

文章编号:0253-9950(2011)06-0328-07

# TODGA-DHOA 体系从硝酸介质中萃取碱土金属

朱文彬, 叶国安, 李峰峰, 蒋德祥, 李会蓉

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

**摘要:**合成了新型酰胺类萃取剂  $N, N, N', N'$ -四辛基-3-氧戊二酰胺 (TODGA) 和  $N, N$ -二己基辛酰胺 (DHOA), 研究了以正十二烷为溶剂时, 该萃取体系在硝酸介质中对碱土金属的萃取行为, 考察了萃取体系变化、酸度、金属离子强度、盐析剂离子强度及温度对萃取分配比的影响。同时对萃合物的化学组成及萃取机理进行了分析和讨论。研究表明: TODGA 与  $M(II)$  形成的萃合物分子为  $M(NO_3)_2 \cdot 2TODGA(org)$ ; 在 293 K 时, TODGA 萃取  $Sr(II)$  的  $\Delta G = (-2.08 \pm 0.06)$  kJ/mol,  $\Delta H = (-24.30 \pm 1.45)$  kJ/mol,  $\Delta S = (-75.80 \pm 4.74)$  J/(mol · K)。在萃取过程中没有形成三相, 提出了从高放废液 (HLLW) 中分离回收 Sr 的初步方案。

**关键词:** TODGA; DHOA; 溶剂萃取; 碱土金属

**中图分类号:** TL241.14 **文献标志码:** A

## Extraction of Alkali Earth Metal Ions From Aqueous Nitric Acid Solutions With TODGA-DHOA in n-Dodecane

ZHU Wen-bin, YE Guo-an, LI Feng-feng, JIANG De-xiang, LI Hui-rong

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(26), Beijing 102413, China

**Abstract:** A novel extraction reagent,  $N, N, N', N'$ -tetraoctyl diglycolamide (TODGA) was synthesized. The influence of various factors on the extraction of alkali earth metal from aqueous nitric acid solutions with this amide (L) and  $N, N$ -dihexyl-octamide (DHOA) is studied, including extractant concentration in n-dodecane, extracted ions concentration, acidity of aqueous phase, ionic strength of salting out agent and temperature. The composition of the extracted species and the mechanism of extraction were studied. The results suggest the extracted species to be  $M(NO_3)_2 \cdot 2TODGA(org)$ . The enthalpy change for the extraction of  $Ca(II)$ ,  $Sr(II)$  and  $Ba(II)$  are  $(-38.85 \pm 1.37)$  kJ/mol,  $(-24.30 \pm 1.45)$  kJ/mol and  $(-9.14 \pm 2.01)$  kJ/mol, respectively. The entropy change are  $(-78.26 \pm 2.67)$  J/(mol · K),  $(-75.80 \pm 4.74)$  J/(mol · K) and  $(-51.85 \pm 6.11)$  J/(mol · K), and the Gibbs energy change are  $(-9.88 \pm 0.06)$  kJ/mol,  $(-2.08 \pm 0.06)$  kJ/mol and  $(6.06 \pm 0.22)$  kJ/mol at 293 K, respectively. No emulsification or third phase formation is observed during the extraction process. On the basis of the experiment results, the method of separation and recovery of Sr from high-level liquid waste puts forward.

**Key words:** TODGA; DHOA; solvent extraction; alkali earth metal

收稿日期: 2011-03-09; 修订日期: 2011-06-27

作者简介: 朱文彬(1974—), 男, 四川简阳人, 硕士, 副研究员, 核燃料循环与材料专业

乏燃料元件冷却 10 年后其活度的 92% 是由  $^{90}\text{Sr}$  和  $^{137}\text{Cs}$  贡献的<sup>[1]</sup>; 冷却 100 年后, 乏燃料元件的释热率近 80% 由这两个核素贡献。 $^{90}\text{Sr}$  是高放废液中半衰期最长的高释热裂变产物核素之一。从酸性废液中萃取铯的流程主要有 2 种: 美国橡树岭实验室开发的 SREX 流程<sup>[2-3]</sup> 和由美国能源部与俄罗斯共同开发的 UNEX 流程<sup>[4-5]</sup>。SREX 流程采用二叔丁基环己基 18 冠 6 作为萃取剂, 加入 1.2 ~ 1.5 mol/L 的 TBP 作为相改性剂, 稀释剂改用 Isopar 异构烷烃溶剂。UNEX 流程采用 0.08 mol/L 的氯化双碳烷基试剂、0.5% 的聚乙二醇和 0.02 mol/L CMPO 作为萃取剂, 苯基三氟代甲烷砜作为稀释剂, 这两个流程都采用真实高放废液进行了验证实验, 但萃取体系较复杂。

近年来, 四川大学首先合成了结构较简单的酰胺类萃取剂, 并把这类萃取剂直接用于中等浓度的  $\text{HNO}_3$  介质中  $\text{Ln}(\text{III})$  和  $\text{Sr}^{2+}$  的萃取, 从而取得了突破性进展。这类试剂辐照稳定性好, 合成方法简单、成本低, 由 C、H、O、N 组成, 不含 P, 可以彻底焚烧, 二次废物少, 具有较好的应用前景。刘秀琴等<sup>[6]</sup> 研究了四丁基取代的酰胺类萃取液闪法测定高放废液中的 Sr, 认为该萃取剂对 Sr 的萃取能力大于二环己基 18 冠 6 (DCH18C6), 并且酰胺类萃取剂的价格更便宜, 更适于在 Sr 的分析中应用。早期研究主要集中在四丁基、四异丁基或不对称的酰胺类萃取剂方面, 主要存在萃取体系必须加入辛醇来改善界面污物、且水溶性较大等问题<sup>[7]</sup>。

