DHDECMP萃取硝酸铀酰 的热力学研究

杨学先*

(中国农业科学院原子能利用研究所, 北京)

在288—343K的温度范围内, 研究了不同浓度的DHDECMP (分子DEB) 自0.25—5摩尔/升硝酸介质中萃取铀(VI)的分配比与温度的关系。据此, 用外推法首次获得了该萃取体系离子强度为零时的萃取热力学参数: $K_1 = (1.15 \pm 0.10) \times 10^3$, $\Delta H_1^\circ = -27.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta G^\circ = -17.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta S^\circ = -33.5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

双配位基中性有机磷化合物 N,N -二乙胺甲酰甲撑膦酸二己酯 (简称DHDECMP) 是一个从强酸介质中提取 f 区元素的新型萃取剂^[1], 目前已引起许多有关学者的注意和重视, 因而对它的性质有必要进行全面的考察与研究。

关于DHDECMP萃取镧系和锕系元素的研究已有一些报道, 而萃取热力学研究仅见一些零星资料, 较为系统的是Horwitz等^[2]在指定的萃取条件下获得了DHDECMP-DMB (邻-二甲苯) 萃取铀(VI)的热力学量变关系。然而, 在不同离子强度下 (包括零离子强度) 的各热力学量, 还未见报道。

本文通过下述分析并采用外推法, 以求得该萃取体系无限稀释时的各热力学量。

已知DHDECMP萃取硝酸铀酰的反应为:

该反应的萃取平衡常数 K 有三种表达式:

$$K_a = \frac{D_u \left(1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [\text{NO}_3^-]^i \right)}{[\text{NO}_3^-]^2 \cdot [\text{E}]_{(\text{o})}^2} \quad (2)$$

$$K_e = K_a / \gamma_{\text{UO}_2^{2+}} \cdot \gamma_{\text{NO}_3^-}^2 \quad (3)$$

$$K_1 = K_e \cdot \gamma_{\text{U}(\text{o})} / \gamma_{\text{E}(\text{o})} \quad (4)$$

式中 K_a 、 K_e 和 K_1 分别为表观萃取平衡常数、有效萃取平衡常数和溶液无限稀释条件下的热力学萃取平衡常数; D_u 为铀(VI)的分配比, 定义为两相中铀(VI)的总浓度之比; γ 为活度系数; E代表DHDECMP分子; β_i 为配合物 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_{(2-i)^+}$ 的累积浓度稳定常数; 脚标(o)

1989年4月19日收到初稿, 1989年9月24日收到修改稿。

* 本工作系作者在中国原子能科学研究院工作期间所完成。

表示有机相, 未标者为水相; 方括弧表示平衡浓度。

式(2)中的 $[E]_{(o)}$ 可通过式(5)求出:

$$[E]_{(o)} = S - \sum_{i=1}^2 (E \cdot i \text{ HNO}_3)_{(o)} - 2[U]_{(o)} \quad (5)$$

式中 S 为萃取剂初始浓度, $E \cdot i \text{ HNO}_3$ 浓度可由 K_{Hi} 值^[3]求得。当铀浓度很低时, $[U]_{(o)}$ 浓度和其他组分相比可以忽略不计。这样, 通过式(2, 3)即可求得 K_1 和 K_2 。

为了求得 K_i , 可假设 $\gamma_{U(o)}$ 和 $\gamma_{E(o)}$ 仅和有机相各组分浓度有关。若水相酸度恒定, 有机相各组分浓度仅和萃取剂初始浓度直接相关。于是, 该假设的数学形式可写为:

$$\lg \gamma_{U(o)} = -AS^{1/2} \quad (6)$$

$$\lg \gamma_{E(o)}^2 = -BS^{1/2} \quad (7)$$

将式(6, 7)代入式(4)得:

$$\lg K_2 = \lg K_1 - (5 - A)S^{1/2} \quad (8)$$

式中 A 、 B 是仅和有机相各组分浓度有关的常数, 而后者又依赖水相酸度, 换言之, A 、 B 随水相酸度而变。若式(8)成立, 只要恒定水相酸度, 将 S 外推至零, 即可得 $K_2 = K_1$ 。

