

文章编号:0253-9950(2007)03-0146-05

# 离子液体用于溶剂萃取铀酰离子的初步研究

褚泰伟, 秦 丽, 刘新起\*, 王祥云

北京大学 化学与分子工程学院 应用化学系 北京分子科学国家实验室, 北京 100871

**摘要:**初步研究了以咪唑类离子液体 1-辛基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐( $[C_8mim][PF_6]$ )、1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐( $[C_4mim][PF_6]$ )和季胺类离子液体三辛基甲基氯化铵( $[N_{8881}][Cl]$ )为稀释剂, TBP 为萃取剂, 从硝酸介质中萃取铀酰离子。研究结果表明, 铀的萃取分配比随水相初始硝酸浓度的增加而增加, 季胺类离子液体略好于咪唑类离子液体, 但都比对照稀释剂异辛烷差。研究了以碳酸胍为反萃剂的反萃条件。碳酸胍在实验条件下均能从这 3 种离子液体萃取体系中定量反萃铀酰离子, 解决了用离子液体萃取铀酰离子中的反萃及离子液体的循环使用问题。

**关键词:** 离子液体; 萃取; 铀酰离子; 反萃

中图分类号: TL922 文献标识码: A

## Extraction of Uranium From Nitric Acid Medium by TBP in Room-Temperature Ionic Liquids

CHU Tai-wei, QIN Li, LIU Xin-qi\*, WANG Xiang-yun

Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Department of Applied Chemistry,  
College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

**Abstract:** The extraction of uranium from nitric acid medium by TBP in room-temperature ionic liquids (RTIL) based on imidazolium ion, such as 1-octyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate( $[C_8mim][PF_6]$ ), and 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ( $[C_4mim][PF_6]$ ), and on tetraalkylammonium ion, such as trioctyl methyl ammonium chloride( $[N_{8881}][Cl]$ ), was studied. The distribution ratio for extraction of uranium by TBP-RTIL was found to increase with increase of initial nitric acid concentration. Although performance of TBP- $[N_{8881}][Cl]$  system is a little better than those of the two TBP- $[C_nmim][PF_6]$  systems, none of these three is superior to TBP-isooctane system. The experimental results indicate that the extracted uranium could be completely stripped by aqueous guanidinium carbonate solution from the TBP-RTIL phases. Recycle experiments show that no appreciable decline in the extraction and stripping efficiency is observed after 5 extraction-stripping cycles, and thus TBP-RTIL could be reused.

**Key words:** room-temperature ionic liquids; extraction; uranyl ion; stripping

收稿日期:2006-07-03; 修订日期:2007-03-01

作者简介:褚泰伟(1971—),男,山西交城人,博士,副教授,应用化学专业。

\* 为通讯联系人

乏燃料后处理的 PUREX 流程虽已应用多年,但仍存在许多问题。俄罗斯的 Dimitrovgrad SSC-RIAR 电化学流程<sup>[1]</sup>,采用熔融盐作电解液,氧化剂氧化  $\text{UO}_2$  进入熔融盐电解液,在阴极上再还原成氧化物沉积,从而分离 U 与 Pu。其缺点是需要高温熔融盐(约 1 000 °C),这在工业上会带来一系列问题。

离子液体(RTIL)具有独特而优越的物理化学性质<sup>[2-4]</sup>,如几乎没有蒸汽压、热稳定性好、液态范围宽、对多种有机物、无机物有良好的溶解性、电化学窗口宽等,而被誉为绿色溶剂。Charles 等<sup>[5]</sup>用离子液体  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Cl}]$  为电解液,90 °C 下电解,铀、钚均在阳极被氧化,以  $\text{U}(\text{III})$  和  $\text{Pu}(\text{III})$  进入电解液,在阴极  $\text{U}(\text{III})$  被电化学还原为金属沉积,而  $\text{Pu}(\text{III})$  不被还原,仍留在电解液中。Charles 等<sup>[6]</sup>以  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NO}_3]$  为电解液,把从离子液体  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NO}_3]$  中沉淀出来的  $[\text{C}_4\text{mim}]_2(\text{NO}_3)_2\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ <sup>[4]</sup> 溶解后,在阴极以  $\text{UO}_2$  电沉积以达到纯化。

