

文章编号:0253-9950(2010)04-0193-06

TBP-煤油从硝酸介质中 萃取 Tc(VII)的动力学研究

王 辉,贾永芬,魏 艳,李会蓉,丛海峰,潘永军

中国原子能科学研究院 放射化学研究所,北京 102413

摘要:用自行设计的小型恒界面萃取实验装置研究了 $\text{TcO}_4^-/\text{HNO}_3/\text{TBP}$ -煤油、 $\text{TcO}_4^-/\text{HNO}_3\text{-Zr}/\text{TBP}$ -煤油、 $\text{TcO}_4^-/\text{HNO}_3\text{-U}/\text{TBP}$ -煤油以及 $\text{TcO}_4^-/\text{HNO}_3\text{-Zr-U}/\text{TBP}$ -煤油等萃取体系中锝的萃取动力学行为,关联出相应的动力学方程,计算出了表观速率常数;并根据实验结果对 Tc(VII) 萃取动力学相关规律进行了探讨。在所研究的体系中, Tc(VII) 的萃取速率均随温度升高而降低;根据实验结果计算得出 Tc(VII) 萃取过程的表现活化能均呈负值。

关键词:锝;萃取动力学;恒界面萃取法;Purex 流程

中图分类号:O615.11 **文献标志码:**A

Extraction Kinetics of Technetium(VII) Between TBP-Kerosine and Nitric Acid Medium

WANG Hui, JIA Yong-fen, WEI Yan, LI Hui-rong, CONG Hai-feng, PAN Yong-jun

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(26), Beijing 102413, China

Abstract: The extraction kinetic behaviors of technetium in $\text{TcO}_4^-/\text{HNO}_3/\text{TBP}$ -kerosine, $\text{TcO}_4^-/\text{HNO}_3\text{-Zr}/\text{TBP}$ -kerosine, $\text{TcO}_4^-/\text{HNO}_3\text{-U}/\text{TBP}$ -kerosine and $\text{TcO}_4^-/\text{HNO}_3\text{-Zr-U}/\text{TBP}$ -kerosine system were studied with a mini-sized Lewis cell. The extraction kinetic equations and apparent rate constants of TcO_4^- in these systems were calculated and the mechanism was discussed in this paper. In these systems, the rate of the extraction of Tc(VII) declines with the rise of temperature, and the apparent active energy is turned out to be minus value.

Key words: technetium; extraction kinetics; Lewis cell; Purex process

锝是元素周期表中第 43 号元素,其同位素 ^{99}Tc 是核电站反应堆中裂变产额较大的长寿命 β 放射性核素,半衰期为 2.14×10^5 a。锝的化学行为非常复杂,是乏燃料水法后处理工艺中较为关注的元素。在 Purex 乏燃料后处理流程中,要尽量减少进入铀钚分离工艺(1B 槽)的锝总量以避免锝对 1B 槽还原反萃体系的干扰^[1]。因此,锝

在铀钚分离工艺之前的共去污槽(1A)和锝洗涤槽(TcS)中的走向控制是 Purex 流程的重要环节之一,而在 1A 和 TcS 槽中锝的走向主要由其萃取行为所决定。萃取行为的研究一般分萃取热力学和动力学两个方面。大量的萃取热力学研究表明,硝酸、铀以及锆等均会对七价锝在硝酸介质和 TBP-煤油之间的分配比造成较为显著的影

响^[2-7]。在萃取动力学方面, Nabeshima^[8-9] 等用高速离心法对锝在 TBP-煤油和水相之间的扩散行为进行过研究, 但其研究的条件并不充分, 未将与锝形成显著共萃取的锆列入考察内容。本工作拟采用恒界面池法系统地研究多种物理条件以及各主要物料浓度对 Tc(VII) 萃取动力学的影响。

1 实验部分

1.1 试剂

TBP, 分析纯, 北京化学试剂公司; NH_4TcO_4 , 分析纯, 美国橡树岭实验室; 硝酸锆, 分析纯, 北京化学试剂公司; 硝酸双氧铀, 分析纯, 中国产品; POPOP、PPO, 分析纯, 英国进口分装; 三甲基吡啶, 分析纯, 德国 Fluka 公司。

