

超临界流体萃取镧系和锕系元素研究进展

刚发源, 丁有钱*, 宋志君, 李宇浩, 符之海, 岳远振, 白 龙

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要: 镧系和锕系元素的分离是核工业中研究的热点问题, 常规的溶剂萃取法步骤复杂, 在萃取过程中会产生大量的二次废液。超临界流体萃取 (supercritical fluid extraction, SFE) 技术是一种新型化工分离技术, 由于其步骤简单、过程清洁, 近年来该项技术应用于金属离子萃取方面的研究越来越多。本文综述了近十年来超临界流体 (supercritical fluid, SCF) 在镧系和锕系元素萃取方面的研究进展, 发现目前的研究大部分集中在采用超临界萃取技术从各种复杂样品中萃取铀, 通过对所用样品的对比与总结, 分析了该技术在工业应用中的可能性。

关键词: 超临界流体萃取; 镧系元素; 锕系元素

中图分类号: O615.11 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2022)04-0393-08

doi: 10.7538/hhx.2021.YX.2021014

Research Progress in Supercritical Fluid Extraction of Lanthanides and Actinides

GANG Fa-yuan, DING You-qian*, SONG Zhi-jun, LI Yu-hao,
FU Zhi-hai, YUE Yuan-zhen, BAI Long

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(126), Beijing 102413, China

Abstract: The separation of lanthanides and actinides is the top priority in nuclear industry. The conventional solvent extraction method has complicated steps, and a large amount of secondary waste liquid will be generated during the extraction process. Supercritical fluid extraction technology is a new type of chemical separation technology. Due to its simple steps and clean process, more and more researches on the application of this technology to metal ion extraction have been carried out in the last few years. The research progress in the extraction of lanthanides and actinides has found that most of the current research has focused on supercritical extraction technology to extract uranium from various complex samples. Through the comparison and summary of the samples, it is analyzed the technology will be used in the industry.

Key words: supercritical fluid extraction; lanthanides; actinides

镧系元素的分离是核工业当下研究的热点问题,最典型的是乏燃料后处理工艺中铀和钚的分离,该工艺处理过程基体量大,所需分离的元素量少且珍贵。目前世界上唯一商用的乏燃料后处理流程采用的是传统溶剂萃取的方法,该流程步骤复杂,且过程中使用了大量的有机试剂和酸碱溶液,导致大量二次废液的产生。超临界流体萃取(supercritical fluid extraction, SFE)技术因其操作简便且不产生二次废液的特点,迅速成为近20年来核工业研究的热点之一。近年来,随着工业的发展,SFE因其过程高压而带来的对设备材料的质量需求及安全性能方面的问题逐步得到解决。俄罗斯将其应用于乏燃料中铀的提取,与传统方法相比显现出了巨大的优势。另外,对于核工业中产生的一些难溶渣(如 CaF_2 渣、碱渣等),传统的水法根本无法处理,而超临界流体(supercritical fluid, SCF)凭借其超强的溶解性和超高的渗透性,能轻而易举地萃取难溶渣中的有用元素。综上,SFE在镧系元素萃取方面大有潜力,本文拟综述近10年来SFE在镧系元素萃取方面的研究进展。

1 超临界流体萃取介绍

SFE是一种以超临界流体(supercritical fluid, SCF)作为流动相的分离技术。SCF是指温度和压力高于其临界点的一种物态,它既不是液体,也不是气体,但它具有液体的高密度、气体的低粘度以及介于气液态之间的扩散系数的特征。一方面SCF密度通常比气体密度高两个数量级,具有较高的溶解能力;另一方面,它表面张力几乎为零,具有较高的扩散性能,可以和样品充分的混合、接触,最大限度地发挥其溶解能力。在萃取分离过程中,溶解样品在气液两相间经过连续多次的分配交换后实现分离。

1879年Hannay等^[1]发现,用超临界的乙醇可溶解金属卤化物,压力越高,溶解能力越强。1962年Klesper^[2]首次报道了超临界流体作为流动相的高压气相色谱法。1978年Zosel等^[3]发现可以用超临界 CO_2 流体(SCF- CO_2)萃取咖啡豆中的咖啡因,自此SFE开始其在有机物萃取方面的研究。2001年Hauthal等^[4]总结了SFE发展进展,囊括了其在化学、化工、环境、纺织等领域中的应用。

