用于在超临界流体 CO_2 中直接溶解镧系和锕系元素氧化物的 TRPO- HNO_3 络合物的性质

段五华* 朱礼洋 景 山 朱永贻

(清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 102201)

摘要 研究了 TRPO- HNO_3 络合物的一些性质. 实验结果表明, 当 HNO_3/TRPO 初始体积比从 1/7 增大到 5/1 时, TRPO- HNO_3 络合物中 HNO_3 浓度从 2.12 增大到 6.16 mol/L, $[\text{HNO}_3]/[\text{TRPO}]$ 比从 0.93 增大到 3.38, 络合物中水含量的变化范围为 0.97%~2.70%. TRPO- HNO_3 络合物的比重、粘度和表面张力随络合物中 HNO_3 浓度的变化而变化. 采用氕锁定技术研究了 TRPO- HNO_3 络合物的 NMR 光谱, 结果表明, 在 NMR 谱图中, 络合物中 HNO_3 和 H_2O 的质子会快速交换, 出现一个单峰, 而当 TRPO- HNO_3 络合物溶入低介电常数的溶剂时, 通过 NMR 谱图可以发现小的 HNO_3 液滴形成.

关键词 TRPO- HNO_3 络合物 性质 超临界流体 CO_2 溶解

铀是核能的主要燃料, 其中 U-235 是产生能量的裂变源. 在产生核能的过程中会产生裂变产物和超铀元素 Np, Pu, Am 和 Cm 等. PUREX 流程是传统的用于提取 Pu 和 U 的乏燃料后处理方法. 该流程首先采用硝酸溶解乏燃料, 然后以 TBP-煤油为萃取剂从酸性溶液中萃取 U 和 Pu. 同时该流程也产生了大量含有裂变产物和锕系元素的高放废液, 且处理这些废液的成本很高.

中国提出了以 TRPO(三烷基氧膦)为萃取剂提取高放废液中锕系和镧系裂变产物的 TRPO 流程^[1~4]. TRPO 萃取剂是工业产品, 价格低, 并且具有良好物理特性、良好分离性能、良好辐照稳定性以及对锕系和镧系元素有高的负载容量^[5].

最近研究发现, TBP- HNO_3 络合物在超临界流体 $\text{CO}_2(\text{SCF-CO}_2)$ 中能有效地溶解 UO_2 和 U_3O_8 以及镧系元素氧化物^[6~9]. 在此过程中, 固体 UO_2 中的 U(IV) 可能首先被 TBP- HNO_3 络合物中 HNO_3 氧化成 U(VI),

然后以 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$ 形式溶入 SCF-CO_2 , 最后通过减压到大气压回收 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{TBP}$. 整个过程不需要任何水溶液来溶解氧化铀, 产生的废物少, 因此, 对于乏燃料后处理和铀污染的固体废物, 该方法很有吸引力^[10,11].

基于以上事实, 可以认为 TRPO- HNO_3 络合物也可用于在 SCF-CO_2 中直接溶解镧系和锕系元素氧化物. 为了掌握 TRPO- HNO_3 络合物在 SCF-CO_2 中溶解镧系和锕系元素氧化物的特性和机理, 本文首先研究了用不同体积比的 HNO_3 和 TRPO 配制成的 TRPO- HNO_3 络合物的性质.

1 实验方法

1.1 试剂

TRPO(商业名 Cyanex 923)购自美国 Cyanamid 公司, 是四种三烷基氧膦的混合物, 其组成为 R_3PO (14%), $\text{R}_2\text{R}'\text{PO}$ (42%), $\text{RR}_2'\text{PO}$ (31%) 和 $\text{R}_3'\text{PO}$ (8%), R

和R'分别为正辛基和正己基^[5]. 为了减少原始TRPO中的水含量(约4%), 采用真空蒸馏法纯化, 使其水含量减为0.2%. TRPO的主要物理性质如表1所示.

表1 TRPO 的性质

性质	数值
平均摩尔质量	348
颜色	无色
比重(25℃)/g·cm ⁻³	0.879
粘度(25℃)/Pa·s	0.0328
表面张力(25℃)/N·m ⁻¹	27.5×10 ⁻³
水含量/%	0.2
闪点/℃	182
凝固点/℃	-5
沸点/℃	180~225
水在 TRPO 的溶解度/mg·L ⁻¹	8
TRPO 在水中的溶解度/mg·L ⁻¹	10

HNO₃ (分析纯, 15.5 mol/L), 北京化学试剂厂; NaOH (分析纯), 天津优尼莱博试剂公司.