1.2 仪器

恒界面萃取装置, 自制; LS6300 型液体闪烁谱仪, 美国 Beckman 公司; 501 型超级恒温槽, 上海实验仪器厂; 10 μL 、200 μL 、1 mL、5 mL 可调移液器, 美国 Thermo 公司。

1.3 实验方法

用自制的恒界面萃取装置, 配备微量取样器、直流电源、超级恒温槽进行实验(液池尺寸列于表 1)。实验前, 将萃取池用循环水夹套预热到指定温度, 再加入预热到同样温度的料液, 启动搅拌器, 开始计时。按一定的时间间隔取 10 μL 有机相样品, 用液体闪烁法分析锝浓度。用该方法考察各组分浓度、搅拌强度、界面面积(S)以及温度对 Tc(VII) 萃取动力学的影响。除考察界面面积的实验外, 其他实验均在 1 号液池中进行。

含 Tc(VII) 料液的配制: 用 0.017 5 mol/L NH_4TcO_4 溶液、10.04 mol/L HNO_3 、0.098 mol/L 硝酸锆溶液、1.61 mol/L 硝酸铀酰溶液, 按照所需物料浓度的计算量, 用合适容量的容量瓶配制。

表 1 恒界面萃取池尺寸

Table 1 Size of Lewis cell

No.	S/cm^2	单相体积 (Volumes of every phase)/ cm^3	比界面面积 (Areas of specific interface) S'/cm^{-1}
1	9.80	14.30	0.69
2	8.64	13.80	0.63
3	7.38	13.30	0.55
4	6.04	12.80	0.47
5	4.78	12.30	0.39

锝的测量: 不含铀的样品直接加入到闪烁液中, 在闪烁谱仪上测量计数, 通过放射性比活度计算其浓度; 含铀的样品用 1 mL 2 mol/L K_2CO_3 溶液反萃, 取出 0.8 mL 反萃水相, 用等体积的三甲基吡啶萃取其中的 Tc(VII), 取 0.1 mL 三甲基吡啶有机相测量闪烁计数, 再通过工作曲线确定锝浓度。

1.4 数据处理方法

实验所得结果为时间-浓度曲线, 将曲线用多次函数拟合, 在 $t=0$ 处求一阶微分, 即是初始萃取速率 v_0 , 不考虑逆反应和组分浓度变化的影响, 以 $\ln v_0$ 对 $\ln c(A)$ 作图(A 为实验所考察的组分), 所得曲线斜率即为 Tc(VII) 萃取对该组分的级数。

2 结果与讨论

2.1 $\text{TcO}_4^-/\text{HNO}_3/\text{TBP}$ -煤油体系中 Tc(VII) 的萃取动力学

2.1.1 搅拌速率(r)的影响 用 30% TBP-煤油在不同搅拌速率下从 3 mol/L HNO_3 介质中萃取初始浓度为 0.21 mmol/L 的 TcO_4^- , 实验结果示于图 1。由图 1 可见, 搅拌速率从 78 r/min 升高至 136 r/min 时, 所得时间-浓度曲线逐渐上移, 即萃取速率随搅拌强度增大而提高; 搅拌速率从 156 r/min 升高至 197 r/min 时, 所得时间-浓度曲线基本重合, 即搅拌速率在 156 r/min 以上时, 提高搅拌强度对萃取过程无显著影响。由此可初步

