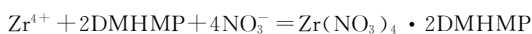


甲基膦酸二甲庚酯对 Zr(IV) 的萃取行为

任冰, 唐洪彬, 蒋德祥, 何辉*

中国原子能科学研究院放射化学研究所, 北京 102413

摘要:以正十二烷为稀释剂,研究了甲基膦酸二甲庚酯(DMHMP)萃取剂对硝酸介质中 Zr(IV)的萃取性能。从 3.0 mol/L HNO₃ 中萃取 Zr(IV)的分配比与萃取剂浓度及硝酸根浓度的关系表明:萃取过程中 DMHMP 以中性萃取剂形式与 Zr(IV)配位,萃取反应方程式主要为:



随着硝酸浓度的增大,还会生成 Zr(NO₃)₄ · 2DMHMP · 2HNO₃ 和 Zr(NO₃)₄ · 2DMHMP · 3HNO₃。该反应为放热反应,降低温度有利于 DMHMP 对 Zr(IV)的萃取。

关键词:甲基膦酸二甲庚酯;萃取;硝酸锆;正十二烷

中图分类号:TL249 **文献标志码:**A **文章编号:**0253-9950(2020)02-0085-07

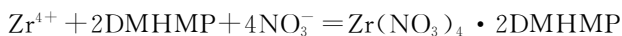
doi:10.7538/hhx.2019.YX.2018114

Extraction of Zr(IV) With Di(1-Methyl-Heptyl) Methyl Phosphonate From Nitric Acid

REN Bing, TANG Hong-bin, JIANG De-xiang, HE Hui*

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

Abstract: The extraction of Zr(IV) from nitric acid medium by using di(1-methyl-heptyl) methyl phosphonate (DMHMP) in n-dodecane was studied. The results show that with 3.0 mol/L nitric acid as aqueous phase, the DMHMP molecules coordinate to Zr(IV) as neutral extraction agent in the extracted complex, and the extraction equation is deduced from the dependency of *D*(Zr) on the concentrations of extractant in the organic phase and the concentrations of nitrate ion in the aqueous phase. The detailed extraction equation is mainly as follows.



There also are Zr(NO₃)₄ · 2DMHMP · 2HNO₃ and Zr(NO₃)₄ · 2DMHMP · 3HNO₃ with the increase of the concentration of nitric acid. The extraction is an exothermic reaction, which shows that decreasing reaction temperature is good to the extraction of Zr(IV).

Key words: di(1-methyl-heptyl)methyl phosphonate; extraction; zirconium nitrate; n-dodecane

收稿日期:2018-12-17;修订日期:2019-03-13

作者简介:任冰(1994—),男,辽宁辽阳人,硕士,实习研究员,分析化学专业,E-mail: ren_bing_401@163.com

*通信联系人:何辉(1972—),男,陕西武功人,博士,研究员,从事核燃料后处理研究,E-mail: hehui@ciae.ac.cn

甲基膦酸二甲庚酯(DMHMP, 结构式如图 1 所示)是一种性能优良的萃取剂, 主要物理化学性质及与磷酸三丁酯(TBP)间的对比^[1]列于表 1。与 TBP 相比较, 其分子中甲基直接与磷原子相连, 甲基的推电子效应使 P=O 键上的电子云密度增大, 从理论上来说, DMHMP 具有更强的络合能力和萃取能力。通过前期研究^[2]发现, DMHMP

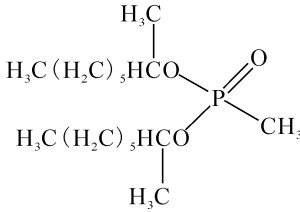


图 1 甲基膦酸二甲庚酯

Fig. 1 Di(1-methyl-heptyl) methyl phosphonate

在酸性溶液中的溶解性能弱于 TBP, 这有利于减少萃取剂在实际工艺应用中的损耗。

DMHMP 在核工业领域中主要应用于钍、铀分离, 不同研究者^[3-4]对 DMHMP 萃取钍、铀的机理开展了大量的基础研究, 获得了 DMHMP 萃取 Th(IV)、U(VI) 的分配比数据。四川大学和中国科学院上海应用物理研究所^[5-6]系统地研究了 TBP、DMHMP、磷酸三异戊酯(TiAP)、磷酸三仲丁酯(TsBP)对硝酸、钍、铀及部分裂变元素的萃取情况, 在此基础上展开了硝酸介质中 DMHMP 萃取 Th(IV) 和 U(VI) 的动力学研究相关工作^[7]。此外, 中国科学院上海应用物理研究所^[8-10]继续开展了 DMHMP 应用于钍基乏燃料后处理的工艺研究, 通过研究发现, 对于四、六价的金属元素, DMHMP 的萃取性能明显优于 TBP。

