

文章编号: 0253-9950(2005)04-0220-05

二(2,4,4 三甲基戊基)-二硫代膦酸 萃取分离 Am 和 Cm 的研究

梁俊福, 李 旗

清华大学核能和新能源技术研究院, 北京 102201

摘要:研究了二(2,4,4 三甲基戊基)-二硫代膦酸(HB TMPDTP)对 Am 与 Cm 的萃取和分离, 单级萃取分离因数约为 3。pH 值、离子强度、萃取剂浓度、温度等因素对分离因子影响不大。8 级萃取、3 级洗涤的多级逆流萃取实验表明: HB TMPDTP 能够使 Am 与 Cm 得到有效分离。萃取实验的计算值和实验值符合很好。根据串级计算给出了 HB TMPDTP 萃取分离压水堆废液中镅和镔的推荐流程, 采用 9 级萃取、4 级洗涤的萃取分离流程, 镔的萃取率为 99.92%, 放化纯度达到 99.99%, 质量纯度达到 99.82%; 镅的萃余率为 94.90%, 放化纯度达到 99.90%, 质量纯度达到 97.68%, 镔中镅的分离因数为 20, 镔中镔的分离因数为 1 186。可以满足 Am 与 Cm 的分离-嬗变要求。

关键词: 镔; 镅; 萃取; 分离; HB TMPDTP

中图分类号: O614.823 **文献标识码:** A

动力堆和生产堆乏燃料的化学后处理可以回收 99% 以上的 U 和 Pu, 剩余的 U, Pu, 裂变产物和大部分 Np, 以及几乎全部的 Am, Cm 都进入后处理高放废液(HLW)中。HLW 的安全处理与处置成为公众高度关注的问题, 也成为制约核能发展的关键因素。分离-嬗变的研究, 是解决这一问题的较好途径。目前世界上已有几种较有前景的超铀元素分离流程: 中国的 TRPO 流程, 美国的 TRUEX 流程, 法国的 DIAMEX 流程, 日本的 DIDPA 流程等。在这些流程中, 三价锕系元素一起作为废物排出。为了进一步减少废物体积, 需将 Am 和 Cm 与镧系元素分离。文献[1]提出的 Cyanex 301 流程可以有效地解决这一问题。由于 Am 和 Cm 具有不同的核性质, 这就要求在实现它们与稀土元素分离之后, 再进行 Am 与 Cm 的分离后分别嬗变为短寿命核素^[2]。

Am, Cm 分离的方法主要有: 碳酸复盐沉淀法^[3]、高温化学法、离子交换法^[4]、萃取色层法和溶剂萃取法等, 本文用 Cyanex 301 作萃取剂, 在研究了 Am 和 Cm 的萃取化学后^[5], 进一步研究了 Am 和 Cm 的萃取分离。

1 实验部分

1.1 主要试剂

Cyanex 301, 加拿大 CYTEC 公司产品, 其主要成份为二(2,4,4-三甲基戊基)二硫代膦酸(HB TMPDTP, 以 HA 表示), 约占 80%。经铵盐重结晶纯化后, 其纯度大于 99%。Am, Cm, Cf 分别为²⁴¹Am, ²⁴⁴Cm 和²⁵²Cf 的 HNO₃ 溶液。其它试剂同文献[4]。

1.2 主要仪器和分析方法

Am, Cm 单独存在时, 用 Tri-Carb 2200CA 型液体闪烁计数器(美国)测量其放射性活度。Am, Cm, Cf 共同存在时, 先在 pH = 2.5 的 0.1 mol/L (NH₄)₂SO₄ 溶液中电镀制源^[6], 再用 PIPS 探头-分析仪(美国 Canberra)测量其放射性活度。溶液的酸度用 PHS-3B 型酸度计(上海雷磁仪器厂)测量。

