

γ 辐照 30%三烷基氧化膦-煤油体系萃取乳化的研究

辛仁轩 梁俊福 宋崇立

(清华大学核能技术研究院 北京 100084)

摘要 研究了 γ 辐照三烷基氧化膦(TRPO)的乳化性能。实验表明,萃取水相酸度的增加,有利于去乳化作用。 γ 辐照对 30%TRPO-煤油-硝酸体系的乳化作用有显著影响,不同厂家生产的 TRPO 具有不同的乳化性能。 γ 辐照的磷酸三丁酯(TBP)-煤油-硝酸体系较 TRPO-煤油- HNO_3 体系分相和去乳化速度较快。但当用 5% Na_2CO_3 溶液洗涤上述两个体系时,TBP-煤油体系有机相去乳化速度较慢,其平衡水相有乳化现象,而 TRPO-煤油体系虽分相慢,但分相后有机相的去乳化速度较快,其平衡水相无乳化现象。

关键词 γ 辐照,溶剂萃取,乳化作用,三烷基氧化膦,磷酸三丁酯

中图分类号 TL283, O614.7, TL241.1, O657.32

三烷基氧化膦(混合,TRPO)是一种新的镅系和铀系元素的萃取剂^[1,2],它和 TBP 类似,都是非离子表面活性剂,在某些条件下可能产生明显的乳化现象。瞿波等^[3]研究了二辛基氧化膦萃取剂的乳化性能,并探讨辐射乳化的原因。本工作研究了三烷基氧化膦萃取剂的辐射乳化性能。用于化学分离萃取剂的乳化是一种非稳定态的乳化作用,研究其动态过程尚无一种有效的方法。文献[4]提出了用分光光度法研究不稳定态乳化液的透光度-时间曲线法(T-t 法)来表征乳化液的稳定性和去乳化过程,对乳化液的状态进行定量比较研究,研究水相酸度和 γ 辐照对 30%TRPO-煤油体系乳化作用的影响,并对 γ 辐照后磷酸三丁酯(TBP)和 TRPO 体系萃取乳化特性进行比较,讨论了体系乳化特性的机理。

1 材料和方法

1.1 仪器和试剂

721 分光光度计,20mL 具塞磨口试管,KH-851 型旋涡振荡器。三烷基氧化膦,广州制药厂产,Cyanex 923 Cytec Canada INC.产(加拿大产三烷基氧化膦的商品名)。煤油,锦州炼油厂产,经减压蒸馏,取 180—220℃馏分。硝酸,碳酸钠皆为分析纯。

1.2 实验材料和方法

1.2.1 试验溶液的辐照 将 TRPO 用 5% Na_2CO_3 溶液及 1 mol/L 硝酸溶液分别萃取 3 次,用去离子水洗至中性,配成 30% (V/V) TRPO-煤油溶液,在清华大学核能技术研究院设计 ^{60}Co 源上辐照,各试样的吸

收剂量分别为 $1\times 10^4\text{Gy}$ 、 $3\times 10^4\text{Gy}$ 、 $1\times 10^5\text{Gy}$ 、 $3\times 10^5\text{Gy}$ 和 $1\times 10^6\text{Gy}$ 。TBP 溶液处理方法相同,吸收剂量为 $1\times 10^6\text{Gy}$ 。

1.2.2 乳化测试方法 在溶剂萃取过程中乳状液状态的表达目前尚无方便实用的方法,一般仅用分相时间来表达,但分相后有机相和水相往往并未澄清,仍存在明显的夹带,这种乳状液对光线有强烈的吸收和散射,因而可以用分光光度计测量其透光率来观察其乳化状态,乳化严重的乳状液透光率为 0%,而透明澄清的未乳化的溶液则透光率为 100%。由于在一般萃取柱的搅拌条件下 TRPO-煤油溶液不能乳化,故本实验中将等体积的有机相和水相置于试管中在旋涡振荡器上剧烈搅拌 2min,然后澄清分相,在 680nm 波长测定其透光率,绘成时间(t)—透光率(T%)曲线,观察和评价其乳化性能。实验温度为 25℃。每条曲线由 3 次平行试验取平均值绘制。

2 结果和讨论

2.1 水相酸度对乳化的影响

取未经辐照的 30%TRPO-煤油(Cyanex923) 5mL 与不同浓度的硝酸溶液混合,振荡 2min,放置后立即自动分相,水相清澈透明(透光率 100%),有机相有不同程度的乳化,用 1cm 液槽测量其透光率,绘制 t—T%曲线,结果见图 1。从图 1 中可以看出,较高的硝酸酸度有利于试液的去乳化作用(澄清)。0.5mol/L—1.0mol/L 水相酸度在分相后透光率已达—40%,而 2mol/L HNO_3 水相平衡后的有机相分相后透光率即达 65%,从目视来看已基本澄清。图 1 还显示,

