N,N,N',N'-四己基丙二酰胺从硝酸介质中萃取铀(Ⅵ)

孙国新*　韩景田　李玉兰　包伯荣　　鲍　猛　姜润田　赵淑英
(中国科学院上海原子核研究所　上海 201800)　　(山东建材学院应用化学系　济南)

摘　要　以甲苯为稀释剂研究了 N,N,N',N'-四己基丙二酰胺从硝酸介质中萃取硝酸和铀(Ⅵ)的性能. 考察了水相硝酸浓度、萃取剂浓度、硝酸钠浓度以及温度对萃取分配比的影响,确定了萃合物的组成. 借助红外光谱分析了萃合物的结构. 求得了萃取硝酸和硝酸铀酰的平衡常数及反应的热力学焓变. 与 N,N,N',N'-四丁基丙二酰胺萃取铀的性能比较,发现烷基链长的增加减少了三相生成的倾向,但酰胺的萃取能力却下降.

关键词　四己基丙二酰胺,铀,萃取

四取代双酰胺容易合成,可完全燃烧不产生二次污染且能有效地萃取三价锕系元素和镧系元素,引起了人们的重视[1~3]. 研究发现双酰胺在硝酸体系中易形成三相,影响分离过程. 本文合成新萃取剂 N,N,N',N'-四己基丙二酰胺,N 原子上烷基链较长,增大了有机相中的溶解度,在硝酸浓度低于 8 mol/L 条件下未出现三相,明显优于 N,N,N',N'-四丁基丙二酰胺. 探讨了该萃取剂从硝酸介质中萃取铀的物理化学行为.

1　实验部分

1.1　试剂和仪器

N,N,N',N'-四己基丙二酰胺(THMA)和 N,N,N',N'-四丁基丙二酰胺(TBMA)本实验室合成,提纯后经红外光谱、^{1}H NMR 检验无明显杂质峰,可直接用于萃取实验,其余试剂均为分析纯.

752 分光光度计(上海第三分析仪器厂),康氏恒温振荡器(实验室改装),pHS-2C 型酸度计(上海雷磁仪器厂),Bio-Rad FTS165 红外光谱仪(美国).

1.2　实验操作

将等体积含 U(Ⅵ)5.00×10^{-3} mol/L 的硝酸水溶液与有机溶液于萃取管中恒温振荡至平衡,离心分离,取水相用偶氮胂Ⅲ分光光度法测定,有机相 U(Ⅵ)浓度由差减法求得,硝酸的萃取用 pH 滴定分析. 萃取剂和萃合物均涂在 NaCl 片上测定其红外光谱,扫描 50 次,分辨率为 2 cm^{-1}.

2　结果与讨论

2.1　硝酸的萃取

在低酸度下,THMA 萃取硝酸的反应如式(1)所示:

$$H^+ + NO_3^- + n\overline{THMA}_{(o)} = \overline{HNO_3 \cdot n THMA}_{(o)} \quad (1)$$

下标(o)表示有机相. 萃取反应的表观平衡常数可表达为:

$$K_H = \frac{[\overline{HNO_3 \cdot n THMA}]_{(o)}}{\gamma_{\pm}^2 [H^+][NO_3^-][\overline{THMA}]^n_{(o)}} \quad (2)$$

1997-11-19 收稿,1998-04-20 修回

$\gamma_{\pm}$为平均离子活度系数[4]，不含添加盐时[H^+]与[NO_3^-]相等.

式(2)进一步整理得：

$$\lg[HNO_3 \cdot n\text{THMA}] - 2\lg[H^+]\gamma_{\pm} = \lg K_H + n\lg[\text{THMA}]_{(o)}$$

实验考察了萃取剂浓度对硝酸萃取的影响。令

$$Y = \lg[HNO_3 \cdot n\text{THMA}] - 2\lg[H^+]\gamma_{\pm}$$

以 Y 对 $\lg[\text{THMA}]_{(o)}$作图，起始硝酸浓度为 1.00 mol/L，得到直线斜率为 1.10，表明 THMA 萃取硝酸形成 $HNO_3 \cdot$ THMA. 由直线的截距可得 K_H=0.20 $mol^{-2} \cdot L^2$.

2.2 硝酸和硝酸钠浓度对萃取铀(Ⅵ)的影响

固定萃取剂浓度为 0.20 mol/L、初始[UO_2^{2+}]为 5.00×10^{-3} mol/L，硝酸和硝酸钠浓度变化对 THMA 萃取铀的影响示于图 1. 随着硝酸浓度的增大，分配比先是缓慢上升，继而上升速度加快，在实验浓度范围内没有观察到分配比有下降的趋势.

