

# TODGA/正十二烷萃取 Am(III) 的动力学

朱文彬, 叶国安, 李峰峰, 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:**以  $N, N, N', N'$ -四辛基-3-氧戊二酰胺(TODGA)为萃取剂, 正十二烷为稀释剂, 研究了该萃取体系在恒界面池中萃取 Am(III) 的动力学, 考察了搅拌转速、两相界面面积、萃取剂浓度、金属离子浓度、酸度和温度等因素对 Am(III) 萃取行为的影响, 并推导了相应的萃取机理。结果表明: (1) 搅拌转速在 130 r/min 以下时, 0.1 mol/L TODGA/正十二烷萃取 Am(III) 的过程为扩散控制类型, 在搅拌转速为 150 r/min 以上时, 则属于化学反应控制的动力学控制模式; (2) 求得了在  $(170 \pm 2)$  r/min、温度为  $(25 \pm 0.1)$  °C 时 0.1 mol/L TODGA/正十二烷萃取 Am(III) 的初始速率方程:

$$r_0 = \left. \frac{dc_{\text{org}}(M)}{dt} \right|_{t=0} = k \cdot \frac{S}{V} c_{\text{aq},0}^{0.94}(\text{Am}) c_{\text{aq},0}^{1.05}(\text{HNO}_3) c_{\text{org},0}^{1.19}(\text{TODGA})$$

在 25 °C 下, 求得表观速率常数  $k = (24.2 \pm 3.4) \times 10^{-3} \text{ mol}^{-2.18} \cdot \text{L}^{2.18} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}$ ; (3) 0.1 mol/L TODGA/正十二烷萃取 Am(III) 的初始速率随着温度的升高而增大, 求得表观活化能  $E_a = (25.94 \pm 0.98) \text{ kJ/mol}$ 。

**关键词:** TODGA; Am(III); 萃取动力学

**中图分类号:** TL241.14 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2013)03-0136-08

**doi:** 10.7538/hhx.2013.35.03.0136

## Extraction Kinetics Behavior of Am(III) by TODGA

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

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

**Abstract:** In the present paper,  $N, N, N', N'$ -tetraoctyl diglycolamide(TODGA) as the extractant and n-dodecane as the diluent, the extraction kinetics behavior of Am(III) in TODGA/n-dodecane- $\text{HNO}_3$  system was studied, including stirring speed, the interfacial area, extractant concentration in n-dodecane, extracted ions concentration, acidity of aqueous phase and temperature. The results show that the extraction process is controlled by diffusion under 130 r/min of stirring speed and by chemical reaction above 150 r/min. The extraction rate equation and the apparent extraction rate constant of Am(III) by TODGA/n-dodecane in  $(170 \pm 2)$  r/min and  $(25 \pm 0.1)$  °C are as follows:

$$r_0 = \left. \frac{dc_{\text{org}}(M)}{dt} \right|_{t=0} = k \cdot \frac{S}{V} c_{\text{aq},0}^{0.94}(\text{Am}) c_{\text{aq},0}^{1.05}(\text{HNO}_3) c_{\text{org},0}^{1.19}(\text{TODGA})$$

$k = (24.2 \pm 3.4) \times 10^{-3} \text{ mol}^{-2.18} \cdot \text{L}^{2.18} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}$ ,  $E_a = (25.94 \pm 0.98) \text{ kJ/mol}$ .

**Key words:** TODGA; Am(III); extraction kinetics

随着萃取技术的不断发展,人们日益要求更加深入地了解萃取过程的机制及其动力学性质,以便更有效地控制和强化萃取过程,提高萃取效率,或者利用萃取动力学的差异来实现某些分离过程,这就是萃取动力学研究的主要目的<sup>[1]</sup>。

目前实验室用于动力学研究的方法主要有单液滴法、恒界面池法、瞬时接触法、两相充分混合法、支撑液膜法等,其中最为常用的是单液滴法<sup>[2-4]</sup>和恒界面池法<sup>[5-9]</sup>。单液滴法操作简单,能够快速方便的获得萃取速率,但不能全面的研究各种条件对萃取过程的影响。恒界面池法最初由 Lewis 提出,通过恒界面池法可以获得完整的时间/浓度曲线,可以考察各种因素如界面面积、温度、搅拌转速、金属离子浓度、萃取剂浓度等对萃取速率影响,从而得到更加广泛的动力学数据。

乏燃料的放射性毒性主要由 Pu 和次锕系元素(Np、Am、Cm)贡献。最小化放射性毒性的有效方法是分离(partitioning)-嬗变(transmutation)法(P-T)<sup>[10]</sup>,即首先用化学方法从高放废液中分离出长期起危害作用的锕系元素和长寿命的裂变产物,并将高放废液变为中低放废物,然后将分离出来的锕系元素在快堆或加速器等上嬗变成短寿命或稳定核素。高放废液经过 P-T 技术,其长期放射性毒性可由原来的  $10^6$  年降低至  $10^3$  年。P-T 技术的关键步骤为分离部分,目前比较有发展前途的高放废液分离流程是美国的 TRUEX 流程<sup>[11-12]</sup>、日本的 DIDPA 流程<sup>[13-14]</sup>、法国的 DIAM(III)EX 流程<sup>[15-16]</sup>、瑞典的 CTH 流程<sup>[17-18]</sup>和中国的 TRPO 流程<sup>[19-21]</sup>等,这些流程最终得到锕系、锕系元素混合物,且都已用真实的高放废液进行过热实验,具有较好的锕系共萃分离效果。

