

评 述

用于锕系元素萃取分离的新萃取剂研究

沈朝洪 包伯荣

(中国科学院上海原子核研究所, 上海, 201800)

概述了近十几年来国内外有关用于锕系元素萃取分离的新萃取剂的研究进展, 并对酰胺类、亚砷类、磷类及双吡啶啉酮4类新萃取剂的设计、筛选等进行了讨论。

关键词 萃取剂 萃取 锕系元素

磷酸三丁酯(TBP)从1945年首次用作锕系元素的萃取剂以来, 已广泛用于核燃料化学工艺和稀有元素的水冶。TBP作为一种良好的萃取剂, 固然有其突出的优点, 但也有不少缺点, 其主要表现在TBP使用过程中会发生化学和辐射降解, 产生一系列的降解产物。这些降解产物对裂变产物有很强的络合能力, 从而降低去污效率, 使锕系元素(如铀、钍)的反萃不完全, 造成损失。降解产物与高价金属离子能形成难溶的络合物, 在萃取过程中较易出现三相, 析出沉淀物, 从而干扰体系的运行。另外TBP在水中的溶解度较大, 与TBP接触过的工艺溶液每升含250 mg TBP。如果这种溶液放置时间较长或送去蒸发, TBP会降解, 所产生的DBP往往会使铀或裂变产物发生沉淀。含TBP的硝酸铀酰溶液, 在脱硝过程中还会发生爆炸, 因此在蒸发铀和钍的成品之前, 一定要用汽提或稀释剂洗涤, 以除去溶解的TBP。为了克服这些不足, 人们一方面对工艺流程进行改进, 另一方面还不断寻找其它类型的新萃取剂, 以替代TBP。有关新萃取剂的研究近十几年有了很大的发展, 已有许多新型的萃取剂被开发出来, 并广泛地应用于各个领域。本文概括了近十几年来用于锕系元素萃取分离的新萃取剂研究进展, 并对新萃取剂的设计、筛选等进行了讨论。

1 酰胺类萃取剂

1.1 N,N-二烷基取代酰胺类萃取剂

在60年代初, Siddall^[1]首先提出可用N,N-二烷基取代酰胺(以下简称酰胺)作锕系元素的萃取剂, 报道了酰胺有耐辐解、不易水解、辐解产物易洗涤、不影响萃取过程、酰胺能完全燃烧、

收稿日期: 1993-03-06 收到修改稿日期: 1993-09-07

燃烧后的产物不含固体物质、容易合成等优点。这些优点后来即被 Brown 等^[2]所证实。80年代以来,人们对酰胺进行了深入研究,至今已对近70种不同结构酰胺的萃取性能作了研究,认为酰胺是一类有前途的萃取剂。

酰胺含有 C—N—O 活性基团,一般认为通过氧原子和金属离子配位成键,但袁承业等^[3]报道,在某些情况下 N 原子也参与络合。Gasparini 等^[4,5]曾较为系统地研究了酰胺的水解和辐解情况,认为酰胺的水解稳定性与辐射稳定性和 TBP 相似,但酰胺的降解产物是羧酸和仲胺,这些产物不像 TBP 的降解产物那样影响萃取过程。如果酰胺选择合理,其降解产物能溶于水而被直接洗涤。我们的研究首次初步证明了这一观点是正确的^[6]。酰胺同系物的结构几乎不影响其辐解稳定性,但主链上 α 位的支链可以稍稍减少辐解的几率。酰胺的结构对水解稳定性有一定的规律,酰胺主链上 α 位的支链阻止酰胺的水解,多支链的酰胺不易水解^[4]。

