

# 有机萃取剂的研究(XIV)

## N-235对硫酸铀酰的萃取性能

袁承业 盛志初 常广训 李金龄

(中国科学院有机化学研究所)

在铀的水冶工业中,胺型萃取剂不仅对铀具有较高的萃取效率,而且在多种杂质金属元素存在下对铀的萃取选择性也较高,辐照稳定性也良好,因此它们的研究与应用受到广泛的重视。文献及专利资料报导的胺型萃取剂的品种甚多,如1962年10月在美国召开的萃取化学会议上提出的常用胺型萃取剂达40种<sup>[1]</sup>。

本文报导了一种新的胺型萃取剂N-235在硫酸体系中对铀的萃取及反萃取性能,测定了它对铁、铜、铝、钒的萃取率。为了说明N-235的实际使用意义,还研究了它在矿石浸出液中的萃取性能。此外,将N-235对铀的萃取性能及萃取选择性与一种研究得较广的高效胺型萃取剂三辛胺作了比较。

N-235系利用国产工业原料制得的脂肪族叔胺型萃取剂<sup>[2]</sup>,它的制备方法、化学组成及萃取铀的机理将由另文报导。

### 一、实验部分\*

#### 试剂和方法

- (1) **三辛胺** 由本实验室合成<sup>[3]</sup>。
- (2) **稀释剂** 煤油、苯、二甲苯及正己烷的规格及处理方法见文献[4]。
- (3) **添加剂** 1-甲基庚醇(石灰处理后分馏,沸点为177℃,碘值为4.08,羰基含量为22.2%)、正己醇及2-乙基己醇均系分析纯试剂。混合醇为市售高碳(C<sub>11</sub>—C<sub>16</sub>)混合脂肪醇。二(2-乙基己基)磷酸系本实验室合成,其中一元酸含量>95%,二元酸含量为1%左右。
- (4) **硫酸铀酰溶液(铀溶液)** 一般铀浓度为1克/升,总硫酸根浓度为1M, pH为1。恒定酸度、不同硫酸根浓度及恒定硫酸根浓度、不同酸度的铀溶液配制法参看文献[4]。
- (5) **铀矿浸出液(浸出液)** 每升浸出液含U 1.020克; Fe 3.160克; Al 0.573克; Mo 0.005克; SiO<sub>2</sub> 0.548克; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 29.250克; PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 0.650克; F<sup>-</sup> 0.310克; NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 0.450克。
- (6) **铁、铜、铝、钒盐溶液** 配制方法见文献[4],金属分析法见文献[5]。
- (7) **分配系数的测定及萃取率的计算** 参看文献[4]。
- (8) **铀的含量测定** 硫酸铀酰溶液分配后的铀含量测定法参看文献[4]。铀矿石浸出液分配后,常量铀系用沙哈洛夫方法测定,微量铀则采用目测固体荧光法测定。
- (9) **纸上反相分配色层** 先按下述方法制成层析用纸条:将Whatman 1号滤纸裁成1.5×24厘米,以0.1M萃取剂苯液均匀涂于纸上,过量稀释剂在室温凉干除尽,复以称重法测得每平方厘米滤纸含(3.0±0.2)×10<sup>-5</sup>克分子萃取剂。层析操作方法如下:用毛细管吸取金属溶液一滴(金属浓度均为1毫克/毫升,铀系0.5M硝酸液,铁系1M硝酸液,铜系0.2M硫酸

\* 赵三妹参加部份工作。

液, 铝系 0.1M 硝酸液, 钼系钼酸铵水溶液)置于已涂萃取剂纸条一端 2 厘米处, 其他操作方法参看文献[5].

## 二、结果与讨论

### 1. 物理化学常数

我们测得了 N-235 的基本物理化学常数, 并与三辛胺进行比较, 结果见表 1.

表 1 N-235 的物理化学常数

项 目	N-235	三 辛 胺
沸点, °C(毫米)	180—230(3)	180—202(3)
比重( $d_{20}^{20}$ )	0.8153	0.8121
折光率 $n_D^{20}$	1.4525	1.4499
叔胺含量, %	>98	99.85
粘度 $\eta^{25}$ , 厘泊	10.4	8.41
表面张力 $\gamma(25^\circ\text{C})$ , 达因/厘米	28.2	27.8
介电常数 $\epsilon(20^\circ\text{C})$	2.44	2.25
溶解度(25°C), 克/升水	<0.01	<0.01
凝固点, °C	-64°	-46°
闪点, °C	189°	188°
燃点, °C	226°	226°
红外吸收光谱, 厘米 <sup>-1</sup>	2960 1480 1100 2850 1380 760 2790 1300 740 1650 1150	2950 1380 2850 1100 2800 770 1460 730

N-235 的主要物理化学常数与三辛胺非常接近。从沸点、粘度及凝固点的数据可以看出, N-235 的分子量稍高于三辛胺。产物的叔胺含量及红外吸收光谱说明, N-235 的主要成份虽含 98% 以上的叔胺, 但还含有一些取代酰胺。

### 2. 对铀的萃取性能

(1) 稀释剂及添加剂性质的影响 研究了不同性质的稀释剂, 如苯、二甲苯(芳香族烃)、正己烷与煤油(脂肪族烃)对 N-235 萃取铀性能的影响, 并与三辛胺进行了比较, 结果见表 2.

