

单长链烷基酸性磷酸酯对锆的萃取和保留

陈佩贤 王效英

(中国原子能科学研究院, 北京)

本文研究了在30% TBP-单长链烷基酸性磷酸酯 (MLCAP) -煤油-HNO₃和MLCAP-煤油-HNO₃两个体系中, 萃取剂浓度、水相中H⁺、总NO₃⁻、稳定锆和铀的浓度及温度等因素对Zr的萃取行为和酸、碱洗涤后Zr的保留行为的影响。还对萃取反应机制进行了初步探讨。结果表明, 在实验条件下, MLCAP与Zr生成组成为2:1的萃合物; 当MLCAP存在于30% TBP-煤油中时, 会使Zr的萃取明显增加并易产生界面物; 在用Na₂CO₃洗涤有机相时, 不能将Zr有效洗脱并易产生乳化现象, 使溶剂质量变坏和造成分相困难。乳化生成的程度与体系中稳定锆的浓度和MLCAP的存在量有关。

关键词 锆, 单长链烷基酸性磷酸酯, TBP, 萃取, 辐解。

一、前言

长链酸性磷酸酯作为辐解产物之一, 它在TBP-煤油-HNO₃辐照体系中的存在已被确认^[1-6]。文献[4, 8]指出, 单长链烷基酸性磷酸酯 (MLCAP) 比HDBP, H₂MBP和双烷基长链酸性磷酸酯对金属的萃取能力和酸、碱洗涤后的保留能力更大, 更易产生乳化现象。文献[5, 6]指出, 长链有机酸的存在是造成用Na₂CO₃清洗溶剂时产生乳化的一个重要原因, 它给相分离造成很大困难。文献[7]指出, 在该体系中长链酸性磷酸酯的辐解生成量随辐照的累计剂量增加而线性地增加。因此在处理高燃耗元件中, 当溶剂受到相当高的剂量时, MLCAP的存在及由它所产生的危害性应给以足够的重视。

有关MLCAP对Zr的萃取和保留行为在国内外文献中未有详细的报道。本文研究了在30% TBP-MLCAP-煤油-HNO₃和MLCAP-煤油-HNO₃两个体系中, 水相离子强度为3时, 萃取剂浓度、水相中H⁺、总NO₃⁻、稳定锆、铀浓度和温度等因素对Zr的萃取行为和经酸、碱洗涤后Zr的保留百分率的影响。还对萃取反应机制进行了初步的探讨。

二、实验部分

1. 试剂与仪器

单长链烷基酸性磷酸酯 (含量85.68%), 上海有机所合成; TBP, 北京化工厂产品,

1988年12月12日收到, 1989年2月27日收到修改稿。

三级;煤油,锦西240[#]。TBP和煤油在使用前先分别用5%Na₂CO₃和0.5mol/l HNO₃洗2次后,再用去离子水洗至中性。自制小型恒温振荡器;GP-1型单道γ谱仪。

2. 实验方法

(1)⁹⁵Zr指示剂的制备 用硅胶吸附法从裂变产物中分离得到⁹⁵Zr-⁹⁵Nb(介质为浓HNO₃)。每次实验前取适量调至2mol/l HNO₃,加H₂O₂使含量约为3%,用0.005mol/l PMBP-苯萃取,用含3%H₂O₂的2mol/l HNO₃洗2次后再用10mol/l HNO₃反萃,最后用苯洗反萃液3—4次,即可得到无机物和含⁹⁵Nb<0.1%的纯⁹⁵Zr指示剂。

(2)硝酸锆溶液 称取ZrO(NO₃)₂·2H₂O溶于5mol/l HNO₃中,用EDTA标定锆的浓度。

(3)⁹⁵Zr萃取分配系数(*D_{Zr}*)及洗涤后保留百分率的测定 萃取前将萃取剂与水相相应浓度的HNO₃溶液预平衡。萃取和洗涤实验均在相比为1:1,25±1℃(温度影响实验除外)下振荡10min。离心分相后分别取等体积有机相和水相测γ放射性,计算*D_{Zr}*和洗涤后⁹⁵Zr在有机相中的保留百分率。洗涤实验用的料液是萃取⁹⁵Zr后的有机相。洗涤液为0.01mol/l HNO₃和5%Na₂CO₃。