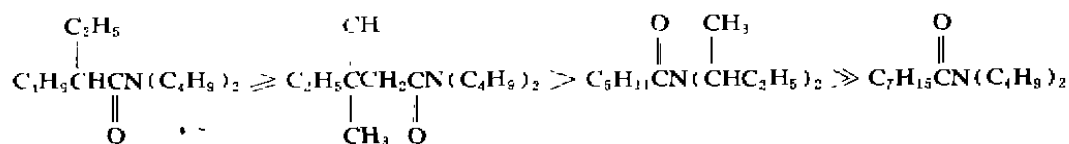
酰胺的萃取机理和别的含氧原子给予体的中性类萃取剂相似,与金属离子的萃合物一般是由二个酰胺分子和一个金属离子络合而成。Musikas 报道^[7],在较高硝酸浓度下,酰胺与铀酰离子形成的络合物为 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{HNO}_3 \cdot \text{L}$ (L 代表酰胺),Ruikar 等^[8]认为 Pu^{4+} 与酰胺形成的络合物为 $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4 \cdot 3\text{L}$ 。酰胺与硝酸的络合物一般为 $\text{HNO}_3 \cdot \text{L}$ ^[9,10],Condamines 等^[9]报道,在硝酸溶液中还有少量的 $\text{HNO}_3 \cdot \text{L}_2$ 和 $(\text{HNO}_3)_2 \cdot \text{L}$ 存在,其量随着硝酸浓度的不同而变化。我们通过对 27 种不同结构的酰胺研究发现,酰胺的萃取能力与其结构的关系很密切,主链上的取代基影响萃取剂的萃取能力,N 原子上的取代基则影响萃取剂的萃取选择性和与有机相及水相的相溶性,由于空间效应和熵效应,取代基的支链化程度越高,其萃取能力越低,而支链化程度越高其

选择性越好。各种类型的酰胺中 $\text{CH}_3\text{CN}(\text{R})_2$ 和 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---}(\text{CH}_2)_5\text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{N} \\ | \\ \text{R}' \end{array}$ (R、R' 的最佳碳原子数为 8) 类

酰胺的萃取能力比其它类型的酰胺要强,但前者的水溶性比后者要大些。后一类中我们通过比较,觉得 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---}(\text{CH}_2)_5\text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{N} \\ | \\ \text{C}_8\text{H}_{17-n} \end{array}$ 是最有前途的^[11,12]。N,N-二正丁基(2-乙基)己酰胺与相应的非支链

化酰胺相比对裂变产物有较好去污能力,而萃取铀钚的能力与非支链化酰胺相似。该萃取剂已在意大利的 CNEN ITREC 核燃料后处理中间工厂试运行中应用。另外在法国已采用 N,N-二(2-乙基己基)己酰胺进行了流程设计^[7]。

酰胺应用于核燃料后处理的最大问题是它必须用芳烃类稀释剂,在脂肪类稀释剂中,由于铀酰离子与酰胺的萃合物在有机相中的溶解度低,易出现三相,最近, Musikas 报道一种能代替芳烃类稀释剂的烷烃,这种稀释剂是含有十二个碳原子的取代烷烃(Hyfrane)^[7],并用该化合物为稀释剂设计了一个概念流程。我们的实验结果表明,N-烷基己内酰胺类在以三甲苯为稀释剂时,一般不会出现三相;在以煤油为稀释剂时,在煤油中加入一定量的三甲苯可以明显改善生成三相的倾向。张清轩^[13]等报道,在酰胺体系中加入少量 TBP 可以明显改善生成三相的问题,并可以提高铀的萃取系数。酰胺形成三相的倾向不仅和酰胺的种类有关,而且还和酰胺的结构有关,不同结构的酰胺形成三相的倾向为^[4,11,13]:羰基旁 α 位支化 \geq 羰基旁 β 位支化 $>$ 支链化的 N 取代基 \gg 非支链化酰胺。如:



Gasparini 等^[5]认为酰胺形成三相的倾向与有机相和水相体积有很大的关系,有机相和水相的体积比为3:1更利于消除三相。

值得一提的是,酰胺萃取体系中,当酰胺的浓度高于某一值时,采用常用方法(斜率法)较难求得准确的结果。Condamines 等^[14]对此进行了深入研究。

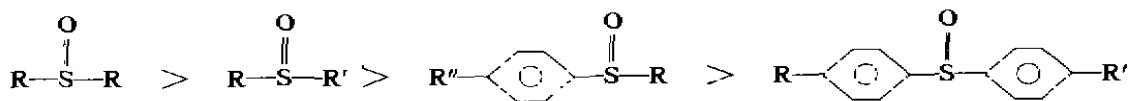
1.2 四取代酰胺类萃取剂

四取代酰胺属于双官能团萃取剂,含有两个 O=C-N 官能团。该类化合物的优点和双取代酰胺相似,即可以完全燃烧而无固体产物。与其它含磷类萃取剂相比,其优势是十分明显的。这类萃取剂已逐渐受到了人们的重视。它和双取代酰胺的最大区别是萃取3价铜系金属离子的能力比后者强得多。四取代酰胺主要有二类:RR'NCO(CH₂)_nCONR'R 及 (RR'NCO)₂CHR''(R、R'代表烷基,R''代表烷基或烷氧基,n ≥ 1)。早在60年代,Siddall 等^[15]就对四取代丙二酰胺萃取铜系元素进行了初步研究,结果并不理想。以后,Charbonnel 等^[16]对四取代丁二酰胺和四取代戊二酰胺进行了研究,发现四取代戊二酰胺对 U(VI)和 Pu(IV)有很强的萃取能力。特别值得一提的是,四丁基戊二酰胺(TBGA)在低酸度的情况下与 U(VI)、Pu(IV)生成的络合物为 UO₂(NO₃)₂·TBGA 和 Pu(NO₃)₄·TBGA;高酸度时生成的络合物为 [UO₂(NO₃)₃]⁻[HTBGA⁺]和 [Pu(NO₃)₅]⁻[HTBGA⁺];在铀浓度提高时出现 [UO₂(NO₃)₂·TBGA] 沉淀。这些表明 TBGA 中的两个官能团均参加配位。最近,Caillerdier 等^[17]研究了 (RR'NCOS)₂CHR'' 类化合物的结构与萃取性能的关系,发现 R、R'和 R''对萃取性能的影响很大,R''的影响最强烈。当 R=CH₃,R'=C₄H₉或 C₈H₁₇,R''=-C₂H₄-O-C₂H₄-O-C₈H₁₇时,其对 Am(III)或 Cm(III)萃取性能较好。考虑到原料的价格、合成的难易等因素,他们选择 (CH₃C₄H₉NCO)₂CHC₂H₄OC₈H₁₇进行了实验室规模的流程试验,发现各种主要指标和 TRUEX 流程^[18]无多大区别。

和双取代酰胺相似,四取代酰胺的降解产物为羧酸和二级胺,不影响萃取过程。四取代酰胺的主要缺点是在烷烃类稀释剂中的溶解度小。

2 亚砷类萃取剂

亚砷含有亚磺酰基(S→O)氧原子,因此对金属离子有较强的配位能力。自 Kennedy^[19]首先提出可用作铜系元素的萃取剂以来,有关亚砷萃取铜系元素已有很多报道^[20-31]。亚砷萃取铜系元素的机理和 TBP 相似,在硝酸介质中亚砷萃取 Pu(IV)、U(VI)、Th(IV)、Zr(IV)、Np(IV)和 RuNO(III)离子形成二分子溶剂络合物。Shukla 等报道^[23-24]亚砷萃取 Eu(III)、Am(III)等离子时生成的络合物为 M(NO₃)₃·3R₂SO(R₂SO 代表亚砷,下同);Chakravorty^[24]等报道在盐酸介质中,亚砷萃取 U(VI)、Pa(V)等形成三分子溶剂络合物,萃取锆形成一分子溶剂络合物。亚砷和硝酸形成的络合物为 HNO₃·R₂SO。Lauren 等认为亚砷和 TBP 一样,也是通过氧原子和金属离子配位的,但萃取性能比 TBP 更好。我们研究了不同类型亚砷的萃取性能,实验结果表明,凡分子中有苯环的亚砷其萃取能力一般来说不及 TBP,而分子中不含苯环的亚砷萃取能力一般比 TBP 强。亚砷的萃取能力由大到小有如下趋势:



R、R'、R''为脂肪烃基。Chakravorty^[22]报道正烷烃亚砷萃取铀、钍的能力随着分子中碳原子数增加而增加,在二正辛基亚砷处达到极大值,然后随着碳原子数增加而减小。

