

TRPO 萃取 Tc(VII) 的工艺研究

冯孝贵 宋崇立 梁俊福 焦荣洲

(清华大学核能技术设计研究院, 北京, 102201)

研究了高放废液中主要金属离子对 TRPO 萃取 Tc(VII) 的影响。建立了硝酸介质中 30% TRPO-煤油萃取 Tc(VII) 的分配比模型。研究了 30% TRPO-煤油负载有机相中 Tc(VII) 的反萃行为, 给出了反萃 Tc(VII) 的条件。与用 5—6 mol/L HNO₃ 反萃 Tc(VII) 相比, 用去离子水、0.1 g/L (NH₄)₂CO₃ 和 1 g/L NO₂CO₃ 可以更有效地反萃 Tc(VII)。

关键词 TRPO 萃取 Tc(VII)

中图分类号 O · 615.3 TQ · 028.3

⁹⁹Tc 是放射性废物的主要核素之一, 在放射性废物长期风险评价和在高放废液处理处置中研究⁹⁹Tc 的行为具有重要意义。TRPO 是一种三烷基(C₆—C₈) 氧化膦的混合物, 在硝酸体系中, 它在萃取超铀元素 U、Np、Pu、Am、Cm 等的同时, 对 Tc(VII) 也有很强的萃取能力, 但负载有机相中 Tc(VII) 的反萃行为不理想。TRPO 流程热实验^[1]表明: Tc(VII) 在各反萃物流中的分布比较分散, 75.5% 的 Tc(VII) 在 5.5 mol/L HNO₃ 反萃液中, 6.3% 的 Tc(VII) 在 50 g/L Na₂CO₃ 反萃液中, 特别是还有 17.6% 的 Tc(VII) 保留在 TRPO 中不能被反萃下来, 给萃取剂的进一步净化复用带来困难。本文旨在研究高放废液中主要金属离子对 TRPO 萃取 Tc(VII) 的影响, 建立硝酸介质中 30% TRPO-煤油萃取 Tc(VII) 的分配比模型; 选择合适的反萃剂, 以便有效反萃负载有机相中的 Tc(VII)。

1 实验部分

1.1 试剂

三烷基氧膦(TRPO)为济南磷肥厂产品, 30% TRPO-煤油溶液按文献[2]方法处理和配制。NH₄⁹⁹TcO₄ 由英国进口。其它试剂均为分析纯。模拟高放废液的组成见文献[3]。

1.2 仪器

Tri-Carb 2000 CA 液体闪烁计数器, 美国 Packard 公司产品; Mettler DL 40GP 自动滴定仪, 瑞士 Mettler 公司产品; PHS-2 型酸度计, 上海第二分析仪器厂。

收稿日期: 1997-02-24 收到修改稿日期: 1998-03-10

冯孝贵: 男, 31 岁, 化学工程专业, 硕士, 助研

1.3 实验方法

萃取实验在 20mL 带塞磨口试管中进行。试管中分别加入 30% TRPO-煤油有机相与相应水相平衡, 相比为 $R_{(o/a)} = 1/1$ 。在恒温水浴中 (± 0.2) 用电磁搅拌, 平衡时间为 15m in, 当水相中含铁时, 平衡时间为 60 m in。离心分相后, 分别测定有机相及水相样品中各组分含量。

反萃实验在 10mL 带塞磨口试管中进行。试管中分别加入 30% TRPO-煤油负载有机相与相应水相平衡, 相比为 $R_{(o/a)} = 1/1$ 。在室温下振荡 15 m in 后, 离心分相, 分别测定有机相及水相样品中各组分含量。

1.4 分析方法

有机相、水相中 ^{99}Tc 含量用液体闪烁计数器测量其 β 放射性计数率, 用样品谱指数 (SIS) 法校正后得到放射性活度。酸的浓度用标准 NaOH 溶液在自动滴定仪上测量, 对于含有干扰杂质 (如 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 等) 的样品, 事先用 80 g/L $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($\text{pH} = 6.4$) 进行掩蔽。水相 pH 值用 PHS-2 型酸度计测量。

