

用 EDTA 消除 TRPO 萃取过程中的三相

钟广义 焦荣洲 梁俊福

(清华大学核能技术设计研究院, 北京 102201)

用 30% TRPO-煤油直接处理我国现存高放废液时会产生三相, 这主要是由于 Fe(III) 的大量萃取造成的。采用 EDTA 处理高放废液可以有效抑制铁的萃取, 消除三相, 同时使超铀元素保持较高的萃取分配比。

关键词 三相 EDTA 超铀元素 TRPO Fe(III)

中图分类号: O 652. 62

分离-嬗变法中的分离就是从高放废液中除去锕系元素, 这样可使处置费用大大降低。我国的生产堆高放废液浓缩倍数大, 含盐量比国外高放废液高许多倍。用 TRPO 直接处理这种高放废液, 萃取过程中会出现三相, 主要是由于 TRPO 与 Fe^{3+} 形成的萃取配合物在稀释剂煤油中的溶解度较小造成的^[1-4]。若将废液稀释 3 倍以上, 萃取过程中虽然不出现三相, 但高放废液体积大大增加, 萃取剂、反萃剂等试剂用量增多, 造成二次废物增多。因此, 消除 TRPO 萃取过程中出现的三相, 具有重要意义。本文旨在研究 TRPO 萃取 Fe^{3+} 的行为, 提出采用配位剂 EDTA 以抑制 Fe^{3+} 的萃取, 使 TRPO 在萃取过程中不出现三相, 同时不影响超铀元素的去除, 并在此基础上进行 5 级逆流串级萃取模拟实验。

1 实验部分

1.1 试剂

三烷基氧膦(TRPO), 济南磷肥厂产品, 按文献[5]方法处理并配制; 实验所用放射性核素预先按文献[6]方法进行纯化; EDTA 二钠盐, 北京化工厂产品, 分析纯。

1.2 测量方法

^{239}Pu 、 ^{99}Tc 用液体闪烁计数器测量^[7], 为减轻淬灭影响, 水相样品取 0.015 mL, 测量时间为 5 min。 ^{241}Am 采用 Ge-Li γ 谱仪测量, 测量时间从 1000 s 到 3000 s。 Fe 含量用原子吸收法测定。有机相酸度用自动滴定法测定。水相酸度用 8% $H_2C_2O_4$ - $K_2C_2O_4$ 溶液(pH=7.0)掩蔽料液中的金属离子后, 用标准 NaOH 溶液滴定。

1.3 实验方法

收稿日期: 1996-09-23 收到修收稿日期: 1997-03-26

钟广义: 男, 27, 化学工程专业, 工程师, 硕士

(1) 模拟高放废液中非放射性元素成分(不含贵金属)按照表 1 配制,对于所要考察的放射性核素则单独加入,然后进行相应萃取实验和串级萃取模拟实验。

(2) 萃取实验均在带磨口的离心试管中进行,用恒温水浴控制温度为 (25.0 ± 0.1) 。有机相为 30% TRPO-煤油,有机相和水相按实验要求的相比加入,采用磁力搅拌,迅速离心分相,取两相样品测量。

(3) EDTA 二钠盐加到模拟料液后,温度保持在 (55.0 ± 0.1) ,采用磁力搅拌 5 min,使配位反应达到平衡。

(4) 多级逆流串级模拟实验采用 5 级逆流萃取。

表 1 模拟高放废液的主要成分

Table 1 The main compositions of simulated HAW

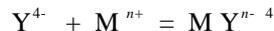
元素	$\rho/g \cdot L^{-1}$	元素	$\rho/g \cdot L^{-1}$
Al	16.5	Na	51.2
Cr	2.0	Ni	8.2
Fe	17.4	RE	4.6