在SFE被大量地应用于有机物萃取并实现

工业化应用后,研究人员逐渐发现该项技术也能应用于金属离子的萃取。1991年Laintz等^[5]首次定量测定了金属配合物在SCF- CO_2 中的溶解度,报道了金属-二硫代氨基甲酸盐(M-DDC)在SCF- CO_2 中的溶解度。1992年Laintz等^[6]提出了电荷中和的概念,发现金属氟化物在SCF- CO_2 中有明显的高溶解性,介绍了用SCF- CO_2 萃取二氧化硅表面和水溶液中 Cu^{2+} 的实验方法,成为了SFE技术应用于金属离子萃取的第一例。2007年段五华等^[7]总结了SFE应用于镧系和锕系元素萃取方面的研究进展,指出SFE应用于铀与其它元素分离方面的研究工作不充分,且对Pu的行为研究较少。近十年来,有关SFE对镧系元素萃取方面的研究越来越多。

2 超临界流体萃取镧系元素

2019年Sinclair等^[8]对镧系元素超临界萃取的现状和未来发展进行了综述,文中基本包含了近25年来镧系/磷酸三丁酯(TBP)/超临界体系萃取的过程,分析了萃取过程的机制,发现在硝酸溶液中,较轻的镧系元素(La~Eu)的配位数为9,较重的镧系元素(Dy~Lu)配位数为8,中稀土元素配位数为8或9。还介绍了水相的存在会导致镧系元素活性降低,进而降低萃取率,同时水会和TBP形成配合物,降低TBP对镧系元素的提取,温度和压力会对配位平衡、相平衡、配位动力学及传质速率有不同程度的影响,对其理论方面的探究目前还较少,条件探究的最优值为40~60℃、20~30 MPa;而对于镧系元素之间的选择性,一般TBP优先提取较轻的镧系元素,较重的镧系具有较高的平衡萃取过程。文中还指出该方法有望应用于从矿石和回收材料中强化提取或分离镧系物,另外还包括TBP- HNO_3 从氧化物、氢氧化物、矿石、荧光粉、磁铁和废电池中提取镧系物。

Dewulf等^[9]提出的废水溶液萃取工艺从报废的钕铁硼磁体中高效回收稀土元素的研究正好佐证了上述应用之一。该工艺开发了一种可持续的非水溶剂萃取分离Dy和Nd的方法,极性较强相采用极性有机溶剂乙二醇200,极性较弱相采用中性萃取剂Cyanex 923,最终提出了Dy和Nd分离的概念流程,包括萃取、洗涤、剥离和再生步骤。Kunanusont等^[10]也报道了钕铁硼磁体超临界萃取方面的研究,不同之处在于选择有机磷配体为络合剂,包括磷酸三乙酯(TEP)、磷酸三丁酯

(TBP)、氧化三丁基膦(TBPO)和氧化三辛基膦(TOPO)对 SCF-CO₂ 中钕-铁-硼磁铁中 Nd 的萃取效果的影响。通过数学模型预测了这些试剂在 SCF-CO₂ 中的溶解度顺序为 TEP>TBPO≈TBP>TOPO,通过紫外-可见光谱法测定了 Nd 和配体配合物的化学计量数之比为 $n(\text{Nd}) : n(\text{TEP}) = 1 : 1$ 、 $n(\text{Nd}) : n(\text{TBP}) = 1 : 3$ 、 $n(\text{Nd}) : n(\text{TBPO}) = 1 : 3$ 、 $n(\text{Nd}) : n(\text{TOPO}) = 1 : 4$ 。TEP 对 Nd 的萃取率最高,TBP 次之,TBPO 再次之,TOPO 最差。这是由于配位数的增加导致官能团之间的疏水相互作用增强,导致在 SCF-CO₂ 中溶解度较低的胶束聚集,从而导致萃取率较低。

Bouali 等^[11]以氨基膦酸异丁酯为络合剂,研究了 SCF-CO₂ 对 Ce 的萃取率,除了一般的操作参数(流速、压力和温度)外,SCF-CO₂ 对 Ce 的萃取率还取决于基质上硝酸铈沉积的浓度以及助溶剂/水混合物的存在和组成,当硝酸铈矿床以离析的团聚体而不是均匀层的形式存在时,有利于萃取。在此基础上,测定了 CO₂-乙醇-氨基膦酸盐和 CO₂-异丙醇-氨基膦酸盐三元体系在 40 ℃和 25 MPa 下的相平衡数据,考察了使用助溶剂的好处,结果表明,当助溶剂和水的质量分数为 30%时,萃取率最高能达到 82%。