近年开发的新型酰胺类萃取剂具有以下优点:(1)由 C、H、O、N 组成,可以彻底焚烧,二次废物少;(2)在烷烃类稀释剂中的溶解度大;(3)辐照稳定性好,合成方法简单、成本低;(4)萃取剂为三齿试剂<sup>[22-23]</sup>,对锕系的萃取分配比大。由于具有以上优点,因此这类试剂在近年来受到广泛关注。在这类试剂中研究较多的和较有前景的是 *N,N,N',N'*-四辛基-3-氧戊二酰胺(TODGA),TODGA 对 An(III)和 An(IV)具有良好的萃取性能,能够从中等浓度或更高浓度的硝酸溶液中萃取金属硝酸盐<sup>[24-26]</sup>,并在高放废液(HLLW)分离方面进行了一定的研究<sup>[27-29]</sup>。

早期对 TODGA 的研究主要是从热力学方

面研究了 TODGA 对金属离子的萃取行为,而从动力学方面研究 TODGA 对金属离子的萃取行为尚未见文献报道,因此本工作从动力学方面研究 TODGA 对 Am(III)的萃取行为,主要研究搅拌转速、萃取剂浓度、金属离子浓度、酸度和温度等因素对萃取行为的影响,并推导相应的萃取机理。

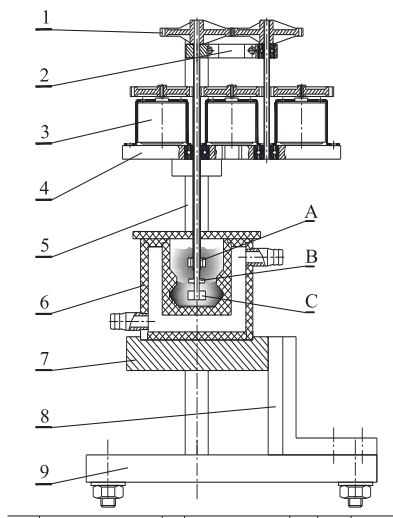
## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

*N,N,N',N'*-四辛基-3-氧戊二酰胺(TODGA),中国原子能科学研究院合成;正十二烷:Alfa Aesar. A Johnson Matthey 公司,纯度 99%;硝酸溶液:浓硝酸经高纯水( $\rho > 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ )稀释制得,其浓度用 NaOH 溶液滴定;其余试剂均为分析纯。

$^{241}\text{Am}(\text{III})$ :美国进口  $\text{Am}_2\text{O}_3$  (纯度大于 99.9%),溶解于 6.0 mol/L HCl 后在红外灯下烘干,再用 1.0 mol/L  $\text{HNO}_3$  溶解,此为 Am(III)的储备溶液,使用前再稀释。

恒界面萃取实验装置:由中国原子能科学研究院设计加工,图 1 为装置设计图。



1——齿轮(Gear),2——上定位板(Upper fixed board),  
3——微型电动机(Mini electromotor),4——下定位板  
(Under fixed board),5——立柱(Straight pillar),  
6——恒界面槽(Lewis cell),7——槽托盘(Tray for cell),  
8——定位块(Fixed mass),9——底板(Base)  
A——上搅拌桨(Upper stirrer),B——界面挡板  
(Interphase baffle),C——下搅拌桨(Under stirrer)

图 1 恒界面萃取实验装置设计图

Fig. 1 Lewis cell

LS6500 闪烁谱仪, 美国 Beckman 公司; JA50003N 电子分析天平, 感量 1 mg, 上海精密科学仪器有限公司; HX-101 恒温循环水槽, 北京长流科学仪器公司。

## 1.2 实验方法

将恒界面池与恒温水槽连接, 预热到指定温度, 从液池底部缓慢加入预热到相应温度的含 Am(III) 的  $\text{HNO}_3$  溶液 14.60 mL, 然后从上搅拌桨缓缓加入相同体积、相同温度的 TODGA/正十二烷, 有机相从上搅拌桨经搅拌轴流到界面挡板上, 然后再流入液体池中, 从而避免了界面的扰动, 加料完毕之后立即启动搅拌器, 并开始计时, 每隔一定时间, 用 200  $\mu\text{L}$  的移液器分别取 20  $\mu\text{L}$  的有机相和水相制备液闪源, 在 LS6500 闪烁谱仪上测定计数, 根据 Am 的比活度分别计算有机相和水相中 Am 的浓度。取样量为 20  $\mu\text{L}$ , 仅占总体积的 0.15% 左右, 因此由取样量造成的萃取过程变化可以忽略不计。

## 1.3 动力学数据处理

实验所得到的结果为某一相中被测组分的浓度与时间变化关系, 假定被萃取组分为 M, 其他组分为 N, 本实验除界面面积实验外, 其余实验均在相同的比界面面积下进行, 因此在进行数据处理时, 忽略比界面面积因子, 则 M 的初始萃取速率(以  $r_0$  表示)可以表示为:

$$r_0 = \left. \frac{dc_{\text{org}}(\text{M})}{dt} \right|_{t=0} = kc_{\text{aq},0}^m(\text{M})c_{\text{aq},0}^n(\text{N}) \cdots (1)$$