注: 模拟高放废液中还含有少量的 Ba, Cs, K, Mo, Sr, Zr 等

2 结果与讨论

2.1 EDTA 二钠盐与模拟高放废液中金属离子的配位反应及对萃取的影响

模拟高放废液的酸度范围为 0.4—1.5 mol/L,在这样的酸度下,很多配位剂都不能与金属离子配位,经过比较,确定采用 EDTA 二钠盐作为配位剂(若无特殊说明,EDTA 均指 EDTA 二钠盐)^[8-10]。EDTA 在酸度较低的情况下,能与很多金属离子生成稳定的配合物,因而其选择性较差。在较高的酸度下,由于酸效应的影响,只有少数金属离子才能与 EDTA 配位。据文献[10]报道,Pu(IV)、Np(IV)等四价金属离子与 EDTA 平衡常数很大,lgK 大于 24,Al³⁺、Pu(III)、Am³⁺等三价金属离子与 EDTA 的平衡常数相对较小,lgK 在 16—18 之间。而一价、二价金属离子与 EDTA 平衡常数很小,lgK 小于 10。Fe³⁺ 则比较特殊,它与 EDTA 平衡常数很大,lgK 为 25.1。EDTA 与金属离子的平衡常数与金属离子的离子半径有关,离子半径越小,平衡常数越大,Fe³⁺ 和四价金属离子的离子半径较小,它们的平衡常数大。EDTA 与金属离子配位反应如下:



$$K = c(MY^{n-4})/[c(Y^{4-}) \cdot c(M^{n+})] \quad (1)$$

由(1)式和 TRPO 萃取平衡关系,可以得到以下关系:

$$D_1 = D_0 / [(K/\alpha) \times \sum c(HL_n) + 1] \quad (2)$$

式中, D_1 为 EDTA 存在时,金属离子的表观分配比, $D_1 = c(M)_{(o)}/\sum c(M)_{(a)}$; D_0 为没有 EDTA 时,金属离子的表观分配比, $D_0 = c(M)_{(o)}/c(M)_{(a)}$; α 为 EDTA 的酸效应系数; $\sum c(HL_n)$ 为未与金属离子配位的 EDTA 的总浓度; $c(M^{n+})$ 为金属离子浓度; $c(Y^{4-})$ 为自由 EDTA 浓度。若令:

$$MR = [(K/\alpha) \times \sum c(HL_n) + 1]$$

则(2)式变为:

$$D_1 = D_0 / MR \quad (3)$$

(3)式中的MR 实际上反映了 EDTA 配位作用对 TRPO 萃取结果影响的程度,因此可称之为金属离子萃取的配位掩蔽系数。MR 越大,EDTA 掩蔽作用越强,金属离子的萃取分配比减小得越多,反之亦然。

EDTA 在 pH 为 0—1 的范围内,其酸效应系数与 pH 值有如下关系:

$$\lg \alpha = -5.6371 \text{ pH} + 23.602 \quad (4)$$

即 pH 为 0—0.4 时,lg α 在 20—23.6 范围内。模拟高放废液的酸度范围为 0.4—1.4 mol/L,所以 EDTA 在模拟高放废液中的酸效应系数是相当大的。

由(2)式可以求得各金属离子的配位掩蔽系数,表 2 列出了模拟高放废液中部分金属离子的配位掩蔽系数。表 2 中 $\Sigma c(\text{HL}_n)$ 值取 0.1 mol/L,没有考虑实际模拟高放废液中 $\Sigma c(\text{HL}_n)$ 的

表 2 部分金属离子的配位掩蔽系数 lg MR

Table 2 The coordinate mask coefficient of partial metal ions

金属离子	$\Sigma c(\text{HL}_n)/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$I/\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	pH				
			0	0.1	0.2	0.3	0.4
A1 ³⁺	0.1	0.5	-	-	-	-	< 1 × 10 ⁻⁶
Am ³⁺	0.1	0.5	-	-	2 × 10 ⁻⁶	8 × 10 ⁻⁶	3 × 10 ⁻⁵
Fe ³⁺	0.1	0.5	0.58	1.08	1.64	2.21	2.78
Pu(IV)	0.1	0.5	1.47	2.04	2.63	3.21	3.78
Np(IV)	0.1	0.5	0.28	0.65	1.10	1.72	2.28

