

# 十年来强放废液中锕系元素去除的进展

朱永贻

(清华大学核能技术研究所, 北京)

从强放废液中去除锕系元素是核燃料后处理面临的一个重要课题。本文介绍了十年来国内外这方面的工作进展,着重介绍了若干可能的萃取体系和近年来开发的萃取流程,并做了适当的评论。

**关键词** 萃取, 强放废液, 锕系元素。

## 一、引言

由核燃料后处理厂产生的强放废液 (HLW) 含有乏燃料元件中的绝大部分裂变产物及少量锕系元素。多年前, Claiborne<sup>[1]</sup>指出这类废物的长期毒性主要来自其中的锕系元素 (U, Np, Pu, Am和Cm)。如果把HLW中的锕系元素分离到一定程度, 则将其存放 $10^3$ 年左右, 毒性可达到天然铀矿物水平。分离出来的主要锕系元素U和Pu无疑可以回到核燃料循环中, 次要锕系元素也可进入核燃料循环或者投入特殊设计的嬗变反应器使之变成短寿命的核素。这样一来, 利用核能的主要副作用即对生物和环境可能造成的放射性危害, 就可以减小到很低的程度。把HLW中的锕系元素, 特别是以3价离子存在的Am和Cm, 从裂变产物中分离出来, 是完成HLW中锕系元素分离嬗变过程的关键之一。

1977年欧洲共同体出版了一本题为《锕系元素的分离和再循环——技术现状评论》的报告<sup>[2]</sup>, 1977年和1980年在欧共体Ispra研究所召开了两次锕系元素核嬗变的技术会议<sup>[3,4]</sup>。从那时以来, 尽管对是否值得进行锕系元素的分离嬗变有相当大的争论, 但是从HLW中分离锕系元素的研究工作仍然取得了很大的进展。在某些国家, 有大量含锕系元素的废液等待处理。如果把这些废液分成非 $\alpha$ 废液和小体积需要深地层埋藏的 $\alpha$ 废物两部份, 则将是经济的。

由于溶剂萃取法具有灵活性高, 可以连续逆流操作, 能承受较高辐射剂量及溶剂易于再生复用等特点, 特别是在原子能工业中有工业规模长期运行的经验, 成为从HLW中分离锕系元素的主要方法。4价和6价锕系元素离子容易被一系列萃取剂从硝酸溶液中萃取, 由HLW中分离锕系元素的关键在于选择一个能有效萃取3价锕系离子 (Am和Cm) 的体系。

十年来的进展概况如下:

在美国, 近十年来对于双官能团的酰胺甲基磷酸酯 (CMP) 及酰胺甲基氧化磷 (CMPO) 萃取剂给予很大的注意, 已形成了比较成熟的TRUEX流程<sup>[6-7]</sup>。美国能源部正在进行若干

1989年1月7日收到。

中间工厂规模的TRUEX技术开发。

苏联对双官能团有机磷及有机磷-氮类化合物(主要是双氧化磷)用作3价锕系元素萃取剂做了很多研究<sup>[8-10]</sup>。某些双氧化磷具有很强的从硝酸溶液中萃取3价锕系离子的能力。这类试剂的缺点是其金属络合物甚至它们本身不能很好地溶于烷烃溶剂中,而且合成困难。迄今尚未提出有实用前景的流程。

日本科学家<sup>[11, 12]</sup>提出用一种新的烷基磷酸——二异癸基磷酸(DIDPA)来代替传统的二乙基己基磷酸(HDEHP),前者可在 $\text{pH} \sim 0.5$ 时萃取3价锕系离子,而后的萃取 $\text{pH} > 1$ 。已用热试验证明了该技术的可行性。

一种混合的烷基氧化磷(TRPO)在我国被发现具有良好的萃取3价锕系离子的性能<sup>[13-15]</sup>。它可以从 $< 1.5 \text{ mol/l}$ 的硝酸中有效地萃取 $\text{Am}^{3+}$ 。已经提出操作流程,并在欧共体的超铀元素研究所合作进行了初步热试验。

欧洲的实验室完成了用传统的HDEHP及磷酸三丁酯(TBP)从HLW中提取锕系元素的实验研究及热试验<sup>[16-18]</sup>,同时还完成了以草酸盐沉淀为主要特征的OXAL流程的类似工作<sup>[16]</sup>。但显而易见,它们的缺点是过于复杂。

最近文献<sup>[19]</sup>报道了一种新的不含磷但含氮的双官能团萃取剂N,N'-四烷基丙二酸二酰胺在中、高浓硝酸中对3价锕系离子有较高的萃取能力。

把3价锕系离子从镅系中分离出来是一项困难的任务。在多数分离体系中,Am/Cm与镅系元素(如Nd, Eu等)的分离系数和各镅系元素之间的分离系数差不多,而用于分离单个镅系元素的方法,如阳离子淋洗色层、多级逆流回流溶剂萃取等,由于溶剂和离子交换树脂会受较大的辐射损伤,因而不适用。必须寻找对Am/Cm和镅系元素有较大分离系数的体系。二十年前提出的TALSPEAK流程<sup>[20]</sup>即用HDEHP萃取,用羧酸络合剂DTPA优先络合反萃Am/Cm,看来仍然是仅有的可行流程。新的含N或S的萃取剂的研究正在开展中,它们可能具有优先萃取Am/Cm的能力。也有人提出了利用动力学差别进行萃取和膜分离等技术,但均无可观的进展。