表 2 N-235 在不同稀释剂中萃取铀的性能

萃取条件: 水相——[U]为 1 克/升,  $\Sigma[\text{SO}_4^{2-}]$  为 1M, pH 为 1; 有机相——[萃取剂]为 0.1M;  
相比(有机相/水相)为 1:2; 温度为  $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ .

稀释剂	N-235		三 辛 胺	
	分配现象	铀分配系数	分配现象	铀分配系数
苯	相分离良好	214	相分离良好	219
二甲苯	相分离良好	186	相分离良好	193
正己烷	相分离良好	154	相分离良好	137
煤油	出现第三相	47.1	出现第三相	32.1

从表 2 可以看出: N-235 在芳香族烃中比在脂肪族烃中萃取铀的分配系数要高; 在以煤油为稀释剂时, 分配过程中出现第三相, 萃取铀的分配系数显著下降。叔胺类化合物从硫酸体系

中萃取铀时第三相的出现是与叔胺硫酸盐在有机相中的溶解度有关,一般可借添加剂的加入得到改善。因此,我们研究了 N-235 以煤油为稀释剂时,添加剂的性质对萃取铀的性能的影响(见表 3)。

表 3 不同添加剂对 N-235 萃取铀的性能的影响

萃取条件: 水相——[U]为 1 克/升,浸出液, pH 为 1.3; 有机相——[萃取剂]为 0.1M, 煤油稀释; 相比(有机相/水相)为 1:5; 室温。

添 加 剂			分配现象	萃取率, %
名 称	结 构 式	用 量, %		
不加添加剂	—	—	出现第三相	94.0
正己醇	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	5	相分离良好	87.8
2-乙基己醇	$\text{C}_6\text{H}_9\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OH}$	5	相分离良好	85.2
1-甲基庚醇	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$	5	相分离良好	93.8
混合醇	$\text{C}_{11}\text{-C}_{16}$ 脂肪醇	5	相分离良好	88.2
二(2-乙基)己基磷酸	$[\text{C}_6\text{H}_9\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{O}]_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$	1	相分离良好	94.0

表 4 甲庚醇的用量对 N-235 萃取铀的分配系数的影响

萃取条件: 水相——[U]为 1 克/升, 铀溶液或浸出液; 有机相——[萃取剂]为 0.1M, 稀释剂为煤油+醇; 水相是铀溶液时相比(有机相/水相)为 1:2, 水相是浸出液时相比(有机相/水相)为 1:5。

分配系数	甲庚醇, % (V/V)									
	0	1.0	1.5	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	8.0	
萃取剂, 水相										
N-235, 铀溶液	47.1	108	113	99.6	87.8	64.1	43.5	29.5	15.3	
三辛胺, 铀溶液	32.1	91.2	98.8	95.6	80.1	57.9	48.7	25.9	14.4	
N-235, 浸出液	80	180	—	180	120	100	76	70	46	

由此可见,醇类的加入对消除 N-235 萃取过程中的第三相是有帮助的。添加剂醇的结构对萃取效率有影响,加入仲醇(1-甲基庚醇简称甲庚醇)对铀的萃取率影响不大,而伯醇则有显著的抑制作用;混合脂肪醇系伯醇与仲醇的混合物,故用它为添加剂时,铀的萃取率介于两者之间。二烷基磷酸酯的加入虽也有助于 N-235 萃取过程中的相分离,但酸性磷酸酯的萃取选择性较差,用它作添加剂时,对萃取分离效果是不利的。甲庚醇是合成纤维工业中未经充分利用的副产品,来源丰富,因此我们着重研究了 this 添加剂的用量对 N-235 萃取铀的分配系数的影响(见表 4)。萃取试验是在纯铀溶液及矿石浸出液中分别进行的。

表 4 及图 1 的数据说明,尽管水相组成及萃取条件不同,添加剂甲庚醇的用量对 N-235 萃取铀的影响是相同的,当甲庚醇用量为 1.5% 时,铀分配系数最大,此后,随着甲庚醇用量的增加,分配系数急骤下降。我们认为,上述现象可用醇与萃合物及萃取剂的相互作用来

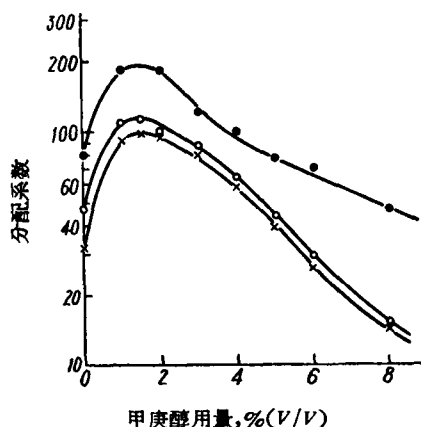


图 1 甲庚醇用量对 N-235 萃取铀的分配系数的影响  
○——N-235 (铀溶液);  
×——三辛胺 (铀溶液);  
●——N-235 (浸出液)。

表5 N-235在不同硫酸根浓度时萃取铀的分配系数

萃取条件: 水相—[U]为1克/升,  $\Sigma[\text{SO}_4^{2-}]$ 为0.1—1.5M, pH为1; 有机相—[萃取剂]为0.1M, 稀释剂为煤油+2%甲庚醇; 相比(有机相/水相)为1:2; 温度为 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 。

分配系数 萃取剂	硫酸根浓度, M					
	0.10	0.20	0.50	1.00	1.20	1.50
N-235	1310	1333	250	99.6	72.0	211
三辛胺	1310	1333	216	95.6	68.4	179

