

DRDECM P-TBP-煤油萃取性能的研究*

I. 萃取 HNO_3 -Gd 过程中形成第二有机相的研究

黄子林 胡景忻

(中国原子能科学研究院放射化学研究所, 北京 102413)

研究了 DRDECM P-TBP-煤油萃取 HNO_3 溶液过程中第二有机相的出现和防止因素, 探讨了 DRDECM P-TBP-煤油萃取 HNO_3 -Gd 时, DRDECM P 浓度、TBP 浓度、水相起始 HNO_3 浓度以及温度对第二有机相的形成和负载量的影响, 确定了能满足工艺负载量要求的 DRDECM P-TBP-煤油的组成。

关键词 DRDECM P 第二有机相 负载量 Gd^{3+}

中图分类号 O · 615. 11

处理高放废液(HLLW)的一种合理办法, 是将其中的锕系元素(An)提取出来单独处理。萃取法从 HLLW 中提取 An 比其它方法更具有优越性。国内外对双官能团萃取剂 DHDECM P 在 HLLW 中的应用进行了广泛深入的研究, 它的显著特点是在较高 HNO_3 介质中 An (III, IV, VI) 有较高的萃取分配比, 对稀土元素(RE)又具有较高的负载量, 从而可以从 HLLW 中直接有效地萃取 An ^[1~6]。为了降低 CM P 类萃取剂的价格, 采用具有混合烷氧基链结构的萃取剂 DRDECM P ($\text{R} = \text{C}_5\text{H}_{11}\text{O} \sim \text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}$, 其中以 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}$ 为主) 以代替 DHDECM P ($\text{H} = \text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}$)。为了使 DRDECM P 处理 HLLW 工艺过程更为方便可行, 采用后处理流程中常用的稀释剂煤油。工艺过程中要求萃取体系不形成第二有机相, 有高的萃取分配比和有机相负载量。本文旨在对 DRDECM P-TBP-煤油的负载量及萃取 HNO_3 -Gd 的第二有机相的形成和防止进行研究, 并与 DHDECM P 的有关性能进行相应比较。

1 实验部分

1.1 主要仪器和化学试剂

ZD-2 型调速多用振荡器; 800 型离心沉淀器; 501 型超级恒温箱。

TBP (AR): 先经 Na_2CO_3 、 HNO_3 各洗 3 次, 然后用水洗至中性, 最后配成所需体积分数。

DRDECM P ($Q \geq 90\%$): 由核工业北京化工冶金研究院合成提供, 按照文献[3]依次用 Na_2CO_3 、

* 核工业科学基金资助项目

收稿日期: 1998-02-17 收到修改稿日期: 1998-06-26

黄子林: 男, 30 岁, 核化学化工专业, 硕士, 助理研究员

HNO_3 各洗 3 次, 然后用水洗至中性, 最后用大孔阴离子交换树脂 256 $\times$ 16 型(OH 型) 纯化, 以除去其中的酸性降解物, 然后配成所需体积分数。

EDTA, 标准试剂; $\text{Gd}_2\text{O}_3, \text{w} \geq 99\%$; 其它试剂皆为分析纯。

1.2 分析方法

1.2.1 萃取振荡时间的选择 实验结果表明, 相比 $R(\text{o/a}) = 1$ 时, 萃取在 1 min 内即达到平衡。本实验中, $R(\text{o/a}) = 1$ 时, 萃取振荡采用 10 min; $R(\text{o/a}) = 1/15$ 时, 萃取振荡采用 20 min。

