

包含酰胺类萃取剂的微胶囊萃取铀酰离子

张明祖 倪沛红 曹正白 沈耐勤

(苏州大学 苏州 215006)

包伯荣 王高栋

(中国科学院上海原子核研究所 上海 201800)

摘要 用制备的包覆酰胺类萃取剂的微胶囊研究了其在水溶液中对 UO_2^{2+} 的萃取条件。并对反萃取及微胶囊的重复使用作了初步探讨。结果表明,微胶囊包覆萃取剂后,隔开了有机相和水相,可避免乳化及三相的产生。

关键词 微胶囊, 酰胺, 萃取铀, 反萃取

中图分类号 TL283

在铀-钍燃料后处理过程中,国外一般采用以TBP为核心的Thorex流程。TBP的缺点主要是耐辐照性能差,其降解产物MBP、DBP对裂片产物锆、铈的络合能力高于TBP,降低了去污效果。

沈朝洪等^[1]曾用双取代单酰胺类萃取剂萃取 UO_2^{2+} ,结果表明其对铀的萃取能力与TBP相似,但其耐辐照能力优于TBP^[2],且其降解产物对锆、铈的萃取能力较低。但酰胺类萃取剂也有不足之处,较易乳化,并易形成三相^[1]。采用微胶囊技术可避免以上缺点。

微胶囊是一种仿生膜,较薄, UO_2^{2+} 离子能自由穿过囊膜,而萃取剂分子则不能。微胶囊包覆了萃取剂后,使含萃取剂的有机相与被萃取的水相隔开,可避免发生乳化,也不会产生第三相。 UO_2^{2+} 离子从外水相扩散到微胶囊的外表面上,接着穿过囊膜进入囊的内表面,与囊内扩散到内表面的萃取剂分子络合形成萃合物。由于浓度差的作用,萃取剂分子也很快地补充到膜的内表面,从而继续保持在界面仍有较高的萃取效率,直到最终达到平衡。另外微胶囊颗粒小,总的表面积大,这也使微胶囊具有较高的萃取效率。

我们曾用微胶囊包覆TBP,对 UO_2^{2+} 的萃取作了初步探讨^[3]。本工作又用微胶囊包覆酰胺类萃取剂,对其萃取 UO_2^{2+} 的条件进行了研究,还对反萃取及重复使用微胶囊作了初步的尝试。

1 实验材料和方法

1.1 试剂与仪器

对苯二甲酰氯、三乙烯四胺,工业级,上海染化十四厂;TBP,化学级,上海试剂一厂;N-正辛基己内酰胺,N,N,N',N'-四正丁基己二酰胺;N,N,N',N'-四正丁基丁二酰胺均按文献[4]合成。

1.2 包覆萃取剂微胶囊的制备

在恒温反应釜内依次加入去离子水100mL, 有机相10mL(内含0.231g油溶性单体对苯二甲酰氯、0.5—2.0g萃取剂, 8—9.5mL溶剂)。启动搅拌, 混合均匀后再加入水溶性单体三乙烯四胺1.2mL, 进行界面缩聚20min, 即制得微胶囊, 用去离子水洗至中性, 再用酸液洗涤至所需的pH值后待用。

1.3 萃取试验

将制得的微胶囊加入到 UO_2^{2+} 浓度 C_0 为107mg/L (0.40mmol/L)、含2mol/L NaNO_3 的100mL水溶液中, 启动搅拌并开始计时, 每隔一定时间吸取水样, 用分光光度计测定水样中 UO_2^{2+} 的浓度 C_t , 并计算出萃取率 $1 - C_t/C_0$ 。

1.4 反萃取试验

萃取后分出微胶囊, 加入100mL碱液(pH=9), 搅拌, 每隔一定时间取样, 用分光光度计测定水样中 UO_2^{2+} 的浓度 C_t 。

2 结果和讨论

2.1 内相萃取剂含量对萃取率的影响

内相萃取剂为N,N,N',N'-四正丁基二酰胺(TBAA), 内相稀释剂为二甲苯, 外相水溶液中 UO_2^{2+} 的起始浓度为 C_0 , 外相:内相=10:1(体积比), 外相pH=2, 萃取温度为25℃, 测得萃取剂含量分别为0.5、1.0、1.3、2.0g时的萃取率($1 - C_t/C_0$)见图1。图1中萃取剂的含量用g表示, 而不用浓度表示的原因是: 萃取剂与稀释剂都包覆在微胶囊内, 两者混合时体积变化无法测定, 如忽略体积的变化, 1.0g的用量的浓度约为0.27mol/L。