解释: 在醇的含量较低时 ( $< 1.5\%$ ), 有助于萃合物在有机相中的溶解, 故铀的分配系数较高,

当醇的含量继续增大时, 由于醇与叔胺的相互作用(氢键效应), 有效萃取剂的浓度降低, 故铀的分配系数显著下降。仲胺型萃取剂虽其本身要发生缔合, 但添加剂醇的存在能破坏这类缔合, 故有利于萃取<sup>[4]</sup>。在胺类化合物的萃取过程中, 添加剂的影响也可能与胺盐的溶解度有关。

在我们所研究的条件下, N-235萃取铀的行为与三辛胺极相似, 就对铀的萃取效率而言, N-235略高于三辛胺。

### (2) 水相硫酸根浓度对铀的分配系数的影响

测得了N-235在水相恒定酸度、不同硫酸根浓度时萃取铀的分配系数, 并与三辛胺进行比较(表5, 图2)。

由此可见, 随着水相硫酸根浓度的增高, N-235萃取铀的分配系数显著降低, 这可能是由于硫酸及硫酸铀酰络合离子对胺的竞争效应所致, 与三辛胺

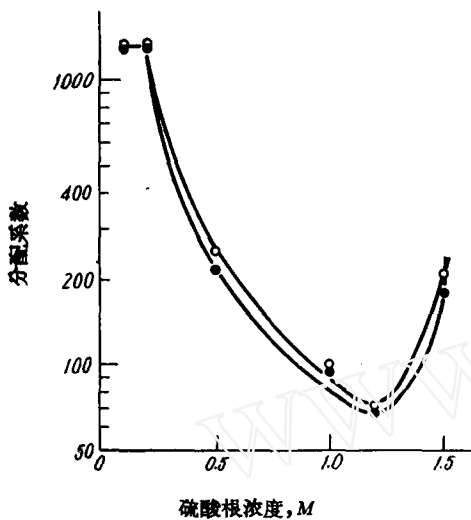


图2 硫酸根浓度对铀分配系数的影响

○—N-235(铀溶液);  
●—三辛胺(铀溶液)。

的萃取行为极相似。

(3) 水相酸度对铀分配系数的影响 研究了在硫酸根浓度恒定时水相酸度对N-235萃取铀的分配系数的影响, 结果见表6与图3。

表6 N-235在不同水相酸度时萃取铀的分配系数

萃取条件: 水相—[U]为1克/升,  $\Sigma[\text{SO}_4^{2-}]$ 为0.5M, pH为0.8—2.2; 有机相—[萃取剂]为0.1M, 稀释剂为煤油+2%甲庚醇; 相比(有机相/水相)为1:2; 温度为 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 。

分配系数 萃取剂	pH						
	0.8	1.0	1.42	1.6	1.8	2.0	2.2
N-235	196	243	396	410	346	85.7	134
三辛胺	182	206	383	380	325	78.3	137

从实验结果(表6, 图3)可以看出, 水相酸度的变化对N-235萃取铀有显著的影响, 这类影响与三辛胺相似。当水相酸度在pH为0.8—1.6的范围内, 由于叔胺以 $\text{R}_3\text{NH}^+$ 的形式存在, 使叔胺硫酸盐 $(\text{R}_3\text{NH})_2\text{SO}_4$ 的浓度递增, 有利于萃取, 故铀的分配系数随pH值的增大而提高。当

水相酸度  $\text{pH} > 1.6$  时, 由于  $\text{H}^+$  与部分  $\text{SO}_4^-$  结合成  $\text{HSO}_4^-$  从而降低了实际  $\text{SO}_4^-$  浓度, 即使  $(\text{R}_3\text{NH})_2\text{SO}_4$  及  $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_{n-2n}$  的浓度递减, 不利于萃取, 故铀的分配系数随  $\text{pH}$  值的增大而急骤下降。但当  $\text{pH}$  值为 2.2 时, 铀的分配系数又有上升, 这种现象难以解释。美国国立橡树岭实验室在研究三辛胺从合成浸出液中萃取铀的性能时也有类似记载, 但对影响原因未作阐明<sup>[6]</sup>。

我们还研究了浸出液酸度的变化对 N-235 萃取铀的分配系数的影响, 结果见表 7 与图 3。

由于表 6 与表 7 的实验条件 (水相组成及相比) 不同, 它们的数据不能直接比较, 但水相酸度对 N-235 萃取铀的分配系数影响的趋势还是相似的,

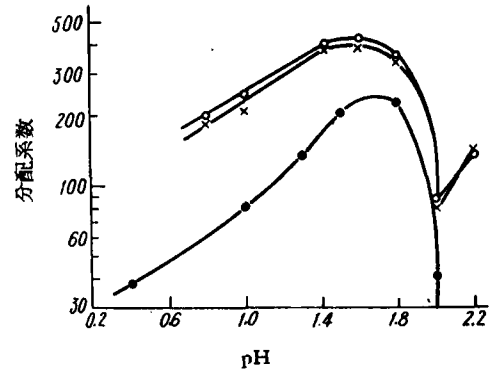


图 3 水相酸度对铀的分配系数的影响

○—N-235 (铀溶液);  
×—三辛胺 (铀溶液);  
●—N-235 (浸出液)。

表 7 当浸出液酸度不同时, N-235 萃取铀的分配系数

萃取条件: 水相—[U]为 1 克/升, 浸出液,  $\text{pH}$  为 0.4—2.5; 有机相—[萃取剂]为 0.1M, 稀释剂为煤油+2% 甲庚醇; 相比(有机相/水相)为 1:5; 平衡 2 分钟; 室温。