科技部九五攻关项目经费(96-A18-02)资助

第一作者:辛仁轩,男,1939 年 11 月出生 1961 年毕业于清华大学工程化学系放射化工专业,教授

收稿日期:初稿 2002-04-01,修回 2002-05-27

随着水相酸度的增加, 有机相的去乳化作用显著加快。

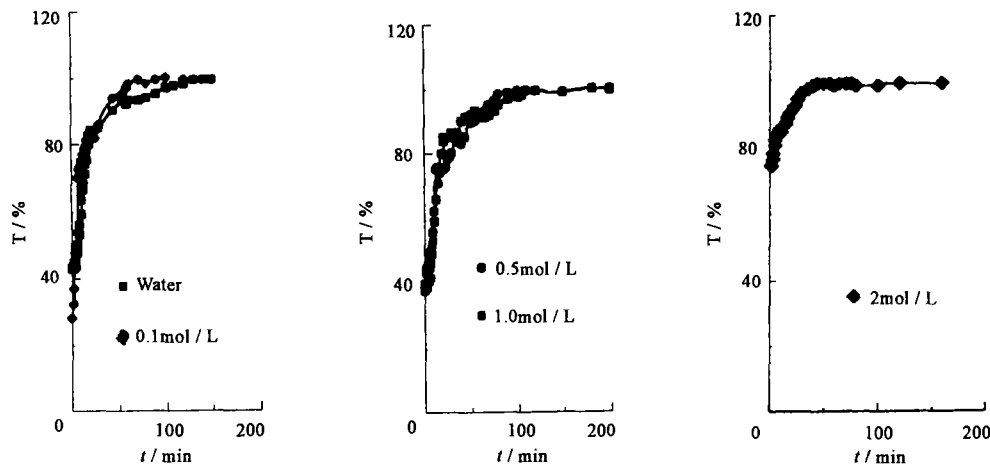


Fig.1 The Effects of HNO_3 concentration on emulsification.

2.2 酸度对分相时间的影响

在前述试验中, 水相酸度对分相时间的影响见表 1。分相时间是指振荡结束至两相间白色泡状层消失的时间。

2.3 辐照吸收剂量对乳化的影响

在水相酸度为 1 mol/L, γ 辐照吸收剂量为 $1 \times 10^4 \text{ Gy} \sim 1 \times 10^6 \text{ Gy}$ 范围内, 辐照的影响见图 2。从图 2 中可见, 随着 γ 辐照吸收剂量的增加, 初始乳化程度(分相后的透光度)仅有轻微降低, 但在剂量高于 $1 \times 10^5 \text{ Gy}$ 时, 去乳化速率显著降低。即澄清速度显著减慢。

2.4 γ 辐照吸收剂量对分相的影响

辐照 30%TRPO-煤油的吸收剂量对分相时间的

影响列于表 2。当吸收剂量达到 $3 \times 10^5 \text{ Gy}$ 时分相速度明显降低。

Tab.1 The Effects of HNO_3 concentration on separation of phase

Extracting system	Time of separation of phase
30%TRPO-kerosene- H_2O	1'39"
30%TRPO-kerosene-0.1 mol/L HNO_3	1'33"
30%TRPO-kerosene-0.5mol/L HNO_3	53"
30%TRPO-kerosene-1.0mol/L HNO_3	50"
30%TRPO-kerosene-2.0mol/L HNO_3	48"