## 二、处理对象

核燃料后处理厂的HLW是主要处理对象。它包含绝大部分裂变产物,约0.5%的U和Pu,一部分Np及几乎全部的Am和Cm,还含有硝酸、腐蚀产物及TBP辐解产物。HLW离开轻水堆(LWR)核燃料后处理厂的1A柱时,体积大约是 $5000 \text{ l/tU}$ ,通常立即将其蒸发到 $600-1000 \text{ l/tU}$ 以便储存,酸度在 $2-4 \text{ mol/l HNO}_3$ 之间。作为玻璃固化料液,再进一步蒸发到约 $400 \text{ l/tU}$ 。表1给出一个典型的HLW组成<sup>[21]</sup>。

U, Np, Pu的含量与后处理厂的操作有关。表1中所列的 $\text{PO}_4^{3-}$ 含量较高,通过消除HLW中的剩余TBP,此值可以降低。其他不同浓缩倍数的HLW的组成,除 $\text{H}^+$ 和 $\text{NO}_3^-$ 外,可由表1推出。

快中子增殖堆(FBR)燃料的燃耗较高,但HLW浓缩倍数可能较小,故浓缩HLW的组成与LWR的废液相似,而Am的含量会有显著变化。

刚离开1A柱的HLW基本上是清液,放置后逐渐有沉淀生成。一种 $4000 \text{ l/tU}$ 的HLW,含硝酸 $4.5 \text{ mol/l}$ ,放置9个月后,有18%的Zr, 18.4%的Pu和24%的Pd进入沉淀,但沉淀

中的Am $\leq 0.1\%$ <sup>[22]</sup>。

通常是对HLW立即进行蒸发浓缩。蒸发时会产生沉淀,存放时又进一步产生沉淀。Zr和Mo是沉淀的主要成分<sup>[23]</sup>。相当大部分的Pu进入沉淀,而Am/Cm则很少进入( $<0.1\%$ )<sup>[24]</sup>,这对回收Am/Cm有利。大约一半的Pu处于沉淀中,是从HLW中去除锕系元素时必须考虑的重要问题。

表1 典型的HLW组成\*

| 成 份              |                              | 含量, mol/l | 成 份                           |          | 含量, mol/l |
|------------------|------------------------------|-----------|-------------------------------|----------|-----------|
| 裂<br>变<br>产<br>物 | H <sup>+</sup>               | 2.0       | 腐<br>蚀<br>产<br>物              | Fe       | 0.054     |
|                  | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | 3.6       |                               | Cr       | 0.0096    |
|                  |                              |           |                               | Ni       | 0.0034    |
|                  |                              |           |                               | 总腐蚀产物    | 0.067     |
|                  | 第一族(Rb, Cs)                  | 0.040     | PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> |          | 0.042     |
|                  | 第二族(Sr, Ba)                  | 0.040     | 锕<br>系<br>元<br>素              | U(0.5%)  | 0.053     |
|                  | 第三族(镧系)                      | 0.148     |                               | Np(100%) | 0.003     |
|                  | Zr                           | 0.074     |                               | Pu(0.5%) | 0.002     |
|                  | Mo                           | 0.071     |                               | Am(100%) | 0.009     |
|                  | Tc                           | 0.017     |                               | Cm(100%) | 0.003     |
|                  | 第八族(Ru, Rh, Pd)              | 0.085     |                               | 总锕系元素    | 0.070     |
|                  | Te                           | 0.0078    |                               |          |           |
|                  | 其 他                          | 0.0042    |                               |          |           |
|                  | 总裂变产物                        | 0.487     |                               |          |           |

\* 来自LWR燃料。燃耗为25GWd/t; 比功率为35MW/t; HLW体积为378l/tU。

### 三、去除因子

McKay<sup>[25]</sup>提出的去除因子值如下:

假定1%的U和Pu进入HLW。

LWR: Np, 10; Pu, 300; Am/Cm, 1000。

FBR: Np, 10; Pu, 1000; Am/Cm, 1000。

Leuze和Bond<sup>[25]</sup>给出以下的值:

LWR: U, 3; Np, 15; Pu, 100; Am/Cm, 1000。

从上述数据可见,早期认为对Np不需要高的去除因子。但是在ICRP30出版物<sup>[26]</sup>中提出了一个新的每年摄入量极限(ALI),并指出<sup>237</sup>Np毒性比过去所认为的要高出100倍以上。这是由于肠骨系统向血液转移的机会增加<sup>[27]</sup>。此外,<sup>237</sup>Np在地质构造中迁移要比其他核素快<sup>[28]</sup>。因此,现在认为Np也是要去除的一个重要元素,去除因子应高于100。

### 四、HLW的预处理

考虑到有相当多的锕系元素(主要是Pu)存在于HLW的沉淀中,Ispra<sup>[29]</sup>的OXAL流程提出首先用草酸使锕系元素和部分裂变产物沉淀,此时所有固体都包含在草酸盐沉淀中。将草酸盐沉淀用10mol/l HNO<sub>3</sub>溶解,得到一个可以比较简单地回收锕系元素的溶液。Ispra<sup>[31]</sup>还仔细研究了HLW脱硝过程中Pu的溶解和解聚。对于5000l/tU的HLW,在甲酸

作用下,随着脱硝过程的进行,沉淀中的Pu在pH1.5—2时溶解并解聚,转变成可萃形式。当用甲酸对400l/tU的HLW进行脱硝时,Pu的溶解和解聚现象更为明显,在约1mol/lHNO<sub>3</sub>下即告完成。

用甲酸对HLW进行脱硝时,进一步形成沉淀。沉淀主要由Zr和Mo组成,当HLW脱硝到硝酸浓度为0.5mol/l时,87%的Zr,87%的Mo和100%的Te沉淀出<sup>[27]</sup>。这对后续操作有利,因为Zr和Mo是会在萃取中引起麻烦的元素。因此,用甲酸将HLW部分脱硝到0.5—1mol/l HNO<sub>3</sub>,看来是一个必要的预处理步骤。