Sasaki 等<sup>[8]</sup> 研究了  $N, N, N', N'$ -四辛基-3-氧戊二酰胺 (TODGA) 从硝酸介质中对各种金属离子的萃取行为, 根据分配比的大小将这些金属离子分成了 4 组。Tachimori 等<sup>[9]</sup> 研究了 TODGA 负载容量的条件, 认为 TODGA 的萃取容量不仅与水相酸度、温度有关, 而且与烷基溶剂的分子大小和水相阳离子有关, 加入单酰胺 DHOA 可以有效的消除三相的生成。印度的 Ansari 等<sup>[10]</sup> 研究了 TODGA 的萃取热力学行为, 认为 TODGA 的萃取过程是放热过程。Suzuki 等<sup>[11]</sup> 根据 TODGA 对 Am 和 Sr 的萃取分配比, 提出了 Am 和 Sr 的两种分离方法。Morita<sup>[12]</sup> 等提出并优化了基于 TODGA 分离 Am 和 Sr 的流程, 该流程进行了计算机模型的模拟计算。

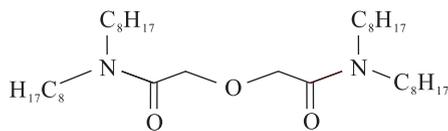
本工作以 TODGA 和 DHOA 为萃取剂, 正十二烷为稀释剂, 拟研究各种条件下对二价碱土金属元素的萃取行为, 计算相应的热力学参数, 以

提出从高放废液中分离回收 Sr 的主要方案。

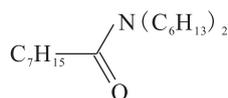
## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

$N, N, N', N'$ -四辛基-3-氧戊二酰胺 (TODGA), 由中国原子能科学研究院合成, 其合成路线见文献<sup>[13]</sup>。产品经 MS、IR、 $^1\text{H}$  NMR、 $^{13}\text{C}$  NMR 和元素分析等手段鉴定, 纯度大于 98%, 在萃取时未进行进一步纯化。分子结构式为:



$N, N$ -二己基辛酰胺 (DHOA) 由本实验室合成, 其具体合成方法见文献<sup>[14]</sup>, 分子结构式为:



粗产品经过酸洗、碱洗、水洗后在旋转蒸发仪上除去其中的溶剂后, 经过减压蒸馏得到纯产品, 产品经 MS、IR、 $^1\text{H}$  NMR、 $^{13}\text{C}$  NMR 和元素分析等手段鉴定, 纯度大于 99%。

正十二烷, 纯度 99%, 英国 Alfa Aesar 公司;  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , 分析纯, 北京化学试剂公司; 硝酸溶液, 浓硝酸经高纯水 ( $R > 18 \text{ M}\Omega$ ) 稀释制得, 其浓度用 NaOH 溶液滴定; 其余试剂均为分析纯级。

JA50003N 电子分析天平, 上海精密科学仪器有限公司, 感量为  $10^{-4} \text{ g}$ ; HX-101 恒温循环水槽, 北京长流科学仪器有限公司; ZD-2 型调速多用振荡器, 江苏省金坛市环宇科学仪器厂; 800 型离心机, 江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司; ICP-6000 ICP-OES 测量仪, 英国 Thermo 公司。

### 1.2 实验方法

在离心萃取管中, 取一定体积 (通常为 1 mL) 的含  $\text{Ca}(\text{II})$ 、 $\text{Sr}(\text{II})$ 、 $\text{Ba}(\text{II})$  的硝酸溶液和相同体积的用相应硝酸浓度预平衡 3 次的有机相, 在水浴恒温条件下机械震荡 30 min (以前实验证实震荡时间为 20 min 足够达到两相的平衡), 离心分相后, 水相样品中  $\text{Ca}(\text{II})$ 、 $\text{Sr}(\text{II})$ 、 $\text{Ba}(\text{II})$  浓度委托北京大学公共卫生学院中心仪器测量室直接采用 ICP-OES 测量; 有机相样品采用稀硝酸反萃 3 次后, 合并水相用 ICP-OES 测量  $\text{Ca}(\text{II})$ 、

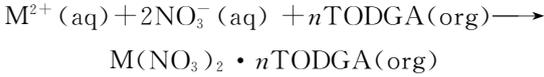
Sr(II)、Ba(II)浓度,分配比  $D$  定义为有机相金属离子浓度与水相金属离子浓度之比。

## 2 结果与讨论

### 2.1 TODGA 和 DHOA 分别对碱土金属的萃取

#### 2.1.1 TODGA/正十二烷体系中 TODGA 初始浓度对萃取的影响

TODGA 萃取碱土金属离子  $M(II)$  时,其萃取平衡可以表示如下:



其中 aq 和 org 分别代表水相和有机相。分配比  $D_1$  与萃取平衡常数  $k_1$  可以表示如下:

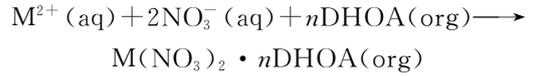
$$\lg D_1 = \lg k_1 + 2\lg c(NO_3^-) + n\lg c_{org}(TODGA)$$