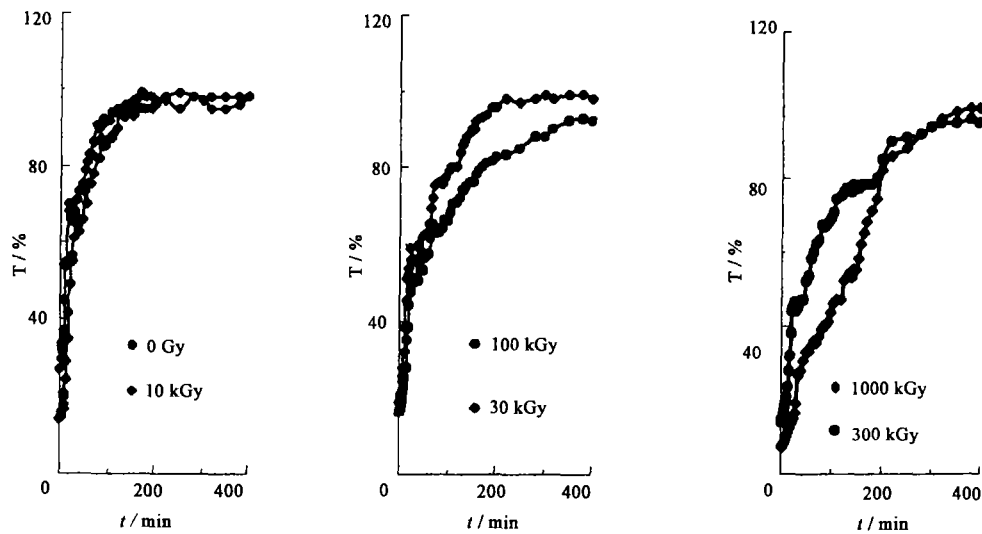


Fig.2 The effects of absorbed dose on emulsification for TRPO.

Tab. 2 The effects of γ irradiation on time of separation phase

Absorbed dose/Gy	Time of phase separation /min
0	50"
1×10^4	50"
3×10^4	58"
1×10^5	61"
3×10^5	74"
1×10^6	122"

2.5 不同来源的 TRPO 的比较

将 6 种不同产地的 TRPO 配成 30%TRPO 煤油溶液加入去离子水, 按相比 1:1 进行萃取操作, 结果显示其乳化性能不同。上海产分相速率最慢, 经过 25min 才能完全分相, 而其他 5 种在 1min 的内即已分相。分相后去乳化速率最快的是广东 (1), 广东 (2) 及北京产 TRPO, 上海产 TRPO 去乳化作用最慢。由于 TRPO 是混合物, 其组成各异, 杂质含量也不相同, 故而乳化性能不同。

2.6 γ 辐照 TRPO 和 TBP 乳化性能的比较

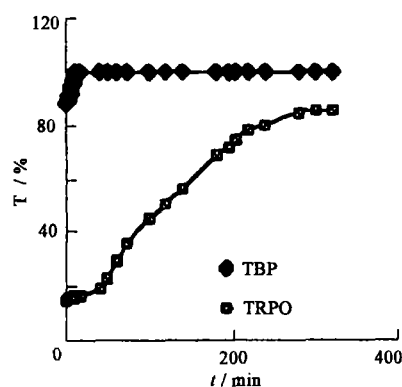
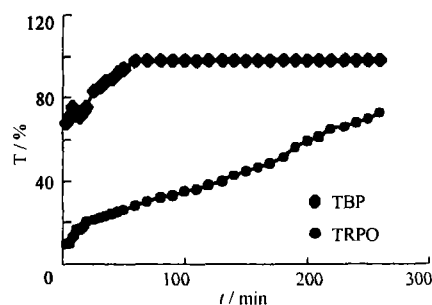
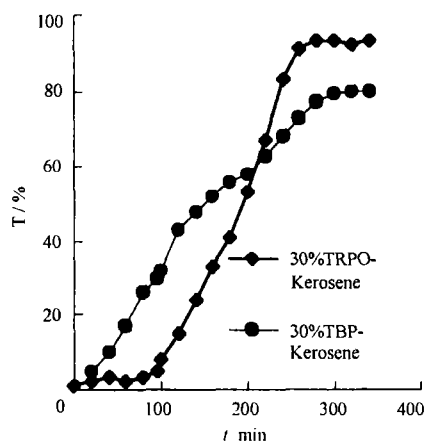
TRPO 和磷酸三丁酯 (TBP) 虽均为中性磷萃取剂, 但 TRPO 分子中为烷基而非烷氧基, 且烷基 C 链为 C_6-C_8 , 较 TBP 中 C_4 更长。因而 HLB 值应不同。

2.6.1 γ 辐照 TRPO 和 TBP 的酸体系乳化性能 γ 辐照吸收剂量为 1×10^6 Gy 的 30%TRPO-煤油和 γ 辐照吸收剂量为 1×10^6 Gy 的 TBP 加未辐照煤油稀释成 30%TBP-煤油溶液, 分别与 1mol/L HNO_3 平衡, 按前述条件进行萃取操作, 分相后测量有机相的 $t-T$ 曲线。结果如图 3。TBP-煤油体系分相快, 有机相去乳化作用也较 TRPO-煤油体系为快。

2.6.2 γ 辐照 TBP-煤油- H_2O 和 TRPO-煤油- H_2O 体系乳化特性 用 γ 辐照吸收剂为 1×10^6 Gy 的 30%TRPO-煤油和 γ 辐照吸收剂量为 1×10^6 Gy 的 TBP 加未辐照煤油稀释成 30%TBP-煤油溶液, 分别与等体积的去离子水混合振荡分相后有机相的乳化特性曲线见图 4。从图 4 中可见, 在这种情况下, TBP 体系的分相及去乳化特性显著快于 TRPO 体系。

