

冠醚萃取法从高放废液中去除铯

Ⅲ. 二环己基 18 冠 6-辛醇-[2]对铯的萃取

何龙海 翁锡瑁 杨大助 宋崇立

(清华大学核能技术设计研究院,北京,102201)

研究了在硝酸介质中二环己基 18 冠 6-辛醇-[2]对铯的萃取。结果表明,这种萃取体系对铯具有良好的萃取性能。同时还研究了水相硝酸浓度、平衡时间及铯浓度对萃取的影响。该萃取体系具有较快的反应动力学,铯浓度对萃取没有很大的影响。体系具有良好的反萃性能。可用去离子水作为反萃剂。从模拟高放废液中对铯和其它主要阳离子的萃取分离表明,该体系不仅对铯具有很好的萃取性能,而且对其它阳离子也具有很好的分离性能。

关键词 二环己基 18 冠 6-辛醇-[2] 铯 萃取

^{137}Cs 和 ^{90}Sr 是高放废液中半衰期较长的(^{137}Cs , $T_{1/2} = 30\text{a}$; ^{90}Sr , $T_{1/2} = 28\text{a}$)高释热裂变产物。将 ^{137}Cs 和 ^{90}Sr 从高放废液中分离出来,是高放废液综合处理的发展方向。

Wischow 等^[1]研究了用 TBP 和 HDEHP 从 pH=4-6 的介质中萃取 ^{90}Sr 。后来, Schulz 等^[2]把它应用于工业规模,但是工艺上需要加入大量的有机螯合剂来络合水相中的 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 以及其它金属离子。

许多学者已经研究用大环聚醚从酸性介质中萃取 ^{90}Sr 。Filippov^[3]和 Blasius^[4]用二环己基 18 冠 6-卤代烃萃取 ^{90}Sr ,这些体系都是用卤代烃作稀释剂,卤代烃经过辐照以后会产生腐蚀设备的盐酸,不适合于工业规模处理。Davis^[5]等采用一种 4 组分体系:0.02mol/l 双 4,4'(5')-[1-羟基-庚基]环己基 18 冠 6-0.1mol/l 烷基萘磺酸-27%(V/V)TBP-煤油。尽管该萃取体系在 1.0-3.0 mol/l 硝酸体系中有效地萃取 ^{90}Sr ,但是其反萃较困难。最近,美国的 Horwitz 等^[6]用含氧脂肪族化合物作为稀释剂取得了突破性的进展。0.2mol/l 二(*t*-丁基)环己基 18 冠 6-正辛醇体系实现了铯在高酸(3.0mol/l HNO_3)萃取,低酸(0.01mol/l HNO_3)反萃,铯与其它阳离子具有很高的分离系数,产品中铯的含量为 82%以上,铯的去除率达到 99%以上。这种体系具有很高的耐酸解性和耐辐照性。

我国现存的高放废液盐份含量很高,高酸时(>3.0mol/l)有沉淀析出,同时为了与 TRPO 萃取流程衔接,减少中间调酸步骤,料液酸度应为 0.5-1.0 mol/l HNO_3 ,使之适合于我国的

收稿日期:1993-01-21 收到修改稿日期:1993-7-21

高放废液处置。由于正辛醇国内暂无商品供应,本文就研究二环己基 18 冠 6-辛醇-[2]对铯的萃取性能。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

二环己基 18 冠 6(简称 DCH18C6),美国 Aldrich 公司产品,纯度>98%,使用前未作进一步纯化。辛醇-[2]实验试剂,北京化工厂产品。

Mettler 自动滴定仪,瑞士 Mettler 公司。日立 180-80 塞曼原子吸收光谱仪,日本HITAICH 公司。

1.2 实验方法

实验是在带塞磨口试管中进行的,相比为 1:1,平衡操作 10 min,温度维持在 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 。离心分相后,水相中铯离子浓度用原子吸收光谱仪测量。用稀酸反萃有机相 4 次,测量反萃液中铯浓度,换算为有机相铯浓度。物料衡算误差好于 $\pm 5\%$ 。水相酸度用标准氢氧化钠溶液滴定。

