

从高放废液中提取锕系元素的研究

——TRPO 萃取体系的改进

杨大助 焦荣洲 窦世仁 朱永贻

(清华大学核能技术设计研究院, 北京 102201)

观察了用 TRPO 萃取法直接处理我国生产堆高放废液产生第三相的情况, 研究了稀释法和加入添加剂对形成三相及以镅为代表的锕系元素的萃取能力的影响, 对 TBP-TRPO-煤油萃取体系进行了辐照稳定性研究。

关键词 高放废液 TRPO 萃取 第三相 添加剂 锕系元素

乏燃料后处理产生的高放废液需要深地层处置并与生物圈永久隔离, 这是因为其中含有一些长寿命 α 放射性核素, 如 ^{241}Am 、 $^{239,240}\text{Pu}$ 、 ^{237}Np 等。如果能将这些核素从高放废液中除去, 则废物的处置费用可望大大降低。目前, 国际上正在重新评估分离-嬗变锕系元素的计划, 并开展了有关的可行性研究^[1,2]。清华大学核能技术设计研究院自80年代初开始进行用 TRPO 萃取法从高放废液中去除锕系元素的研究^[3-14], 与国际同类研究^[15,16]相比, 该法是一有着良好应用前景的方法^[17]。

在我国生产堆乏元件后处理过程中, 产生了大量的高放浓缩废液。这些废液长期贮存极不安全, 亟需妥善处理和处置。如果采取 TRPO 萃取流程进行处理, 将长寿命放射性核素从废液中分离出去, 再进一步去除大部分的铈和镧, 则可以采用水泥固化、浅地层处置的方法处理和处置这些废液。该法有望带来很大的社会效益和经济效益。我国高放废液的特点是浓缩倍数大, 含盐量为一般高放废液的20—50倍。针对上述特点, 本文在文献^[3-14]研究基础上, 对用 TRPO 萃取法从生产堆高放废液中去除锕系元素的流程, 提出改进方案。

1 实验部分

1.1 试剂

萃取剂三烷基氧磷(TRPO)为济南磷肥厂产品, 按文献[11]方法配制并处理; 实验所用放射性核素预先按文献[12]方法进行纯化; 磷酸三丁酯(TBP)为北京化工厂产品, 分析纯, 按文献[14]方法纯化; 正辛醇和2-乙基己醇为进口产品, 第二辛醇为北京化工厂产品, 使用前未经

收稿日期: 1993-11-25 收到修改稿日期: 1994-09-05

进一步纯化。

1.2 分析方法

^{241}Am 、 ^{239}Pu 用萃取液闪法分析^[18]。水相硝酸浓度用自动滴定法测定,用氟化物和草酸盐混合液掩蔽料液中干扰离子^[11]。模拟料液中的有关金属离子浓度用原子吸收法(AAS)或等离子光谱法(ICP)测定^[11]。

1.3 实验方法

萃取实验在带磨口塞的离心试管中进行,用恒温水浴控制温度为 $25 \pm 0.2\text{C}$ 。将等体积的水相和有机相放入试管中,搅拌预平衡三次,每次弃去水相后又加入新鲜水相。第四次在水相中加入适量示踪剂,并搅拌至平衡。迅速离心分相,取两相样品测量。

辐照实验在清华大学核能技术设计研究院 ^{60}Co 辐照源上进行,样品所在位置剂量率为 $70\text{Gy}/\text{min}$ 。有机相为 $25\% \text{TBP}-30\% \text{TRPO}-\text{煤油}$ 和 $30\% \text{TRPO}-\text{煤油}$ 。辐照前与 $0.7\text{mol}/\text{l} \text{HNO}_3$ 预平衡,并将有机相和水相一起辐照,总剂量为 10^5Gy 。

生产堆高放废液浓缩倍数大,含盐量高,其中的盐份主要来自 Al、Fe、Na、Ni、RE 和 C₂ 等。配制的模拟高放废液主要成分列入表1。

表1 模拟高放废液的主要成分

元 素	Al	Cr	Fe	Na	Ni	HNO ₃
质量浓度/ $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$	16	2	17.4	51	8.2	
摩尔浓度/ $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	0.59	0.038	0.31	2.23	0.14	0.5—1.4

