

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

焦荣洲 王守忠 樊诗国 刘秉仁 朱永耀

(清华大学核能技术研究所, 北京)

郑华铃 周顺利 陈树铭

(北京核工程研究设计院)

本文研究了三烷基 (C_6-C_8) 氧磷 (TRPO) 对锕系、镧系元素及裂变产物的萃取行为; 测得了铀、钍、钷、钷、钷、钷等20余种离子在30%TRPO-煤油-硝酸溶液中的分配比以及部分离子的被萃络合物形式; 测定了稀释剂、萃取剂浓度、温度、盐析剂等因素对TRPO萃取三价锕系和镧系元素的影响, 为用TRPO萃取剂从强放废液中提取有用元素提供了基础数据。

关键词 三烷基氧磷, 锕系和镧系元素的萃取, 溶剂化数和表观平衡常数。

一、引言

由于辐照过的动力堆燃料元件燃耗深、超铀元素含量比较大, 经过处理, 除多于99%的铀、钍得到回收外, 全部钷、钷及少量铀、钍均随裂变产物转到强放废液中。上述锕系元素的半衰期长, 放置数千年仍然对人类有潜在的危害, 因此各国科学家从五十年代起相继开始研究用TBP^[1,2]、DBBP^[3]、HDEHP^[4,5]和DBDECMP^[6,7]等萃取剂从强放废液中提取锕系元素。比较起来, 我国合成的三烷基 (C_6-C_8) 氧磷对锕系元素有较强的萃取能力。文献[8]报道了它的组成、结构及对钍、钍的萃取。本文进一步研究了 TRPO-煤油溶液从硝酸介质中萃取20多种金属离子的行为和影响萃取的因素。

二、实验部分

试剂和仪器 三烷基 (C_6-C_8) 氧磷 (TRPO)-煤油溶液的纯化及配制方法见文献[8]。放射性示踪剂: ^{147}Pm 、 ^{106}Ru 由英国 Radiochemical Center 购得, ^{233}U 、 ^{239}Pu 、 ^{241}Am 、 ^{244}Cm 、 ^{99}Tc 、 ^{90}Sr 、 ^{95}Zr - ^{95}Nb 由原子能研究所购得, 使用前经纯化和鉴定; $^{152-154}\text{Eu}$ 、 ^{144}Ce 、 ^{147}Nd 、 ^{238}Np 由本所反应堆中子辐照获得, 纯度经Ge(Li)-4096道幅度分析器鉴定; ^{137}Cs 从中放废水中分离得到; 钷的处理步骤为: 将 $^{106}\text{RuCl}_3$ 和载体 RuCl_3 与浓 HClO_4 一起放

1984年3月28日收到。

在蒸馏瓶中,在浓硫酸浴上加热(210°C),蒸出RuO₄,用NaOH吸收,在吸收液中加入乙醇,加热使之生成RuO₂沉淀,然后用浓硝酸溶解回流(160—180°C)1—2小时,所得即为钌的原始溶液。其他试剂均为分析纯。铈、钚溶液的纯化及价态调节见文献[8]。

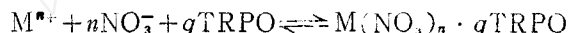
仪器: FJ-2101双道液体闪烁计数器;金硅面垒探测器-4096道幅度分析器;Ge(Li)探测器-4096道幅度分析器;FT603井型NaI(Tl)_p闪烁探头-FH408自动定标器;pHS-3型酸度计;YKH-Ⅰ型液体快速混合器;CL-12型离心机;CS-501型超级恒温器;脉冲搅拌器。

实验方法 萃取实验在带塞的磨口试管中进行。将等体积的水相和有机相放入试管中,在一定温度下预平衡15分钟,再脉冲搅拌或振荡5分钟,迅速离心分相,取两相样品,测定酸度和金属离子的分配。

三、结果和讨论

1. 锕系、钍系元素和裂变产物的TRPO萃取反应和表现平衡常数

TRPO从硝酸介质中萃取金属离子Mⁿ⁺的反应以下式表示:



n 为金属离子的价态, q 为被萃络合物的溶剂化数。表现平衡常数表示为:

$$K = \frac{[M(NO_3)_n \cdot qTRPO]}{[M^{n+}]_a [NO_3^-]^n [TRPO]^q} = \frac{D_M}{[NO_3^-]^n [TRPO]^q}$$