分配系数	pH	0.4	1.0	1.3	1.5	1.8	2.0	2.5
萃取剂	N-235	38	80	130	200	220	40	7

在浸出液的酸度  $\text{pH}$  为 0.4—1.8 范围内, 铀分配系数随  $\text{pH}$  值增大而上升几乎成直线关系,  $\text{pH} > 1.8$  时, 分配系数急骤下降, 而在  $\text{pH}$  为 2.5 时, 由于在分配平衡过程中出现乳化, 故铀的分配系数特低。因此, 根据分配系数及相分离情况来考虑, N-235 从硫酸系统中萃取铀时, 水相酸度控制在  $\text{pH}$  为 1.0—1.5 时较为合适。

(4) 水相铀浓度对铀分配系数的影响 测得了 N-235 在不同水相铀浓度时萃取铀的分配系数, 并与三辛胺进行比较, 结果见表 8。

表 8 N-235 在不同水相铀浓度时萃取铀的分配系数

萃取条件: 水相—[U]为 0.2—2.0 克/升,  $\Sigma[\text{SO}_4^-]$  为 1M,  $\text{pH}$  为 1; 有机相—[萃取剂]为 0.1M, 稀释剂为煤油+2% 甲庚醇; 相比(有机相/水相)为 1:2; 温度为  $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 。

分配系数	铀浓度, 克/升	0.2	0.5	1.0	2.0
萃取剂	N-235	151	137	99.6	45.8
	三辛胺	140	130	95.6	43.4

实验结果说明, 随着水相铀浓度的增加, N-235 萃取铀的分配系数逐渐下降, 但由于这类叔胺型萃取剂对铀的萃取效率较高, 铀的饱和容量较大, 故在水相铀浓度达 2 克/升时, N-235 萃取铀的分配系数仍达 45.8, 以萃取率计算, 高达 96% 以上。

水相铀浓度对 N-235 与三辛胺的萃取影响极相似, 在相同条件下, 后者萃取铀的分配系

数要略低于前者。

(5) 萃取剂浓度对铀分配系数的影响 为了研究 N-235 的合理使用条件, 研究了 this 萃取剂在不同浓度时萃取铀的分配系数, 结果见表 9。

表 9 N-235 在不同浓度时萃取铀的分配系数

萃取条件: 水相—[U]为 1 克/升,  $\Sigma[\text{SO}_4^{2-}]$  为 1M, pH 为 1; 有机相—[萃取剂]为 0.01—0.1M, 稀释剂为煤油+2% 甲庚醇; 相比(有机相/水相)为 1:2; 温度为  $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 。

分配系数 \ 萃取剂	0.01	0.02	0.05	0.1
N-235	0.52	1.38	16.2	99.6
三辛胺	0.51	1.22	16.4	95.6

由此可见, 在实验条件下, N-235 萃取铀的分配系数是随它的克分子浓度降低而减小。当 N-235 的浓度由 0.1M 降至 0.01M 时, 萃取铀的分配系数由 99.6 骤减至 0.52, 相当于萃取率由 98% 下降至 20%, 这显然是由于萃取剂的含量已不能满足与硫酸铀酰组成络合物所必需的克分子比例所致。

N-235 与三辛胺的萃取行为极相似。

此外, 我们还研究了 N-235 在较高浓度时的萃取性能(表 10)。

表 10 N-235 在较高浓度时的萃取性能

萃取条件: 水相—[U]为 1 克/升, 浸出液, pH 为 1.3; 有机相—[萃取剂]为 0.1—0.5M, 稀释剂为煤油+2% 甲庚醇; 相比(有机相/水相)为 1:5; 平衡 2 分钟; 室温。

N-235 总浓度, M	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
N-235 自由浓度, M	0.02	0.04	0.06	0.15	0.25
铀分配系数	76	242	360	950	1530
分层时间, 分	1.5	→*	→	→	8

\*→表示逐渐向右边的数据靠近。

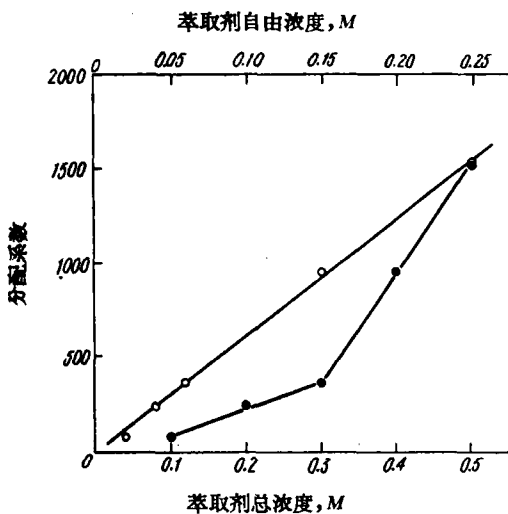


图 4 萃取剂浓度对铀分配系数的影响  
●——N-235 总浓度; ○——N-235 自由浓度。

我们发现, 在萃取剂的饱和浓度 ( $>0.1M$ ) 范围内, 铀分配系数仍然随着萃取剂浓度的增高而上升, 但无一定规律, 而以铀分配系数与萃取剂的自由浓度 (萃取剂总浓度减去与铀络合所需的萃取剂而得) 作图时, 则可获得良好的线性关系(图 4)。

