

钍-铀燃料后处理中新萃取剂的研究

Ⅱ. 亚砷类的研究及其结构与性能的关系*

包亚之 沈朝洪 包伯荣 王高栋 钱 军

(中国科学院上海原子核研究所, 201800)

曹正白

(苏州大学化学系, 215006)

研究了5种亚砷类萃取剂在稀释剂(煤油及芳烃稀释剂)中的溶解性及对钍、铀的萃取性能。结果表明,二个具支链的烷基亚砷,即二(2-乙基己基)亚砷及二(1-甲基庚基)亚砷不仅与 TBP 一样可与煤油互溶,而且某些性能优于 TBP。还对亚砷萃取剂结构与性能的关系作了初步探讨。

关键词 亚砷, 钍, 铀, 裂片元素。

一、前 言

自60年代苏联 Николаев 等首次提出亚砷作为金属萃取剂以来,有关亚砷的研究已有了迅速的发展。Laurence 等认为亚砷不仅类似于 TBP,而且烷基亚砷对铀、钍、稀土的萃取比 TBP 更好。

有关亚砷萃取锕系元素的研究国内外已有不少报道^[1-12]。60年代末上海原子核研究所、上海有机化学研究所等进行了铀-钚燃料后处理中新萃取剂的研究,其中对烷基亚砷也作了研究。

亚砷的缺点之一是在脂肪烃稀释剂中溶解度很小,只能用芳香烃或卤代烃作稀释剂,这就限制了它的应用范围。近年来,国内外已报道了用带支链的烷基亚砷二(2-乙基己基)亚砷研究对铀的萃取,它的优点是可用脂肪烃(如正十二烷、煤油)作稀释剂。

我们先后合成并设计了5种亚砷类萃取剂,其结构各异,其中的4种未见文献报道。对每种萃取剂分别研究了它们在稀释剂(煤油,二甲苯)中的溶解性及从硝酸溶液中萃取铀、钍和裂片

* 国家自然科学基金资助项目

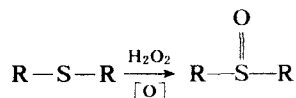
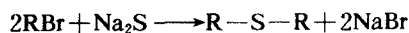
1991年3月2日收到,1992年3月20日收到修改稿。

元素的性能。初步探讨了萃取剂的结构与性能的关系。

二、实验部分

1. 试剂和仪器

亚砷类萃取剂由自己合成。合成路线如下：



合成过程中,控制氧化过程是至关重要的一步。合成的产品除固体用重结晶法提纯外,其它的产品未经进一步纯化。产品纯度用红外光谱、核磁共振及元素分析鉴定,纯度大于96%。所合成的5种亚砷的名称、缩写、状态列入表1。表中编号1与2的分子量相同、结构不同,编号3、4、5分别在S=O基二边带一个或二个苯环。

表1 亚砷的名称、结构、状态

编号	名称	缩写	结构	状态
1	二(2-乙基己基)亚砷	DEPSO	$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9\text{CHCH}_2-\text{S}-\text{CH}_2\text{CHC}_4\text{H}_9 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{C}_2\text{H}_5 \qquad \qquad \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	无色液体
2	二(1-甲基庚基)亚砷	DMH ₇ SO	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_{13}\text{CH}-\text{S}-\text{CHC}_6\text{H}_{13} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$	淡黄色液体
3	2-乙基己基对甲苯基亚砷	EHMBSO	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-\text{CH}_2\text{CHC}_4\text{H}_9 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	黄色液体
4	正十二烷基对甲苯基亚砷	DMBSO	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-\text{C}_{12}\text{H}_{25-n} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	白色固体
5	二(对乙苯基)亚砷	DEBSO	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_5$	黄色液体

磷酸三丁酯(TBP),化学纯,上海化学试剂厂生产;稀释剂,经磺化处理的特种加氢煤油,南京烷基苯厂出品;混合裂片元素溶液由中国原子能科学研究院提供;硝酸铀酰、硝酸钍为化学纯;硝酸等为分析纯;高纯锆探测器及S-80多道分析器。

2. 实验方法

(1)溶解性实验 称取一定量亚砷于10ml容量瓶中,然后用不同的稀释剂稀释到刻度,观察溶解情况。

(2)分配比实验 分别取含铀、钍等的硝酸溶液与亚砷(稀释剂为煤油或二甲苯,未与硝酸预平衡)置于10ml磨口离心试管中振荡混合5min,离心分相,分别测两相金属离子的含量,计算分配比D值。实验中有有机相与水相体积比为2:1。

