

# 钍-铀燃料后处理中新萃取剂的研究

## Ⅲ. N-正辛基己内酰胺萃取铀和钍

曹正白

(苏州大学化学系, 215006)

沈朝洪 包伯荣 王高栋 钱 军

(中国科学院上海原子核研究所, 201800)

报道了 N-正辛基己内酰胺(OCLA)-三甲苯从硝酸介质中萃取铀、钍的实验结果。OCLA 对这两种元素的萃取规律类似于 TBP, 但分配系数( $D$ )比 TBP 的高。用斜率法求得铀、钍的溶剂化数均为 2, 硝酸的溶剂化数为 1。还对温度对萃取的影响, 铀、钍的反萃及三相的形成进行了研究, 计算了萃取平衡常数和铀、钍的  $\Delta H$  值。

**关键词** N-正辛基己内酰胺(OCLA) 铀 钍 萃取

自 Siddall III<sup>[1]</sup>首次提出双取代酰胺可作为锕系元素的萃取剂以来, 有关酰胺的研究近十几年来有了迅速的发展, 证明酰胺类萃取剂是提取许多放射性元素、贵金属元素很有前途的萃取剂<sup>[1-8]</sup>。

Grossi 等人<sup>[2-6]</sup>认为酰胺的理化性质类似于 TBP。与 TBP 相比, 其主要优点是: 合成方便、经济、其降解产物(羧酸、仲胺)一般不影响对裂片元素的去污, 而且, 只要酰胺选择合理, 其降解产物可溶于水。这样可以减少废物量、简化溶剂再生。因此, 在高能耗的核燃料后处理过程中, 以酰胺替代 TBP 是有可能的。

为了更详细地了解酰胺的萃取性能。我们在对自己合成的众多酰胺研究的基础上<sup>[9]</sup>, 对筛选出来的 N-正辛基己内酰胺(OCLA), 以三甲苯为稀释剂, 系统地研究了它从硝酸溶液中萃取铀、钍、硝酸与水相硝酸浓度, 萃取剂浓度, 温度等因素的关系; 同时试验了铀、钍的反萃条件和三相的生成条件, 并对其萃取机理作了简要的讨论。

### 1 实验部分

#### 1.1 试剂和仪器

OCLA, 自己合成, 产品为无色液体, 其纯度及结构用红外光谱、核磁共振等法加以鉴定, 纯

\* 国家自然科学基金资助项目

收稿日期: 1991-11-11 收到修改稿日期: 1992-07-27

度大于 99%; TBP, 化学纯, 使用前依次用等体积的 2.5%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -0.1 mol/l  $\text{NaOH}$  溶液洗两次, 0.1 mol/l  $\text{HNO}_3$  洗两次, 水洗至中性; 硝酸铀酰、硝酸钍及其它的试剂均为分析纯。

UV-240 分光光度仪, 日本岛津生产; pH 计, 上海科学仪器厂产品; 1cm 石英比色皿, 宜兴和桥玻璃仪器厂产品。

## 1.2 实验方法

**1.2.1 分配系数实验** 分别取含有铀、钍等金属离子的硝酸溶液与 1 mol/l OCLA-三甲苯溶液 (事先与相应浓度的硝酸平衡过) 置于 10ml 萃取管中, 振荡混合 5min, 离心分相, 取二相分析其中含金属离子浓度或  $\text{HNO}_3$  浓度, 从而计算分配系数 ( $D$ ) 值。

**1.2.2 反萃实验** 1 mol/l OCLA-三甲苯与相应浓度的硝酸进行预平衡 (相比 (o/a) = 2 : 1)。然后, 配制成含一定量铀、钍的有机相, 该有机相用等体积的稀硝酸进行反萃, 每次平衡时间为 5min, 离心分相, 取二相进行分析, 求出反萃率和 5 次反萃后的保留率。

**1.2.3 分析方法** 常量 (毫克级) 铀用  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{NH}_4\text{VO}_3$  氧化-还原滴定法, 钍用 EDTA 络合滴定法; 微量 (微克级) 铀用 5-Br-PADAP [2-(5-溴-2 吡啶偶氮)-5-二乙氨基苯酚] 分光光度法测定, 钍用偶氮氯膦-mA 分光光度法测定; 酸用 pH 滴定法测定。