为了考察 TODGA/正十二烷萃取金属离子的萃合物的组成,研究了在  $(25 \pm 0.1)^\circ C$  下、在  $3.0 \text{ mol/L HNO}_3$  介质中、改变 TODGA 初始浓度对分配比的影响,结果示于图 1。图 1 结果表明,在考察的 TODGA 初始浓度范围内,对于 Ca(II)、Sr(II)和 Ba(II), $\lg D_1$  与  $\lg c_{org}(TODGA)$  呈线性关系,其直线斜率分别为  $2.21 \pm 0.08$ 、 $2.15 \pm 0.04$  和  $1.91 \pm 0.05$ 。对于 TODGA/正十二烷萃取碱土金属元素,其  $\lg D_1$  与  $\lg c_{org}(TODGA)$  的直线斜率均约为 2,表明在不存在 DHOA 情况下,1 个碱土金属离子与 2 个 TODGA 分子形成萃合物  $M(II) \cdot 2TODGA$ 。在研究的条件下,Ca(II)

的分配比大于 Sr(II)的分配比,Ba(II)的分配比最小。这可能与金属离子的离子半径存在一定关系( $Ca^{2+}$  的离子半径为  $0.099 \text{ nm}$ , $Sr^{2+}$  的离子半径为  $0.113 \text{ nm}$ , $Ba^{2+}$  的离子半径为  $0.135 \text{ nm}$ ),随着离子半径的增加,TODGA/正十二烷萃取碱土金属离子的分配比降低。

#### 2.1.2 DHOA/正十二烷体系中 DHOA 初始浓度对萃取的影响

DHOA 萃取碱土金属离子  $M(II)$  时,其萃取平衡可以表示如下:



分配比  $D_2$  与萃取平衡常数  $k_2$  可以表示如下:

$$\lg D_2 = \lg k_2 + 2\lg c(NO_3^-) + n\lg c_{org}(DHOA)$$

同样条件下研究了有机相中不存在 TODGA 时,DHOA/正十二烷对 Ca(II)、Sr(II)、Ba(II)的萃取行为,结果示于图 2。图 2 结果表明,在萃取体系中不存在 TODGA 时,DHOA 对 Ca(II)、Sr(II)、Ba(II)存在一定的萃取,对于 Ba(II)而言其分配比约为 3,而对 Ca(II)和 Sr(II)其萃取分配比约为 1。在考察的 DHOA 初始浓度范围内  $\lg D_2$  与  $\lg c_{org}(DHOA)$  呈线性关系,其直线斜率分别为  $0.02 \pm 0.02$ 、 $0.03 \pm 0.02$  和  $0.01 \pm 0.02$ ,表明 DHOA 初始浓度对从硝酸介质中萃取 Ca(II)、Sr(II)、Ba(II)的分配比影响不大。

### 2.2 TODGA 与 DHOA 同时存在时对碱土金属的萃取行为

#### 2.2.1 TODGA 初始浓度的影响

有机相体系中当 DHOA 初始浓度固定为  $1.0 \text{ mol/L}$  时,改变

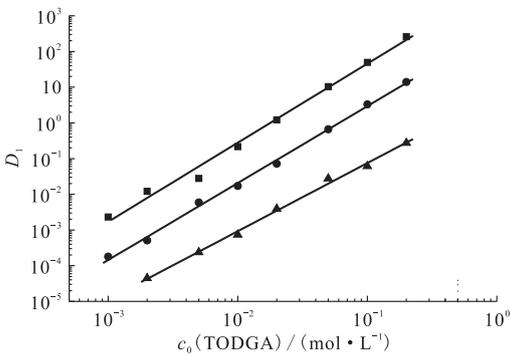


图 1 TODGA 初始浓度对分配比  $D_1$  的影响(无 DHOA)

Fig. 1 Effect of TODGA initial concentration on  $D_1$  (without DHOA)

水相(Aqueous phase):  $3.0 \text{ mol/L HNO}_3$  ( $c_0(M(II)) = 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ),

有机相(Organic phase):  $0.001 \sim 0.2 \text{ mol/L}$   
TODGA/正十二烷(n-dodecane)

■ — Ca(II), 斜率(Slope)  $2.21 \pm 0.08$ ;

● — Sr(II), 斜率(Slope)  $2.15 \pm 0.04$ ;

▲ — Ba(II), 斜率(Slope)  $1.91 \pm 0.05$

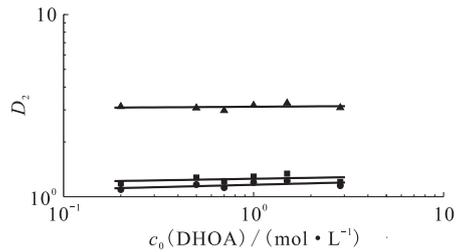


图 2 DHOA 初始浓度对分配比  $D_2$  的影响(无 TODGA)

Fig. 2 Effect of DHOA initial concentration on  $D_2$  (without TODGA)

水相(Aqueous phase):  $3.0 \text{ mol/L HNO}_3$  ( $c_0(M(II)) = 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ),

有机相(Organic phase):  $0.1 \sim 2.86 \text{ mol/L}$   
DHOA/正十二烷(n-dodecane)

■ — Ca(II), 斜率(Slope)  $0.02 \pm 0.02$ ;