许多作者认为亚砷结构比 TBP 简单,其辐解产物可能是醚和砷^[23],对裂变产物,特别是锆的萃取不会像 TBP 的辐解产物 DBP、MBP 那样强烈。Moyer^[25]受早期非对称性烃基亚砷的启示,研制了二(2-乙基)己基亚砷(DEHSO),并对其萃取铀的性能进行了研究,表明它对铀有良好的萃取性能,可用于锕系元素的分离。DEHSO 的最大优点是能与煤油等脂肪烃溶剂互溶,这就克服了其它亚砷在煤油和脂肪烃中溶解度很小,而使得实际应用比较困难的缺点。我们通过对各种类型的亚砷进行筛选^[20,21],发现凡是带支链的脂肪烃基亚砷都能溶于煤油。其中,DEHSO 为最佳,它不仅能用煤油作稀释剂,而且萃取铀的能力比 TBP 强,辐照稳定性好,其辐解产物萃取锆、铀的能力比 TBP 的辐解产物要小得多。

我国科技工作者在亚砷类萃取剂方面也做了不少工作。80年代初,朱国辉^[26,27]等系统地研究了二正辛基亚砷(DOSO)-二甲苯萃取铀、钍及裂变元素的性质以及辐照对 DOSO-二甲苯体系的影响,认为 DOSO 不仅萃取铀、钍及裂变元素的规律类似于 TBP,而且萃取分配系数要高于 TBP,同时 DOSO 的辐照稳定性比较好,其萃取锆的分配系数随着辐照剂量的增加而上升的速度要比 TBP 慢得多。80年代中,王汉章^[28]研究了在几种溶剂中 DEHSO 对 U(VI)的萃取性质,DEHSO 萃取 U(VI)时在不同稀释剂里萃取能力按下列顺序减弱:苯>煤油≈正庚烷>四氯化碳>氯仿。王锦华^[29]等研究了石油亚砷萃取铀、钍和裂变产物。近年来,有些学者研究了亚砷的协同萃取^[30,31],也有人研究了亚砷从其它介质(如盐酸)中萃取铀的性质。

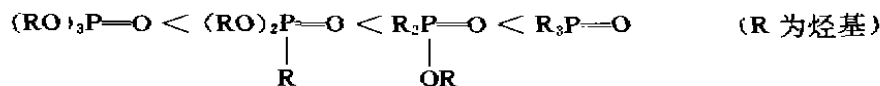
3 磷类萃取剂

3.1 酸性磷类萃取剂

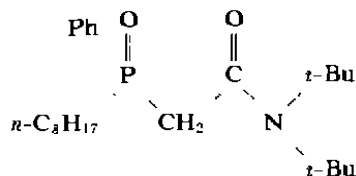
酸性磷类萃取剂是含酸性基团的有机磷化合物,主要通过其结构中的氢离子与水溶液中的金属阳离子交换而进行萃取的,因此对大多数金属都能萃取,但其缺点是分离选择性较差,负载容量有限,在有机相中易形成胶状沉淀,以及萃取体系易乳化。近几年有关酸性磷类萃取剂用于分离锕系元素金属离子的报道不多。二(2-乙基己基)磷酸(D₂EHPA)具有化学稳定、萃取速度快、萃取容量高及水溶性小等优点而被一些工厂作为萃取铀、钍、锆、钇及稀土的萃取剂。近期,日本科学家提出二异癸基磷酸(DIDPA)可以代替传统的 D₂EHPA,并设计了流程。其它类型的酸性磷类萃取剂在文献[32]中有较多的介绍。

3.2 中性磷类萃取剂

中性磷类萃取剂的萃取能力按下列次序增加:



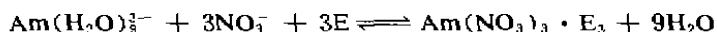
中性磷类中对 R₃P=O 类萃取剂研究得较多。三辛基氧化膦(TOPO)有很强的萃取能力,被认为是较有前途的萃取剂,TOPO 与 TBP 或酰胺等组成的协萃体系已广泛应用于分离科学中。我国科学工作者^[33,34]发现一种混合的烷基 C₆-C₈氧化膦(TRPO)对4价和6价锕系元素以及锆、钇有很强的萃取能力,可有效地从0.05-1.5 mol/l 硝酸介质中萃取3价锕系元素。另外,它



