

文章编号: 0253-9950(2003)-0181-04

N-癸酰吗啡啉与 TBP 协同萃取铀() 的热力学研究

陈蔚燕¹, 包伯荣¹, 曹卫国¹, 杨兴存²

1. 上海大学 理学院 化学系, 上海 200436;

2. 中国科学院 上海原子核研究所, 上海 201800

摘要: 在硝酸介质中研究了 N-癸酰吗啡啉(DMPHL)与磷酸三丁酯(TBP)对 U()的协同萃取。通过考察萃取剂浓度、二种萃取剂的浓度比、酸度、温度、盐析剂离子强度对萃取 U()的影响,确定了萃取机理,求出了萃取反应平衡常数 K_s ,测定了萃取剂与协萃剂在不同浓度比时的协萃分配比。

关键词: U(); N-癸酰吗啡啉(DMPHL); 磷酸三丁酯(TBP); 协同萃取

中图分类号: O614.62 **文献标识码:** A

由于 TBP 稳定性好,萃取锕系元素的能力比较强,因此在核燃料后处理中得到了广泛应用。但是由于 TBP 的分解产物(如 DBP,MBP 等)严重影响去污效果,而且 TBP 不能完全燃烧,会造成二次污染。酰胺类萃取剂^[1~2]因为分子中不含有磷原子而可以完全燃烧,且辐照产生的降解产物(羧酸,胺等)亦不影响萃取工艺,在核燃料后处理工艺中这类萃取剂有望取代 TBP。文献[3~6]报道了 N-癸酰吗啡啉(DMPHL)对 U()的萃取行为,但是 DMPHL 和 TBP 对 U()的协同萃取未曾见报道。因此,本文在合成 DMPHL 的基础上,用 TBP 与 DMPHL 对 U()进行协同萃取,考察协同萃取反应的最佳条件,讨论协萃机理和萃合物组成。

1 实验部分

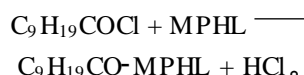
1.1 试剂和仪器

1.1.1 试剂 吗啡啉(MPHL),癸酰氯,三乙胺,1,2-二氯乙烷,盐酸,碳酸钠,无水硫酸钠,磷酸三丁酯(TBP),硝酸铀酰,苯,偶氮胂(),2,4-二硝基苯酚,氢氧化钠,硝酸等,均为市售分析纯试剂。
1.1.2 仪器 DJZ-2 型康氏恒温振荡器,江苏盐城市龙岗医疗器械厂产品;7230 型分光光度计,PHS-2C 型精密酸度计,均为上海雷磁仪器厂产品;电热恒温真空干燥箱,上海第二分析仪器厂产品;

DDS-11A 型电导率仪,离心分离器,半自动电光分析天平,均为上海第三分析仪器厂产品。

1.2 萃取剂的合成

N-癸酰吗啡啉的合成反应为:



式中,MPHL 的分子式为 $\text{H-N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{CO-MPHL}$ 简称为 DMPHL。

反应所得粗产品经过水洗,0.5 mol/L 碳酸钠三次碱洗,0.5 mol/L 盐酸三次酸洗之后,水洗至中性。常压蒸去溶剂,最后进行减压蒸馏,产品经过 IR,¹H NMR 及元素分析等手段测试,没有发现明显杂质。

1.3 实验方法

实验按照文献[7]方法进行。U()的萃取在带有磨口塞的离心试管中进行,有机相和水相的体积比为 1,在康氏恒温振荡器上振荡 30 min,离心分离后用偶氮胂()法测定水相中 U()的浓度,有机相中 U()的浓度用差减法求得,并计算分配比 D 。实验均在(298 ± 1) K 条件下进行。

2 结果和讨论

2.1 萃取剂浓度对协萃分配比的影响

水相 U()浓度为 0.5 mmol/L,硝酸浓度为 2.6 mol/L。恒定 TBP 浓度为 0.1 mol/L,考察

收稿日期:2002-11-29; 修订日期:2003-03-28

作者简介:陈蔚燕(1978—),女,山东烟台人,硕士研究生,物理化学专业。

DMPHL 的浓度(0.1 ~ 0.4 mol/L)对协同萃取分配比的影响,结果示于图 1。恒定DMPHL的浓度为 0.4 mol/L,考察 TBP 的浓度(0.1 ~ 0.25 mol/L)对协同萃取分配比的影响,结果示于图 2。