这说明铀分配系数 ( $E_D^0$ ) 与萃取剂自由浓度间存在下述关系式:

$$E_D^0 \cong K \{ \Sigma [N-235] - n[U] \},$$

式中  $n$  为胺与铀络合的分子数。在我们的实验条件下,  $n = 4$ 。这些实验事实对阐明 N-235 萃取铀时的萃合物结构也是有利的。

虽然随着萃取剂浓度的增高, 铀分配系数也相应增大, 但以萃取率计算, 影响并不显著。由于萃取剂浓度增加后给萃取分离过程带来了一系

列缺点,如有机相的比重与粘度增大,相分离速度降低,萃取剂的损耗增大,机械夹带杂质增多,影响产品纯度,故萃取剂浓度增高,对萃取的工业应用并不有利。就 N-235 而言,将它的浓度控制在 0.1M 左右较为合适。

(6) 相对对铀分配系数的影响 研究萃取剂在不同相比时的萃取性能,对考察它的实际使用意义是有帮助的。我们分别测得了 N-235 及三辛胺在不同有机相与水相比比例时的铀分配系数(表 11)。

表 11 N-235 在不同相比时萃取铀的分配系数  
萃取条件: 水相—[U]为 1 克/升,  $\Sigma[\text{SO}_4^{2-}]$  为 1M, pH 为 1; 有机相—[萃取剂]为 0.1M, 稀释剂为煤油 +2% 甲庚醇; 温度为  $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 。

分配系数 萃取剂	有机相/ 水相	1:1	1:2	1:5
	N-235		152	99.6
三辛胺		138	95.6	28.3

在所研究的相比范围内, N-235 及三辛胺萃取铀的分配系数是随有机相比比例的减小而递减的,这也是与上述铀分配系数随萃取剂浓度的降低而减小的实验事实相符的。

(7) 平衡时间对铀分配系数的影响 研究萃取剂萃取平衡的速度,对评价萃取剂的实际应用意义是个重要环节。我们研究了 N-235 的萃取动力学性能并与三辛胺进行比较,结果见表 12。

表 12-1 N-235 在不同平衡时间萃取铀的分配系数  
萃取条件: 水相—[U]为 1 克/升,  $\Sigma[\text{SO}_4^{2-}]$  为 1M, pH 为 1; 有机相—[萃取剂]为 0.1M, 稀释剂为煤油 +2% 甲庚醇; 相比(有机相/水相)为 1:2; 温度为  $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 。

分配系数 萃取剂	平衡时间,分	2	5	10	30	60
	N-235		94.7	98.1	95.4	99.6
三辛胺		91.8	93.9	91.4	95.6	96.3

由此可见, N-235 与三辛胺的性能是相似的,在硫酸系统中对铀的萃取速度极快,就铀的分配系数来说,数分钟即可达到平衡。为了进一步研究较短平衡时间时的萃取性能,我们从平衡时间 20 秒起就测得 N-235 对铀的萃取率。

表 12-2 N-235 在不同平衡时间萃取铀的百分率  
萃取条件: 水相—[U]为 1 克/升,浸出液, pH 为 1.3; 有机相—[萃取剂]为 0.1M, 稀释剂为煤油 +2% 甲庚醇; 相比(有机相/水相)为 1:5; 室温。

萃取率, % 萃取剂	时间,分	1/3	2/3	1	1.5	2	3
	N-235		96.1	96.1	95.8	97.5	96.9

表 12-1 及 2 的结果说明, N-235 的萃取动力学性能良好, 建立平衡的时间极短, 几乎是瞬时的(20 秒至 1 小时), 在所研究的条件下都能获得恒定的数据。

(8) 平衡温度对铀分配系数的影响 为了进一步研究 N-235 的萃取性能, 我们测得了这个萃取剂在不同平衡温度(5—45°C)时的铀分配系数, 并与三辛胺对照, 结果见表 13。

表 13 N-235 在不同平衡温度时萃取铀的分配系数

萃取条件: 水相中[U]为 1 克/升,  $\Sigma[\text{SO}_4^{2-}]$  为 1M, pH 为 1; 有机相中[萃取剂]为 0.1M, 稀释剂为煤油 + 2% 甲庚醇; 相比(有机相/水相)为 1:2; 平衡温度为 5—45°C。

分配系数 萃取剂	平衡温度, °C				
	5	15	25	35	45
N-235	181	133	99.6	69.4	46.7
三辛胺	163	132	95.6	65.5	46.6

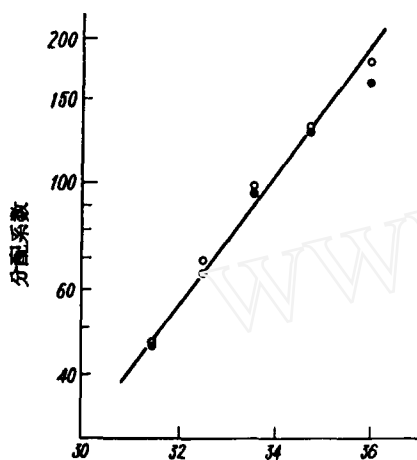


图 5 平衡温度对铀分配系数的影响  
○—N-235; ●—三辛胺。

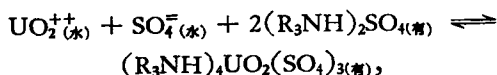
表 13 的数据说明, 随着平衡温度的升高, 铀分配系数逐渐降低。我们将铀分配系数与平衡时的绝对温度的倒数作图, 得一甚好的直线关系(图 5)。这说明 N-235 与三辛胺相似, 在硫酸系统中萃取铀的平衡反应是属于放热反应, 萃取过程是符合化学反应的热力学基本规律范霍夫(van't Hoff)方程式的。