表 1 DMHMP 与 TBP 的物理化学性质

Table 1 Physical and chemical properties of DMHMP and TBP

物性参数	TBP	DMHMP
相对分子质量	266.37	320.3
密度(25 °C)	0.976 0 g/cm ³ (水饱和)	0.914 8 g/cm ³
沸点	150 °C(10 mmHg)	120~122 °C(0.2 mmHg)
闪点	145 °C	165 °C
燃点	212 °C	219 °C
黏度(25 °C)	3.39 mPa·s	7.567 7 mPa·s
表面张力(25 °C)	26.7 mN/m	28.9 mN/m
折射率(25 °C)	1.422 4	1.436 0
介电常数	7.96(30 °C)	4.55(20 °C)
溶解度(25 °C)	0.39 g/L	0.14 g/L

人们对 Zr(IV) 在 HNO₃ 溶液中的萃取行为已经进行了大量研究。高宏成等^[11]研究了磷酸三丁酯(苯为稀释剂)对硝酸锆的萃取行为, 测定了萃合物的组成, 并用红外光谱的结果对萃取机理作进一步说明; 文献^[12]研究了甲基膦酸二甲庚酯(苯为稀释剂)对硝酸锆的萃取行为, 测定了萃合物的组成, 但并未说明温度对萃取行为的影响及红外光谱的情况。

鉴于 DMHMP 萃取 Zr(IV) 在裂变产物分离及后处理工艺应用中具有一定的重要性, 且缺乏系统地研究。所以本工作拟重新研究这一体系, 以正十二烷为稀释剂, 研究 NO₃⁻ 浓度、萃取剂浓度、硝酸浓度及温度对萃取行为的影响, 最终确定萃合物的组成及主要萃取反应方程式, 并用红外

光谱的结果对萃取行为作进一步说明。此外, 在相同实验条件下, 以 TBP 为萃取剂对比分析两种萃取剂对 Zr(IV) 的萃取行为。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

甲基膦酸二甲庚酯(DMHMP), 自制, 产品经过红外光谱(IR)、核磁共振(¹H NMR、³¹P NMR)、质谱(MS)、元素分析及硝酸饱和法滴定分析等测试与表征, 纯度为 98.0% ± 2.0%; 磷酸三丁酯(TBP)、正十二烷, 均为分析纯, 麦克林试剂; 硝酸、五水合硝酸锆、硝酸钠、高氯酸钠, 均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

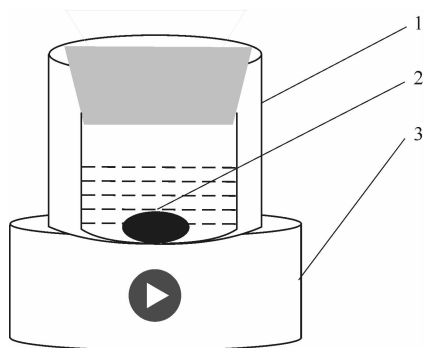
不同体积分数的萃取剂由 TBP/DMHMP 和

稀释剂正十二烷按照相应的体积比混合得到。不同浓度的 HNO_3 由浓度为 12.1 mol/L 的浓 HNO_3 在容量瓶中稀释得到, 最后经半自动滴定管滴定, 配制得到对应浓度的 HNO_3 溶液。