注:模拟高放废液中还含有适量 Ba、Ce、Cs、K、La、Mo、Nb、Nd、Pd、Pr、Rh、Ru、Sm、Sr、Ti、Y 和 Zr 等。

2 结果与讨论

2.1 料液中 Al、Fe、Na 对 TRPO 萃取 Am 的影响

鉴于 Al、Fe、Na 占高放废液中盐含量的绝大部分,故首先研究了它们的浓度对 $30\% \text{TRPO}-\text{煤油}$ 从 HNO_3 溶液中萃取 Am 的影响,结果列入表2。从表2可以看出,在水相酸度为 $0.7\text{mol}/\text{l} \text{HNO}_3$, 溶液中 Fe、Al、Na 及 HNO_3 的总离子强度大于 $6\text{mol}/\text{l}$ 时,萃取体系就会产生第三相(即第二有机相)。第二有机相位于第一有机相和水相之间,颜色明显深于第一有机相。由于 Al、Na 基本上不被 TRPO 萃取,故推测第二有机相主要是由于 TRPO 与 Fe 形成的萃取配合物在稀释剂煤油中的溶解度较小造成的。Al、Na 的作用仅在于盐析作用,促进了 Fe 被萃入有机相。当水相酸度提高到 $1.4\text{mol}/\text{l} \text{HNO}_3$ 时,Fe 的分配比下降,进入有机相的 Fe 量减少,故未发现第二有机相。不过,在较高酸度下,Am 的萃取分配比亦很低,仅为 0.3 。值得指出的是,上述实验使用的水相溶液中仅含有 Al、Na、Fe 和 HNO_3 。从本文后面的结果可知,若溶液中还含有其它离子,情况还会进一步恶化,即更容易形成三相,Am 的萃取分配比也更低。

2.2 温度、相比和料液稀释倍数对第二有机相的影响

表3给出温度对形成第二有机相的影响。从表3可以看出,提高温度至 45C 时,在 TRPO 萃取过程中形成的第二有机相仍未能消除。

表4给出改变相比对第二有机相的影响。将相比 $o/a(V/V)$ 从 $1.0:1$ 提高到 $3.0:1$, 仍有第二有机相存在,从两有机相体积比来看,大体维持在 $1:1$ 不变,与相比无关。

表5给出模拟料液的稀释倍数对第二有机相的影响。可以看出,当模拟料液酸度为 0.84

mol/l HNO₃时,需将模拟料液稀释至原体积的3倍以上,才有可能避免第二有机相产生。

表2 料液酸度及 Al、Fe、Na 和 HNO₃的总离子强度 *I* 对形成三相和 *D_{Am}*的影响

0.7mol/l HNO ₃			1.4mol/l HNO ₃		
<i>I</i> /mol·l ⁻¹	分相	<i>D_{Am}</i>	<i>I</i> /mol·l ⁻¹	分相	<i>D_{Am}</i>
0.71	两相	25	1.4	两相	6.7
1.5	两相	25	2.2	两相	6.0
2.6	两相	19	3.3	两相	4.4
4.4	两相	13	5.1	两相	2.1
6.2	三相	(4.0)	6.9	两相	1.2
8.1	三相	(1.4)	8.8	两相	0.7
9.9	三相	(0.7)	10.6	两相	0.3

注:有机相:30%TRPO-煤油;
水相:含 Al、Fe、Na 的 HNO₃溶液;
温度:25 C;相比:o/a(V/V)=1:1。

表3 温度对形成第二有机相的影响

温度/ C	分相情况	两有机相体积比(上/下)
25	三相	0.6:1.4
30	三相	0.8:1.2
35	三相	0.8:1.2
40	三相	0.8:1.0
45	三相	0.8:1.0

注:有机相:30% TRPO-煤油;
水相:模拟料液,酸度为0.84mol/l HNO₃;
搅拌平衡10min;相比:o/a(V/V)=1:1;保温静置分相。

表4 相比对第二有机相影响

o/a(V/V)	分相情况	两有机相体积比(上/下)
1.0:1	三相	0.5:0.5
1.5:1	三相	0.7:0.8
2.0:1	三相	0.8:1.2
2.5:1	三相	1.2:1.3
3.0:1	三相	1.4:1.0