按照克劳修斯-克莱贝龙(Clausius-Clapeyron)方程式:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad (1)$$

式中:  $K$  为平衡常数;  $T$  为绝对温度;  $\Delta H$  为恒压反应中体系所吸收的热量;  $R$  为气体常数。

假设 N-235 在硫酸系统中萃取铀的平衡反应为:



在不考虑水相铀酰离子与硫酸根的进一步络合和活度系数的影响(即最大限度地简化萃取过程)的情况下

$$K = \frac{[(\text{R}_3\text{NH})_4\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]_{\text{有}}}{[\text{UO}_2^{++}]_{\text{水}}[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{水}}[(\text{R}_3\text{NH})_2\text{SO}_4]_{\text{有}}^2} = \frac{E}{[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{水}}[(\text{R}_3\text{NH})_2\text{SO}_4]_{\text{有}}^2}. \quad (2)$$

式中:  $E$  为铀分配系数;  $(\text{R}_3\text{NH})_2\text{SO}_4$  为萃取剂。

在不同平衡温度的分配实验中, 把硫酸根浓度与萃取剂浓度看作近似不变, 合并(1)与(2)式, 积分后得

$$\ln E \approx \text{常数} - \frac{\Delta H}{RT}. \quad (3)$$

以最小二乘法处理表 13 中的数据, 代入(3)式可求得 N-235 及三辛胺的热函数  $\Delta H$  值分别为 -5.9 与 -5.6 千卡, 这些数值与氢键的数量级相同, 故可以认为 N-235 萃取铀的苯合物键能与氢键相近。

(9) N-235 的连续萃取性能 为了观察 N-235 在萃取过程中的变化, 我们研究了这一个萃



萃取剂在連續使用过程中鈾分配系数改变的情况(即萃取剂的疲劳度), 并与三辛胺的性能进行比较, 結果见表 14.

表 14 N-235 的連續萃取性能

萃取条件: 水相—[U]为 1 克/升,  $\Sigma[\text{SO}_4^{2-}]$  为 1M, pH 为 1; 有机相—[萃取剂]为 0.1M, 稀释剂为煤油 + 2% 甲庚醇; 相比(有机相/水相)为 1:2; 温度为  $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ .  
反萃取条件: 反萃取剂为 10%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液; 相比为 1:1; 温度为  $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ .

萃取率, %	连续萃 取次数	萃取剂				
		1	2	3	4	5
N-235		98.0	98.2	98.1	98.0	97.9
三辛胺		98.0	98.0	98.0	97.8	97.8

实验結果說明, N-235 与三辛胺的萃取性能是相似的, 经过五次連續萃取后, 鈾萃取率基本不变, 这說明了 N-235 在萃取过程中的稳定性是良好的.

为进一步肯定 N-235 在实际应用中的价值, 我們研究了在这个萃取剂在 30 次循环重复使用过程中鈾萃取率的变化(結果见表 15), 并計算了机械損耗及化学損耗.

表 15 N-235 在 30 次循环使用过程中的萃取性能

萃取条件: 水相—[U]为 0.8 克/升, 浸出液, pH 为 1.45; 有机相—[萃取剂]为 0.1M, 稀释剂为煤油 + 2% 甲庚醇; 相比(有机相/水相)为 1:5; 平衡 2 分钟; 室温.

循环数, 次	有机相体积, 毫升	水相累积体 积, 毫升	萃取率, %	循环数, 次	有机相体积, 毫升	水相累积体 积, 毫升	萃取率, %
1	45	225	98.1	17	42.5	3750	97.5
2	45	450	98.4	18	42.5	3962.5	98.1
3	45	675	98.4	19	42.5	4175	98.1
4	45	900	98.5	20	42.5	4387.5	98.1
5	45	1125	98.4	21	41.5	4595	98.1
6	44.5	1347.5	98.4	22	41.5	4802.5	97.5
7	44.5	1570	98.4	23	41.5	5010	97.5
8	44.5	1792.5	98.5	24	41.5	5217.5	97.5
9	44.5	2015	98.5	25	41.5	5425	97.5
10	44.5	2237.5	98.5	26	40.5	5627.5	97.5
11	43.5	2455	98.5	27	40.5	5830	97.3
12	43.5	2672.5	98.5	28	40.5	6032.5	97.3
13	43.5	2890	98.5	29	40.5	6235	97.3
14	43.5	3107.5	98.5	30	40.5	6437.5	97.5
15	43.5	3325	98.5		40	6837.5	
16	42.5	3537.5	98.5				

N-235 在 30 次循环重复使用过程中的萃取性能說明, 鈾萃取率及有机相体积的变化不大, 連續萃取性能良好.