所有萃取都在磨口具塞萃取管中进行。萃取前在恒温水浴中预热 5 min, 然后恒温振荡, 离心分相, 有机相和水相分别取样分析。

1.2.2 HNO_3 的分析 以甲基橙为指示剂, 用标准 NaOH 溶液滴定。有机相先用水反萃后再滴定。

1.2.3 Gd^{3+} 的分析 水相 Gd^{3+} : 加入六次甲基四胺- HCl 缓冲溶液, 调节至 $\text{pH} \approx 5.4$, 加二甲酚橙作指示剂, EDTA 标准液滴定。有机相 Gd^{3+} : 在锥形瓶中加入六次甲基四胺- HCl 缓冲溶液, 充分摇晃, 使有机相 Gd^{3+} 充分反萃入水相后, 调至 $\text{pH} \approx 5.4$, 加二甲酚橙指示剂, EDTA 标准液滴定。

2 结果和讨论

2.1 防止萃取过程中形成第二有机相的研究

2.1.1 DRDECM P-煤油- HNO_3 体系 DRDECM P-煤油萃取 HNO_3 形成第二有机相的情况列入表 1。由表 1 可知, 室温下, 仅在 DRDECM P 浓度或 HNO_3 浓度很低时, 才不形成第二有机相; 当 $\varphi(\text{DRDECM P}) \geq 15\%$, $c(\text{HNO}_3) \geq 0.20 \text{ mol/L}$, 两相接触时, 就会出现第二有机相。实验结果还表明, 体系温度由 25 $^\circ\text{C}$ 升至 35 $^\circ\text{C}$, 不形成第二有机相的 DRDECM P 和 HNO_3 浓度范围有所增大, 但效果并不显著。

表 1 DRDECM P-煤油萃取 HNO_3 分相情况

Table 1 The formation of the second organic phase in the extraction of HNO_3 with DRDECM P-kerosene					
$c(\text{HNO}_3)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$\varphi(\text{DRDECM P})/\%$				
	5	10	15	20	25
0.10	-	-	-	+	+
0.20	-	-	+	+	+
0.40	-	+	+	+	+
0.60	-	+	+	+	+
0.80	-	+	+	+	+

注(notes): (1)“-”表示不出现第二有机相, “+”表示出现第二有机相, 以下各表同(“-” and “+” represent no appearing and appearing the second organic phase, respectively; the notes are suitable for the following tables); (2)有机相(organic phase): DRDECM P-煤油(kerosene); 水相(aqueous): HNO_3 ; $R(\text{o/a}) = 1$, $t = 25^\circ\text{C}$

2.1.2 DRDECM P-TBP-煤油- HNO_3 体系 25%DRDECM P-TBP-煤油萃取 HNO_3 形成第二有机相的情况列入表 2。由表 1 和表 2 对照可知, DRDECM P-煤油中加入 TBP 后, 对抑制第二有机相的形成有明显的作用: 当 $\varphi(\text{TBP}) < 30\%$ 、 $c(\text{HNO}_3) = 3.0 \text{ mol/L}$ 时, 萃取出现第二有机相; 当 $\varphi(\text{TBP}) = 35\%$ 时, 即使 $c(\text{HNO}_3)$ 增高至 7.0 mol/L , 也不出现第二有机相。原因可能是 DRDECM P 的分子极性大, 萃取 HNO_3 后的萃合物在非极性溶剂中的溶解度小, 加入的 TBP 能增大萃合物的溶解度。

表 2 25 %DRDECM P-TBP-煤油萃取 HNO₃ 形成第二有机相的情况
Table 2 The formation of the second organic phase in the extraction of HNO₃ with DRDECM P-TBP-kerosene

$c(\text{HNO}_3)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$Q(\text{TBP})/\%$						
	5	10	15	20	25	30	35
0.5	+	-	-	-	-	-	-
1.0	+	+	-	-	-	-	-
2.0	+	+	+	+	+	-	-
3.0	+	+	+	+	+	+	-
4.0	+	+	+	+	+	+	-
5.0	+	+	+	+	+	+	-
6.0	+	+	+	+	+	+	-
7.0	+	+	+	+	+	+	-

注(notes): 有机相(organic phase): DRDECM P-TBP-煤油(kerosene); 水相(aqueous phase): HNO₃; R (o/a)= 1, t= 25°C

