

DHDECMP 萃取硝酸铀酰的研究*

杨学先 叶玉星 赵沪根

(中国原子能科学研究院, 北京, 102413)

关键词 硝酸铀酰, DHDECMP, 萃取。

一、引言

作者在前文^[1-3]中所做的研究表明, 用 DHDECMP 从强酸介质中提取超铀元素及三价稀土元素具有显著的优越性。然而有关 DHDECMP 萃取铀(VI)及铀的反萃研究迄今尚未见系统报道, 在文献中所看到的也只不过是一些零星资料^[4-6]。为此, 本工作选择这一体系, 研究了 DHDECMP(溶于 DEE)萃取常量铀(VI)(0.3~5 g/l)的各种影响因素。对铀的反萃问题也做了一些探索, 试图从中提出若干可供选择的反萃剂。

二、实验部分

1. 试剂与仪器

DHDECMP 和 DEB: 同文献[2, 3]。硝酸铀酰: 二级。硝酸(经尿素处理过)及其它试剂均为三级。

VSU₂-G 分光光度计: CARLZEISS, JENA, 德国制造。

2. 实验方法

将与不含铀的相应硝酸溶液预平衡过的有机相与含铀(VI)的水相各 2.0 ml 于萃取管中机械震荡 5 min(实验表明已充分达到平衡), 离心分层。移取适量的水相样品分析其铀浓度, 平衡有机相中的铀浓度用差减法求出, 由此计算铀的分配比 D_0 。

3. 分析方法

铀用铀试剂 III 比色法^[7]分析, 比色液酸度为 6 mol/l HNO₃, 在 VSU₂-G 分光光度计上于 656 nm 处测其吸光率。

* 本工作完成于 1983 年。

硝酸用标准碱直接滴定法分析。

本文所给的 D_U 值其相对偏差一般不大于 10%。

三、结果与讨论

1. 影响萃取的因素

(1) 水相铀浓度的影响 图 1 表明, 在 30% (V/V) DHDECMP/DEB-3 mol/l HNO_3 体系中, 当平衡水相铀浓度在约 0.1 g/l (相应的初始铀浓度约为 10 g/l) 以下时, 铀的分配比处于坪区, 即 D_U 近于恒值。因此, 本工作选用的初始浓度范围为 0.3~5 g/l。

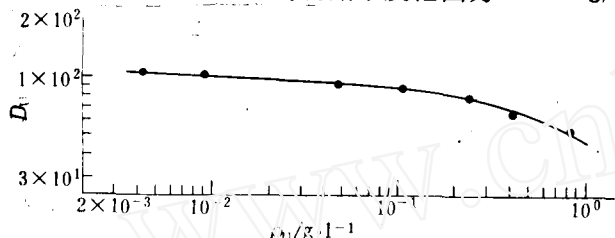


图 1 水相铀浓度对 D_U 的影响

Fig. 1 Effect of concentration of uranium in aq. phase on D_U

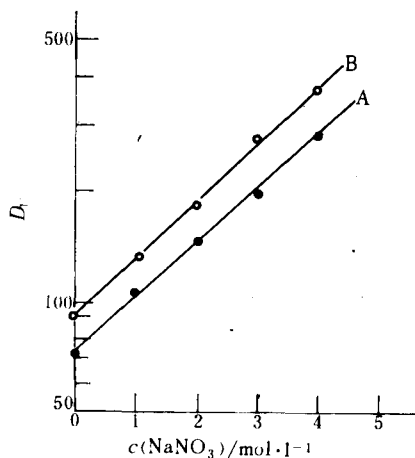


图 3 水相 $NaNO_3$ 浓度对 D_U 的影响

Fig. 3 Effect of concentration of $NaNO_3$ in aq. phase on D_U

- A, 水相: 3 mol/l HNO_3 -4.02 g/l U(V);
有机相: 27% (V/V) DHDECMP, $t = 31^\circ C$ 。
B, 水相: 3 mol/l HNO_3 -4.75 g/l U(V);
有机相: 30% (V/V) DHDECMP, $t = 25^\circ C$ 。

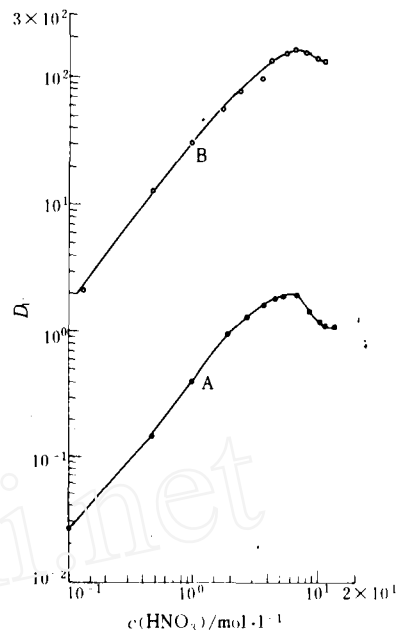


图 2 水相硝酸浓度对 D_U 的影响

Fig. 2 Effect of concentration of HNO_3 in aq. phase on D_U

(2) 水相硝酸浓度的影响

初始水相: 4 gU(V)/l。

DHDECMP: A, 3% (V/V), $t = 35^\circ C$;