萃取剂的机械損耗是指在循环萃取过程中的机械夹带損失, 可由下式求得:

$$M. L. (\text{克/米}^3) = \frac{(a - b)g}{V} \times 1000, \quad (4)$$

式中:  $a$  为原始有机相体积, 毫升;  $b$  为循环萃取若干次后的有机相体积, 毫升;  $V$  为被萃取水相的总体积, 升;  $g$  为萃取剂的重量百分浓度, 則 N-235 循环使用 30 次后的机械損耗为

$$\frac{(45 - 40) \times 3.97}{6.438} \times 1000 = 30.83 \text{ 克/米}^3$$

萃取剂的化学损耗是指在循环萃取过程中有效组成的损失（在目前情况下即叔胺含量的降低），可由下式求得：

$$C.L. (\text{克/米}^3) = \frac{(G_1 - G_2)bg}{V} \times 1000. \quad (5)$$

式中： $G_1$ 与 $G_2$ 分别为原始胺中及循环使用后叔胺含量的重量百分数，其余符号与计算机械损耗时相同。则N-235在循环使用30次后的化学损耗为

$$\frac{(95.9 - 92.7) \times 40 \times 3.97}{6.438} \times 1000 = 7.98 \text{ 克/米}^3$$

萃取剂在循环使用过程中的总损耗应为机械损耗与化学损耗的和，则N-235在循环使用30次后的总损耗为 $30.83 + 7.98 = 38.81$ 克/米<sup>3</sup>。

由此可见，N-235的化学稳定性能良好，水中的溶解度也不大，循环使用过程中损耗甚低，是一个有实际应用价值的工业萃取剂。

**(10) N-235的铀饱和容量** 为了初步探讨N-235在硫酸体系中萃取铀时的萃合物组成，我们测量了这个化合物的铀饱和容量，并与三辛胺的性能进行了比较。

将0.1M N-235的煤油+2%甲庚醇溶液与硫酸铀酰溶液（铀为1克/升，总硫酸根浓度为1M，pH为1）连续平衡五次（每次有机相5毫升，水相10毫升，温度为 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ ，振荡10分钟），直至萃余水相与原始水相的铀浓度相等为止。铀饱和有机相以等体积10%的 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液反萃取三次，反萃取液中的铀含量以沙洛洛夫容量法测定，由此换算到饱和有机相中铀含量为5.2克/升。在相同条件下，三辛胺的铀饱和容量亦为5.2克/升。这说明N-235与三辛胺在硫酸体系中萃取铀的萃合物组成基本上是一致的。

### 3. 对铀的反萃取性能

研究了N-235以煤油+2%甲庚醇的混合液作稀释剂时，在硫酸系统中萃取铀后的反萃取性能，分别以碳酸钠、碳酸铵、盐酸、氯化钠-硫酸及硝酸铵-硝酸作为反萃取剂。在以碳酸钠为反萃取剂时，还探讨了碳酸钠的浓度对反萃取效率的影响。

表16 N-235的反萃取性能

反萃取条件：不同浓度的无机盐水溶液以相比（有机相/水相）为5:1处理有机相，温度为 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ ，振荡10分钟；有机相系由0.1M N-235的煤油+2%甲庚醇液与含铀水相（[U]为1克/升， $\Sigma[\text{SO}_4^{2-}]$ 为1M，pH为1）平衡而得。

累积反萃取率, %	萃取剂	N-235			三辛胺		
		1	2	3	1	2	3
	反萃取剂						
	10% $\text{Na}_2\text{CO}_3$	100	—	—	100	—	—
	10% $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	100	—	—	100	—	—
	1M HCl	73.0	86.7	92.1	72.3	86.5	91.7
	1M NaCl+0.05M $\text{H}_2\text{SO}_4$	46.4	86.5	95.4	45.4	85.6	94.4
	1.5M $\text{NH}_4\text{NO}_3$ +0.25M $\text{HNO}_3$	85.4	94.1	97.0	82.3*	91.2*	94.3*

\* 反萃取时出现微黄色的第三相。

由此可见，碳酸钠与碳酸铵是N-235萃取铀的良好反萃取剂，由于碳酸根能与铀氧离子形成稳定常数较高的 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ 络合离子，故一次反萃取即可定量回收铀。酸性硝酸铵及

酸性氯化物的反萃取效率较差,三次反萃取的累积反萃取率只分别为 97.0% 与 95.4%。在所研究的反萃取剂中,以盐酸的效率最差,三次反萃取累积反萃取率仅为 92.1%, 連續反萃取五次,也没有超过 97%。

N-235 与三辛胺萃取铀后的反萃取性能基本相似,但当酸性硝酸铵反萃取三辛胺的萃合物时出现了微黄色的第三相,反萃取率稍降低。

为了研究不同浓度碳酸钠的反萃取性能,我们以 N-235 的饱和铀溶液进行了试验,结果见表 17。

表 17 不同浓度碳酸钠的反萃取性能

反萃取条件: 不同浓度的碳酸钠水溶液以相比(有机相/水相)为 5:1 处理有机相, 振荡 2 分钟;  
有机相系铀饱和的(5.8 克/升) 0.1M N-235 的煤油+2% 甲庚醇液。

碳酸钠浓度,%	5	10	15	20
反萃取率,%	68.0	98.1	99.1	98.3

从表 17 可以看出,5% 与 10% 碳酸钠溶液的反萃取效率有显著的差别,但继续提高碳酸钠浓度,对反萃取效率已无影响,因此,选择 10% 碳酸钠作反萃取剂是适宜的。