从图1可以看出, 萃取剂用量增加, 萃取率迅速上升。这是因为萃取剂用量增加, 萃取剂与 UO_2^{2+} 结合的机率增大, 另外, 萃取剂用量增加, 表面张力减小, 微胶囊粒径变小, 比表面积增加, 这也促使了萃取率的提高。从图1还可看出, 开始时萃取率增加很快, 以后就逐渐不再增加了; 萃取剂的含量越高, 接近最大值所需的时间就越短。

2.2 内相萃取剂对萃取率的影响

萃取剂分别采用TBAA、TBSA(N,N,N',N'-四丁基丁二酰胺)、OCLA(N-正辛基己内酰胺)及TBP。萃取剂的浓度均为0.36mol/L, 水相中 UO_2^{2+} 的起始浓度为 C_0 , 水相体积:油相体积=10:1, 水相pH=2, 萃取温度为25℃, 各种萃取剂的萃取率($1 - C_t/C_0$)列于表1。

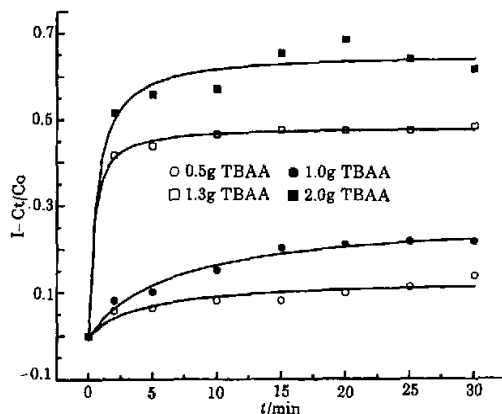


图1 内相萃取剂含量对萃取率的影响

Fig.1 The effect of extract content on the extraction efficiency

表1 各种萃取剂的萃取率(1- C_t/C_0)
Table 1 The extraction efficiency of various extracts

萃取剂 Extract	用量 Content/g	时间 Time/min							
		0	2	5	10	15	20	25	30
TBAA	1.31	0	0.416	0.439	0.467	0.477	0.477	0.477	0.486
TBSA	1.21	0	0.216	0.346	0.407	0.416	0.416	0.429	0.429
OCLA	0.80	0	0.327	0.346	0.360	0.402	0.416	0.429	0.439
TBP	0.95	0	0.280	0.346	0.416	0.439	0.458	0.463	0.467

从表1可以看出, 酰胺类萃取剂萃取 UO_2^{2+} 的能力与TBP接近, 但其耐辐射能力优于TBP。采用微胶囊包覆酰胺类萃取剂萃取 UO_2^{2+} , 避免了乳化及三相的生成, 克服了其缺点, 使之成为一类有发展前途的萃取 UO_2^{2+} 萃取剂。

2.3 内相稀释剂对萃取率的影响

内相萃取剂TBAA, 萃取剂用量为1.0g, 稀释剂分别用煤油、二甲苯及混合溶剂, 外相体积:内相体积=10:1, 外相pH=2, 萃取温度为50℃。各种稀释剂对萃取率的影响见表2。

表2 各种稀释剂对萃取率(1- C_t/C_0)的影响
Table 2 The effect of internal diluters on the extraction efficiency

稀释剂 Diluter		时间 Time/min							
		0	2	5	10	15	20	25	30
煤油	Kerosene	0	0.198	0.221	0.268	0.265	0.280	0.285	0.265
溶剂	Solvent	0	0.316	0.356	0.356	0.369	0.351	0.360	0.351
二甲苯	Xylene	0	0.290	0.400	0.413	0.418	0.417	0.409	0.426

表2中, 溶剂是甲苯:二甲苯:煤油=1:1:1(体积)。从表2可以看出, 稀释剂用二甲苯萃取效率较高, 这是由于煤油的粘度大于二甲苯, 粘度大则制备的微胶囊粒径大, 表面积减小, 则不利于萃取。