真正浓度,是一种近似的假定。通过对部分金属离子的配位掩蔽系数的计算,可以看出模拟高放废液中各金属离子被 EDTA 掩蔽的趋势。在 pH 为 0—0.4 时,一价、二价金属离子与 EDTA 不发生配位反应;三价金属离子如 Am³⁺、A1³⁺ 等,由于其配位掩蔽系数非常小,MR 接近于 1, $D_1 \approx D_0$; Fe³⁺ 配位掩蔽系数为 3.8—600, EDTA 的隐蔽作用比较明显,Fe 的分配比下降很多; Pu(IV) 配位掩蔽系数为 30—6000, Np(IV) 配位掩蔽系数为 2—200, 对它们的萃取分配比影响很大,但 Pu(IV)、Np(IV) 等四价金属离子的分配比很大,如 $D(\text{Pu(IV)})$ 为 10³—10⁴, $D(\text{Np(IV)})$ 为 10²—10³, 由(4)式可知, Pu(IV)、Np(IV) 的分配比仍能保持在 10—100 之间,有 EDTA 存在时,TRPO 对 Pu(IV)、Np(IV) 仍有很高的萃取率。

通过对高放废液中部分金属离子的

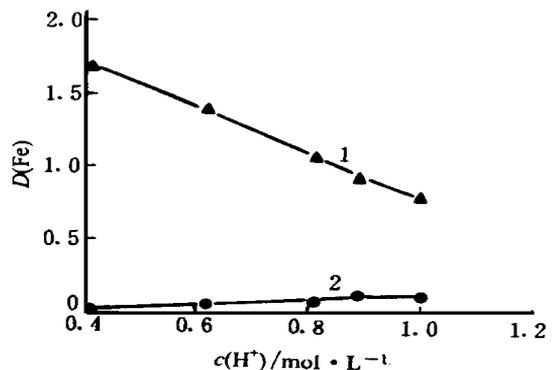


图 1 模拟高放废液酸度变化对 TRPO 萃取 Fe³⁺ 的影响
Fig. 1 The effect of acid concentration of simulated HAW on Fe³⁺ extraction by TRPO

1—无 EDTA, 2—有 EDTA;

$c(\text{EDTA})$: 0.31 mol/L; 水相: 模拟高放废液;

有机相: 30% TRPO-煤油; $V_a/V_o = 1/1$

配位反应: 温度: (55.0 ± 0.1); 时间: 5 min;

萃取反应: 温度: (25.0 ± 0.1); 时间: 60 min;

配位掩蔽系数的近似计算, 表明 EDTA 在模拟料液酸度为 0.4—1.4 mol/L 时, 可以有效地掩蔽 Fe^{3+} , 并可保证铜系元素的萃取分配比。

2.1.1 EDTA 对 TRPO 萃取 Fe^{3+} 的影响及其消除第三相的作用 Fe^{3+} 的分配比随模拟高放废液酸度变化示于图 1。从图 1 可以看出, 有 EDTA 存在时, 铁的分配比很低, 随着酸度增大, 铁的分配比稍增大。 Fe^{3+} 的分配比随 EDTA 浓度变化示于图 2。从图 2 可以看出, 铁的分配比随 EDTA 浓度的增大而减小。当 $c(\text{EDTA}) < 0.25 \text{ mol/L}$ 时, TRPO 萃取过程出现三相; $c(\text{EDTA}) > 0.36 \text{ mol/L}$ 时, 水相出现白色沉淀, 说明此时 EDTA 二钠盐浓度较大, 它与 H^+ 生成的 EDTA 酸较多, 而 EDTA 酸在水中的溶解度很小, 所以 EDTA 酸会沉淀析出。因此, EDTA 有效抑制 Fe^{3+} 的萃取, 使 TRPO 萃取过程不出现三相的浓度范围在 0.26—0.36 mol/L 之间。图 3 给出了 30% TRPO-煤油在不同酸度下对 Fe(III) 的萃取容量 (25 °C), 从图 3 可以看出, 在 0.5—3.0 mol/L 的酸度范围内, TRPO 萃取不出现三相时, 有机相中 Fe^{3+} 的含量最大也不会超过 4 g/L, 即铁的分配比不超过 0.23。模拟高放废液中还含有其它易被萃取的金属离子, 在模拟高放废液中 TRPO 对 Fe^{3+} 的萃取容量会更小一些, 所以 EDTA 必须使 Fe^{3+} 的分配比降到 0.16 以下时才会使 TRPO 萃取过程不出现三相。EDTA 存在时, 消除三相的温度与酸度的关系示于图 4。从图 4 可以看出, 在 EDTA 浓度为 0.31 mol/L 时, 消除三相的温度随酸度增加而升高, 但在室温下萃取不会发生三相。