2.6.3 γ 辐照 TBP 和 TRPO 体系碱洗时乳化特性的比较 将辐照吸收剂量 1×10^6 Gy 的磷酸三丁酯和三烷基氧化膦 (CYANEX 923) 用未经辐照的煤油稀释成 30%TBP-煤油溶液和 30%TRPO-煤油溶液, 与等体积

5% Na_2CO_3 溶液混合后振荡, 前者经 1.5min 后分相, 后者须经 1.5h 后分相, 分相后的去乳化曲线如图 5 和图 6 所示。图 5 和图 6 表明, 碱洗时 TBP 体系的分相速度较 TRPO 体系快, 但分相后去乳化特性不同, TRPO 体系分相后水相清澈透明, 有机相去乳化后亦可达到清澈透明。TBP 体系分相比较快, 但去乳化作用缓慢, 数小时后其两相透光率均低于 TRPO-煤油体系, 即仍显微弱乳化状态。

**Fig.3** The comparison γ irradiated TBP and TRPO.**Fig.4** The emulsion characteristic of 30%TBP-kerosene- H_2O and 30%TRPO-kerosene- H_2O systems, absorbed dose 10^6 Gy.**Fig.5** The Demulsification curve of organic phase washed by 5% Na_2CO_3 solution.

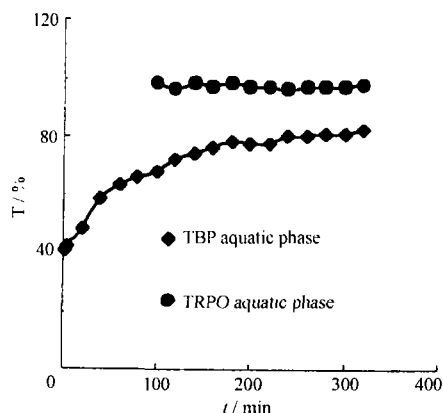


Fig.6 The Demulsification curve of aqueous phase (organic phase washed by 5%Na₂CO₃).

3 讨论

为了探讨 TRPO-煤油体系乳化现象的机理, 对新配制的 TRPO-煤油溶液和经 10⁶Gy 辐照的 TRPO-煤油溶液进行红外光谱法和电喷雾质谱法检测, 图 7 是 TRPO 煤油溶液碱萃液的红外谱图。从图 7 中可见, 显示出清晰的 1716cm⁻¹ C=O 峰和 2800cm⁻¹—3300cm⁻¹ 宽的 OH 聚合峰, 显示出典型的脂肪酸的特征。再用毛细管气相色谱法检测表明, 其中含有正己酸和正辛酸等脂肪酸。图 8 为试样的电喷雾质谱图, 其最强峰分别为 (C₆H₁₃)₂POOH(二戊基膦酸) 和 (C₈H₁₇)₂POOH(二辛基膦酸)。它们是 TRPO 中的有机杂质, 也是主要的降解产物。 γ 辐照过的 TRPO-煤油及用过的乏萃取剂中均发现有显著高于新配制的萃取剂。对前述实验现象的具体讨论如下。

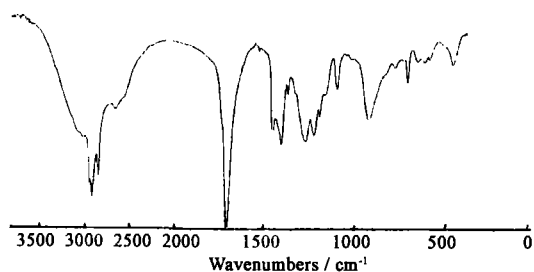


Fig.7 Chromatogram of TRPO-kerosene.

3.1 水相酸度对乳化影响的原因

水相溶液酸度对分相及去乳化作用均有明显影响 (见图 1), 主要原因是商品 TRPO 中含有一些杂质, 如脂肪酸, 烷基膦酸等多种杂质, 其中的酸性杂质有些是表面活性剂, 它们含有亲水基团 -OH, -C=O, -COOH 等, 而这些化合物的烷基已是典型的憎水基,

