

冠醚萃取模拟高放废液中 Sr^{2+} 、 Cs^+ 的研究

杨 群 韩延德 刘大鸣

(中国原子能科学研究院放射化学研究所, 北京 102413)

用同位素示踪法研究了冠醚对模拟高放废液中 Sr^{2+} 、 Cs^+ 的提取。0.01mol/l 二环己基-18-冠-6 在 $\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$ 和 CHCl_3 中对 Sr^{2+} 的一次萃取率在90%以上。二苯并-21-冠-7-磷酸-硝基苯体系对 Cs^+ 的萃取效果较好。

关键词 铯 锶 冠醚 模拟高放废液 萃取

^{90}Sr 和 ^{137}Cs 是高放废液中两大主要发热源, 它们的存在使高放废液的处理与处置过程复杂化。目前生产出的玻璃固化体发热量很高, 在固化前去除高放废液中的 ^{90}Sr 和 ^{137}Cs , 对于简化高放废液固化工艺和降低固化体处置费用具有明显的经济与技术意义。此外, 随着高放废液中其它长寿命核素提取技术的解决, 大量高放废液可以转化成接近于普通废液。利用溶剂萃取从强酸性高放废液中直接提取 Sr^{2+} 、 Cs^+ 是一项很有意义的工作。文献[1—5]对冠醚萃取 Sr^{2+} 、 Cs^+ 进行了研究。本文在研究了冠醚对硝酸介质中 Sr^{2+} 萃取的基础上^[6], 进一步研究其对模拟高放废液中 Sr^{2+} 、 Cs^+ 的提取。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

冠醚: 苯并-18-冠-6、二苯并-24-冠-8系四川沱江化工厂产品, 二苯并-21-冠-7, 二苯并-30-冠-10系美国 Parish 化学公司产品, 二环己基-18-冠-6(异构体混合物)、二环己基-24-冠-8系核工业铀矿冶设计研究院提供, 苯并-27-冠-9系自行合成; 模拟高放废液依据国内高放废液成份配制, 其组成列入表1; ^{90}Sr 、 ^{137}Cs 购自放射性计量测试部; 各种稀释剂均为分析纯。

NaI(Tl) γ 闪烁谱仪, 美国 Canberra 公司生产。

1.2 实验方法

取一定量模拟高放废液与等体积冠醚溶液于5ml 离心管中萃取平衡, 离心分相, 取有机相与水相各0.5ml 于塑料测量盘中, 用红外灯烘烤制源。用 NaI(Tl) γ 闪烁谱仪测定两相中 ^{90}Sr 、 ^{137}Cs 的相对含量, 确定萃取分配比, 其中 ^{90}Sr 是利用 ^{90}Sr - ^{90}Y 平衡后产生的韧致辐射进行测定

* 国家自然科学基金资助项目

收稿日期: 1994-10-10 收到修改稿日期: 1995-09-25

的。每组实验重复两次。

表1 模拟高放废液主要成份

化学成份	$\rho/\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$		化学成份	$\rho/\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$	
	I	II		I	II
HNO ₃	59.4	59.4	KNO ₃	0.003	1.37
NaNO ₃	289	13.8	Sr(NO ₃) ₂	0.003	0.212
Ca(NO ₃) ₂	6.46	6.49	MgSO ₄	1.43	4.01
Fe(NO ₃) ₃	1.80	5.17	ZnCl ₂	0.448	0.265
Al(NO ₃) ₃	1.88	31.6	MnCl ₂	0.214	0.235
Cu(NO ₃) ₂	2.13	0.462	Ni(NO ₃) ₂	0.236	39.3
CrCl ₃	0.156	2.26	CsNO ₃	0.004	0.010

2 结果与讨论

2.1 二环己基-18-冠-6萃取 Sr²⁺

在硝酸介质中,二环己基-18-冠-6萃取 Sr²⁺ 的效果最好^[6]。为此,利用0.01mol/l 二环己基-18-冠-6在不同稀释剂中与含⁹⁰Sr 示踪剂的模拟废液 I 等体积萃取平衡,测定两相中⁹⁰Sr 的相对含量,计算其萃取分配比 $D_{\text{Sr}^{2+}}$ 并列入表2。由表2可知,二环己基-18-冠-6的 CHCl₂CHCl₃和 CHCl₂溶液对模拟废液中 Sr²⁺ 的萃取分配比较大,一次萃取率在90%以上。