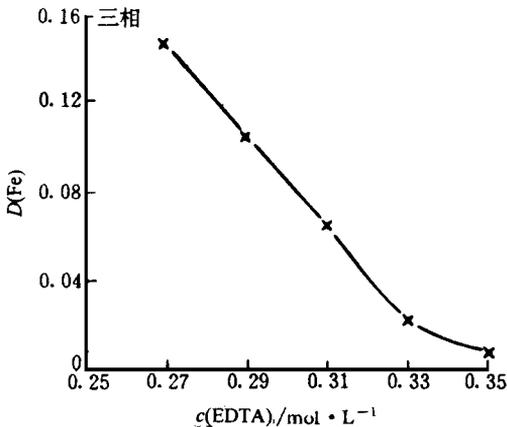


图 2 EDTA 浓度对 TRPO 萃取 Fe^{3+} 行为的影响

Fig 2 The effect of EDTA concentration on Fe^{3+} extraction by TRPO
 $c(\text{H}^+)$: 0.70 mol/L; 其他实验条件同图 1

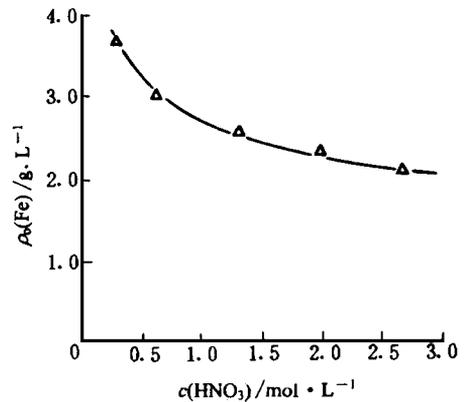


图 3 在不同酸度下 30% TRPO-煤油对 Fe^{3+} 的萃取容量

Fig 3 The effect of HNO_3 concentration on the extraction capacity of Fe^{3+} by 30% TRPO-kerosene
萃取温度为 (25.0 ± 0.1)

2.1.2 EDTA 存在时 TRPO 对 Am^{3+} 的萃取 EDTA 存在时, TRPO 萃取 Am^{3+} 的分配比与模拟高放废液酸度的关系示于图 5。从图 5 中可以看出, 当 $c(\text{EDTA}) = 0.31 \text{ mol/L}$ 时, Am^{3+} 的分配比随酸度的增加而减小, 这与没有 EDTA 时的变化趋势是一致的, 在实验酸度范围内, Am^{3+} 的分配比大于 10。

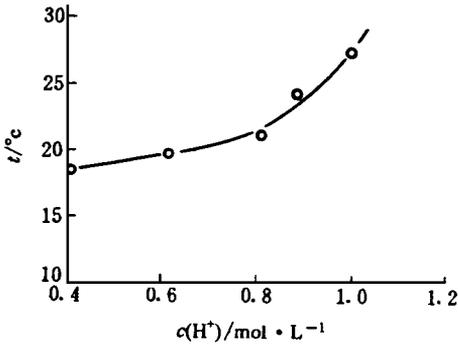


图 4 EDTA 存在时消除三相的温度与酸度的关系

Fig 4 Dependence of temperature for elimination of third phase on HNO_3 concentration in simulated HWA
实验条件同图 1

