

# 含 TBP-HNO<sub>3</sub> 超临界 CO<sub>2</sub> 流体 静态络合萃取 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>

于 震<sup>1,2</sup>, 张生栋<sup>1</sup>, 张志忠<sup>2</sup>, 丁有钱<sup>1</sup>, 张晓卫<sup>2</sup>,  
彭一澎<sup>2</sup>, 刘庆凯<sup>2</sup>, 杨 磊<sup>1</sup>, 梁晓虎<sup>1</sup>

1. 中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413; 2. 核工业理化工程研究院 激光技术研究所, 天津 300180

**摘要:**建立了一种快速降低萃取系统压力的静态络合萃取实验装置。在此装置上研究了含 TBP-HNO<sub>3</sub> 超临界 CO<sub>2</sub> 静态络合 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 的快速气化测量方法, 探索了含 TBP-HNO<sub>3</sub> 超临界 CO<sub>2</sub> 静态络合萃取 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 的行为规律。

**关键词:**超临界 CO<sub>2</sub> 静态络合萃取; TBP-HNO<sub>3</sub>; U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>; 快速气化; 行为

中图分类号: TL24 文献标志码: A 文章编号: 0253-9950(2013)06-0328-06

doi: 10.7538/hhx.2013.35.06.0328

## Static Complexing Extraction Behavior of U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> in Supercritical CO<sub>2</sub> With TBP-HNO<sub>3</sub>

YU Zhen<sup>1,2</sup>, ZHANG Sheng-dong<sup>1</sup>, ZHANG Zhi-zhong<sup>2</sup>, DING You-qian<sup>1</sup>, ZHANG Xiao-wei<sup>2</sup>,  
PENG Yi-peng<sup>2</sup>, LIU Qing-kai<sup>2</sup>, YANG Lei<sup>1</sup>, LIANG Xiao-hu<sup>1</sup>

1. Department of Radiochemistry, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China;

2. Department of Laser Technology, Research Institution  
of Physical and Chemical Engineering Nuclear Industry, Tianjin 300180, China

**Abstract:** In this article, a complexing extraction experiment apparatus which can quickly reduce the pressure of the extraction device was developed. The fast-gasification determination method of static complexing extraction of U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> in supercritical carbon dioxide (SC-CO<sub>2</sub>) containing TBP-HNO<sub>3</sub> complex was investigated. The static complexing extraction behaviors of U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> in SC-CO<sub>2</sub> containing TBP-HNO<sub>3</sub> complex were researched.

**Key words:** supercritical carbon dioxide static complexing extraction; TBP-HNO<sub>3</sub>; U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>; fast gasification; behavior

超临界流体络合萃取技术具有二次废物少, 流程简单等优点。20 世纪 90 年代起, 美、日、英、俄、法国应用超临界流体络合萃取技术对镧系和锕系元素进行了研究<sup>[1-3]</sup>, 提出了一些利用超临界流体络合萃取放射性污染物的去污流程和乏燃

料后处理概念流程<sup>[4-8]</sup>, 取得了较大的进展。

一般情况下, 超临界 CO<sub>2</sub> (SC-CO<sub>2</sub>) 静态络合萃取反应进行得完全, 相关数据可用于超临界 CO<sub>2</sub> 络合萃取的反应平衡计算。因此, 各种物质的超临界 CO<sub>2</sub> 静态络合萃取行为具有特别重要

的实用价值。超临界 CO<sub>2</sub> 静态络合萃取过程<sup>[1,2,4,9-12]</sup>通常在含络合剂的 SC-CO<sub>2</sub> 静态络合萃取一定时间后,为了确保萃出物都被携带出来还需要用 SC-CO<sub>2</sub> 动态萃取一定时间,这一过程中静态萃取的平衡被打破,因此很难获得静态络合萃取的准确数据。

本工作拟建立反应系统从超临界态的高压快速降到常压的实验装置,在此装置上研究含 TBP-HNO<sub>3</sub> 络合剂的 SC-CO<sub>2</sub> 静态络合 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 的快速气化-测量络合萃取物法和快速气化-测量氮氧化物法,以探索含 TBP-HNO<sub>3</sub> 络合剂的 SC-CO<sub>2</sub> 静态络合萃取 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 的行为规律。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