1.3 实验方法

示踪实验: 取等体积有机相和加入示踪量 Am, Cm 的水相于磨口玻璃萃取管中, 于恒温槽(25 ± 0.2) 下磁力搅拌 30 min 后, 离心分相, 测量平衡水相 pH 值。再取两相样品测量 Am, Cm

收稿日期: 2005-02-28; 修订日期: 2005-05-23

作者简介: 梁俊福(1945—), 男, 陕西乾县人, 研究员, 放射化学专业。

的放射性活度,并由此计算分配比及分离因数。

串级模拟实验:根据实验要达到的 Am、Cm 收率和纯度要求,首先用图解法估算萃取镅和镉所需级数,然后根据萃取比确定进料条件。逆流萃取分离实验用常规的萃取管串级模拟,用 10 mL 的磨口玻璃萃取管在 25℃ 恒温水浴中进行萃取实验,单级平衡 30 min。实验中分析监测出口有机相与水相中镅和镉的浓度,达到平衡时停止实验并取样分析镅和镉的浓度。串级实验表明,在 35 排之后,萃取达到平衡。

2 结果与讨论

2.1 HBTMPDTP-煤油体系单级萃取分离示踪量 Am 和 Cm

2.1.1 平衡水相 pH 值对分离因数的影响 pH 值对 HB T M P D T P 萃取分离 Am、Cm 的影响示于图 1。实验同时研究了 pH 值对 Am-Cf 和 Cf-Cm 分离的影响。结果发现 3 种元素的分配比顺序是 $D(\text{Am}) > D(\text{Cf}) > D(\text{Cm})$ 。在 pH = 3.18 时, $D(\text{Am}) = 2.45$, $D(\text{Cm}) = 0.81$, $D(\text{Cf}) = 1.63$ 。分配比的这种顺序与 3 种元素的原子序数排列并不符合。由图 1 可知,随 pH 值增大,分离因数 (Am/Cm) 稍有下降,但仍维持在 3 左右;而 (Am/Cf) 在 1.5~2 之间浮动,(Cf/Cm) 在 1.5~2.5 之间浮动。根据文献[5]研究结果,lg D (Am)-pH 曲线和 lg D (Cm)-pH 曲线斜率很接近,pH 值的变化对分配比的影响接近,因而对 (Am/Cm) 的影响不大。实验结果同上述推论相符。

2.1.2 镅镉浓度和离子强度对分离的影响 由于 Am、Cm 均为示踪量,质量浓度只有 10^{-5} g/L 量级,对萃取分离不会产生影响。实验用约 1 g/L Am 进行的实验表明,分配比及分离因数和示踪量相同。pH = 3.18 时, $D(\text{Am}) = 2.46$, (Am/Cm) = 3.04。

用 NaNO₃ 作介质,研究了离子强度对 HB T M P D T P 萃取分离镅和镉的影响。离子强度的增大会降低镅镉的分配比^[5],但是由于镅和镉的分配比同时降低,因而对分离因数的影响并不大,(Am/Cm) 仍然维持在 3 左右。

2.1.3 萃取剂浓度对分离的影响 萃取剂浓度在 0.05~1.00 mol/L 变化时,分离因数 (Am/Cm) 为 2.97~3.03,表明萃取剂浓度对分离因数的影响不大。这是由于 Am、Cm 的 lg D-

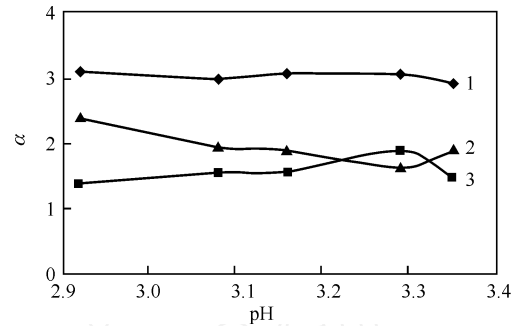


图 1 pH 值对分离因数的影响

Fig. 1 Dependence of Am/Cm/Cf separation factor on pH value

$$t = (25 \pm 0.2)$$

有机相 (Organic phase):