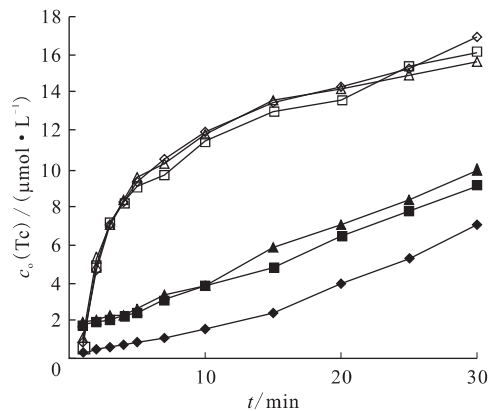


图 1 搅拌速率对 Tc(VII) 萃取的影响

Fig. 1 Extraction of technetium under different stirring speeds

25 $^{\circ}\text{C}$, $c_0(\text{HNO}_3) = 3.00 \text{ mol/L}$, $c_0(\text{TBP}) = 1.06 \text{ mol/L}$,
 $c_0(\text{TcO}_4^-) = 0.21 \text{ mmol/L}$

r , r/min: \blacklozenge —78, \blacksquare —115, \blacktriangle —136,

\diamond —156, \square —180, \triangle —197

判定在 136 r/min 搅拌强度以下时萃取属于扩散控制模式, 在 156 r/min 搅拌强度以上时萃取属于动力学模式。在以下实验中, 搅拌速率均设定为 186 r/min, 即动力学控制区域。

2.1.2 界面面积的影响 在 186 r/min 的搅拌速率下, 改变两相比界面面积 (S') 进行萃取实验, 所得比界面面积 (S')-初始萃取速率 (v_0) 曲线示于图 2。随比界面面积增加, 钨的初始萃取速率呈波动上升的趋势。结合搅拌速率实验结果, 可以认为界面化学反应在该萃取过程中起速率控制作用。

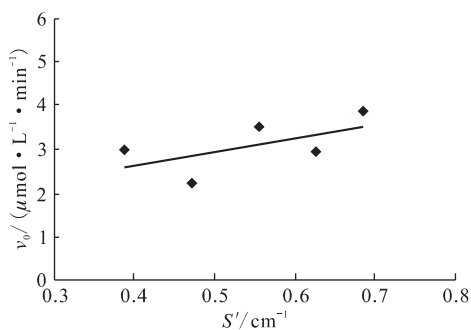


图 2 比界面面积对 Tc(VII) 初始萃取速率的影响

Fig. 2 Extraction rates under different interfaces

25 °C, $c_0(\text{HNO}_3) = 3.00 \text{ mol/L}$,

$c_0(\text{TBP}) = 1.06 \text{ mol/L}$, $c_0(\text{Tc}) = 0.18 \text{ mmol/L}$

2.1.3 钨初始浓度的影响 改变水相初始钨浓度所得 $\ln v_0 - \ln c_0(\text{Tc})$ 曲线示于图 3。由图 3 可看出, $\ln v_0$ 对 $\ln c_0(\text{Tc})$ 呈线性关系, 其萃取反应对钨为 1.03 级。

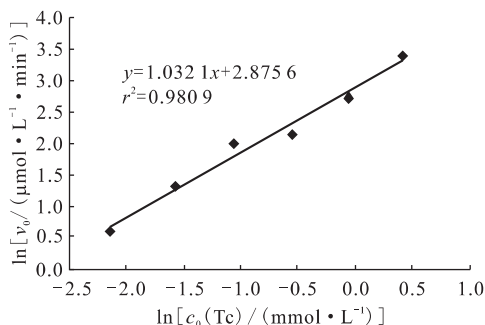


图 3 Tc(VII) 初始浓度对其萃取速率的影响

Fig. 3 Influence of initial technetium concentration on the extraction rate

25 °C, $c_0(\text{HNO}_3) = 3.00 \text{ mol/L}$, $c_0(\text{TBP}) = 1.06 \text{ mol/L}$

2.1.4 HNO₃ 初始浓度的影响 HNO₃ 初始浓度对

Tc(VII) 萃取速率的影响结果示于图 4。由图 4 可看出, Tc(VII) 萃取对 HNO₃ 并不呈简单的级数关系, 0.41 mol/L ≤ $c_0(\text{HNO}_3)$ ≤ 1.1 mol/L 时为 0.37 级; 1.8 mol/L ≤ $c_0(\text{HNO}_3)$ ≤ 5 mol/L 时为 -2.49 级。