$m, n$  为相应的反应级数,  $k$  为速率常数, aq 和 org 分别表示水相和有机相, 下标 0 表示初始状态。

将组分浓度-时间曲线用函数  $f(t)$  进行拟合, 得到  $t$  时刻的速率与函数之间的关系表示如下:

$$r = f'(t) \quad (2)$$

则初始萃取速率可表示为:

$$r_0 = f'(0) = kc_{\text{aq},0}^m(\text{M})c_{\text{aq},0}^n(\text{N}) \cdots (3)$$

将浓度-时间曲线用五次函数进行拟合, 得到曲线的相关系数可达 0.99 以上, 因此在本实验中均采用五次函数进行拟合, 0 点处的一阶微分即为初始萃取速率, 并通过式(3)求得相应的速率常数。

萃取过程中, 如果仅改变 M 组分浓度, 而保持其他组分浓度以及实验条件不变, 则有:

$$\lg r_0 = m \lg c_{\text{aq},0}(\text{M}) + C \quad (4)$$

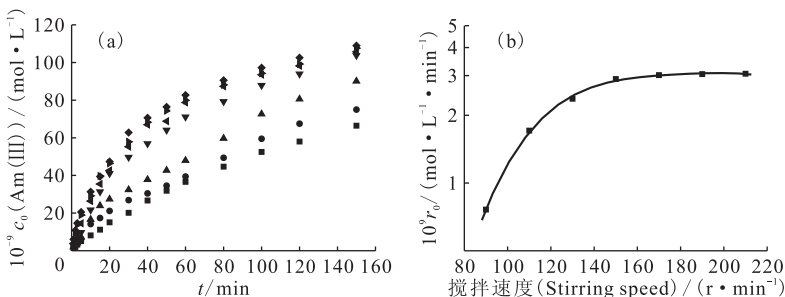
式中  $C = \lg k + n \lg c_{\text{aq},0}(\text{N}) + \cdots$  为常数。

实验所测数据均为反应初始时金属离子浓度随时间的变化, 此时可忽略逆反应和组分浓度变化的影响, 故采用初始浓度代替平衡浓度, 以  $\lg r_0$  对  $\lg c_{\text{aq},0}(\text{M})$  作图, 其斜率即为该反应对组分 M 的级数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 搅拌转速对 Am(III) 的萃取速率影响

25  $^{\circ}\text{C}$  下, 采用 0.1 mol/L TODGA/正十二烷为萃取剂, 研究了在不同搅拌转速下从 3.0 mol/L  $\text{HNO}_3$  介质中对 Am(III) 的萃取行为, 其有机相中 Am(III) 浓度与时间关系示于图 2(a), 求得各搅拌转速下 Am(III) 的初始萃取速率示于表 1 和图 2(b)。由图 2(a) 可知, 搅拌转速在 130 r/min 以下时, 有机相中 Am(III) 浓度与时间曲线的形状接近于过原点的直线, 搅拌转速在 150 r/min 以上时, 有机相中 Am(III) 浓度与时间曲线为向上凸起的曲线, 并且不同搅拌转速下的曲线基本重合。由图 2(b) 和表 1 可知, 随着搅拌转速的



有机相(Organic phase): 0.1 mol/L TODGA/正十二烷(n-dodecane)

水相(Aqueous phase):  $c_0(\text{Am(III)}) = 1.85 \times 10^{-7}$  mol/L,  $c_0(\text{HNO}_3) = 2.98$  mol/L

(a): ■——90 r/min, ●——110 r/min, ▲——130 r/min, ▼——150 r/min, ◀——170 r/min, ▶——190 r/min, ◆——210 r/min

图 2 搅拌转速对 Am(III)(a) 和 Am(III) 初始萃取速率(b) 的影响

Fig. 2 Effect of stirring speed on Am(III)(a) and  $r_0$ (b)

表 1 不同搅拌转速下 Am(III) 的初始萃取速率  
Table 1 Initial rate of extraction of Am(III) at different stirring speed

搅拌转速(Stirring speed)/ (r · min <sup>-1</sup> )	10 <sup>9</sup> r <sub>0</sub> /(mol · L <sup>-1</sup> · min <sup>-1</sup> )	搅拌转速(Stirring speed)/ (r · min <sup>-1</sup> )	10 <sup>9</sup> r <sub>0</sub> /(mol · L <sup>-1</sup> · min <sup>-1</sup> )
90	0.76	170	3.02
110	1.71	190	3.05
130	2.37	210	3.06
150	2.90		

增大,0.1 mol/L TODGA/正十二烷萃取Am(III)的初始萃取速率增加,在转速超过150 r/min时,初始萃取速率已不随转速变化而明显变化,即进入动力学坪区。在此坪区有两种可能,其一是扩散过程(在水相膜和油相膜之间)较化学反应快得多,已不再影响萃取反应速率,反应速率为动力学(或化学反应)控制;其二是在此坪区,并非完全是动力学控制,扩散过程对反应速率仍有影响,不过两相膜厚度不再随搅拌速度增加而降低,这时界面对传质的阻碍作用成为固定因子。在 130 r/min 以下初步判断为扩散控制为主的模式,在 150 r/min 以上属于动力学控制模式,因此,以下实验均将搅拌转速设定为 170 r/min。