● — Sr(II), 斜率(Slope)  $0.03 \pm 0.02$ ;

▲ — Ba(II), 斜率(Slope)  $0.01 \pm 0.02$

TODGA 初始浓度,研究了该体系从 3.0 mol/L  $\text{HNO}_3$  介质中对  $\text{Ca}(\text{II})$ 、 $\text{Sr}(\text{II})$ 、 $\text{Ba}(\text{II})$  的萃取行为,结果示于图 3。图 3 结果表明,DHOA 初始浓度固定为 1.0 mol/L,在考察的 TODGA 初始浓度范围内,对于  $\text{Ca}(\text{II})$ 、 $\text{Sr}(\text{II})$  和  $\text{Ba}(\text{II})$  而言,  $\lg D$  与  $\lg c_{\text{org}}(\text{TODGA})$  呈线性关系,其直线斜率分别为  $1.94 \pm 0.08$ 、 $1.93 \pm 0.11$ 、 $1.84 \pm 0.05$ ,其分配比均随着 TODGA 初始浓度的增加而增加。对于 TODGA/正十二烷萃取碱土金属元素,其  $\lg D$  与  $\lg c_{\text{org}}(\text{TODGA})$  的直线斜率均约为 2,表明在存在 DHOA 情况下时,1 个碱土金属离子同样与 2 个 TODGA 分子形成萃合物  $\text{M}(\text{II}) \cdot 2\text{TODGA}$ 。

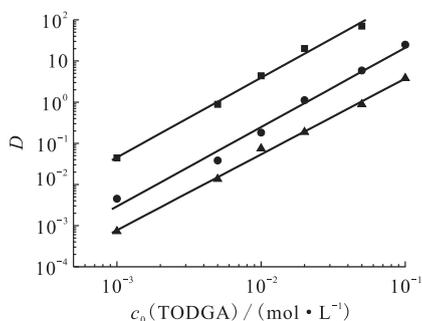


图 3 存在 1.0 mol/L DHOA 时 TODGA 初始浓度对分配比  $D$  的影响

Fig. 3 Effect of TODGA initial concentration on  $D$  (with 1.0 mol/L DHOA in organic phase) 水相(Aqueous phase): 3.0 mol/L  $\text{HNO}_3$  ( $c_0(\text{M}(\text{II})) = 5 \times 10^{-3}$  mol/L),

有机相(Organic phase): 0.001~0.1 mol/L

TODGA-1.0 mol/L DHOA/正十二烷(n-dodecane)

- $\text{Ca}(\text{II})$ ,斜率(Slope)1.94±0.08;
- $\text{Sr}(\text{II})$ ,斜率(Slope)1.93±0.11;
- ▲—— $\text{Ba}(\text{II})$ ,斜率(Slope)1.84±0.05

**2.2.2 DHOA 初始浓度的影响** 有机相体系中当 TODGA 初始浓度固定为 0.1 mol/L 时,改变 DHOA 初始浓度,研究了该体系从 3.0 mol/L  $\text{HNO}_3$  介质中对  $\text{Ca}(\text{II})$ 、 $\text{Sr}(\text{II})$ 、 $\text{Ba}(\text{II})$  的萃取行为,结果示于图 4。图 4 结果表明,当 TODGA 初始浓度为 0.1 mol/L 时,改变 DHOA 初始浓度,随着 DHOA 初始浓度的增加,它们的萃取分配比均是降低的,并且在考察的 DHOA 初始浓度范围内,对于  $\text{Ca}(\text{II})$ 、 $\text{Sr}(\text{II})$  和  $\text{Ba}(\text{II})$  而言, $\lg D$  与  $\lg c_{\text{org}}(\text{DHOA})$  呈线性关系,其直线斜率分别为  $-1.08 \pm 0.10$ 、 $-1.16 \pm 0.09$ 、 $-1.12 \pm 0.04$ 。其  $\lg D$  与  $\lg c_{\text{org}}(\text{DHOA})$  的直线斜率均约为  $-1$ ,表明在该

萃取体系下,DHOA 抑制 TODGA 对碱土金属的萃取。通过上述 2 种萃取剂对二价碱土金属离子的萃取行为研究表明,TODGA 和 DHOA 分别萃取二价碱土金属离子的分配比之和  $D_1 + D_2$  大于在相同条件下两种萃取剂混合时的萃取分配比,表明这 2 种萃取剂混合萃取二价碱土金属离子时具有反协同效应,导致分配比降低。

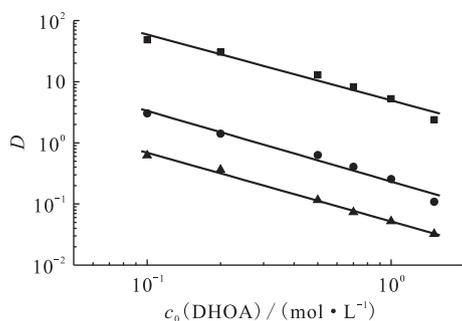


图 4 存在 0.1 mol/L TODGA 时 DHOA 初始浓度对萃取分配比  $D$  的影响

Fig. 4 Effect of DHOA initial concentration on  $D$  (with 0.1 mol/L TODGA in organic phase) 水相(Aqueous phase): 3.0 mol/L  $\text{HNO}_3$  ( $c_0(\text{M}(\text{II})) = 5 \times 10^{-3}$  mol/L),