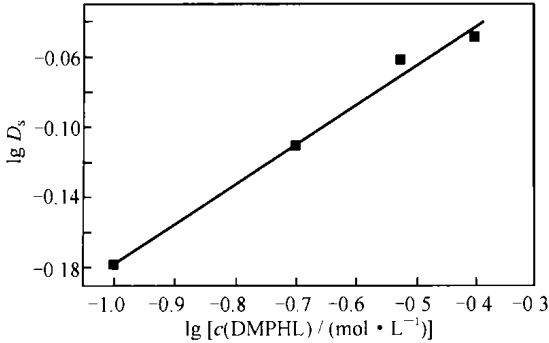


图 1 DMPHL 浓度对 U() 分配比的影响
Fig. 1 Dependence of the distribution ratios of U() on DMPHL concentration
 $c(\text{TBP}) = 0.1 \text{ mol/L}$, $R_{(\text{o/a})} = 1$, $T = (298 \pm 1) \text{ K}$,
 $t = 30 \text{ min}$, 稀释剂(Diluents): 苯(Benzene)

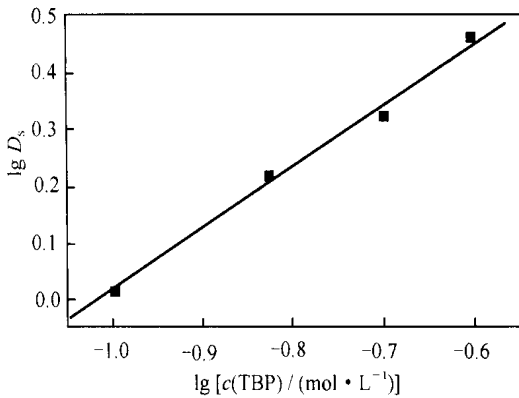
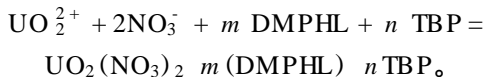


图 2 TBP 浓度对 U() 分配比的影响
Fig. 2 Dependence of the distribution ratios of U() on TBP concentration
 $c(\text{DMPHL}) = 0.4 \text{ mol/L}$, $R_{(\text{o/a})} = 1$, $T = (298 \pm 1) \text{ K}$,
 $t = 30 \text{ min}$, 稀释剂(Diluents): 苯(Benzene)

若协同萃取反应式为:



协萃平衡常数为:

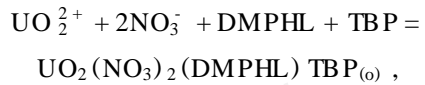
$$K_s = \frac{c[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot m(\text{DMPHL}) \cdot n \text{TBP}]}{c(\text{UO}_2^{2+}) \cdot c^2(\text{NO}_3^-) \cdot c^m(\text{DMPHL}) \cdot c^n(\text{TBP})}$$

协萃分配比为:

$$D_s = K_s c^2(\text{NO}_3^-) \cdot c^m(\text{DMPHL}) \cdot c^n(\text{TBP}).$$

若 D_p, D_t 分别代表 DMPHL 和 TBP 单独萃取 U() 时的分配比, DMPHL 单独萃取 U() 的数据见文献[8], TBP 单独萃取 U() 的数据见文献[9], D_T 代表总的分配比, D_s 代表协萃分配比, 则 $D_s = D_T - D_p - D_t$ 。

图 1 和图 2 中两条直线的斜率分别为 0.870 ($r = 0.995$) 和 0.875 ($r = 0.996$), 都近似等于 1。因此萃合物的分子式应该是 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{DMPHL})\text{TBP}$, 协萃反应式可以表示为:



$$D_s = K_s c^2(\text{NO}_3^-) \cdot c(\text{DMPHL}) \cdot c(\text{TBP}).$$

2.2 萃取剂与协萃剂浓度比对协萃分配比的影响

恒定水相 U() 浓度为 0.5 mmol/L, 有机相中 DMPHL 与 TBP 混合萃取剂总浓度为 0.3 mol/L, 硝酸浓度为 2.6 mol/L, 考察两种萃取剂的浓度比 $c(\text{TBP})/c(\text{DMPHL})$ 对协萃分配比的影响并示于图 3。由图 3 可以看出, TBP 与 DMPHL 在 $c(\text{TBP})/c(\text{DMPHL}) = 0.15$ 时, 出现较大的分配比。但随着 $c(\text{TBP})/c(\text{DMPHL})$ 比值的增加, 协萃分配比迅速减小, 当 $c(\text{TBP})/c(\text{DMPHL})$ 为 2.0 后, 分配比 D_s 趋于稳定, 基本上保持不变。