(3)分析方法 铈分析用 NH_4VO_3 氧化还原滴定法, 钍分析用 EDTA 络合滴定法, 裂片元素 γ 放射性测量用高纯锗探测器及 S-80 多道 γ 谱仪。

三、结果和讨论

(1)溶解性 实验结果列入表2。

表2 亚砷在煤油和二甲苯中的溶解情况

稀释剂	DEHSO	DMH ₅ SO	EHMBSO	DMBSO	DEBSO
煤油	互溶	互溶	互溶	微溶	不溶
二甲苯	互溶	互溶	互溶	溶	互溶

按文献[3—5]报道, 分子量小的亚砷(如正丁基以下的各种亚砷)水溶性比较大。同时正烷基亚砷及大多数含芳烃基的亚砷在脂肪烃溶剂(如煤油、正十二烷等)溶解度很小, 因此一般要用 Solvess-100(混合三甲苯)、TCE(1,1,2-三氯乙烷)、1,1,2,2-四氯乙烷等作稀释剂。从表2可见, 带支链的脂肪烃基亚砷能溶于煤油, 这就克服了一般亚砷不溶于煤油的缺点。

(2)钍、铈、裂片元素的萃取行为 关于水相硝酸浓度及萃取剂浓度对钍、铈萃取的影响结果列入表3、表4。实验中钍、铈浓度固定为 0.2mol/l 。

由表3、表4可见, 随着水相硝酸浓度的增加, 钍、铈的分配系数增大。按文献[4,6]报道亚砷萃取钍、铈与 TBP 的类似, 约在酸度为 $2-4\text{mol/l}$ 时有一极大值。在我们的实验范围内, 除了 1.0mol/l DEHSO 萃取铈及 DMH_5SO 萃取钍已出现极大值外, 未能观察到其它亚砷的极大值。亚砷萃取钍、铈有如下趋势, 即 $\text{R}_2\text{SO} > \text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}(=\text{O})-\text{R}' > \text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}'$ (R 为脂肪烃基), 与文献[6]报道一致。

表3 亚砷及 TBP 萃取 0.2mol/l 硝酸铈酰的分配比

介质: HNO_3 ; 温度: $30\text{C} \pm 2\text{C}$; 相比 (o/a) = 2:1。

萃 取 体 系	萃取剂浓度/mol·l ⁻¹								
	0.2			0.5			1.0		
	水相酸度/mol·l ⁻¹								
	1	2	4	1	2	4	1	2	4
TBP+DMB ¹⁾	0.36	0.57	0.72	0.76	1.88	3.49	1.34	2.72	3.81
DEHSO+Kero ²⁾	0.68	0.84	三相	0.74	1.93	三相	2.65	3.20	3.16
DMH ₅ SO+Kero	0.089	0.13	0.47	0.41	0.51	0.62	1.12	1.60	2.86
EHMBSO ³⁾ +DMB	0.30	0.40	0.45	0.48	1.40	1.50	1.46	2.75	4.41
DMBSO+DMB	0.14	0.19	0.45	0.57	1.33	2.07	1.08	1.80	2.36
DEBSO+DMB	0.037	0.073	0.11	0.086	0.16	0.46	0.24	0.51	1.21

注: 1)DMB 代表稀释剂为二甲苯; 2)Kero 代表稀释剂为煤油; 3)EHMBSO 虽能与煤油互溶, 但在我们的实验条件下均出现三相。

表4 亚砷、TBP 萃取0.2mol/l 硝酸钍的分配比

介质: HNO_3 ; 温度: $30^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$; 相比 (o/a) = 2:1。

萃 取 体 系	萃取剂浓度/mol·l ⁻¹								
	0.2			0.5			1.0		
	水相酸度/mol·l ⁻¹								
	1	2	4	1	2	4	1	2	4
TBP+DMB	0.11	0.027	0.041	0.062	0.17	0.25	0.25	0.54	1.05
DEHSO+Kero	0.036	0.052	三相	0.22	0.57	三相	0.67	0.74	1.31
DMH ₂ SO+Kero	9.2×10 ⁻³	0.058	0.023	0.054	0.086	0.063	0.12	0.21	0.20
EHMBSO+DMB	1.4×10 ⁻³	4.22×10 ⁻³	9.96×10 ⁻³	0.016	0.042	0.096	0.094	0.23	0.59
DMBSO+DMB	2.8×10 ⁻³	1.48×10 ⁻²	0.13	0.061	0.16	0.291	0.27	0.63	1.08
DEBSO+DMB	7.1×10 ⁻³	0.022	0.014	0.03	0.028	0.028	0.044	0.07	0.12