1.2 实验方法

TRPO-HNO₃ 络合物的制备: 按一定体积比量取 TRPO 和 15.5 mol/L 的 HNO₃ 放入一带塞子的玻璃试管里剧烈混合 30 min, 然后离心分相 1 h, 最后分别取出 TRPO 相和水相用于各性质测定. HNO₃/TRPO 初始体积比为 1:7~5:1, 当 HNO₃/TRPO 初始体积比低于 1:7 时, 所有的水相都溶入了有机相, 因此没有进行 HNO₃/TRPO 初始体积比低于 1:7 的实验.

1.3 分析方法

水相中的 HNO₃ 浓度用 NaOH 溶液滴定. TRPO-HNO₃ 络合物中 HNO₃ 浓度也是用 0.1 mol/L NaOH 溶液滴定, 在滴定前向络合物中加入过量的去离子水. TRPO-HNO₃ 络合物中水含量用 787 KF 滴定仪 (Metrohm 公司, 瑞士)测定. TRPO-HNO₃ 络合物的比重通过称重法测定 (Mettler AE 200 天平, 瑞士). TRPO-HNO₃ 络合物中 TRPO 浓度通过结合络合物的比重和 H₂O 与 HNO₃ 的浓度计算得到. TRPO-HNO₃ 络合物的粘度和表面张力分别采用 Visco Basic Plus 粘度仪 (Fungilab, 西班牙)和 Model BZY 表面张力仪 (上海平衡仪器公司)测得. 用 300 MHz NMR 谱仪 (JOEL JNM-ECA300)测量 TRPO-HNO₃ 络合物中的质子 NMR 谱.

2 结果与讨论

2.1 TRPO-HNO₃ 络合物中 HNO₃ 浓度和 HNO₃/TRPO 摩尔比

两相中酸度随 HNO₃/TRPO 初始体积比的变化如图1所示. 当 HNO₃/TRPO 初始体积比从 1:7 增大到 5:1, TRPO-HNO₃ 络合物中 HNO₃ 浓度从 2.12 增大到 6.16 mol/L, 平衡水相中酸度则从 1.55 增大到 15.18 mol/L. TRPO-HNO₃ 络合物中高的 HNO₃ 浓度对于在 SCF-CO₂ 中溶解镧系和铈系元素氧化物是有利的.

从图2可得出, 当 TRPO-HNO₃ 络合物中 HNO₃ 浓度从 2.12 增大到 6.16 mol/L, 络合物中 HNO₃/TRPO 的摩尔比从 0.93 增大到 3.38.

图1 有机相和水相中 HNO₃ 浓度 图2 TRPO-HNO₃ 络合物中 HNO₃/TRPO 的摩尔比
下标“o”表示 TRPO-HNO₃ 络合物相

无机酸如HNO₃ 常常是不溶于CO₂ 的, 而通过与能溶于CO₂ 的Lewis碱如TRPO络合后, 就可溶于CO₂ 了. 这种Lewis酸碱络合方法提供了一种可使各种不溶于CO₂ 的酸能与SCF-CO₂ 相中金属氧化物反应的方法^[6].

2.2 TRPO-HNO₃ 络合物中 H₂O 含量

从图 3 可见, 随着 TRPO-HNO₃ 络合物中 HNO₃ 浓度从 2.12 增大到 2.65 mol/L, 络合物中 H₂O 含量从 1.39%降低到 0.97%, 而当络合物中 HNO₃ 浓度从 2.65 增大到 6.16 mol/L 时, 络合物中 H₂O 含量从 0.97%提高到 2.70%. 主要是因为络合物中 HNO₃ 浓度低时, HNO₃ 会排挤络合物中的 H₂O, 而络合物中 HNO₃ 浓度较高时, H₂O 会与硝酸一起与 TRPO 进一步络合, 从而使络合物中水含量增大.