沈兴海等<sup>[7]</sup>已对离子液体为稀释剂在萃取碱金属、碱土金属、过渡金属、稀土及铜系金属离子方面的应用作了综述。Giriahar 等<sup>[8-9]</sup>用 TBP 作萃取剂,以离子液体  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$  和  $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$  为稀释剂,从不同浓度的  $\text{HNO}_3$  溶液中萃取  $\text{UO}_2^{2+}$ ,同时研究了该离子液体在硝酸介质中的溶解度以及该体系萃取  $\text{UO}_2^{2+}$  的焓变等。

用离子液体-萃取剂体系从水相溶液中萃取出金属离子后,再将金属离子从体系中反萃而使离子液体循环使用是一个难题。应用离子液体萃取后处理相关的金属离子的文献中,鲜有关于反萃的报道,Visser<sup>[10-11]</sup>多次提到反萃的困难,Nakashima<sup>[12]</sup>用  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$  或  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  作稀释剂,以 CMPO 作萃取剂从硝酸溶液中萃取稀土金属离子,研究了反萃问题,反萃剂为 0.1 mol/L 柠檬酸-0.4 mol/L 甲酸-0.4 mol/L 水合肼的混合溶液。虽然该反萃剂反萃效果很好,且经过 4 次循环实验的考验,但仍然太复杂,不利于实现工业应用。本工作拟初步研究以咪唑类和季胺类离子液体为稀释剂、TBP 为萃取剂、从硝酸介质中萃取铀酰离子的行为,以及从负载 TBP-RTIL 体系中反萃铀的条件。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

722S 型可见分光光度计,上海精密科学仪器有限公司产品。

离子液体,1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐

( $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ ), 1-辛基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐( $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$ ),购自杭州科默化学有限公司;三辛基甲基氯化铵( $[\text{N}_{8881}][\text{Cl}]$ ) (即 Aliquat336),分析纯,购自美国 Across 公司;磷酸三丁酯(TBP),分析纯,北京化工厂;其它试剂均为分析纯,用前未作进一步纯化。

### 1.2 实验方法

铀标准溶液的制备: $\text{U}_3\text{O}_8$  于 850 °C 马弗炉内灼烧 30 min,取出冷却;称取 0.117 9 g 于 50 mL 烧杯内,用 2~3 滴水润湿后,加入 5 mL 硝酸,在电热板上加热溶解并蒸发近干,再用 pH 为 2 的硝酸酸化水溶解,转入 100 mL 容量瓶内,稀释至刻度;该溶液为铀储备液,将该储备液用 pH 为 2 的硝酸酸化水稀释成所需浓度的铀标准液。用铀试剂 III 分光光度法测定铀<sup>[13]</sup>。

萃取有机相的制备: $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ ,  $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$  和  $[\text{N}_{8881}][\text{Cl}]$  分别配制成 TBP 浓度为 1.0 mol/L 的溶液。

萃取:有机相为纯离子液体或离子液体-TBP 溶液,水相为不同浓度硝酸介质的铀酰溶液,相比( $r_{o/a}$ )为 1:3,25 °C 下机械振荡 30 min,离心 5 min 后分相,萃余相用铀试剂 III 比色分析铀的浓度,萃取效果用分配比( $D(\text{U})$ )或萃取分数( $E$ )表示,计算如下:

$$D(\text{U}) = \frac{c(\text{U})_{\text{eq},o}}{c(\text{U})_{\text{eq},a}}, \quad (1)$$

$$E = \frac{c(\text{U})_{\text{eq},o}}{c(\text{U})_{\text{eq},o} + r_{o/a} \cdot c(\text{U})_{\text{eq},a}} \times 100\%。 \quad (2)$$

式中  $c(\text{U})_{\text{eq},o}$  和  $c(\text{U})_{\text{eq},a}$  分别为萃取后有机相和水相中铀的平衡浓度。