近年来的研究^[8-11]已经证实了 SFE 技术应用于镧系元素提取的可能性,但如何将其应用于类似从废物中提取镧系元素的实践仍是一个问题,其工业化考虑不仅仅在于实验室平台上的各种研究成果,还包括实际过程中所需考虑的经济性、安全性和实用性等各个方面的问题。

3 超临界流体萃取铈系元素

3.1 对 Th 的萃取

Rao 等^[12]报道了以 N,N-二丁基辛酰胺(DBOA)为络合剂,0.5 mol/L 酰胺的甲醇溶液为改性剂,对于 4 mol/L 硝酸培养基,在 20 MPa、323 K、30 min 静态萃取和 30 min 动态萃取后,Th 的萃取率达到(85±4)%。以 DBOA 为络合剂,0.2 mol/L 酰胺的甲醇溶液为改性剂,选择薄页纸作为基质后,在 20 MPa、323 K、45 min 静态萃取以及 30 min 动态萃取后,Th 的萃取率达到(88±7)%。同年,Pitchaiah 等^[13]研究了改性剂对超临界萃取 Th 的影响,结果显示,当选择磷酸二丁基酯(DBBP)、磷酸二戊酯(DAAP)或磷酸三丁酯(TBP)为络合剂,甲醇为改性剂,超临界流

体萃取 30 min 后,硝酸钍的萃取接近完全。选用正己烷/二氯甲烷为改性剂,改变了萃取反应行为,延缓了萃取时间,超临界流体萃取 7 h 后 Th 的萃取率为 80%。说明部分极性分子对超临界萃取有促进作用,部分非极性分子有延缓超临界萃取过程的作用,原因主要在于极性分子的加入提高了 SCF-CO₂ 的极性,进而增大了其溶解极性金属配合物的能力,非极性分子的加入恰好相反。

3.2 对 Pu 的萃取

Datta 等^[14]选择在 26 MPa、318 K、SCF-CO₂ 流量 3 mL/min 的条件下,从废液中回收其中的 Pu,回收率达到 98%($s_r = 3\%$ ($n = 5$))。Sujatha 等^[15]研究了从聚合物基质(聚丁橡胶、聚氯乙烯(PVC)、外科手套)中回收 Pu,以正辛基苯基-N,N-二丁基氨基甲酰甲基氧化膦(CMPO)为络合剂,甲醇为改性剂,Pu 的萃取率达到 97%。

由此可见,SFE 技术不仅能应用于废液中 Pu 的回收,也能从聚合物基质中回收 Pu,这也说明 SFE 技术对于固液相的处理均能达到较理想的水平,也从侧面为从固体废渣中回收 Pu 的工程化研究提供了强有力的支撑。

3.3 对 U 的萃取

1) 超临界流体萃取铀氧化物

Rao 等^[16]研究了 SCF-CO₂ 萃取 U₃O₈、UO₂ 粉末、UO₂ 颗粒、UO₂ 粉碎球团和 UO₂ 烧结球团中 U 的性能(表 1)。在用 TBP-HNO₃ 溶解后,直接用 SCF-CO₂ 进行萃取,U₃O₈ 和 UO₂ 粉末的萃取率分别为 72.11%和 70.41%;当 SCF-CO₂ 中加入 $w = 2.5\%$ TBP 或 $w = 2.5\%$ 甲基苯骈三氮唑(TTA)后,所有铀氧化物中 U 的萃取率均达到 90%以上,TTA 的萃取效果更佳,接近 99%。

李佳等^[17]采用 SC-CO₂/TBP-HNO₃ 为萃取体系,研究各影响因素对其直接从含铀氧化物粉末中萃取 U 的影响规律。结果表明:HNO₃/TBP 摩尔比增大,U 萃取率明显增大,HNO₃/TBP 摩尔比值为 1.4 时有利于萃取;HNO₃/TBP 摩尔比值一定时,随有机相总体积增加 U 萃取率呈线性增加。萃取反应大致分为 3 个阶段:体系趋于稳定时的较慢阶段,稳定状态下的快速萃取阶段以及受粉末状态影响的缓慢阶段。随着温度的升高,U 萃取率在 60 ℃时达到最大值 91.4%;随着萃取体系压力的增大,U 萃取率在 12 MPa 时达到最大值 94.7%。

表 1 SCF-CO₂ 萃取铀氧化物性能^[16]
Table 1 SCF-CO₂ extraction performance of uranium oxide^[16]