0.5 mol/L HB T M P D T P-煤油 (Kerosens),

水相 (Aqueous phase): ²⁴¹Am/²⁴⁴Cm/²⁵²Cf

1 — (Am/Cm), 2 — (Cf/Cm), 3 — (Am/Cf)

lg c(HA) 曲线斜率基本相等^[5]。因此,萃取剂浓度增大时,镅和镉的萃取分配比同时增加,因而对分离因数的影响很小。

2.1.4 温度对分离的影响 温度对 0.5 mol/L HB T M P D T P-煤油萃取分离 Am、Cm 的影响示于图 2。实验同时研究了温度对镅与镉、镉与镅分离的影响。由图 2 可知,随温度的升高,(Am/Cm) 稍有下降,(Am/Cf) 亦稍有下降,而 (Cf/Cm) 则有上升趋势。HB T M P D T P 萃取镅和镉的反应均为吸热反应^[5],尽管升高温度可以增加镅和镉的分配比,但是萃取焓和萃取熵是不同的,因而对分离产生了影响。由于温度过高,萃取剂 HB T M P D T P 容易氧化分解,因此温度对分离的影响是很有限的。

2.1.5 稀释剂对萃取分离的影响 稀释剂对

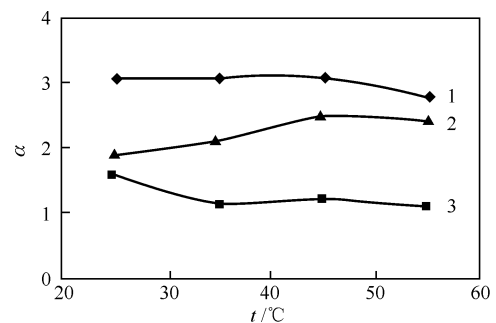


图 2 温度对分离因数的影响

Fig. 2 Dependence of Am/Cm/Cf separation factor on temperature

1 — (Am/Cm), 2 — (Cf/Cm), 3 — (Am/Cf)

HB TMPDTP 萃取 Am,Cm 的分配比有很大的影响。实验研究了 3 种稀释剂煤油,环己烷和二甲苯对 HB TMPDTP 萃取性能的影响。结果表明,在烷烃稀释剂煤油和环己烷中,HB TMPDTP 萃取 Am,Cm 的分配比较大,Am,Cm 的分离因数也相对大些,达到 2~3;而在二甲苯中,Am,Cm 分配比均小一些,分离因数也较小,在 1.5~1.8 范围内。考虑到工程上的衔接及价格因素,稀释剂确定为煤油。

2.2 多级分馏萃取串级实验

2.2.1 串级模拟实验 料液参照文献[7]的数据配制并列入表 1。²⁴¹Am, $1.71 \times 10^5 / (\text{min} \cdot \text{mL})$; ²⁴⁴Cm, $1.4 \times 10^5 / (\text{min} \cdot \text{mL})$ 。质量比为 28.9 : 1,放射性活度比为 1.22 : 1。

表 1 1 GW 压水堆平均每年产生的锕系核素质量
Table 1 Amounts of minor Actinides generated per year in 1 GW PWR kg

料液 (Feed solution)	核素(Nuclear)			
	²³⁷ Np	²⁴¹ Am	²⁴² Am	²⁴³ Am
卸料(Relief feed)	13.0	1.6	0.03	3.3
冷却 10 a(Cold)	13.2	18.1	0.026	3.3

料液 (Feed solution)	核素(Nuclear)			
	²⁴² Cm	²⁴³ Cm	²⁴⁴ Cm	²⁴⁵ Cm
卸料(Relief feed)	0.37	0.015	1.01	0.04
冷却 10 a(Cold)	6.0×10^{-5}	0.012	0.69	0.04