2.2 Gd 在 DRDECM P-TBP-煤油中的负载量的研究

无 Gd (代表稀土) 时, 采用 25%DRDECM P-35% TBP-煤油为萃取剂, 水相 HNO₃ 浓度高达 7.0 mol/L, 两相接触也不出现第二有机相。在此所指的负载量, 是指有机相萃取 Gd 和 HNO₃ 形成第二有机相后, 弃去水相, 逐滴加入新鲜的有机相直至第二有机相恰好消失, 并恒温放置 16 h 以上不出现第二有机相时的 RE 和 HNO₃ 的浓度。萃取时, 有机相与水相之比为 1 : 15。

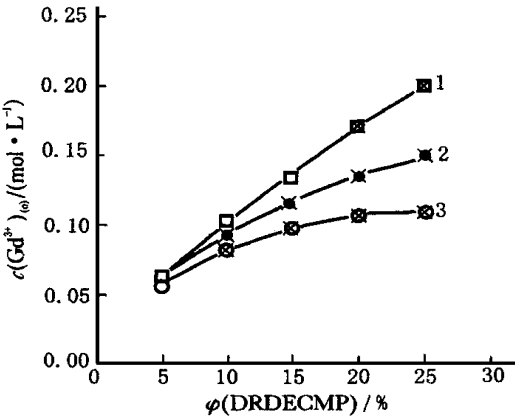


图 1 DRDECM P 体积分数对萃取 Gd³⁺ 的影响

Fig 1 The effect of DRDECM P concentration on the extraction of Gd³⁺
R (o/a)= 1 : 15, t= 25°C;

有机相(organic phase):
DRDECM P-TBP-煤油(kerosene),
初始水相(aqueous phase):
3.0 mol/L HNO₃-0.30 mol/L Gd³⁺;
Q(TBP)/%: 1——45, 2——40, 3——35

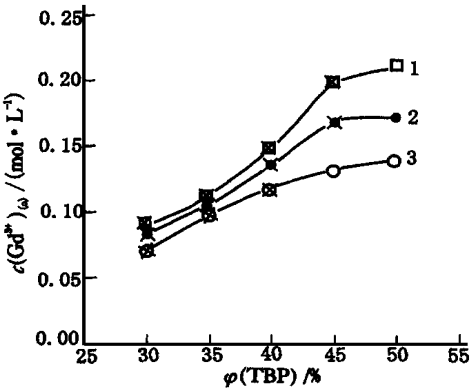


图 2 TBP 体积分数对萃取 Gd³⁺ 的影响

Fig 2 The effect of TBP concentration on the extraction of Gd³⁺
R (o/a)= 1 : 15, t= 25°C;

有机相(organic phase):
DRDECM P-TBP-煤油(kerosene),
初始水相(aqueous phase): 同图 1(as same as Fig 1);
Q(DRDECM P)/%: 1——25, 2——20, 3——15

注(notes): “×”表示此时出现第二机相, 所测浓度为负载量, 下同(“×”represents the concentration of Gd measured in organic phase after the second organic phase disappeared by adding fresh DRDECM P-TBP-kerosene to the organic phase separated from aqueous phase droplet by droplet, the same below).

2.2.1 DRDECM P 和 TBP 浓度的影响 25%DRDECM P-35%TBP-煤油萃取 3.0 mol/L HNO_3 不出现第二有机相, 但水相加入 0.30 mol/L Gd^{3+} 后, 则形成了第二有机相。

$\varphi(\text{DRDECM P})$ 对萃取 Gd^{3+} 的影响示于图 1。从图 1 可看出, $\varphi(\text{DRDECM P}) \leq 5\%$ 时, 有利于避免第二有机相的形成; $\varphi(\text{DRDECM P})$ 升高, 出现第二有机相的可能性增大。随着 $\varphi(\text{DRDECM P})$ 升高, 有机相 Gd 的浓度或负载量也增大。