## 2 结果和讨论

### 2.1 萃取平衡时间的选择

实验证明 OCLA 萃取铀不到 5min 就能达到平衡。以下的分配系数实验的振荡时间均为 5min。

### 2.2 水相硝酸浓度对各金属离子萃取分配系数的影响

水相硝酸浓度对 1 mol/l OCLA-三甲苯萃取铀、钍及硝酸的分配系数的影响示于图 1。由图 1 可以看出, 随着水相硝酸浓度的增加, 各金属离子的分配系数也增大; 水相硝酸浓度继续提高时, 铀的分配系数达到极大值, 然后下降。这是因为硝酸与金属离子竞争 OCLA, 使有效的 OCLA 减少的缘故。此外, 还因酸度的提高, 可使  $\text{UO}_2^{2+}$  与  $\text{NO}_3^-$  形成难于萃取的络合物。

从图 1 还可以看出, 在水相硝酸浓度不是很高的情况下, 1 mol/l OCLA-三甲苯与 1 mol/l TBP-三甲苯萃取铀、钍的规律基本相似, 而分配系数 OCLA 比 TBP 高; 在水相硝酸浓度大于 2.5 mol/l 的情况下, OCLA-三甲苯与 TBP-三甲苯萃取钍随酸度的变化关系有明显的差别。OCLA 的  $D_{\text{Th}}$  随着水相酸度的增大迅速增加, 而 TBP 的  $D_{\text{Th}}$  则相对变化较小。可见在 Thorex 流程的 1A 槽 (共去污槽) 中, 在高酸度的情况下, 用 OCLA 较之 TBP 更有利于 Th、U 共萃取; 和 TBP 相比可以明显提高 Th 收率, 有可能减少萃取的级数, 减少萃取剂的量, 缩短流程, 减少废物的量; 在 B 槽 (铀、钍分离槽) 中, 调低酸度至 2 mol/l 左右, 此时铀仍有较大的分配

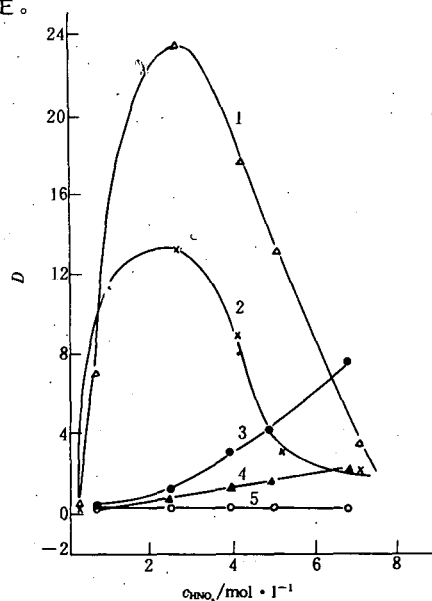


图 1 水相硝酸浓度对 1 mol/l OCLA、TBP-三甲苯萃取铀、钍及硝酸的分配系数的影响

$$c_{\text{U}} = c_{\text{Th}} = 0.05 \text{ mol/l};$$

相比 (o/a) = 2 : 1; 温度  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 。

1——U-OCLA; 2——U-TBP;

3——Th-OCLA; 4——Th-TBP;