## 五、由HLW中分离锕系元素和Am/Cm/镅系组分

Van Dalen和McKay<sup>[32]</sup>评论了若干种可能的萃取体系。此后十年间又出现了若干更有希望的萃取剂,这些萃取剂都可用于硝酸溶液内3价锕系元素的萃取,不需加入硝酸以外的盐析剂,而且萃取时酸度不过分低。因为在过低的酸度下会引起锕系元素水解沉淀,酸度调节也困难,所以不能在过低的酸度下进行萃取。

几种萃取体系中示踪量镅的分配比随硝酸浓度的变化曲线示于图1。表2给出了萃取剂的分子式。

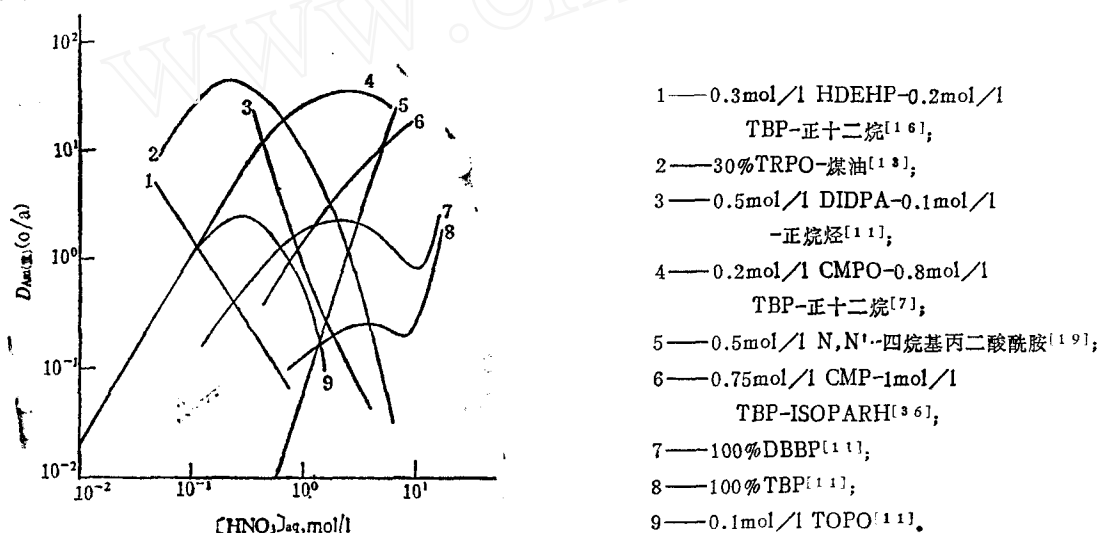


图1 示踪量Am(III)在几种萃取体系中的分配比

由图1可见,CMPO在相当宽硝酸浓度范围内能有效地萃取Am<sup>3+</sup>。TRPO的有效萃取范围是0.01—1.0mol/l HNO<sub>3</sub>。DIDPA在pH≥0.5时有效。对于>2mol/l的硝酸,只有双官能团萃取剂才是有效的。对于0.5—1.0mol/lHNO<sub>3</sub>,有效的萃取剂是CMPO,TRPO和DIDPA。在此酸度范围左右,选择合理的流比和级数,对3价锕系元素可以获得高回收率(4价、6价锕系元素的回收率更高)。

为了在工业规模上应用,还应考虑萃取体系的其他方面:(1)有足够高的负载容量;(2)有良好的物理性质,包括流动性好,分相容易,萃取剂在水中溶解度低等;(3)辐解和酸解稳定性高;(4)被萃元素容易反萃;(5)萃取剂容易净化复用;(6)萃取剂容易

合成, 价廉, 有商品供应。CMPO, TRPO和DIDPA能基本满足这些要求。

表2 几种萃取剂的分子式

| 萃 取 剂 名 称           | 缩 写               | 分 子 式                                                |
|---------------------|-------------------|------------------------------------------------------|
| 磷酸三丁酯               | TBP               | $(C_4H_9O)_3PO$                                      |
| 丁基膦酸二丁酯             | DBBP              | $(C_4H_9O)_2C_4H_9PO$                                |
| 三辛基氧化膦              | TOPO              | $(C_8H_{17})_3PO$                                    |
| 三烷基( $C_6-C_8$ )氧化膦 | TRPO              | $R_3PO, R=C_6H_{13}, C_7H_{15} \text{ 或 } C_8H_{17}$ |
| 二己基-N,N'-二乙基胺       | DHDECMP           | $(C_6H_{11}O)_2POCH_2CON(C_2H_5)_2$                  |
| 甲酰甲基膦酸酯             |                   |                                                      |
| 正辛基苯基-N,N'-二异丁基     | $O\phi D(iB)CMPO$ | $(nC_8H_{17})(C_6H_5)POCH_2CON(C_4H_9)_2$            |
| 胺甲酰甲基氧化膦            |                   |                                                      |
| 二乙基己基磷酸             | HDEHP             | $[C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2O]_2P(OH)O$                    |
| 二异癸基磷酸              | DIDPA             | $(iC_{10}H_{21}O)_2P(OH)O$                           |
| N,N'-四烷基丙二酸二酰胺      |                   | $R_2NCOCH_2CONR,$                                    |