CO<sub>2</sub>,北京化学试剂有限公司生产,纯度大于 99%;U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>,核工业(北京)化工冶金研究院,纯度大于 99%;TBP,天津市福晨化学试剂厂,分析纯,纯度不小于 98.5%;铀同位素稀释剂,四川红华实业有限公司生产;其它试剂均为分析纯;不锈钢丝网,安平县魏氏金属丝网有限公司,材质 316L,孔径 10 μm。

CP225D型分析天平,德国 Sartorius 公司,

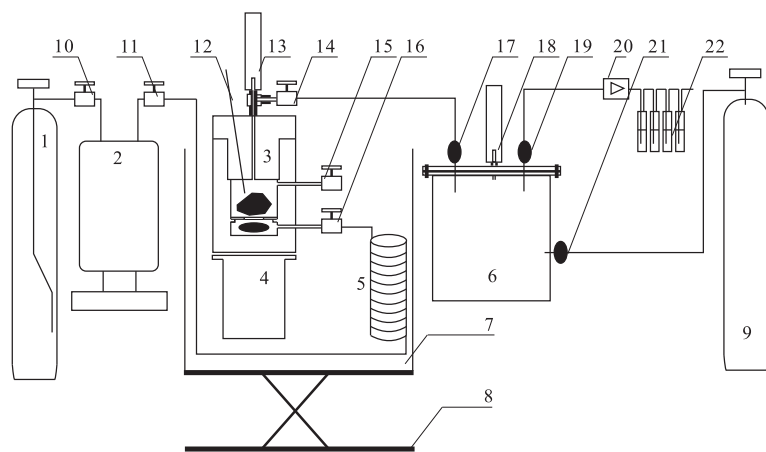
称重范围 80 g/220 g,精度 0.01 mg(80 g)、0.1 mg(220 g);DRC-e 型电感耦合等离子体质谱仪,美国 PE 公司;UV-1000/1100 紫外可见分光光度计,北京莱伯泰科有限公司;多孔玻板吸收管,北京玻璃仪器厂。

### 1.2 实验装置

结合 Meguro 等<sup>[12]</sup>建立的超临界 CO<sub>2</sub> 萃取 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 的平衡态研究装置,设计了超临界 CO<sub>2</sub> 静态络合萃取 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>、UO<sub>2</sub>、金属铀的实验装置(图 1)。萃取反应釜同一较大体积的常压密封容器连接。大体积的常压密封容器能够实现萃取反应釜的快速排空和氮氧化物(NO<sub>x</sub>)存取的功能。操作过程是待萃取反应釜(3)达到平衡后,打开排压阀(14)将系统由超临界状态(压力大于 7 MPa)迅速转变为常压状态(小于 0.6 MPa),此时 NO<sub>x</sub> 存储在萃取反应釜(3)和 NO<sub>x</sub> 取样容器(6)及其之间的连接管道中。关闭 NO<sub>x</sub> 取样器进口阀(17),打开萃取釜的上盖,取出萃取反应釜(3)中的样品。同时进行取样器中 NO<sub>x</sub> 取样分析,实现快速排空和取样功能。

### 1.3 实验过程

**1.3.1 样品的包裹** 将不锈钢丝网剪成约 5 cm 的块状,称重。将 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 粉末称重并转移到不锈钢丝



1—CO<sub>2</sub> 钢瓶(CO<sub>2</sub> cylinder), 2—高压泵(Syringe pump), 3—萃取反应釜(Extraction vessel), 4—磁力搅拌器(Magnetic stirrer), 5—预热线圈(Pre-warming coil), 6—NO<sub>x</sub> 取样容器(NO<sub>x</sub> sampling vessel), 7—水浴(Water thermostat), 8—半自动升降平台(Semi-automatic lifting table), 9—Ar 气瓶(Ar cylinder), 10—高压泵进气口阀(Pump in-valve), 11—高压泵出气口阀(Pump out-valve), 12—温度传感器(Thermometer), 13—压力传感器(Pressure gauge), 14—排压阀(Decompression valve), 15—反应釜出口阀(Out-valve), 16—反应釜进口阀(In-valve), 17—NO<sub>x</sub> 取样器进口阀(Sampling vessel in-valve), 18—NO<sub>x</sub> 取样器压力传感器(Sampling vessel pressure gauge), 19—NO<sub>x</sub> 流量调节阀(NO<sub>x</sub> volumes valve), 20—NO<sub>x</sub> 气体流量计(NO<sub>x</sub> flow meter), 21—Ar 气瓶截止阀(Ar restrictor), 22—NO<sub>x</sub> 吸收瓶(NO<sub>x</sub> absorb tube)