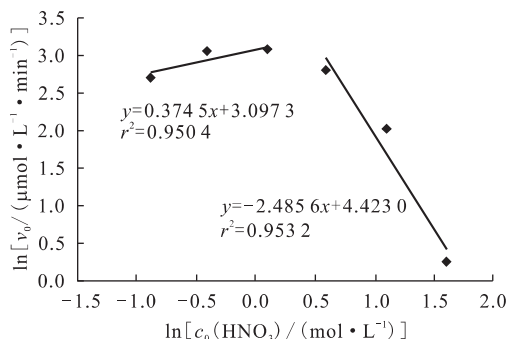


图 4 HNO₃ 初始浓度对 Tc(VII) 萃取速率的影响

Fig. 4 Influence of initial nitric acid concentration on the extraction rate

25 °C, $c_0(\text{Tc}) = 0.12 \text{ mmol/L}$, $c_0(\text{TBP}) = 1.06 \text{ mol/L}$

2.1.5 TBP 初始浓度的影响 TBP 初始浓度对 Tc(VII) 萃取速率的影响示于图 5。由图 5 可看出, Tc(VII) 萃取对 TBP 的级数为 3.20。

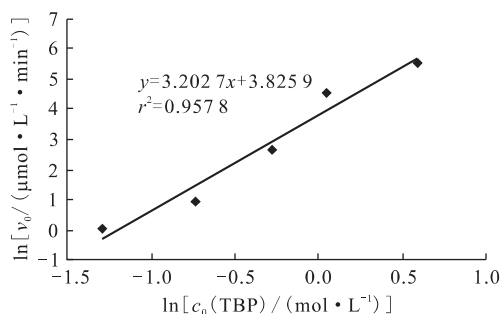


图 5 TBP 初始浓度对 Tc(VII) 萃取速率的影响

Fig. 5 Influence of initial TBP concentration on the extraction rate

25 °C, $c_0(\text{Tc}) = 0.19 \text{ mmol/L}$, $c_0(\text{HNO}_3) = 3.00 \text{ mol/L}$

综上所述实验结果, TcO₄⁻/HNO₃/TBP-煤油体系中, 1.8 mol/L ≤ $c_0(\text{HNO}_3)$ ≤ 5 mol/L 时, 加入比界面因子的钨初始萃取速率方程为 (由于未对 H⁺ 和 NO₃⁻ 对 Tc(VII) 萃取的影响作分别考察, 在此以两者的综合效应计入方程; V 表示水相体积, S' 表示比界面面积, 下同):

$$v_0 = \frac{dc_0(\text{Tc})}{dt} = k_{\text{Tc-HNO}_3} \cdot$$

$$\frac{S'}{V} c_0^{1.03}(\text{Tc}) c_0^{-2.49}(\text{HNO}_3) c_0^{3.20}(\text{TBP}) \quad (1)$$

由 25 °C 下 $1.8 \text{ mol/L} \leq c_0(\text{HNO}_3) \leq 5 \text{ mol/L}$ 的实验结果计算并求平均值,求得该温度下表观速率常数 $k_{\text{Tc-HNO}_3} = (0.205 \pm 0.031) \text{ mol}^{-0.74} \cdot \text{L}^{0.74} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

2.1.6 温度的影响 不同温度下 $\text{Tc}(\text{VII})$ 的萃取速率示于图 6。由图 6 可看出, $\text{Tc}(\text{VII})$ 初始萃取速率随温度升高而减小,由 Arrhenius 公式计算出该萃取过程的表现活化能 $E_a = -26.3 \text{ kJ/mol}$ 。