B, 30% (V/V), $t = 31^\circ C$ 。

图 2 表明, 由于硝酸的盐析作用, D_U 值即随水相硝酸浓度的增加而上升。当酸度增加到一定浓度后, D_U 便通过极大值而开始出现下降趋势, 这主要是由于 HNO_3 的被萃取而使得自由萃取剂浓度下降所致。然而无论是采用 3% (V/V) 还是 30% (V/V) 的萃取剂, D_U 的极大值均出现在 5—8 mol/l HNO_3 的范围内。考虑到工艺上应用的实际体系, 本工作选用 3 mol/l HNO_3 作萃取介质。

(3) 硝酸钠浓度的影响 作为盐析剂的硝酸钠对 D_U 的影响示于图 3。由图可看出, $\lg D_U$ 与硝酸钠浓度呈很好的线性关系。

(4) 氢离子浓度的影响 在实际应用中, 萃取液的酸度及其中所含的盐分常常是不确定的, 这就要考虑硝酸和盐析剂 (如 $NaNO_3$) 对分配比的综合影响。为此, 同时改变 $NaNO_3$ 和 HNO_3 的初始浓度, 但维持二者浓度之和恒定 (5.2 mol/l) 以观察 D_U

的变化,其结果列于表 1。由表看出,只要水相维持一定的盐析强度,酸度即使很低,也能保证 D_U 值较高。在恒定的 NO_3^- 浓度下, D_U 值随 H^+ 浓度增加而下降,体现了 HNO_3 对 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 的排挤作用。

表 1 氢离子浓度对 D_U 的影响

Table 1 Effect of hydrogen ion concentration on D_U
水相: 3.85 g/l U(V); 有机相*: 30% (V/V) DHDECMP, $t = 28^\circ\text{C}$ 。

$c(\text{NaNO}_3) / \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	0	1.28	2.55	3.83	4.46	5.10
$c(\text{HNO}_3) / \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	5.16	3.90	2.63	1.37	0.733	0.100
$c(\text{HNO}_3)^{**} / \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	3.88	2.83	1.78	0.790	0.356	0.031
$D_U / 10^{-2}$	1.2	1.4	2.1	4.3	8.0	55

* 萃取剂未与酸进行过预平衡。 ** 萃余相的酸度。

(5) DHDECMP 浓度的影响 和其它萃取体系一样,铀(VI)的分配比随萃取剂浓度的增加而上升。图 4 表明,在 3 mol/l HNO_3 介质中或在稀酸中有盐析剂存在时,采用低至 5% (V/V)

DHDECMP-DEB, 已具有提取铀(VI)的实用意义。通常采用 30% (V/V) DHDECMP-DEB, 在 3 mol/l HNO_3 介质中,仅经一次接触平衡,铀的萃取率即可达 98% 左右。在稀硝酸溶液中, D_U 与萃取剂浓度呈二次方关系(图中直线 A)。

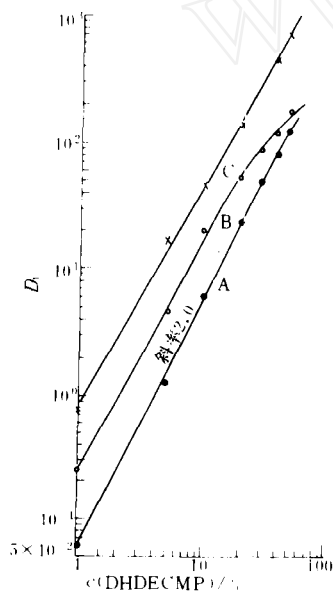


图 4 DHDECMP 浓度对 D_U 的影响

Fig. 4 Effect of DHDECMP concentration on D_U

初始水相: A, 2.8 g/l U-0.01 mol/l HNO_3 -1 mol/l NaNO_3 , $t = 32^\circ\text{C}$;

B, 4.75 g/l U-3 mol/l HNO_3 , $t = 23.5^\circ\text{C}$;