D_M 为分配比, $[TRPO]$ 为自由的TRPO的摩尔浓度。测定被萃络合物的溶剂化数时,为了尽可能接近理想状态,采用了较低浓度(10^{-4} — $10^{-1}M$)的TRPO-煤油溶液和稀硝酸。在水相酸度一定时, $[NO_3^-]^n$ 为常数。

$$\therefore K' = K \cdot [NO_3^-]^n = \frac{D_M}{[TRPO]^q}$$

取对数得到:

$$\log D_M = \log K' + q \log [TRPO]$$

用最小二乘法求出 q 和 $\log K'$,再计算出 K (见表1)。

表1 TRPO萃取硝酸及金属离子的溶剂化数和表现平衡常数

(温度 25±1°C)

离子	酸度, M	溶剂化数 q	K	络合物组成
HNO ₃	0.50	1.28	9.02	HNO ₃ ·TRPO
Pm ³⁺	0.28	2.96	9.33×10^4	Pm(NO ₃) ₃ ·3TRPO
Eu ³⁺	0.20	2.72	1.45×10^5	Eu(NO ₃) ₃ ·3TRPO
Am ³⁺	0.30	2.84	1.38×10^5	Am(NO ₃) ₃ ·3TRPO
Cm ³⁺	0.30	2.83	6.6×10^4	Cm(NO ₃) ₃ ·3TRPO
UO ₂ ²⁺	0.16	1.93	2.14×10^5	UO ₂ (NO ₃) ₂ ·2TRPO
Np ⁴⁺	0.90	1.75	1.92×10^5	Np(NO ₃) ₄ ·2TRPO
NpO ₂ ²⁺	0.40	0.9	13.7	NpO ₂ NO ₃ ·TRPO
NpO ₂ ²⁺	0.70	1.65	5.25×10^4	NpO ₂ (NO ₃) ₂ ·2TRPO
Pu ⁴⁺	0.21	1.61	1.09×10^7	Pu(NO ₃) ₄ ·2TRPO
PuO ₂ ²⁺	0.50	1.7	5.1×10^5	PuO ₂ (NO ₃) ₂ ·2TRPO