基质	溶解温度/℃	溶解时间/min	萃取率/%		
			SCF-CO ₂	SCF-CO ₂ +2.5%TBP	SCF-CO ₂ +2.5%TTA
U ₃ O ₈	50	10	72.11	91.18	98.74
UO ₂ 粉末	50	10	70.41	93.23	98.10
UO ₂ 颗粒	50	20	-	94.92	98.44
UO ₂ 粉碎球团	80	30	-	91.80	99.26
UO ₂ 烧结球团	80	40	-	94.56	98.90

段五华等^[18]研究了 TBP-HNO₃ 络合剂在 SC-CO₂ 中对 UO₂ 和 CeO₂ 固溶体的溶解萃取。用 TBP-HNO₃ 为络合剂在 SC-CO₂ 中直接溶解和提取 UO₂ 和 CeO₂ 颗粒比较困难,但在 O₂ 气氛和 600 ℃条件下,UO₂ 颗粒自发变成 U₃O₈ 粉末后,在 60 ℃、20 MPa 的超临界条件下,U 和 Ce 的萃取率分别为 98.6%和 98.1%。说明 SC-CO₂ 对 U₃O₈ 中 U 的萃取性能非常强,在将 SFE 技术应用于铀萃取时,可以考虑在高温条件下将其他形态的铀转化为 U₃O₈、再进行萃取过程的探究。

上述实验结果表明,络合剂的加入能大大提高 SC-CO₂ 对铀氧化物萃取的性能,UO₂ 和 U₃O₈ 中 U 萃取性能均较好,也验证了常用的 TBP-HNO₃ 络合剂在工业应用中的可行性。

朱礼洋等^[19]研究了将锕系和镧系元素氧化物与液态 N₂O₄ 反应转化为硝酸盐,然后用超临界流体萃取硝酸盐的过程。通过电解还原-共沉淀法制备得到 UO₂-CeO₂ 固溶体,经过热处理后的固溶体被液态 N₂O₄ 完全转化为硝酸盐。然后选择 TBP 为络合剂,在 25 MPa、50 ℃的条件下萃取120 min后,从硝酸盐中回收了 99.98%的 U 和 98.74%的 Ce。该过程与 TBP-HNO₃ 萃取过程原理类似,但操作过程中以 N₂O₄ 进行硝化,能提高将铀氧化物转化成硝酸盐的效率,进而提高萃取率。尽管 N₂O₄ 硝化后能显著提升萃取率,但因 N₂O₄ 的剧毒性能,考虑到安全性方面的问题,其工业化进程必定缓慢。

2) 超临界流体从不同基质中萃取 U

唐泉等^[20]以 TBP 为络合剂,探究了用 SCF-CO₂ 从铀矿石中萃取 U 的过程,用 SCF-CO₂ 对铀矿石进行萃取,在铀矿样粒径为 250~425 μm、矿样质量约为 0.15 g 的条件下,得出了一组最佳萃取参数。在优化参数下进行实验,U 的萃取率能达到约 93%。对 SCF-CO₂ 萃取铀矿石中 U 的

动力学进行了初步探究,在实验的基础上得出表观反应速率常数约为 2.0×10⁻² min⁻¹。

朱礼洋等^[21]研究了一种以 TBP 为络合剂,用 SCF-CO₂ 从包覆颗粒燃料(TRISO)中回收 U 的新方法。首先将来自高温气冷堆燃料元件的 TRISO 涂层燃料颗粒压碎以暴露 UO₂ 颗粒,然后将破碎的 TRISO 涂层燃料颗粒在 750 ℃的氧气流中处理,得到 U₃O₈ 粉末和 SiC 壳的混合物。在少量水存在的条件下,U₃O₈ 与液态 N₂O₄ 在 80 ℃下反应 60 min,能完全转化为固体硝酸铀酰,而 SiC 不反应。之后以 TBP 为络合剂、50 ℃、25 MPa 条件下,萃取 20 min 后,U 的累积萃取率超过 98%,而 SiC 壳无法萃取。

于震等^[22]以 TBP-HNO₃ 为络合剂,探究了用 SCF-CO₂ 从不锈钢体系中萃取 U 的过程,发现萃取过程可以描述为快速和缓慢两个阶段。TBP-HNO₃ 对 U₃O₈ 中 U 的萃取率随温度的升高而增加,在 50 ℃后增幅趋于缓和,TBP-HNO₃ 对 U₃O₈ 中 U 的萃取率随压力的升高先上升后下降,峰值在 25 MPa 附近,萃取率的最优值为 90%。