业已证明, 两相中 $[\text{NO}_3^-]$ 和 β_i 几乎与温度无关^[3-5], 并假定 γ 值也几乎不随温度而变, 这样, 只有 D_0 是温度的函数。于是, 由van't Hoff方程式可导出:

$$\Delta \lg D_u / \Delta (1/T) = -\Delta H / 2.303R \quad (9)$$

由式(9)可求出不同萃取条件下的焓变 ΔH , 再利用外推法可获得零离子强度(溶液无限稀)时的热力学焓变 ΔH_i° 。根据Gibbs-Helmholtz方程式

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= -2.303RT \lg K_1 \\ &= \Delta H_i^\circ - T\Delta S^\circ \end{aligned} \quad (10)$$

进一步可求出零离子强度时的吉布斯自由能变化 ΔG° 和熵变化 ΔS° 。

实 验 部 分

1. 主要试剂与仪器 DHDECMP: 纯度不低于90%, 用前经适当纯化处理, 由北京铀矿选冶研究所提供。二乙基苯(DEB): 三级, 混合异构体, 北京试剂厂产品。硝酸铀酰: 二级, 国产。其余试剂均为三级, 国产。

恒温箱: 控温精度 $\pm 0.5\text{K}$ 。分光光度计: VSU₂-G型, 民主德国制造。震荡器、离心机等, 均为国产。

2. 实验方法 将不同浓度的DHDECMP/DEB与所需浓度的硝酸溶液在室温下等体积接触三次, 然后将此预平衡过的有机相再与含 $\sim 1\text{g U/L}$ 的硝酸溶液各2.0mL于具塞萃取管中在指定温度下恒温5—10分钟, 随后振荡3—5分钟(实验表明, 上述操作在温度及化学反应上均已达平衡), 静置, 待分层后立即从恒温箱内取出进行离心分相, 两相取样, 分别分析其铀、酸浓度, 计算铀的分配比 D_u 。

3. 分析方法 铀用比色法分析, 硝酸用标准碱直接滴定分析。

在5%(V%)DHDECMP和 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HNO_3 以下所测的 D_u 值其相对偏差不大于 $\pm 10\%$, 其余不大于 $\pm 5\%$ 。

结 果 与 讨 论

1. 温度对 D_u 的影响 在不同萃取剂浓度、酸度及温度下所测得的部分 D_u 值绘于图 1。由图看出, D_u 值均随温度的升高而下降, 说明该萃取反应是放热反应。

图 1 D_u 与温度的关系
Fig. 1 Effect of temperature on the extraction of U(VI) from HNO_3 solutions by DHDECMP/DEB lines corresponding to conditions,

NO.	$[\text{HNO}_3]/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	(DHDECMP), V%
A	3	40
B	5	20
C	3	20
D	0.25	40
E	1	20
F	3	10
G	1	10
H	0.5	10
K	1	3
L	0.5	3

2. 萃取过程的焓变 (ΔH) 计算 由图 1 看出, 在不同条件下所测得的 D_u 值与 $1/T$ 均呈良好的线性关系, 遵从 van't Hoff 方程式。根据式 (9), 由图上直线斜率 $-\Delta H/2.303R$ 即可得到不同萃取条件下的 ΔH 值, 其结果列于表 1。

表 1 不同萃取条件下的 ΔH 值, $-\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Table 1 Enthalpy change (ΔH) for the extraction of U(VI)

$[\text{HNO}_3]/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	DHDECMP, V%					
	1.0	3.0	5.0	10	20	40*
0.255	—	—	—	—	22.4	17.9
0.50	—	25.4	—	23.2	22.7	17.2
0.98	25.6	25.1	24.9	23.6	21.5	18.7
2.97	—	26.0	27.3	24.5	22.9	18.5
4.85	27.2	30.3	30.4	28.1	25.8	22.5

* ΔH value determined is $-18.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ from $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$ medium

3. 影响 ΔH 值的因素 由表1可看出,平衡水相酸度和萃取剂浓度的变化对萃取热效应有着不同程度的贡献。一般认为,萃取过程的热效应主要由三部分组成,即:

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 \quad (11)$$

式中的 ΔH_1 是水相金属离子的脱水反应热,为正值; ΔH_2 是中性萃合物的生成热,为负值; ΔH_3 是萃合物在有机相中的溶解热,为正值^[6]。由此可见,影响 ΔH 值大小的因素是多方面的,这里所测得的结果是各种因素的综合效应。

4. 热力学焓变(ΔH°)的计算 上面所讨论的焓变(ΔH)都是在一定的离子强度下获得的,称作萃取过程的焓变,其值大小与两相组成有关。为求得热力学焓变,需将离子强度外推至零,即求无限稀溶液条件下的焓变。根据表1数据,将 ΔH 对硝酸浓度作图,可得到不同萃取剂浓度下的若干条曲线(见图2)。再将每条曲线外推至零,便得到一组零酸度下的 ΔH 值随萃取剂浓度变化的数据,把这组数据绘于图3,将萃取剂浓度外推至零,从而便得到两相组分浓度均为零时的 ΔH 值,由图3得知此值为 $-27.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,这个值就是无限稀溶液条件下的热力学焓变 ΔH° 。