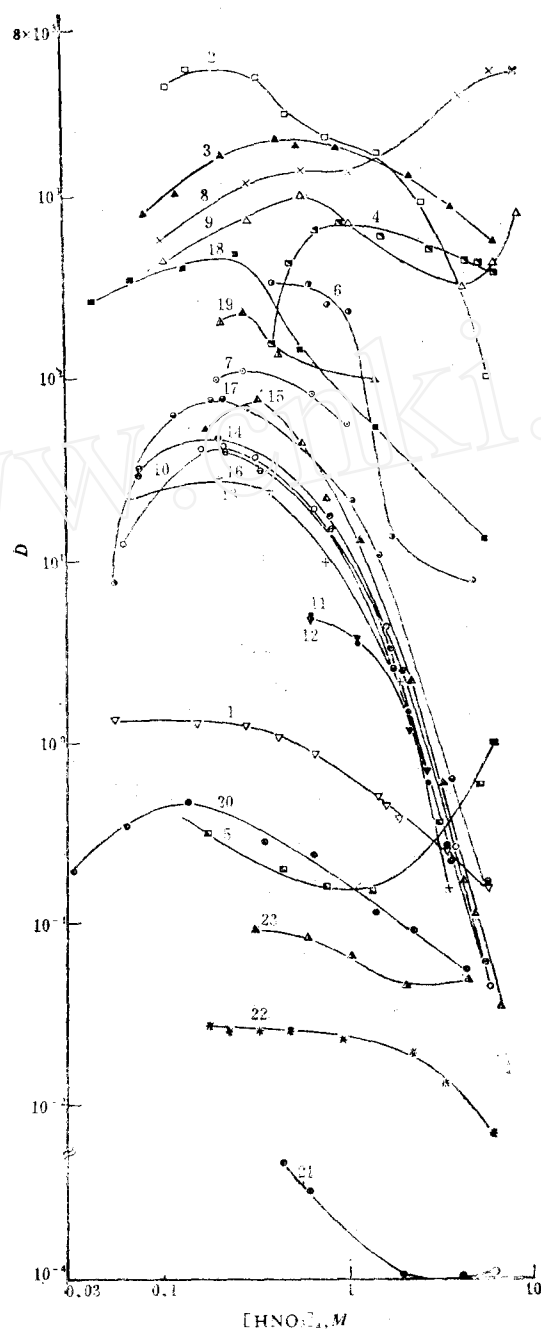


图1 强放废液中有关组分在30%TRPO-煤油和硝酸溶液中的分配比
 温度25℃。1. HNO_3 ; 2. Th^{4+} ; 3. UO_2^{2+} ; 4. Np^{4+} ; 5. NpO^{2+} ;
 6. NpO_2^{2+} ; 7. Pu^{3+} ; 8. Pu^{4+} ; 9. PuO_2^{2+} ; 10. Am^{3+} ; 11. $^*\text{Am}^{3+}$;
 12. $^*\text{Cm}^{3+}$; 13. Ce^{3+} ; 14. Nd^{3+} ; 15. Pm^{3+} ; 16. Sm^{3+} ; 17.
 Eu^{3+} ; 18. Tc^{7+} ; 19. Zr^{4+} ; 20. Ru^{4+} ; 21. Cs^+ ; 22. Sr^{2+} ; 23. Fe^{3+} 。
 *为模拟废液: $\text{RE} 0.05\text{M}$, $\text{Zr} 0.02\text{M}$, $\text{Fe} 0.035\text{M}$ 。

络合物的组成形式与用其他中性有机磷萃取剂时相同。

铜系、镭系元素以及裂变产物在30%TRPO-煤油-硝酸溶液中的分配比见图1。可以看出,在0.1—1M的酸度范围内,铀(VI)、钍(IV)、镭(VI)、钍(IV)、钍(VI)的分配比很大,经一次萃取提取率可大于99%;钍(III)、镭(III)和镭系元素的分配比是20—70,一次萃取提取率大于95%;而钍、镭、铯的分配比很低,尤其铯的分配比仅为 10^{-4} 。因此,通过TRPO萃取,铜系、镭系元素与铯、铯等裂片能很好地分离。

另外把TRPO萃取镭的数据与国外公布的其他萃取剂的相应数据相比较,在硝酸浓度小于2M时,TRPO对镭有较强的萃取能力,见表2。

表2 某些萃取剂从硝酸溶液中萃取镭能力的比较

100%TBP ^[2]	HNO ₃ , M	0.27	0.50	0.95	1.43	1.82
	D _{A/m}	0.04	0.07	0.13	0.16	0.19
0.5MHDEHP-异辛烷 ^[4]	HNO ₃ , M	0.01	0.1	1.0	3.0	
	D _{A/m}	1.7×10^{-4}	43	3.7×10^{-2}	5.6×10^{-3}	
100%DBDECMP ^[6]	HNO ₃ , M	0.70	1.47	1.98		
	D _{A/m}	0.069	0.125	0.18		
30%TRPO-煤油	HNO ₃ , M	0.16	0.21	0.30	0.64	1.56
	D _{A/m}	38.8	41.1	35.2	18.1	4.1

注: [2]、[4]、[6] 为文献号, 参见本文“参考文献”部分。

2. 影响TRPO萃取的各种因素

(1) 稀释剂 考察了240#煤油、正十二烷、环己烷、邻二甲苯、四氯化碳、氯仿等, 测定了它们对TRPO萃取三价铜系和镭系元素的影响。〔铕(III)和镭(III)的离子半径相近, 在化合物中配位数相同, 故以铕(III)代表三价镭和镭系元素进行实验〕。未经稀释的TRPO因有氢键形成聚合体, 加入稀释剂会降低TRPO的聚合度, 提高萃取官能团P=O的有效浓度。由铕(III)在30%TRPO-稀释剂-硝酸溶液中的分配比数据(见图2)可以看出, 稀释剂对铕的分配比有影响, D_{E_u} 的变化顺序为: 煤油、环己烷、正十二烷>四氯化碳>邻二甲苯>三氯甲烷。稀释剂的介电常数愈大, 则 D_{E_u} 愈小。另外, TRPO也萃取硝酸, 用煤油、正十二烷做稀释剂, 当硝酸浓度达到8M时, 生成的硝酸-TRPO络合物超过了它在稀释剂中的溶解度, 析出第二有机相。用环己烷等做稀释剂则不出现第二有机相, 这是由于硝酸-TRPO络合物在脂肪烃中的溶解度小于在环烃和卤代烃中的溶解度之故。含盐强放废液酸度一般在1—2M, 不会达到8M。考虑到煤油价格便宜, 要提取的金属离子的分配比高, 又有长期工业运行经验, 做稀释剂比较合适。