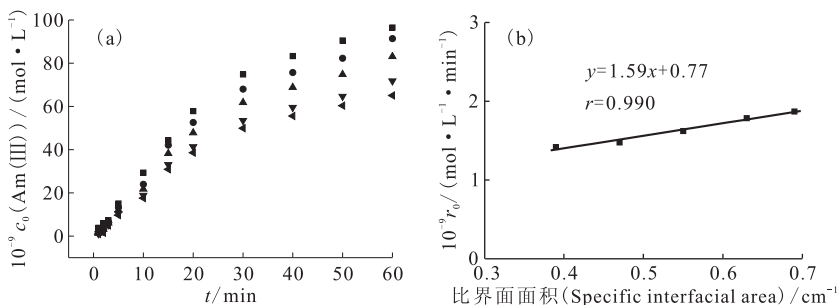
2.2 界面面积对 Am(III) 萃取速率的影响

判别萃取动力学类型的方法主要有:搅拌转速法、界面面积法和温度判别法等,在 2.1 节中考察了搅拌转速对初始速率的影响,初步判别在 150 r/min 以上属于动力学控制模式,下面将考察在不同界面面积的恒界面池中,不同比界面面积对 TODGA 萃取 Am(III) 的初始速率的影响,界面面积与比界面面积的关系列于表 2。

表 2 界面面积与比界面面积关系  
Table 2 Relations on interfacial area and specific interfacial area

液池编号 (No.)	界面面积 (Interfacial area)/cm <sup>2</sup>	比界面面积(Specific interfacial area)/cm <sup>-1</sup>
1	4.78	0.39
2	6.04	0.47
3	7.38	0.55
4	8.64	0.63
5	9.80	0.69

控制温度为(25±0.1) °C,搅拌转速为(170±2) r/min,研究了 0.1 mol/L TODGA/正十二烷在不同界面面积的恒界面池中、从 2.98 mol/L HNO<sub>3</sub> 介质中对 Am(III) 的萃取,实验结果示于图 3(a),数据处理结果即 r<sub>0</sub> 与比界面面积关系曲线示于图 3(b)。由图 3(b)结果可知,随着比界面面积的增加,0.1 mol/L TODGA/正十二烷从 2.98 mol/L HNO<sub>3</sub> 介质中对 Am(III) 的萃取初始速率增加,初始速率与比界面面积呈直线关系:y=1.59x+0.77,直线不通过原点,表明该萃取过程是界面化学反应控制的动力学模式,在以下



有机相(Organic phase):0.1 mol/L TODGA/正十二烷(n-dodecane)

水相(Aqueous phase):c<sub>0</sub>(Am(III))=1.85×10<sup>-7</sup> mol/L,c<sub>0</sub>(HNO<sub>3</sub>)=2.98 mol/L

(a),界面面积(Interfacial area):■——9.80 cm<sup>2</sup>,●——8.64 cm<sup>2</sup>,▲——7.38 cm<sup>2</sup>,▼——6.02 cm<sup>2</sup>,◀——4.78 cm<sup>2</sup>

图 3 不同界面面积下 Am(III) 萃取的影响(a)和比界面面积对 Am(III) 初始萃取速率的影响(b)

Fig. 3 Extraction of Am(III) as a function of the interfacial area(a) and the effect of specific interfacial area on r<sub>0</sub>(b)

的实验中均采用界面面积  $S=9.80\text{ cm}^2$  的液体池开展实验工作。

### 2.3 TODGA 浓度对 Am(III) 的萃取速率影响

控制温度为  $(25\pm 0.1)\text{ }^\circ\text{C}$ , 搅拌转速为  $(170\pm 2)\text{ r/min}$ , 研究了不同浓度的 TODGA/正十二烷在界面面积为  $9.80\text{ cm}^2$  的恒界面池中、从  $2.98\text{ mol/L HNO}_3$  介质中对 Am(III) 的萃取, 结果示于图 4(a), 数据处理结果即  $r_0$  与 TODGA 浓度关系曲线示于图 4(b)。由图 4(b) 可知, 随着 TODGA 浓度的增加, TODGA 萃取 Am(III) 的初始速率增加, 并且  $\lg r_0$  与  $\lg c_0(\text{TODGA})$  呈直线关系, 其直线斜率为  $1.19\pm 0.05$ , 表明 TODGA 萃取 Am(III) 的反应对于 TODGA 而言近似为一级反应。

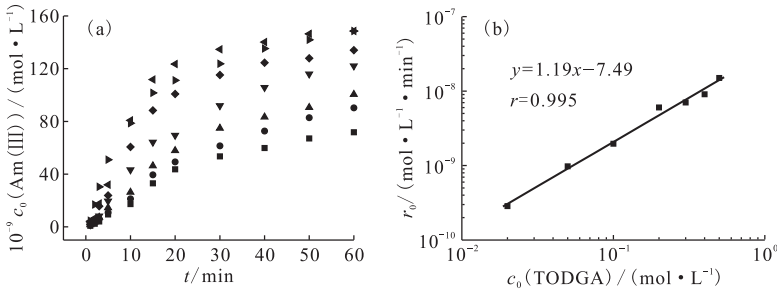
### 2.4 $\text{HNO}_3$ 浓度对 TODGA 萃取 Am(III) 的影响