2 结果与讨论

2.1 平衡水相酸度对铯分配比的影响

平衡水相硝酸浓度对 DCH18C6-辛醇-[2]萃取体系萃取铯和硝酸的影响如图 1 所示。实验结果显示,铯和硝酸的分配比随着水相硝酸浓度的增加而增加,同时,该萃取体系对铯的萃取主要归因于冠醚。辛醇-[2]本身对铯的萃取能力很弱。但对硝酸的萃取主要归因于辛醇-[2],冠醚对硝酸基本上不萃取。

2.2 萃取平衡时间的影响

在 0.05mol/l DCH18C6-辛醇-[2]萃取体系中研究了平衡时间对铯和硝酸分配比的影响。实验确定初始水相硝酸浓度为 1.5mol/l,铯浓度为 0.6g/l,结果列入表 1。表 1 中数据表明,体系达到平衡所需的时间是非常短的,其动力学性质确实良好。

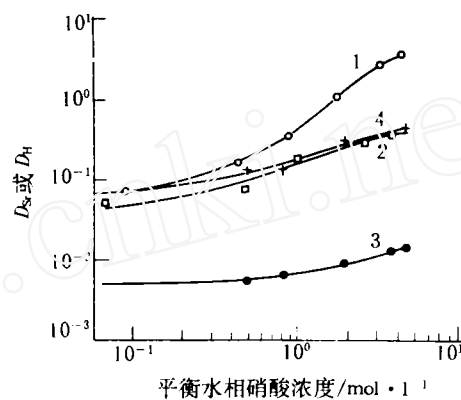


图 1 平衡水相中硝酸浓度对铯和硝酸分配比的影响

- 1 --- 0.05mol/l DCH18C6-辛醇-[2]萃取铯;
2 --- 0.05mol/l DCH18C6-辛醇-[2]萃取硝酸;
3 --- 辛醇-[2]萃取铯;
4 --- 辛醇-[2]萃取硝酸。

表 1 平衡时间对铯和硝酸分配比的影响

| 萃 取 时 间/min | 铯 分 配 比 | 硝 酸 分 配 比 |
|-------------|---------|-----------|
| 1 | 0.338 | 0.134 |
| 2 | 0.301 | 0.135 |
| 5 | 0.291 | 0.133 |
| 10 | 0.289 | 0.137 |
| 20 | 0.294 | 0.131 |
| 30 | 0.292 | 0.133 |

2.3 水相铯浓度的影响

在 0.05mol/l DCH18C6-辛醇-[2]萃取体系中,有机相预平衡后,平衡水相硝酸浓度为 0.95mol/l,改变水相铯浓度后进行萃取实验。结果列入表 2。表 2 结果表明,水相铯浓度为 $5 \times 10^{-2} - 1.0\text{g/l}$ 范围内,铯的分配比基本上保持不变。

表 2 不同铯浓度对铯分配比的影响

| 铯浓度/ $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ | 0.053 | 0.130 | 0.246 | 0.367 | 0.500 | 0.689 | 1.251 |
|-------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| D_{Sr} | 0.145 | 0.144 | 0.148 | 0.147 | 0.145 | 0.143 | 0.147 |

2.4 铯的反萃性能

当反萃剂的浓度分别为 0、0.01 和 0.1mol/l HNO_3 时,对 DCH18C6 与铯络合物的反萃结果列入表 3。

表 3 铯的反萃性能

| 硝酸浓度/ $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ | 反萃率/% | | |
|--|-------|------|------|
| | 第一次 | 第二次 | 第三次 |
| 0 | 97.21 | 2.62 | 0.11 |
| 0.01 | 96.28 | 3.16 | 0.57 |
| 0.1 | 92.64 | 6.76 | 0.60 |

实验结果表明,3 种反萃剂都能有效地反萃铯,3 次反萃以后总反萃率达到 100%。其中, H_2O 的反萃性能最好。随着反萃剂酸度的增加反萃率呈递减趋势。

2.5 冠醚浓度对铯分配比的影响

在辛醇-[2]体系中维持硝酸浓度为 1.0mol/l,以 DCH18C6 浓度与铯分配比数据作 $\lg D_{\text{Sr}} - \lg [\text{DCH}]$ 图,得一直线,斜率等于 0.54(图 2)。由于铯浓度远远小于冠醚的浓度,铯和冠醚可以 2:1 的络合物形式萃入有机相。由图 2 可知,萃取剂浓度增加时,分配比很快上升,因此提高萃取剂浓度可以有效地提高分配比。

