

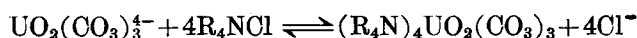
关于季铵盐萃取铀多核萃合物的研究

I. $(R_4N)_2U_6O_{19}$ 萃合物

刘素贤* 于湘浩 殷晋尧

(北京铀矿选冶研究所)

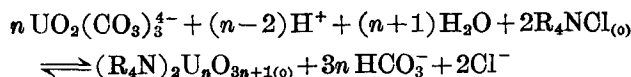
关于季铵盐从碳酸钠溶液中萃取铀的反应,前人^[1~3]均确认为:



萃合物中铀与季铵的摩尔比为 1:4, 含 0.1 M 季铵盐的有机相萃取铀的理论饱和容量为 5.95 g/L. 在铀矿水冶碱法工艺中,我们以季铵盐从碳酸钠溶液中萃取铀,用碳酸铵溶液从饱和有机相中反萃铀,再用季铵盐从蒸除氨后的碳酸铵反萃结晶母液中萃取铀^[4~6]时发现, 0.1 M 季铵盐萃取铀可高达 60~90 g/L, 为按上述反应计算的 理论饱和容量的 10~15 倍, 萃取分配比大于 10^4 , 单段萃取即可使萃余水相中铀浓度小于 5 mg/L. 因此推测萃取过程是按另一反应进行. 季铵盐不是萃取三碳酸铀酰配阴离子, 而是萃取一种或几种铀酰离子的水解产物——多铀酸盐.

关于铀酸离子的水解, 前人已进行了大量研究^[7,8], 由于过程复杂, 多数水解平衡尚未完全确定. 但普遍认为铀酰离子的水解与铀浓度和溶液的 pH 有关. 许多研究者指出在酸性介质中铀酰离子水解生成一系列多核离子, 其通式为 $UO_2[(OH)_2UO_2]_n^{2+}$ (或 $[U_nO_{3n-1}]^{2+}$). Липилина^[8]则认为: 提高铀酰盐溶液的 pH 后, 已不生成正离子, 而是生成通式为 $[U_nO_{3n+1}]^{2-}$ 的负离子.

因此, 对于上述萃取反应, 我们提出了如下设想:



关于铀的多核萃合物的研究目前尚未见报道. 本文测定了组成为 $(R_4N)_2U_6O_{19}$ 的萃合物, 验证了萃取反应方程, 计算了平衡常数. 其他几种萃合物正在进一步研究中.

实 验

试剂

萃取剂: 季铵盐为甲基三烷基 ($C_9 \sim C_{11}$) 氯化铵, 熔点 $40 \pm 5^\circ C$, 闪点 $168^\circ C$, 燃点 $189^\circ C$, $d_4^{20}: 0.8232$, $n_D^{20}: 1.45542$, $n_D^{25}: 1.45342$, $M: 410 \sim 418$. 添加剂: 仲醇 ($C_{12} \sim C_{16}$), 营口市润滑油脂厂产品. 稀释剂: 磺化煤油, 比重 0.7929, 闪点 $70^\circ C$, 初沸点 $188^\circ C$, 终

1982年9月20日收到.

* 通讯联系人.

沸点 243°C。三氧化铀:核纯。硫酸、碳酸氢铵、氨水均为分析纯。

实验方法

先将季铵盐溶于仲醇,用碘化煤油稀释,配制成 0.1 M 季铵盐的 4% (体积) 仲醇-煤油溶液。萃取时再用碘化煤油稀释成不同浓度的有机相。

称取一定量的核纯三氧化铀,溶于 1 M 硫酸中,待全部溶解,用蒸馏水稀释至铀浓度为 0.01 M,硫酸浓度为 0.05 M。该溶液用氨水调节 pH 至 5~5.5 以防止加 NH_4HCO_3 时有 CO_2 逸出,此时部分铀酰离子水解沉淀。加入 1 M NH_4HCO_3 溶液,使其浓度达 0.02 M,搅拌使铀酸盐沉淀全部溶解。再用氨水调节溶液的 pH,使分别达到各试验点的要求。放置 5~10 分钟,待 pH 稳定后,用 pH S-3 型 pH 计测定溶液的最终 pH 值。

萃取时水相和有机相按要求的相比萃取 5 分钟,萃取温度为 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 。分相后分析水相或有机相中的铀浓度。

结 果 与 讨 论

饱和容量法测定萃合物的组成比

用 0.01 M 季铵盐有机相自不同 pH 值的水相中萃取铀的实验结果表明,在水相 pH 6.98~8.91 范围内,有机相萃取铀的饱和容量为 7.00~8.25 g/L,铀与季铵的摩尔比为 3:1。

斜率法测定萃合物组成

假定此处的萃取反应按我们在上文提出的设想进行,则平衡常数为:

$$K = [(\text{R}_4\text{N})_2\text{U}_n\text{O}_{3n+1}]_{(o)} [\text{HCO}_3^-]^{3n} [\text{Cl}^-]^2 / [\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}]^n [\text{H}^+]^{n-2} [\text{R}_4\text{NCl}]_{(o)}^2 \quad (1)$$
式(1)中 $[(\text{R}_4\text{N})_2\text{U}_n\text{O}_{3n+1}]_{(o)} = \text{U}_{(o)}/n$; $[\text{Cl}^-] = 2\text{U}_{(o)}/n$; $[\text{HCO}_3^-] = [\text{NH}_4\text{HCO}_3]_{\text{total}} - 3\text{U}_{(\text{aq})} = 0.02 - 3\text{U}_{(\text{aq})}$; $[\text{R}_4\text{NCl}]_{(o)} = 0.01 - 2\text{U}_{(o)}/n$; $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}] = \text{U}_{(\text{aq})}$ 。令分配比 $D = \text{U}_{(o)}/\text{U}_{(\text{aq})}$, 则式(1)可改写为

$$K = 4D^n (0.02 - 3\text{U}_{(\text{aq})})^{3n} / n^3 (0.01 - 2\text{U}_{(o)}/n)^2 \text{U}_{(o)}^{n-3} [\text{H}^+]^{n-2} \quad (2)$$