控制温度为  $(25\pm 0.1)\text{ }^\circ\text{C}$ , 搅拌转速为  $(170\pm$

$2)\text{ r/min}$ , 研究了  $0.1\text{ mol/L TODGA/正十二烷}$  在界面面积为  $9.80\text{ cm}^2$  的恒界面池中、从不同浓度的  $\text{HNO}_3$  介质中对 Am(III) 的萃取, 实验结果示于图 5(a), 数据处理结果即  $r_0$  与  $\text{HNO}_3$  浓度关系曲线示于图 5(b)。由图 5(a) 可知, 在酸度较低时, 萃入有机相中的 Am(III) 的量较少, 酸度小于  $0.1\text{ mol/L}$  时, TODGA 基本不萃取 Am(III), 随着酸度的增加, 萃入有机相中的 Am(III) 的浓度明显增加, 与热力学研究中 TODGA 萃取 Am(III) 的分配比随酸度变化趋势一致。从图 5(b) 可知,  $\lg r_0$  与  $\lg c_0(\text{HNO}_3)$  呈直线关系, 其斜率为  $1.05\pm 0.07$ , 表明对  $\text{HNO}_3$  为一级反应。

### 2.5 金属离子浓度对 TODGA 萃取 Am(III) 的影响

控制温度为  $(25\pm 0.1)\text{ }^\circ\text{C}$ , 搅拌转速为  $(170\pm 2)\text{ r/min}$ , 研究了  $0.1\text{ mol/L TODGA/正十二烷}$  在界面面积为  $9.80\text{ cm}^2$  的恒界面池中、从  $2.98\text{ mol/L}$



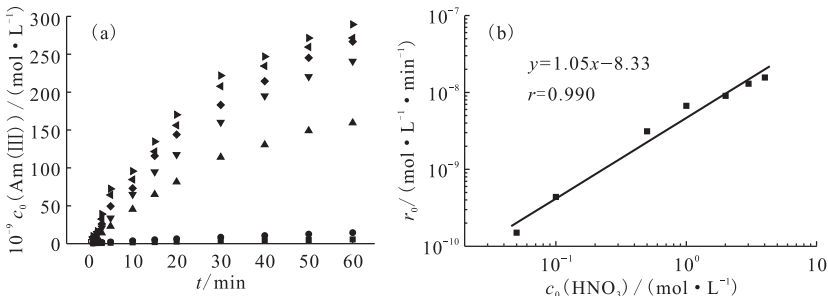
有机相(Organic phase):  $0.02\sim 0.5\text{ mol/L TODGA/正十二烷(n-dodecane)}$

水相(Aqueous phase):  $c_0(\text{Am(III)})=1.85\times 10^{-7}\text{ mol/L}, c_0(\text{HNO}_3)=2.98\text{ mol/L}$

(a),  $c_0(\text{TODGA}),\text{ mol/L}$ : ■—0.02, ●—0.05, ▲—0.10, ▼—0.20, ◆—0.30, ◀—0.40, ▶—0.50

图 4 TODGA 浓度对 Am(III) 萃取的影响(a)和初始速率  $r_0$  与 TODGA 浓度的关系(b)

Fig. 4 Extraction of Am(III) as a function of TODGA concentration(a) and the effect of TODGA concentration on  $r_0$  (b)



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

水相(Aqueous phase):  $c_0(\text{Am(III)})=8.75\times 10^{-7}\text{ mol/L}, c_0(\text{HNO}_3)=0.05\sim 4.0\text{ mol/L}$

(a),  $c_0(\text{HNO}_3),\text{ mol/L}$ : ■—0.05, ●—0.10, ▲—0.50, ▼—1.00, ◆—2.00, ◀—3.00, ▶—4.00

图 5  $\text{HNO}_3$  浓度对 Am(III) 萃取的影响(a)和初始速率  $r_0$  与  $\text{HNO}_3$  浓度的关系(b)

Fig. 5 Extraction of Am(III) as a function of  $\text{HNO}_3$  concentration(a) and the effect of  $\text{HNO}_3$  concentration on  $r_0$  (b)

HNO<sub>3</sub> 介质中对不同浓度 Am(III) 的萃取, 实验结果示于图 6(a), 数据处理结果即  $r_0$  与初始 Am(III) 浓度关系曲线示于图 6(b)。从图 6(b) 可知, 在温度为 25 °C、搅拌转速为 170 r/min 下、界面面积为 9.80 cm<sup>2</sup> 的液池中 TODGA 萃取 Am(III) 的初始速率与金属离子浓度存在线性关系, 即  $\lg r_0$  与  $\lg c_0(\text{Am(III)})$  成一直线, 其斜率为  $0.94 \pm 0.06$ , 因此在该体系下对 Am(III) 为 0.94 级反应。

根据以上实验结果可知, 0.1 mol/L TODGA/正十二烷体系对 Am(III) 的萃取动力学研究表明: 对 Am(III) 为 0.94 级反应, 对 TODGA 为 1.19 级反应, 对 HNO<sub>3</sub> 为 1.05 级反应; 由此推导出 0.1 mol/L TODGA 萃取 Am(III) 的初始萃取速率方程为:

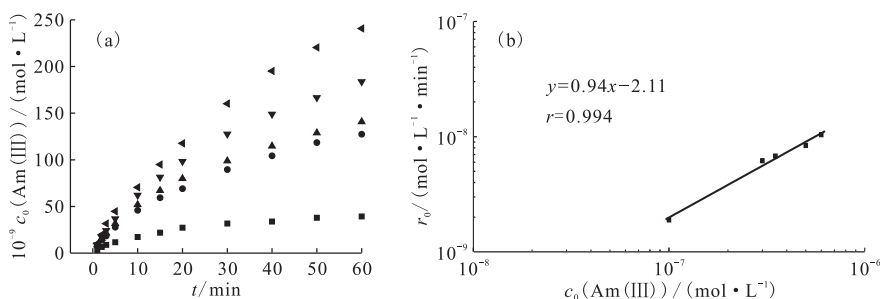
$$r_0 = \left. \frac{dc_{\text{org}}(\text{M})}{dt} \right|_{t=0} =$$

$$k \cdot \frac{S}{V} c_{\text{aq},0}^{0.94} (\text{Am}) c_{\text{aq},0}^{1.05} (\text{HNO}_3) c_{\text{org},0}^{1.19} (\text{TODGA})$$

在 25 °C 下, 求得表观速率常数  $k = (24.2 \pm 3.4) \times 10^{-3} \text{ mol}^{-2.18} \cdot \text{L}^{2.18} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}$ 。

## 2.6 温度对 Am(III) 的萃取速率影响

研究了不同温度下 0.1 mol/L TODGA/正十二烷在界面面积为 9.80 cm<sup>2</sup> 的恒界面池中从 2.98 mol/L HNO<sub>3</sub> 介质中对 Am(III) 的萃取动力学, 其中温度误差控制在  $\pm 0.1$  °C, 转速为  $(170 \pm 2)$  r/min, 结果示于图 7(a), 以  $\ln r_0$  对  $T^{-1}$  作图, 应为一条直线, 其斜率即为  $-E_a/R$ , 结果示于图 7(b)。由图可知, 随着温度的升高, 0.1 mol/L TODGA/正十二烷萃取 Am(III) 初始速率增加, 从图中可以明显的看出, 温度升高有利于 TODGA 对 Am(III) 的萃取, 并且  $\ln r_0$  与  $T^{-1}$  呈线性关系, 其直线斜率为  $-3119.50 \pm 118.33$ , 求得萃取反应的表观活化能为  $E_a = (25.94 \pm 0.98) \text{ kJ/mol}$ 。



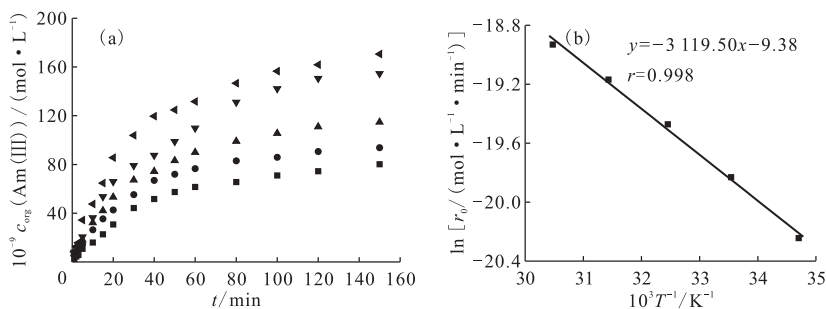
有机相(Organic phase): 0.1 mol/L TODGA/正十二烷(n-dodecane)

水相(Aqueous phase):  $c_0(\text{Am(III)}) = 0.10 \sim 0.60 \mu\text{mol/L}$ ,  $c_0(\text{HNO}_3) = 2.98 \text{ mol/L}$

(a),  $c_0(\text{Am(III)})$ ,  $\mu\text{mol/L}$ : ■—0.10, ●—0.30, ▲—0.35, ▼—0.50, ◀—0.60

图 6 Am(III) 浓度对 Am(III) 萃取的影响(a)和初始速率  $r_0$  与 Am(III) 浓度的关系(b)

Fig. 6 Extraction of Am(III) as a function of the initial concentration of Am(III) (a) and the effect of Am(III) concentration on  $r_0$  (b)



有机相(Organic phase): 0.1 mol/L TODGA/正十二烷(n-dodecane)

水相(Aqueous phase):  $c_0(\text{Am(III)}) = 1.85 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ ,  $c_0(\text{HNO}_3) = 2.98 \text{ mol/L}$

(a): ■—15 °C, ●—25 °C, ▲—35 °C, ▼—45 °C, ◀—55 °C

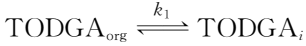
图 7 温度对萃取 Am(III) 的影响(a)及其与萃取 Am(III) 初始速率的关系(b)

Fig. 7 Extraction of Am(III) as a function of temperature(a) and the effect of temperature on  $r_0$  (b)