## 六、从HLW中分离锕系元素的流程

### 1. TRUEX-CMPO流程<sup>[5-7]</sup>

本流程采用溶于 PUREX 型溶剂 (TBP-正烷烃) 中的  $O\phi D(iB)CMPO$  (简称 CMPO) 作为萃取剂。CMPO 在很宽的确酸浓度范围内 ( $0.5-6\text{mol/l}$ ) 都能有效地萃取 3 价锕系元素。这种萃取剂的主要缺点是负载容量小, 与烷烃类稀释剂相容性差。因此, 在较早的研究中多用芳烃或卤代烃作稀释剂<sup>[33,34]</sup>。稍后发现, 把 TBP 加入 CMPO-烷烃 可形成一个性能良好的萃取体系, 主要是改善了萃取剂及萃合物与烷烃的相容性, 从而增大了负载容量。例如, 当水相硝酸浓度为  $1\text{mol/l}$  时,  $Nd(III)$  的硝酸盐在  $0.2\text{mol/l}$  CMPO +  $1.2\text{mol/l}$  TBP-正十二烷中的溶解度可达  $0.056\text{mol/l}$  ( $25^\circ\text{C}$ ) 和  $0.083\text{mol/l}$  ( $35^\circ\text{C}$ )<sup>[35]</sup>。提高温度亦有利于负载容量的增大。除了锕系元素 (III, IV, VI) 及镧系元素外, CMPO 还对 Zr 及 Tc 有很强的萃取能力, 并可一定程度地萃取 Mo, Ru, Pd 和 Fe。在 TRUEX 流程中, 为了抑制 Zr 和 Mo 的萃取, 需向硝酸废液中加入草酸。 $0.2\text{mol/l}$  的草酸会显著地降低 Zr 和 Mo 的分配比, 而对 Ru, Pd, Fe 及 Am 的分配比影响不大。

萃取后, 可以用稀硝酸反萃 Am (III), Cm (III) 及镧系元素, 得到一个  $\Delta m/Cm$  镧系混合组分。Np (IV) 和 Pu (IV) 可以用含络合剂的稀硝酸 ( $0.05\text{mol/l}$   $HNO_3$  +  $0.05\text{mol/l}$  HF 或  $0.2\text{mol/l}$   $H_2C_2O_4$ ) 反萃。Np (VI) 可以用  $H_2O_2$  或  $H_2SO_3$  还原成 Np (V) 然后反萃。铀可以用草酸钠或碳酸有效地反萃。TRUEX-CMPO 的一般流程图示于图 2。

TRUEX 流程早期选用的溶剂为 DHDECMP。现将 CMPO 与 DHDECMP 比较如下<sup>[5,36]</sup>:

(1) CMPO 比 DHDECMP 萃取 Am (III) 的能力更强。在低硝酸浓度时, 差别更为明显。因此, 用稀酸反萃 Am (III) 时, CMPO 较为困难。但对于从较低硝酸浓度 ( $<2\text{mol/l}$ ) 的废液中萃取 Am (III), 只有 CMPO 是有效的。

