

文章编号:0253-9950(2012)02-0102-07

6,6'-二(5,6-二乙基-1,2,4-三嗪-3-基)-2,2'-联吡啶萃取分离镅与镧系元素

洪哲^{1,2}, 叶国安^{1,*}, 唐洪彬¹, 何辉¹

1. 中国原子能科学研究院放射化学研究所, 北京 102413; 2. 环境保护部核与辐射安全中心, 北京 100082

摘要:在硝酸介质中,研究了6,6'-二(5,6-二乙基-1,2,4-三嗪-3-基)-2,2'-联吡啶(6,6'-bis(5,6-diethyl-1,2,4-triazin-3-yl)-2,2'-bipyridine, C2-BTBP)/CHCl₃体系对镅和镧系元素的萃取行为。重点考察了萃取时间、萃取剂浓度、水相硝酸浓度等因素对C2-BTBP萃取Am的影响。结果表明:C2-BTBP萃取镅时,10 min达到平衡; $D(\text{Am})$ 随酸度增大先增大后减小。在考察的酸度范围内,镧系元素的分配比均较小。提出了C2-BTBP/CHCl₃体系分离三价锕系与镧系元素的概念流程,并经逐级实验验证。萃取剂(C2-BTBP/CHCl₃)浓度为0.04 mol/L,料液酸度为1.0 mol/L HNO₃,洗涤液酸度为1.0 mol/L HNO₃,流比为AF:AX:AS=1:1:0.5,经6级萃取、4级洗涤后,镅的萃取率为99.93%,Am中Ln的去污因子大于10³,Am中镧系元素的含量小于0.03%,可较好的实现镅和镧系元素的分离。

关键词:C2-BTBP; 镅; 萃取; 分离

中图分类号:TL241 **文献标志码:**A

Separation Americium From Lanthanides by C2-BTBP

HONG Zhe^{1,2}, YE Guo-an^{1,*}, TANG Hong-bin¹, HE Hui¹

1. Department of Radiochemistry, P. O. Box 275(26), Beijing 102413, China;

2. Nuclear and Radiation Safety Center, Ministry of Environmental Protection
of the People's Republic of China, Beijing 100082, China

Abstract: The extraction behavior of americium and lanthanides from nitric acid solution was investigated under various conditions, such as contact time, the concentration of C2-BTBP, and the concentration of nitric acid. The results show that the extraction equilibrium of americium is reached in 10 minutes. The distribution ratio of americium increases firstly and then decreases with different concentrations of nitric acid. The distribution ratio of lanthanides is very low in different concentration of nitric acid. On the basis of batch extraction experiments, a 10 stages counter-current flowsheet was set up (6 stages for extraction, 4 stages for scrubbing, ratio of flow AF:AX:AS=1:1:0.5, 1.0 mol/L HNO₃ of aqueous feed, and 1.0 mol/L HNO₃ as scrubbing solution). The experiment results show that the extraction efficiency of americium and lanthanides is more than 99.93% and the concentration of lanthanides is less than 0.03%, respectively. The decontamination factor for ameri-

收稿日期:2011-10-10;修订日期:2011-12-05

作者简介:洪哲(1984—),男,河南舞钢人,硕士,助理工程师,核燃料循环与材料专业

* 通信联系人:叶国安(1964—),男,研究员,主要从事核燃料后处理研究, E-mail: yeguonan@ciae.ac.cn

um in lanthanides is more than 10^3 . The experimental results indicate that americium can be separated from lanthanides by C2-BTBP.

Key words: C2-BTBP; americium; extraction; separation

乏燃料经过后处理,大部分铀、钚(一般水法流程对铀的回收率可达 99.8% 以上,对钚的回收率可达 99.5% 以上^[1])被回收,同时,大部分的裂变产物(FP)与次锕系元素(Am、Cm)进入高放废液(HLLW)。HLLW 的安全处理与处置成为公众高度关注的问题,也成为制约核能发展的关键因素。分离-嬗变的路线成为解决这一问题的较好途径。

目前,对 HLLW 组分离研究较多的有以下几个流程:国外有美国的 TRUEX 流程^[2]、日本的 DIDPA 流程^[3]、法国的 DIAMEX 流程^[4]、瑞典的 CTH 流程^[5-6],国内的有 TRPO 流程^[7]、酰胺醚流程^[8-10],都取得了不错的分离效果。在这些流程中均可实现次锕系元素与裂片元素的分离,且将三价锕系与镧系元素分在一组。但由于 Am、Cm 与镧系元素化学性质非常相似,分离困难^[11-12],因此它们一起作为 α 废物排出。为进一步减少 α 废物体积以及今后嬗变的需要,需将 Am、Cm 与镧系元素分离^[13]。