$\varphi(\text{TBP})$ 对萃取 Gd^{3+} 的影响示于图 2。从图 2 可以看出, $\varphi(\text{TBP})$ 低, 容易出现第二有机相; $\varphi(\text{TBP})$ 升高, 出现第二有机相的可能性减小。因而, 增加 $\varphi(\text{TBP})$, 有利于消除萃取 HNO_3 -RE 形成的第二有机相。 $\varphi(\text{TBP})$ 体积分数增加, 有机相中 Gd 的负载量或浓度也增加, 但在不出现第二有机相的情况下, 有机相 Gd 的浓度增幅比出现第二有机相时增幅小。25℃, $\varphi(\text{TBP})$ 增加到 50%, $\varphi(\text{DRDECM P})$ 高至 25%, 有机相 $c(\text{Gd}) = 0.21 \text{ mol/L}$, 也不出现第二有机相。

2.2.2 水相起始 HNO_3 浓度对萃取 Gd 的影响 水相硝酸浓度对 Gd^{3+} 和 HNO_3 萃取的影响示于图 3。从图 3 可看出, 水相中 HNO_3 从 2.0 mol/L 起始升至 6.0 mol/L 时, 萃入有机相的 HNO_3 浓度增大, 萃取 Gd^{3+} 的负载量降低。原因可能是萃取 HNO_3 量的增加, 对 Gd^{3+} 有排斥作用。

2.2.3 温度的影响 温度对 Gd^{3+} 和 HNO_3 萃取的影响示于图 4。从图 4 可以看出, 温度升高, Gd^{3+} 和 HNO_3 的负载量也升高, 有利于避免萃取 Gd^{3+} 和 HNO_3 后第二有机相的形成。这是萃合物在有机相中的溶解度增大的缘故。

与以前对 DHDECM P-TBP-煤油萃取 HNO_3 和 Gd 的研究结果相比较可知, DRDECM P-TBP-煤油与 DHDECM P-TBP-煤油的第二有机相形成以及萃取 HNO_3 -RE 的负载量非常接近, 这说明 DRDECM P 与 DHDECM P 在这方面的性能相当接近。

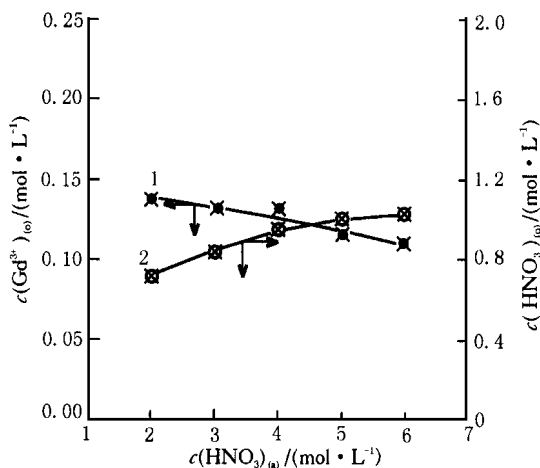


图3 水相酸度对 Gd^{3+} 和 HNO_3 萃取的影响

Fig 3 The effect of HNO_3 concentration

on the extraction of Gd^{3+} and HNO_3

有机相 (organic phase): 25%DRDECM P-40%TBP-煤油 (kerosene),

初始水相 (aqueous phase): HNO_3 -0.30 mol/L Gd^{3+} ;

