铀(VI)浓度}}$$

2 结果与讨论

2.1 乳状液膜组成和工艺条件对提取铀(VI)的影响

2.1.1 协萃剂 TBP 对乳状液膜提取铀(VI)的影响 当 $w_{\text{P204-TBP}}$ 为 1.5%, w_{TBP} 的变化对提取铀(VI)的影响示于图 1。从图 1 看出, 在硝酸铀酰体系中, 随着载体中的 w_{TBP} 的增加, 分配比也增加, 当 w_{TBP} 为 40% 时, 分配比达最大值为 7420, 此后随 w_{TBP} 增加, 分配比减少。当 w_{TBP} 为 20%、40%、60% 时, 分配比分别为单一载体 P204 的 1.73、2.95、1.67 倍, 这说明 TBP 在此范围内对 P204 提取铀(VI)产生明显协同萃取效应。当 w_{TBP} 大于 60% 时, 分配比低于单一载体

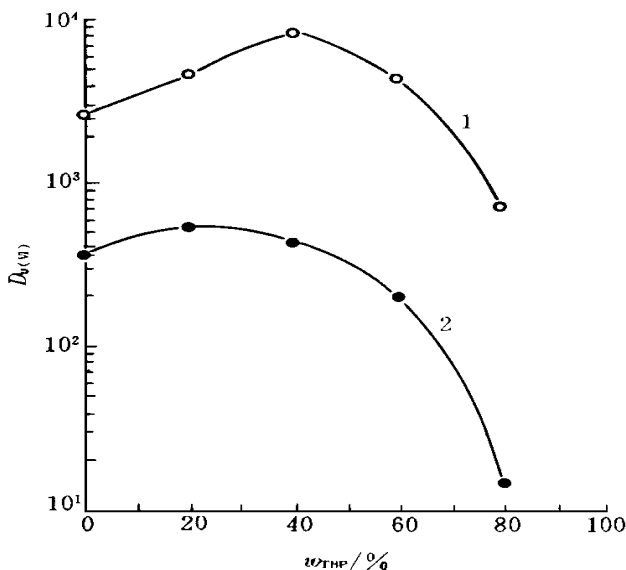


图 1 TBP 用量对 U(VI) 分配比的影响
1——硝酸铀酰体系, 2——硫酸铀酰体系

P204 的提取,即产生反协同效应。在硫酸铀酰体系中,当 w_{TBP} 为 20% 时,分配比达最大值。当 w_{TBP} 为 20%、40% 时分配比为单一载体 P204 的 1.4 和 1.1 倍,即在硫酸铀酰体系中 TBP 也有协同效应产生,但效果不如硝酸铀酰体系。这可能因为硫酸铀酰水溶液的 pH 值为 1.4—1.6,低于最佳 pH 值 2(见图 4)。当 w_{TBP} 超过 40%,同样也有反协同效应产生。由此可见,乳状液膜载体引入适量的 TBP,对提高铀(VI)的分配比是有利的。

2.1.2 载体 P204-TBP 的质量分数对铀(VI)提取率的影响 在硝酸铀酰体系中,采用 80% P204-20% TBP 作载体提取铀(VI)的结果列入表 1。从表 1 看出,随着载体质量分数($w_{\text{P204-TBP}}$)从 0.5% 提高到 3% 时,提取率从 98% 增加到 99%,增加幅度并不大,这是因为乳状液膜提取过程不存在萃取平衡的限制。

表 1 载体浓度对铀(VI)提取率的影响

$w_{\text{P204-TBP}}/\%$	0.5	1	1.5	2	3
提取率/%	98.0	98.5	98.7	98.8	99.0

2.1.3 Span 80 浓度的影响 Span 80 是表面活性剂,它的用量是影响乳状液膜稳定性的主要因素。Span 80 的质量分数对铀(VI)提取率的影响示于图 2。从图 2 看出,提取率随 w_{Span80} 增加而增加,但当 w_{Span80} 大于 2% 时,提取率略有下降。这是由于随着 w_{Span80} 增加,乳状液膜的稳定性增加,当 w_{Span80} 超过 3% 时,乳状液膜粘度增大,不易在膜外相中分散,减少传质表面积,同时也使配合物在膜相内的扩散速度降低,因而使提取率下降。

2.1.4 膜内相 H_2SO_4 浓度的影响 H_2SO_4 浓度对铀(VI)提取率的影响示于图 3。从图 3 看出,随着 H_2SO_4 浓度增加,提取率也增加,当 H_2SO_4 浓度为 3—3.5 mol/L 时达最大值,大于 3.5 mol/L 则提取率下降。由于液膜提取过程是萃取反萃同时进行的过程,整个体系处于动态