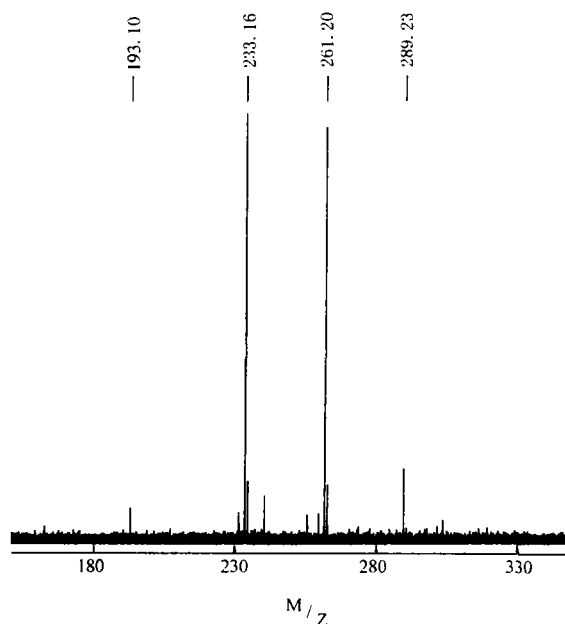


Fig.8 Mass spectra of TRPO-kerosene.

在两相接触时引起乳化, 而当 pH 增加或碱化溶液时, 强化了表面活性剂的亲水基, 乳化更为严重, 但由于表面活性量很少, 故乳化作用并不稳定, 放置过程中逐渐澄清。此外 TRPO 的 P=O 基和 H₂O 分子缔合而形成氢键, 故磷酸酯及氧化膦类萃取剂本身有乳化倾向, 如用 5%Na₂CO₃ 水溶液洗涤 100%TBP (未经稀释的 TBP) 时, 在一定条件下其乳化液可维持数月之久而不分相。由于各种产地的 TRPO 纯度不同, 烷基碳链不同, 故而乳化倾向不同。

3.2 辐照时乳化的影响

图 2 显示, 辐照 TRPO 的吸收剂量显著增强了乳化作用, 其原因为 TRPO-煤油辐照后, 产生多种辐解产物, 其中一部分产物含有 -COOH, -C=O, -NO₂, -OH 等亲水基因, 因而增强了乳化作用。

3.3 TRPO 与 TBP 辐照后乳化现象产生差异的原因探讨

实验结果表明, TRPO-煤油体系的乳化后分相要比 TBP-煤油体系要慢些 (见图 3 和图 4)。而另一方面 TBP-煤油体系分相后水相去乳化作用较 TRPO-煤油体系慢, 即水相停留较长时间后仍显微弱混浊状态 (见图 6), 而此时与 30%TRPO-煤油接触后的水相已经完全澄清, 产生上述现象的原因可能由于 TBP 辐解产物结构中烷基碳链较短, HLB 值较高, 易形成 O/W 乳浊液, 此外 TBP 中的 P=O 与烷氧基联接, 也可能造成某些差异。

参考文献

- 1 Song C, Glatz J P, He X J *et al.* Koch, The fourth International Conference on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management proceedings, Volume III, 24-28, April, 1994, London, UK
- 2 Reddy M L, Luxmi P R, Varma . Solvent Extraction Ion Exchange , 1998, **16**(3):795-812
- 3 翟波, 兰萍, 吴季兰等. 辐射研究与辐射工艺学报, 2001, **19**(1):20-25
- 4 QU B, LAN P, WU J L *et al.* J Radiat Res Radiat Process, 2001, **19**(1):20-25
- 5 辛仁轩. 光谱实验室, 2001, **18**(5):596-598
- 6 XIN R X, Chinese J Spectrosc Lab, 2001, **18**(5):596-598

A STUDY ON EMULSIFICATION PROPERTY FOR R-IRRADIATION TRIALKYLPHOSPHINE OXIDE-KEROSENE SYSTEM

XIN Renxuan LIANG Junfu SONG Chongli

(Institute of Nuclear Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084)

ABSTRACT Emulsion characteristics and demulsification performance of trialkylphosphine oxide(TRPO), which is a useful extractant for treatment of high active waste, were studied by spectrometric method. Results showed that demulsification of organic phase equalized with nitrate acid became faster than with pure water. The emulsion characteristics were compared with TRPO of various sources. The effect of γ -irradiation was remarkable for emulsion formation of TRPO. The emulsion of irradiated TBP(Tributyl phosphate) and TRPO were compared. Demulsification of TRPO was slower than irradiated TBP. When using a 5%Na₂CO₃ as solvent cleanup reagent, the phase separation of irradiated TBP was faster than irradiated TRPO, but demulsification of aqueous phase was slower for irradiated TBP.

KEYWORDS γ -Irradiation , Solvent extraction , Emulsion , Trialkylphosphine oxide(TRPO), Tributyl phosphate

CLC TL283, O614.7, TL241.1, O657.32