2 结果与讨论

2.1 萃取实验

2.1.1 硝酸盐对 TRPO 萃取 Tc(VII) 的分配比的影响 测定了 $0.5, 1, 2 \text{ mol/L}$ HNO_3 介质中, $\text{NaNO}_3, \text{Ni}(\text{NO}_3)_2, \text{Al}(\text{NO}_3)_3, \text{Fe}(\text{NO}_3)_3, \text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ 浓度变化对 TRPO 萃取 Tc(VII) 的分配比的影响, 实验结果示于图 1—5。从图 1—5 可以看出, 随着 $\text{NaNO}_3, \text{Ni}(\text{NO}_3)_2, \text{Al}(\text{NO}_3)_3, \text{Fe}(\text{NO}_3)_3, \text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ 浓度的升高, Tc(VII) 的分配比呈下降趋势。这可能是由于 NO_3^- 的同离子效应使更多的硝酸被 TRPO 萃入有机相, 从而增强了硝酸对 TRPO 萃取 Tc(VII) 的竞争作用, 导致 Tc(VII) 分配比下降。

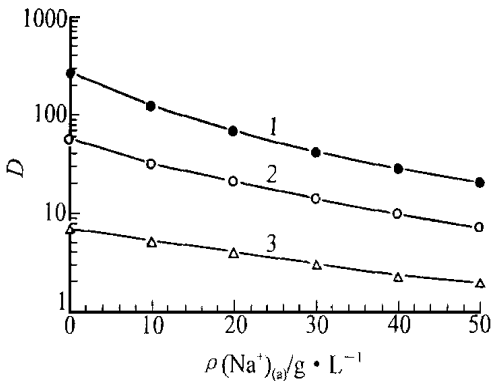


图 1 25 时锝分配比随平衡水相钠含量的变化

Fig 1 Distribution ratios of Tc(VII) as a function of Na^+ concentration at 25

$c(\text{HNO}_3)_{(a)}/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 1—0.5; 2—1; 3—2

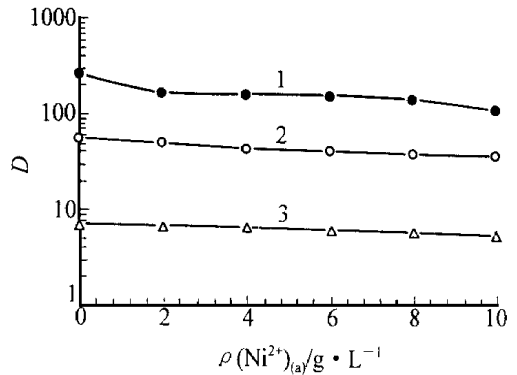


图 2 25 时锝分配比随平衡水相镍含量的变化

Fig 2 Distribution ratios of Tc(VII) as a function of Ni^{2+} concentration at 25

$c(\text{HNO}_3)_{(a)}/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 1—0.5; 2—1; 3—2

2.1.2 TRPO 萃取 Tc(VII) 的分配比经验模型 在实验基础上, 选择了如下所示的经验公式对 TRPO 萃取 Tc(VII) 的分配比 D 的实验数据进行拟合:

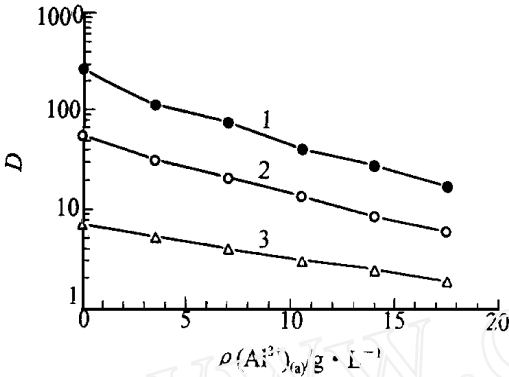


图 3 25 时锝分配比随平衡水相铝含量的变化
Fig 3 Distribution ratios of Tc(VII) as a function of Al^{3+} concentration at 25 $c(HNO_3)_a / mol \cdot L^{-1}$ 1—0.5; 2—1; 3—2