C, 0.37 g/l U-3 mol/l HNO_3 -2 mol/l NaNO_3 , $t = 25^\circ\text{C}$ 。

(6) 温度的影响 图 5 表明, D_U 随温度的升高而下降,这说明 DHDECMP 萃取 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 是一放热反应。在该萃取体系中, HNO_3 也被萃入有机相。作者在前文^[3]中已指出, HNO_3 在有机相中的分配几乎不受温度变化的影响。

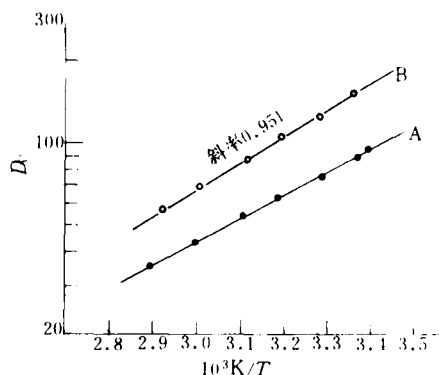


图 5 温度对 D_U 的影响

Fig. 5 Effect of temperature on D_U

有机相: 30% (V/V) DHDECMP-DEB;

初始水相: A-----4.75 g/l U-3 mol/l HNO_3 ; B-----0.35 g/l U-3 mol/l HNO_3 -2 mol/l NaNO_3 。

因此可以认为在所研究的温度范围内,两相中 HNO_3 或 NO_3^- 的浓度是近于恒定的。这样,根据 Van't Hoff 方程式

$$\Delta \lg D / \Delta \left(\frac{1}{T} \right) = - \Delta H / 2.303R$$

及图 5 中直线 B 的斜率,可求得反应的热焓变化 $\Delta H = -18.2 \text{ kJ/mol}$ 。

2. 反 萃

将含有铀和酸的有机相与反萃剂接触,平衡并分相,所得有机相再与新鲜的反萃剂接触,如此连续进行 3 次。分析每次反萃后的水相铀浓度,计算每次及 3 次总的反萃率。反萃实验的结果列于表 2。

表 2 反萃剂及铀反萃率

Table 2 Stripping solution and stripping yield of uranium

有机相:30%(V/V)DHDECMP-DEB,含有~4.5 g/l U~0.5 mol/l HNO_3 ;反萃时间:5 min;温度:25~28 °C。

反萃剂 ^a	相 比 (O/A)	反萃率/%			
		第一次	第二次	第三次	总结果
0.5 mol/l Na_2CO_3^b	1.0/1.0	93.8	6.56	/	100.4
0.1 mol/l Na_2CO_3^b	1.0/5.0	99.1	1.40	0.006	100.5
	1.0/3.0	61.0	38.5	0.40	99.9
	1.0/1.0	9.98	90.1	2.02	102.1
	1.0/0.33	1.31	2.66	13.7	17.7
	1.0/0.20	0.53	1.22	3.69	5.44
0.1 mol/l HNO_3 -0.1 mol/l $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	1.0/1.0	32.0	59.1	5.68	96.8
0.05 mol/l HNO_3 -0.05 mol/l $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	1.0/5.0	98.2	1.96	0.020	100.2
	1.0/3.0	97.1	7.90	0.10	105.1
	1.0/1.0	26.5	65.1	6.77	98.4
	1.0/0.33	2.16	13.4	35.9	51.5
	1.0/0.20	0.76	2.56	11.0	14.3
0.1 mol/l HNO_3 -0.1 mol/l NH_4F	1.0/1.0	33.4	61.6	4.98	100.0
0.1 mol/l Na_2SO_4	1.0/1.0	20.9	71.2	3.10	95.2
0.1 mol/l NaAc	1.0/1.0	10.8	58.3	24.4	93.5
H_2O	1.0/1.0	9.64	56.2	27.5 ^c	93.3
0.01 mol/l HNO_3	1.0/1.0	7.30	44.4	31.8	83.5
0.05 mol/l HNO_3	1.0/1.0	6.63	32.8	30.2	69.5
0.2 mol/l HNO_3	1.0/1.0	7.70	16.5	19.0	43.2

a. 实验表明,反萃剂对铀比色分析的干扰在允许误差范围内。

b. Na_2CO_3 溶液与含酸的有机相初次接触时有大量气体(CO_2)逸出,所以平衡时应不时地放气。

c. 第 3 次改用~0.005 mol/l HNO_3 作反萃液。

由表 2 看出,以 Na_2CO_3 , $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 或 $\text{HNO}_3\text{-NH}_4\text{F}$ 作反萃液,采用适当的浓度和相比,经 1—3 次反萃后,均可实现铀的定量回收。由表 2 可看出,以 Na_2CO_3 溶液作为有机相的清洗剂乃是很有有效的。 Na_2SO_4 和 NaAc 的反萃效果次之,但经 3 次反萃后,其总反萃率也可达 93% 以上。Navratil 等^[8,9]用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, H_2O , HAc 和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 等作反萃剂时,对荷铀的 30% (V/V) DHDECMP- CCl_4 (或 DIPB) 有机相连续反萃 4 次,其总的反萃率最高的也已达 80% 左右,低于本文的结果。这种差别可归因于所用萃取剂的纯度不同。因为 DHDECMP 中所含的少量酸性杂质对 U(VI) 等高价锕系离子具有特别强的亲合力。