2.6 DCH18C6 对其它金属离子的萃取分离性能

为了考察萃取体系从高放废液中去除铯,在萃取铯的同时,观察了其它金属离子的萃取行为。模拟高放废液的组成列入表 4。萃取体系对这些离子的萃取分离性能列入表 5。从表 5 可知,在模拟高放废液中,0.1mol/l DCH18C6-辛醇-[2]不仅对铯具有很好的萃取性能,而且对水中的主要阳离子具有很好的分离性能。

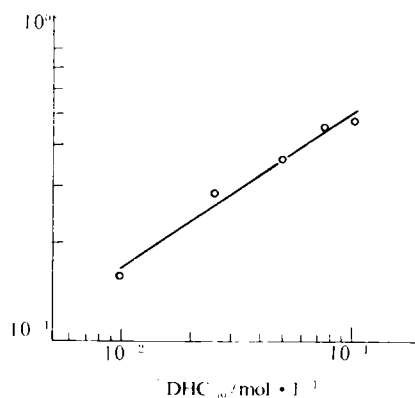


图 2 冠醚的浓度对铯分配比的影响

表4 模拟高放废液的组成

| 离子 | Na ⁺ | K ⁺ | Cs ⁺ | Ni ²⁺ | Cr ³⁺ | Fe ³⁺ | Al ³⁺ | MoO ₄ ²⁻ | Sr ²⁺ |
|----------------------|-----------------|----------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|--------------------------------|------------------|
| 浓度/g·l ⁻¹ | 51.2 | 0.45 | 1.76 | 8.2 | 2.0 | 16.8 | 17.4 | 0.82 | 0.62 |

表5 DCH18C6-辛醇-[2]对模拟高放废液中各种离子的萃取分离性能

| 离子 | Na ⁺ | K ⁺ | Cs ⁺ | Sr ²⁺ | Ni ²⁺ | Cr ³⁺ | Al ³⁺ | Fe ³⁺ | MoO ₄ ²⁻ |
|--------------------|----------------------|----------------|-----------------------|------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------------------|
| 分配比 D _M | 0.0239 | 0.369 | 9.09×10 ⁻³ | 6.51 | 2.38×10 ⁻⁴ | 1.87×10 ⁻⁴ | 1.61×10 ⁻³ | 4.35×10 ⁻³ | 0.230 |
| 分离系数 | 2.72×10 ² | 17.6 | 7.16×10 ² | 1.0 | 2.74×10 ⁴ | 3.48×10 ⁴ | 4.04×10 ³ | 1.5×10 ³ | 28.3 |

注:1)水相:1.0mol/l HNO₃,有机相:0.1mol/l DCH18C6-辛醇-[2];

2)分离系数 $\beta = \frac{D_{Sr}}{D_M}$

2.7 阳离子存在时平衡水相硝酸浓度对铯分配比的影响

为了解高放废液中存在的各种阳离子对该体系萃取铯的影响,我们试验了废液中含量较高的 Na⁺、Al³⁺、Fe³⁺、Ni²⁺、Cr³⁺、和 K⁺ 等离子在不同酸度时对铯分配比的影响,实验结果示于图3。从图3可以看出,在低于1mol/l HNO₃时,高放废液中这几种阳离子(除 Cr³⁺、K⁺外)的存在,对提高铯的分配比是有利的,其中 Fe³⁺、Al³⁺和 Na⁺的影响最为明显。

将图1和表5中铯的分配比进行比较,可以看出,在模拟高放废液中,铯的分配比比单一含铯溶液提高了十多倍,其原因可以从图3中得到解释。由于高放废液中存在大量 Na⁺、Al³⁺和 Fe³⁺ 等离子,产生的盐析作用提高了铯的分配比,因此该体系更适用于在含0.5-1.0 mol/l 硝酸的高放废液中去除铯,并恰好与 TRPO 体系去除铀系和钍系元素的萃取流程相衔接。

3 结论

(1)在二环己基18冠6-辛醇-[2]萃取体系中,铯的分配比随着水相硝酸浓度的增加而增加,平衡反应所需时间较短,具有较好的反应动力学。水相中铯浓度基本上不影响铯分配比,而且该萃取体系很容易反萃,水是一种很好的反萃剂。