5. 萃取平衡常数(K)的计算 根据式(2,3)计算了 K_a 和 K_e ,其结果列于表2。根据式(3),以 $\lg K_e$ 对 $(\text{DHDECMP}, V\%)^{1/2}$ 作图,得不同酸度下的若干条曲线(见图4)。由图4看出, $\lg K_e$ 与萃取剂浓度的平方根在较大范围内呈现出较好的线性关系,可见导出式(8)时的假设是合理的。

图2 ΔH 与酸度的关系

Fig. 2 Variation of ΔH with DHDECMP and HNO_3 concentrations

DHDECMP concentrations, V%,

⊙	1	●	20
○	3	◆	30
△	5	□	40
×	10

图3 ΔH 与萃取剂浓度的关系

Fig. 3 Variation of ΔH with extractant concentrations (the points corresponding to that on Fig. 2 at aq. HNO_3 concentration zero)

表2 萃取平衡常数 (K) 的计算 (25°C)

Table 2 Calculation of extraction equilibrium constants (K) at 25°C

[HNO ₃], mol·L ⁻¹	[NO ₃ ⁻] ^a , mol·L ⁻¹	a _{NO₃⁻} ^b	γ _{UO₂(NO₃)₂} ^c	DHDECMP		D _U ^e	Y _f	K _s × 10 ⁴	K _r × 10 ²
				V% ^d	[E] ₍₀₎				
0.255	0.255	0.189	0.556	1.0	0.0235	0.012	1.02	3.41	11.2
0.252	0.252	0.187	0.556	3.0	0.0743	0.097	1.02	2.82	9.22
0.246	0.246	0.183	0.556	5.0	0.123	0.379	1.02	4.22	13.7
0.250	0.250	0.186	0.556	10	0.252	1.51	1.02	3.88	12.6
0.255	0.255	0.189	0.556	20	0.500	6.95	1.02	4.96	14.3
0.256	0.256	0.190	0.556	40	0.991	25.5	1.02	4.04	13.2
0.500	0.498	0.358	0.519	1.0	0.0234	0.036	1.113	5.23	11.9
0.500	0.498	0.358	0.519	3.0	0.0729	0.214	1.113	2.11	7.88
0.490	0.488	0.351	0.519	5.0	0.121	0.809	1.113	2.58	9.62
0.495	0.493	0.355	0.519	10	0.243	3.18	1.113	2.47	9.16
0.500	0.498	0.358	0.519	20	0.476	12.7	1.113	2.52	9.38
0.500	0.498	0.358	0.519	40	0.866	36.0	1.113	2.15	8.03
0.960	0.947	0.685	0.513	1.0	0.0207	0.088	1.25	2.86	10.7
0.980	0.966	0.701	0.513	3.0	0.0628	0.871	1.25	2.96	11.0
0.980	0.966	0.701	0.513	5.0	0.109	2.55	1.25	2.88	10.6
0.980	0.966	0.701	0.513	10	0.206	7.81	1.25	2.47	9.13
0.980	0.966	0.701	0.513	20	0.388	23.0	1.25	2.05	7.58
1.00	0.986	0.715	0.513	40	0.716	56.5	1.25	1.42	5.25
3.00	2.79	2.65	0.682	1.0	0.0097	0.21	2.05	5.88	9.55
2.90	2.70	2.51	0.682	3.0	0.042	3.18	2.05	5.07	8.60
2.95	2.74	2.61	0.682	5.0	0.073	8.68	2.05	4.45	7.19
2.97	2.76	2.62	0.682	10	0.137	20.4	2.05	2.92	4.76
2.97	2.76	2.62	0.682	20	0.263	58.1	2.05	2.26	3.68
2.95	2.74	2.61	0.682	40	0.546	140	2.05	1.28	2.07
4.85	4.09	5.48	0.942	1.0	0.0087	0.54	3.25	13.9	8.20
4.82	4.06	5.44	0.942	3.0	0.027	4.16	3.25	11.3	6.66
4.87	4.11	5.50	0.942	5.0	0.043	11.0	3.25	11.5	6.79
4.83	4.07	5.46	0.942	10	0.084	27.5	3.25	7.65	4.51
4.85	4.09	5.48	0.942	20	0.163	79.0	3.25	5.78	3.42
4.85	4.09	5.48	0.942	40	0.346	275	3.25	4.46	2.64

a. Ionizability of HNO₃, α taken from Ref. 7a.b. Activity coefficient of HNO₃, γ values, taken from Ref. 7b.c. Activity coefficient of UO₂(NO₃)₂, γ values, derived from the data of Ref. 7c.