有机相(Organic phase): 0.1 mol/L TODGA-

$n$  ( $n=0.1 \sim 1.5$ ) mol/L DHOA/正十二烷(n-dodecane)

- $\text{Ca}(\text{II})$ ,斜率(Slope)1.08±0.10;
- $\text{Sr}(\text{II})$ ,斜率(Slope)-1.16±0.09;
- ▲—— $\text{Ba}(\text{II})$ ,斜率(Slope)-1.12±0.04

**2.2.3  $\text{HNO}_3$  初始浓度的影响** 研究了有机相体系为 0.1 mol/L TODGA-1.0 mol/L DHOA/正十二烷时在不同硝酸初始浓度介质中对  $\text{Ca}(\text{II})$ 、 $\text{Sr}(\text{II})$ 、 $\text{Ba}(\text{II})$  的萃取行为,结果示于图 5。图 5 结果表明,在硝酸初始浓度为 0.1~3.0 mol/L 范围内,随着初始硝酸浓度的增加,0.1 mol/L TODGA-1.0 mol/L DHOA/正十二烷萃取  $\text{Ca}(\text{II})$ 、 $\text{Sr}(\text{II})$  和  $\text{Ba}(\text{II})$  的分配比增加,并且  $\lg D$  与  $\lg c_{\text{aq}}(\text{HNO}_3)$  呈线性关系,其直线斜率分别为  $2.17 \pm 0.12$ 、 $1.83 \pm 0.06$  和  $1.94 \pm 0.11$ ;当硝酸初始浓度大于 3.0 mol/L 时,随着硝酸初始浓度的增加, $\text{Ca}(\text{II})$ 、 $\text{Sr}(\text{II})$  和  $\text{Ba}(\text{II})$  的分配比降低。硝酸初始浓度在 0.1~3.0 mol/L 范围内,由于硝酸的盐析作用,使得 TODGA 萃取碱土金属离子的分配比增加,当硝酸初始浓度大于 3.0 mol/L 时,由于 TODGA 对硝酸有一定的萃取,此时,硝酸主要起竞争作用,导致 TODGA 萃取  $\text{Ca}(\text{II})$ 、

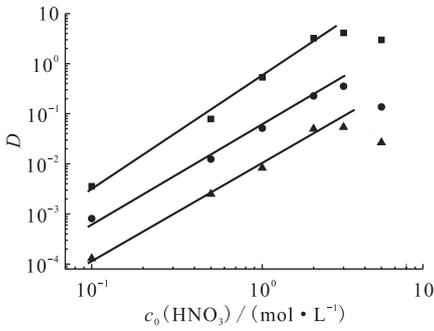


图 5  $\text{HNO}_3$  初始浓度对萃取分配比  $D$  的影响

Fig. 5 Effect of initial concentration of nitric acid in aqueous solution on  $D$

水相(Aqueous phase): 0.1~5.0 mol/L  $\text{HNO}_3$  ( $c_0(\text{M(II)}) = 5 \times 10^{-3}$  mol/L),

有机相(Organic phase): 0.1 mol/L

TODGA-1.0 mol/L DHOA/正十二烷(n-dodecane)

- — Ca(II), 斜率(Slope)  $2.17 \pm 0.12$ ;
- — Sr(II), 斜率(Slope)  $1.83 \pm 0.06$ ;
- ▲ — Ba(II), 斜率(Slope)  $1.94 \pm 0.11$

Sr(II)、Ba(II) 的分配比降低。表明 0.1 mol/L TODGA-1.0 mol/L DHOA/正十二烷萃取碱土金属离子的最佳硝酸初始浓度为 3.0 mol/L 左右。

**2.2.4  $\text{NaNO}_3$  初始浓度的影响** 研究了有机相体系为 0.1 mol/L TODGA-1.0 mol/L DHOA/正十二烷时对 Ca(II)、Sr(II)、Ba(II) 的萃取行为,水相硝酸初始浓度为 1.0 mol/L,改变  $\text{NaNO}_3$  初始浓度后,其萃取结果示于图 6。图 6 结果表明,当萃取体系为 0.1 mol/L TODGA-1.0 mol/L DHOA/正十二烷、水相硝酸初始浓度为 1.0 mol/L 时,在考察的  $\text{NaNO}_3$  初始浓度范围内,0.1 mol/L TODGA-1.0 mol/L DHOA/正十二烷萃取 Ca(II)、Sr(II) 的分配比增加,随着  $\text{NaNO}_3$  初始浓度的增加,萃取盐析作用明显增加,导致萃取分配比增加,且  $\lg D$  与  $\lg c_{\text{aq}}(\text{NaNO}_3)$  呈线性关系,其直线斜率分别为  $1.17 \pm 0.04$ 、 $0.94 \pm 0.16$ ,在整个考察的  $\text{NaNO}_3$  初始浓度范围内,Ba(II) 的分配比基本保持不变,直线斜率为  $-0.09 \pm 0.07$ ,可能的原因是,该萃取体系对 Ba(II) 基本不萃取,盐析作用不明显。

**2.2.5 被萃取金属离子浓度的影响** 研究了有机相体系 0.1 mol/L TODGA-1.0 mol/L DHOA/正十二烷对 Ca(II)、Sr(II)、Ba(II) 的萃取行为,水相硝酸初始浓度为 3.0 mol/L,被萃取金属离子浓度变化范围为  $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-3}$  mol/L,其萃取结果示于图 7。图 7 结果表明,当萃取体系为 0.1 mol/L TODGA-1.0 mol/L DHOA/正十二烷、水相硝酸初