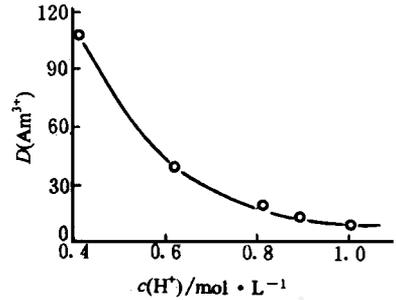


图 5 EDTA 存在时酸度对 TRPO 萃取 Am^{3+} 的影响

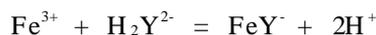
Fig 5 The effect of H^+ concentration on Am^{3+} extraction in the presence of EDTA
实验条件同图 1

2.1.3 EDTA 存在时 TRPO 对 $\text{Pu}(\text{IV})$ 的萃取 图 6 给出 $\text{Pu}(\text{IV})$ 的分配比随酸度的变化。在实验酸度范围内,其最低值仍在 60 以上。

2.2 EDTA 存在下 TRPO 对模拟高放废液的串级萃取模拟实验

TRPO 串级萃取模拟实验条件为:水相:酸度为 0.455 mol/L 的模拟高放废液;有机相:30% TRPO-煤油;相比 $V_{(o)}/V_{(a)} = 1/1$; $c(\text{EDTA})$: 0.29 mol/L ;配位温度: (55.0 ± 0.1) ;配位反应时间:5 min;萃取温度: (25.0 ± 0.1) ;每级萃取时间:5 min。

图 7 为 5 级串级模拟萃取实验流程图。EDTA 在水相进料前加入,5 min 后进行两相 5 级逆流萃取。图 8 为 HNO_3 的级间浓度分布图,进口的料液酸度仅为 0.455 mol/L ,而由图 8 可以看出,有机相的 HNO_3 浓度保持在 0.7 mol/L 左右,前 4 级水相酸度保持在 1 mol/L 左右,萃残液(第 5 级)的酸度为 0.3 mol/L 。这是因为 Fe^{3+} 与 EDTA 二钠盐发生配位反应的时候,释放出 H^+ ,式(1)应为:



所以,进口料液的实际酸度达到 1 mol/L ,各级间两相的 H^+ 浓度均比较高。当酸度较高时,

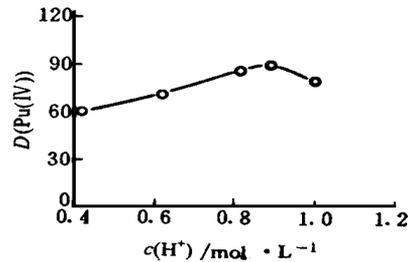


图 6 EDTA 存在时酸度对 TRPO 萃取 $\text{Pu}(\text{IV})$ 的影响

Fig 6 The effect of the aqueous nitric acid concentration on $\text{Pu}(\text{IV})$ extraction in the presence of EDTA
实验条件同图 1

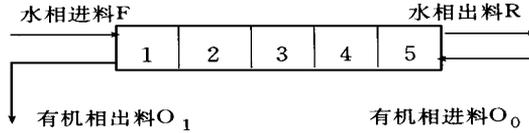


图 7 5 级逆流萃取流程图

Fig 7 Flow sheet of 5 stages countercurrent extraction

TRPO 萃取会产生 EDTA 酸的沉淀, 为了避免在各级间出现沉淀, 初始模拟高放废液的酸度定为 0.455 mol/L, EDTA 二钠盐的浓度定为 0.29 mol/L。图 9 为铁的级间浓度分布情况, 由于 Fe(III) 的分配比很小, 所以有机相的铁含量较小, 中间出现积累情况, 有机相出口铁浓度为 0.8 g/L, 水相中铁浓度变化较小, 其范围在 16—17 g/L 之间。图 10 为 Am 的级间浓度分布图, 从图 10 可以看出, 经过 4 级萃取, Am 的萃取率达到了 99.9%。