d. Initial concentrations of DHDECMP.

e. D_u values partially obtained from interpolation values of lines on Fig. 1. at 25°C.f. Y, i. e. $\left(1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [\text{NO}_3^-]^i\right)$ term in eq. (2), where i=1, 2, β₁=0.2, β₂=0.05, taken from Ref. 7d

在图4中,将萃取剂浓度外推至零,各线在纵轴上交于1050—1340之间,热力学萃取平衡常数 K_1 就落在此范围之内,经简单数学处理,得 $K_1 = (1.15 \pm 0.10) \times 10^3$ 。

图4各线(直线部分)的斜率即为式(8)中的(B-A),它随水相酸度而变化。

6. 自由能变化(ΔG°)和熵变(ΔS°)的计算 将已求得的热力学焓变 ΔH_1° 和平衡常数 K_1 代入式(10)得:

$$\Delta G^\circ = -17.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$\Delta S^\circ = -33.5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

和 ΔH 一样, ΔS° 表征的是萃取过程的综合效应。一般认为,五个基团聚合为一个大的中性分子,混乱度降低,故熵变为负值。当然,萃取剂分子与金属离子结合后其结构熵降低当为主要原因。

7. 萃取剂的纯度对实验结果的影响 如上所述,本工作所用的DHDECMP其纯度不低于90%,其余10%的杂质其绝大部分均没有萃取能力,只有极少量的杂质为酸性有机磷化合物,它在低酸下对金属离子有较强的萃取能力。实验表明^[8],当酸度高于 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时这些杂质便丧失其萃取能力。在本工作中,除个别实验点外,介质酸度均高于 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HNO_3 。因此可以认为90%的萃取剂足以保证本实验的结果在所给出的误差范围之内。

图4 K_1 与萃取剂浓度及酸度的关系
Fig. 4 Variation of K_1 with $(\text{DHDECMP, V/V})^{1/2}$ and nitric acid concentrations
(lines corresponding to $[\text{HNO}_3]$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

在本文撰写过程中,中国原子能科学研究院的杨留成和胡景析副研究员同作者进行了有益的讨论,在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] 杨学光, 化学通报, 1986, (5), 26.
- [2] Horwitz, E. P., Kalina, D. G., Muscatello, A. C., *SeP. Sci. Technol.*, 1981, 16, 403.
- [3] 杨学生、叶玉星, 原子能科学技术, 1983, (5), 599.
- [4] Patil, S. K., Ramakrishna, V. V., Avadhany, G. V. N., Ramaniah, M. V., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1973, 35, 2537.
- [5] Pai, S. A., Shukla, J. P., Subramanian, M. S., *ibid.*, 1981, 43, 1045.
- [6] Burger, L. L., *Nucl. Sci. Eng.*, 1963, 16, 428.
- [7] Marcus, Y., Kertes, A. S., "Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes", a.p. 277, b.p. 923, c.p. 926, d.p. 899, Wiley-Interscience, London, 1969.
- [8] 赵沪根、叶玉星、杨学光, 原子能科学技术, 1983, (3), 332.

**THE THERMODYNAMICS OF EXTRACTION OF URANYL
NITRATE BY BIDENTATE ORGANOPHOSPHORUS
EXTRACTANT DHDECMP**

Yang Xuexian

(Institute for Application of Atomic Energy, CAAS, Beijing)

ABSTRACT

The distribution data for $U(VI)$ from $0.25-5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ nitric acid media with $1-40 \text{ V\%}$ DHDECMP (dihexyl N,N -diethyl carbamoylmethyl phosphonate) in DEB (diethyl benzene) were determined in the temperature range $238-343 \text{ K}$. From the variation of the distribution ratios with temperature the enthalpy changes associated with the extraction were evaluated. Using extrapolation technique the thermodynamic value of the enthalpy (ΔH_i°) for zero ionic strength was obtained to be $-27.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. The thermodynamic equilibrium constant (K_i), free energy (ΔG°) and entropy changes (ΔS°) were calculated at 25°C to be 1.15×10^3 , $-17.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ and $-33.5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, respectively.