Samsonov 等^[23]发现独居石精矿(MC)粉末在 SCF-CO₂ 中,以 TBP/磷酸二异辛酯(HDEHP)-HNO₃ 为络合剂,直接定量回收稀土元素、Th 和 U 无法实现,但通过用 Na₂CO₃ 进行烧结、微波(MW)辐射对矿石进行有效地预处理后,MC 生成两相,一相含有可通过 TBP/HDEHP-HNO₃ 络合剂进行 SC-CO₂ 萃取的稀土元素(质量分数约为 50%),另一相是无法进行超临界萃取的 CeO₂ 和 Th、U 的氧化物以及剩余稀土元素形成的固溶体。将该固溶体定量溶解在 4 mol/L HCl 和 0.05 mol/L HF 中,在 SFE 条件下使用 HDEHP 可以从盐酸溶液中定量回收 Th 和 U,在此过程中,稀土元素保留在水相中,实现稀土与 Th 和 U 的分离。

鲁泽潇等^[24]以 TBP-HNO₃ 为络合剂,在 SCF-CO₂ 中萃取了难溶 CaF₂ 渣中的 U,建立了研磨、酸洗、高温煅烧的前处理流程,给出了超临界萃取过程的推荐工艺流程,将 CaF₂ 渣中 U 的萃取率从 36.0% 提高到了 94.7%。

Prabhat 等^[25]探究了用超临界流体萃取技术从含 U($w=53\%$)、Fe($w=22.2\%$)和稀土杂质($w=4\%$)的重铁酸钠(SDU)中提纯 U 的方法,对于 200 mg 粗制 SDU,在 323 K、15.20 MPa、1 mL TBP-HNO₃ 存在的条件下,静态萃取 20 min, U 的萃取率达到(95±5)%。

叶爽等^[26]研究了 SCF-CO₂ 萃取植物修复中所产生的富铀植物中的 U,利用正交实验,研究了络合剂种类、压强、温度、时间对萃取过程的影响,结果表明以 TBP-HNO₃ 为络合剂,SCF-CO₂ 可以有效萃取植物中的 U,在最佳工艺参数为 20 MPa、50 °C、萃取时间 45 min 下,U 萃取率达到 90.56%。

Pitchaiah 等^[27]研究了 SFE 从热化学盐基质中回收 U 和 Pu,选择三辛基甲基铵-HNO₃ 为络合剂,从氯化物盐基体中几乎完全回收 U,Pu 的回收率达 80%;研究了温度、压力、HNO₃ 浓度对 U 回收的影响,使用了 1 L 规模的 SFE 设备进行了 U 的回收,回收率达到 95%。

Rao 等^[28]研究了原位溶剂制备-溶解和从固体基质中提取 U 的新方法,胆碱柠檬酸和尿素摩尔比为 1:2 时得到的阴离子游离亲水共晶溶剂(DES),能较好地溶解 UO₂、UO₃ 等氧化物和粗黄饼重铀酸镁、重铀酸钠,用电化学和紫外-可见分光光度法对合成的体系进行了研究以了解 U 的种类,在原位制备的四种体系中,U 在 U(VI)氧化态下均以羧基形式稳定存在。该卤化物阴离子游离共晶体系适用于 SCF-CO₂ 萃取装置。结果表明,萃取压力、萃取温度、静态时间和动态时间对萃取共晶溶剂中的 U 有一定的影响。在氧化体系中,采用 TTA 改性 SCF-CO₂ 萃取 U 的效率可达 65%。

Prabhat 等^[29]利用 SCF-CO₂ 从黄饼和矿石基质中直接提取了 U,利用三烷基磷酸盐和硝酸络合物,单步、直接 SCF-CO₂ 溶解和从粗基质(即黄饼(铀含量>90%)和磷矿(铀含量约 70%))中提取 U。这样就避免了游离酸的使用,简化了工艺步骤。通过独特的热水解脱氟策略,使磷矿适合于 SFE 系统。对影响萃取率的压力和温度条件进行了优化,优化后的压力为 15 MPa、温度为

323 K,同时发现磷酸支链烷基、磷酸三异戊酯和磷酸三乙基己基配合物(TEHP)的萃取率高于直链磷酸三丁酯(TBP)。

Rao 等^[12]发现直链酰胺 DBOA 适合作为 U 和 Th 超临界萃取的络合剂。对于 4 mol/L 硝酸培养基,加入 0.5 mol/L 酰胺的甲醇溶液,在 20 MPa、323 K、静态萃取 30 min,随后动态萃取 30 min 后,U 和 Th 的萃取率分别为(94±3)%和(85±4)%。对于薄页纸基质,加入 0.2 mol/L 酰胺的甲醇溶液,在 20 MPa、323 K、静态萃取 45 min、动态萃取 30 min 后,U 和 Th 的萃取率分别为(87±7)%和(88±7)%。