表2 稀释剂对二环己基-18-冠-6萃取 Sr²⁺ 的影响

稀释剂	CHCl ₂ CHCl ₂	CHCl ₃	1,2-二溴丁烷	CH ₂ ClCH ₂ Cl	CH ₂ Cl ₂	2-辛醇
$D_{\text{Sr}^{2+}}$	10.8 (1±2.6%)	15.8 (1±2.7%)	1.10 (1±2.5%)	0.30 (1±2.3%)	2.20 (1±3.2%)	0.10 (1±3.2%)

注:1)有机相冠醚浓度为0.01mol/l,水相为模拟废液 I ;2)温度为(25.0±1.0)℃,萃取时间10min;
3)表中数据为两次实验的平均值及其标准偏差。

2.2 冠醚萃取 Cs⁺ 的研究

2.2.1 各种冠醚萃取 Cs⁺ 的分配比 表3给出了各种冠醚在 CHCl₂CHCl₂和硝基苯中对模拟高放废液 I 中 Cs⁺ 的萃取结果。结果表明,二苯并-21-冠-7-硝基苯体系对 Cs⁺ 的萃取效果最佳。

表3 0.01mol/l 冠醚萃取模拟高放废液 I 中 Cs⁺ 的分配比

冠 醚	稀 释 剂	
	CHCl ₂ CHCl ₂	硝基苯
苯并-18-冠-6(B18C6)	0.01(1±2.8%)	—
二环己基-18-冠-6(DCH18C6)	0.01(1±2.8%)	—
二苯并-21-冠-7(DB21C7)	0.08(1±1.0%)	0.60(1±2.3%)
二环己基-24-冠-8(DCH24C8)	0	0.02(1±1.8%)
二苯并-24-冠-8(DB24C8)	0.02(1±2.1%)	0.02(1±2.5%)
苯并-27-冠-9(B27C9)	0.03(1±2.2%)	0.09(1±3.0%)
二苯并-30-冠-10(DB30C10)	0.02(1±2.5%)	0.10(1±2.4%)

注:温度为(20.0±1.0)℃,萃取时间10min。

2.2.2 冠醚浓度对萃取分配比的影响 当提高有机相冠醚浓度至0.05mol/l时,二苯并-21-冠-7-硝基苯萃取模拟废液 I 中 Cs^{+} 的分配比为2.0,说明增大冠醚浓度有利于 Cs^{+} 的萃取。

2.2.3 萃取时间的影响 用0.01mol/l 二苯并-21-冠-7-硝基苯萃取模拟高放废液 I,测定在不同萃取时间里的分配比 $D_{\text{Cs}^{+}}$ 。实验结果表明,萃取时间在0.5—30min 内, $D_{\text{Cs}^{+}}$ 大致相等。说明冠醚-硝基苯体系萃取 Cs^{+} 的动力学性质良好。

2.2.4 冠醚-磷钼酸-硝基苯萃取 Cs^{+} 0.01mol/l 二苯并-21-冠-7-硝基苯萃取 Cs^{+} 的分配比不大,这可能是由于 NO_3^- 的亲水性造成的。为了提高分配比,在有机相中引入大的阴离子磷钼酸根进行萃取实验,冠醚浓度为0.01mol/l,磷钼酸浓度为 3.3×10^{-3} mol/l,结果列入表4。由表4可知,冠醚-磷钼酸加合体系对 Cs^{+} 的萃取较单独用冠醚时好。

表4 冠醚-磷钼酸-硝基苯萃取 Cs^{+} 的分配比

冠醚	DB24C8	B27C9	DB30C10	DB21C7
$D_{\text{Cs}^{+}}$	0.03 ($1 \pm 3.1\%$)	0.15 ($1 \pm 2.9\%$)	0.26 ($1 \pm 2.3\%$)	1.5 ($1 \pm 2.1\%$)

注:1)水相等体积模拟高放废液 I;2)冠醚与磷钼酸摩尔比为3:1。

2.2.5 水相 HNO_3 浓度对萃取 Cs^{+} 的影响 取0.8ml 模拟高放废液 I 与0.2ml 不同浓度 HNO_3 溶液,利用0.01mol/l DB21C7-磷钼酸-硝基苯对其等体积萃取,结果列入表5。由表5可知, HNO_3 浓度增大,萃取分配比下降。

表5 HNO_3 浓度与 Cs^{+} 分配比的关系

$c_{\text{HNO}_3}/\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	1.0	1.5	2.2	2.8
$D_{\text{Cs}^{+}}$	2.1 ($1 \pm 2.1\%$)	1.8 ($1 \pm 2.3\%$)	1.2 ($1 \pm 2.1\%$)	0.7 ($1 \pm 2.1\%$)