JA5003N 电子天平, 德国赛多利斯集团, 精度为 0.001 g ; DC-0506 低温恒温槽, 上海舜宇恒平科学仪器有限公司; LPD2500 多管漩涡混合仪, 莱普特科学仪器有限公司; TDL80-2B 台式电动离心机, 深圳安科高技术股份有限公司; 移液器, 普兰德贸易有限公司; 彩盘磁力搅拌器, IKA 公司; 25 ML 半自动滴定管, ISOLAB 公司; GM300 红外测温仪, 上海徐吉电器有限公司; iCAP 7000 SERIES 原子发射光谱仪, Thermo SCIENTIFIC 公司; NexION 300Q 电感耦合等离子体质谱仪, PerkinElmer 公司; iS50 FT-IR 红外光谱仪, NICOLET 公司。

1.2 实验方法

图 2 为萃取行为研究实验装置图。在试管中加入 1.0 mL Zr(IV) 的硝酸溶液(初始水相中: $\rho_0(\text{Zr}^{4+}) = 1.0 \text{ g/L}$) 和 1.0 mL 1.09 mol/L DMHMP/正十二烷的萃取剂, 恒温水浴搅拌 15 min ,



1——反应釜体, 2——搅拌子, 3——磁力搅拌器

图 2 萃取行为研究实验装置图

Fig. 2 Schematic diagram

of experimental apparatus for extraction

$$K_{ixy} = \frac{c_o(\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot x\text{DMHMP} \cdot y\text{HNO}_3)}{c(\text{Zr}(\text{NO}_3)_i^{4-i}) \cdot c^{4-i}(\text{NO}_3^-) \cdot c_o^x(\text{DMHMP}) \cdot c^y(\text{HNO}_3)} \quad (10)$$

当 $i=0$ 时:

$$K_{0xy} = \frac{c_o(\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot x\text{DMHMP} \cdot y\text{HNO}_3)}{c(\text{Zr}^{4+}) \cdot c^4(\text{NO}_3^-) \cdot c_o^x(\text{DMHMP}) \cdot c^y(\text{HNO}_3)} \quad (11)$$

结合式(9)、(10)和(11)可知:

$$K_{ixy} = \frac{K_{0xy}}{\beta_i} \quad (12)$$

由络合物化学理论可知: 在 Zr^{4+} 和 NO_3^- 的络合反应过程中, Zr^{4+} 为中心离子, NO_3^- 为配位体。

离心分相。采用原子发射光谱(AES)测定水相中 Zr(IV) 的浓度 c_a , 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)测定有机相中 Zr(IV) 的浓度 c_o , 计算锆的萃取率(E)和分配比(D)如式(1)、(2):

$$E = \frac{c_o \cdot V_o}{c_a \cdot V_a + c_o \cdot V_o} \quad (1)$$

$$D = \frac{c_o}{c_a} \quad (2)$$

除温度影响因素的实验外, 其它实验温度均为 $(25 \pm 0.5) ^\circ\text{C}$; 做温度的影响实验时, 离心分相后使用红外测温仪测定对应样品的温度。

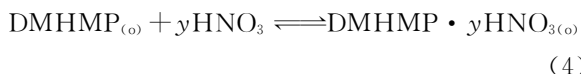
1.3 萃取体系中各类平衡的分析

本工作主要研究的萃取体系是: $1.1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ $\text{Zr}^{4+}/\text{HNO}_3$, NaNO_3 , $\text{NaClO}_4/\text{DMHMP}$ -正十二烷。在这一体系中主要存在下列四个平衡反应:

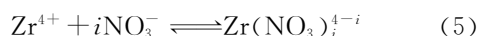
① 水相硝酸解离平衡反应(反应平衡常数 K_a):



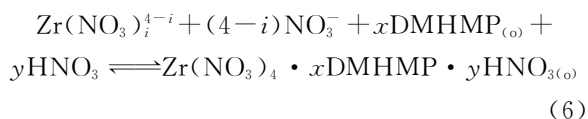
② DMHMP 萃取硝酸的平衡反应(反应平衡常数为 β_{H}):



③ Zr^{4+} 和 NO_3^- 的络合平衡反应(反应平衡常数为 β'_i):



④ DMHMP 萃取 Zr^{4+} 的平衡反应(反应平衡常数为 K_{ixy}):



对应上述四个平衡反应的平衡常数分别为:

$$K_a = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{NO}_3^-)}{c(\text{HNO}_3)} \quad (7)$$

$$\beta_{\text{H}} = \frac{c_o(\text{DMHMP} \cdot y\text{HNO}_3)}{c_o(\text{DMHMP}) \cdot c^y(\text{HNO}_3)} \quad (8)$$

$$\beta'_i = \frac{c(\text{Zr}(\text{NO}_3)_i^{4-i})}{c(\text{Zr}^{4+}) \cdot c^i(\text{NO}_3^-)} \quad (9)$$