三、实验结果与讨论

1. 萃取平衡时间的测定

水相为3mol/l HNO₃,用1.2×10⁻⁴mol/l MLCAP-煤油萃取⁹⁵Zr时的萃取百分率列入表1。由表1可见,振荡1min可萃取出99%的⁹⁵Zr,10min即达平衡。

表1 萃取时间对⁹⁵Zr萃取的影响

振荡时间, min	1	3	5	10	15	20
萃取百分率, %	99.0	99.2	99.2	99.4	99.4	99.4

2. 单长链烷基酸性磷酸酯浓度对Zr萃取的影响

在实验中,控制水相离子强度为3,NO₃⁻浓度为3mol/l,测定了H⁺浓度为1.0—3.0mol/l,MLCAP浓度为10⁻⁶—10⁻²mol/l时对⁹⁵Zr的分配系数(*D_{Zr}*)。将lg*D_{Zr}*对lg[MLCAP]作图得图1。由图1可见,不同H⁺浓度下所得的曲线形状相似。在MLCAP浓度≤10⁻⁴mol/l时为直线段,经计算其斜率分别为1.8,1.8和1.9(相关系数分别为0.979,0.987和0.998),斜率均接近2。因此可认为在本实验条件下MLCAP与Zr生成组成为2:1的萃合物。由图1还可看出,在MLCAP浓度>10⁻⁴mol/l时,随着萃取剂浓

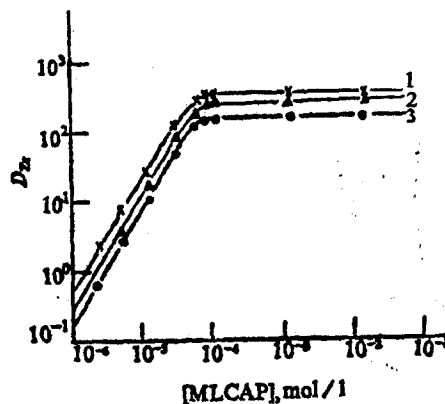


图1 [MLCAP]与*D_{Zr}*的关系

水相[H⁺]: 1—1mol/l; 2—2mol/l;
3—3mol/l。

度的增加, D_{Zr} 几乎不再增加, 这可能是由于萃取剂的聚合作用所致^[9]。

在 Purex 流程中, MLCAP 是 30% TBP-煤油- HNO_3 体系中的辐解产物之一, 因此我们研究了该体系中 MLCAP 存在量对 D_{Zr} 的影响。图 2, 3 分别给出水相离子强度为 3, NO_3^- 浓度为 3 mol/l, H^+ 浓度为 0.5—3 mol/l 时, 30% TBP-MLCAP-煤油和 MLCAP-煤油及 30% TBP-煤油等对 Zr 的萃取 D_{Zr} 值。由图可见: (1) 当 H^+ 浓度一定时, D_{Zr} 随 MLCAP 浓度的增加而增加。(2) MLCAP 对 Zr 的萃取能力远远大于 TBP, 即使是 MLCAP 的浓度仅为 10^{-5} mol/l 时, 其 D_{Zr} 值仍比 $D_{Zr(TBP)}$ 高约 100 倍 (图 3)。(3) 在含有 MLCAP 的 30% TBP 中, Zr 的萃取分配系数 $D_{Zr(T+M)}$ 小于 MLCAP 和 TBP 单独对 Zr 萃取的 D_{Zr} 值之和 (即 $D_{Zr(T+M)} < D_{Zr(T)} + D_{Zr(M)}$), 说明在本实验条件下对 Zr 产生了反协萃现象。这与 TBP-HDBP-煤油对 Zr 的萃取情况相似^[11,12]。这可归因于 MLCAP 和 TBP 的结合与 MLCAP 和 Zr 的结合之间的竞争。(4) 尽管 MLCAP 存在于 30% TBP 中时有反协萃产生, 但 $D_{Zr(T+M)}$ 仍明显大于 $D_{Zr(TBP)}$ (图 2), 这说明 MLCAP 作为一个辐解产物存在于 Purex 流程萃取体系中时, 确易使 Zr 进入有机相, 而使 Zr 的去污因数下降。