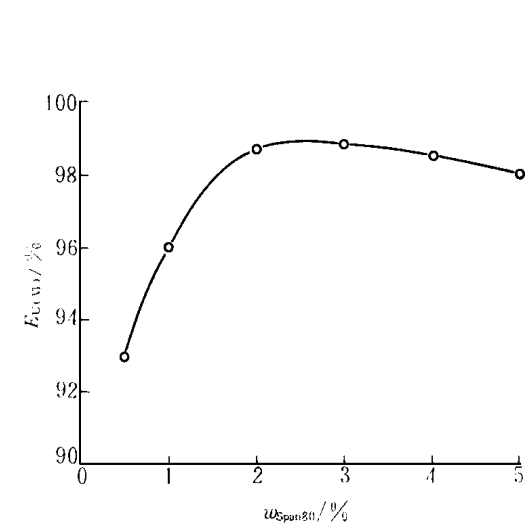


图 2 Span80 质量分数对铀(VI)提取率的影响

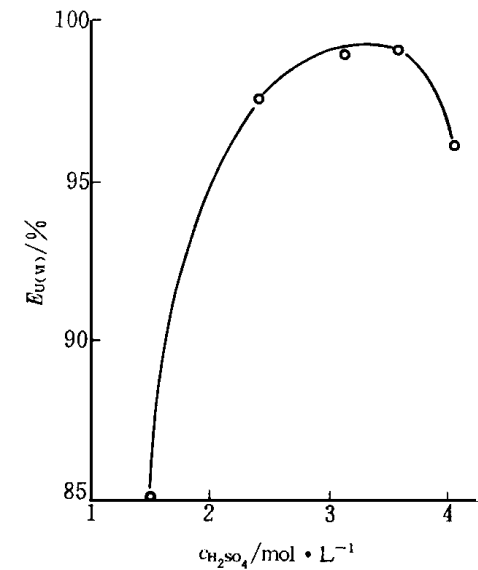


图 3 H_2SO_4 浓度对铀(VI)提取率的影响

平衡,膜外相与膜相界面的萃取反应、被分离物在膜相扩散的过程、膜相与膜内相界面的反萃都直接对总的提取率有影响。随 H_2SO_4 浓度的增加,反萃在膜内相加快,促使膜相的铀(VI)扩散过程加快,从而增加了膜外相铀(VI)的提取率。但当 H_2SO_4 浓度大于 3.5 mol/L 时,由于膜的稳定性变差,当已进入膜内相的铀(VI)返回膜外相的速度超过铀(VI)提取速度时,表现提取率下降。

2.1.5 膜外相 pH 值与铀(VI)提取率的关系 膜外相的 pH 值对铀(VI)提取影响较大,实验结果示于图 4。硫酸铀酰要获得满意的提取率,膜外相 pH 值应控制在 2 左右。

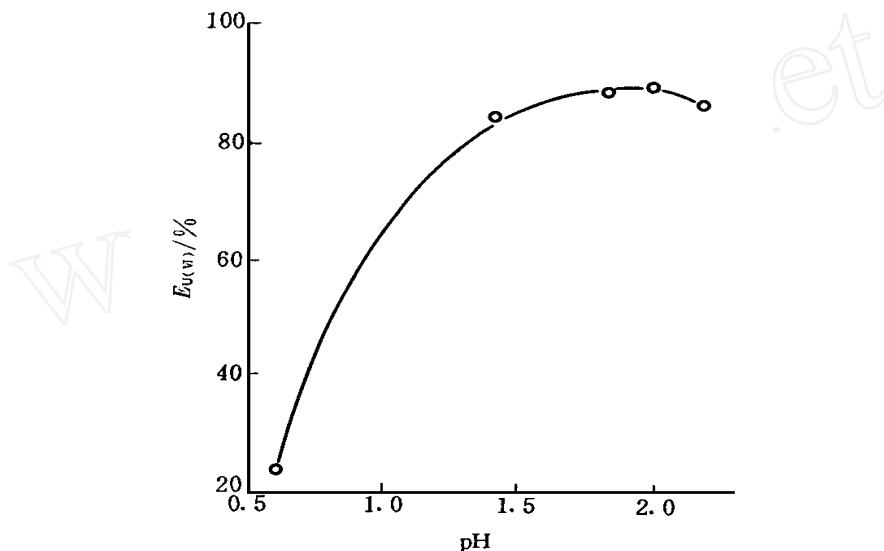


图 4 膜外相 pH 值与铀(VI)提取率的关系

2.1.6 膜外相铀(VI)质量分数的影响 当 $w_{\text{P204-TBP}}$ 为 1.5% 时,从不同浓度的铀(VI)料液中提取铀(VI)的结果列入表 2。由表 2 可见,随着铀(VI)质量分数增加提取率略有下降。因此,对铀(VI)质量分数较高的料液,为保证有较高的收率,应相应提高载体浓度,或增加乳状液与膜外相料液的体积比。