上述研究更多关注从不同的复杂样品(包括铀矿石、黄饼、不锈钢、CaF₂ 渣、高温气冷堆产生的乏燃料、其他矿石、重铁酸钠、富铀植物及热化学盐基质等)中萃取回收 U,这些样品的共同点在于成分复杂,而 SCF-CO₂ 对样品中的 U 均有较好的回收效果。

3) 铀与其他元素的分离

Quach 等^[30]研究了使用 TBP 改性的 SCF-CO₂ 从混合铈系元素的硝酸溶液中分离 U 的可行性。结果显示,在乙酰氧肟酸(AHA)或草酸(OA)存在的情况下,硝酸浓度小于 3 mol/L 时,可以将 U 从 Pu 中分离出来。在 AHA、OA 或亚硝酸钠存在、硝酸浓度小于 1 mol/L 时,可以将 U 从 Np 中分离出来。在任何研究条件下,Am 提取效果均不理想。

Rao 等^[12]发现以 C₆ 分支的酰胺 DBEHA 作为络合剂进行超临界萃取,对于 2 mol/L HNO₃ 培养基,Th 的萃取率低至 7%,而 U 的萃取率仍为 95%,对于薄页纸基质,U 的萃取率为 86%,而 Th 的萃取率仅为 11%;这一现象可用于分离 Th 和 U。

Mincher 等^[31]研究了以 TBP-HNO₃ 为萃取体系,在 40 °C、20 MPa 条件下萃取 30 min,不同硝酸浓度及加入 AHA 和 OA 后 U 和 Pu 萃取性能的变化,结果列于表 2。当酸度>1 mol/L 时,U 的萃取率均在 98% 以上;当酸度>3 mol/L 时,Pu 的萃取率达到 94% 以上。加入 AHA 后,当酸度>1 mol/L 时,U 的萃取率均在 98% 以上;当酸度>3 mol/L 时,Pu 的萃取率达到 99% 以上。加入 OA 后,对 U 的萃取率没有太大影响,而 Pu 的萃取率在酸度达到 6 mol/L 后依旧较低。应用该差异,可以进行 U 和 Pu 的分离。

表 2 不同酸度及不同体系下超临界萃取 U 和 Pu 的性能^[31]

Table 2 Supercritical extraction performances of U and Pu under different acidity and different systems^[31]

$c(\text{HNO}_3)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	萃取率/%					
	U	Pu	U-AHA	Pu-AHA	U-OA	Pu-OA
1	98	18	98	0	91	2
3	99	94	98	1	97	0
6	100	97	100	99	99	63
8	100	97	100	99	99	70

3.4 对其他元素的萃取

Ghoreishi 等^[32]的研究中使用二(2,4,4-三甲基戊基)单硫代膦酸(Cyanex 302)、二(2,4,4-三甲基戊基)二硫代膦酸(Cyanex 301)、二(2,4,4-三甲基戊基)膦酸(Cyanex 272)、乙二胺四乙酸(EDTA)和氧化三辛基膦(TOPO)为络合剂,甲醇、乙酰丙酮、甲基异丁酮(MIBK)、丙酮和乙腈作为改性剂,用 SCF-CO₂ 从合成固体废物基质中提取有毒重金属,包括铀(U)、铪(Hf)、锆(Zr)和镉(Cd)。最终发现使用 Cyanex 272 为络合剂、甲醇为改性剂,80 ℃ 和 26 MPa 条件下,动态萃取 70 min 后,Zr、Hf、U 和 Cd 的萃取率分别为 100%、100%、99.1%和 100%。

4 总结与展望

SFE 技术作为近年来新型的应用于核工业中的化工分离技术,总结以上的文献报道来看:(1) 对于镧系元素的提取,目前过程研究较为明确的是镧系/TBP/超临界体系的过程,包括其机理及各因素的影响,后续需对其各个平衡过程进行更深入地探究,主要难点在于温度和压力等因素对萃取具体机理的影响,此外,能否找到一种方法可以测定所有配合物在 SCF-CO₂ 中的密度是亟需解决的技术难点;在探明具体过程后,要想进一步实现 SFE 应用于镧系元素从各种废料中提取有用元素的过程,依旧会是一个非常艰巨的任