图 1 超临界 CO<sub>2</sub> 络合萃取实验装置示意图

Fig. 1 Scheme of apparatus for supercritical CO<sub>2</sub> static complexing extraction experiment

网,包裹不锈钢丝,形成  $U_3O_8$  样品包。

**1.3.2 TBP-HNO<sub>3</sub> 络合剂的制备** 浓硝酸与 TBP 按等体积比混合,剧烈搅拌 30 min 后静置分层,吸取上层有机相到棕色瓶中备用。该有机相即为 TBP-HNO<sub>3</sub> 络合剂。

**1.3.3 超临界 CO<sub>2</sub> 静态络合萃取实验** 向萃取反应釜(3)内放入磁子。注入 1 mL 的 TBP-HNO<sub>3</sub> 络合萃取剂。放置隔板,隔板上放入已称重的样品包。拧紧萃取反应釜(3)上盖。依次打开阀门(11 和 16)。启动高压泵(2)注入液体 CO<sub>2</sub>,注入时需要注意升压速度不能太快,否则将导致温度升温过快。待温度和压力达到预定值后关闭反应釜进口阀门(16),启动磁力搅拌器(4),并开始计时。

**1.3.4 取样及数据处理** 反应进行一定时间后,打开排压阀(14),并在 5 min 内迅速将萃取反应釜内压力降为 0.6 MPa 以下。关闭 NO<sub>x</sub> 取样器进口阀(17)。打开萃取反应釜上盖,取出固态铀样品,用同位素稀释法测量剩余铀量。由加入的铀量( $m_1$ )减去剩余铀量( $m_2$ )得出络合铀量( $m(U)$ ):

$$m(U) = m_1 - m_2 \quad (1)$$

打开 Ar 气瓶阀门、Ar 气瓶截止阀(21),用 Ar 气将 NO<sub>x</sub> 取样容器(6)压力加到 0.6 MPa。关闭 Ar 气瓶截止阀(21)。打开 NO<sub>x</sub> 流量调节阀(19)并调节流速到 0.4 L/min,使 NO<sub>x</sub> 通过含有吸收剂的多孔玻板吸收管进行取样,第一次取样结束后关闭 NO<sub>x</sub> 流量调节阀(19),记录取样容器上的压力( $p_1$ );更换含有吸收剂的多孔玻板吸收管,进行第二次取样,取样结束时记录取样容器上的压力( $p_2$ )。测量两次多孔玻板吸收管中 NO<sub>x</sub> 的量( $C_1$ 、 $C_2$ )。通过公式(2)、(3)、(4)得到 NO<sub>2</sub>、NO 的值, $M$  为 NO<sub>2</sub>(NO)的相对分子质量。

$$a = \frac{V_{\text{萃取釜}} + V_{\text{NO}_x \text{及连接管道}}}{V_{\text{NO}_x \text{及连接管道}}} \times \frac{0.6}{0.6 - p_1} \times C_1 \quad (2)$$

$$b = \frac{V_{\text{萃取釜}} + V_{\text{NO}_x \text{及连接管道}}}{V_{\text{NO}_x \text{及连接管道}}} \times \frac{0.6}{p_1 - p_2} \times C_2 \quad (3)$$

$$C(\text{NO}_2(\text{NO})) = \frac{a+b}{2} \times M \quad (4)$$

## 1.4 分析方法

**1.4.1 剩余铀量测量** 用水冲洗样品包,直至冲洗的水呈现无色为止。将样品用体积比 1:1 的硝酸在沸腾条件下蒸煮 1 h,冷却。然后过滤,直至过滤液呈现无色为止。使用同位素稀释质谱法测量过滤液中铀的含量,得到剩余铀量。

**1.4.2 NO<sub>x</sub> 的测量** 盐酸奈乙二胺分光光度法<sup>[13]</sup>测定多孔玻板吸收管中 NO<sub>2</sub>、NO 的浓度,进而得到吸收管中的量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 快速气化-络合铀量测量法与快速气化-NO<sub>x</sub> 测量法比较