2.2.6 NaNO_3 浓度对萃取 Cs^{+} 的影响 有机相选用0.01mol/l DB21C7-磷钼酸-硝基苯。将其与不同组成的水相等体积萃取平衡,萃取分配比列入表6。由表6可知, NaNO_3 浓度越高, $D_{\text{Cs}^{+}}$ 越低,表明 Na^{+} 对 Cs^{+} 的萃取起竞争作用。

表6 NaNO_3 浓度对 Cs^{+} 的萃取分配比的影响

水 相 组 成			$D_{\text{Cs}^{+}}$
$10^6 w_{\text{Cs}^{+}}$	$c_{\text{HNO}_3}/\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$c_{\text{NaNO}_3}/\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	
0	1.0	0	600($1 \pm 1.9\%$)
4.3	1.0	0	133($1 \pm 2.4\%$)
4.3	1.0	0.6	17.6($1 \pm 2.5\%$)
4.3	1.0	1.0	9.7($1 \pm 2.1\%$)
4.3	1.0	2.0	4.8($1 \pm 3.0\%$)
4.3	1.0	3.0	3.7($1 \pm 2.2\%$)
模拟废液 I			1.5($1 \pm 2.1\%$)
模拟废液 II			10.0($1 \pm 2.4\%$)

注:选用示踪量 ^{137}Cs 作指示剂。

2.2.7 反萃 0.01mol/l DB21C7磷钼酸-硝基苯萃取模拟高放废液 I 后所得有机相用去离子水、 KNO_3 、 NH_4NO_3 等体积反萃,结果列入表7。由表7可知,2mol/l KNO_3 , 3mol/l NH_4NO_3 对

Cs⁺ 有较好的反萃性能,水不适合作反萃剂。

3 结 论

模拟废液中 Sr²⁺、Cs⁺ 的萃取研究表明,在强酸性介质中,利用冠醚萃取 Sr²⁺、Cs⁺ 是可行的。二环己基-18-冠-6对模拟高放废液中 Sr²⁺ 有良好的萃取效果。二苯并-21-冠-7-磷钼酸-硝基苯对 Cs⁺ 的萃取值得进一步研究。

表7 Cs⁺ 的反萃

反萃剂	反萃效率/%
去离子水	~0
2mol/l KNO ₃	94.0
3mol/l NH ₄ NO ₃	92.9
6mol/l NH ₄ NO ₃	93.6
8mol/l NH ₄ NO ₃	93.1

参 考 文 献

- 1 Blasius E, Klein W, Schön U. Separation of Strontium From Nuclear Waste Solutions by Solvent Extraction With Crown Ethers. J Radioanal Nucl Chem, Article, 1985, 89: 389.
- 2 Horwitz EP, Dietz ML, Fisher DE. SPEX, a New Process for the Extraction and Recovery of Strontium From Acidic Nuclear Waste Streams. Solvent Extr Ion Exch, 1991, 9: 1—25.
- 3 Schulz WW. Solvent Extraction Recovery of by Product ¹³⁷Cs and ⁹⁰Sr From HNO₃ Solutions——A Technology Review and Assessment. Sep Sci Technol, 1987, 22: 191—214.
- 4 Schuler RG, Bowers CB, Davis MW, et al. The Extraction of Cesium and Strontium From Acidic High Activity Nuclear Waste Using a Purex Process Compatible Organic Extractant. Solvent Extr Ion Exch 1985, 3: 567.
- 5 Blasius E, Niles KH. Process for the Extraction of Cesium Ions From Aqueous Solutions. America, US. 4, 647440. 1987-03-03.
- 6 杨 群, 韩延德. 硝酸介质中冠醚萃取 Sr²⁺ 的研究. 第四届全国核化学与放射化学讨论会文集. 西安. 1993. E8.

EXTRACTION OF Sr²⁺ AND Cs⁺ IN SIMULATED HLLW WITH CROWN ETHERS

Yang Qun Han Yande Liu Daming

(China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(88), Beijing 102413)

ABSTRACT

The extraction of Sr²⁺ and Cs⁺ in simulated high level radioactive liquid waste with crown ethers is studied by the radioisotopic trace. The first extraction rate of Sr²⁺ with 0.01mol/l dicyclohexyl-18-crown-6 in 1,1,2,2-tetrachloroethane and trichloromethane is more than 90%. The results show that Cs⁺ can be extracted effectively by dibenzo-21-crown-7-H₃PMo₁₂O₄₀(3/1) in nitrobenzene.