5—— $\text{HNO}_3$ -OCLA。

系数,而钍的分配系数则较小,可以达到良好的铀、钍分离。

### 2.3 萃取剂浓度的变化对各金属离子萃取的影响

0.2mol/l 到 1mol/l OCLA-三甲苯对萃取铀、钍的分配系数影响示于图 2。

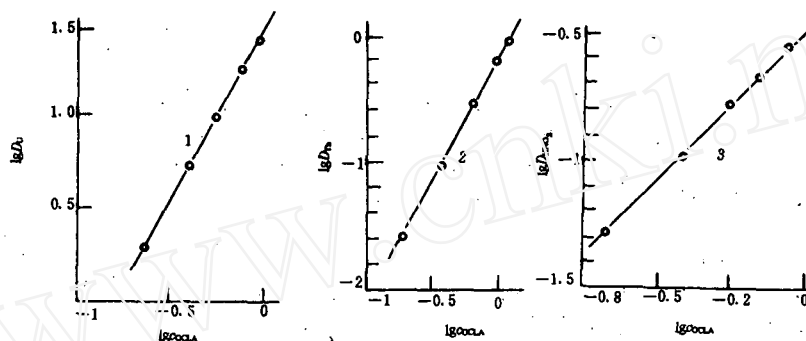


图 2 萃取剂浓度的变化对萃取铀、钍及硝酸的影响

$c_U = c_{Th} = 0.05 \text{ mol/l}$ ;  $c_{HNO_3} = 2.5 \text{ mol/l}$ ; 相比(o/a)=2:1; 温度  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 。

1—U-OCLA; 2—Th-OCLA; 3—HNO<sub>3</sub>-OCLA。

从图 2 可以看出,当水相硝酸浓度为 2.5mol/l 时,U、Th 的萃取分配系数随着 OCLA 浓度的增加而增加。OCLA 对各金属离子的萃取可以用下列反应式表示:



式中  $K_{ex}$  为平衡常数:

$$K_{ex} = \frac{[M(\text{NO}_3)_n \cdot x\text{OCLA}]_{(o)}}{[M^{n+}]_{(a)}[\text{NO}_3^-]_{(a)}^n[\text{OCLA}]_{(o)}^x} = \frac{D}{[\text{NO}_3^-]_{(a)}^n[\text{OCLA}]_{(o)}^x}$$

在活度系数不变的情况下,上式可变为:

$$\lg D = \lg K_{ex} + n \lg [\text{NO}_3^-]_{(a)} + x \lg [\text{OCLA}]_{(o)}$$

从上式可以看出,在硝酸浓度固定时,以  $\lg D$  对  $\lg [\text{OCLA}]_{(o)}$  作图为一一直线,其斜率即为溶剂化数。求得的斜率和萃取平衡常数列入表 1。

Musikas<sup>[6]</sup>认为酰胺类萃取剂萃取  $\text{UO}_2^{2+}$  时不宜用斜率法求溶剂化数,因为根据斜率法求得直线的斜率与实际的溶剂化数偏差较大,但他用别的方法证实是二个酰胺分子与一个  $\text{UO}_2^{2+}$  萃合的,这与斜率法的结果是一致的。其他许多作者认为可以用斜率法求酰胺萃取  $\text{UO}_2^{2+}$  的溶剂化数,酰胺萃取  $\text{UO}_2^{2+}$  的溶剂化数为 2。从表 1 可以看出,OCLA 萃取  $\text{UO}_2^{2+}$  用斜率法作图,得到的斜率为 1.78,与 2 的偏差较大,这与张清轩等<sup>[7]</sup>报道的 DBOA、DsBHA 和  $\text{DB}_2\text{EHA}$  萃取  $\text{UO}_2^{2+}$  的结果相似。同样 OCLA 的同系物(2-乙基己基)己内酰胺萃取  $\text{UO}_2^{2+}$  也得到相似的结果<sup>[10]</sup>。根据有关结构知识及文献[1-8]的结果,我们认为 OCLA 萃取  $\text{UO}_2^{2+}$  的溶剂化数为 2,因

此 OCLA 萃取  $\text{UO}_2^{2+}$ 、 $\text{Th}^{4+}$ 、 $\text{HNO}_3$  的溶剂化数目 ( $x$ ) 与 TBP 一样, 分别为 2、2、1。

表 1 OCLA-三甲苯萃取各金属离子的平衡常数及萃合物的溶剂化数

金属离子	溶剂化数目(斜率法)	表观平衡常数
$\text{UO}_2^{2+}$	2(1.78)	4.65
$\text{Th}^{4+}$	2(2.00)	0.0226
$\text{HNO}_3$	1(0.99)	0.262

## 2.4 温度对萃取铀、钍分配系数的影响

实验结果列入表 2 和图 3。

表 2 1mol/l OCLA 在不同温度下萃取铀、钍的分配系数

温度/°C	$10^{-4}\text{K}/T$	被萃离子	
		$\text{UO}_2^{2+}$	$\text{Th}^{4+}$
10	35.3	26.2	1.89
18	34.4	21.7	1.55
30	33.0	18.6	1.25
45	31.4	14.3	0.92
63	29.8	11.6	0.71