由 Fronaues 函数:

$$Y_0 = \frac{c(\text{Zr})}{c(\text{Zr}^{4+})} = 1 + \beta_1 c(\text{NO}_3^-) +$$

$$\beta_2 c^2(\text{NO}_3^-) + \beta_3 c^3(\text{NO}_3^-) + \beta_4 c^4(\text{NO}_3^-) \quad (13)$$

结合式(2)、(11)和(13)可知: 锆在有机相和

水相的分配比为:

$$D = \frac{c_o}{c_a} = \frac{\sum_x \sum_y c_o(\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot x\text{DMHMP} \cdot y\text{HNO}_3)}{c(\text{Zr}^{4+}) \cdot Y_0} = \frac{c^4(\text{NO}_3^-)}{Y_0} \cdot \sum_x \sum_y K_{0,xy} c^y(\text{HNO}_3) \cdot c_o^x(\text{DMHMP}) \quad (14)$$

2 结果与讨论

2.1 萃取平衡时间的确定

以 1.09 mol/L DMHMP-正十二烷和 TBP-正十二烷作为有机相,在水相为 3.0 mol/L 硝酸,萃取时间分别为 1/6、1/2、1、3、5、10、20 min 的条件下,研究两种萃取剂对 Zr(IV) 的萃取率与接触时间的关系,结果示于图 3。由图 3 可知:萃取率随着接触时间的增加而增加,当接触时间为 3 min 左右时,达到了萃取平衡,为确保萃取完全平衡,以下实验均选择 15 min 作为萃取时间。

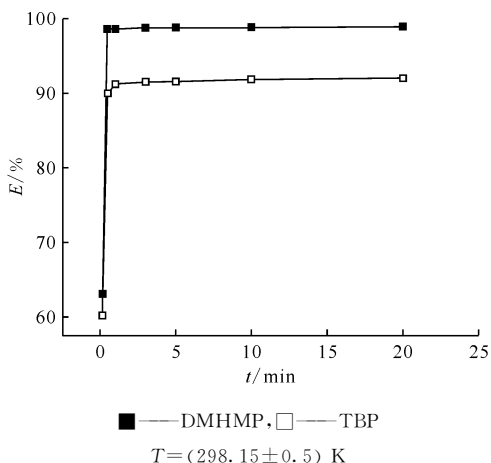


图 3 接触时间 t 对 Zr(IV) 萃取率 E 的影响
Fig. 3 Effect of contact time on extraction efficiency of Zr(IV)

2.2 NO_3^- 浓度对萃取分配比的影响

为了确定在 3.0 mol/L HNO_3 条件下萃合物中 NO_3^- 的配位数,用高氯酸钠维持水相中离子强度不变,通过改变 NaNO_3 的浓度来改变总的 NO_3^- 浓度,研究了 NO_3^- 初始浓度 ($c_0(\text{NO}_3^-)$) 的变化对 Zr(IV) 萃取分配比 D 的影响。根据

式(10)可知:在固定萃取剂浓度和硝酸浓度的条件下,分配比计算公式如下:

$$D = kc^{4-i}(\text{NO}_3^-) \quad (15)$$

其中 k 为定值,以 $\lg D$ 对初始浓度的 $\lg c_0(\text{NO}_3^-)$ 作图,根据式(15)得到 $4-i$ 值,结果示于图 4。由图 4 可知:随着 NO_3^- 浓度的增加,DMHMP-正十二烷萃取 Zr(IV) 的分配比 D_1 和 TBP-正十二烷萃取 Zr(IV) 的分配比 D_2 均呈现逐渐增加的趋势,且 $\lg D - \lg c_0(\text{NO}_3^-)$ 近似于一条直线,拟合得到的曲线斜率分别为: 3.81 ± 0.13 和 3.80 ± 0.09 ,可以认为 $[4-i]_1 \approx 4$ 、 $[4-i]_2 \approx 4$ 。结果表明:在萃取过程中,每一个 Zr(IV) 约有 4 个 NO_3^- 萃取到有机相,这意味着萃取剂在萃取过程中绝大部分以 DMHMP/TBP 中性分子形式参与萃取反应,反应方程式如式(16)和(17):