注:有机相:30% TRPO-煤油;
水相:模拟料液,酸度为0.84mol/l HNO₃;
温度:25 C;搅拌平衡10min;静置分相。

表5 料液的稀释倍数对第二有机相的影响

料液体积/ml	HNO ₃ 体积/ml	分相情况			
		第1次平衡	第2次平衡	第3次平衡	第4次平衡
2.5	0.5	三相			
2.0	1.0	两相	三相		
1.5	1.5	两相	两相	三相	
1.0	2.0	两相	两相	两相	两相

注:有机相:30% TRPO-煤油;
水相:模拟料液,酸度为0.84mol/l HNO₃;
稀释用 HNO₃酸度为0.84mol/l;温度:25 C;相比:o/a(V/V)=1:1。

以上结果说明,在本实验范围内,仅改变相比或温度并不能保证在用 TRPO 处理模拟高放废液时不产生第二有机相。若将料液稀释3倍以上,可避免产生第二有机相。在实际过程中,如果采用稀释法,无需改变原来的萃取体系,比较简单,但增加了废液处理量,萃取剂及反萃剂用量也相应增大。

2.3 在有机相中引入添加剂对第二有机相的影响

由于三相的存在给萃取分离过程造成困难,故研究了引入有机相添加剂对抑制和消除第二有机相的影响。表6、7给出了正辛醇、异辛醇、第二辛醇和 TBP 对形成第二有机相及 D_{Am} 的影响。可以看出,在 TRPO-煤油中加入少量正辛醇、异辛醇、第二辛醇或 TBP 均可有效地抑制第二有机相的产生。它们的作用主要是改善了有机相的性质,使 TRPO-Fe 配合物在稀释剂中溶解度增大。但上述添加剂引入后,也使 Am 的分配比有所下降。当水相为模拟料液时,有机相中 TBP 浓度需增至15%以上,才能消除第二有机相。

表6 在30%TRPO-煤油中加入添加剂对形成三相和 D_{Am} 的影响

离子强度 $I / \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	0.71	1.4	2.4	4.0	5.5	7.1	8.7
分相情况	两相	两相	两相	两相	两相	两相	两相
D_{Am}							
5%正辛醇-30% TRPO	9.7	9.2	8.6	8.2	2.9	1.4	0.8
5%异辛醇-30% TRPO	11	10	9.2	6.8	2.8	1.4	0.5
5%第二辛醇-30% TRPO	11	11	9.3	6.1	3.0	1.2	0.5
5%第二辛醇-30% TRPO	16	15	12	6.6	4.4	1.8	0.6

注:有机相:5%不同添加剂-30% TRPO-煤油;

水相:只含 Al,Na,Fe 的 HNO_3 溶液(离子强度 $I \leq 8.7 \text{mol/l}$),酸度 0.76mol/l HNO_3 ;

离子强度和酸度均为达到平衡时的值;

温度:25 C;相比: $o/a(V/V) = 1:1$ 。

表7 TBP 浓度对形成三相的影响

TBP 浓度/%	第1次平衡	第2次平衡	第3次平衡	第4次平衡
3	三相			
5	三相			
7	三相			
15	两相	两相	两相	两相
20	两相	两相	两相	两相

注:有机相:TBP-30% TRPO-煤油;

水相:模拟料液(离子强度为 11mol/l),酸度 0.84mol/l HNO_3 ;

温度:25 C;相比: $o/a(V/V) = 1:1$ 。

从将来实际应用角度考虑,改进后的萃取体系不仅需要有效地避免在萃取过程中产生第三相,而且要有足够大的萃取分配比 D_{Am} 。表8给出 TPRO 浓度对 D_{Am} 的影响。随着有机相中 TRPO 浓度的增加, D_{Am} 相应增加。适当稀释料液也可使 TBP-TRPO-煤油体系萃取 Am 的分配比增大(见表9),如果将料液稀释1倍,Am 分配比可提高2--3倍。

表10、11给出辐照对 TBP-煤油及 TBP-TRPO-煤油体系萃取及反萃性能的影响。由表可见,在 10^5Gy 的辐照剂量下,萃取 Am、Pu 的分配比和反萃率与辐照前相比,没有发现明显的变