务;(2) 对于锕系元素的提取,目前研究较多的还是集中在 U 萃取方面,而 Pu 和 Th 萃取的研究比较少,后续可以加强相关方面的研究;(3) 在 U 萃取方面,与 21 世纪初的研究相比,重心从溶液体系中 U 的提取转移至从不同的复杂固体样品中萃取回收 U,而这些研究都是在实验室平台上进行的初步探索,尽管探索结果可观,但若要应用于核工业中含 U、Pu 废物的处理,实现 U、Pu 的分离及回收,以及提取乏燃料中微量的镧锕系元素,高效地实现从大量基体中少量有用元素的提取等方面的具体工程化研究仍然任重道远。

目前在镧锕系元素分离中应用较多的方法包括萃取色层、离子交换、溶剂萃取及沉淀法。沉淀法较为原始,比较适用于简单的溶液体系,对于较为复杂的体系,选择性较差;溶剂萃取法也较为常用,一般能实现工业大量处理,对一些难溶的废渣,也能进行一定程度地溶解,其最大的问题在于易产生二次废液,为后续的处理带来了更大的问题;萃取色层和离子交换是新发展的用于镧锕系元素分离的技术,目前相关的研究也较多,选择性强、适用范围广、使用方便、处理量大,一般适用于废液中元素的分离,对难溶固体渣的处理较乏力,同时,若要用于放化工业分离,其萃取剂易流失的特点也是阻碍其工业化进程的关键因素。与其他萃取技术对比(表3),SFE技术应用于核工业中

表 3 镧锕系元素分离方法对比

Table 3 Comparison of separation methods for lanthanum-actinides

方法	特点	不足
萃取色层法	选择性高、适用范围广、使用方便、处理量大	萃取剂易流失,放化分离困难
离子交换法	选择性高、适用范围广、使用方便、处理量大	萃取剂易流失,放化分离困难
溶剂萃取法	操作简单,处理量大	易产生二次废液
沉淀法	简单、大批量处理	选择性差,复杂的体系难分离
超临界流体萃取	简单,二次废液少	对设备要求高

核废物处理时具有选择性好、流程简便、萃取速率快、产生二次废物少等优点,有良好的潜在应用前景。我国近年来在相关基础研究方面投入了大量的成本,相信该技术很快能实现其在核工业中的工程化应用。

参考文献:

- [1] Hannay J B, Hogarth J. On the solubility of solids in gases[J]. Proceedings of the Royal Society of London, 1879, 30(200-205): 178-188.
- [2] Klesper E, Corwin A H, Turner D A. High pressure gas chromatography above critical temperatures[J]. J Organ Chem, 1962, 27: 700-701.
- [3] Zosel K. Separation with supercritical gases: practical applications[J]. Angewandte Chemie, 1978, 17(10): 702-709.
- [4] Hauthal W H. Advances with supercritical fluids[J]. Chemosphere, 2001, 43(1): 123-135.
- [5] Laintz K E, Wai C M. Solubility of fluorinated metal diethyldithiocarbamates in supercritical carbon dioxide[J]. J Supercrit Fluids, 1991, 4(3): 194-198.
- [6] Laintz K E, Wai C M. Extraction of metal ions from liquid and solid materials by supercritical carbon dioxide[J]. Anal Chem, 1992, 64(22): 2875-2878.
- [7] 段五华,朱礼洋,徐景明,等.超临界流体络合萃取镧系和铀系元素的研究进展[J].原子能科学技术, 2007,41(4):429-437.
- [8] Sinclair L K, Tester J W, Thompson J F H, et al. Supercritical extraction of lanthanide tributyl phosphate complexes: current status and future directions[J]. Ind Eng Chem Res, 2019, 58: 9199-9211.
- [9] Dewulf B, Batchu N K, Binnemans K. Enhanced separation of neodymium and dysprosium by nonaqueous solvent extraction from a polyethylene Glycol 200 phase using the neutral extractant Cyanex 923[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8(15): 19032-19039.
- [10] Kunanusont N, Zhang Jiakai, Watada K, et al. Effect of organophosphorus ligands on supercritical extraction of neodymium from NdFeB magnet[J]. J Supercrit Fluids, 2021, 170: 105-128.
- [11] Bouali S, Leybros A, Toquer G, et al. Influence of cerium salt concentration, co-solvents and water on the efficiency of supercritical CO₂ extraction[J]. Chem Eng Res Des, 2021, 169: 9-18.
- [12] Rao A, Kumar P, Tomar B S. Supercritical fluid extraction of uranium and thorium employing dialkyl amides[J]. Sep Purif Technol, 2014, 134: 126-131.
- [13] Pitchaiah K C, Sujatha K, Rao C V S B. Influence of co-solvent on the extraction behaviour of uranium and thorium nitrates with organophosphorous compounds[J]. International Journal of Analytical Mass Spectrometry and Chromatography, 2014, 2(2): 47506-47516.
- [14] Datta A, Sujatha K, Kumar R, et al. High performance separation and supercritical extraction of lanthanides and actinides[J]. Energy Procedia, 2011, 7: 425-430.
- [15] Sujatha K, Pitchaiah K C, Sivaraman N, et al. Recovery of plutonium from polymeric waste matrices using supercritical fluid extraction[J]. Desalination and Water Treatment, 2014, 52(1-3): 470-475.
- [16] Rao A, Kumar P, Ramakumar K L. Separation of uranium from different uranium oxide matrices employing supercritical carbon dioxide extraction[J]. J Radiochem Nucl Chem, 2010, 285: 247-257.
- [17] 李佳,朱常桂,刘小龙,等.超临界 CO₂ 从含铀氧化物粉末中直接萃取铀方法研究[J].核动力工程, 2013,34(3):274-277.
- [18] Duan Wuhua, Zhu Liyang, Zhu Yongjun, et al. Dissolution extraction of uranium oxides and cerium oxide with TBP-HNO₃ complex in supercritical CO₂ [J]. Procedia Chemistry, 2012, 7: 184-190.
- [19] Zhu L Y, Duan W H, Wen M F, et al. Nitrate conversion and supercritical fluid extraction of UO₂-CeO₂ solid solution prepared by an electrolytic reduction-coprecipitation method[J]. Radiochem, 2014, 102(1-2): 117-125.
- [20] 唐泉,张生栋,丁有钱,等.超临界 CO₂ 萃取铀的研究[D].北京:中国原子能科学研究院放射化学研究所,2010.
- [21] Zhu Liyang, Duan Wuhua, Xu Jingming, et al. Uranium extraction from TRISO-coated fuel particles using supercritical CO₂ containing tri-*n*-butyl phosphate[J]. J Hazard Mater, 2012, 241-242: 456-462.
- [22] 于震,张生栋,张志忠,等.含 TBP-HNO₃ 超临界 CO₂ 流体静态络合萃取 U₃O₈ [J].核化学与放射化学,2013,35(6):328-333.
- [23] Samsonov M D, Trofimova T I, Kulyako Y M, et al. Recovery of rare earth elements, uranium, and thorium from monazite concentrate by supercritical fluid extraction[J]. Radiochem, 2015, 57(4): 291-

- 294.
- [24] 鲁泽潇,丁有钱,宋志君,等. 超临界 CO₂ 流体萃取氟化钙渣中铀的方法研究[D]. 北京:中国原子能科学研究院,2018.
- [25] Prabhat P, Rao A, Kumar P, et al. Supercritical fluid extraction and purification of uranium from crude sodium diuranate[J]. Hydrometallurgy, 2016, 164: 177-183.
- [26] 叶爽,李婷,谭婉玉,等. 超临界 CO₂ 流体萃取生物基质中的铀[J]. 环境科学与技术,2018,41(8):1-5.
- [27] Pitchaiah K C, Sujatha K, Deepitha J, et al. Recovery of uranium and plutonium from pyrochemical salt matrix using supercritical fluid extraction[J]. J Supercrit Fluids, 2019, 147: 194-204.
- [28] Rao A, Srivastava A. Supercritical carbon dioxide and eutectic solvent in conjunction: novel method for in-situ solvent preparation-dissolution and uranium extraction from solid matrices[J]. Sep Purif Technol, 2021, 257: 117950.
- [29] Prabhat P, Rao A, Mishra V G, et al. Direct extraction of uranium from yellow cake and ore matrices using supercritical carbon dioxide[J]. Radiochim Acta, 2020, 108(10): 769-777.
- [30] Quach D L, Mincher B J, Wai C M, et al. Supercritical fluid extraction and separation of uranium from other actinides[J]. J Hazard Mater, 2014, 274(15): 360-366.
- [31] Mincher B J, Wai C M, Fox R V, et al. The separation of lanthanides and actinides in supercritical fluid carbon dioxide[J]. J Radiochem Nucl Chem, 2016, 307: 2543-2547.
- [32] Ghoreishi S M, Hedayati A, Ansari K. Experimental investigation and optimization of supercritical carbon dioxide extraction of toxic heavy metals from solid waste using different modifiers and chelating agents[J]. J Supercrit Fluids, 2016, 117: 131-137.