表 2 不同质量分数的铀(VI)料液的提取结果

提取前 $w_{U(VI)} / 10^{-6}$	提取后 $w_{U(VI)} / 10^{-6}$	$E_{U(VI)} / \%$
70.3	1.03	98.5
140.5	3.09	97.8
281	6.8	97.6
421	11.3	97.3
702	20.2	97.1
1405	72.3	94.8

2.1.7 料液中 Fe^{3+} 和 SO_4^{2-} 的影响 在实际高放含铀(VI)废液中常含有 Fe^{3+} 和 SO_4^{2-} 等对铀(VI)的提取产生干扰的杂质。料液中 Fe^{3+} 和 SO_4^{2-} 对提取铀(VI)的影响见表 3。由表 3 可见, Fe^{3+} 和 SO_4^{2-} 的质量分数分别在 $(91-1820) \times 10^{-6}$ 时, 前者对提取铀(VI)有明显影响, 而后者则无明显影响, 可能 Fe^{3+} 与 UO_2^{2+} 产生萃取竞争。

表 3 Fe^{3+} 和 SO_4^{2-} 对提取铀(VI)的影响

$w_{\text{Fe}^{3+}} / 10^{-6}$	$E_{\text{U}}(\text{VI}) / \%$	$w_{\text{SO}_4^{2-}} / 10^{-6}$	$E_{\text{U}}(\text{VI}) / \%$
0	97.6	0	97.2
91	96.0	91	97.8
270	88.0	270	97.7
454	86.8	454	98.0
910	82.6	910	96.0
1820	59.6	1820	96.4

综上所述, 乳状液膜在引入协同萃取载体 TBP 后, 在硝酸铀酰体系, 能提高铀(VI)的分配比约二三倍, 在硫酸铀酰体系也能提高铀(VI)的分配比。最佳条件为 w_{TBP} 为 20%—40%, 通常取 20%。载体总浓度($w_{\text{P204-TBP}}$)在实验的浓度范围内对提取率的影响不大, 在实验中一般采用 1.5%。表面活性剂 Span80 用量通常取膜相总量的 2%。膜内相 H_2SO_4 浓度 3—3.5 mol/L 为最佳范围, 通常采用 3 mol/L H_2SO_4 溶液为膜内相。工艺操作条件变化对铀(VI)提取也有不同程度的影响。特别膜外相的 pH 值控制在 2 时, 能获得满意的提取率。料液中的 Fe^{3+} 离子存在对液膜提取铀(VI)会产生不良影响, 而 SO_4^{2-} 存在对液膜提取铀(VI)基本上无影响。

2.2 乳状液膜制备条件

要制备高效分离的乳状液膜, 首先要制备对被分离的金属离子高选择性的稳定液膜。通常采用萃取剂加稀释剂并添加表面活性剂做为膜相, 反萃剂做为膜内相, 在高速搅拌下制成乳状液。然后将乳状液再分散在含有要分离的金属离子水溶液即膜外相, 进行乳状液膜分离。

采用 P204-TBP 的煤油溶液添加 Span80 作膜相, 用 3 mol/L H_2SO_4 溶液作膜内相, 高速搅拌后可制成稳定的乳状液。 Na_2CO_3 溶液虽然也是铀(VI)的良好反萃剂, 但用它作膜内相无法制得实用的乳状液, 即使采用效果好的表面活性剂 ECA 4360(美国试剂)也不能获得稳定的乳状液。若仍用 Na_2CO_3 为膜内相, 增大表面活性剂用量尚可获得较稳定的乳状液, 但对铀(VI)的提取率很低, 当采用 5% Span80 和 1.5% P204-TBP 作膜相, Na_2CO_3 作膜内相, 提取时间为 20 min 时, U(VI)的提取率仅为 41.4%。若 P204 预先转成钠盐, 虽然能制成稳定的乳状液, 但提取铀(VI)的效果更差。在与上述相同条件下, U(VI)的提取率仅为 31.7%。

膜内相试剂溶液, 由酸改为弱碱, 膜的稳定性明显变差的原因尚不清楚。根据这些现象可以认为用 P204-TBP 作载体时, 膜内相的成分对膜稳定性有很大影响。由此可见, 膜内相的选择不仅考虑可进行反萃过程, 而且要考虑能否与膜相相容形成稳定的乳状液。试图用提高表面活性剂浓度来提高乳状液膜的稳定性也是不可取的, 因为大量表面活性剂的存在导致传质速率降低, 从而大大降低提取率。用 3 mol/L H_2SO_4 作膜内相制备乳状液的稳定性实验示于图 5。膜相是 1.2% P204-0.3% TBP、3% Span80 的加氢煤油溶液; 膜内相是 3 mol/L H_2SO_4 水溶