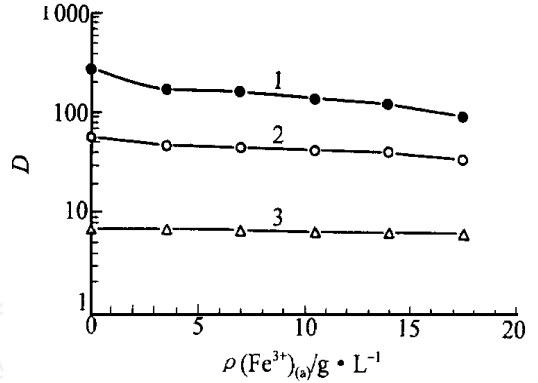


图 4 25 时锝分配比随平衡水相铁含量的变化
Fig 4 Distribution ratios of Tc(VII) as a function of Fe^{3+} concentration at 25 $c(HNO_3)_a / mol \cdot L^{-1}$ 1—0.5; 2—1; 3—2

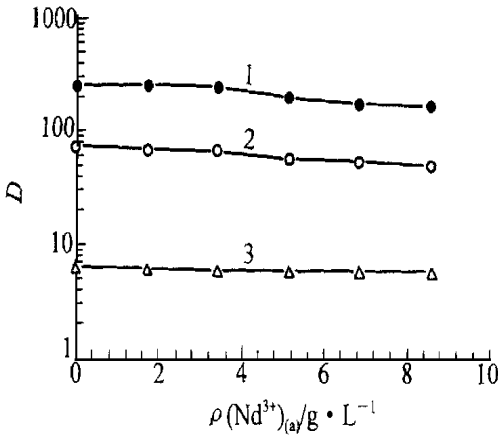


图 5 15 时锝分配比随初始水相钕含量的变化
Fig 5 Distribution ratios of Tc(VII) as a function of Nd^{3+} concentration at 15 $c(HNO_3)_a / mol \cdot L^{-1}$ 1—0.5; 2—1; 3—2

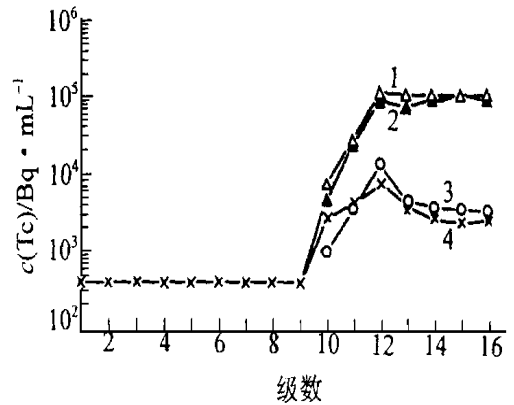


图 6 热实验中锝浓度分布的计算值与实验值对比
Fig 6 Calculated and experimental Tc(VII) concentration profiles of hot test
计算值: 1—Tc(VII) (a); 3—Tc(VII) (a);
实验值: 2—Tc(VII) (a); 4—Tc(VII) (a)

$$\ln D = 6.46 - 3.10c(H^+)_{(a)} + 0.938\rho(Zr^{4+})_{(a)} - 0.113\rho(Al^{3+})_{(a)} - 0.0158\rho(Ni^{2+})_{(a)} - 0.0130\rho(Fe^{3+})_{(a)} - 0.0368\rho(Na^+)_{(a)} - 0.0735\rho(Nd^{3+})_{(a)} + 0.0334\rho(U^{6+})_{(a)} + 0.494c^2(H^+)_{(a)} \quad (1)$$