反萃:负载有机相与反萃剂的相比( $r_{o/a}$ )为 1:3,25 °C 下机械振荡 30 min,离心 5 min 后分相,用铀试剂 III 比色分析反萃相中铀的浓度,反萃效果用反萃分数( $E'$ )表示,计算如式(3):

$$E' = \frac{r_{o/a} \cdot c(\text{U})_{\text{eq},a}}{c(\text{U})_{\text{eq},o} + r_{o/a} \cdot c(\text{U})_{\text{eq},a}} \times 100\%。 \quad (3)$$

式中  $c(\text{U})_{\text{eq},o}$  和  $c(\text{U})_{\text{eq},a}$  分别为反萃后有机相和水相中 U 的平衡浓度。

## 2 结果和讨论

### 2.1 水相酸度的影响

当水相  $\text{UO}_2^{2+}$  的初始浓度( $c(\text{UO}_2^{2+})_0$ )为 0.176 mmol/L 时,选择有机相 TBP 浓度为 1.0 mol/L 的  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ ,  $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$ ,  $[\text{N}_{8881}][\text{Cl}]$  离子液体溶液和 TBP 浓度为 1.0 mol/L 的异辛烷溶液以及纯离子液体  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ ,  $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$  和  $[\text{N}_{8881}][\text{Cl}]$  溶液进行对

比,硝酸的初始浓度( $c(\text{HNO}_3)_0$ )分别为 0.01, 0.1, 1.0, 2.0, 4.0, 5.0 mol/L, 它对 U 的分配比( $D(\text{U})$ )的影响示于图 1。由图 1 可知,在实验酸度下咪唑类离子液体对  $\text{UO}_2^{2+}$  基本不萃取,离子液体与 TBP 形成的有机相对  $\text{UO}_2^{2+}$  有很好的萃取,且分配比随水相的初始酸度增加而增加。TBP- $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$  对  $\text{UO}_2^{2+}$  的萃取分配比较 TBP- $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$  的略大,这与文献[8]的结果相反。Visser<sup>[14]</sup>认为金属离子进入疏水性离子液体取决于其周围的疏水环境,利用加入有机配体使生成疏水的金属离子配合物,或者加入卤素阴离子以取代金属的水合离子形成疏水配合物,都能使分配比显著增加。文献[8]指出, TBP- $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$  萃取 U 的萃合物为中性的  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{TBP})_2$ 。离子液体  $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$  的疏水性高于  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ , 因此 TBP- $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$  的分配比略高可从其疏水性解释。

纯季胺离子液体  $[\text{N}_{8881}][\text{Cl}]$  本身是 U 的萃取剂,在低酸度下  $[\text{N}_{8881}][\text{Cl}]$  基本不萃取 U,在  $\text{HNO}_3$  初始浓度约为 1 mol/L 时分配比达到极大值,其后随  $c(\text{HNO}_3)_0$  的增加分配比略有下降,这与季铵盐萃取  $\text{UO}_2^{2+}$  和  $\text{NO}_3^-$  形成配阴离子的机理一致。TBP- $[\text{N}_{8881}][\text{Cl}]$  体系对 U 的萃取却与咪唑类离子液体类似,其分配比随  $c(\text{HNO}_3)_0$  的增加而增加。 $c(\text{HNO}_3)_0$  对  $[\text{N}_{8881}][\text{Cl}]$  和 TBP- $[\text{N}_{8881}][\text{Cl}]$  萃取 U 影响的差异可能是其萃取机理不同,本工作将在今后的研究中讨论这一内容。季胺类离子液体与咪唑类离子液体用作 TBP 的稀释剂比较,前者对 U 的萃取要优于后者。季胺类和咪唑类离子液体体系对 U 的萃取均比异辛烷-TBP 体系差,结果与文献[9]相符。

水相初始硝酸浓度对萃取影响的研究表明,  $D(\text{U})$  随  $c(\text{HNO}_3)_0$  的增加而增加,文献[9]的实验中  $\text{HNO}_3$  的浓度甚至达到 8 mol/L。但在高酸度条件下,以六氟磷酸为阴离子的咪唑类离子液体不稳定。所以选择疏水性强、对酸更稳定的离子液体,才可望适于乏燃料后处理的萃取操作。