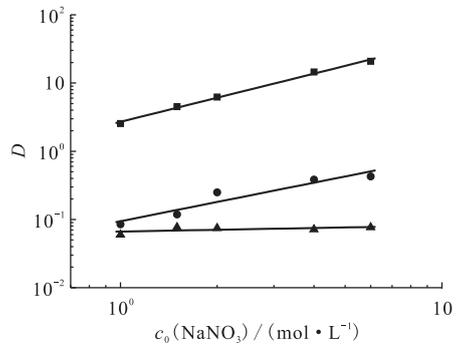


图 6  $\text{NaNO}_3$  初始浓度对萃取分配比  $D$  的影响

Fig. 6 Effect of initial concentration of  $\text{NaNO}_3$  in aqueous solution on  $D$

水相(Aqueous phase): 1.0 mol/L  $\text{HNO}_3$  ( $c_0(\text{M(II)}) = 5 \times 10^{-3}$  mol/L),

1, 1.5, 2, 4, 6 mol/L  $\text{NaNO}_3$ ;

有机相(Organic phase): 0.1 mol/L

TODGA-1.0 mol/L DHOA/正十二烷(n-dodecane)

- — Ca(II), 斜率(Slope)  $1.17 \pm 0.04$ ;
- — Sr(II), 斜率(Slope)  $0.94 \pm 0.16$ ;
- ▲ — Ba(II), 斜率(Slope)  $-0.09 \pm 0.07$

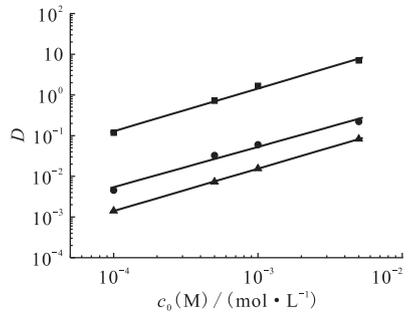


图 7 被萃取金属离子浓度对萃取分配比  $D$  的影响

Fig. 7 Effect of concentration of extracted metal ions in aqueous solution on  $D$

水相(Aqueous phase): 3.0 mol/L  $\text{HNO}_3$ ,  
 $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-3}$  mol/L  $\text{M(II)}$ ;

有机相(Organic phase): 0.1 mol/L

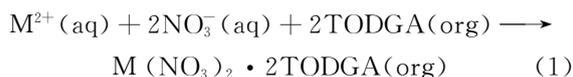
TODGA-1.0 mol/L DHOA/正十二烷(n-dodecane)

- — Ca(II), 斜率(Slope)  $1.05 \pm 0.05$ ;
- — Sr(II), 斜率(Slope)  $0.99 \pm 0.08$ ;
- ▲ — Ba(II), 斜率(Slope)  $1.05 \pm 0.05$

始浓度为 3.0 mol/L 时,在考察的 Ca(II)、Sr(II)、Ba(II) 浓度范围内,0.1 mol/L TODGA-1.0 mol/L DHOA/正十二烷萃取 Ca(II)、Sr(II)、Ba(II) 的分配比随着金属离子浓度的增加而增加, $\lg D$  与  $\lg c_{\text{aq}}(\text{M(II)})$  呈线性关系,其直线斜率分别为  $1.05 \pm 0.05$ 、 $0.99 \pm 0.08$ 、 $1.05 \pm 0.05$ ,对于 TODGA 萃取 Ca(II)、Sr(II)、Ba(II) 而言,形成

的络合物组成中仅有一个金属离子参与配位, 形成单核配位化合物。

**2.2.6 温度的影响** 对于 TODGA 萃取二价碱土金属离子, 其萃取平衡方程式可以表示如下:



其平衡常数  $K_{\text{ex}}$  可以表示如下:

$$K_{\text{ex}} = \frac{\alpha_{\text{org}}(\text{M}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TODGA}) \cdot \gamma(\text{M}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TODGA})}{(\alpha_{\text{aq}}(\text{M}^{2+})\alpha^2(\text{NO}_3^-)\alpha_{\text{org, free}}^2(\text{TODGA}) \cdot \gamma(\text{M}^{2+})\gamma^2(\text{NO}_3^-)\gamma^2(\text{TODGA}))} \quad (2)$$

其中  $\alpha$  表示活度,  $\gamma$  表示活度系数,  $\alpha_{\text{org, free}}(\text{TODGA})$  假设为自由酰胺类醚的活度。在本实验中, 碱土金属离子浓度较低, 因此假定有机相和水相中金属离子的活度系数固定不变, 因此平衡常数可以表示为表观平衡常数  $K'_{\text{ex}}$ :

$$K'_{\text{ex}} = \frac{c_{\text{org}}(\text{M}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TODGA})}{c_{\text{aq}}(\text{M}^{2+})c_{\text{aq}}^2(\text{NO}_3^-)c_{\text{org, free}}^2(\text{TODGA})} \quad (3)$$

则分配比为:

$$D = \frac{c_{\text{org}}(\text{M}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TODGA})}{c_{\text{aq}}(\text{M}_t^{2+})} \quad (4)$$