8 级萃取,3 级洗涤多级逆流萃取镅和镅的实验流程图示于图 3,其中 1—8 级是萃取段,9—11 级是洗涤段;有机相(o):0.5 mol/L HB TMPDTP-煤油;料液(a): $1.71 \times 10^5 / (\text{min} \cdot \text{mL})$ ²⁴¹Am + $1.4 \times 10^5 / (\text{min} \cdot \text{mL})$ ²⁴⁴Cm + 1 mol/L NaNO₃;pH = 3.24;洗涤液(a'):HNO₃ 溶液,pH = 2.82;相比 o : a = 2 : 1。

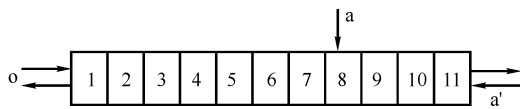


图 3 多级萃取²⁴¹Am 与²⁴⁴Cm 流程图
Fig. 3 Flow sheet of separation Am from Cm

镅和镅的分配比在各级的分布示于图 4,镅和镅浓度在各级的分布示于图 5,萃取流程的水相 pH 值在各级的分布示于图 6。经过 8 级萃取,

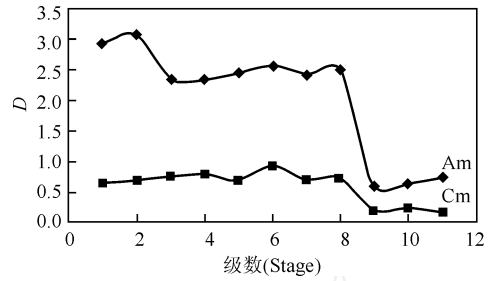


图 4 各级镅镅分配比分布
Fig. 4 Variation of Am and Cm distribution ratios with the stage number

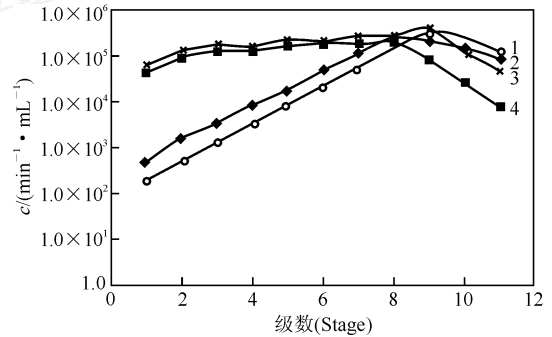


图 5 各级镅镅浓度分布
Fig. 5 Variation of Am and Cm concentration with the stage number
1—Am,(a); 2—Am,(o); 3—Cm,(a); 4—Cm,(o)

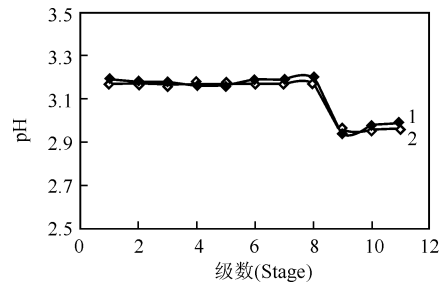


图 6 各级 pH 的实验和计算结果比较
Fig. 6 pH value from calculation and experiment on the process
1—实验值(Experiment value), 2—计算值(Calculation value)

3 级洗涤,镅和镅得到了较好的分离,镅的萃取率达到 98.67%,放化纯度达到 92.22%;镅的萃余率为 86.97%,放化纯度达到 99.69%。

2.2.2 串级计算 多级逆流分馏萃取流程中,利用镅和镅的分配比关系和物料衡算关系计算各级的镅和镅浓度、分配比和水相 pH 值。

在 pH 值计算时,示踪量 Am,Cm 由于萃取

反应产生的 H^+ 对 pH 值的影响可以忽略。但在水相 $pH > 3$ 时,必须考虑 HB TMPDTP (以 HA 表示)在水中的解离对水相 pH 的影响。HA 在水相中解离后 A^- 浓度与水相 pH 之间的关系为:

$$\lg c(A^-) = -7.0 + 0.599 \lg c(A^-)_{(o)} + pH - \lg [1 + c(H^+) / K_a], \quad (1)$$