## 2.2 铀初始浓度的影响

当有机相分别为 1.0 mol/L TBP- $[\text{N}_{8881}][\text{Cl}]$ , TBP- $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$  和 TBP- $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$  溶液时,水相  $\text{HNO}_3$  初始浓度为 1.8 mol/L,铀的初始浓度( $c(\text{UO}_2^{2+})_0$ )为 0.11~1.10 mmol/L,不同 TBP-RTIL 体系  $c(\text{UO}_2^{2+})_0$  对 U 的萃取分数的影响示于图 2。由图 2 可知,3 种体系对铀的萃取分数都随  $c(\text{UO}_2^{2+})_0$  的增加略有下降。

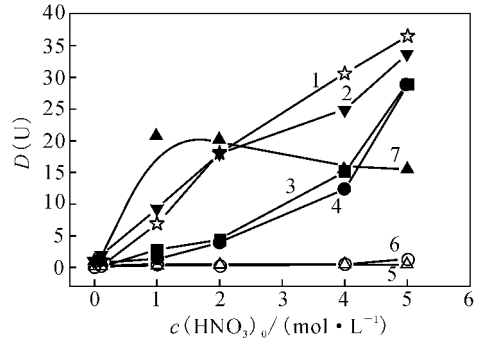


图 1 初始硝酸浓度对  $D(\text{U})$  的影响

Fig. 1 Effect of initial concentration of  $\text{HNO}_3$  on distribution ratio

$c(\text{UO}_2^{2+})_0 = 1.76 \times 10^{-4}$  mol/L;  
1—TBP-异辛烷(TBP-*i*-octane),  
2—TBP- $[\text{N}_{8881}][\text{Cl}]$ , 3—TBP- $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$ ,  
4—TBP- $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ , 5— $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ ,  
6— $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$ , 7— $[\text{N}_{8881}][\text{Cl}]$

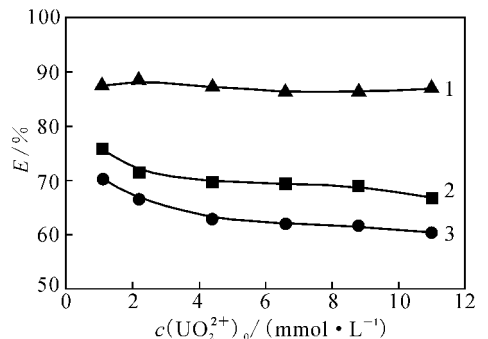


图 2 不同 TBP-RTIL 体系中  $c(\text{UO}_2^{2+})_0$  对 U 萃取分数的影响

Fig. 2 Variation of fraction extracted of U with  $c(\text{UO}_2^{2+})_0$  in different TBP-RTIL systems

$c(\text{HNO}_3)_0 = 1.8$  mol/L;  
1—TBP- $[\text{N}_{8881}][\text{Cl}]$ , 2—TBP- $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$ ,  
3—TBP- $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$

## 2.3 铀的反萃

先用 TBP- $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ , TBP- $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$ , TBP- $[\text{N}_{8881}][\text{Cl}]$  从 1.8 mol/L  $\text{HNO}_3$  水相介质中萃取  $\text{UO}_2^{2+}$ ,再用反萃剂反萃负载有机相。选择能溶于水又能与铀生成配合物的试剂作为反萃剂,如柠檬酸(citric acid, Cit)、磺基水杨酸(salicylic acid, SA)和碳酸胍(guanidinium carbonate, GC)。柠檬酸和磺基水杨酸作反萃剂的实验结果示于图 3。由图 3 可知,柠檬酸作反萃剂,负载有机相为 TBP- $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$  时,反萃分数最高,约为 80%,对另外 2 种负载有机相反萃分数只有 60%左右;磺基水杨酸作反萃剂

时,对 3 种负载有机相的反萃分数均为 60% 左右。当采用碳酸铵-碳酸钠体系作反萃剂时,虽然反萃分数能达到 90% 以上,但考虑到钠离子对以后铀分离的影响,所以舍弃含钠体系。