(2) 对重要裂变产物及 Fe 的萃取能力, DHDECMP 低于 CMPO。

(3) CMPO 的负载容量略低于 DHDECMP, 尤其是对 U (VI) 低得较多。

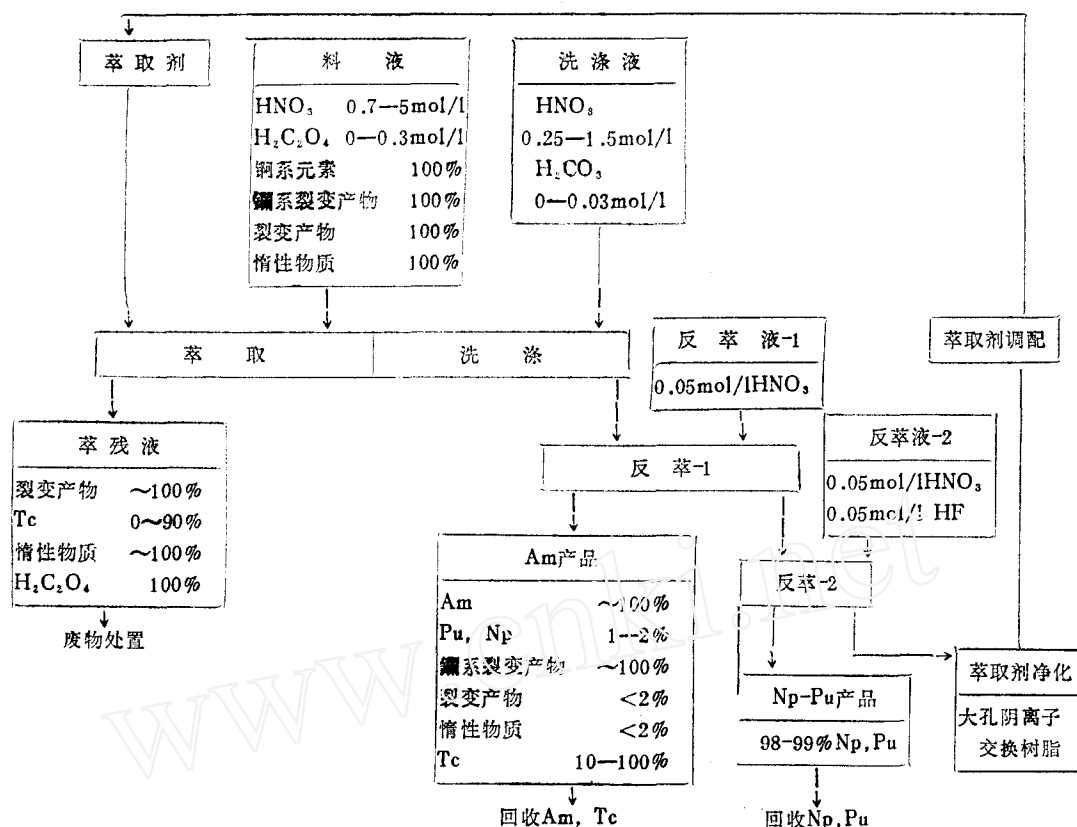


图2 TRUEX-CMPO流程示意图

(4) CMPO在水中的溶解度明显低于DHDECMP。

(5) CMPO的辐解稳定性大大高于DHDECMP, CMPO吸收10Wh/l的剂量仅有轻微的降解, DHDECMP的辐射稳定性稍低于TBP。

(6) 纯度为95%的CMPO是商业产品, 而纯DHDECMP由于纯化困难, 很久没有商品供应, 直到最近才有用相转移催化法合成的纯DHDECMP商品问世。

## 2. TRPO流程<sup>[13-15]</sup>

TRPO是一种烷基( $C_8-C_{12}$ )氧化磷的混合物。与TOPO不同, 它在室温下是液体, 且能与烷烃类稀释剂以任何比例互溶。30%的TRPO-煤油溶液可以从0.05—1.5mol/l 硝酸中有效地萃取3价锕系元素。适当选择萃取相比和级数, 甚至可以相当完全地去除2mol/l 硝酸中的3价锕系元素。它对4价和6价锕系元素<sup>[37]</sup>以及Zr和Tc有很强的萃取能力。对Fe的萃取能力比CMPO低。

TRPO-煤油溶液的负载容量高, 对于30%TRPO-正十二烷, 当有机相Nd浓度高达0.1mol/l时, 仍无第三相出现(水相硝酸浓度不大于2mol/l, 25℃)。TRPO的辐解稳定性高, 吸收剂量达 $10^7$ rad(27.8Wh/kg), 仍无严重的降解。TRPO在水中的溶解度低于TBP。

萃入TRPO的3价锕系元素可以用5mol/l HNO<sub>3</sub>反萃。可以用0.5mol/l H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>反萃Np和Pu, 用稀Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液去除有机相中残留的U。图3为TRPO萃取的一般流程图。

TRPO是我国的一种工业产品, 在铀矿选冶业中被用作协萃剂。工业TRPO的价格仅是

含95% CMPO的百分之几, TRPO萃取的局限是它只能在硝酸浓度 $\leq 2\text{mol/l}$ 时使用, Zr的萃取及其对过程的干扰(如引起乳化等)可能会引起问题。

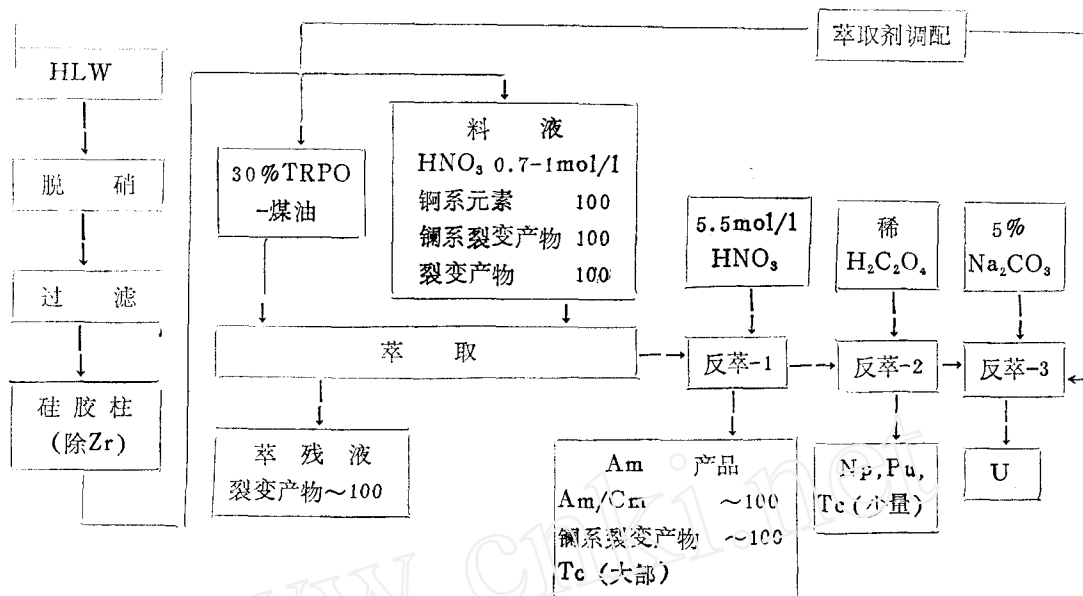


图3 TRPO萃取流程示意图

### 3. DIDPA萃取流程<sup>[11,12]</sup>

日本发展了一个包括TBP再次萃取U, Pu, DIDPA萃取Am, Cm的处理HLW的流程。DIDPA是比HDEHP酸性强的酸性磷萃取剂。1mol/l DIDPA-正烷烃从1mol/l HNO<sub>3</sub>中萃取Nd(III)的分配比达到10, 比1mol/l HDEHP在同样情况下的分配比要高几十倍<sup>[38]</sup>。实际上用的是0.5mol/l DIDPA-0.1mol/l TBP-正烷烃。TBP的存在稍微降低了Am和Cm的分配比, 但使分相及萃取上去Fe, Zr, Mo等的洗脱变得较为容易。在DIDPA萃取之前, 先用TBP再次萃取废液中残留的U和Pu, 然后用甲酸脱硝到pH为0.5, 使大部分Zr和Mo沉淀出来, 再用DIDPA萃取Am和Cm。使用DIDPA不象HDEHP萃取那样要把酸度降到0.1mol/l以下, 从而避免了3价钍系元素的沉淀丢失。

DIDPA流程示于图4(包括TBP再萃取和Am/Cm/铀系元素的阳离子交换分离)。

Morita等<sup>[39-41]</sup>对Np在萃取中的行为进行了研究。Np(V)只少量地被TBP萃取, 95%以上被DIDPA萃取。已经证实, 在DIDPA萃取中, Np(V)发生歧化而被萃取。萃取速度较慢, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>可以加速萃取速度。DIDPA的辐解稳定性与HDEHP相近。DIDPA萃取的缺点是: (1) 在有机相中形成胶状沉淀(把500l/tU的HLW稀释8倍, 可抑制胶状沉淀形成); (2) 萃取体系易乳化; (3) 负载容量有限, 这是酸性磷萃取剂固有的缺点。