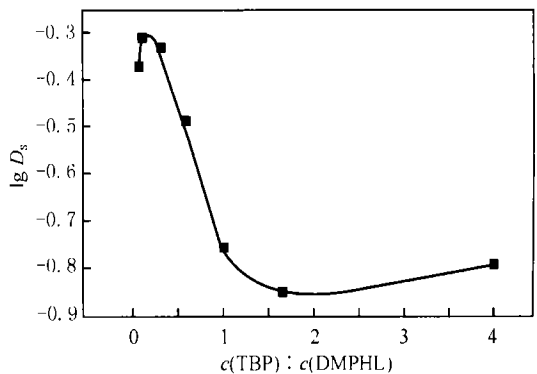


图 3 TBP 与 DMPHL 浓度比对协萃分配比的影响

Fig. 3 Dependence of the distribution ratios of U() on $c(\text{TBP})/c(\text{DMPHL})$
 $R_{(\text{o/a})} = 1$, $T = (298 \pm 1) \text{ K}$,
 $t = 30 \text{ min}$, 稀释剂(Diluents): 苯(Benzene)

2.3 酸度对协萃分配比的影响

初始水相 U() 浓度为 0.5 mmol/L, 有机相中 DMPHL 与 TBP 混合萃取剂浓度 (0.26 mol/L DMPHL + 0.04 mol/L TBP) 为 0.3 mol/L 时, 酸度对协同萃取分配比的影响示于图 4。由图 4 可以看出, DMPHL-TBP 协同萃取 U() 的分配比随着硝酸浓度的增加而增加。当硝酸浓度增加至 4 mol/L 时, U() 的分配比达到一个最大值, 然后略有下降。这是因为在较高酸度时, 硝酸的竞争萃取使有效的萃取剂浓度减少的缘故。此混合萃取剂与单个萃取剂萃取 U() 在出现峰值时所对应的酸度不同, 协萃时的酸度^[7]较小, 这可能 是与萃取剂的分子结构及其相互作用有关。

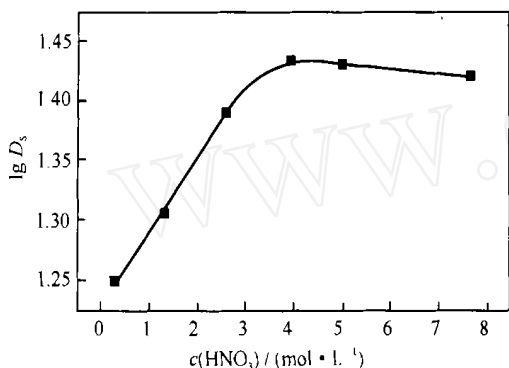


图 4 硝酸浓度对萃取分配比的影响

Fig. 4 Dependence of the distribution ratios of U() on HNO₃ concentration by DMPHL-TBP

$R(o/a) = 1, T = (298 \pm 1) K, t = 30 \text{ min},$

稀释剂(Diluent): 苯(Benzene)

2.4 温度对协萃分配比的影响

水相 U() 浓度为 0.5 mmol/L, 有机相中 DMPHL 与 TBP 混合萃取剂浓度 (0.26 mol/L DMPHL + 0.04 mol/L TBP) 为 0.3 mol/L, 硝酸浓度为 2.6 mol/L 时, 温度对协同萃取分配比的影响示于图 5。由图 5 可以看出, 协同体系萃取 U() 时, $\lg D_s \sim 1/T$ 之间呈现良好的线性关系, $r = 0.994$, 根据 Van 't Hoff 方程:

$$\partial \lg D_s / \partial \lg(1/T) = - H^0 / 2.303 R,$$

可以求得萃取反应热 $H^0 = -17.232 \text{ kJ/mol}$ 。反应热为负值, 表示此协萃体系对 U() 的萃取反应是放热的, 降低温度有利于 U() 的萃取。但是由于此萃取体系实际上是一个多重平衡。因此, $-H^0$ 仅是一个含义复杂的热力学函数。

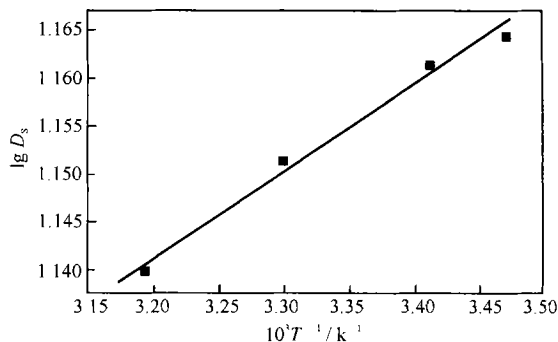


图 5 温度对萃取分配比的影响

Fig. 5 Effect of temperature on the distribution ratios of U() by DMPHL-TBP

$R(o/a) = 1, T = (298 \pm 1) K, t = 30 \text{ min},$

稀释剂(Diluent): 苯(Benzene)