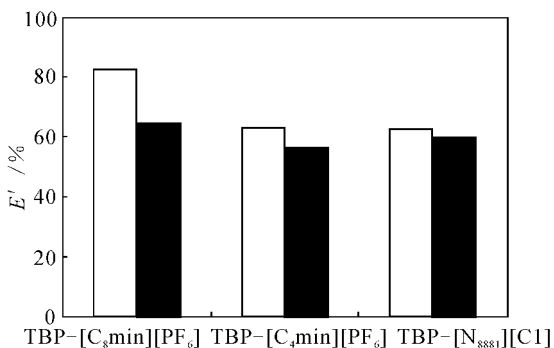


图 3 柠檬酸和磺基水杨酸从有机相中反萃铀

Fig. 3 Stripping uranium from organic phase

by citric acid and salicylic acid

□——柠檬酸(Citric acid),  
■——磺基水杨酸(Salicylic acid)

碳酸胍从负载有机相 TBP-[C<sub>8</sub>mim][PF<sub>6</sub>], TBP-[C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>]和 TBP-[N<sub>8881</sub>][Cl]中反萃 U 的曲线示于图 4。由图 4 可知,当反萃剂中没有碳酸胍时,基本不反萃;当碳酸胍的浓度在 0.067~1.000 mol/L 时,它从 3 种负载有机相中都能定量反萃 U。

用 TBP-RTIL 从铀溶液中萃取铀,用碳酸胍从负载有机相中反萃铀,循环 5 次对萃取分配比的影响示于图 5。由图 5 可知,每次循环的萃取分配比未见变化,碳酸胍都能定量反萃 U,而反萃后 TBP-[C<sub>8</sub>mim][PF<sub>6</sub>]和 TBP-[N<sub>8881</sub>][Cl]的萃取能力不变。

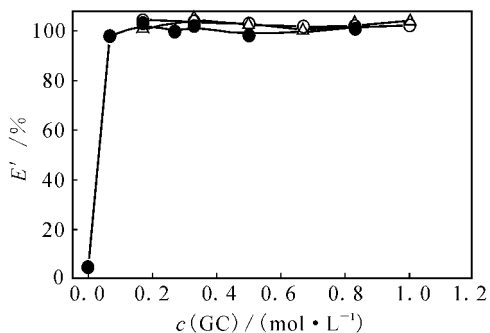


图 4 碳酸胍从负载有机相中反萃 U

Fig. 4 Stripping of uranium by guanidinium carbonate(GC) from loaded organic phase

●——TBP-[C<sub>8</sub>mim][PF<sub>6</sub>], △——TBP-[N<sub>8881</sub>][Cl],  
○——TBP-[C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>]

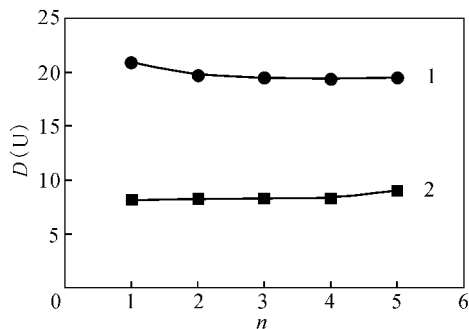


图 5 碳酸胍从负载有机相中反萃铀循环次数(n)对萃取分配比的影响

Fig. 5 Effect of cycle time (n) on D(U) in recycle experiment of extraction with TBP-RTIL and of stripping with guanidinium carbonate 1——TBP-[N<sub>8881</sub>][Cl], 2——TBP-[C<sub>8</sub>mim][PF<sub>6</sub>]

用 TBP-[C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>]萃取、碳酸胍反萃的 5 次循环实验中,发现该体系从第二次循环就开始反相,即有机相由重相变成轻相。文献[9]也遇到反相问题,这是离子液体应用必须解决的问题。Visser<sup>[10]</sup>等不少文献都指出 PF<sub>6</sub><sup>-</sup>在高酸下不稳定,能变成 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>而改变离子液体的性质。同样实验条件下,TBP-[C<sub>8</sub>mim][PF<sub>6</sub>]体系没有反相问题,这可能是由于[C<sub>8</sub>mim][PF<sub>6</sub>]比[C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>]疏水性强,而使 TBP-[C<sub>8</sub>mim][PF<sub>6</sub>]与水的互溶性变小所致。