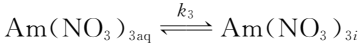
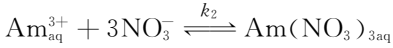
## 2.7 萃取反应机理探讨

根据上述实验结果可以推测, TODGA 萃取 Am(III) 的动力学机制可以描述为:

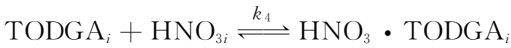
I. 萃取剂在界面的吸附平衡



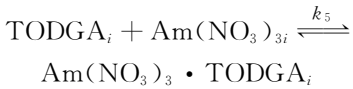
II. Am(III) 的界面吸附平衡



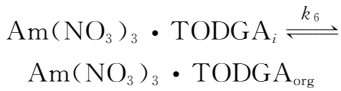
III. TODGA 与 HNO<sub>3</sub> 的界面化学反应



IV. TODGA 与 Am(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 的界面化学反应



V. 萃合物在有机相和界面之间的解吸平衡



其中第 I 步为 TODGA 的界面吸附平衡, 第 II 步为 Am(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 的界面吸附平衡, 第 V 步为萃合物的解吸平衡, 均为快速平衡反应。第 III 步为 HNO<sub>3</sub> 与 TODGA 的界面化学反应, 其可能为速率控制步骤; 第 IV 步为 Am(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 与 TODGA 的界面化学反应, 为速率控制步骤。

因此假定第 III 和 IV 步为速率控制步骤, 且忽略第 III 和第 IV 步逆反应的影响, 可得萃取反应的动力学方程为:

$$r_0 = k_4 \times k_5 c(\text{Am}(\text{NO}_3)_{3i}) \times c(\text{TODGA}_i) \times c(\text{HNO}_{3i})$$

由第 I 步反应可得到  $k_1 = c(\text{TODGA}_i) / c(\text{TODGA}_{\text{org}})$ , 则  $c(\text{TODGA}_i) = k_1 c(\text{TODGA}_{\text{org}})$  因为 Am<sup>3+</sup> 不具有表面活性, 故不存在界面吸附问题, 在充分搅拌下, 可假设  $c(\text{Am}(\text{NO}_3)_{3i}) \approx c(\text{Am}(\text{NO}_3)_{3\text{aq}})$ , 则有:

$$r_0 = k_1 c(\text{TODGA}_{\text{org}}) \times k_4 c(\text{Am}(\text{NO}_3)_{3\text{aq}}) \times k_5 c(\text{HNO}_{3\text{aq}}) = k_1 k_4 k_5 c(\text{TODGA}_{\text{org}}) \times c(\text{Am}(\text{NO}_3)_{3\text{aq}}) \times c(\text{HNO}_{3\text{aq}}) =$$

$k_{\text{表}} c(\text{TODGA}_{\text{org}}) \times c(\text{Am}(\text{NO}_3)_{3\text{aq}}) \times c(\text{HNO}_{3\text{aq}})$  式中  $k_{\text{表}}$  为 TODGA 萃取 Am(III) 的表观萃取速率常数, 且  $k_{\text{表}} = k_1 k_4 k_5$ , 与实验得出的速率方程形式一致。

## 3 结论

(1) 搅拌转速小于 130 r/min 时, 0.1 mol/L

TODGA/正十二烷萃取 Am(III) 的过程为扩散控制为主的类型, 在搅拌转速大于 150 r/min 时, 则可能属于化学反应控制的动力学控制模式。

(2) 求得了在 (170 ± 2) r/min、(25 ± 0.1) °C 时 0.1 mol/L TODGA/正十二烷萃取 Am(III) 的初始速率方程:

$$r_0 = \left. \frac{dc_{\text{org}}(\text{M})}{dt} \right|_{t=0} =$$

$$k \cdot \frac{S}{V} c_{\text{aq},0}^{0.94} (\text{Am}) c_{\text{aq},0}^{1.05} (\text{HNO}_3) c_{\text{org},0}^{1.19} (\text{TODGA})$$

在 25 °C 下, 求得表观速率常数  $k = (24.2 \pm 3.4) \times 10^{-3} \text{ mol}^{-2.18} \cdot \text{L}^{2.18} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}$ 。

(3) 0.1 mol/L TODGA/正十二烷萃取 Am(III) 的初始速率随着温度的升高而增大, 求得表观活化能  $E_a = (25.94 \pm 0.98) \text{ kJ/mol}$ 。