(2) 萃取剂浓度 一般说来, 萃取剂浓度加大, 能提高分配比, 然而浓度加大, 聚合分子增多, 粘度变大(见表3)。

实验测得的 D_{E_u} 随TRPO浓度变化的二元回归经验方程式见表4。

随着浓度加大, TRPO会形成二聚物、三聚物等, 单分子的比例减少, 因此 D_{E_u} 与 C_{TRPO} 的方幂关系逐渐变小。综合萃取容量、粘度、密度等诸因素, 选择30%TRPO-煤油溶液比较合适。

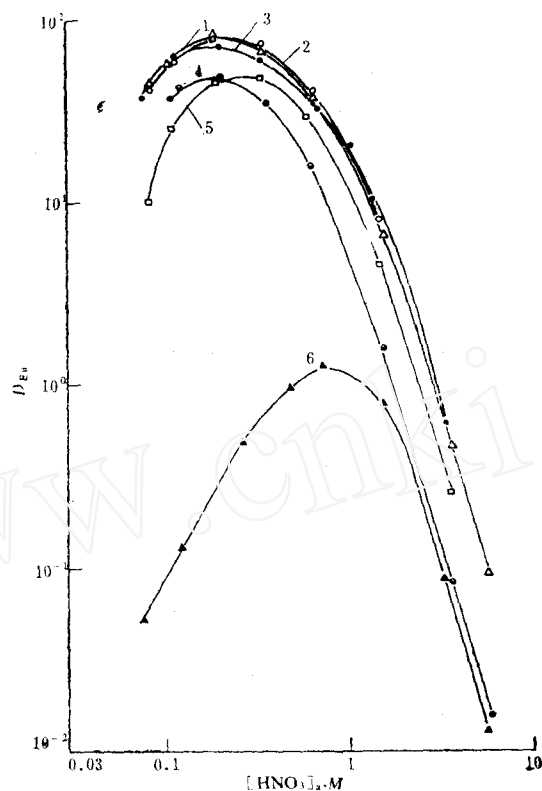


图2 稀释剂对铕分配比的影响

萃取剂浓度30% (体积比); 温度 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 。

1. 环己烷; 2. 正十二烷; 3. 煤油; 4. 邻二甲苯; 5. 四氯化碳; 6. 三氯甲烷。

表3 不同浓度的TRPO-煤油溶液的粘度和密度
(温度 $25 \pm 1^\circ\text{C}$)

TRPO, % (体积)	0	5	10	30	50	100
粘度, 泊	1.31×10^{-3}	1.43×10^{-3}	1.63×10^{-3}	2.68×10^{-3}	4.83×10^{-3}	44.6×10^{-3}
密度, 公斤/米 ³	746.2	751.6	760.5	786.1	809.8	879.6

表4 D_{Eu} 随TRPO浓度的变化

TRPO浓度范围, %	回 归 方 程 式	平均相对误差 $\frac{D_{\text{实验}} - D_{\text{计算}}}{D_{\text{实验}}}, \%$
5—10	$D_{Eu} = 46559 \cdot C_{\text{TRPO}}^{2.03} \cdot C_{\text{HNO}_3}^{1.68}$	7.2
10—30	$D_{Eu} = 11092 \cdot C_{\text{TRPO}}^{1.53} \cdot C_{\text{HNO}_3}^{1.52}$	7.8
30—55	$D_{Eu} = 3483 \cdot C_{\text{TRPO}}^{1.41} \cdot C_{\text{HNO}_3}^{1.12}$	7.0

稀释剂为煤油, 水相为0.02—0.15 M 硝酸, C_{TRPO} 为TRPO的初始浓度, C_{HNO_3} 为平衡水相硝酸浓度。

(3) 温度 表 5 给出了温度对 30% TRPO-煤油溶液萃取铈 (Ⅱ) 的影响。

表 5 D_{Eu} 随温度的变化

温度, °C	15	25	30	45
$10^3/T$	3.47	3.36	3.30	3.14
D_{Eu}	95	71	65	44
K_{Eu}	26.8×10^3	20.1×10^3	18.3×10^3	12.4×10^3
$\ln K_{Eu}$	10.2	9.91	9.82	9.43