其中  $c_{\text{aq}}(\text{M}_t^{2+})$  表示在萃取平衡后水相中剩余金属离子总浓度。金属离子在水相可能存在的形式为  $\text{M}^{2+}$ 、 $\text{M}(\text{NO}_3)^+$  和  $\text{M}(\text{NO}_3)_2$ , 因此水相金属离子浓度可以表示为:

$$\begin{aligned} c_{\text{aq}}(\text{M}_t^{2+}) &= c(\text{M}^{2+}) + c(\text{M}(\text{NO}_3)^+) + c(\text{M}(\text{NO}_3)_2) \\ &= c(\text{M}^{2+})(1 + \beta_1^{\text{M}}c(\text{NO}_3^-) + \beta_2^{\text{M}}c^2(\text{NO}_3^-)) \end{aligned} \quad (5)$$

因此方程(3)可以表示为:

$$K'_{\text{ex}} = \frac{D(1 + \beta_1^{\text{M}}c(\text{NO}_3^-) + \beta_2^{\text{M}}c^2(\text{NO}_3^-))}{c_{\text{aq}}^2(\text{NO}_3^-)c_{\text{org, free}}^2(\text{TODGA})} \quad (6)$$

假定在选定的温度范围内  $(1 + \beta_1^{\text{M}}c(\text{NO}_3^-) + \beta_2^{\text{M}}c^2(\text{NO}_3^-))$  没有较大的变化, 因此根据 Van't

Hoff 方程, 可以根据下式计算焓变( $\Delta H$ )、吉布斯自由能( $\Delta G$ )和熵变( $\Delta S$ ):

$$\frac{\Delta \lg K}{\Delta T^{-1}} = \frac{\Delta H}{2.303R} \quad (7)$$

$$\Delta H = -R \times 2.303 \times \text{slope} \quad (8)$$

$$\Delta G = -RT \times 2.303 \times \lg K'_{\text{ex}} \quad (9)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (10)$$

研究的温度范围为  $10 \sim 60 \text{ }^\circ\text{C}$ 。温度与  $\lg K'_{\text{ex}}$  的关系示于图 8。通过温度与  $\lg K'_{\text{ex}}$  关系的直线斜率及方程(8)、(9)、(10)可以求出萃取平衡的焓变( $\Delta H$ )、吉布斯自由能( $\Delta G$ )和熵变( $\Delta S$ ), 其结果列于表 1。由表 1 中数据可知, 吉布斯自由能( $-\Delta G$ )变化的顺序为:  $\text{Ca}(\text{II}) > \text{Sr}(\text{II}) > \text{Ba}(\text{II})$ ,  $\Delta G$  越负, 表明萃取反应越容易进行, 即萃取分配比就越大, 同样  $\Delta H$  越负, 表明金属离子与 TODGA 形成的配位键越强。

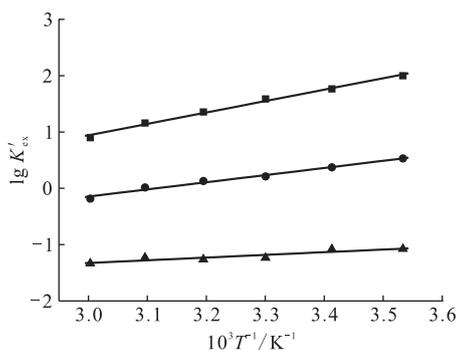


图 8  $\lg K'_{\text{ex}}$  与温度变化的关系

Fig. 8 Relationship between  $\lg K'_{\text{ex}}$  and  $1/T$   
水相(Aqueous phase):  $3.0 \text{ mol/L HNO}_3, 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L M}(\text{II})$ ;  
有机相(Organic phase):  $0.1 \text{ mol/L TODGA / 正十二烷(n-dodecane)}$ ,  $10 \sim 60 \text{ }^\circ\text{C}$   
■——Ca(II), 斜率(Slope)  $2.03 \pm 0.08$ ;  
●——Sr(II), 斜率(Slope)  $1.27 \pm 0.08$ ;  
▲——Ba(II), 斜率(Slope)  $0.48 \pm 0.10$

表 1  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  下萃取碱土金属离子热力学参数

Table 1 Thermodynamic parameters for the extraction of metal ions at  $20 \text{ }^\circ\text{C}$

离子(Ions)	$\lg K'_{\text{ex}}$	$\Delta G/$ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$\Delta H/$ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$\Delta S/$ ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )
Ca(II)	$1.76 \pm 0.01$	$-9.88 \pm 0.06$	$-38.85 \pm 1.57$	$-98.82 \pm 5.15$
Sr(II)	$0.37 \pm 0.01$	$-2.08 \pm 0.06$	$-24.30 \pm 1.45$	$-75.80 \pm 4.74$
Ba(II)	$-1.08 \pm 0.04$	$6.06 \pm 0.22$	$-9.14 \pm 2.01$	$-51.85 \pm 6.11$

注(Note): 水相(Aqueous phase):  $3.0 \text{ mol/L HNO}_3, 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L M}(\text{II})$ ; 有机相(Organic phase):  $0.1 \text{ mol/L TODGA / 正十二烷(n-dodecane)}$

### 3 结 论

(1) DHOA/正十二烷对 Ca(II)、Sr(II) 的萃取分配比约为 1, 对 Ba(II) 的分配比约为 3, 而且 DHOA 初始浓度变化对萃取分配比影响不大; 在 TODGA/正十二烷萃取体系中, 随着 TODGA 初始浓度的增加, Ca(II)、Sr(II)、Ba(II) 的分配比增加;