尽管尚不能判断本节所讨论的流程何者最佳, 但看来已存在一些可以接受的方法。目前状况已较十年前大有改善。

为了把Pu转为溶解及可被萃取的形式, 并除去大部分的Zr和Mo, 对HLW进行脱硝是必要的和有益的。如果是这样, 则那些只能在较低酸度下萃取3价钍系元素的单官能团萃取剂就可以用它们的优势, 如高负载容量、与正烷烃的良好相容性、低价格等, 同双官能团萃取剂竞争。

所有这些可能的方法还需进一步深入研究,特别是在负载容量;Zr,Mo等对萃取、分相、乳化的影响;Np,Tc的萃取和反萃;溶剂再生等方面。需要进行不同方法的比较研究。用真实HLW进行热试验以及对过程参数进行系统优化,对于建立一个比较理想的流程是十分必要的。

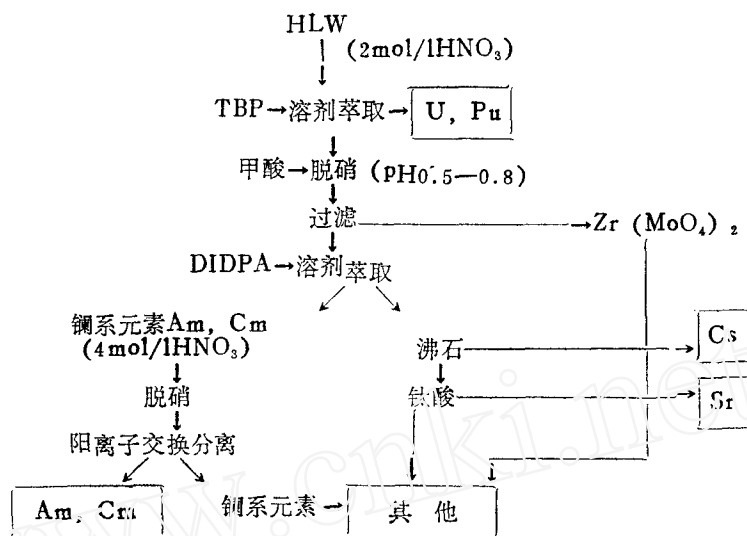


图4 DIDPA萃取流程示意图

## 七、3价镧系和镧系元素的分离

3价镧系和镧系元素的分离是分离科学中最困难的课题之一。这些元素的物理和化学性质相似,它们的原子半径大小相互交叉,具有极相近的电荷-半径比;这些元素都表现出“硬”酸性质;在水溶液中的反应基本上都是离子反应。这两组元素间的主要差别在于3价镧系离子具有较弱电负性的配位原子(如N或S)形成较强络合物的倾向<sup>[42, 43]</sup>。在TALSPEAK流程中,用含N配位体的二乙三胺五乙酸(DTPA)在水溶液中优先络合3价镧系离子。

TALSPEAK流程的缺点是络合反应速度慢,动力学缓慢,调节pH困难,从而使得连续逆流操作达不到串级试验的效果<sup>[44]</sup>,整个过程过于复杂并产生大量二次放射性废水。因此,它在工业规模上较难实现,寻找新的分离方法势在必行,这主要通过以下两个途径进行。

### 1. 寻找含软(N或S)配位体的新萃取剂

选择这些萃取剂的准则是:(1)3价镧系离子能优先被萃取,因为它们 是 Am/Cm/镧系元素混合组份中的少量组份,(2)为了减少放射性废物量,尽量不加入无机盐;(3)为了简化pH调节,萃取应在不太高的pH下进行。

表3列出了几种新开发的萃取体系。这些体系对Am<sup>3+</sup>有较好的萃取选择性,但大多是在微量Am<sup>3+</sup>,Eu<sup>3+</sup>浓度下做的试验。PHEN-壬酸体系是不适用的,因为PHEN在水中溶解度太大。第二个体系看来有应用前景,但当用常量Am和镧系元素在混合澄清槽中验证时,分离不如示踪量实验好<sup>[50]</sup>。此外,由于TPTZ过分亲水,还要有一个从水中回收TPTZ的环节。体系3中的硫代烷基磷酸容易合成,并与正烷烃类稀释剂相容,但它抗氧化的稳定性不高,

且不易纯化。

寻找不仅具有选择性地把Am/Cm从镧系元素中萃取出来的能力,而且具有工业萃取剂必须具备的良好性能的新萃取体系,将是本领域研究开发的主要任务。

表3 几种新的分离3价镧系和镧系元素的萃取体系

| 体 系 | 有 机 相                                                                                                  | 水 相                                      | 分 离 系 数<br>(Am/Eu) | 文 献      |
|-----|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|--------------------|----------|
| 1   | 0.25mol/l 1,10-菲-菲若琳<br>(PHEN)<br>0.25mol/l 壬酸-硝基苯                                                     | 0.01mol/l HNO <sub>3</sub><br>平衡,pH 4.64 | 18.5               | [45]     |
| 2   | 0.01mol/l 2,4,6-三(2-吡啶1),<br>3,5-三氮苯(TPTZ)<br>二壬基萘磺酸(HDNNS)叔丁基<br>苯                                    | 0.1mol/l HNO <sub>3</sub>                | 17                 | [45, 46] |
| 3   | 0.25mol/l 二硫代-2-基己基磷<br>酸(HDEHDTP)<br>0.75mol/l TBP-正十二烷                                               | 0.05mol/l HNO <sub>3</sub>               | >50                | [45—47]  |
| 4   | 0.3mol/l 4-苯酰-2,4-二氢-5<br>甲基-2-苯基-3H吡唑啉-3硫<br>酮(BMPPT)<br>0.01mol/l TOPO-苯                             | pH 3.0                                   | 68                 | [48]     |
| 5   | 0.02mol/l 4-苯酰-2,4-二氢-5<br>-甲基-2-苯基-3H吡唑啉-3硫<br>酮(BMPPT)<br>0.03mol/l 4, 7-二苯基-1,10-菲<br>若琳(DPPHEN)-甲苯 | pH 3.7<br>(HClO <sub>4</sub> )           | 190                | [49]     |