式(2)取对数得

$$\begin{aligned} \log K = & n \log D + (n-2) \text{pH} - 3 \log n + \log 4 + 3n \log (0.02 - 3\text{U}_{(\text{aq})}) \\ & - 2 \log (0.01 - 2\text{U}_{(o)}/n) - (n-3) \log \text{U}_{(o)} \end{aligned} \quad (3)$$

式(3)右后五项变化很小,整理并合并常数项为 A, 得

$$\log D = -\frac{n-2}{n} \text{pH} + A \quad (4)$$

以 $\log D$ 对 pH 作图得一直线(图 1), 其斜率为 -0.67, 即 $n=6$ 。故该萃合物为 $(\text{R}_4\text{N})_2\text{U}_6\text{O}_{19}$, 其铀与季铵的摩尔比为 3:1, 与饱和容量法测得的相同, 说明假设的萃取反应是合理的。

连续变量法测定萃合物组成

保持有机相季铵盐浓度与水相铀浓度之和为 0.012 M, 在两相体积比为 1:1 条件下改变两相浓度比进行萃取试验, 并测定平衡有机相铀浓度。以平衡有机相铀浓度对摩尔比作图(图 2), 可以看出, 季铵盐:铀=1:3 时, 有机相中铀浓度最高。这表明, 在有机相

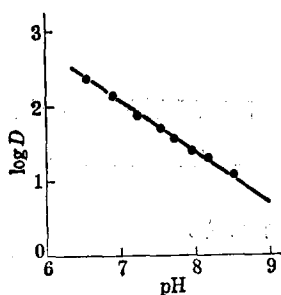
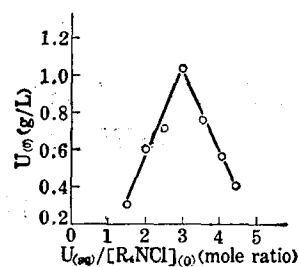
图 1 $\log D$ -pH 图(Plot of $\log D$ vs. pH)

图 2 连续变量法测定萃合物组成

(The determination of the composition of the complex extracted by continuous variation method)

中生成的萃合物其 $(R_4N):(U)=1:3$, 即生成的离子缔合物为 $(R_4N)_3U_6O_{19}$.

有机相的红外光谱

季铵盐的仲醇-煤油溶液的红外光谱, 在 $895\sim 950\text{ cm}^{-1}$ 范围内无强吸收峰。萃取铀后则分别在 $895, 910, 945\text{ cm}^{-1}$ 处有强吸收峰, 系 $O-U-O$ 键吸收峰。季铵盐萃取三碳酸铀酰的红外光谱中铀氧键吸收峰在 895 cm^{-1} , 萃取多核萃合物 $(R_4N)_3U_6O_{19}$ 的红外光谱中铀氧键吸收峰在 945 cm^{-1} 。改变水相 pH 值, 有机相萃取铀后红外光谱中铀氧键吸收峰均仍在 945 cm^{-1} 。

萃取平衡常数的计算

用最小二乘法计算式(4)中的常数 A 得 6.77。代入式(3)并根据实验数据计算可得 $\log K=18.6$, $K=4\times 10^{18}$ 。

本文初稿承张礼权副教授审阅; 工作中得到钟攸如、夏润身、陈儒庆、岑运骅等同志的指导和帮助, 均此致谢。

参 考 文 献

- [1] F. G. Seeley, F. J. Hurst, D. J. Crouse, *USAEF Rep.* ORNL-3106(1961).
- [2] M. T. Sardina, R. F. Cellini, T. Batuecas Rodriguez, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **24**, 721(1962).
- [3] 高宏成, 张茂良, 彭启秀, 彭立娥, 王文清, *核化学与放射化学* **2**, 88(1981).
- [4] 刘素贤, 未发表。
- [5] 于湘浩, 邱次健, 周秀溪, 刘素贤, 未发表。
- [6] 刘素贤, 未发表。
- [7] 超铀元素化学编辑组, “超铀元素化学”, 第 239 页, 北京, 原子能出版社, 1977.
- [8] И. И. Липилина, “Уранил и его соединения”, стр. 249, Москва, Издательство Академии Наук СССР, 1959.

STUDY ON EXTRACTION OF THE POLYNUCLEAR COMPLEX OF URANIUM BY QUATERNARY AMMONIUM SALT

I. THE COMPLEX $(R_4N)_2U_6O_{19}$

LIU SU-XIAN* YU XIANG-HAO YIN JIN-YAO

(The Beijing Institute of Uranium Ore Processing)

ABSTRACT

In this paper the mechanism of uranium extraction by a secondary alcohol-kerosene solution of a quaternary ammonium salt from nearly neutral ammonium carbonate solution is studied. The composition of complex extracted is determined by the saturated loading method, the IR spectra, the logarithmic analysis and the continuous variation method. When the composition of aqueous solution is U(VI) 0.01 M, NH_4HCO_3 0.02 M, $(NH_4)_2SO_4$ 0.05 M and $pH=6.5\sim 8.5$, the composition of complex extracted is shown to be $(R_4N)_2U_6O_{19}$. The following extraction reaction is proposed



and its conditional equilibrium constant is calculated to be $K=4\times 10^{18}$.