式中, $\rho(M)$ 为金属离子的质量浓度, g/L ; $c(H^+)$ 为硝酸浓度, mol/L 。在 $c(H^+)_{(a)} = 0.5 - 2.5 mol/L$, $\rho(Zr)_{(a)} = 0.53 g/L$, $\rho(Al^{3+})_{(a)} = 17.5 g/L$, $\rho(Ni^{2+})_{(a)} = 10 g/L$, $\rho(Fe^{3+})_{(a)} = 17.5 g/L$, $\rho(Na^+)_{(a)} = 50 g/L$, $\rho(Nd^{3+})_{(a)} = 6.15 g/L$, $\rho(U^{6+})_{(a)} = 15 mg/L$ 的范围内, 由(1)式计算出的 Tc(VII) 的分配比与实验值符合较好, 相对误差在 20% 以下。

由(1)式可以看出, 除了 $\rho(Zr^{4+})_{(a)}$ 、 $\rho(U^{6+})_{(a)}$ 的系数 > 0 之外, 其余 $\rho(Al^{3+})_{(a)}$ 、 $\rho(Ni^{2+})_{(a)}$ 、 $\rho(Fe^{3+})_{(a)}$ 、 $\rho(Na^+)_{(a)}$ 、 $\rho(Nd^{3+})_{(a)}$ 的系数均 < 0 , 这与实验现象是一致的: 在硝酸介质

中,随着铝、镍、铁、钠、钨离子浓度的增加, Tc(VII)的分配比呈下降趋势。与此相反,随着铀酰离子、钼离子浓度的增加, Tc(VII)的分配比呈上升趋势^[4]。另外,由于硝酸浓度对 TRPO 萃取 Tc(VII)的分配比 D 的影响趋势呈抛物线型^[4],所以用二次多项式关联。

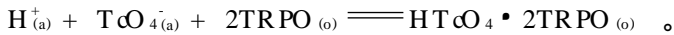
为了验证该经验模型在流程研究中的可行性,用此模型对分离法处理高放废液的热实验结果进行了计算,计算结果与实验结果对比示于图 6。热实验条件:用多级离心萃取器串级逆流萃取;1—12 级为萃取段,萃取剂为 30% TRPO-煤油,其中第 12 级为加料级,料液为真实高放废液, $c(\text{HNO}_3)_{(a)} = 1.08 \text{ mol/L}$; 13—16 级为洗涤段,洗涤液为 1.2 mol/L HNO_3 。

由于 1—10 级中 Tc(VII)的浓度接近测量本底值,因而将萃取段 3 级(10—12)和洗涤段 4 级(13—16 级)的数据进行比较,从图 6 可以看出,计算结果与实验结果符合得较好。

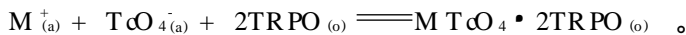
2.2 反萃实验

2.2.1 Tc(VII)的分配比与酸、碱浓度的关系

硝酸浓度对 TRPO 萃取 Tc(VII)的分配比的影响已有报道^[4]。图 7 为 30% TRPO-煤油溶液萃取 Tc(VII)的分配比随初始水相 NaOH、 Na_2CO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 浓度变化曲线。实验结果表明:随着初始水相 NaOH、 Na_2CO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 浓度的升高, Tc(VII)的分配比呈上升趋势。与硝酸浓度对 TRPO 萃取 Tc(VII)的分配比的影响趋势^[4]相比,当酸、碱浓度较低时,TRPO 从酸性介质中萃取 Tc(VII)与从碱性介质中萃取 Tc(VII)均呈现出上升趋势。但当酸、碱浓度较高时,TRPO 从酸性介质中萃取 Tc(VII)与从碱性介质中萃取 Tc(VII)有明显不同,对于前者, Tc(VII)的分配比随着硝酸浓度的上升转而下降,对于后者, Tc(VII)的分配比则随着碱性溶液浓度的上升继续上升。参照 TBP 从酸性介质中萃取 HTcO_4 ^[5]、从碱性介质中萃取 MTCO_4 ($\text{M} = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$ 或 NH_4)^[6]的情况,推测其原因可能如下。当 TRPO 从酸性介质中萃取 Tc(VII)时, Tc(VII)以 HTcO_4 形式被萃取,萃取反应式为