有机相: 30% (体积) TRPO-煤油(0.762M); 水相: 0.2MHNO₃。

经一元回归得到如下公式:

$$\ln K_{Eu} = 2.332 \times 10^3/T + 2.167$$

在温度 25°C 下, D_{Eu} 的实验值为 71, 用上式计算的值为 74, 相对误差为 4%。从表 5 可看出随温度升高, D_{Eu} 稍有下降, 萃取是放热反应。从 15°C 升高到 30°C, 相比为 1:1 时, 铈 (Ⅱ) 的一次萃取率仍大于 98%, 所以操作温度选在 15—30°C 是合适的。

(4) 盐析剂 在强放废液中有一定浓度的硝酸钠, D_{Eu} 和 $[NO_3^-]$ 有如下关系:

$$D_{Eu} = K [NO_3^-]^3 [TRPO]^3 \frac{\gamma_{\pm}^4 + \gamma_{\pm}^3}{\gamma_T}$$

在由稀硝酸萃取微量铈 (Ⅱ) 的情况下, 水相离子强度的变化不影响有机相的活度, 当 TRPO

浓度一定时则有: $D_{Eu} \propto [NO_3^-]^3 \cdot \gamma_{\pm}^4$ 。溶液中的硝酸钠要进行水合作用, 使自由水浓度降低, 被萃 Eu^{3+} 离子的有效浓度提高, 而且 NO_3^- 的存在有利于形成 $(EuNO_3)_3 \cdot 3TRPO$ 溶剂化物, 所以存在硝酸钠有利于萃取。溶液中 NO_3^- 总浓度的变化对 D_{Eu} 的影响见图 3。

溶液中:

$$[NO_3^-]_{\Sigma} = 3[Eu^{3+}] + [NO_3^-]_{HNO_3} + [NO_3^-]_{NaNO_3}$$

在稀硝酸中, Eu^{3+} 离子为微量时, 加入常量硝酸钠会使 $[NO_3^-]$ 提高很多, D_{Eu} 迅速增加。在相同 $[NO_3^-]$ 下, 硝酸浓度升高, 硝酸本身萃取增加, D_{Eu} 下降。硝酸浓度大于 0.5M 时, 提高 $[NO_3^-]$, D_{Eu} 变化不大。平衡水相中含有 0.48M 硝酸钠、0.2M 硝酸时 D_{Eu} 可大于 120。

(5) 水相常量金属离子的影响 随着镧系元素、铁、钴浓度的增加, D_{Eu} 下降, 这是镧系元素等与放射性示踪剂 Eu (Ⅱ) 竞争萃取的结果。用 30% TRPO-煤油溶液萃取含 0.106M 镧系元素、0.04M 钴、0.07M 铁、0.48M 硝酸钠、0.56M 硝酸的模拟废液时, 铈 (Ⅱ) 的分配比为 16, 一

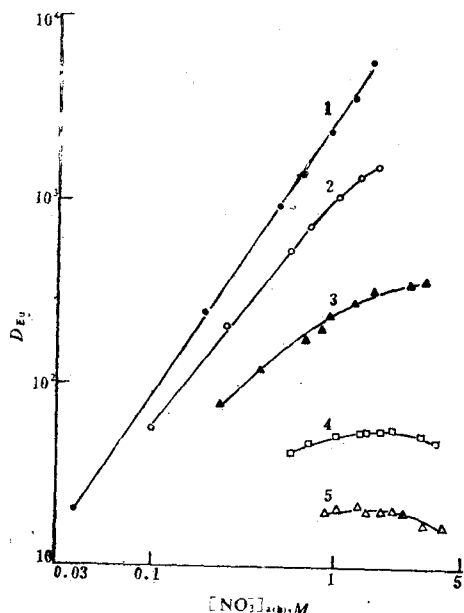


图 3 NO_3^- 总浓度对铈分配比的影响
萃取剂 30% TRPO-煤油溶液; 温度 $25 \pm 1^\circ C$ 。
1. 0.03MHNO₃; 2. 0.1MHNO₃;
3. 0.2MHNO₃; 4. 0.6MHNO₃;
5. 0.9MHNO₃。