化。由于不含添加剂的 TRPO-煤油从模拟料液中萃取时会产生三相,故水相仅为 0.5mol/l HNO_3 ,而没有用模拟料液。

表8 TRPO 浓度对 D_{Am} 的影响

TRPO 浓度/%	10	15	20	25	28
D_{Am}	1.6	2.5	3.5	4.8	5.2

注:有机相:20%TBP-TRPO-煤油;
水相:模拟料液,酸度0.5mol/l HNO_3 ;
温度:25 C;相比:0/a(V/V)=1:1。

表9 稀释模拟料液对 D_{Am} 的影响

$c_{\text{HNO}_3} / \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	D_{Am} (不稀释)	D_{Am} (稀释1倍)
0.5	3.1	7.9
0.7	1.4	4.7
1.0	0.85	2.3

注:有机相:25%TBP-30% TRPO-煤油;
水相:模拟料液;
温度:25 C;相比:0/a(V/V)=1:1。

表10 辐照对萃取 Am 和 Pu 的影响

体系	D_{Am}		D_{Pu}	
	辐照前	辐照后	辐照前	辐照后
(1)	32.7	32.4	$>5 \times 10^3$	$>5 \times 10^3$
(2)	1.72	1.69	$>5 \times 10^3$	$>5 \times 10^3$

注:有机相:(1)30% TRPO-煤油,(2)25% TBP-30% TRPO-煤油;
水相:(1)0.5mol/l HNO_3 ,(2)模拟料液,酸度0.5mol/l HNO_3 ;
辐照剂量: 10^5Gy 。

表11 辐照对反萃 Am、Pu 的影响

体系	反萃率 $E_{Am} / \%$		反萃率 $E_{Pu} / \%$	
	辐照前	辐照后	辐照前	辐照后
(1)	93.5	93.6	92.8	94.3
(2)	90.1	89.4	82.4	80.1

注:负载有机相:(1)30% TRPO-煤油,(2)25% TBP-30% TRPO-煤油;
反萃剂:5.5mol/l HNO_3 ;
辐照剂量: 10^5Gy 。

3 结 论

(1)生产堆高放废液含盐量高,如果在 0.7—0.8mol/l HNO_3 条件下直接用 30% TRPO-煤油进行萃取分离,将会产生第二有机相,使萃取过程难以进行。

(2)改变相比 0/a(V/V) 至 3:1,或提高温度至 45 C,均不足以抑制第二有机相的产生。如果将料液稀释至原体积的 3 倍以上,可以避免第二有机相的产生。但废液处理量增大,萃取剂与

反萃剂用量也相应增加。

(3)在有机相中引入高碳醇或 TBP 均可有效抑制第二有机相的产生,考虑到 TBP 为乏燃料后处理中常用的萃取剂,用它作为添加剂加入到30%TRPO-煤油有机相中比较实用。TBP 的加入量为20%以上,可保证不产生三相,并对 Am^{3+} 有较高的萃取能力。