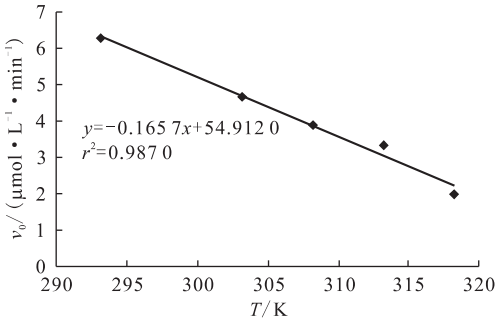


图 6 温度对 $\text{Tc}(\text{VII})$ 萃取速率的影响

Fig. 6 Influence of temperature on the extraction rate
 $c_0(\text{HNO}_3) = 3.00 \text{ mol/L}$, $c_0(\text{TBP}) = 1.06 \text{ mol/L}$,
 $c_0(\text{Tc}) = 0.21 \text{ mmol/L}$

2.2 其他萃取体系中 $\text{Tc}(\text{VII})$ 的萃取动力学

采用同样方法研究了 $\text{TcO}_4^-/\text{HNO}_3\text{-Zr/TBP-煤油}$ 、 $\text{TcO}_4^-/\text{HNO}_3\text{-U/TBP-煤油}$ 以及 $\text{TcO}_4^-/\text{HNO}_3\text{-Zr-U/TBP-煤油}$ 萃取体系中铈的萃取动力学行为。

2.2.1 界面面积的影响 在 $\text{TcO}_4^-/\text{HNO}_3\text{-Zr/TBP-煤油}$ 、 $\text{TcO}_4^-/\text{HNO}_3\text{-U/TBP-煤油}$ 萃取体系中改变比界面面积,所得的实验结果与 $\text{TcO}_4^-/\text{HNO}_3/\text{TBP-煤油}$ 体系中所得结果相似,即在 186 r/min 的搅拌转速下萃取速率随比界面面积增大呈波动性的上升,表明铈共萃取、铈铈共萃取在此条件下也是由界面上的化学反应所控制的。

2.2.2 动力学方程的关联 根据这 3 个体系中改变各相关组分浓度进行萃取实验所得实验结果关联出相应的动力学方程。 $\text{TcO}_4^-/\text{HNO}_3\text{-Zr/TBP-煤油}$ 体系中 $1.8 \text{ mol/L} \leq c_0(\text{HNO}_3) \leq 5 \text{ mol/L}$ 时,铈的初始萃取速率方程为:

$$v_0 = \frac{dc_0(\text{Tc})}{dt} = k_{\text{Tc-Zr}} \cdot \frac{S'}{V}$$

$$c_0^{0.94}(\text{Tc})c_0^{0.26}(\text{Zr})c_0^{-0.75}(\text{HNO}_3)c_0^{3.14}(\text{TBP}) \quad (2)$$

25 °C 下其表观速率常数 $k_{\text{Tc-Zr}} = (0.221 \pm 0.016)$

$\text{mol}^{-2.59} \cdot \text{L}^{-2.59} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。 $\text{TcO}_4^-/\text{HNO}_3\text{-U/TBP-煤油}$ 体系中,在 $1.1 \text{ mol/L} \leq c_0(\text{HNO}_3) \leq 5 \text{ mol/L}$ 、 $c_0(\text{U}) \leq 261 \text{ mmol/L}$ 、 $c_0(\text{TBP}) \leq 1.35 \text{ mol/L}$ 时,铈初始萃取速率方程为:

$$v_0 = \frac{dc_0(\text{Tc})}{dt} = k_{\text{Tc-U}} \cdot \frac{S'}{V} c_0^{0.97}(\text{Tc}) \cdot c_0^{0.24}(\text{U})c_0^{-1.01}(\text{HNO}_3)c_0^{1.74}(\text{TBP}) \quad (3)$$