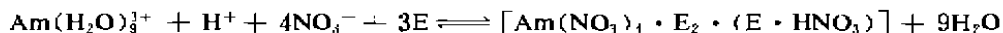
它在很宽的酸度范围内(0.5—6 mol/l)都能有效地萃取三价锕系元素。而且水解和辐解稳定性很好。与早期使用的N,N-乙二胺甲酰甲撑膦酸二乙酯相比,其萃合物在有机相中的溶解性能良好^[38-41]。这种试剂在美国已是商业产品。

这种萃取剂的主要缺点是在烷烃类稀释剂中的溶解度比较低,因此在较早的研究中多用二乙苯、三氯乙烷等作稀释剂,后发现在TBP-烷烃中加入一定量的O₆D_{10B},CMPO可形成一个性能良好的萃取体系,明显地改善了萃取剂及萃合物与烷烃的相容性,从而增加了负载量。因为在脂肪族稀释剂中的分配要比在芳香族稀释剂中的高,因而使用低浓度的O₆D_{10B},CMPO就可以达到所要求的分配系数,这样就可以降低成本。以O₆D_{10B},CMPO-TBP-十二烷烃体系为萃取剂的TRUEX流程已展到相当规模的中间工厂。美国能源部正在Hanford、Idaho、Los Alamos三个核废物处理场进行中间工厂规模的TRUEX技术开发,以适用于不同组分的核废料。最近日本科学工作者对O₆D_{10B},CMPO为萃取剂的流程进行了改进,更突出了其优点^[42]。

O₆D_{10B},CMPO萃取锕系元素的机理较为复杂,萃合物随水相中无机酸类型、酸浓度及金属离子的不同而不同^[43,44],如萃取Am³⁺时,在较低酸度下萃取反应为:



E代表O₆D_{10B},CMPO(下同)。在硝酸浓度大于1 mol/l时,萃取反应式应为:



有关O₆D_{10B},CMPO萃取锕系元素的基础研究不多,有待于进一步的深入研究。这种化合物并非十全十美,除了在脂肪族稀释剂中的溶解度低外,化合物的成本比较高。如能找到一种合适的稀释剂,能简化合成线路,降低成本,这种化合物无疑是很有前途的。

4 双吡啶啉酮类螯合萃取剂

该类化合物以具有一定长度的脂链或醚链为桥,桥的二端连有与PMBP(1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基吡啶啉酮)分子结构相似基团的开链大环类似物。这类萃取剂由于配位原子数比PMBP增加了一倍,因此与一些配位数较高的金属离子配位时,在桥长度合适的情况下4个氧原子可同时与金属离子配位^[45,47],把金属离子中的水分子挤走,大大提高了分配系数,克服了PMBP萃取时由于水分子参与配位,使萃取效果不佳的缺点。虽对这类试剂的研究刚展开,但我国在这方面做了不少有益的工作,董学畅等^[48,49]合成了一系列的化合物(共18个),经初步试验后认为这类试剂与PMBP相比,有对金属离子的萃取能力强、选择性高等优点。杜家声等^[46,47]研究了1,10-双-(1'-苯基-3'-甲基-5'-氧代吡啶啉酮-4'-基)癸二酮-[1,10]对铀、钍的萃取,认为该化合物中的4个氧原子同时与铀钍配位,与铀酰离子形成萃合物的溶剂化数为1,钍为2,该化合物可实现Th(IV)与U(VI)及3价稀土离子的分离。陈与德^[50-52]研究了1,6-双(1'-苯基-3'-甲基-5'-氧代吡啶啉酮-4'-基)己二酮-[1,6]及1,4-双-(1'-苯基-3'-5'-氧代吡啶啉酮-4'-基)丁二酮-[1,4]对铀的萃取,认为与铀酰离子形成的萃合物中的溶剂化数为2,萃取剂中只有2个氧原子与UO₂²⁺进行配位。杨裕生等对