次萃取率可达94%。若镧系元素的浓度提高1倍到0.21M时,与它平衡的30%TRPO-煤油溶液会出现第二有机相。当模拟废液中镧系元素浓度降为0.05M、钆为0.02M、铁为0.035M并用一份30%TRPO-煤油溶液连续同3份模拟废液进行萃取时,有机相也未出现两相,这时Eu(Ⅲ)收率可达95%。结果表明这种浓度的模拟废液是可以用TRPO-煤油溶液进行萃取分离的。

四、结 论

1. 国产三烷基(C_6-C_8)氧磷(TRPO)是一种优良萃取剂,在硝酸浓度为0.2—2M时,30%TRPO-煤油溶液对锕系和镧系元素有很强的萃取能力,而对钍、铀、钼等裂变产物则萃取很少。在水溶液中有常量元素存在时,三价钆、铜和镧系元素仍有较强的萃取能力,因此TRPO有希望用于从强放废液中提取锕系和镧系元素。

2. TRPO萃取金属离子的反应机理和被萃络合物的组成与用TBP、TOPO等中性有机磷萃取剂时类似。

3. TRPO萃取金属离子的反应是放热反应,金属离子在两相中的分配比随温度升高略有下降,对提取率影响不大。进行萃取的温度选择在15—30℃对提取有用元素是合适的。

参 考 文 献

- [1] Lewis, W. H., Americium and Neptunium Recovery Process, in Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses of Atom. Energy, 2nd, Geneva (1958), Paper 537, Vol. 17, p. 236, 1958.
- [2] Землянухин, В. И. и др., *Радиохимия*, 3 (3), 411 (1961).
- [3] Schulz, W. W., ARH-SA-203 (1974).
- [4] Гусев, Е. С. и др., *Радиохимия*, 6 (6), 655 (1964).
- [5] Koch, G., KFK-1544 (1972).
- [6] Siddall, III, T. H., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 25, 883 (1963).
- [7] Schulz, W. W., ARH-SA-263 (1977).
- [8] 梁俊福等, *核化学与放射化学*, 4 (3), 129 (1982).

TRIALKYL (C_6-C_8) PHOSPHINE OXIDE FOR THE EXTRACTION OF ACTINIDES AND LANTHANIDES FROM HIGH ACTIVE WASTE

JIAO RONGZHOU WANG SHOUZHONG FAN SHIGUO

LIU BINGREN ZHU YONGJUN

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

ZHENG HUALING ZHOU SHUNLI CHEN SHUMING

(Beijing Institute of Nuclear Engineering)

(下转第77页, Continued on p.77)

UV PHOTODISSOCIATION OF UF_6 EXCITED IN THE B- $\tilde{\text{X}}$ BAND

CAI ZHONGHOU HOU HUIQI QIN QIZONG

(Department of Nuclear Science, Fudan University, Shanghai)

ABSTRACT

The UV photodissociation of UF_6 excited in the B- $\tilde{\text{X}}$ band is investigated with the 253.7 nm radiation from a filter Hg lamp. In the presence of H_2 , the dissociation yields are measured as a function of the incident light intensity, the partial pressure of hydrogen and various gas additives (Ar , N_2 and SF_6). The apparent quantum yield of 1.8 ± 0.1 is observed for UF_6 - H_2 system and of near unity for UF_6 -CO system. The UV photodissociation mechanism of UF_6 excited in the B- $\tilde{\text{X}}$ band is discussed.

Key words Uranium, Uranium hexafluoride, UV photochemistry, Quantum yield.

(上接第71页, Continued from p.71)

ABSTRACT

The extraction behavior of trialkylphosphine oxide (TRPO) for HAW constituents and factors (nitric acid and TRPO concentration, temperature, salting agent, diluent etc.) influencing extraction are studied. Distribution ratios of HAW constituents between 30% (vol.) TRPO-kerosene and aqueous nitric acid are determined. The solvation number and apparent equilibrium constants of certain ions in TRPO extraction are given. Results show that TRPO is a good extractant for the extraction of actinides and lanthanides from acidic HAW.

Key words Trialkylphosphine oxide, Extraction of actinides and lanthanides, Solvation number and apparent equilibrium constant.