(2) 在混合萃取体系中, DHOA 会抑制 TODGA 对碱土金属的萃取, 随着 DHOA 初始浓度的增加, TODGA 萃取 Ca(II)、Sr(II)、Ba(II) 的分配比降低; 硝酸初始浓度在整个萃取中对分配比的影响比较大, 硝酸初始浓度为 3.0 mol/L 时, Ca(II)、Sr(II)、Ba(II) 的分配比达到最大值;

(3) 温度实验结果表明: TODGA 萃取 Ca(II)、Sr(II)、Ba(II) 本质上都是放热反应; 萃取过程中焓变起主导作用; 吉布斯自由能(- $\Delta G$ )变化的顺序说明 Ca(II) 最容易被萃取, Sr(II) 其次, Ba(II) 的萃取效果最差。

在 TODGA 中加入 DHOA 可以降低 TODGA 对 Ca(II)、Sr(II)、Ba(II) 的萃取分配比, 因此 TODGA 和 DHOA 的组合可以有效的阻止 TODGA 从 HLLW 中对 Sr(II) 的萃取, 当 DHOA 初始浓度大于 1.0 mol/L 时, Sr(II) 的分配比远小于 1。在应用 TODGA 从高放废液中分离锶系和镧系元素时, 可以首先采用 0.1 mol/L TODGA-1.0 mol/L DHOA/正十二烷将锶系和镧系从高放废液中进行分离, Sr(II) 保留在萃余水相中, 然后再采用 0.1 mol/L TODGA/正十二烷从萃余水相中回收 Sr(II)。

#### 参考文献:

- [1] 董利斌. 杯冠化合物的制备及其对酸性废液中<sup>137</sup>Cs 的萃取性能研究[D]. 北京: 清华大学, 2000.
- [2] Wood D J, Tranter T J. Effect of the Interference of Alkaline Earth Metal Ions on the Extraction of <sup>90</sup>Sr From Acidic Nuclear Waste Solutions by 18-Crown-6 Derivatives[J]. Solvent Extr Ion Exch, 1995, 13(5): 829-844.
- [3] Wood D J, Law J D. Evaluation of the SREX Solvent Extraction Process for the Removal <sup>90</sup>Sr and Hazardous Metals From Acidic Nuclear Waste Solutions Containing High Concentrations of Interfering Alkali Metal Ions[J]. Sep Sci Technol, 1997, 32(1-4): 241-253.
- [4] Romanovsky V N, Smirnov I G, Babain V A. The Universal Solvent Extraction Process I. Development of the UNEX Process Solvent for the Separation of Cesium, Strontium, and the Actinides From Acidic Radioactive Waste[J]. Solvent Extr Ion Exch, 2001, 19(1): 1-21.
- [5] Law J D, Herbst R S. The Universal Solvent Extraction Process II. Flowsheet Development and Demonstration of the UNEX Process for the Separation of Ceium, Strontium, and the Actinides From Acidic Radioactive Waste [J]. Solvent Extr Ion Exch, 2001, 19(1): 23-36.
- [6] 刘秀琴, 梁俊福, 郭一飞, 等. TIBOGA 萃取液闪法测定高放废液中的<sup>89,90</sup>Sr[J]. 原子能科学技术, 2000, 34(增刊): 134-138.
- [7] 叶国安, 何建玉, 姜永青. 酰胺类对 Am(III) 和 Eu(III) 的萃取行为研究: I. 萃取机理研究[J]. 核化学与放射化学, 2000, 22(2): 65-70.
- [8] Sasaki Y, Zhu Zhi-xuan, Sugo Y, et al. Novel Compounds, Diglycolamides(DGA), for Extraction of Various Metal Ions From Nitric Acid to n-Dodecane[C] // Proceedings of GLOBAL 2005. Tsukuba, Japan, Oct. 9-13, 2005 paper No. 344.
- [9] Tachimori S, Sasaki Y, Suzuki S. Modification of TODGA-n-Dodecane Solvent With a Monoamide for High Loading of Lanthanides(III) and Actinides(III) [J]. Solvent Extr Ion Exch, 2002, 20(6): 687-699.
- [10] Ansari S A, Pathak P N, Husain M, et al. Extraction of Actinides Using N, N, N', N'-Tetraoctyl Diglycolamide(TODGA): A Thermodynamic Study[J]. Radiochim Acta, 2006, 94: 307-312.
- [11] Suzuki H, Sasaki Y, Sugo Y, et al. Extraction and Separation of Am(III) and Sr(II) by N, N, N', N'-Tetraoctyl-3-Oxapentanediamide(TODGA)[J]. Radiochim Acta, 2004, 92: 463-566.
- [12] Morita Y, Sasaki Y, Tachimori S. Actinide Separation by TODGA Extraction [C] // JAERI-Conf, 2002-004: 255-260.
- [13] Sasaki Y, Sugo Y, Suzuki S, et al. The Novel Extactants, Diglycolamides, for the Extraction of Lanthanides and Actinides in HNO<sub>3</sub>-n-Dodecane System[J]. Solvent Extr Ion Exch, 2001, 19(1): 91-103.
- [14] Mowafy E A, Aly H F. Extraction of Actinides and Selected Fission Products From Nitric Acid Medium Using Long Chain Monoamides[J]. Solvent Extr Ion Exch, 2001, 19(4): 629-641.