图 3 TRPO-HNO₃ 络合物中的 H₂O 含量(25℃)

2.3 TRPO-HNO₃ 络合物的比重、粘度和表面张力

TRPO-HNO₃ 络合物的比重、粘度和表面张力如表 2 所示. 从表 2 中可看出, 随着 TRPO-HNO₃ 络合物中 HNO₃ 浓度从 2.12 增大到 6.16 mol/L, 络合物的比重从 0.941 增大到 1.051 g/cm³, 粘度从 42.3 降低到 12.71 mPa·s, 表面张力从 29.5 增大到 32.3 mN/m.

表 2 TRPO-HNO₃ 络合物的比重、粘度和表面张力 (25℃)

[HNO ₃] ₀ /mol·L ⁻¹	比重/g·cm ⁻³	粘度/mPa·s	表面张力/mN·m ⁻¹
6.16	1.051	12.71	32.3
6.12	1.051	13.06	32.3
5.95	1.050	13.54	32.3
5.59	1.042	15.78	32.3
5.12	1.027	18.18	32.1
4.23	0.999	24.46	31.5
3.55	0.982	29.63	31.2
3.02	0.968	32.01	30.8
2.65	0.956	34.30	30.4
2.45	0.949	36.39	29.8
2.12	0.941	42.30	29.5

2.4 TRPO-HNO₃ 络合物的 NMR

采用氘锁定技术进行了室温下TRPO-HNO₃ 络合物的NMR研究^[12,13]. D₂O放置在一直径小于NMR样

品管的小管中, 插入放置了TRPO-HNO₃ 络合物的 NMR测试管. 作NMR测试的目的是为了研究络合物中HNO₃ 和H₂O质子的化学位移, 从而研究体系的化学特征. 采用氘锁定技术后, 水饱和 TRPO 和 TRPO-HNO₃ 络合物的NMR谱分别如图 4 和图 5 所示. 图 4 中 δ 4.22 的单峰为水饱和TRPO中H₂O的质子峰, 图 5 中 δ 12.22 的单峰为TRPO-HNO₃ 络合物中HNO₃ 和H₂O的质子峰. 而图 4 和图 5 中 δ 4.71 的单峰是重水中微量H₂O的峰. 对采用不同HNO₃/TRPO初始体积比配制的TRPO-HNO₃ 络合物都进行了相同的研究, 在所有NMR谱中, TRPO-HNO₃ 络合物中HNO₃ 和H₂O的质子峰都是单峰. HNO₃-H₂O质子单峰的化学位移随TRPO-HNO₃ 络合物中HNO₃ 浓度的变化如图 6 所示. HNO₃-H₂O 质子单峰的化学位移首先随着 TRPO-HNO₃ 络合物中HNO₃ 浓度的增大而增大, 然后又随着络合物中HNO₃ 浓度的增大而稍微减小, 最后当络合物中HNO₃ 浓度大于 5.95 mol/L时基本保持不变.

由于 CHCl₃ 在常温下的介电常数小, 因此选择 CDCl₃ 为溶剂来评价超临界流体 CO₂ 对络合物的抗溶

图 4 水饱和 TRPO 的 ¹H NMR 谱

图 5 TRPO-HNO₃ 络合物的 ¹H NMR 谱
HNO₃/TRPO 初始体积比为 1/1

图 6 H_2O 质子峰的化学位移随 TRPO- HNO_3 络合物中 HNO_3 浓度的变化

剂效应. 在 CDCl_3 中 TRPO- HNO_3 络合物的 NMR 谱如图 7 所示. 从图 7 中可见, 除了烷基基团的一些质子峰外, 还有两个峰, δ 6.84 的峰为体系产生的硝酸液滴峰, 而 δ 14.14 的峰是络合物在 CDCl_3 中 HNO_3 - H_2O 的质子峰. 硝酸液滴不溶于 CDCl_3 溶液, 因而可通过采用不同浓度硝酸与 CDCl_3 混合的单独 NMR 研究来确认 δ 6.84 的峰, 而且在 CDCl_3 中的硝酸质子峰随着酸性溶液中硝酸浓度的增大而向高场位移. CDCl_3 -TRPO- HNO_3 络合物体系的 NMR 结果定性表明, 当 TRPO- HNO_3 络合物溶入低介电常数的溶剂时会产生硝酸小液滴, 因而表明超临界流体 CO_2 对 TRPO- HNO_3 络合物有抗溶剂效应. 硝酸液滴开始可能很小, 而增大到一定尺寸时将使溶液混浊.