(2)在高放废液中大量 Fe³⁺、Al³⁺、Na⁺ 的存在对提高铯的分配比是有利的,尤其在低酸范

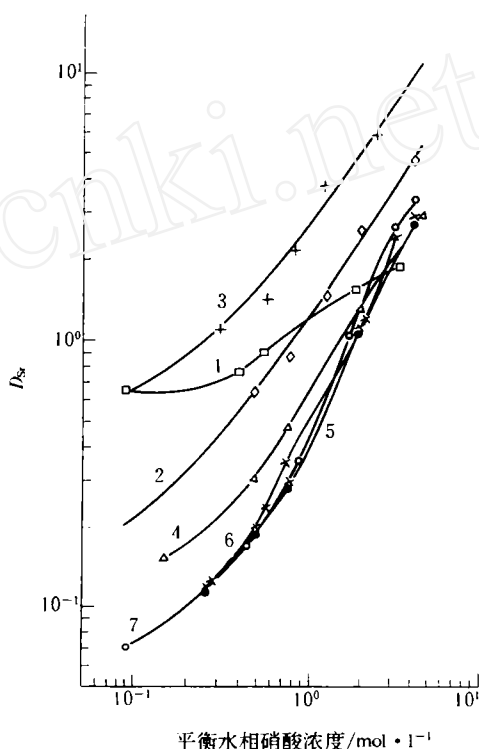


图3 阳离子存在时平衡水相硝酸浓度对铯分配比的影响

有机相:0.05mol/l DCH18C6-辛醇-[2]。
 1---51.2g/lNa⁺; 2---16.5g/lAl³⁺;
 3---17.4g/lFe³⁺; 4---8.2g/lNi²⁺;
 5---2.0g/lCr³⁺; 6---0.45g/lK⁺;
 7---只含 Sr²⁺。

围内更为明显。

(3) 二环己基18冠6-辛醇-[2]从模拟高放废液中对锶具有很好的萃取性。同时,对其它阳离子具有很高的分离系数。

参 考 文 献

- 1 Wischow RP, Horner DE. Recovery of Strontium and Rare Earths From Purex Wastes by Solvent Extraction. ORNL-3204. 1962.
- 2 Schulz WW, Richardson GL. Solvent Extraction of Strontium Cerium and Rare Earths With D₂EHPA. HW-79762. 1964.
- 3 Filippov EA, Yashkin VV, Aboshkin VM. Extraction of Alkaline-Earth Metal From Nitric Acid Solutions With Crown-Ether Dicyclohexyl-18-Crown-6. Radiokhimiya, 1982, 24:214.
- 4 Blasius E, Klein W, Schon U. Separation of Strontium From Nuclear Waste Solutions by Solvent Extraction With Crown Ethers. J Radioanal Nucl Chem, 1985, 89(2):389.
- 5 Davis MW, Gerow IH, Smith JE. Extraction of Cs⁺ and Sr²⁺ From HNO₃ Solution Using Macrocylic Polyethers. Sep Sci Technol, 1981, 16(5): 519.
- 6 Horwitz EP, Dietz ML, Fisher DE. A New Process for the Extraction and Recovery of Strontium From Acidic Nuclear Waste Streams. Sol Extr Ion Exch, 1991, 9(1): 1.

EXTRACTION OF STRONIUM FROM HIGH-LEVEL ACTIVE WASTE WITH CROWN-ETHER III. EXTRACTION OF STRONIUM WITH DICYCLOHEXYL-18-CROWN-6-OCTANOL-[2]

HE LONGHAI WENG XIMEI YANG DAZHU SONG CHONGLI

(Institute of Nuclear Energy and Technology, TsingHua University, Beijing, 102201)

ABSTRACT

The extraction of stronium by dicyclohexyl-18-crown-6-octanol-[2] from nitric acid solutions is investigated. The effluences of the nitric acid, equilibrium time and stronium concentration are studied. The results show that this extraction system has good dynamics, stronium concentration do not affect the distribution of stronium, water is a good stripping agent. The experiment of extraction stronium and another cation ion in aqueous phase from synthetic HAW shows that this extraction system has high distribution of stronium and high separation coefficient. This crown-ether-2-octanol extraction process can be used in recovery of stronium from HAW.

Key words Dicyclohexyl-18-crown-6-octanol-[2] Stronium Extraction