H^+ 浓度的增加有利于萃合物 $\text{HTcO}_4 \cdot 2\text{TRPO}$ 的生成;当 TRPO 从碱性介质中萃取 Tc(VII)时, Tc(VII)以 MTCO_4 形式被萃取,萃取反应式为:



M^+ 浓度的增加也有利于萃合物 $\text{MTCO}_4 \cdot 2\text{TRPO}$ 的生成。因此,当酸、碱浓度较低时,随着酸、碱浓度的升高, Tc(VII)的分配比都有上升的倾向。但因为 TRPO 萃取 HNO_3 的能力比萃取 NaOH、 Na_2CO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 的能力强很多,即 HNO_3 对 Tc(VII)的竞争作用比 NaOH、 Na_2CO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 对 Tc(VII)的竞争作用强很多,所以,当酸、碱浓度较高时, Tc(VII)的分配比随着硝酸浓度的上升转而下降,而随着碱性溶液浓度的上升继续上升。

2.2.2 pH 对 D 的影响

纵观在低酸^[4]、低碱(图 7)范围内 Tc(VII)的分配比变化趋势,可以推测: Tc(VII)分配比的最小值将会出现在中性附近。用不同浓度的 HNO_3 、NaOH 溶液进行的实验结果示于图 8。从图 8 可以看出,结果与推测一致。即:溶液的 pH 对 Tc(VII)的分配比的影响趋势呈抛物线形,当平衡水相 pH 值在 6.5—12 时, Tc(VII)分配比较小, $D < 0.25$, 一次反萃率 $> 80\%$; 当平衡水相 pH 值在 8.5—11.6 时, Tc(VII)的分配比达到最低点,此时 $D < 0.1$, 一次反萃率 $> 90\%$ 。

上述实验结果说明:除了可以用 $5\text{—}6 \text{ mol/L HNO}_3$ 反萃 Tc(VII)^[1,7]以外,还有可能用水或稀碱溶液作反萃剂,从 TRPO 负载有机相反萃 Tc(VII)。图 8 是用不同浓度的 HNO_3 、NaOH 溶液进行实验所得,如果改用其它酸、碱, Tc(VII)的分配比最低点所对应的 pH 可能会有点偏差。

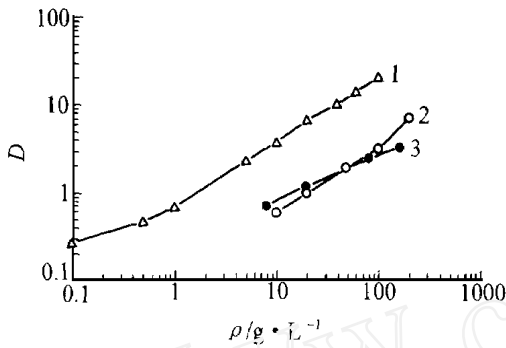


图 7 25 时锝分配比随碱性溶液浓度的变化

Fig 7 Distribution ratios of Tc as a function of alkaline solution concentration at 25