图 7 在 CDCl_3 中 TRPO- HNO_3 络合物的 ^1H NMR 谱
 HNO_3/TRPO 初始体积比为 1/4

3 结论

研究了 TRPO- HNO_3 络合物的一些性质包括 HNO_3 浓度、 H_2O 含量、比重、粘度、表面张力和 NMR. 络合物含有高浓度 HNO_3 有利于在超临界流体中溶解镧系和锕系元素氧化物. 络合物中的 H_2O 也有助

于这些氧化物的溶解. 在 NMR 谱图中, 络合物中 HNO_3 和 H_2O 的质子会快速交换, 出现一个单峰, 而且, 当 TRPO- HNO_3 络合物溶入低介电常数的溶剂时, 通过 NMR 谱图可以发现小的 HNO_3 液滴形成, 这个现象在今后研究中应加以重视.

参 考 文 献

- 1 Zhu Y J, Song C L. Recovery of Np, Pu, and Am from highly active waste: trialkylphosphine oxide extraction. In: Morss L R, Fuger J. eds. *Transuranium Elements: A Half Century*. American Chemical Society, Washington, DC, 1992. 318—330
- 2 Zhu Y J, Jiao R Z. Chinese experience in the removal of actinides from highly active waste by trialkylphosphine-oxide extractant. *Nucl Technol*, 1994, 108: 361—369
- 3 Wang J C, Song C L. Hot test of trialkyl phosphine oxide (TRPO) for removing actinides from highly saline high-level liquid waste (HLLW). *Solvent Extr Ion Exc*, 2001, 19(2): 231—242[DOI]
- 4 Song C L, Jin G Y, Wang J C, Zhu Y J. Treatment of Chinese HLLW by partitioning. *Tsinghua Sci Technol*, 1996, 1(1): 81—85
- 5 Euzebiusz D, Jan S. Composition of CYANEX 923, CYANEX 925, CYANEX 921 and TOPO. *Solvent Extr Ion Exc*, 1998, 16(6): 1515—1525[DOI]
- 6 Tomioka O, Meguro Y, Enokida Y, Yamamoto I, Yoshida Z. Dissolution behavior of uranium oxides with supercritical CO_2 using HNO_3 -TBP complex as a reactant. *J Nucl Sci Technol*, 2001, 38(12): 1097—1102
- 7 Tomioka O, Enokida Y, Yamamoto I. Selective recovery of neodymium from oxides by direct extraction method with supercritical CO_2 containing TBP- HNO_3 complex. *Sep Sci Technol*, 2002, 37(5): 1153—1162[DOI]
- 8 Enokida Y, El-Fatah S A, Wai C M. Ultrasound-enhanced dissolution of UO_2 in supercritical CO_2 containing a CO_2 -philic complexant of tri-*n*-butylphosphate and nitric acid. *Ind Eng Chem Res*, 2002, 41(9): 2282—2286[DOI]
- 9 Samsonov M D, Trofimov T I, Vinokurov S E, Lee S C, Myasoev B F, Wai C M. Dissolution of actinide oxides in supercritical fluid carbon dioxide containing various organic ligands. *J Nucl Sci Technol*, 2002, 3(Suppl): 263—266
- 10 Meguro Y, Iso S, Yoshida Z, Tomioka O, Enokida Y, Yamamoto I. Decontamination of uranium oxides from solid wastes by supercritical CO_2 fluid leaching method using HNO_3 -TBP complex as a reactant. *J Supercrit Fluid*, 2004, 31: 141—147[DOI]
- 11 Shimada T, Ogumo S, Ishihara N, Kosaka Y, Mori Y. A study on the technique of spent fuel reprocessing with supercritical fluid direct extraction method (Super-DIREX method). *J Nucl Sci Technol*, 2002, Supplement: 757—760
- 12 Enokida Y, Tomioka O, Lee S C, Rustenholtz A, Wai C M. Characterization of a tri-*n*-butyl phosphate-nitric acid complex: a CO_2 -soluble extraction for dissolution of uranium dioxide. *Ind Eng Chem Res*, 2003, 42(21): 5037—5041[DOI]
- 13 Samsonov M D, Wai C M, Lee S C, Kulyako Y, Smart N G. Dissolution of uranium dioxide in supercritical fluid carbon dioxide. *Chem Commun*, 2001, 1868—1869