$$c(H^+)_{(o)} = c(A^-). \quad (2)$$

研究了 Am, Cm 分配比和 pH 值的关系,其分配比根据回归公式^[5]计算:

$$\lg D(Am) = 2.91pH - 8.86, \quad (3)$$

$$\lg D(Cm) = 2.90pH - 9.26. \quad (4)$$

图6比较了各级水相 pH 值的实验值与计算值。由图6可看出,实验值和计算值基本一致。由于萃取反应对 pH 值很敏感,因此在实验操作流程中应尽量减少 pH 值引起的误差。

图7给出了各级 Am 的分配比实验值与计算值的比较。由图7可以看出,实验值与计算值也基本一致。萃取段前两级级的分配比误差大了一些,是因为在这两段级的量很少,测量误差较大。Cm 的分配比实验值与计算值也符合得很好。

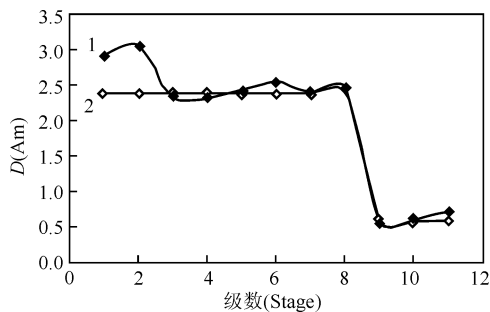


图7 各级 $D(Am)$ 的实验和计算结果比较

Fig. 7 Am distribution ratio from calculation and experiment on the process

- 1——实验值(Experiment value),
2——计算值(Calculation value)

2.3 萃取分离 Am, Cm 的推荐流程

由于²⁴⁴Cm 的半衰期较短, Am, Cm 产物中的大部分放射性为 Cm 的贡献。经过分离后, Am 回堆嬗变,而 Cm 可放置储存后自然衰变。大约 100 a 后,绝大部分²⁴⁴Cm ($T_{1/2} = 18.1$ a) 衰变为²⁴⁰Pu 后,再进行嬗变。

8 级萃取、3 级洗涤分馏萃取的结果, Am 产品的纯度按放射性活度计为 92.22%, 按质量比为 99.64%; Cm 产品的纯度按放射性活度计为 99.69%, 按质量比为 93.14%。按照分离-嬗变

的一般要求, Am 和 Cm 的质量纯度完全可以满足,但 Am 的萃取率和 Cm 的萃余率不太理想,仍有提高的必要。为此建议流程设计中增加一级萃取和一级洗涤,即采用 9 级萃取、4 级洗涤。有机相(o): 0.5 mol/L HB TMPDTP-煤油;料液(a): $1.71 \times 10^5 / (\text{min} \cdot \text{mL})^{241} \text{Am} + 1.4 \times 10^5 / (\text{min} \cdot \text{mL})^{244} \text{Cm} + 1 \text{ mol/L NaNO}_3$; pH = 3.24; 洗涤液(a): HNO₃ 溶液, pH = 2.82; 相比 o/a = 2/1/1。经过 9 级萃取、4 级洗涤, Am 和 Cm 能够得到很好的分离,计算 Am 的萃取率为 99.92%, 放化纯度达到 95.99%, 质量纯度达到 99.82%; Cm 的萃余率为 94.90%, 放化纯度达到 99.90%, 质量纯度达到 97.68%, Am 中 Cm 的分离因数为 20, Cm 中 Am 的分离因数为 1 186。可以满足分离-嬗变的要求。当然,还有待于进一步的扩大实验验证。

3 结论

(1) 纯化后的硫代膦酸类萃取剂 Cyanex 301 能够使 Am、Cm 得到有效分离。单级分离因数约为 3。pH 值、离子强度、萃取剂浓度、温度等因素对分离因数影响不大。