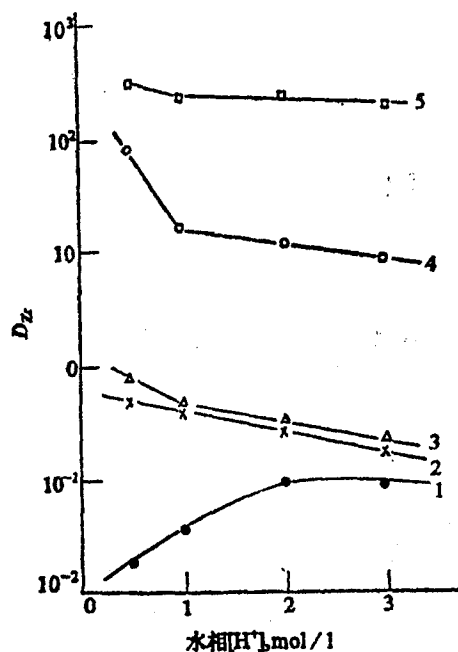


图2 30% TBP-MLCAP-煤油对 Zr 的萃取

- 1——萃取剂为 30% TBP-煤油;
- 2——萃取剂为 30% TBP- 1.2×10^{-5} mol/l MLCAP-煤油;
- 3——萃取剂为 30% TBP- 1.2×10^{-4} mol/l MLCAP-煤油;
- 4——萃取剂为 30% TBP- 1.2×10^{-3} mol/l MLCAP-煤油;
- 5——萃取剂为 30% TBP- 1.2×10^{-2} mol/l MLCAP-煤油。

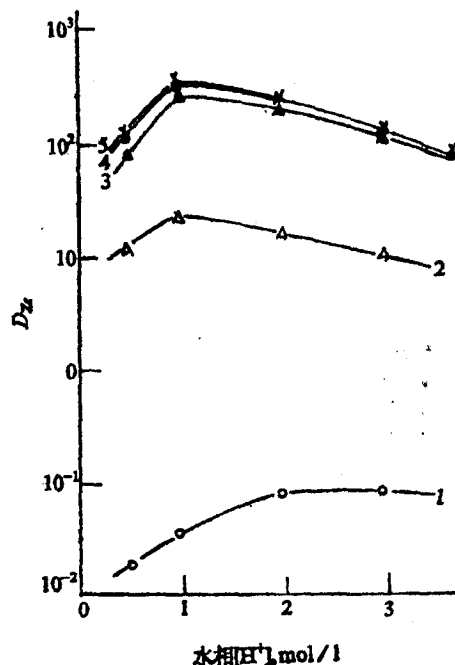


图3 MLCAP-煤油对 Zr 的萃取

- 1——萃取剂为 30% TBP-煤油;
- 2——萃取剂为 1.2×10^{-5} mol/l MLCAP-煤油;
- 3——萃取剂为 1.2×10^{-4} mol/l MLCAP-煤油;
- 4——萃取剂为 1.2×10^{-3} mol/l MLCAP-煤油;
- 5——萃取剂为 1.2×10^{-2} mol/l MLCAP-煤油。

3. 水相 H^+ 浓度对 Zr 萃取的影响

从图 2 可以看到, 用 30% TBP-MLCAP 煤油萃取 Zr 时, 水相 H^+ 浓度增加, D_{Zr} 降低。图 4 给出在水相离子强度为 3, H^+ 浓度为 1—3 mol/l 时, 7×10^{-6} mol/l MLCAP-煤油对 Zr 的萃取

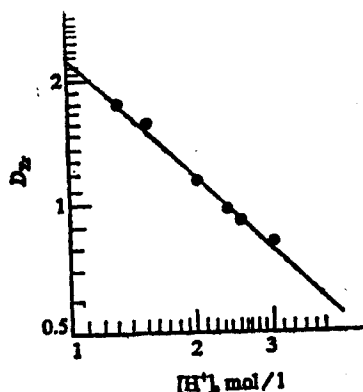


图4 水相 $[H^+]$ 对 D_{Zr} 的影响
萃取剂为 $7 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ MLCAP-煤油。
加, 当 NO_3^- 浓度增至大于 4 mol/L 时, D_{Zr} 迅速增加。