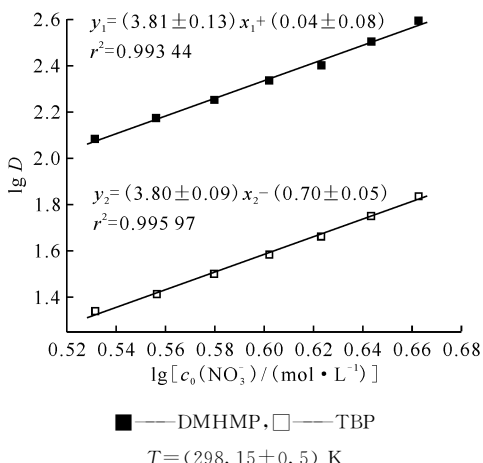
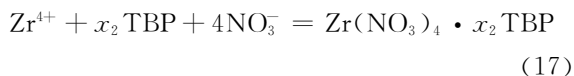
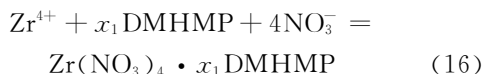


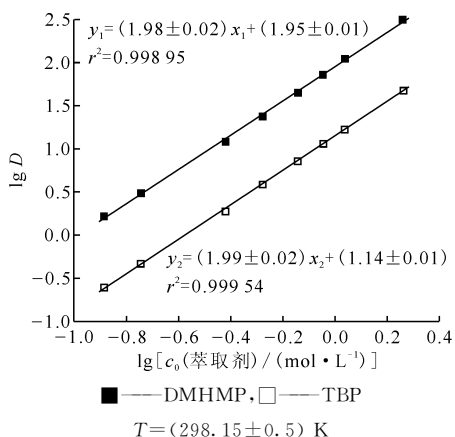
图 4 硝酸根初始浓度对 Zr(IV) 分配比 D 的影响
Fig. 4 Effect of initial concentration of NO_3^- on distribution ratio of Zr(IV)

2.3 萃取剂浓度对萃取分配比的影响

为了获得萃合物分子中萃取剂分子的配位数,即 x 值,在 3.0 mol/L HNO_3 条件下研究了萃取剂浓度对 Zr(IV) 的萃取分配比的影响。在温度和硝酸浓度一定的情况下,可以通过改变萃取剂浓度,测定相应的分配比 D 值。由式(14)可知:

$$D = \sum_x k \cdot c_o^x(\text{DMHMP}) \quad (18)$$

其中 k 为定值,以 $\lg D$ 对初始浓度的 $\lg c_o$ (萃取剂)作图,其斜率即为 x 值,结果示于图 5。由图 5 可知:在萃取剂浓度介于 0.13~1.82 mol/L 范围内时,随着萃取剂浓度的增加,DMHMP-正十二烷萃取 Zr(IV)的分配比 D_1 和 TBP-正十二烷萃取 Zr(IV)的分配比 D_2 均呈现逐渐增加的趋势,且 $\lg D - \lg c_o$ (萃取剂)近似于一条直线,直线斜率代表萃取剂分子与 Zr(IV)的配位数。拟合得到的曲线斜率分别为: 1.98 ± 0.02 和 1.99 ± 0.02 , 可以认为 $x_1=2, x_2=2$, 即有 2 个 DMHMP/TBP 分子参与 Zr(IV)的配位,形成萃取络合物。



初始水相: $\rho_o(\text{Zr}^{4+}) = 1.0 \text{ g/L}, c_o(\text{HNO}_3) = 3.0 \text{ mol/L}$;

有机相: 0.13~1.82 mol/L DMHMP-正十二烷或
0.13~1.82 mol/L TBP-正十二烷

图 5 萃取剂浓度对 Zr(IV)分配比 D 的影响
Fig. 5 Effect of extractant concentration on distribution ratio of Zr(IV)