使用 1 mL TBP-HNO<sub>3</sub> 络合剂,在(47.4 ± 0.5) °C、(24 ± 1) MPa 条件下分别对准确称重的 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 样品进行 3 h 静态络合萃取,加入样品的铀质量超过 1 mL TBP-HNO<sub>3</sub> 同其完全反应的量。快速气化后,分别测量络合的铀量和 NO<sub>x</sub> 生成量,结果列于表 1,其中的  $n(\text{NO}_2) : n(\text{U})$  为测得的 NO<sub>2</sub> 与 U 的摩尔比。可见相同实验条件下 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 的络合铀量测量值的相对标准偏差( $s_r$ )为 3%,因此,快速气化-络合量测量法可用于静态络合萃取的表征。用快速气化-NO<sub>x</sub> 测量法得到的结果的相对标准偏差大,NO<sub>2</sub> 的  $s_r$  为 37%,NO 的  $s_r$  为 44%,因此,快速气化-NO<sub>x</sub> 测量法很难表征络合萃取反应的程度。

为了探寻 NO<sub>x</sub> 测量值的不平行原因,使用标准 NO<sub>x</sub> 试剂对盐酸奈乙二胺分光光度法进行校准,结果表明在 0.1~0.5 mg/L 的条件下,线性相关系数  $r=0.99$ 。说明测量 NO<sub>x</sub> 过程误差较小。NO<sub>x</sub> 取样容器(6)气体两次取样的测量值  $a$ 、 $b$  相差小于 10%,说明测量过程的重复性较好。使用 1 mL TBP-HNO<sub>3</sub> 络合剂,在(60.0 ± 0.5) °C、(24 ± 1) MPa 条件下进行 3 h 静态络合萃取的空

表 1 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 的静态络合萃取分析

Table 1 Quantitative analysis of the extraction of U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> by SFE

No.	$m(\text{U}_3\text{O}_8)/\text{g}$	$m(\text{U})/\text{g}$	$m(\text{NO}_2)/\text{mg}$	$10^5 m(\text{NO})/\text{g}$	$n(\text{NO}_2)/n(\text{U})$
1	0.632 8	0.369	2.7	11	$7 \times 10^{-7}$
2	0.483 0	0.391	5.4	5	$13 \times 10^{-7}$
3	0.547 6	0.384	5.9	6	$14 \times 10^{-7}$
		(3%) <sup>1)</sup>	(37%) <sup>1)</sup>	(44%) <sup>1)</sup>	

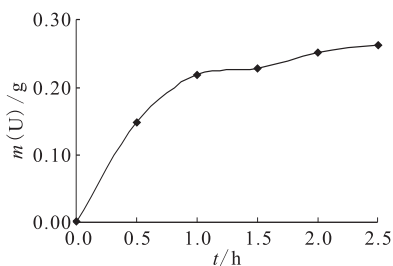
注(Notes): 1)  $s_r$

白实验,测得 NO<sub>2</sub> 的空白测量值为  $1.56 \times 10^{-5}$  g,与络合萃取 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 时的值相差较大,NO 的空白测量值为  $5.74 \times 10^{-5}$  g,与络合萃取 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 时的值相差较小。说明络合萃取过程的确产生了 NO<sub>2</sub>。

文献[14]论述表明 NO<sub>x</sub> 热力学上不稳定,快速降压时 CO<sub>2</sub> 的快速膨胀导致出口温度急剧下降。CO<sub>2</sub> 中含有的水、TBP-HNO<sub>3</sub> 中含有的水、反应本身生成的水、以及接头和管道存留的水形成冰或水滴。形成的冰或水滴同 NO<sub>x</sub> 形成 HNO<sub>3</sub> 或 HNO<sub>2</sub>,从而影响测量的结果。因此,需要在 CO<sub>2</sub> 快速气化膨胀的出口加装热源,同时还要严格控制水才有可能用快速气化-NO<sub>x</sub> 测量法得到 SC-CO<sub>2</sub> 络合萃取生成的 NO<sub>x</sub> 值。