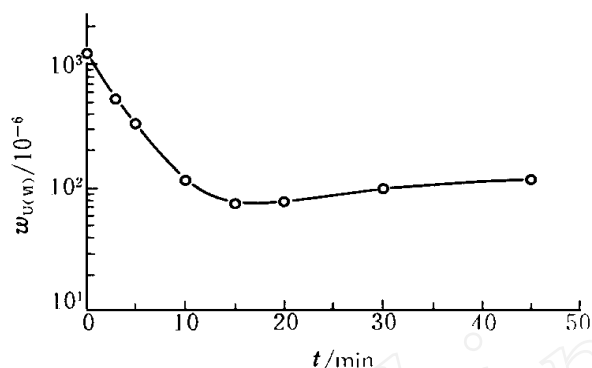


图 5 膜外相铀(VI)浓度与提取时间的关系

液;膜外相含铀(VI) 6.14×10^{-2} , pH 为 1.5 的硫酸铀酰水溶液。由图 5 可以看出,开始时随着提取过程的进行,膜外相铀(VI)质量分数迅速下降,到 10 min 左右时下降速度减慢,15—20 min 时达最低值,20 min 后铀(VI)质量分数又逐渐回升。实验表明 15 min 内乳状液膜是基本稳定的。

3 结 论

(1) P204-TBP 协同萃取体系用于乳状液膜分离可以提高被分离物质铀(VI)的提取率。用 60% P204-40% TBP 协萃体系提取硝酸铀酰中的铀(VI),其分配比约为 P204-加氢煤油分配比的 3 倍,用 80% P204-20% TBP 协萃体系提取硫酸铀酰中铀(VI)的分配比是 P204-加氢煤油分配比的 1.4 倍。这为进一步减少试剂用量,提高铀(VI)浓缩倍数提供了有利条件。

(2) 并不是所有的反萃剂都可以作膜内相,如: Na_2CO_3 溶液虽然也是铀(VI)的良好反萃剂但它不能作乳状液膜法提取铀(VI)的膜内相。

(3) 采用 3 mol/L H_2SO_4 膜内相、国产 Span80 为表面活性剂、P204-TBP 协萃剂作载体组成的膜相可获得基本稳定的实用的乳状液膜。

参 考 文 献

1. Hayworth HC, Ho W S, Burns WA, et al Extraction of Uranium From Wet Process Phosphoric Acid by Liquid Membranes Sep Sci Technol, 1983, 18(6): 493- 521
2. Izatt RM, Dearden DV, McBride DW, et al Metal Separation Using Emulsion Liquid Membranes Sep Sci Technol 1983, 18(1): 11- 13
3. Strzelbicki J, Charewicz W. The Liquid Surfactant Membrane Separation of Copper, Cobalt and Nickel From Multicomponent Aqueous Solutions Hydrometallurgy, 1980, 5: 243

THE RESEARCH ON THE UO_2^{2+} EXTRACTION BEHAVIOUR IN THE P204-TBP SYNERGISTIC EXTRACTION EMULSION MEMBRANE SYSTEM

Xu Mingxia

(Nuclear Safety Centre, State Science & Technology Commission
P. R. China, Beijing 100088)

Tang Baolong Zhu Lanying

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

ABSTRACT

The research on the UO_2^{2+} extraction behaviour in the P204-TBP synergistic extraction emulsion membrane system is introduced. The effects of synergist TBP on UO_2^{2+} extraction efficiency in the condition of P204 as carrier is studied. The preparation conditions of emulsion liquid membrane are selected. The effects of the composition of the emulsion liquid membrane including the internal phase, the external phase and membrane phase have been tested. The results show that (1) When the membrane phase synergist carrier TBP: 20%—40% to the total amount of the carrier, the UO_2^{2+} distribution coefficient from $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ system is increased by about 3 times compared with single carrier P204 and similar effect is found for UO_2SO_4 system. (2) The stable emulsion liquid can be obtained by using 2% Span80 as the surfactant and 3%—3.5% H_2SO_4 solution as the internal phase. The efficiency of extraction for U(VI) is satisfied in condition of pH 2 in external phase. The more uranyl in external phase, the more synergist or the higher ratio of emulsion liquid to external phase solution should be used. The unexpected effect might occur when Fe^{3+} exists in external phase solution, but the existence of SO_4^{2-} has no obvious effect on the extraction of U(VI). (3) Though Na_2CO_3 solution is a good stripping agent for uranyl, but it can not be used as the internal phase for emulsion liquid membrane extraction of uranyl. Therefore, the internal phase selection should take into account both the reagent's stripping ability and the compatibility between the internal phase and the membrane phase.

Key words Emulsion liquid membrane Uranyl Separation P204-TBP synergistic extraction system