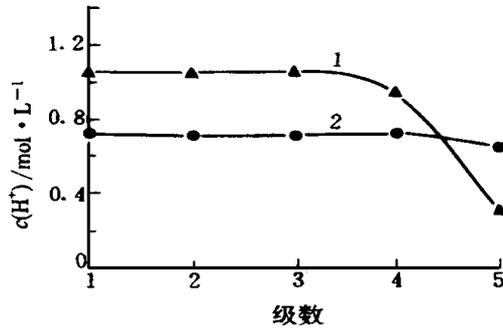


图 8 HNO₃ 的级间浓度分布

Fig 8 Concentration profile of HNO₃ in different stages
1—水相, 2—有机相

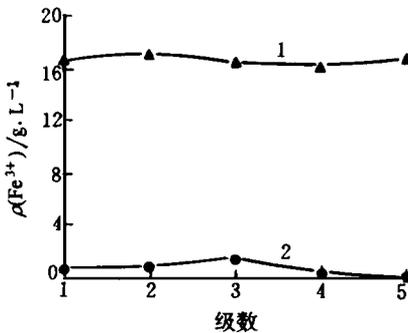


图 9 Fe³⁺ 的级间浓度分布

Fig 9 Concentration profile of Fe³⁺ in different stages
1—水相, 2—有机相

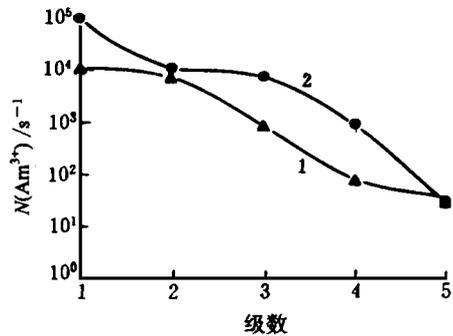


图 10 Am³⁺ 的级间浓度分布

Fig 10 Concentration profile of Am³⁺ in different stages
1—水相, 2—有机相

图 11 为 Pu 的级间浓度分布图, 4 级萃取后, Pu 的萃取率大于 99.9%。图 12 为 Tc(VII) 的级间浓度分布图, Tc(VII) 的分配比保持在 2—6 之间, 经过 5 级萃取后, 其萃取率达到 99.72%。从串级模拟萃取实验结果可知, 经 4 级萃取就可以使 Am、Pu 的萃取率达到 99.9%, 因此, 5 级萃取可以满足 Am、Pu 的萃取要求, Tc(VII) 的萃取效果也较好。

表 3 列出了各个元素经 5 级逆流萃取的萃取率。从表 3 可以看出, 在模拟高放废液中加入 EDTA 后, 用 TRPO 进行萃取, ²⁴¹Am、²³⁹Pu、⁹⁹Tc 仍然能保持很高的萃取率, 满足去除要求。萃

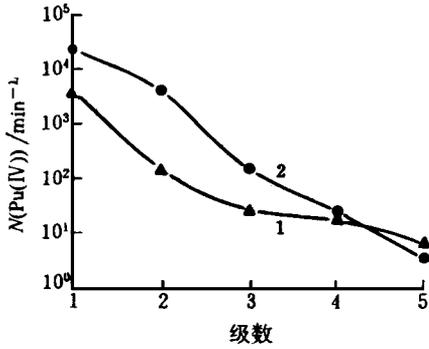


图 11 Pu(IV)的级间浓度分布

Fig. 11 Concentration profile of Pu(IV) in different stages

1—水相, 2—有机相

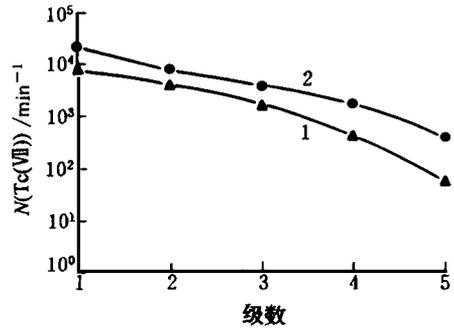


图 12 Tc(VII)的级间浓度分布

Fig. 12 Concentration profile of Tc(VII) in different stages

1—水相, 2—有机相

取过程中分相良好, 未出现三相, 说明加入配位剂 EDTA, 模拟高放废液可以不经稀释, 直接用 30% TRPO-煤油萃取。

表 3 各个元素的萃取率

Table 3 Extraction rates of Fe(III), Am(III), Pu(IV) and Tc(VII)