## 2.2 反应时间对 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 络合萃取的影响

使用 1 mL TBP-HNO<sub>3</sub> 络合剂,在  $(8.5 \pm 1)$  MPa、 $(34 \pm 0.5)$  °C 条件下对准确称重的 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 样品进行不同时间的静态络合萃取。实验结果示于图 2。图 2 表明在相同温度和压力下及 TBP-HNO<sub>3</sub> 用量相同的情况下,随着静态萃取时间延长,络合萃取量增大。U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 在  $(8.5 \pm 1)$  MPa、 $(34 \pm 0.5)$  °C 条件下萃取时间达到 1 h 后,U 增幅变得缓慢。络合萃取在开始时快速反应,后来反应变得缓慢。形成两个阶段有两个可能原因。一是随着反应的进行,络合到超临界流体中的产物浓度快速达到饱和,抑制了反应的进一步进行。二是反应开始时 TBP-HNO<sub>3</sub> 络合剂浓度较高,有未同铀酰离子饱和的 TBP,反应得到的产物之一水也被结合到超临界流体中,反应速度快。随着反应的进一步进行,未同铀酰离子饱和的 TBP 越来越少,水不再被萃取到超临界流体中,只能留在固态铀的表面,形成水膜。此时的超临界流体中的 TBP-HNO<sub>3</sub> 先同水进行萃取平衡的传质,进入到水中的 HNO<sub>3</sub> 再同 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 反应,反应产物铀酰



$V(\text{TBP-HNO}_3) = 1 \text{ mL}, \theta = (34 \pm 0.5) \text{ }^\circ\text{C}, p = (8.5 \pm 1) \text{ MPa}$

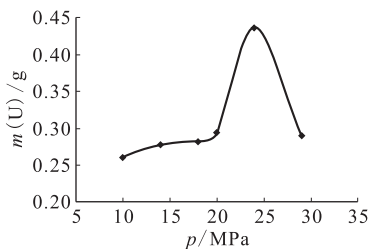
图 2 时间对 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 萃取的影响

Fig. 2 Effect of time on U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> extraction

离子首先进入到水中,然后再从水中传质到超临界流体中。这一阶段反应的参与物需要经过氧化铀固体表面水膜进行传质,反应速度减缓。

## 2.3 压力对 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 和 UO<sub>2</sub> 络合萃取的影响

用 1 mL TBP-HNO<sub>3</sub> 络合剂,在  $(47.5 \pm 0.5)$  °C 和不同压力( $p$ )条件下分别对准确称重的 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 样品进行 3 h 静态络合萃取,加入样品的铀质量超过 1 mL TBP-HNO<sub>3</sub> 同其完全反应的量。实验结果示于图 3。由图 3 可见,随着萃取压力的增加,U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 被络合铀量最初呈现不断增加的趋势,当压力达到 25 MPa 附近时,出现极大值。压力进一步增加,U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 被络合铀量急速下降。



$V(\text{TBP-HNO}_3) = 1 \text{ mL}, \theta = (47.5 \pm 0.5) \text{ }^\circ\text{C}, t = 3 \text{ h}$

图 3 不同压力对一定量 TBP-HNO<sub>3</sub> 络合剂络合 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 的影响

Fig. 3 Effect of different pressures on U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> with quantitative TBP-HNO<sub>3</sub>

对于化学反应  $dD + eE + \dots \rightarrow fF + gG + \dots$  (也写作  $0 = \sum_B \nu_B B$ ,  $\nu_B$  代表反应方程中反应物的计量系数,正系数指生成物的系数  $f, g, \dots$ ,负系数指反应物的系数  $-d, -e, \dots$ )。当  $\sum_B \nu_B \mu_B < 0$  ( $\mu_B$  为物质化学势),反应向右自发进行。当体系到达了平衡状态时:

$$\sum_B \nu_B \mu_B = 0 \quad (5)$$

一定温度和压力条件下的化学势表示为:

$$\mu_B(T, p, f_B) = \mu_B^*(T, p) + RT \ln f_B \quad (6)$$

当体系达平衡,将上式代入式(5)得到:

$$\sum_B \nu_B \mu_B^*(T, p) = -RT \ln \prod_B f_{B,e}^{\nu_B} \quad (7)$$

式中:  $\prod_B f_{B,e}^{\nu_B}$  称为平衡常数;  $f_B$  为参与物的活度;  $\mu_B^*(T, p)$  为温度和压力的函数;化学势随压力变化为  $\left(\frac{\partial \mu_B}{\partial p}\right)_{T, n_C \neq n_B} = V_{B,m}$  (下标  $n_C \neq n_B$  代表系统中除物质 B 以外其它物质的量),  $V_{B,m}$  为偏摩