## 2. 利用不同氧化态<sup>[51,52]</sup>

Am能比大多数镧系元素较容易地氧化成较高价态。实际上,Am(III)可以氧化成4,5或6价。氧化时须有强络合阴离子存在,其条件如下:

- (1) 在浓磷酸中,用电化学氧化或用Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>+(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>氧化;
- (2) 在含杂多钨酸盐(K<sub>7</sub>PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>或K<sub>10</sub>P<sub>2</sub>W<sub>17</sub>O<sub>61</sub>)的硝酸溶液中,用电化学氧化,过硫酸盐加热氧化或AgNO<sub>3</sub>+(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>氧化;
- (3) 在碳酸盐溶液中,用电化学、臭氧或过硫酸盐氧化。

与Am不同,3价的Cm在水溶液中十分稳定。尽管在某些极端情况下能够短暂地获得Cm(IV),但在绝大多数Am(III)被氧化的情况下,Cm仍保持3价。

通过生成高价态的Am, 可以进行Am与镧系元素及Am与Cm的分离。上述某些氧化条件可能对分析化学家是重要和有用的, 但很难用于工业规模的分离过程。而且, 由于Cm不被氧化, 利用高氧化态不能解决把Am, Cm从镧系元素中分离出来的任务。

## 八、结束语

随着核动力工业的发展及动力堆核燃料循环的形成, 强放射性废物的妥善处置将成为日益紧迫和具有决定意义的问题。镧系元素分离嬗变的实现不仅对废物处置, 而且对整个核燃料循环的改善都将起巨大的影响。实际上, 在包括后处理的核燃料循环中, 主要镧系元素U, Pu已经实现了分离和嬗变, 如果次要镧系元素也实现分离和嬗变, 非但中子没有损失, 反而可以增加能量输出(百分之几), 还可大大缩短强放废物及其固化块的储存年限。为实现这种新的核燃料循环, 需要做大量的研究工作。我国已确定了对强放废液中的次要镧系元素进行分离回收的方针<sup>[53]</sup>。我们自己提出的TRPO流程具有我国的特色和优良的性能。用软配位体萃取剂分离Am/Cm和镧系元素的工作也已在某些研究机构中开展起来, 这方面的研究开发工作还需得到充分的重视, 以便为我国核能的大发展作好准备, 并为世界核能事业作出贡献。

## 参 考 文 献

- [1] Claiborne, H. C., Neutron-Induced Transmutation of High-Level Waste, ORNL-TM-3964, 1972.
- [2] McKay, H. A. C., The Separation and Recycling of Actinides, A Review of the State of the Art, EUR-5801e, 1977.
- [3] Proceedings, First Technical Meeting on the Nuclear Transmutation of Actinides, Ispra, 1977.
- [4] Proceedings, Second Technical Meeting on the Nuclear Transmutation of Actinides, Ispra, 1980.
- [5] Vandegrift, G. F. et al., Transuranic Decontamination of Nitric Acid Solutions by the TRUEX Solvent Extraction Process—Preliminary Development Studies, ANL-84-45, 1984.
- [6] Horwitz, E. P. et al., Actinides/Lanthanides Separations, World Scientific Publications, 1985, p. 43.
- [7] Horwitz, E. P., et al., Solv. Ext. Ion Exch., **3**, 75 (1985).
- [8] Розен, А. М. et al., Радиохимия, **28**, 407 (1986).
- [9] Chmutova, M. K. et al., J. Inorg. Nucl. Chem., **42**, 897 (1980).
- [10] Myasoedov, B. F. et al., Solv. Ext. Ion Exch., **4**, 61 (1986).
- [11] Kubota, M. et al., Removal of Transplutonium Elements from High Level Waste, IAEA-SM-246/24, 1981.
- [12] Kubota, M. et al., Mat. Res. Soc. Symposium, Proc., **26**, 552 (1984).
- [13] Zhu Yongjun et al., Proc. ISEC 83', 1983, p. 9.
- [14] 焦荣洲等, 核化学与放射化学, **7**, 65 (1985).
- [15] 郑华铃等, 核科学与工程, **5**, 147 (1985).
- [16] Mannone, F. and Dworschak, H., Chemical Separation of Actinides from High Activity Liquid Wastes, Final Report, JRC Ispra, EEC, 1984.
- [17] Liljenzin, J. O. et al., Radiochimica Acta, **35**, 155 (1984).
- [18] Persson, G. et al., Radiochimica Acta, **35**, 163 (1984).
- [19] Musikas, C. and Germain, M., ISEC 88', paper 10-2, 1988, p. 124.
- [20] Weaver, B. and Kappelman, F. A., J. Inorg. Nucl. Chem., **30**, 263 (1968).
- [21] McKay, H. A. C., EUR-5801e, 1977, p. 56.