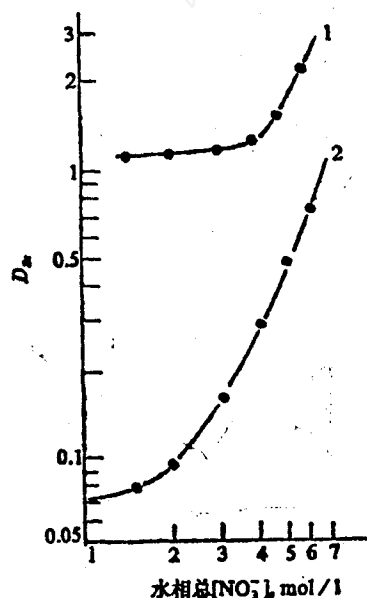


图5 水相 NO_3^- 总浓度对 D_{Zr} 的影响
1——萃取剂为 $7 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ MLCAP-煤油;
2——萃取剂为30%TBP- $1.4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ MLCAP-煤油。

煤油对Zr的萃取情况相似。因铀也被萃取, 从而降低了萃取剂的有效浓度。所以在有MLCAP存在的30%TBP-煤油溶剂萃取中, 提高有机相中铀的饱和度同样可以改善对Zr的去污。

6. 温度对Zr萃取和保留的影响

表2给出水相离子强度为3, H^+ 浓度为2和 3 mol/L 时, 不同温度下30%TBP- $1.2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ MLCAP-煤油对 ^{95}Zr 萃取和酸、碱洗涤后保留的影响。结果表明在 $10-40^\circ\text{C}$ 范围内, 温度对 D_{Zr} 和洗涤效果影响不大。

结果。图中 $\lg D_{Zr}$ 与 $\lg [H^+]$ 的关系为一直线, 经计算得斜率为 -1.05 (相关系数为 0.990), 说明在萃取反应过程中, 放出一个 H^+ 。

4. 水相 NO_3^- 总浓度对Zr萃取的影响

Purex流程中常加入硝酸盐作盐析剂, 水相中 NO_3^- 总浓度就会增加。图5给出两个萃取体系中, 水相 H^+ 浓度为 1 mol/L 时, NO_3^- 总浓度 (以 $NaNO_3$ 形式加入) 变化对 D_{Zr} 的影响。由图可见, D_{Zr} 随 NO_3^- 总浓度增加而增加。

5. 水相中铀浓度对Zr萃取的影响

水相中铀浓度对Zr萃取的结果示于图6。由图可见随着水相中的铀浓度的增加, D_{Zr} 从缓慢下降到急剧下降。这与30%TBP-

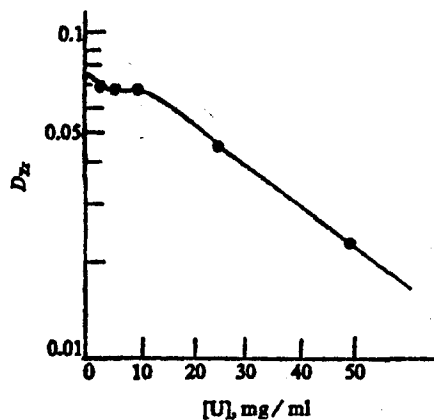


图6 水相中铀浓度对 D_{Zr} 的影响
萃取体系为30%TBP- $1.2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ MLCAP-煤油- 1 mol/L HNO_3 。

表2 温度对⁹⁵Zr萃取和保留的影响

水相中 $[H^+]$, mol/l	D_{Zr}			0.01mol/lHNO ₃ 洗涤后 ⁹⁵ Zr 的保留百分率, %			0.01mol/lHNO ₃ 和5%Na ₂ CO ₃ 各 洗一次后 ⁹⁵ Zr的保留百分率, %		
	10℃	25℃	40℃	10℃	25℃	40℃	10℃	25℃	40℃
2.0	0.26	0.36	0.36	7.2	8.6	6.3	0.5	0.7	0.7
3.0	0.21	0.24	0.30	8.9	7.9	6.2	0.4	0.7	0.6