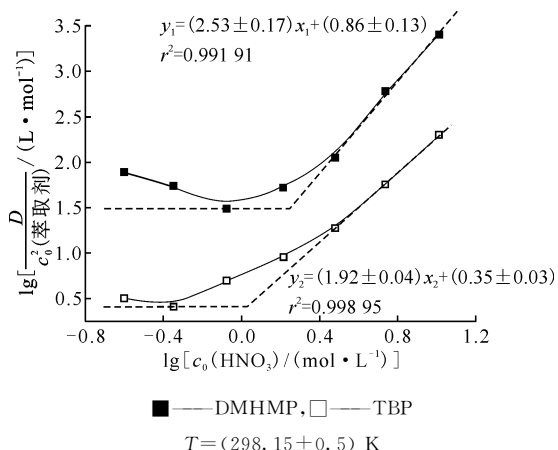
2.4 水相平衡硝酸浓度对萃取分配比的影响

通过改变硝酸钠和高氯酸钠的浓度,维持水相中总离子强度保持恒定,研究了 1.09 mol/L 的 DMHMP-正十二烷和 TBP-正十二烷两种萃取体系中不同平衡水相 HNO_3 浓度对萃取分配比 D 的影响。根据式(14)可知:

$$D = \frac{c^4(\text{NO}_3^-) \cdot c_o^2(\text{DMHMP})}{Y_o \sum_y K_{02y} \cdot c^y(\text{HNO}_3)} \quad (19)$$

以 $\lg \frac{D}{c_o^2(\text{萃取剂})}$ 为纵坐标对 $\lg c_o(\text{HNO}_3)$ 作图,结果示于图 6。分析曲线的形状,便可决定 y 值的分布,根据曲线的渐近线确定 y 值的方法已有相关报道^[11-12]。由图 6 可知:萃取剂为 DMHMP

时,其曲线有两条渐近线,斜率分别为 0 和 2.53,其中渐近线斜率由近似为 0 到 2.53 的变化过程即是萃合物逐渐结合硝酸的过程,最终生成 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{DMHMP} \cdot y\text{HNO}_3$ 形式萃合物。因此,可以断定,随着硝酸浓度的增大, $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{DMHMP}$ 将逐渐结合 HNO_3 ,过程中生成 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{DMHMP}$ 、 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{DMHMP} \cdot 2\text{HNO}_3$ 和 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{DMHMP} \cdot 3\text{HNO}_3$ 三种萃合物,中间 $y=1$ 只是过渡状态,相关内容已有报道^[12]。萃取剂为 TBP 时,其曲线有两条渐近线,斜率分别为 0 和 1.92。最终生成 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TBP} \cdot y\text{HNO}_3$ 形式络合物,曲线的渐近线斜率为 y 。因此,可以断定,随着硝酸浓度的增大, $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TBP}$ 将逐渐结合 HNO_3 ,过程中生成 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TBP}$ 和 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TBP} \cdot 2\text{HNO}_3$ 两种萃合物。



初始水相: $\rho_o(\text{Zr}^{4+}) = 1.0 \text{ g/L}$,

$c_o(\text{HNO}_3) = 0.25 \sim 10.31 \text{ mol/L}$;

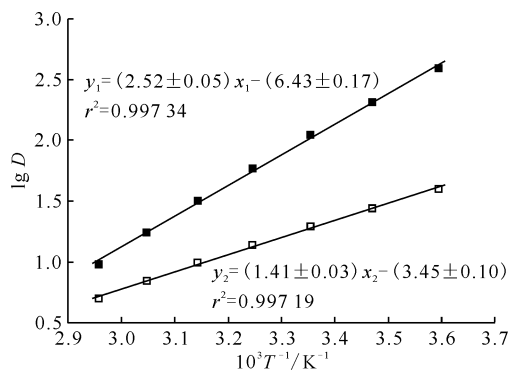
有机相: 1.09 mol/L DMHMP-正十二烷或
1.09 mol/L TBP-正十二烷

图 6 平衡水相硝酸浓度对 Zr(IV)分配比 D 的影响
Fig. 6 Effect of equilibrated nitric acid concentration in aqueous phase on distribution ratio of Zr(IV)