$R(\text{o/a}) = 1:15$, $t = 25^\circ\text{C}$

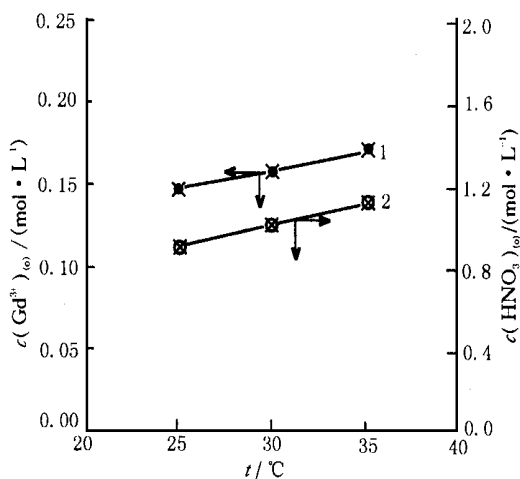


图4 温度对 Gd^{3+} 和 HNO_3 萃取的影响

Fig 4 The effect of temperature

on the extraction of Gd^{3+} and HNO_3

有机相 (organic phase): 25%DRDECM P-45%TBP-煤油 (kerosene),

水相 (aqueous phase): HNO_3 -0.30 mol/L Gd^{3+} ;

$R(\text{o/a}) = 1:15$

3 结 论

DRDECM P-煤油萃取 HNO_3 时极易出现第二有机相, 加入适量的 TBP 后, 能很好地消除第二有机相, 并对 Gd^{3+} 和 HNO_3 有高的负载量。DRDECM P 和 TBP 浓度以及温度升高都使 DRDECM P-TBP-煤油体系萃取 Gd^{3+} 的负载量升高; 水相起始 HNO_3 浓度升高, 使得萃入有机相的 HNO_3 浓度增大, 降低 Gd^{3+} 的负载量。处理 HLLW 的合适萃取剂浓度为 25% DRDECM P-45% TBP-煤油。

参 考 文 献

- 1 Croff A G. Radioactive Waste Management. In: Wymer R G, Ph D, Vondra B L, eds. Light Water Reactor Nuclear Fuel Cycle. Boca Raton, Florida: CRC Press, Inc. 1981: 191~242
- 2 赵沪根, 傅丽春, 隗秀芳, 等. DHDECM P 从强放废液中分离和回收铀系-镧系元素的研究. 原子能科学技术, 1990, 24(4): 60~74
- 3 赵沪根, 叶玉星, 杨学先. 双配位基有机磷萃取剂 DHDECM P 萃取 Am (III) 的研究. 原子能科学技术, 1983, (3): 332
- 4 杨学先, 叶玉星. N,N-二乙胺甲酰甲撑膦酸二己酯萃取硝酸和稀土元素的研究. 原子能科学技术, 1983, (5): 559
- 5 叶玉星, 隗秀芳. N,N-二乙胺甲酰甲撑膦酸二己酯萃取钆的研究. 原子能科学技术, 1987, (5): 551
- 6 Vandegrift G F, Leonard R A, Steindler M J, et al. Transuranic Decontamination of Nitric Acid Solutions by the TRU EX Solution Process-Preliminary Development Studies: ANL-84-45, Argonne National Laboratory, 1984
- 7 黄子林, 赵沪根, 胡景忻. DHDECM P-TBP-煤油萃取 HNO_3 -RE 过程中防止形成第二有机相的研究. 原子能科学技术, 1998, 32(4): 338

STUDY ON EXTRACTION PROPERTIES OF DRDECM P-TBP-KEROSENE I. AVOIDANCE OF THE SECOND ORGANIC PHASE FORMATION IN EXTRACTION OF HNO_3 -Gd

Huang Zilin Hu Jingxin

(China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(26), Beijing 102413)

ABSTRACT

The formation and avoidance of a second organic phase during the extraction of HNO_3 and Gd with DRDECM P-TBP-kerosene have been studied. The influence of concentrations of DRDECM P, TBP in organic phase and nitric acid in aqueous phase and temperature on a second organic phase formation and loading capacity of Gd have also been studied. The recommended organic phase component for extraction flow sheet is 25% DRDECM P-45% TBP-kerosene.

Key words DRDECM P Second organic phase Loading capacity Gd^{3+}