含 N 类软配体萃取剂对三价锕系的亲和力大于对镧系元素的亲和力,其中,6,6'-二(5,6-二烷基-1,2,4-三嗪-3-基)-2,2'-联吡啶(R-BTBP)对三价锕系元素的萃取分配比较高^[14],而且可以在 1 mol/L HNO_3 体系中应用,便于和组分离流程的衔接。萃取剂中 R 基越长,其在有机溶剂中的溶解性能越好,但其对 Am 的萃取分配比却无直接关系,6,6'-二(5,6-二乙基-1,2,4-三嗪-3-基)-2,2'-联吡啶(C2-BTBP)对 Am/Ln 的分离性能好且研究较少。因此,本工作拟以 C2-BTBP 为萃取剂,对 C2-BTBP 分离镅与镧系元素的行为进行研究。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

GL-88B 漩渦混合器,海门市其林贝尔仪器制造有限公司;800 型离心机,上海手术器械厂;LS-6000LL 型低本底 $\alpha\beta$ 液体闪烁谱仪,美国 Beckman 公司;ICP-AES 分析仪,美国 Thermo 公司。

C2-BTBP,本实验室合成,经 MS、IR、 ^1H NMR 鉴定,其结构示于图 1;氯仿(CHCl_3),分析纯,北京益利精细化学品有限公司; ^{241}Am ,中国原子能科学研究院产品;其它试剂均为分析纯。

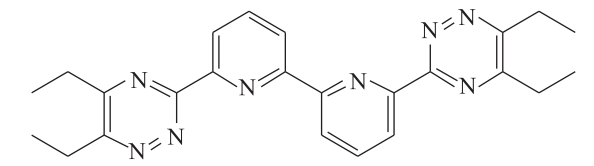


图 1 C2-BTBP 的结构图
Fig.1 Structure of C2-BTBP

1.2 实验方法

稀土料液的配置:称取一定量的金属硝酸盐溶于 1 mol/L 硝酸中,其浓度列于表 1。

表 1 混合稀土料液中各元素的质量浓度
Table 1 Mass concentration of lanthanides in the mixture solution

元素 (Elements)	$\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	元素 (Elements)	$\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
La	141.05	Dy	167.96
Ce	146.64	Ho	170.04
Pr	151.45	Er	229.32
Nd	151.32	Tm	221.00
Eu	296.40	Yb	193.31
Gd	333.71	Lu	273.52
Tb	165.49		

萃取平衡时间测定:在室温下,将水相料液与 C2-BTBP/ CHCl_3 按一定体积比加入到塑料离心管中,测量振荡不同时间后水相和有机相中 ^{241}Am 的放射性活度,当其不随时间而改变时,则认为萃取达到平衡。

萃取实验:将等体积的有机相和含放射性的水相混合接触,振荡时间 t (t 为萃取达平衡的时间, min),离心分相,取样测量有机相和水相中的放射性计数。

1.3 分析方法

^{241}Am 的测量:取萃取平衡后的水相、有机相各 100 μL ,用液体闪烁谱仪测量。测得的有机相和水相中的计数比值即为此条件下的分配比。分配比按公式 $D = \frac{A_o}{A_a}$ 计算,式中 D 为分配比, A_a 和 A_o 分别为 ^{241}Am 在水相和有机相的活度。

镧系元素的测量:镧系元素达萃取平衡后,有机相样品用 0.01 mol/L HNO_3 反萃 3 次后合并,取样

用 ICP-AES 测量反萃液的浓度 c_o , 水相浓度 c_a 直接用 ICP-AES 测量, 按照公式 $D = \frac{c_o}{c_a}$ 求出分配比。

萃取率的计算: $E = \frac{c_o V_o}{c_o V_o + c_a V_a}$, 式中 c_o 和 c_a

分别是被萃物在有机相和水相的浓度, V_o 和 V_a 分别是有机相和水相的体积。

2 结果与讨论

2.1 稀释剂的选择

C2-BTBP 为黄色固体粉末, 萃取前须找到合适的溶剂将其溶解。因此考察了 C2-BTBP 在烷烃、氯代烷烃、酯、醇类中的溶解情况。

研究发现, C2-BTBP 在正十二烷中基本不溶, 液相为无色透明溶液; 在正辛醇、乙酸乙酯中溶解度很小, 不利于进行萃取行为研究; 在二氯甲烷、三氯甲烷、1,1,2,2-四氯乙烷中溶解度良好。