Key words Strontium Cesium Crown ether HLLW Extraction

CONTENT

- Migration Studies of Fission Product Nuclides in Rocks V. Diffusion and Permeability of Nuclide ^{125}I in Marble Wen Ruiyuan, Gao Hongcheng, Wang Xiangyun (1)
- Migration studies of Thorium, Uranium and Plutonium in Salt Environment Ye Yuxing, G. Marx, Ch. Keiling (6)
- Study on the Behaviour of Tritium in Purex Process Luo Longjun, Hu Huaizhong, Sun Zhonghan, Chen Yongqing, Xu Feng, Li Xiaoqing, Zhang Zepu, Gao Yuan, Liu Tianshu (13)
- Study on the Application of Crown Ether for Neutron Activation Analysis of Rubidium and Rhenium in Rock Samples Wang Xiaolin, Fu Yibei, Liu Yinong, Xiong Zonghua, Hao Fanhua (21)
- Study on a Direct Method For $^{99}\text{Tc}^m$ Labeling of Monoclonal Antibody I. Direct Labeling of Fab (3H11) Fragments With $^{99}\text{Tc}^m$ Sang Lixin, Wu Yonghui, Liu Bin, Liu Yuanfang, Zhang Meiyang, Lin Baohe (27)
- Synthesis and Characterization of Complexes of Monoacetylferrocene-4-Phenyl Thiosemicarbazone With UO_2^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} or Zn^{2+} Ions Fan Yaoting, Ran Chunling, Lu Bingling (33)
- Study on Separating and Purifying $^{153,159}\text{Gd}$ by Pressurized Displacement Chromatography Chen Liquan, Xin Wenda, Dong Changfa, Yue Sujun, Zhang Jin, Wang Qingmin (38)
- Study on Separation of Technetium With Anion-Exchange Resin Wu Jizong (45)

Research Notes

- Studies on the Sorption of Rare Earth Tb^{3+} in Calcareous Soil Using Radiotracer ^{160}Tb Chang Zheng, Du Jinzhou, Yue Sunjun, Wei Hua, Tao Zuyi, Fan Zhongxiu (52)
- Sorption Behaviour of Radioactive Technetium in Soils Xia Deyang, Shinichi Takebe, Muneaki Senoo (56)
- Extraction of Sr^{2+} and Cs^{+} in Simulated HLLW With Crown Ethers Yang Qun, Han Yande, Liu Daming (61)

Editors Liu Qiong Yu Yaoxian Mei Mingxi Xie Weihong

参考文献著录格式简介

1 专著

序号 著者(姓前名后,下同). 书名. 编(译)者. 版本. 出版地:出版社,出版年. 页次.

2 期刊

序号 著者. 论文题名. 刊名, 出版年, 卷号(期号):页次.

3 会议文献(集)

序号 著者. 论文题名. 见:(或 In:)文集编者姓名 ed(或 eds). 文集名称(包括上下册或卷号). 会议名称. 会址. 开会年份. 文集出版地:出版者(出版社或学会等), 出版年. 页次.

4 学位论文

序号 著者. 题名[学位论文]. 单位所在地:单位全称, 论文年份.

5 报告

序号 著者. 题名:报告编号. 机构地名:机构名称, 年. 页次.

6 专利说明

序号 专利申请者(不一定是发明者). 专利题名. 专利国别, 专利号. 公布日期(月、日用二位数字与年相连,例1990-01-15).

7 标准或条例

序号 标准编号(或发布条例的机构名称). 题名. 年. 页.

注:(1)3名以下(含3名)著者姓名全部著录,超过的用等或 et al. 代替;(2)作者不明的,著者项处可用“佚名”(英文 Anon)代替;(3)出版者不明的,要在该项处注明“出版者不详”(英文[s. n.]);(4)出版地不明的,要在该项处注明“出版地不详”(英文[s. l.]);(5)相邻两条文献著录项目相同时,应一一重复著录,不能用同上或 ibid;(6)未公开发表的请勿引用,如无法避开,已被出版者接受但尚未刊出的,应在写“年、卷、期、页”处写上“在排印中”或“in press”,资料来源可查,但未公开发表的,可写上“未发表资料”或“unpublished”。

核化学与放射化学

(季刊 1979年创刊)

第18卷 第1期(总第66期) 1996年2月

JOURNAL OF NUCLEAR AND RADIOCHEMISTRY

(Quarterly Started in 1979)