- [22] Barbero, P. et al., *Proceedings, First Technical Meeting on the Nuclear Transmutation of Actinides* Ispra, 1977, p.213.
- [23] Kubota, M. and Fukase T., *J. Nucl. Sci. Technol.*, 17, 783 (1980) .
- [24] McKay, H. A. C., EUR-5801e, 1977, pp.57--58.
- [25] McKay, H. A. C. and Verkerk, B., EUR-5801e, 1977, p.71.
- [26] ICRP, Limits for Uptake of Radionuclides by workers, ICRP Publ.30 Part I (1978), Part II (1980), Part III (1981) .
- [27] Cohen, B. L. *Health Physics*, 42, 133 (1982).
- [28] Serne, P. J. and Reiyee, J. F., *The States of Radio-Nuclide Sorption-Desorption Studies Performed by the WRIT Program*, PNL-3997, 1982.
- [29] Godfrin, J. et al., *Proceedings, First Technical Meeting on the Nuclear Transmutation of Actinides*, Ispra, 1977, p.211.
- [30] Weaver, B. and Kappelman, F. A., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30, (1968) .
- [31] Cecille L. and Locomte, M., *Denitration of Radioactive Liquid Waste*, EUR 10650, 1986, p.126.
- [32] Van Dalen, A. and McKay, H. A. C., EUR-5801e, 1977, pp.95-105.
- [33] Horwiz, E. P. et al., *ACS Symp. Ser.* (216), 433 (1983) .
- [34] Horwitz, E. P. et al., *Sep. Sci. Technol.*, 17, 1261 (1982) .
- [35] Kolarik, Z. and Horwiz, E. P., *Solv. Ext. Ion Exch.*, 6, 31 (1982) .
- [36] Marsh, S. F. and Yatro, S. L., *Comparative Evaluation of DHDECMP and CMPO as Extractants for Recovering Actinides from Nitric Acid Waste Streams*, LA-11191, 1988.
- [37] 梁俊福等, *核化学与放射化学*, 4, 129 (1982) .
- [38] Tachimori, S. et al., *J. Nucl. Sci. Technol.*, 15, 421 (1978).
- [39] Morita, Y. and Kubota, M., *J. Nucl. Sci. Technol.*, 22, 658 (1985).
- [40] Morita, Y. and Kubota, M., *J. Nucl. Sci. Technol.*, 24, 227 (1987).
- [41] Morita, Y. and Kubota, M., *Solv. Ext. Ion Exch.*, 6, 223 (1988) .
- [42] Choppin, G. R., *J. Less Common Metals*, 93, 323 (1983) .
- [43] Musikas, C., *J. Less Common Metals*, 122, 107 (1986) .
- [44] Bond, W. D. and Leuze, R. E., *Annual Progress Report for FY-1974*, ORNL-5012, p.55.
- [45] Musikas, C. et al., *Actinide Recovery from Wastes and Low Grade Sources*, Harwood, NY, 1983, p.255.
- [46] Musikas, C., *Actinide-Lanthanide Separations*, World Scientific, Philadelphia, 1984, p.19.
- [47] Pattee, D. and Musikas, C., *J. Less Common Metals* 122, 295 (1986)
- [48] Smith, B. F. et al., *Solv. Ext. Ion Exch.*, 5, 895 (1987) .
- [49] Ensor, D. D. et al., *Solv. Ext. Exch.*, 6, 439 (1988) .
- [50] Vitart, X. et al., *J. Less Common Metals*, 122, 275 (1986) .
- [51] Лебедев, И. А. и Мясоедов, Б. Ф., *αРдиохимия*, 24, 700 (1982) .
- [52] Mikheev, N. B. and Myasoedov, B. F., *Oxidation States of Transplutonium Elements, Handbook on Physics and Chemistry of Actinides*, Vol.3. Elsevier Science Publisher, 1985.
- [53] Wang Dexi, *Back End of the Nuclear Fuel Cycle: Strategies and Options*, IAEA, Vienna, 1987, p.59.

(下转第254页, Continued on p.254)

- \* \* \* \*
- 中国体内放射性药物的现状与展望.....刘伯里 金昱泰 (229)
- 辐射加工工艺.....吴季兰 (236)
- \* \* \* \*
- 镓同位素质谱分析及分馏效应和电子倍增器歧视反应的修正方法.....邓中国 (118)
- 多醚液-液萃取体系中各种因素对锂的热力学同位素效应的影响  
.....傅立安 方胜强 姚钟麒 高志昌 谭干祖 (142)
- \* \* \* \*
- TBP-煤油体系中痕量DBP和MBP的气相色谱分析  
.....赵秋雯 张鸿礼 范国梁 丁平 刘爱国 周维义 张韵慧 (28)
- 中子活化分析测定地质样品中贵金属的一个简单组分分离程序.....马淑兰 柴之芳 毛雪瑛 (43)
- 萃取-液体闪烁计数法测定 $^{241}\text{Am}$ .....庄永能 梁俊福 王守忠 (56)
- 洞庭湖区域某些水库、泉水和自然保护区环境水内的铀水平.....翟鹏济 康铁笙 (61)
- 中子活化分析参量化的进一步研究II.堆快中子阈反应干扰的参量法校正.....田伟之 张树莘 (84)
- 光纤激光荧光法遥测超微量铀的研究.....郝伟杰 何阿弟 (113)
- 初探纸层法分析放射性药物的R<sub>f</sub>值——汞离子的层析行为.....陈素珍 李文英 (124)
- 高放玻璃固化过程尾气的无机阴离子分析.....吴叔筠 赖运璜 (177)
- 化学镀非晶态Ni-B合金的研究.....胡石林 刘利辉 (183)
- 十年来放射化学分析的若干进展.....罗文宗 (242)

(上接第222页, Continued from p.222)

## REMOVING ACTINIDES FROM HIGH-LEVEL WASTES — PROGRESS OVER TEN YEARS

ZHU YONGJUN

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

### ABSTRACT

Removing actinides from high level waste is an important project of nuclear fuel reprocessing. In this paper domestic and international progress of this field over the last ten years is presented. Some possible extraction systems and extraction process being developed over the years are emphasised, and a review in this respect is presented.

**Key words** Extraction, High level waste, Actinides.