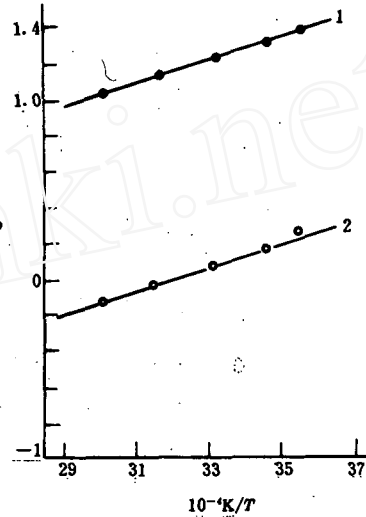


图 3 温度对 OCLA-三甲苯萃取铀、钍的影响

$c_{\text{U}} = c_{\text{Th}} = 0.05\text{mol/l}$ ;  $c_{\text{HNO}_3} = 2.5\text{mol/l}$ ;

相比(o/a)=2:1; 温度  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 。

1—U-OCLA; 2—Th-OCLA。

从表 2 的数据可以看出, 随着温度的增加, OCLA-三甲苯萃取铀、钍的分配系数降低。这表明 OCLA 萃取铀、钍是一个放热反应, 这与 TBP 相一致。

以  $\lg D_{\text{UO}_2^{2+}}$  和  $\lg D_{\text{Th}^{4+}}$  分别对  $1/T$  作图(图 3)得一直线。根据热力学公式:

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

由直线的斜率可以求出这两个萃取反应的热焓:  $\Delta H_{\text{UO}_2^{2+}} = -6.38\text{kJ/mol}$ ;  $\Delta H_{\text{Th}^{4+}} = -6.16\text{kJ/mol}$ 。

## 2.5 铀、钍的反萃

2.5.1 铀的反萃 将含铀的 1mol/l OCLA-三甲苯、1mol/l TBP-三甲苯溶液用等体积的 0.01mol/l 和 0.001mol/l 硝酸进行反萃, 结果列入表 3。

表 3 1mol/l OCLA、TBP 中铀的 1 次反萃率(%) 和 5 次反萃后保留率(%) 与酸度的关系

制含铀有机相时 平衡水相酸度/mol·l <sup>-1</sup>	萃取剂	反萃硝酸浓度		0.01mol/l 硝酸反萃 5 次后的保留率
		0.01mol/l	0.001mol/l	
1.4	OCLA	78.7	78.9	0.24
	TBP	83.8	84.3	0.41
2.5	OCLA	78.0	78.7	0.53
	TBP	82.3	82.3	0.42

从表 3 可看出, 相同条件下, OCLA-三甲苯的 1 次反萃率比 TBP-三甲苯的 1 次反萃率低,

但 5 次反萃后的保留率两者接近;从表中还可看出,有机相中含酸量及反萃酸度对于 OCLA-三甲苯中铀的反萃影响不如 TBP-三甲苯的大。

2.5.2 铀的反萃 实验结果列入表 4。由表 4 可见,稀  $\text{HNO}_3$  从 OCLA-三甲苯中反萃铀,1 次反萃率就达 90% 以上,5 次反萃后有机相中铀的保留低于 0.85%。

表 4 1mol/l OCLA、TBP 中铀的 1 次反萃率(%)和 5 次反萃后保留率(%)与酸度的关系

制含铀有机相时 平衡水相酸度/ $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	萃取剂	反萃硝酸浓度		0.01 mol/l 硝酸反萃 5 次后的保留率
		0.1mol/l	0.01mol/l	
1.4	OCLA	90.8	91.4	0.67
	TBP	96.2	97.1	0.61
2.5	OCLA	90.7	90.8	0.83
	TBP	93.7	94.5	0.77

## 2.6 三相的形成

OCLA-三甲苯溶液萃取硝酸铀酰时三相生成的观察结果列入表 5。

表 5 酰胺萃取铀酰时第三相的生成

稀释剂:三甲苯;相比=2:1。

萃取剂	萃取剂浓度/ $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	硝酸浓度/ $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	水相铀浓度/ $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$	放置 15d 后
	1	2.5	500	不出现三相
OCLA	1	6.0	500	不出现三相
	1	9.0	500	不出现三相