25 °C 下其表观速率常数 $k_{\text{Tc-U}} = (0.135 \pm 0.021) \text{ mol}^{-0.94} \cdot \text{L}^{0.94} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。 $\text{TcO}_4^-/\text{HNO}_3\text{-Zr-U/TBP-煤油}$ 体系中,在 $1.1 \text{ mol/L} \leq c_0(\text{HNO}_3) \leq 5 \text{ mol/L}$ 、 $c_0(\text{U}) \leq 120 \text{ mmol/L}$ 时,铈初始萃取速率方程为:

$$v_0 = \frac{dc_0(\text{Tc})}{dt} = k_{\text{Tc-Zr-U}} \cdot \frac{S'}{V} c_0^{1.02}(\text{Tc}) \cdot c_0^{0.24}(\text{Zr})c_0^{0.25}(\text{U})c_0^{-1.08}(\text{HNO}_3)c_0^{1.54}(\text{TBP}) \quad (4)$$

25 °C 下其表观速率常数 $k_{\text{Tc-Zr-U}} = (1.76 \pm 0.16) \text{ mol}^{-0.97} \cdot \text{L}^{0.97} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

2.2.3 温度的影响 改变萃取体系的温度,所得实验结果均表明萃取速率随温度升高而降低。这 3 个体系中 $\text{Tc}(\text{VII})$ 萃取过程的表现活化能分别为 -22.4 、 -12.8 、 -10.8 kJ/mol 。

3 综合讨论

目前关于铈萃取动力学方面的公开报道较少,仅见 Nabeshima 等^[8-9]用高速离心法测量 $\text{Tc}(\text{VII})$ 在硝酸、含铈硝酸、TBP-煤油单相中的扩散系数,以及从硝酸水相到 TBP-煤油有机相的扩散系数,其结果适用于萃取传质属于扩散控制或者混合控制模式。本实验结果表明,在恒界面萃取池中,搅拌速率在 156 r/min 时,铈的萃取已属于化学反应控制;在实际工艺中(使用混合澄清槽、脉冲萃取柱或者离心萃取器),料液的搅拌混合更强烈,此时铈的萃取应当属于化学反应控制区域,因此本实验结果对于工艺更有参考价值。现结合已报道的热力学研究结论,对 $\text{Tc}(\text{VII})$ 萃取动力学的一些规律进行探讨。

3.1 准一级萃取速率常数的比较

由于各体系实验中铈的水相初始浓度略有不同,而这几个体系中 $\text{Tc}(\text{VII})$ 的萃取均可视为准一级反应,因此采用准一级萃取速率常数(k')来比较各体系中铈的萃取动力学差异(表 2)。由表 2 可见,铈或铈的存在均可以使 $\text{Tc}(\text{VII})$ 萃取速率提高数倍,铈、铈共同存在时对铈萃取速率的影响较铈或铈单独对 $\text{Tc}(\text{VII})$ 萃取速率的影响更为显著。

表 2 不同体系中准一级萃取速率常数的比较

Table 2 Comparison of quasi-first order rates constants in different systems

体系 (Systems)	准一级速率常数 (Quasi-first order extraction rate constants) $10^3 k^{11}/\text{min}^{-1}$
$\text{TcO}_4^-/\text{HNO}_3/\text{TBP-煤油 (Kerosine)}$	16.9
$\text{TcO}_4^-/\text{HNO}_3\text{-Zr}/\text{TBP-煤油 (Kerosine)}$	47.9
$\text{TcO}_4^-/\text{HNO}_3\text{-U}/\text{TBP-煤油 (Kerosine)}$	44.3
$\text{TcO}_4^-/\text{HNO}_3\text{-Zr-U}/\text{TBP-煤油 (Kerosine)}$	53.3

注 (Note): 1) 25 °C

3.2 Tc(VII) 萃取对各组分级数的比较

表 3 列出了 Tc(VII) 萃取对 HNO_3 的级数及拐点位置。 HNO_3 浓度变化对 Tc(VII) 萃取动力学行为的影响主要有以下 3 个方面: (1) NO_3^- 或 H^+ 直接参与铈的萃取反应, 其浓度变化引起萃

取速率的改变; (2) HNO_3 与高锆酸、锆铈络合物或者铈铈络合物竞争跟 TBP 结合, 从而抑制铈的萃取; (3) HNO_3 浓度变化造成相关离子形态的改变, 并造成 Tc(VII) 萃取方式的改变。实验所取得的数据即是以上几个因素综合影响的结果。