#### 4. 对杂质金属元素的萃取分离性能

(1) 对杂质金属元素的萃取性能 为了研究 N-235 在萃取铀时对其伴生金属的选择性,分别测得了这个萃取剂对铁、钼、铝、钒的萃取率,并与三辛胺的选择性进行了比较。

表 18 N-235 对杂质金属元素的萃取率

萃取条件: 有机相——[萃取剂]为 0.1M, 稀释剂为煤油+2% 甲庚醇; 水相——金属离子溶液  
(Fe 为 5 克/升, Mo 为 0.5 克/升, Al 为 5 克/升, V 为 0.5 克/升),  $\Sigma[\text{SO}_4^{2-}]$  为 1M, pH 为 1;  
相比为 1:1, 温度为  $25^\circ \pm 0.5^\circ\text{C}$ 。

萃取率, % 萃取剂	杂质 金属	铁(III)	钼(VI)	铝(III)	钒(V)
		N-235	<1	96.3	<1
三辛胺		<1	96.3	<1	31.7

表 18 的实验数据说明, N-235 对铁(III)及铝(III)的萃取率甚低,对钒(V)的萃取率不大,但对钼(VI)的萃取率甚高。在所研究的条件下, N-235 的萃取选择性与三辛胺基本相同。

(2) 紙上反相分配色层 应用萃取剂为固定相,借紙上反相色层法可进行金属离子的分离,我们曾探讨了中性磷化合物萃取金属的分配系数与以它们作固定相时紙上反相色层分离金属比移值的关系<sup>[5]</sup>。对 N-235 的紙上反相色层行为也作了研究,结果见表 19。

表 19 的数据说明,金属离子的紙上反相色层比移值随萃取率的增高而降低。这是因为 N-235 对金属有较高的萃取效率时,金属在滤紙上由于与萃取剂结合较牢,不易为展开剂所展开,所以比移值小。而当 N-235 对金属的萃取效率较低时,则易被展开,故其比移值大, N-235 的紙上反相色层行为与三辛胺极相似,它们分离金属时的比移值与萃取率之间的关系也与中性磷化合物一致<sup>[5]</sup>。以萃取剂为固定相的紙上反相色层可作为液-液萃取过程的模拟。

表 19 N-235 的纸上反相色层分离性能

滤 纸: Whatman No. 1, 24×1.5 厘米;

固定相: 0.1M 的萃取剂苯液( $3.0 \pm 0.2 \times 10^{-3}$ 克分子/厘米<sup>3</sup>);展开剂: 硫酸溶液,  $\Sigma[\text{SO}_4^{2-}]$  为 0.5M, pH 为 1, 上行法, 展开温度为  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ .

金属	N-235			三 辛 胺			显 色 剂
	$R_f$	$\frac{1}{R_f} - 1$	$E, \%$	$R_f$	$\frac{1}{R_f} - 1$	$E, \%$	
铀	0.05	19	99	0.05	19	99	2% $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$
铁	0.73	0.37	<1	0.75	0.33	<1	2% $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$
钼	0	$\infty$	96.3	0	$\infty$	96.3	1% 8-羟基喹啉+氨
钍	0.73	0.37	<1	0.74	0.35	<1	茜素红醇液+氨
钚	0.54	0.85	32.3	0.52	0.92	31.7	1% 8-羟基喹啉+氨

### 三、小 结

1. 较系统地研究了叔胺型萃取剂 N-235 的物化性质和它在硫酸体系中对铀的萃取及随后的反萃取性能。测量了这个化合物对铀中共存杂质金属元素的萃取率, 并探讨了 N-235 的纸上反相色层分离效果。

2. N-235 在硫酸系统中萃取铀的分配系数较大, 铀饱和容量较高, 它在萃取过程中的动力学性能亦较好, 建立平衡的时间很短。这个化合物萃取铀后的反萃取性能也良好, 碳酸钠及碳酸铵作反萃取剂, 一次反萃取即可达到定量效果。N-235 在循环使用过程中比较稳定, 萃取率变化很小, 机械及化学损失均不大。

3. N-235 在硫酸铀酰溶液和含多种杂质的铀矿石浸出液中的萃取性能基本上是一致的。

4. 在所研究的条件下, N-235 萃取铀的分配系数要略高于三辛胺, 但这两种胺型萃取剂的萃取选择性是极相似的。因此, N-235 在硫酸体系中萃取铀的性能不次于高效胺型萃取剂三辛胺, 而 N-235 具有制备方法简捷, 原料来源丰富及成本低廉的特点, 是一个值得注意的工业萃取剂。

### 参 考 文 献

- [1] C. F. Coleman, *Nucl. Sci. Eng.*, **17**, 274 (1963).
- [2] 徐元耀、李基森、曾明英、袁承业等, 胺型萃取剂 N-235 的制备(内部资料).
- [3] 袁承业、徐元耀等, 原子能科学技术, 第 12 期, 969 (1963).
- [4] 袁承业、徐元耀等, 原子能科学技术, 第 11 期, 866 (1963); 垣花秀武, 中川元吉, 化学の领域, **16** (2), 16 (1962).
- [5] 袁承业、马恩新等, 原子能科学技术, 第 9 期, 1011 (1964).
- [6] A. Preuss & J. Saunders, *RMO-2533* (1955); 核燃料, 第 1 期, 45 (1963).

(编辑部收稿日期 1964 年 9 月 10 日)