它对稀土元素的萃取分配系数比 PMBP 高3—5倍。

参考文献

- 1 Siddall T H. Effects of Structure of N,N-Disubstituted Amides on Their Extraction of Actinide and Zirconium Nitrates and of Nitric Acid. *J Phys Chem*, 1960, 64: 1863.
- 2 Brown K B. Progress Report Separation Chemical and Separation Process Review. USAEC Report ORNL 3496. 1963.
- 3 袁承业, 李树林. 萃取剂结构、性能研究新进展. 第二届全国溶剂萃取会议论文摘要集. 上海, 1991, 11, 30.
- 4 Gasparini G M, Grossi G. Long Chain Disubstitute Aliphatic Amides as Extracting Agents in Industrial Applications of Solvent Extraction. *Solvent Extr Ion Exch*, 1986, 4(6): 1233.
- 5 Gasparini G M, Grissi G. Application of N,N-Dialkyl Aliphatic Amides in the Separation of Some Actinides. *Sep sci Technol*, 1980, 15(4): 825.
- 6 沈朝洪, 包伯荣, 王高栋, 等. N-(2-乙基)己基己内酰胺对主要裂片元素的萃取及 γ 辐照对萃取行为的影响. *核技术*, 1993, 16(1): 42.
- 7 Musikas C. Potentiality of Nonorganophosphorus Extractants in Chemical Separations of Actinides. *Sep Sci Technol*, 1988, 23(12-13): 1211.
- 8 Ruikar P B, Nagar M S, Pai S A, et al. Extraction of Uranium(VI) and Plutonium(IV) With Some Aliphatic Amides. *J Radioanal Nucl Chem*, 1991, 150(2): 473.
- 9 Condamines N, Musikas C. The Extraction by N,N-Dialkylamides(I). *Solvent Extr Ion Exch*, 1988, 6(6): 1007.
- 10 何海龙, 宋崇立, 徐景明. N,N-二烷基取代酰胺萃取硝酸、铀(VI)和钚(IV)的研究. *核化学与放射化学*, 1993, 15(1): 12.
- 11 沈朝洪, 包亚之, 包伯荣, 等. 钍铀燃料后处理中新萃取剂的研究(I). *核化学与放射化学*, 1992, 14(2): 94.
- 12 Shen Chaohong, Bao Borong, Wang Gaodong, et al. Extraction of Uranium(VI) and Thorium(IV) From Nitric Acid Solution by Nalkylcaprolactam. *J Radioanal Nucl Chem*, 1992, 162(2): 207.
- 13 张清轩. 酰胺萃取硝酸铀酰时三相形成研究. *核化学与放射化学*, 1988, 10(1): 16.
- 14 Condamines N, Turq P, Musikas C. The Extraction by N,N-di-dialkylamides(II). *Solvent Extr Ion Exch*, 1993, 11(2): 187.
- 15 Siddall T H. Bidentate Organophosphorus Compounds as Extractants(I). *J Inorg Nucl Chem*, 1963, 25: 883.
- 16 Charbonnel M C, Musikas C. The Extraction by N,N'-Tetrabutylglutaramides(I) Extraction of U(VI), Pu(IV) and Some Fission Products. *Solvent Extr Ion Exch*, 1989, 7(6): 1007.
- 17 Cuillerdier C, Musikas C, Hoel P, et al. Malonamides as New Extractants for Nuclear Waste Solutions. *Sep Sci Technol*, 1991, 26(9): 1229.
- 18 Schulz W W, Horwitz E P. The TRUEX Process and the Management of Liquid TRU Waste. *Sep Sci Technol*, 1988, 23: 1191.
- 19 Kennedy D C. Sulfoxides as Solvent Extractant Reagents for the Analytical Separation of Metal Ions. *US At Energy Comm. IS-T-293*, 1969.
- 20 包亚之, 沈朝洪, 包伯荣, 等. 钍、铀燃料后处理中新萃取剂的研究(II). *核化学与放射化学*, 1992, 14(3): 143.
- 21 Bao Borong, Bao Yazhi, Shen Chaohong, et al. New Extractants for Reprocessing of Spent Th-U Fuel. *J Radioanal Nucl Chem*, 1992, 162(2): 391.
- 22 Chakravorty V, Mohanty S R. Role on the Extraction of Americium(III) From Aqueous Nitric Media by Sulfoxides Role of Carbon Chain-Length in Solvent Extraction. *Radiochem Radioanal Lett*, 1979, 41(4): 275.
- 23 Shukla J P, Nagar M S, Subramania M S. Studies on the Extraction of Americium(III) From Aqueous Nitrate Media by Sulfoxides. *J Radioanal Chem Nucl*, 1981, 62(1-2): 61.
- 24 Chakravorty V, Dash K C, Mohanty S R. Liquid-Liquid Extraction of Pa(V) and U(VI) by Dialkyl Sulphoxides. *Radiochimica Acta*, 1986, 40: 89.
- 25 Moyer Bruce, McDowell W J, Case G N. Extraction of U(VI) From Nitric Acid by Di-(2-Ethylhexyl)Sulfoxide. Denver, Colorado. ISEC'83. 441.
- 26 朱国辉, 张先梓. 二正辛基亚砷萃取铀、钍、钚和镭. *原子能科学技术*, 1983, 4: 451.
- 27 朱国辉, 张先梓. 二正辛基亚砷对主要裂片元素的萃取及其受辐照的影响. *原子能科学技术*, 1984, 1: 10.
- 28 王汉章, 钱滨雁, 宗亚平, 等. 二(2-乙基)己基亚砷萃取铀. *核化学与放射化学*, 1987, 9(1): 43.