尔体积; 化学势随温度变化为  $\left(\frac{\partial \mu_B}{\partial T}\right)_{p, n_C \neq n_B} = -S_{B,m}$ ,  $S_{B,m}$  为偏摩尔熵。

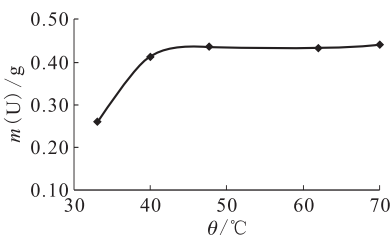
一定温度下, 压力改变时,

$$\sum_B \nu_B (\mu_B^\ominus(T, p^\ominus) + \int_{p^\ominus}^p V_{B,m} dp) = -RT \ln \prod_B f_{B,e}^{\nu_B} \quad (8)$$

本研究中络合铀量包含萃取到 SC-CO<sub>2</sub> 中的铀和已溶解形成硝酸铀酰的铀, 与以往测得的萃取到 SC-CO<sub>2</sub> 中的铀有区别。3 h 的静态络合萃取达到了准平衡态。一次性向 52 mL 反应釜中加入 1 mL TBP-HNO<sub>3</sub> 络合剂, 物质的浓度 ( $c_B = n_B/V$ ) 一定。随着压力的升高, 一定量的络合剂和络合物在 SC-CO<sub>2</sub> 中的摩尔分数 ( $x_B = n_B / \sum_B n_B$ ) 降低, 其影响到式(8)右边的平衡常数。压力改变影响溶解于 SC-CO<sub>2</sub> 中物质的  $V_{B,m}$ , 通常  $V_{B,m}$  在 SC-CO<sub>2</sub> 中的值一般变化较大, 且可能为负值。压力对液态物质和固态物质的  $V_{B,m}$  影响较小。由于压力对 SC-CO<sub>2</sub> 中溶解物质、液态物质和固态物质的  $V_{B,m}$  影响不同, 出现图 3 的结果也就可以理解。氮的气相偏摩尔体积随压力增大而减小, 而溶于液相的氮的偏摩尔体积基本与压力无关, 按 Krichevsky-Kasarnovsky 方程计算, 氮在水中的溶解度随压力变化会出现一个最大值, 计算值与实验结果一致<sup>[15]</sup>。本研究出现峰值与超临界相中物质偏摩尔体积与计量系数的积随压力变化较大有关, 深入的研究还需进一步开展。

## 2.4 温度对 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 络合萃取的影响

使用 1 mL TBP-HNO<sub>3</sub> 络合剂, 在  $(24 \pm 1)$  MPa 和不同温度( $\theta$ )条件下分别对准确称重的 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 样品(样品量远超过 1 mL TBP-HNO<sub>3</sub> 同其完全反应的量)进行 3 h 静态络合萃取, 实验结果示于图 4。



$V(\text{TBP-HNO}_3) = 1 \text{ mL}, p = (24 \pm 1) \text{ MPa}, t = 3 \text{ h}$

图 4 不同温度对 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 萃取的影响

Fig. 4 Effect of different temperatures on U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> with quantitative TBP-HNO<sub>3</sub>

图 4 表明, 随着萃取温度的增加, U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 络合萃取量增加, 当超临界络合萃取 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 温度达到 50 °C, U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 络合铀量变化趋于缓和, 不再增加。