7. 水相中锆浓度的影响

上述各组实验中Zr均为示踪量。不同Zr浓度对 D_{Zr} 的影响示于图7。由图可见在萃取剂中MLCAP的含量为 10^{-5} — 10^{-3} mol/l范围内, 在锆浓度为 1.0×10^{-4} mol/l处 D_{Zr} 均有一峰值出现。实验中发现Zr浓度 $>10^{-4}$ mol/l的样品, 在萃取后相际有薄层乳白色界面物生成。说明此时萃取反常, 导致 D_{Zr} 降低。在HDBP萃取Zr时, 也有此现象发生^[12]。在Purex流程的料液中, 锆浓度约为 2.5×10^{-4} — 10^{-3} mol/l, 因此溶剂经过循环使用, 当积累了相当量的HDBP, H₂MBP和长链酸性磷酸酯等辐解产物后, 萃取过程中界面物的产生是必然的。

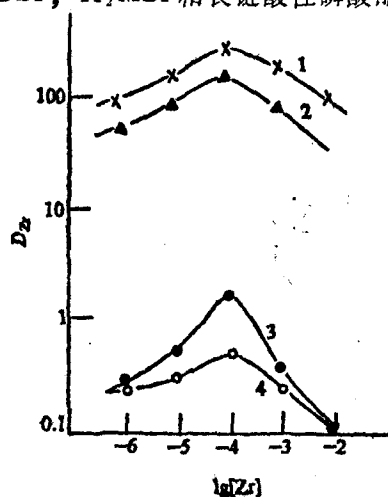


图7 水相[Zr]对Zr萃取的影响

- 1—30%TBP- 1.1×10^{-2} mol/l MLCAP-煤油;
2—30%TBP- 5.3×10^{-3} mol/l MLCAP-煤油;
3—30%TBP- 1.2×10^{-4} mol/l MLCAP-煤油;
4—30%TBP- 1.2×10^{-5} mol/l MLCAP-煤油。

8. 酸碱洗涤后锆的保留和乳化情况

洗涤后Zr在有机相中的保留情况列入表3。低酸洗涤效果较差。在用5%Na₂CO₃洗涤时, Zr浓度越高的样品, 越难被洗下来且乳化现象越严重。对Zr浓度相同的样品, MLCAP浓度越高, 乳化也越严重。实验中观察到在30%TBP-煤油中含MLCAP为 2×10^{-4} mol/l的样品, 即使Zr浓度为示踪量, 在用5%Na₂CO₃洗涤时乳化现象就已经非常严重, 虽静置3昼夜, 有机相仍混浊并有一厚层界面物。对MLCAP和Zr浓度高的样品, 情况就更严重。本实验说明了长链有机酸的存在确实是造成用Na₂CO₃清洗溶剂时产生乳化的一个重要原因。

表3 低酸和碱洗后Zr在有机相中的保留

萃 取 剂	1.2×10^{-4} mol/l MLCAP-煤油					30%TBP- 1.2×10^{-4} mol/l MLCAP-煤油				
	1×10^{-3}	1×10^{-4}	1×10^{-5}	1×10^{-6}	示踪量	1×10^{-3}	1×10^{-4}	1×10^{-5}	1×10^{-6}	示踪量
0.01mol/lHNO ₃ 洗后Zr的保留, %	95.1	91.5	100	100	99	53.1	92.7	64.7	16.4	11.6
0.01mol/lHNO ₃ 和5%Na ₂ CO ₃ 各洗一次后Zr的保留, %	58.0	31.1	0.9	0.1	0.1	8.4	12.0	4.5	0.5	0.3

四、小 结

1. MLCAP对Zr有很强的络合能力, 即使其浓度为 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 时, D_z 仍比30% TBP-煤油高100倍以上, 从而导致Purex流程中Zr的去污因数下降。