1— $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 2— Na_2CO_3 , 3— NaOH

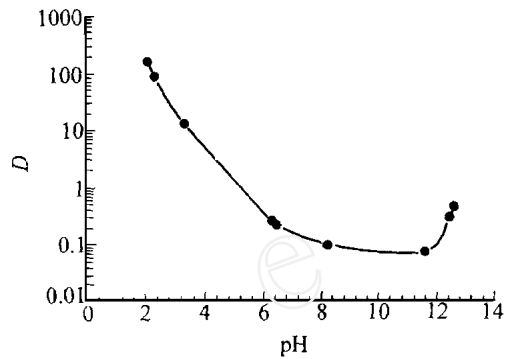


图 8 25 时锝分配比随平衡水相 pH 的变化

Fig 8 Distribution ratios of Tc as a function of pH at 25

2.2.3 反萃剂与 $\text{Tc}(\text{VII})$ 反萃率的关系 为了提高 $\text{Tc}(\text{VII})$ 的反萃率, 需要选择合适的反萃剂。由于 TRPO 流程采用 Na_2CO_3 或 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 反萃铀, 而且在反萃铀以后的负载有机相中仍有一定量的 $\text{Tc}(\text{VII})$ 需要反萃, 因此, 需要考虑 Na_2CO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 对负载有机相的不同影响。实验用 30% TRPO-煤油与 2 g/L $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 和示踪量 $\text{Tc}(\text{VII})$ 平衡制得负载有机相 A, 用 30% TRPO-煤油与 2 g/L Na_2CO_3 和示踪量 $\text{Tc}(\text{VII})$ 平衡制得负载有机相 B, 用去离子水、不同质量浓度的 Na_2CO_3 或 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 作为反萃剂进行了实验。结果列入表 1。

表 1 反萃剂与 Tc 反萃率的关系

Table 1 The effects of stripping reagents on stripping percentage of $\text{Tc}(\text{VII})$

负载有机相	反萃剂	$E(\text{Tc}(\text{VII}))/\%$			总反萃率
		第一次	第二次	第三次	
A	1 g/L $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	56.3	46.5	44.6	87.0
	0.1 g/L $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	82.4	72.5	66.4	98.4
	0.01 g/L $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	87.5	76.7	66.8	99.0
	H_2O	80.0	74.3	67.8	98.3
B	1 g/L Na_2CO_3	80.5	71.2	70.1	98.3
	0.1 g/L Na_2CO_3	92.8	83.1	80.5	99.8
	0.01 g/L Na_2CO_3	86.5	72.5	72.5	99.0
	H_2O	92.6	69.6	62.6	99.1

注: $R(\text{o/a}) = 1 - t$, $t = (20 \pm 0.2)$

从表 1 可以看出, 针对碱性的负载有机相, 如果要求反萃率 $> 98\%$, 则用去离子水、 $< 0.1 \text{ g/L}$ $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 或 $< 1 \text{ g/L}$ Na_2CO_3 反萃三次即可满足要求。

2.2.4 用水反萃模拟有机相中的 $\text{Tc}(\text{VII})$ 参照 TRPO 流程^[1,7], 用 30% TRPO-煤油与稀释 2.7 倍的模拟料液平衡后, 依次与 1.2 mol/L HNO_3 、 5 mol/L HNO_3 、 0.1 mol/L HNO_3 、 0.6 mol/L $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 0.05 mol/L HNO_3 铀反萃液 (50 g/L Na_2CO_3 或 50 g/L $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) 平衡次数列入表 2, 然后分别在模拟有机相中加入示踪量 $\text{Tc}(\text{VII})$, 用去离子水反萃, 实验结果列入

表 3。表 3 中,A 系列(A 1—A 4)模拟有机相对应的铀反萃液为 50 g/L Na₂CO₃,B 系列(B 1—B 3)模拟有机相对应的铀反萃液为 50 g/L (NH₄)₂CO₃。从表 3 可以看出,如果用去离子水反萃,Tc(VII)的反萃率与模拟有机相的种类有很大关系。对 A 系列模拟有机相,即所用铀反萃液为 50 g/L Na₂CO₃,则经过去离子水反萃 3 次后,Tc(VII)的反萃率均> 99.9%;对 B 系列模拟有机相,即所用铀反萃液为 50 g/L (NH₄)₂CO₃,则经过去离子水反萃 3 次后,Tc(VII)的反萃率在 97.3%—99.3%。由此可以得出结论:对现有的 TRPO 流程,有希望直接用水作反萃剂,从反萃铀以后的 TRPO 有机相中反萃被保留的 Tc(VII),以实现 TRPO 的净化和复用。

表 2 模拟有机相中有机相与各水相的平衡次数

Table 2 The times of contact between simulated organic phase and aqueous phase

水相溶液	作用	样品号及对应的平衡次数						
		A 1	A 2	A 3	A 4	B 1	B 2	B 3
1.2mol/L HNO ₃	洗涤	4	4	2	2	4	2	2
5.5mol/L HNO ₃	反萃镭	5	5	2	2	5	2	2
0.1mol/L HNO ₃	洗涤	3	3	1	1	3	1	1
0.6mol/L H ₂ C ₂ O ₄	反萃镭、钷	4	4	2	2	4	2	2
0.05mol/L HNO ₃	洗涤	2	2	1	1	2	1	1
50g/L Na ₂ CO ₃	反萃铀	1	2	1	2			
50g/L (NH ₄) ₂ CO ₃	反萃铀					2	1	2