- 29 王锦华,周祖铭,徐迪民,等.石油亚砷萃取 U(VI),Th(IV)的研究.核化学与放射化学,1992,14(4):226.
- 30 Xia Y X,BAO B R Yang J F. Synergistic Extraction of Uranium(VI) From Nitric Acid Solution by Mixture of DMHMP and DOSO in Benzene. J Radioanal Nucl Chem,1988,125(1):165.
- 31 陈金榜,温瑞媛,曾祥群,等. DBM 与 DPSO 及 TBP 对 U(VI)的协同萃取. 北京大学学报(自然科学版),1987,4:24.
- 32 Emmanuel O O, Westland Alan D. Solvent Extraction With Organophosphonic Mono-Acidic Esters. Solvent Extr Ion Exch, 1990,8(6):759.
- 33 焦荣洲,王守忠,樊诗国,等.用三烷基(C₆-C₈)氧磷(TRPO)从强放废液中萃取锕系、镧系元素的研究.核化学与放射化学,1985,7(2):65.
- 34 郑华铃,周顺利,焦荣洲,等.三烷基(混合)氧化磷(TRPO)提取锕系元素工艺流程的研究.核科学与工程,1985,5:147.
- 35 杨彦新,金绮珍,张蓉芳.用5208萃取剂从硝酸溶液中萃取铀.铀矿冶,1991,10(3):30.
- 36 Nikiforov A S,Rozen A M. Actinide Accumulation and Some Radiochemical Problems. J Radioanal Nucl Chem,1990,143(1):7.
- 37 Horwitz E P,Martin K A, Diamond H. Extraction of Am From Nitric Acid by Carbonyl-Phosphoryl Extractants. Solvent Extr Ion Exch,1986,4:449.
- 38 Gtrone R C,Horwitz E P,Rickert P G,et al. The Synthesis and Properties of Some New Carbonyl(Alkyl)Phosphine Oxides. Solvent Extr Ion Exch,1989,7(5):783.
- 39 Horwitz E P,Kalina D G. Extraction of Am(III) From Nitric Acid by Octyl(Phenyl)-Phosphate Mixtures. Solvent Extr Ion Exch, 1984,2:179.
- 40 Horwitz E P,Kalina D G, Diamond H, et al. TRUEX Process for the Extraction of the Transuranic Elements From Nitric Acid Wastes Utilizing Modified PUREX Solvent. Solvent Extr Ion Exch,1985,3(1-2):75.
- 41 Horwitz E P,Diamond H,Martin K A. The Extraction of Selected Actinides in the (III),(IV) and (V) Oxidation States From Hydrochloric Acid by O₆D(1B)CMPO. Solvent Extr Ion Exch,1987,5:447.
- 42 Ozawa M,Nemoto S,Togashi A,et al. Partitioning of Actinides and Fission Products In Highly Active Raffinate From Purex Process by Mixer-Settler. Solvent Extr Ion Exch,1992,10(5):829.
- 43 Horwitz E P,Diamond H,Martin K A,et al. Extraction of Americium(III) From Chloride Media by Octyl(Phenyl)-N,N-Di-Isobutylcarbamoylmethylphosphine Oxide. Solvent Extr Ion Exch,1987,5:419.
- 44 Jarvis N V. Thermodynamic Modeling of Solvent Extraction Systems,Successes and Problems. Sep Sci Technol,1991,26:1403.
- 45 Miyazaki M,Mukai H,Umetani S,et al. Steric Effects of Polymethylene Chain Length on the Liquid-Liquid Extraction of Copper(II) With Bis(4-Acylpyrazol-5-One) Derivatives. Inorg Chem,1989,28:3014.
- 46 杜家声. 1,4'-癸二酮-双-(1-苯基-3-甲基-5-吡唑啉酮)对铀的萃取作用.核化学与放射化学,1985,7(3):182.
- 47 刘松愈,张天发,黄渊泽,等. 1,10-双-(1'-苯基-3'-甲基-5'-氧代吡唑4'-基)癸二酮-[1,10]萃取铀的研究.核化学与放射化学,1987,9(1):49.
- 48 董学畅,刘复初,赵雁东,等.几种新的4-酰基吡唑啉酮类螯合剂的合成.化学学报,1983,41(9):848.
- 49 董学畅,郭建英,谢启东,等.以PMP杂环为端基的新型开键冠醚类似物的合成与研究(1).云南大学学报,1985,7(2):231.
- 50 傅磊,刘跃龙,毛家骏,等.双吡唑啉酮类萃取剂BPMOPH的萃取性能.复旦大学学报(自然科学版),1990,29(8):354.
- 51 杜慧芳,王羽,傅磊,等.新萃取剂BPMOPB及其对铀的萃取.铀矿冶,1991,10(3):25.
- 52 陈与德,施宪法,毛家骏,等.低聚亚甲基撑双吡唑啉酮类萃取剂对铀的萃取.核化学与放射化学,1992,14(4):215.