表 2 中还列出了 3 种不同浓度的硝酸溶液的反萃效果,这个结果和以前的工作^[1,2]相比较,即可确定 U(VI) 与 Np(IV)、Pu(IV) 和 Am(III) 反萃时的相对走向。由表可估算出,对于含锕系元素的有机相,经 3 次反萃后,大约有 43% (用 0.2 mol/l HNO_3) 至 84% (用 0.01 mol/l HNO_3) 的铀进入镅物流,余下的则与镆、钷一起滞留在有机相。

四、小 结

在 25℃ 下,铀浓度在 10 g/l 以下时,铀(VI) 在 30% (V/V) DHDECMP-DEB 和 3 mol/l HNO_3 溶液之间的分配比约为 9。 Na_2CO_3 稀溶液或 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, NH_4F 等的稀酸溶液均可作为铀的有效反萃剂。

本院朱国辉、张先业、杨福明等同志对本工作给予很多支持,在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] Zhao Hugen et al., *Inorg. Chim. Acta*, **94**(4)(1984).
- [2] 赵沪根,叶玉星,杨学先,原子能科学技术,(3),332(1983).
- [3] 杨学先,叶玉星,原子能科学技术,(5),599(1983).
- [4] Schulz, W. W., Melsaac, L. D., USAEC ARH-SA-263, 1977.
- [5] Melsaac, L. D. et al., ORNL/TM-6056, 1977.
- [6] Horwitz, E. P. et al, *Sep. Sci. Technol.*, **16**(4), 403(1981).
- [7] Немодрук, А. А., Глухова, Л. И., *ЖАН*, **18**(1), 93(1963).
- [8] Navratil, J. D., Thompson, G. H., *Nucl. Technol.*, **43**(2), 136(1979).
- [9] Martella, L. L., Navratil, J. D., RFP-2812, 1979.

(编辑部收到日期:1990年2月26日)

EXTRACTION OF URANIUM(VI) BY BIDENTATE ORGANOPHOSPHORUS EXTRACTANT DHDECMP

YANG XUOXIAN YE YUXING ZHAO HUGEN

(China Institute of Atomic Energy, Beijing, 102413)

ABSTRACT

The paper summarizes the results of the extraction ratio of uranium (VI) from nitric acid medium by the bidentate extractant dihexyl-N,N-diethyl carbamyl methylene phosphonate (DHDECMP) in diethylbenzene (DEB). The extraction of uranium (VI) is studied as a function of different concentrations of uranium (VI), nitric acid, sodium nitrate and extractant, respectively. The extraction equilibrium data at various temperature (20--70°C) are obtained. The stripping conditions of uranium from the pregnant organic phase are also investigated. According to the experimental results it is shown that DHDECMP is a suitable extractant for uranium(VI) from nitric acid medium.

Key words Uranyl nitrate, Extraction, DHDECMP.

四通 4S 高级科技编排系统简介

四通 4S(Super Science Setting System)高级科技书刊编排系统,是专门为科技类书刊文献的编排而设计的,排版功能实用性很强,采用即打即排的操作界面,直观形象,从根本上解决了科技书刊排版的难题。

4S 系统具有文字、图片、数学、化学、乐谱、表格、杂志、造字等直观排版功能,可在 24 针打印机、不同精度激光印字机及激光照排机上输出与版式一致的样张,目前可提供包括宋、楷、黑、仿宋、魏碑、隶书、中圆、细圆、标宋等丰富的汉字字体。

四通 4S 先后荣获第 37 届尤里卡世界发明博览会金奖、北京首届国际博览会金奖、广州第二届国际专利技术及新产品展金奖、美国纽约第 14 届国际发明展金奖、北京市发明展金奖、科技进步一等奖等 20 多项大奖,获中国发明专利和美国发明专利授权。

四通 4S 系统自 1987 年 7 月问世以来,受到广大用户的欢迎,取得了令人满意的使用效果。为了使 4S 系统更加完善,北京四通集团公司于 1990 年 6 月在珠海创办了开发生产基地,先后推出了 4S-KNM、4S-9218 等性能价格比极优的科研排版机、国内一流的向量汉卡及激光照排机。该公司拥有一支经验丰富的技术开发队伍,有遍布全国各地的销售、服务网点,可为广大用户提供优质服务。