从表 5 可看出,OCLA 在以三甲苯为稀释剂时不易出现三相,即使在水相含铀 500mg/ml、硝酸浓度为 9mol/l 这样苛刻的条件下仍不出现三相。

## 3 小 结

1. N-正辛基己内酰胺萃取铀、钍的规律类似于 TBP,但萃取的分配系数要比 TBP 的高。
2. OCLA 与 TBP 相比有可能提高钍的收率,减少萃取的级数,减少萃取剂的量,缩短流程,减少废物的量,废物处理的经济性可以提高。
3. 铀、钍的分配系数受水相硝酸浓度、有机相萃取剂浓度和萃取温度等影响而变化。萃取反应生成的络合物为  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{OCLA}$ 、 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{OCLA}$ 、 $\text{HNO}_3 \cdot \text{OCLA}$ 。
4. 铀、钍的 1 次反萃率比 TBP 的略低,5 次反萃后的保留率和 TBP 的接近。
5. OCLA 在以三甲苯为稀释剂时不易出现三相。

## 参 考 文 献

- 1 Siddall T H II. Effects of Structure of N,N-disubstituted Amides on Their Extraction of Actinide and Zirconium Nitrates and of Nitric Acid. J Phys Chem, 1960, 64: 1863.
- 2 Gasparini G M, Grossi G M. Application of N,N-dialkyl Aliphatic Amides in the Separation of Some Actinides. Sep Sci Technol, 1980, 15(4): 825.
- 3 Grossi G M, Gasparini G M. ISEC'83.
- 4 Gasparini G M, Grossi G M. Long Chain Disubstituted Aliphatic Amides as Extracting Agents in Industrial Applications of

- Solvent Extraction. Solvent Extr Ion Exch, 1986, 4(6):1233.
- 5 Grossi G M, Gasparini G M, ISEC'80.
- 6 Musikas C. Potentiality of Nonorganophorous Extractants in Chemical Separation of Actinides. Sep Sci Technol, 1988, 23 (12-13):1211.
- 7 张清轩, Gasparini G M, Casarci M. 酰胺萃取硝酸铀酰时三相生成研究. 核化学与放射化学, 1988, 10(1):16.
- 8 Ruikar P B, Nagar M S, Subramanian M S. Extraction of Uranium(VI) and Plutonium (IV) With Some Aliphatic Amides. J Radioanal Nucl Chem, 1991, 150(2):437.
- 9 沈朝洪, 包亚之, 包伯荣, 等. 钍-铀燃料后处理中新萃取剂的研究 I. 核化学与放射化学, 1992, 14(2):94.
- 10 沈朝洪, 包伯荣, 王高栋, 等. N-(2-乙基)己基己内酰胺对铀(VI)、钍(IV)萃取行为的研究. 核技术, 1992, 15(10):610.

## RESEARCH ON NEW EXTRACTANTS FOR REPROCESSING OF SPENT Th-U FUEL

### III. EXTRACTION OF URANIUM(VI) AND THORIUM(IV) FROM NITRIC ACID SOLUTION BY N-OCTYLCAPROLACTAM

CAO ZHENGBAI

(Chemistry Departments, Suzhou University, 215006)

SHENG CHAOHONG BAO BORONG WANG GAODONG QIAN JUN

(Shanghai Institute of Nuclear Research, Academia Sinica, 201800.)

#### ABSTRACT

Extraction of uranium (VI), thorium (IV) and nitric acid has been studied with N-octylcaprolactam. Distribution coefficients of U(VI), Th(IV) and  $\text{HNO}_3$  as a function of aqueous  $\text{HNO}_3$  concentration, extractant concentration and temperature have been studied. The compositions of extracted species, thermodynamic parameters of extraction reaction have been evaluated. The third phase formation in the extraction of U(VI) has been studied. Back extraction behaviours of U(VI) and Th(IV) from organic phase have also been tested. The results obtained have compared with those using TBP at the same experimental conditions.

**Key words** N-octylcaprolactam, Uranium, Thorium, Extraction.