RESEARCHES ON NOVEL EXTRACTANTS FOR EXTRACTION SEPARATIONS OF ACTINIDE ELEMENTS

SHEN CHAOHONG BAO BORONG

(Shanghai Institute of Nuclear Research, Academia Sinica, P. O. Box 800-204, 201800)

ABSTRACT

The researches on novel extractants for extraction separations of actinides in the recent ten years are reviewed. The amides and sulfoxides are mainly discussed. Substituted malonic acid amides, acidic phosphines, trialkylphosphates, diphosphine dioxides, carbamoylmethyl phosphines oxides and 4, 4'-n-dialkyl-bis-PMPs are also discussed. Some comparisons between these novel extractants and TBP are made.

Key words Extractants Extraction Actinide elements

核放信息2

快堆商业化进度不快的原因在于成本高。而成本高的原因又在于采用了钠作为冷却剂。钠与水和氧能发生强烈化学反应,因此要求绝对避免钠和水、空气接触,以保证安全,因而提高了安全设施的投资。其实,快堆在40年前刚研制时采用过铅-铋合金作冷却剂。因此,前苏联大力研究发展用铅冷却的快堆(不用铋可避免强 α Pb的产生),名LCFR(铅冷却快堆)。如果采用这条路线,估计快堆商业化至少可缩短10年。LCFR有30万千瓦、60万千瓦及100万千瓦三个堆型,采用氯化铀-氟化铀作燃料,不使用铀增殖层,因此不可能产生武器级钚。它还采用电化学方法将烧过的核燃料进行在堆后处理,将其中99.99%锕系元素分离并在堆内消化,并将90%长寿命 ^{99}Tc 和 ^{129}I 也在堆内烧掉。这种快堆能够防止核扩散,而且使乏燃料的处理处置大大简化,是很有前途的快堆路线。[Nuclear Europe Worldscan, No. 5-6(1993)44]

中国原子能科学研究院

汪德熙教授供稿