在拐点之前, HNO_3 浓度变化对 Tc(VII) 萃取动力学行为的影响主要体现为上述第一个方面。此时 HNO_3 浓度较低, 其竞争作用不显著, Tc(VII) 萃取速率均随 HNO_3 浓度提高而增大。酸度较低时铈主要以不被萃取的水解形式存在, $\text{TcO}_4^-/\text{HNO}_3\text{-Zr}/\text{TBP-煤油}$ 体系中铈的主要萃取方式与无铈时相同, 即以高锆酸络合 3 个 TBP 分子的形式 ($\text{HTcO}_4 \cdot 3\text{TBP}$) 进入有机相, 因此 Tc(VII) 萃取反应对 HNO_3 的级数 (0.32) 亦与无铈时 (0.37) 相近。在 $\text{TcO}_4^-/\text{HNO}_3\text{-U}/\text{TBP-煤油}$ 体系中, 由于铈酰离子不易水解, 即使在酸度较低时, 铈的萃取也是以铈铈共萃取为主, 因此对 HNO_3 的级数 (0.08) 与 $\text{TcO}_4^-/\text{HNO}_3/\text{TBP-煤油}$ 体系中相应的级数 (0.37) 相差较大。

表 3 不同体系中 Tc(VII) 萃取对硝酸的级数及其拐点

Table 3 Reaction orders of nitric acid in the extraction of Tc(VII)

体系 (Systems)	对硝酸级数 (Reaction orders of nitric acid)	拐点 (Knee point) $c(\text{HNO}_3)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$
$\text{TcO}_4^-/\text{HNO}_3/\text{TBP-煤油 (Kerosine)}$	0.37; -2.49	1.1~1.8
$\text{TcO}_4^-/\text{HNO}_3\text{-Zr}/\text{TBP-煤油 (Kerosine)}$	0.32; -0.75	≈1.8
$\text{TcO}_4^-/\text{HNO}_3\text{-U}/\text{TBP-煤油 (Kerosine)}$	0.08; -1.01	≈1.1
$\text{TcO}_4^-/\text{HNO}_3\text{-Zr-U}/\text{TBP-煤油 (Kerosine)}$	-0.28; -1.08	≈1.1

在拐点之后的 HNO_3 浓度范围内, 铈的萃取速率均随 HNO_3 浓度增加而减小, 此时 HNO_3 的主要影响体现为上述第二方面, 即竞争结合 TBP, 抑制铈的萃取。同时在 $\text{TcO}_4^-/\text{HNO}_3\text{-Zr}/\text{TBP-煤油}$ 体系中, HNO_3 浓度变化影响铈的形态。铈在酸度小于 3.5 mol/L 时即开始水解, 在拐点之后的范围内 HNO_3 浓度提高, Zr^{4+} 浓度亦随之增大, 对铈铈共萃取起促进作用; 而铈酰离子在 $\text{pH} > 1.5$ 时才开始水解, 其浓度几乎不随 HNO_3 浓度增加而变化, 在这方面 HNO_3 浓度增加对铈铈共萃取无显著促进作用。

表 4 列出了 Tc(VII) 萃取对除 HNO_3 外其他组分的级数。Tc(VII) 萃取对 TBP 的级数较为复杂。Tc(VII) 萃取对 TBP 的级数为 3.20, 该值与热力学研究中

铈进入有机相所结合的 TBP 分子数大致吻合 (以 $\text{HTcO}_4 \cdot 3\text{TBP}$ 进入有机相)。Tc(VII) 萃取对 TBP 级数为 1.74, 可认为与该体系中铈进入有机相时所结合的 TBP 分子数基本吻合 (以 $\text{UO}_2 \cdot \text{TcO}_4 \cdot \text{NO}_3 \cdot 2\text{TBP}$ 进入有机相)。Tc(VII) 萃取对 TBP 的级数为 3.14, 接近于 3, 明显高于热力学研究中进入萃合物的 TBP 分子数 ($\text{ZrTcO}_4(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{TBP}$), 这可能与反应机制有关, 造成该现象的原因有待进一步研究。