由图 6 可知:DMHMP 或 TBP 萃取 Zr(IV)的过程中,随着硝酸浓度的增加,分配比均呈现先减小再逐渐增大的趋势。分析原因为:在较低的硝酸浓度情况下,硝酸也会与萃取剂结合,和萃取剂萃取 Zr(IV)之间存在着竞争的关系,所以随着硝酸浓度的增加,萃取 Zr(IV)的分配比逐渐减小;当达到某一硝酸浓度情况下,萃取剂对硝酸的萃取得达到平衡状态,不再对 Zr(IV)的萃取造成影响,这时随着硝酸浓度的增加,萃取 Zr(IV)的分配比逐渐增大。

2.5 温度对萃取分配比的影响

恒定萃取剂的浓度为 1.09 mol/L, 水相硝酸浓度为 3.0 mol/L, 在 5~65 °C 范围内, 研究了温度的变化对萃取分配比的影响, 结果示于图 7。



■ — DMHMP, □ — TBP

初始水相: $\rho_0(\text{Zr}^{4+}) = 1.0 \text{ g/L}$, $c_0(\text{HNO}_3) = 3.0 \text{ mol/L}$;

有机相: 1.09 mol/L DMHMP-正十二烷或

1.09 mol/L TBP-正十二烷

图 7 萃取温度对 Zr(IV) 分配比的影响

Fig. 7 Effect of temperature on distribution ratio of Zr(IV)

根据 Van't Hoff 方程:

$$\left[\frac{\partial \lg K_{\text{ex}}}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_p = \frac{-\Delta H}{2.303R} \quad (20)$$

再结合式(14)得到式(21):

$$D = k \cdot K_{\text{ex}} \quad (21)$$

其中 k 为正值, 即表明分配比 D 和表观平衡常数 K_{ex} 成正比关系。结合式(20)和(21)得到式(22):

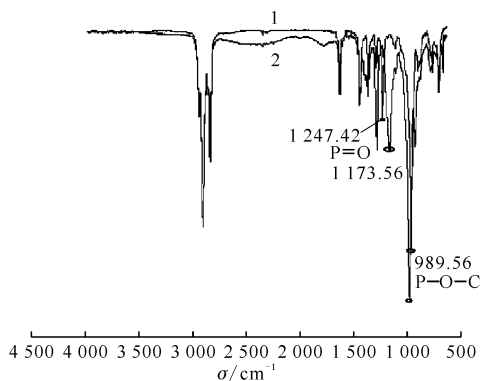
$$\left[\frac{\partial \lg \frac{D}{k}}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_p = \frac{-\Delta H}{2.303R} \quad (22)$$

由式(22)得出萃取平衡反应的焓变 $\Delta H = -k \times R \times 2.303 \times \text{斜率}$ 。由图 7 中两条曲线的斜率均为正值可以断定, DMHMP 或 TBP 萃取 Zr(IV) 的过程中焓变 ΔH 均为负值。由图 7 可知: 其它萃取条件相同时, Zr(IV) 的萃取分配比随着温度的升高而降低。且焓变均为负值, 说明 DMHMP 或 TBP 对 Zr(IV) 的萃取反应均为放热反应, 降低温度有利于萃取剂对 Zr(IV) 的萃取。

2.6 萃合物的红外光谱数据

图 8 是 1.09 mol/L DMHMP 在 3.0 mol/L HNO₃ 条件下萃取 Zr(IV) 前后有机相的红外光谱对比图。曲线 1 是 1.09 mol/L DMHMP 萃取

Zr(IV) 之前有机相的红外光谱, 其特征吸收是 P=O 键的伸缩振动 $\nu_{\text{P=O}}$ (1 247.42 cm⁻¹), P—O—C 键的伸缩振动在 989.56 cm⁻¹。曲线 2 是 1.09 mol/L DMHMP 萃取 Zr(IV) 达到平衡后有机相的红外光谱, P—O—C 键的特征吸收峰无显著变化, 在 1 173.56 cm⁻¹ 处出现一新的吸收峰。这是由于 DMHMP 分子中 P=O 键与 Zr(IV) 配位导致有机相中产生新的化合物, 由图 6 可知: 在 3.0 mol/L HNO₃ 条件下萃合物主要以 Zr(NO₃)₄ · 2DMHMP · 2HNO₃ 和 Zr(NO₃)₄ · 2DMHMP · 3HNO₃ 两种形式存在, 有机相中化合物结构发生变化, 所以 P=O 键的特征吸收峰由 1 247.42 cm⁻¹ 红移至 1 173.56 cm⁻¹。