表 3 用水反萃模拟有机相中的 Tc(VII)

Table 3 Stripping Tc(VII) from simulated organic phase with water

模拟有机相	E(Tc(VII))/%			
	第一次	第二次	第三次	总反萃率
A 1	81.6	97.6	95.9	> 99.9
A 2	86.0	97.2	94.0	> 99.9
A 3	81.6	97.9	94.8	> 99.9
A 4	82.0	96.6	94.2	> 99.9
B 1	52.0	90.3	85.5	99.3
B 2	41.0	86.5	65.8	97.3
B 3	61.3	89.7	63.3	98.5

注: R (o/a) = 1 - 1, t = (20 ± 0.2)

3 结 论

(1) 在硝酸介质中,随着水相中钠、镍、铝、铁、钷离子浓度的升高,Tc(VII)的分配比呈下降趋势。

(2) 建立了在模拟高放废液中 TRPO 萃取 Tc(VII)的分配比模型,计算结果与实验结果符合得较好。

(3) 对 TRPO 负载有机相,既可以用高浓度的 HNO₃ 反萃其中的 Tc(VII),也可以用碳酸铵或 Na₂CO₃ 溶液洗至碱性后,再用去离子水或 < 0.1g/L (NH₄)₂CO₃ 或 < 1g/L Na₂CO₃ 反萃 Tc(VII),并且用后一种反萃溶液效果更好。

(4) 对现有的 TRPO 流程,有希望直接用水作反萃剂,以反萃铀以后的 TRPO 有机相中被

保留的 Tc(VII), 以实现 TRPO 的净化和复用。

参 考 文 献

- 1 宋崇立, Glatz J-P, Koch L. 从高放废液中去除超铀元素的 TRPO 流程热实验. 清华大学学报, 1996, 36(6): 102
- 2 朱永贻, 宋崇立, 徐景明, 等. 用三烷基氧膦(TRPO)从高放废液中去除锕系元素——TRPO 对锕和某些镧系元素的萃取. 核科学与工程, 1989, 9(2): 141
- 3 王建晨, 宋崇立, 刘秉仁. 模拟高放废液介质中 TRPO 萃取锕的研究. 核化学与放射化学, 1995, 17(3): 129
- 4 冯孝贵, 梁俊福, 宋崇立, 等. 硝酸体系中三烷基氧膦(TRPO)萃取 Tc(VII)的研究. 核化学与放射化学, 1998, 20(2): 92—102
- 5 Preutt DJ. The Solvent Extraction Behavior of Technetium (Part I). Radiochin Acta, 1981, 28: 153
- 6 Preutt DJ, M ctaggart DR. The Solvent Extraction Behavior of Technetium (Part III). Radiochin Acta, 1983, 34: 203
- 7 宋崇立, 徐景明, 朱永贻. 用三烷基氧膦(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. 核化学与放射化学, 1992, 14(4): 193

STUDY ON THE EXTRACTION BEHAVIOR OF TECHNETIUM WITH RESPECT TO THE TRPO PROCESS

Feng Xiaogui Song Chongli Liang Junfu Jiao Rongzhou

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

ABSTRACT

The effects of Na^+ , Ni^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} and Nd^{3+} concentrations on the extraction of Tc(VII) are studied respectively. An empirical equation is derived for distribution ratios of Tc(VII) in simulated high level liquid waste among the investigated range. The stripping behavior of technetium in 30% TRPO-kerosene solution is studied and stripping parameters are given. Technetium can be more efficiently stripped by de-ionized water, 0.1 g/L $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ and 1 g/L Na_2CO_3 than by $5\text{--}6\text{ mol/L}$ HNO_3 .

Key words TRPO Extraction Technetium