(4)辐照实验表明,在总剂量为 10^5Gy 的条件下,TBP-TRPO-煤油体系的萃取和反萃性能没有明显改变。

参 考 文 献

- 1 Chang YI, Till CE. Actinide Recycle Potential in the Integral Fast Reactor (IFR) Fuel Cycle Proceeding, A Decade of LMR Progress and Promise. American Nuclear Society Winter Meeting. November 11-15, 1990.
- 2 Inoue T, Sakata M, Miyashiro H, et al. Development of Partitioning and Transmutation Technology for Long-Lived Nuclides. Nucl Technol, 1991, 93: 206.
- 3 梁俊福, 张伟, 焦荣洲, 等. 三烷基(混合)氧磷的结构分析及其对镭、钷的萃取. 核化学与放射化学, 1982, 4(3): 129.
- 4 Zhu Yongjun, Jiao Rongzhou, Zhen Hualin. An Extractant (TRPO) for the Removal and Recovery of Actinides From High Level Radioactive Liquid Waste. In: Proceeding of International Solvent Extraction Conference (ISEC'83). Denver, Colorado, USA, 1983. 9.
- 5 郑华铃, 周顺利, 焦荣洲, 等. 三烷基(混合)氧磷(TRPO)提取锕系元素工艺流程的研究. 核科学与工程, 1985, 5(2): 147.
- 6 焦荣洲, 郑华铃, 朱永贻, 等. 用三烷基(C_6-C_8)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.
- 7 郑华铃, 周顺利, 焦荣洲, 等. γ 辐照对30% TRPO-煤油萃取性能及物理参数的影响. 中国核科技报告, CNIC-00124/BINE-0004, 1987.
- 8 郑华铃, 陈树铭, 焦荣洲, 等. 用离心萃取器从动力堆后处理模拟强放废液中萃取钷. 中国核科技报告, CNIC-00170/BINE-0007, 1988.
- 9 陈建锋, 宋崇立, 朱永贻, 等. 镅、钷等在三烷基氧磷-煤油/硝酸中分配的模型. 清华大学学报(自然科学版), 1988, 28(增2): 10-21.
- 10 徐景明, 宋崇立, 杨大助, 等. 模拟强放废液中 Np(V) 的电解还原. 核化学与放射化学, 1989, 11(3): 169.
- 11 朱永贻, 宋崇立, 徐景明, 等. 用三烷基氧磷(TRPO)从强放废液中去除锕系元素. 核科学与工程, 1989, 9(2): 141.
- 12 宋崇立, 徐景明, 朱永贻, 等. 用三烷基氧磷(TRPO)从高放废液中去除锕系元素——TRPO 有机相中锕系元素的反萃. 中国核科技报告, CNIC-00581. 1992.
- 13 Zhu Yongjun, Song Chongli. The Recovery of Np, Pu and Am From Highly Active Waste by Trialkyl (C_6-C_8) Phosphine Oxide (TRPO) Extraction, In: Transuranium Elements, A Half Century. Symposium to Commemorate the 50th Anniversary of the Discovery of Transuranium Elements. Washington D. C., USA. August 27-29, 1990.
- 14 宋崇立, 朱永贻, 杨大助, 等. 用三烷基氧磷(TRPO)从高放废液中去除锕系元素——TRPO 流程模拟料液串级实验. 核科学与工程, 1992, 12(3): 225.
- 15 Schulz WW, Horwitz EP. Recent Progress in the Extraction Chemistry of Actinide Ions; RH(O)-RE-SA-107. 1985.
- 16 Schulz WW, Horwitz EP. The TRUEX Process and the Management of Liquid TRU Waste. Sep Sci Tech,

1988,23:1191.

- 17 朱永贻. 十年来强放废液中锕系元素去除的进展. 核化学与放射化学, 1989, 11(4): 212.
- 18 杨大助. 萃取-液闪法测定铯、钷、镅的研究及其在高放废液分析中的应用[博士学位论文]. 北京: 清华大学核能技术设计研究院, 1991.

IMPROVEMENT OF TRPO EXTRACTION SYSTEM FOR REMOVAL OF ACTINIDES FROM HLW

YANG DAZHU JIAO RONGZHOU DOU SHIREN ZHU YONGJUN

(*Institute of Nuclear Energy Technology, Tsinghua University, P. O. Box 1021, Beijing 102201*)

ABSTRACT

The formation of the third phase in the treatment of high level waste by TRPO extraction has been observed. The influence of diluting the feed solution and introducing additives to the organic solution on the formation of the third phase and the extraction coefficient of Am have been studied. The radiation stability of TBP-TRPO-kerosene has been tested.

Key words HLW TRPO Extraction Third phase Additive Actinides

核放信息

核放信息2

美国阿贡国家实验室发表的文章说, 如果用反应堆进行锕系元素的嬗变, 不能在热堆中进行, 而只能在快堆中进行。这是因为, 快堆的中子能谱硬, 有利于锕系元素的嬗变, 而热堆的较软的中子能谱使中子俘获截面与裂变截面之比太大, 结果是产生更多的高质量数锕系元素, 而降低了锕系元素的裂变。只有快堆的中子能谱使裂变截面大于俘获截面, 因此更多的锕系元素是用于产生核能而不是生成更重的锕系元素。(Chang YI. ANS Trans. part B, 68:16)

中国原子能科学研究院

汪德熙 供稿