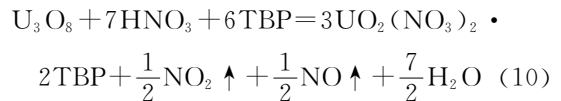
一定压力下, 温度改变时

$$\sum_B \nu_B (\mu_B(273.15 \text{ K}, p^\ominus) + \int_{p^\ominus}^p V_{B,m} dp - \int_{273.15 \text{ K}}^T S_{B,m} dT) = -RT \ln \prod_B f_{B,e}^{\nu_B} \quad (9)$$

随着温度的升高, 一定量的络合剂和络合物在 SC-CO<sub>2</sub> 中的摩尔分数 ( $x_B = n_B / \sum_B n_B$ ) 增大, 其影响到式(9)右边的平衡常数。式(9)左边的前两项不变, 图 4 表明在 35 ~ 70 °C 范围内,  $S_{B,m}$  随温度变化比  $V_{B,m}$  随压力变化小, 在 50 °C 以后式(9)左右两边改变的结果是络合铀的摩尔数不再增加。

## 2.5 化学计量

模仿 Sawada 等<sup>[16]</sup>作法, 将 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 同大气中硝酸的反应方程式改造为在 SC-CO<sub>2</sub> 气氛下同 TBP-HNO<sub>3</sub> 的反应方程式, 得式(10):



实验中静态络合萃取 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 的铀量最高为 440 mg (47.5 °C, 70 MPa, 3 h 静态络合萃取)。Shimada 等<sup>[8]</sup>和 Sawada 等<sup>[16]</sup>测得 TBP-HNO<sub>3</sub> (体积比 1 : 1) 制备的络合剂中硝酸浓度为 4.8 mol/L, 可用  $(\text{HNO}_3)_{1.8} \text{TBP}(\text{H}_2\text{O})_{0.6}$  表示。按硝酸浓度 4.8 mol/L 和式(10)计算, 1 mL TBP-HNO<sub>3</sub> 络合剂应该络合萃取的铀量为 489 mg。实验中测得的最大络合萃取铀量 440 mg 占式(10)计算值的 90%。

将图 4 中几个温度下以物质的量为单位的络合萃取铀量 ( $n(\text{U})$ ), 加入的 1 mL 络合剂中 HNO<sub>3</sub> 的量 ( $n(\text{HNO}_3)$ ) 和 TBP 的量 ( $n(\text{TBP})$ ),  $n(\text{U})$  与按式(10)计算的理论络合萃取值  $n_m (7n(\text{HNO}_3)/3 \text{ mol})$  的比  $n(\text{U})/n_m$ , 以及  $n(\text{U})/(2n(\text{TBP}))$  等数据列于表 2。由表 2 可以看出, U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 的络合萃取量消耗的硝酸 ( $n(\text{U})/n_m$ ) 约为加入量的 90%。 $n(\text{U})/(2n(\text{TBP}))$  大于 1, 可能是铀同硝酸反应生成的  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  多于  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$  比例后, 过多的  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  和水形成了第三相——水相。因此, 简单的计量关系式很难表示含 TBP-HNO<sub>3</sub> 的 SC-CO<sub>2</sub> 流体络合萃取 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 的结果。

表 2 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 络合铀量同 TBP 关系  
Table 2 Relationship between TBP and U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> extract

$\theta/^\circ\text{C}$	$n(\text{U})/\text{mmol}$	$n(\text{HNO}_3)/\text{mmol}$	$n(\text{TBP})/\text{mmol}$	$n(\text{U})/n_m$	$n(\text{U})/(2n(\text{TBP}))$
47.7	1.83	4.80	2.67	0.89	1.37
62.0	1.82	4.80	2.67	0.88	1.36
70.0	1.85	4.80	2.67	0.90	1.39

### 3 结 论

(1) 快速气化-测量络合萃取量法可用于 SC-CO<sub>2</sub> 静态络合萃取 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 的表征,快速气化-NO<sub>x</sub> 测量得到的 NO<sub>x</sub> 值不能反映 SC-CO<sub>2</sub> 静态络合萃取 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 的程度。

(2) 含 TBP-HNO<sub>3</sub> 络合剂 SC-CO<sub>2</sub> 络合萃取 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 可描述为快速和缓慢两个阶段。U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 同 SC-CO<sub>2</sub>/TBP-HNO<sub>3</sub> 的反应量随着温度的增加而增加,在 50 °C 后增幅趋于缓和;随着压力的增加先上升然后下降,峰值在 25 MPa 附近。