Volume 18 Number 1 February 1996

主办单位:核化学与放射化学学会

编辑:《核化学与放射化学》编辑委员会
(北京市275信箱65分箱 邮政编码 102413)

主编:汪德熙

出版:原子能出版社

(北京市2108信箱 邮政编码 100037)

印刷:原子能出版社印刷厂

发行处:北京市报刊发行局

国内订购处:全国各地邮局

邮发代号 82-162

国外发行与订购:中国国际图书贸易总公司

(北京市399信箱 邮政编码 100044)

发行代号 Q200

Sponsored by Society of Nuclear and Radiochemistry

Edited by Editorial Committee of Journal of Nuclear and
Radiochemistry (P. O. Box 275-65, Beijing 102413, China)

Editor-in-Chief Wang Dexi

Published by Atomic Energy Press (P. O. Box 2108, Beijing
100037, China)

Distributed by Beijing Bureau for Distribution of Newspaper
and Journals

Subscription Handled by Local Post Offices of China

Distributed Abroad by China International Book Trading
Corporation (P. O. Box 399, Beijing 100044, China, Issue Number
Q200)

国际标准刊号:ISSN 0253-9950 国内统一刊号:CN11-2045/TL

定价:全年16.00元, 每期4.00元, 1996年2月20日出版(公开发行)

参考文献著录格式简介

1 专著

序号 著者(姓前名后,下同). 书名. 编(译)者. 版本. 出版地:出版社,出版年. 页次.

2 期刊

序号 著者. 论文题名. 刊名, 出版年, 卷号(期号): 页次.

3 会议文献(集)

序号 著者. 论文题名. 见:(或 In:)文集编者姓名 ed(或 eds). 文集名称(包括上下册或卷号). 会议名称. 会址. 开会年份. 文集出版地:出版者(出版社或学会等), 出版年. 页次.

4 学位论文

序号 著者. 题名[学位论文]. 单位所在地:单位全称, 论文年份.

5 报告

序号 著者. 题名:报告编号. 机构地名:机构名称, 年. 页次.

6 专利说明

序号 专利申请者(不一定是发明者). 专利题名. 专利国别, 专利号. 公布日期(月、日用二位数字与年相连, 例1990-01-15).

7 标准或条例

序号 标准编号(或发布条例的机构名称). 题名, 年. 页.

注:(1)3名以下(含3名)著者姓名全部著录, 超过的用等或 et al. 代替;(2)作者不明的, 著者项处可用“佚名”(英文 Anon)代替;(3)出版者不明的, 要在该项处注明“出版者不详”(英文[s. n.]);(4)出版地不明的, 要在该项处注明“出版地不详”(英文[s. l.]);(5)相邻两条文献著录项目相同时, 应一一重复著录, 不能用同上或 ibid;(6)未公开发表的请勿引用, 如无法避开, 已被出版者接受但尚未刊出的, 应在写“年、卷、期、页”处写上“在排印中”或“in press”, 资料来源可查, 但未公开发表的, 可写上“未发表资料”或“unpublished”。

核化学与放射化学

(季刊 1979年创刊)

第18卷 第1期(总第66期) 1996年2月

JOURNAL OF NUCLEAR AND RADIOCHEMISTRY

(Quarterly Started in 1979)

Volume 18 Number 1 February 1996

主办单位:核化学与放射化学学会

编辑:《核化学与放射化学》编辑委员会
(北京市275信箱65分箱 邮政编码 102413)

主编:汪德熙

出版:原子能出版社

(北京市2108信箱 邮政编码 100037)

印刷:原子能出版社印刷厂

发行处:北京市报刊发行局

国内订购处:全国各地邮局

邮发代号 82-162

国外发行与订购:中国国际图书贸易总公司

(北京市399信箱 邮政编码 100044)

发行代号 Q200

Sponsored by Society of Nuclear and Radiochemistry

Edited by Editorial Committee of Journal of Nuclear and
Radiochemistry (P. O. Box 275-65, Beijing 102413, China)

Editor-in-Chief Wang Dexi

Published by Atomic Energy Press (P. O. Box 2108, Beijing
100037, China)

Distributed by Beijing Bureau for Distribution of Newspaper
and Journals

Subscription Handled by Local Post Offices of China

Distributed Abroad by China International Book Trading
Corporation (P. O. Box 399, Beijing 100044, China, Issue Number
Q200)

国际标准刊号:ISSN 0253-9950 国内统一刊号:CN11-2045/TL

定价:全年16.00元, 每期4.00元, 1996年2月20日出版(公开发行)