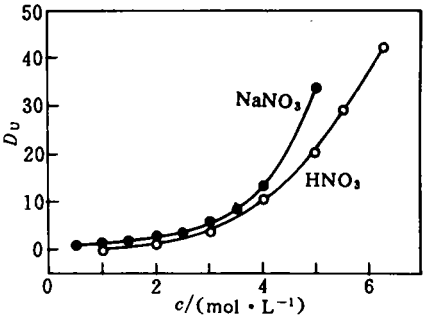


图 1 水相硝酸和硝酸钠浓度对萃取分配比的影响

随着硝酸钠浓度的增大，TBMA 体系出现了浅黄色沉淀. 离心分离干燥测红外光谱发现与萃取剂极为相似. 由图 1 可以看出 $NaNO_3$ 比 HNO_3 更能促进 U(Ⅵ)的萃取. 原因首先是 $NaNO_3$ 体系自由萃取剂浓度不受影响，萃取能力相对增强，其次是 $NaNO_3$ 比 HNO_3 具有更强的盐析效应和同离子效应.

2.3 萃取剂浓度及温度的影响

固定水相为 5.00×10^{-3} mol/L UO_2^{2+} 的 3.0 mol/L HNO_3 溶液，改变萃取剂浓度，试验结果列于表 1.

表 1 萃取剂浓度对 THMA 和 TBMA 萃取铀(Ⅵ)的影响

萃取剂浓度/(mol·L^{-1})	0.10	0.20	0.25	0.30	0.40	0.50
THMA 分配比(o/a)	1.12	4.16	6.50	10.05	18.13	29.94
TBMA 分配比(o/a)	1.76	5.72	9.11	13.09	23.00	46.40

在较高浓度时两种萃取剂的萃取能力均大于 TBP. TBMA 萃取铀(Ⅵ)的能力要大于 THMA. 虽然 THMA 的烷基链较长使得萃合物在甲苯中有更高的溶解度，但空间位阻效应明显. 红外光谱研究表明萃合物中萃取剂为螯合配位，烷基链越长越不利于萃合物的密堆积.

在萃取体系中除存在式(1)外还包含如下平衡：水相中硝酸的解离；酰胺萃取硝酸铀酰，

$$n\text{THMA}_{(o)} + 2NO_3^- + UO_2^{2+} = UO_2(NO_3)_2 \cdot n\text{THMA}_{(o)} \quad (4)$$

$$K_{ex} = \frac{[UO_2(NO_3)_2 \cdot n\text{THMA}_{(o)}]}{\gamma_{\pm}^2[NO_3^-]^2\gamma_U[UO_2^{2+}][\text{THMA}]_{(o)}^n} \quad (5)$$

NO_3^- 与 UO_2^{2+} 的络合：$NO_3^- + UO_2^{2+} = [UO_2(NO_3)]^+$

$$K_1 = \frac{[UO_2(NO_3)]^+}{[NO_3^-][UO_2^{2+}]} \quad (6)$$

考虑到硝酸浓度为 3.0 mol/L，萃取过程中变化不大(不超过 0.1 mol/L)，故认为 $\gamma_{\pm}$ 与 γ_U 为常数，即

$$K'_{ex}=\frac{[UO_2(NO_3)_2\cdot n\mathrm{THMA}_{(o)}]}{[NO_3^-]^2[UO_2^{2+}][\mathrm{THMA}]^n_{(o)}} \tag{7}$$

令 c 表示分析浓度，得到

$$[UO_2^{2+}]=\frac{c_U}{1+K_1[NO_3^-]} \tag{8}$$

式中 $K_1=0.24$[5].

忽略与 UO_2^{2+} 结合的 THMA，由式(2)得到

$$K_H\gamma_\pm^2[H^+][NO_3^-][\mathrm{THMA}]_{(o)}=[HNO_3\cdot\mathrm{THMA}]_{(o)}$$

又因为

$$[H^+]=[NO_3^-]=(c^0_{HNO_3}-[HNO_3\cdot\mathrm{THMA}]_{(o)})\alpha=(c^0_{HNO_3}+[\mathrm{THMA}]_{(o)}-c^0_{\mathrm{THMA}_{(o)}})\alpha$$

得到：

$$K_H\alpha^2(c^0_{HNO_3}+[\mathrm{THMA}]_{(o)}-c^0_{\mathrm{THMA}_{(o)}})^2[\mathrm{THMA}]_{(o)}\gamma_\pm^2-c^0_{\mathrm{THMA}_{(o)}}+[\mathrm{THMA}]_{(o)}=0 \tag{9}$$

式中 α 为 HNO_3 解离常数，上标 0 表示起始浓度，由式(9)可得自由萃取剂浓度$[\mathrm{THMA}]_{(o)}$.