据文献[3,8]报道正烷基亚砷萃取钍、铀的能力,随着碳原子数增加而增加,在二正辛基亚砷(DOSO)达到最大值,然后减小。DEHSO、 DMH_2SO 、DOSO 三者碳原子数相同,它们在相同条件下,与 TBP 相比有如下关系,即 $\text{DOSO} > \text{DEHSO} > \text{TBP} > \text{DMH}_2\text{SO}$ 。

关于亚砷萃取裂片元素的实验结果列入表5。由表5可见,裂片元素的萃取随酸度的变化比较复杂。同一萃取剂,低酸度有利于对 ^{95}Zr - ^{95}Nb 的去污,高酸度有利于对 ^{106}Ru 的去污。这一规律与 TBP 一致。

表5 亚砷、TBP 萃取裂片元素的分配比

介质: HNO_3 ; 萃取剂浓度 0.5mol/l; 相比 (o/a) = 2:1; $[\text{Th}^{4+}] = 0.2\text{mol/l}$ 。

萃取剂	TBP+DMB		DEHSO+Kero		$\text{DMH}_2\text{SO}+\text{Kero}$		DEBSO+DMB	DMBSO+DMB
酸度/ $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	1	4	1	4	1	4	4	4
^{106}Ru	0.26	0.012	0.655	0.041	0.186	0.025	0.052	0.011
^{95}Zr	0.03	0.76	0.10	0.62	1.42	19.62	0.091	0.445
^{95}Nb	0	5.9×10^{-3}	0.018	1.4×10^{-3}	0.045	1.45	0.028	0

四、小 结

1. 亚砷类萃取剂对钍、铀的萃取规律类似于 TBP,二烷基亚砷萃取分配比比 TBP 的高。
2. 我们选择的二个带支链的亚砷,不仅萃取性能较好,而且可用脂肪烃溶剂(如煤油、正十二烷)作稀释剂。
3. 根据我们的工作,在硝酸溶液中,相同条件下,不同结构的亚砷对钍、铀萃取的分配比的变化规律为: $\text{R}_2\text{SO} > \text{TBP} > \text{R}-\text{S}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}' > \text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}'$ 。

参 考 文 献

- [1] Laurence G J, et al. ISEC' 71, 1971. 1150.
- [2] Moyer, Bruce, et al. ISEC' 83, 1983. 441.
- [3] 王汉章, 钱滨雁, 宗亚平, 等. 核化学与放射化学, 1987, 9(1): 43.

- [4]Shukla J P,et al. ISEC' 83,1983. 460.
- [5]朱国辉,张先梓. 原子能科学技术,1983,4:451.
- [6]Holgye Z. Radiochem Radioanal Lett,1979,41(4):279.
- [7]Shukla J P,et al. Sep Sci Technol,1979,14(10):883.
- [8]Pai S A,et al. J Radioanal Chem,1982,74(1):31.
- [9]Pai S A. ,et al. J Radioanal Chem,1978,42:323.
- [10]张光梓,朱国辉. 原子能科学技术,1984,1:1.
- [11]Kennedy D C. IS-T-293,1969.
- [12]Mikhailov V A. ,et al. ISEC' 71,1971. 1112.

THE STUDIES ON NOVEL EXTRACTANTS IN REPROCESSING OF SPENT THORIUM-URANIUM FUEL

I . SULFOXIDES AND THEIR STRUCTURE AND EXTRACTING ABILITY

BAO YAZHI SHEN CHAOHONG BAO BORONG WANG GAODONG QIAN JUN

(Shanghai Institute of Nuclear Research, Academia Sinica, 201800)

CAO ZHENGBAI

(Department of Chemistry, Suzhou University, 215006)

ABSTRACT

The solubility of five kinds of sulfoxides in diluents (such as kerosene and aromatic hydrocarbon diluents) and their extracting ability for thorium and uranium from nitric acid solution are presented. The results show that two dialkyl sulfoxide with branch chain, such as di(2-ethylhexyl) sulfoxide (DEHSO) and di(1-methylheptyl) sulfoxide (DMH₇SO), are not only completely miscible with kerosene, but also superior to tri-n-butyl-phosphate (TBP) in some abilities. The relations between the structure of the sulfoxides and their extracting ability are briefly discussed.

Key words Sulfoxides, Thorium, Uranium, Fission products.