1——萃取 Zr(IV) 之前, 2——萃取 Zr(IV) 之后

图 8 1.09 mol/L DMHMP 萃取 Zr(IV) 的红外光谱

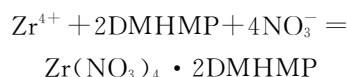
Fig. 8 Infrared spectrum of extraction of Zr(IV) with 1.09 mol/L DMHMP

综上所述, DMHMP 萃取 Zr(IV) 时是 P=O 键参与络合作用, 与 P—O—C 键无关。这也进一步证明了 DMHMP 萃取 Zr(IV) 的机理是中性络合反应机理。

3 结论

根据本研究结果, 可以得到如下结论:

(1) 中性磷类萃取剂甲基膦酸二甲庚酯在硝酸溶液中萃取 Zr(IV) 的过程中生成三种形式萃合物: Zr(NO₃)₄ · 2DMHMP、Zr(NO₃)₄ · 2DMHMP · 2HNO₃ 和 Zr(NO₃)₄ · 2DMHMP · 3HNO₃; 萃取反应方程式主要为:



(2) DMHMP 萃取 Zr(IV) 的反应为放热反应, 降低温度有利于萃取剂对 Zr(IV) 的萃取。

(3) 同一体系中绝大多数情况下 DMHMP 萃取 Zr(IV)的性能强于 TBP,适当提高体系中水相平衡硝酸浓度、萃取剂浓度和 NO_3^- 浓度均会增大 DMHMP 萃取 Zr(IV)的分配比。

本工作为甲基膦酸二甲庚酯应用于后处理工艺流程及裂变产物分离提供了基础实验数据支持。

参考文献:

- [1] 李洲,秦炜.液-液萃取[M].北京:化学工业出版社,2012:8-29.
- [2] 任冰,唐洪彬,何辉,等.静态平衡法测定甲基膦酸二甲庚酯在酸性溶液中的溶解度[J].核化学与放射化学,2019,41(3):272-277.
- [3] 郑清远,罗重庆.用甲基膦酸二甲庚酯(P350)自盐酸溶液中萃取钍的研究[J].中南矿冶学院学报,1980,1(3):88-93.
- [4] 夏源贤,陈洛娜,钱和生.甲基膦酸二(1-甲庚)酯萃取硝酸铀酰和硝酸钍机理研究[J].核化学与放射化学,1985,7(3):147-153.
- [5] 李诗萌,谈梦玲,丁颂东,等.三种中性磷萃取剂萃取分离铀(VI)与钍(IV)的研究[J].化学研究与应用,2016,28(3):307-315.
- [6] Ding S, Li F, Li Q, et al. Highly efficient extraction separation of uranium(VI) and thorium(IV)

from nitric acid solution with di(1-methyl-heptyl) methyl phosphonate[J]. Sep Purif Tech, 2015, 146: 192-198.

- [7] Song L, Liu Y, Ding S, et al. Extraction kinetics of uranium(VI) and thorium(IV) with di(1-methyl-heptyl)methyl phosphonate from nitric acid medium using a Lewis cell[J]. Sep Purif Tech, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.02.020>.
- [8] Li R, Liu C, Zhao H, et al. Di-1-methyl heptyl methyl phosphonate (DMHMP): a promising extractant in Th-based fuel reprocessing[J]. Sep Purif Tech, 2017, 173: 105-112.
- [9] Li R, Zhao H, Liu C, et al. Reprocessing Th-based spent fuels with di-1-methyl heptyl methyl phosphonate using centrifugal extractors[J]. Sep Purif Tech, 2017, 174: 84-90.
- [10] Li R, Zhao H, Liu C, et al. The recovery of uranium from irradiated thorium by extraction with di-1-methyl heptyl methyl phosphonate(DMHMP)/n-dodecane[J]. Sep Purif Tech, 2017, 188: 219-227.
- [11] 高宏成,吴瑾光,徐宁,等.无机物的络合萃取研究(VI):磷酸三丁酯萃取硝酸钍[J].化学学报,1981(S1):95-104.
- [12] 刘本耀,钱和生,李燕飞.甲基膦酸二-(1-甲庚)酯萃取硝酸钍的机理[J].核化学与放射化学,1983,5(3):193-201.