(3) 一定量 TBP-HNO<sub>3</sub> 络合剂静态络合萃取 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 的最大量约为常压下化学计量式计算值的 90%。

**致谢:**感谢核工业理化工程研究院的孙亮、赵刚在铀量分析方面提供的帮助。

### 参考文献:

- [1] Tomioka O, Enokida Y, Yamamoto I. Cleaning of Materials Contaminated With Metal Oxides Through Supercritical Fluid Extraction With CO<sub>2</sub> Containing TBP[J]. Prog Nucl Energy, 2000, 37 (1-4): 417-422.
- [2] Samsonov M D, Wai C M, Lee S C, et al. Dissolution of Uranium Dioxide in Supercritical Fluid Carbon Dioxide[J]. Chem Commun, 2001: 1 868-1 869.
- [3] Trofimov T I, Samsonov M D, Kulyako Y M, et al. Dissolution and Extraction of Actinide Oxides in Supercritical Carbon Dioxide Containing the Complex of Tri-n-Butyl Phosphate With Nitric Acid[J]. C R Chim, 2004(7): 1 209-1 213.
- [4] Tomioka O, Meguro Y, Enokida Y, et al. New Method for the Removal of Uranium From Solid Wastes With Supercritical CO<sub>2</sub> Medium Containing HNO<sub>3</sub>-TBP Complex [J]. J Nucl Sci Technol, 2001, 38(6): 461-462.
- [5] Chiu K H, Yak H K, Wang F J, et al. Supercritical Fluid Extraction of Mixed Wastes[J]. Green Chem, 2004(6): 502-506.
- [6] Murzin A A, Babain V A, Shadrin A Y, et al. Deactivation in Sub- and Supercritical Carbon Dioxide[J]. Radiochem, 2002, 44(4): 410-415.
- [7] Smart N G, Phelos C L, Wai C M, et al. A Proposed SF-CO<sub>2</sub> Purex Process[J]. Chem Brit, 1998, 34(8): 34-36.
- [8] Shimada T, Ogumo S, Ishihara N, et al. A Study on the Technique of Spent Fuel Reprocessing With Supercritical Fluid Direct Extraction Method (Super-DIREX Method)[J]. J Nucl Sci Technol, 2002 (Suppl): 757-760.
- [9] Lin Y H, Smart N G, Wai C M. Supercritical Fluid Extraction of Uranium and Thorium From Nitric Acid Solutions With Organ Phosphorus Reagents[J]. Environ Sci Technol, 1995, 29(10): 2 706-2 708.
- [10] Shamsipur M, Ghiasvand A R, Yamini Y. Extraction of Uranium From Solid Matrices Using Modified Supercritical Fluid CO<sub>2</sub>[J]. J Supercrit Fluids, 2001, 20: 163-169.
- [11] Shadrin A, Murzin A, Lumpov A, et al. The Possibility of Reprocessing of Spent Unclear Fuel Using Supercritical Fluids [J]. Solvent Extr Ion Exch, 2008, 26(6): 794-806.
- [12] Meguro Y, Iso S, Takeishi H, et al. Extraction of Uranium(VI) in Nitric Acid Solution With Supercritical Carbon Dioxide Fluid Containing Tributylphosphate[J]. Radiochim Acta, 1996, 75: 185-191.
- [13] 沈阳市环境监测中心站. HJ479-2009 环境空气氮氧化物(一氧化氮和二氧化氮)的测定:盐酸萘乙二胺分光光度法[Z]. 沈阳:沈阳市环境监测中心站, 2009.
- [14] 黄建彬主编. 工业气体手册[M]. 北京:化学工业出版社, 2002:160-165.
- [15] Prausnitz J M, Lichtenthaler R N, de Azevedo E G, et al. Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria[M]. Third Edition. USA: Pearson Education, Inc., 1999: 428-429.
- [16] Sawada K, Uruga K, Koyama T, et al. Stoichiometric Relation for Extraction of Uranium From UO<sub>2</sub> Powder Using TBP Complex With HNO<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O in Supercritical CO<sub>2</sub> [J]. J Nucl Sci Technol, 2005, 42(3): 301-304.