### 3 结论

水相初始硝酸浓度对萃取影响的研究结果表明,D(U)随 c(HNO<sub>3</sub>)<sub>0</sub>的增加而增加。但在高酸度条件下,所有咪唑类离子液体不稳定,为适应乏燃料后处理操作,应选择对酸稳定的离子液体作实验。在本实验条件下,负载有机相为 TBP-[C<sub>8</sub>mim][PF<sub>6</sub>], TBP-[C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>]和 TBP-[N<sub>8881</sub>][Cl]时,碳酸胍都能定量反萃 U,从而解决了离子液体萃取铀酰离子的反萃和离子液体的循环使用问题。季胺类离子液体有更宽的电化学窗口,其萃取铀酰离子的分配比高于咪唑类离子液体,碳酸胍良好的反萃性能应该在核工业的应用中受到更多的重视。

### 参考文献:

[1] Mayorshin A. Advances in Reprocessing of Spent Fuel: Partitioning[C]. <http://www-pub.iaea.org/MTCD/meetings/PDFplus/2004/gcsfSess2-Mayorshin.pdf>. Nuclear Fuel Cycle Issues and Challenges, Scientific Forum of IAEA, 21-22, September 2004, Vienna, Austria.

- [2] Welton T. Room-Temperature Ionic Liquids Solvents for Synthesis and Catalysis[J]. Chem Rev, 1999, 99: 2 071-2 083.
- [3] 李汝雄. 绿色溶剂——离子液体的合成与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 35-95.
- [4] Bradley A E, Hatter J E, Nieuwenhuyzen M, et al. Precipitation of Dioxouranium(VI) Species From a Room-Temperature Ionic Liquid Medium[J]. Inor Chem, 2002, 41: 1 692-1 694.
- [5] Charles T R, Elisabeth H J, Richard S K, et al. Process for Separation Metals: WIPO, WO0113379 [P]. 2000-08-18.
- [6] Charles T R, Kichard S K, Robert P W, et al. Nuclear Fuel Reprocessing: WIPO, WO9941752 [P]. 1999-02-10.
- [7] 沈兴海, 徐超, 刘新起, 等. 离子液体在金属离子萃取中的应用[J]. 核化学与放射化学, 2006, 28 (3): 129-138.
- [8] Giridhar P, Venkatesan K A, Srinivasan T G, et al. Effect of Alkyl Group in 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Hexafluorophosphate Ionic Liquids on the Extraction of Uranium by Tri-*n*-Butylphosphate Diluted With Ionic Liquids[J]. J Nucl Radiochem Sci, 2004, 5(2): 21-26.
- [9] Giridhar P, Venkatesan K A, Srinivasan T G, et al. Extraction of Uranium(VI) From Nitric Acid Medium by 1.1 mol/L Tri-*n*-Butylphosphate in Ionic Liquid Diluent[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2004, 265(1): 31-38.
- [10] Visser A E, Swatloski R P, Reichert W M, et al. Task-Specific Ionic Liquids for the Extraction of Metal Ions From Aqueous Solutions [J]. Chem Comm, 2001: 135-136.
- [11] Visser A E, Rogers R D. Room-Temperature Ionic Liquids: New Solvents for f-Element Separations and Associated Solution Chemistry[J]. J Solid State Chem, 2003, 171(1-2): 109-113.
- [12] Nakashima K, Kubota F, Maruyama T, et al. Feasibility of Ionic Liquids as Alternative Separation Media for Industrial Solvent Extraction Processes [J]. Ind Eng Chem Res, 2005, 44(12): 4 368-4 372.
- [13] 陈维国, 赵霞芳. GB6768-86 水中微量铀的分析测定[S]. 北京: 国家标准出版社, 1986: 296-301.
- [14] Visser A E, Swatloski R P, Griffin S T, et al. Liquid/Liquid Extraction of Metal Ions in Room Temperature Ionic Liquids[J]. Sep Sci Technol, 2001, 36(5-6): 785-804.