(2) 8 级萃取、3 级洗涤的多级逆流分馏萃取实验表明,萃取实验的计算值和实验值符合得很好。

(3) 根据串级计算给出了 Cyanex 301 萃取分离压水堆废液中 Am 和 Cm 的推荐流程,采用 9 级萃取、4 级洗涤的萃取分离流程, Am 的萃取率为 99.92%, 放化纯度达到 95.99%, 质量纯度达到 99.82%; Cm 的萃余率为 94.90%, 放化纯度达到 99.90%, 质量纯度达到 97.68%, Am 中 Cm 的分离因数为 20, Cm 中 Am 的分离因数为 1 186。可以满足 Am、Cm 分离-嬗变的要求。

参考文献:

- [1] Zhu Yong-jun, Chen Jing. Separation of Americium From Fission Product Lanthanides Using Cyanex 301 Extraction[J]. Tsinghua Science and Technology, 2001, 6(2): 151 - 155.
- [2] 吴宗鑫,张作义. 先进核能系统和高温气冷堆[M]. 北京:清华大学出版社,2004. 67 - 80.
- [3] Kishbaugh A A, Bull H, Gibson G W, et al. Curium Process Development. Equipment Development and Testing [R]: USAEC Report DP-1146. [s. l.]: Savannah River Laboratory, 1969.
- [4] Perdue H D, Hicks H G. Ion Exchange Separation

- of Americium and Curium[J]. Anal Chem, 1965, 37:1 110 - 1 111.
- [5] 李 旗,梁俊福. HB TMDTP 对²⁴⁴Cm 萃取行为的研究[J]. 核化学与放射化学,2003,25(3):173 - 176.
- [6] 贾瑞和,刘秉仁,梁俊福,等. 电沉积法制备镅、钷和镧的源[J]. 同位素,2000,13(3):135 - 141.
- [7] 周培德. 我国核电发展中少数锕系核素积累量预测[J]. 核科学与工程,2000,20(1):11 - 17.

Extraction and Separation Study of Am and Cm by Cyanex 301 Extractant

LIANG Jun-fu, LI Qi

Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 102201, China

Abstract: Extraction and separation of actinides Am and Cm by Cyanex 301 as extractant have been studied. Separation factor of Am from Cm is about 3. The influence of some factors such as pH value, ion strength, concentration of HB TMDTP and temperature is slight. The separation of Am from Cm is studied by counter-current cascade experiments (8 stages for extraction and 3 stages for scrubbing) and the results show that extraction efficiency of Am is 98.67%, radiochemical purity of Am is 92.22%. Unextraction efficiency of Cm is 86.97%, radiochemical purity of Cm is 99.69%. The experimental values are in good agreement with the calculated values. According to the calculation (9 stages for extraction and 4 stages for scrubbing), the calculation values are follows: extraction efficiency of Am is 99.92%, radiochemical purity of Am is 95.99%. Unextraction efficiency of Cm is 94.90%, radiochemical purity of Cm is 99.90%. The separation factor is 20 for Am in Cm and 1 186 for Cm in Am.

Key words: Am; Cm; extraction; separation; Cyanex 301

(上接第 197 页,Continued from page 197)

roxic conditions (in an argon glove box with an oxygen content of less than 5×10^{-6}). The experimental results show that the sorption ability of Pu on Fe, FeO, Fe₂O₃ and Fe₃O₄ powder is increased with increasing pH value (1.0 ~ 10.0) of the aqueous phase, and decreased with increasing carbonate ion concentration (4.0×10^{-3} mol/L ~ 1.0×10^{-1} mol/L) in the aqueous phase. The oxygen concentration of the experimental conditions has less influence on the sorption of Pu on Fe, FeO, Fe₂O₃, and Fe₃O₄ powder. The sorption isotherms of Pu on Fe, FeO, Fe₂O₃, and Fe₃O₄ powder can be well described by the Freundlich's equation.

Key words: plutonium; sorption; Fe; FeO; Fe₂O₃; Fe₃O₄