元素	Fe(III)	Am(III)	Pu(IV)	Tc(VII)
E/%	4.62	99.96	99.97	99.72

3 结论

(1) 在模拟高放废液的酸度为 0.4—1.5 mol/L 时, EDTA 可以与高放废液中的 Fe^{3+} 有效配位, 生成不被 TRPO 萃取的配合物, 抑制了 Fe^{3+} 的萃取, 可以用 TRPO 直接处理未经稀释的生产堆高放废液, 萃取过程中不出现三相。

(2) 在实验酸度范围内, EDTA 不与 Am^{3+} 等三价超铀元素离子及稀土金属离子配合, 基本上不改变 TRPO 对它们的萃取行为。

(3) EDTA 在抑制 Fe^{3+} 的同时, 也会抑制 Pu(IV)、Np(IV) 等四价金属离子的萃取, 但由于 TRPO 对 Pu(IV)、Np(IV) 等四价金属离子的萃取能力强, 在有 EDTA 存在时, 四价超铀元素离子仍能保持足够高的萃取分配比。

(4) 经串级萃取模拟实验证实, EDTA 可以消除 30% TRPO-煤油在萃取未经稀释的高放废液时出现的三相, 同时超铀元素及 Tc(VII) 的提取达到要求, 用 EDTA 消除 TRPO 萃取高放废液时产生的三相的方法有希望应用到实际流程中去。

参 考 文 献

- 1 张启卫, 焦荣洲, 宋崇立. 三烷基氧膦(TRPO)对 Fe(III)萃取性能的研究. 清华大学学报, 1995, 35(6): 52—58

- 2 王建晨, 宋崇立, 刘秉仁. 模拟高放废液介质中 TRPO 萃取镭的研究. 核化学与放射化学, 1995, 17(3): 129—138
- 3 杨大助, 焦荣洲, 窦世仁, 等. 从高放废液中提取锕系元素的研究——TRPO 萃取体系的改进. 核化学与放射化学, 1995, 17(1): 26—32
- 4 Zhu Yongjun, Jiao Rongzhou. Chinese Experience on the Removal of Actinides From Highly Active Waste by Trialkyl Phosphine Oxide Extraction. Nucl Technol, 1994, 108(3): 136- 369
- 5 朱永瞻, 宋崇立, 徐景明, 等. 用三烷基氧磷 (TRPO) 从强放废液中去掉锕系元素. 核科学与工程, 1989, 9(2): 141—150
- 6 宋崇立, 徐景明, 朱永瞻, 等. 用三烷基氧磷 (TRPO) 从高放废液中去掉锕系元素——TRPO 有机相中锕系元素的反萃. 核化学与放射化学, 1992, 14(4): 193
- 7 杨大助. 萃取-液闪法测定镓、铊、钷、镅的研究及其在高放废液分析中的应用 [博士论文]. 北京: 清华大学核能技术设计研究院, 1991
- 8 陈永兆. 配位滴定. 北京: 科学出版社, 1986. 1—24
- 9 培林 DD. 化学反应的隐蔽和解蔽——理论和实际应用. 郑新鉴译. 北京: 科学出版社, 1976. 7—12
- 10 张孙玮, 汤福隆, 张 泰, 等. 现代化学试剂手册 (第二分册: 化学分析试剂). 北京: 化学工业出版社. 1987. 296—298
- 11 梁俊福, 张 伟, 焦荣洲, 等. 三烷基 (混合) 氧磷的结构及其对镓、钷的萃取. 核化学与放射化学, 1982, 4(3): 129—137

ELIMINATION OF THIRD PHASE WITH EDTA IN TRPO EXTRACTION PROCESS

Zhong Guangyi Jiao Rongzhou Liang Junfu

(Institute of Nuclear Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 102201)

ABSTRACT

In the process of actinides extraction from China's present high level liquid waste (HLLW) by 30% TRPO-kerosene, third phase is formed owing to substantial extraction of Fe(III). The third phase can be eliminated by inhibiting extraction of Fe(III) effectively with EDTA. In this way, rather high extraction coefficients of actinides can be maintained.

Key words Third phase EDTA Fe(III) Actinides HLLW