在实验误差范围内, 4 个萃取体系中 Tc(VII) 的萃取反应均可视为一级反应; 2 个含铈体系中对铈的反应级数 (0.25 ± 0.01) 基本一致; 2 个含铈体系中对铈的反应级数 (0.25 ± 0.01) 也基本相同。

表 4 Tc(VII)萃取对除硝酸外其他组分的级数

Table 4 Reaction orders of reactants except nitric acid in the extraction of Tc(VII)

体系 (Systems)	级数 (Reaction orders)			
	Tc	TBP	U	Zr
TcO ₄ ⁻ /HNO ₃ /TBP-煤油 (Kerosine)	1.03	3.20	-	-
TcO ₄ ⁻ /HNO ₃ -Zr/TBP-煤油 (Kerosine)	0.94	3.14	-	0.26
TcO ₄ ⁻ /HNO ₃ -U/TBP-煤油 (Kerosine)	0.97	1.74	0.24	-
TcO ₄ ⁻ /HNO ₃ -Zr-U/TBP-煤油 (Kerosine)	1.02	1.54	0.25	0.24

4 结 论

使用自行设计的恒界面萃取装置对 TBP-煤油从硝酸介质中萃取 Tc(VII)的动力学进行了研究,得出以下结论:

(1) 在本实验所用的恒界面萃取装置中,搅拌速率为 156 r/min 以上时,锝的萃取属于界面化学反应所控制的动力学类型;

(2) 根据实验结果关联出了相应的动力学方程,并计算出表观速率常数;

(3) 在所研究的体系中,Tc(VII)的萃取速率均随温度升高而降低;根据实验结果计算得出 Tc(VII)萃取过程的表现活化能均呈负值。

参考文献:

- [1] 张丕禄,齐占顺,朱志瑄. PUREX 流程中 Tc(VII)对 U(IV)反萃 Pu(IV)的影响[J]. 核化学与放射化学, 1999, 21(2): 219-227.
- [2] Pruet D J. The Solvent Extraction of Heptavalent Technetium by Tributyl Phosphate [J]. Sep Sci Technol, 1983, 16(9): 1 157-1 179.
- [3] Jassim T N, Liljenzin J O, Persson G. Synergistic Effect of Uranyl Nitrate on the Extraction of Per-

technetic and Perrhenic Acids by TBP Solution From Nitric Acid[J]. Radiochim Acta, 1983, 33: 163-167.

- [4] Kanellakopulos B, König C P. On the Extraction of Technetium With Respect to the Purex Process[J]. Radiochim Acta, 1983, 33: 169-175.
- [5] 朱国辉,江 浩,高会伶,等. 锝的 TBP 萃取化学行为研究[J]. 核化学与放射化学, 1997, 19(4): 28-34.
- [6] Jassim T N, Persson G, Liljenzin J O. Co-Extraction of Pertechetate With Zirconium (IV) in the TBP-Nitric Acid System[J]. Solvent Extr Ion Exch, 1984, 2(7&8): 1 079-1 092.
- [7] 欧阳应根,李瑞雪,矫海洋,等. HNO₃-TBP/OK 体系中锆锝共萃取行为的研究[J]. 核化学与放射化学, 2003, 285(2): 115-121.
- [8] Nabeshima M, Ludwig R, Nguyen T K D, et al. Diffusion Coefficients of Uranium (VI), Rhenium (VII) and Technetium (VII) in Nitric Acid and Tri-Butylphosphate Diluted in Dodecane[J]. Solvent Extr Res Dev, 2000, 7: 85.
- [9] Ludwig R, Nabeshima M, Nguyen T K D. Determination of Mass Transfer Coefficients of ⁹⁹Tc(VII) in Forward Transport in Purex-Relvent Systems by Using Analytical Ultracentrifugation[J]. Radiochim Acta, 2001, 89: 169-177.