2. 在MLCAP-煤油- HNO_3 体系中, MLCAP萃取Zr, 形成2:1的萃合物。

3. 在本实验的两个萃取体系中, D_z 均随MLCAP浓度的增加而增加。随水相 H^+ 浓度增加而降低(无TBP体系 $[\text{H}^+] \geq 1$ 时), 随水相中 NO_3^- 总浓度增加而增加。水相中铀浓度的提高可使 D_z 下降。在10—40℃范围内, 温度对Zr的萃取和保留影响不大。

4. 30% TBP-煤油体系中存在MLCAP, 萃取Zr时易产生界面物, 用5% Na_2CO_3 洗涤溶剂时极易产生乳化现象。Zr的保留和乳化产生程度与体系中的MLCAP和Zr的浓度有关。两者的浓度增大均使Zr的保留和乳化严重, 造成溶剂质量变坏和分相困难。

参 考 文 献

- [1] Becker, R. et al., KFK-1373 (1973) .
- [2] Maya, L. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 40, 1147 (1978) .
- [3] Rochon, A.M., *Radiochem. Radioanal. Lett.*, 44, 277 (1980) .
- [4] 尹淑瑶等, 核化学与放射化学, 5 (4), 287 (1983) .
- [5] Tallent, D.K. et al., ORNL/TM-8814 (1984) .
- [6] Mailen, J.C. et al., CONF-840802-10 (1984) .
- [7] 耿永勤等, 原子能科学技术, 6, 738 (1984) .
- [8] 陈佩贤等, 原子能科学技术, 24(2), 48 (1990) .
- [9] Фимин, В.В. 著, 柳毓真译, 萃取过程的化学, 上海科学技术出版社, 1963年, 第63页。
- [10] Baes, C.F., *J. Nucl. Sci. Eng.*, 16, 405 (1963) .
- [11] 袁良本等译, 国际溶剂萃取会议论文选集, 北京, 原子能出版社, 1976年, 第170页。
- [12] 平佩贞等, 原子能科学技术, 6 (2), 207 (1984) .

EXTRACTION AND RETENTION BEHAVIOUR OF ZIRCONIUM BY MONOALKYL LONG CHAIN ACIDIC PHOSPHATE

CHEN PEIXIAN WANG XIAOYING

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

ABSTRACT

The extraction behaviour of Zr in 30% TBP-monoalkyl long chain acidic phosphate (MLCAP) -kerosene- HNO_3 and MLCAP-kerosene- HNO_3 system is

(下转第11页, Continued on p.11)

PRESENT STATUS AND FUTURE PROSPECT OF ISOTOPE SEPARATION(II)

XIAO XIAOAN WANG DEXI

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

ABSTRACT

In this part of the paper, methods for the separation of D, T, ^6Li , ^7Li and other stable isotopes such as ^{13}C , ^{15}N , ^{17}O , ^{18}O etc. used in medicine, agriculture, industry and research are described, the status for their production in the world is summarized, and recent methods and future prospect for their separation are discussed.

Key words Isotope separation, Stable isotopes, Light isotopes.

XX

(上接第17页, Continued from p.17)

studied. The retentive percentage of Zr in organic phase scrubbed by 0.01 mol/l HNO_3 and 5% Na_2CO_3 solution is determined. The mechanism of extraction of Zr by MLCAP is also studied preliminarily. The results indicate that the Zr:MLCAP is equal to 1:2 in the extracted complex. While MLCAP is present in 30% TBP-kerosene- HNO_3 system, the distribution coefficient of Zr increases significantly and the tendency toward forming interfacial crude increases. The formed complexes are scrubbed difficultly by 0.01 mol/l HNO_3 and 5% Na_2CO_3 solution and emulsification easily induced. The emulsion extent depends on the concentrations of Zr and MLCAP. The presence of MLCAP with concentration as low as 2×10^{-4} mol/l can lead to serious phase separation problem when the solvent is contacted with 5% Na_2CO_3 solution even though the concentration of Zr is of trace amount.

Key words Zirconium, Monoalkyl long chain acidic phosphate, TBP, Extraction, Degradation.