## 参考文献:

- [1] 王辉. TBP-煤油从硝酸介质中萃取七价铀的动力学研究[D]. 北京: 中国原子能科学研究院, 2007.
- [2] 沈静兰, 盖会法, 高自立, 等. 单液滴法研究 HDEHP 萃取 Ni(II) 的速率与机理[J]. 山东大学学报(自然科学版), 1985(2): 76-81.
- [3] 黄学宁, 高宏成, 彭启秀. 协同萃取铀的动力学研究[J]. 核化学与放射化学, 1990, 12(3): 135-139.
- [4] 刘萍, 王岩, 孙思修, 等. 二烷基磷酸 CYANEX272 萃取钴(II) 的动力学[J]. 山东大学学报, 1994, 29(3): 320-325.
- [5] 邢鹏, 王成彦. P204 钠皂萃取 Mn(II) 动力学[J]. 过程工程学报, 2011, 11(1): 61-64.
- [6] Tong Hui, Li De-qian, Wang Yi-ge, et al. Extraction Kinetics of Lanthanum With Purified Cyanex923 From Nitrate Medium[J]. Wuhan University Journal of Natural Sciences, 2003, 8(3A): 871-874.
- [7] Lou Zhen-ning, Xiong Ying, Song Jun-jun, et al. Kinetics and Mechanism of Re(VII) Extraction and Separation From Mo(VI) With Trialkyl Amine[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2010, 20: s10-s14.
- [8] Yu Gui-hong, Yue Shan-tang, Li De-qian, et al. Kinetic Study of Ce<sup>4+</sup> Extraction With Cyanex923[J]. J Rare Earths, 2001, 19(4): 250-254.
- [9] 陈慧峰, 熊晓东, 王胜国. 三烷基氧膦萃取铀的动力学研究[J]. 稀有金属, 2004, 28(5): 832-834.
- [10] 李寿耕. 高放废物的嬗变处置与不产生寿命高放废物的先进核能系统[J]. 核科学与工程, 1996, 16(3): 269-283.

- [11] Paiva A, Malik P. Recent Advances on the Chemistry of Solvent Extraction Applied to the Reprocessing of Spent Nuclear Fuels and Radioactive Wastes[J]. *Radioanal Nucl Chem*, 2004, 261(2): 485-496.
- [12] Nash K L, Lumetta G J. Advanced Separation Techniques for Nuclear Fuel Reprocessing and Radioactive Waste Treatment[M]. Woodhead Publishing Series in Energy, 2011.
- [13] Kubota M, Yamaguchi I, Morita Y, et al. Emerging Fuel Cycles and Waste Disposal Opinions[C] // Global'93, Proceeding of Future Nuclear Fuel Systems. September 12-17, 1993, Seattle, Washington, vol. 10, 588.
- [14] Watanabe M, Tatsugae R, Morita Y, et al. Back-Extraction of Tri- and Tetravalent Actinides From Diisodecylphosphoric Acid (DIDPA) With Hydrazine Carbonate[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2002, 252(1): 53-57.
- [15] Serrano-Purroy D, Baron P, Christiansen B, et al. Recovery of Minor Actinides From HLLW Using DI-AMEX Process[J]. *Radiochim Acta*, 2005, 93(6): 351-355.
- [16] Hérès X, Lanoë J Y, Borda G, et al. Counter-Current Tests to Demonstrate the Feasibility of Extractant Separation in Diamex-Sanex Process[C] // Proceedings of Global 2009, Paris, France, September 6-11, 2009.
- [17] Liljezin J O, Persson G, Svantesson I, et al. The CTH Process for HLLW Treatment, Part I: General Description and Process Design[J]. *Radiochim Acta*, 1984, 35: 155-162.
- [18] Liljezin J O, Persson G, Svantesson I, et al. The CTH Process for HLLW Treatment, Part II: Hot Test[J]. *Radiochim Acta*, 1984, 35: 163-172.
- [19] 郑华铃. 三烷基氧膦萃取流程及其应用前景[J]. 乏燃料管理及后处理, 1995(7/8): 1-32.
- [20] 宋崇立. 分离法处理我国高放废液概念流程[J]. 原子能科学技术, 1995, 29(3): 201-209.
- [21] 陈靖, 王建晨. 从高放废液中去钷系元素的 TRPO 流程发展三十年[J]. 化学进展, 2011, 23(7): 1 366-1 371.
- [22] Narita H, Yaita T, Tamura K, et al. Solvent Extraction of Trivalent Lanthanoid Ions With *N, N'*-Dimethyl-*N, N'*-Diphenyl-3-Oxapentanediamide[J]. *Radiochim Acta*, 1998, 81: 223.
- [23] Narita H, Yaita T, Tamura K, et al. Study on the Extraction of Trivalent Lanthanide Ions With *N, N'*-Dimethyl-*N, N'*-Diphenyl-Malonamide and -Diglycolamide[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 1999, 239: 381.
- [24] 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.
- [25] Tachimori S, Suzuki S, Sasaki Y, et al. Solvent Extraction of Alkaline Earth Metal Ions by Diglycolic Amides From Nitric Acid Solutions[J]. *Solvent Extr Ion Exch*, 2003, 21(5): 707-715.
- [26] 朱文彬, 叶国安, 李峰峰, 等. TODGA-DHOA 体系从硝酸介质中萃取碱土金属[J]. 核化学与放射化学, 2011, 33(6): 328-334.
- [27] Yasuji M, Yuji S, Shoichi T. Actinide Separation by TODGA Extraction[C] // JAERI-Conf 2002-2004: 255-260.
- [28] Magnusson D, Christiansen B, Glatz J-P, et al. Partitioning of Minor Actinides From Purex Raffinate by the TODGA Process[C] // Proceedings of GLOBAL 2007. Boise, Idaho, USA, Sep. 9-13, 2007: 713-718.
- [29] Modolo G, Asp H, Vijgen H, et al. Demonstration of a TODGA/TBP Process for Recovery of Trivalent Actinides and Lanthanides From a Purex Raffinate[C] // Proceedings of Global 2007. Boise, Idaho, USA, Sep. 9-13, 2007: 1 111-1 116.