2.4 温度对萃取效率的影响

内相萃取剂为TBAA, 萃取剂用量为1.0g, 稀释剂为二甲苯, 水溶液中 UO_2^{2+} 的起始浓度为 C_0 , 内相体积=10:1, 外相pH=2。温度对萃取率的影响见表3。

表3 温度对萃取率(1- C_t/C_0)的影响
Table 3 The effect of temperature on the extraction efficiency

温度 Temperature/℃	时间 Time/min							
	0	2	5	10	15	20	25	30
25	0	0.082	0.102	0.153	0.204	0.212	0.219	0.219
50	0	0.290	0.400	0.413	0.418	0.417	0.409	0.426

从表3可以看出, 温度升高, TBAA对 UO_2^{2+} 的萃取率也随着增大。在一般情况下, 温度升高, 萃取率下降, 但本工作的萃取过程是在微胶囊内进行的, 温度升高, 有利于 UO_2^{2+} 从水相通过囊膜进入囊内, 从而与萃取剂结合机会也增加了, 表3中的萃取率是两者竞争的

结果。

2.5 反萃取及重复使用试验

将第1次萃取 UO_2^{2+} 后的微胶囊,进行反萃取后,再依次进行第2次、第3次的萃取和反萃取试验,试验结果见表4。3次萃取的条件均为:内相萃取剂为TBAA,用量为1.3g,水相中 UO_2^{2+} 的起始浓度为 C_0 ,内相体积=10:1,水相 $\text{pH}=2$, $T=25^\circ\text{C}$,反萃取时的水相 $\text{pH}=9$ 。

表4 微胶囊重复萃取及反萃取试验的水相浓度 C_i

Table 4 The results of repeating extraction and counter-extraction with microcapsules

		t/min							
		0	2	5	10	15	20	25	30
第1次萃取	First extraction	107	62.5	60	57	56	56	56	55
第1次反萃取	Counter-extract	0	4	10	12.5	14	14.5	15	15
第2次萃取	Second extraction	107	75	72	68	66	64.5	64	62.5
第2次反萃取	Counter-extract	0	4	7	10.5	12	12	12.5	12.5
第3次萃取	Third extraction	107	78	77	74	73	72	72	70
第3次反萃取	Counter-extract	0	3	5	7	11.0	11.5	12	12

从表4可以看出,萃取效率第1次>第2次>第3次,这是因为萃取剂与 UO_2^{2+} 的络合能力较强,虽经反萃,囊中仍留有被萃物,降低了囊内外被萃物的浓度梯度,致使萃取率逐渐下降。从表4还可看出,反萃取效果也逐步下降。

3 结论

(1) 包覆酰胺类萃取剂的微胶囊在萃取 UO_2^{2+} 的过程中未产生乳化现象,也没有第三相的生成,改善了酰胺类萃取剂的萃取性能。

(2) 酰胺类萃取剂对 UO_2^{2+} 萃取率与TBP相似。

(3) 微胶囊经3次萃取和反萃取后,微胶囊仍较稳定,用微胶囊包覆萃取剂的技术有潜在的实际应用价值。

参 考 文 献

- 1 SHEN Chaohong, BAO Yazhi, BAO Borong, *et al.* J Nucl Radiochem (in Chinese), 1992, 14(2):94-100
- 2 CAO Zhenbai, SHEN Chaohong, BAO Borong, *et al.* J Nucl Radiochem (in Chinese), 1993, 15(2):76-81
- 3 NI Peihong, ZHANG Mingzu, CHEN Manli, *et al.* J Chem Eng Chin Univ (in Chinese), 1997, 11(3):323-326
- 4 WANG Hanzhang, CUI Li, CAO Zhenbai, *et al.* Acta Chimica Sinica (in Chinese), 1993, 51:880-884

Extraction of uranyl by microcapsules containing amide extracts

ZHANG Mingzu NI Peihong CAO Zhengbai SHEN Naiqin

(Suzhou University, Suzhou 215006)

BAO Borong WANG Gaodong

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

Abstract

Microcapsules(MC) containing amide extracts were prepared and UO_2^{2+} in aqueous solution was extracted with the microcapsules. The formation of emulsion and the third-phase could be avoided because the water phase was separated from the extracts and solvent encapsulated in the MC. The counter-extraction and repeating uses of MC were also researched.

Key words Microcapsules, Amide, Extraction of uranyl, Counter-extraction

CLC TL283