2.5 盐析剂 LiNO₃ 的离子强度对协萃分配比的影响

水相 U() 浓度为 0.5 mmol/L, DMPHL-TBP 混合萃取剂浓度 (0.26 mol/L DMPHL + 0.04 mol/L TBP) 为 0.3 mol/L, 硝酸浓度为 2.6 mol/L 时, 盐析剂 LiNO₃ 的离子强度 (0.1 ~ 0.25 mol/kg) 对协同萃取分配比的影响示于图 6。由图 6 可以看出, 随着水相 LiNO₃ 的离子强度的增加, U() 的分配比迅速增加。这是由于盐析剂中阳离子(Li⁺)在水溶液 中发生强烈的水合作用, 吸引了一部分水分子, 使得水溶液中自由水分子减少, 因而被萃物在水中的浓度相应增加, 有利于萃取。此外, 盐析剂可降低水相介电常数或抑制水相中金属离子的增加, 使萃取平衡将向右移动, 使得萃取分配比增加。

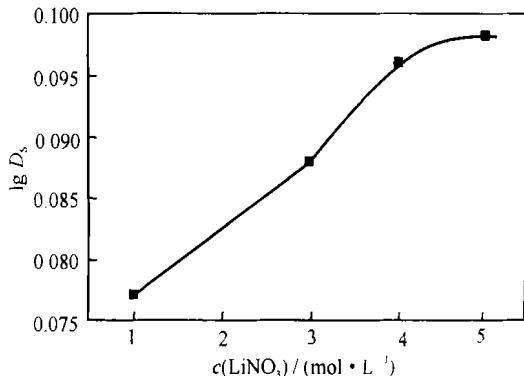


图 6 盐析剂对萃取分配比的影响

Fig. 6 Effect of salting out agent on the distribution ratios of U() by DMPHL-TBP

$R(o/a) = 1, T = (298 \pm 1) K, t = 30 \text{ min},$

稀释剂(Diluent): 苯(Benzene)

3 结 论

DMPHL 和 TBP 对 U() 的萃取具有协同效应;协萃分配比 (D_s) 随着硝酸浓度增加而增加,出现最大值时所对应的硝酸浓度比单一萃取剂对应的酸度小;协同体系萃合物的化学组成可能是 $UO_2(NO_3)_2$ (DMPHL) TBP;协萃体系对 U() 的萃取是一个放热反应。

参考文献:

- [1] MUSIKAS C, HUBERT H. Extraction by N,N'-Tetrakylakylmalonammides[J]. Solvent Extr Ion Exch, 1987, 5(1):151.
- [2] 包亚芝,沈朝洪,包伯荣. 铀钍核燃料后处理中新萃取剂的研究[J]. 核化学与放射化学,1992,14(3):143~147.
- [3] 沈朝洪,包伯荣. 用于锕系元素萃取分离的新萃取剂研究[J]. 核化学与放射化学,1993,15(4):243~251.
- [4] 韩景田. N-酰化吡咯烷萃取铀()的物理化学研究[D]. 上海:中国科学院上海原子核研究所,2000.
- [5] CASPARINI G M, GROSSI G. Long Chain Disubstitute Aliphatic Amides as Extraction Agents in Industrial Applications of Solvent Extraction[J]. Solvent Extr Ion Exch,1986,(6):1 233~1 241.
- [6] THIOLLET G, MUSIKAS C. Synthesis and Uses of the Amides Extractants[J]. Solvent Extr Ion Exch, 1989,7(5):813.
- [7] 董灵英. 铀的分析化学[M]. 北京:原子能出版社,1991. 65.
- [8] 杨兴存,包伯荣,曹卫国. 新萃取剂 N-癸酰吗啡啉萃取硝酸和铀()机理的初步研究[J]. 核技术,2002,25(8):615~618.
- [9] 徐光宪,王文清,吴瑾光,等. 萃取化学原理[M]. 上海:上海科学技术出版社,1984. 77.

SYNERGISTIC EXTRACTION OF U() FROM NITRIC ACID SOLUTION WITH N-DECANOYLMORPHOLINE AND TBP IN BENZENE

CHEN Wei-yan¹, BAO Bo-rong¹, CAO Wei-guo¹, YANG Xing-cun²

1. Department of Chemistry, Shanghai University, Shanghai 200436, China;

2. Shanghai Institute of Nuclear Research, Shanghai 201800, China

Abstract: The synergistic extraction properties and mechanism of uranium() from nitric acid solution with N-decanoylmorpholine (DMPHL) and TBP at (25 ±1) are investigated. The influences of extractant concentration, nitric acid concentration, temperature and salting out agent on the distribution ratio are studied. The extraction equilibrium constants are calculated.

Key words: uranium(); N-decanoylmorpholine (DMPHL); TBP; synergistic extraction