由式(7)得到：

$$\frac{\lg[UO_2(NO_3)_2\cdot n\mathrm{THMA}]_{(o)}}{[UO_2^{2+}][NO_3^-]^2}=\lg K'_{ex}+n\lg[\mathrm{THMA}]_{(o)} \tag{10}$$

令

$$Y=\frac{\lg[UO_2(NO_3)_2\cdot n\mathrm{THMA}]_{(o)}}{[UO_2^{2+}][NO_3^-]^2}$$

以 Y 对 $\lg[\mathrm{THMA}]_{(o)}$ 作图得直线，斜率为 1.98，即萃合物组成为 $UO_2(NO_3)_2\cdot 2\mathrm{THMA}$，截距 $K'_{ex}=60.67\ \mathrm{mol^{-4}\cdot L^4}$. 测定了 10～50 ℃温度范围内 THMA 萃取U(Ⅵ)的分配比(图 2).

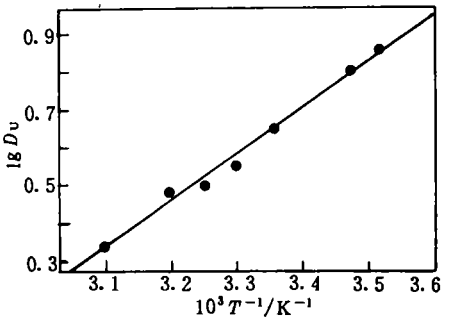


图 2　温度对萃取平衡的影响

其他条件固定时由式(8)可知 K'_{ex} 与 D 成正比，因为

$$\frac{\partial\lg K'_{ex}}{\partial(1/T)}=-\frac{\Delta H}{2.303R} \tag{11}$$

所以

$$\frac{\partial\lg D}{\partial(1/T)}=-\frac{\Delta H}{2.303R}$$

由图 2 得到以甲苯为稀释剂时 THMA 从硝酸介质中萃取 U(Ⅵ)的反应热为 −23.26 kJ/mol，为放热反应，低温有利于萃取.

2.4　萃合物红外光谱解析

由萃取剂和萃合物的红外光谱发现，羰基吸收峰由原来的 1636 cm^{-1} 移动到 1622 和 1582.3 cm^{-1}，分裂成两个峰，表明两个羰基均参与了配位，但配位情况有差别，一个距铀原子较近，另一个稍远，形成了稍有变形的六元环，可能是烷基链的空间位阻效应造成的. 938 cm^{-1}处尖而高的吸收峰为U—O的拉伸振动吸收峰[6]. 1030、1280 以及 1495 cm^{-1}处 3 峰为呈 C_{2v}对称的共价配位硝酸根特征吸收峰. 因此 NO_3^- 亦与 UO_2^{2+} 直接配位，这使得 U(Ⅵ)配合物为八配位不规则六角双锥构型.

参 考 文 献

1 Cecille L,Casarci M,Pietrelli L. New Sep Chem Tech for Radioactive Waste and Other Specific Apple. Essxi:Elsevier Sci Publishers LTD,1991:41

2 王友绍. [博士学位论文]. 上海:中国科学院上海原子核研究所,1997

3 Musicas C,Hubert H. *Solvent Extr Ion Exch*,1987,**5**(5):877

4 Davis W Jr,De Bruin H J. *J Inorg Nucl Chem*,1964,**26**:1069

5 Day R A Jr,Powers R M. *J Am Chem Soc*,1954,**76**:3895

6 Nakamoto K. Infrared Spectra of Inorg and Coordination Compounds. New York:J. Wiley & Sons, 1963

Extraction of U(Ⅵ) in Nitric Acid by *N*,*N*,*N*′,*N*′-Tetrahexylmalonamide

Sun Guoxin*, Han Jingtian, Li Yulan, Bao Borong

(*Shanghai Institute of Nuclear Research,Chinese Academy of Sciences,Shanghai* 201800)

Bao Meng, Jiang Runtian, Zhao Shuying

(*Department of Applied Chemistry,Shandong Institute of Building Materials Industry,Ji′nan*)

Abstract The extraction of nitric acid and U(Ⅵ) from nitric acid solutions with *N*,*N*,*N*′,*N*′-tetrahexylmalonamide(THMA) in toluene has been carried out. The dependences of the extraction distribution ratios on the concentrations of aqueous nitric acid, extractant and sodium nitrate and the temperature have been investigated. The extraction stoichiometry has been established and the structure of the extracted complex was analyzed by IR spectrometry. The extraction constants of nitric acid and U(Ⅵ) with THMA and the reaction enthalpy were calculated. In comparison with the extractability of *N*, *N*, *N*′, *N*′-tetrabutylmalonamide, it shows that increase in the alkyl chain longth lowering the formation of the third phase and decreases the extractability of the amides.

Keywords tetrahexylmalonamide,uranium extraction