在液体氯代烃中, 1,1,2,2-四氯乙烷的毒性最大, 对身体危害最大, 故不用它作为稀释剂。二氯甲烷的饱和蒸汽压远大于三氯甲烷的饱和蒸汽压, 表明二氯甲烷相对三氯甲烷更易挥发, 不利于生产使用。因此, 综合考虑溶解性能、毒性和溶剂的挥发性, 选择三氯甲烷作为研究 C2-BTBP 基本性能的稀释剂, 以了解此萃取剂的性能。

2.2 C2-BTBP 对锔的萃取研究

2.2.1 振荡时间对两相活度比的影响 图 2 给出了在一定振荡强度下 C2-BTBP 萃取 Am 时振荡时间对两相活度比的影响。从图 2 可以看出, Am 的分配比在 10 min 左右基本达到萃取平衡。所以后续实验选择两相混合时间为 10 min。

2.2.2 初始水相酸度对 $D(\text{Am})$ 的影响 在一定萃取剂浓度下, 考察了初始水相硝酸浓度 (0.01 ~ 5 mol/L) 对 Am 分配比的影响, 结果示于图 3。

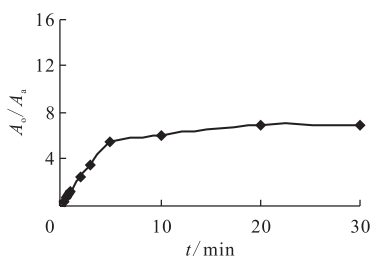


图 2 C2-BTBP 萃取 Am 时两相活度比随时间的变化

Fig. 2 Extraction of Am at different contact time

$c_o(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mol/L}$, $c(\text{C2-BTBP}/\text{CHCl}_3) = 0.035 \text{ mol/L}$,

$\theta = 12^\circ\text{C}$, $V_o : V_a = 1 : 1$

从图 3 可以看出, Am 的分配比随硝酸初始浓度的增加而增加, 但是当硝酸初始浓度大于 3 mol/L 时, 分配比随硝酸初始浓度增加反而降低。原因可能是 C2-BTBP 萃取 Am(III) 时, 配合物组成为 $\text{Am}(\text{NO}_3)_3 \cdot i\text{C2-BTBP}^{[15]}$, 故随着硝酸初始浓度增大, NO_3^- 逐渐增多, C2-BTBP 对 Am(III) 的萃取分配比逐渐增大, 但是当硝酸初始浓度过高时, C2-BTBP 与硝酸形成加合物, 和萃取 Am(III) 形成竞争反应, 从而导致分配比降低。C2-BTBP 在 0.5 ~ 2 mol/L HNO_3 范围内 $D(\text{Am})$ 在 1 ~ 80 之间; 0.01 mol/L HNO_3 时, $D(\text{Am}) = 0.02$ 。因此, 萃取酸度选择在 0.5 ~ 2 mol/L HNO_3 范围内, 反萃酸度选择在 0.01 mol/L HNO_3 以下。

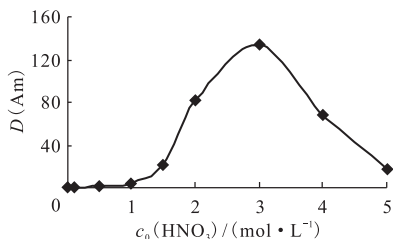


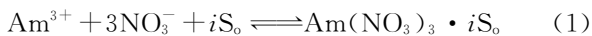
图 3 初始水相酸度对 $D(\text{Am})$ 的影响

Fig. 3 Distribution ratio of Am at different initial concentrations of HNO_3

$c(\text{C2-BTBP}/\text{CHCl}_3) = 0.035 \text{ mol/L}$,

$\theta = 12^\circ\text{C}$, $t = 10 \text{ min}$, $V_o : V_a = 1 : 1$

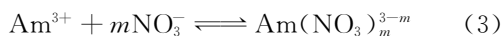
2.2.3 萃取剂浓度对 $D(\text{Am})$ 的影响 根据文献[15]对 C2-BTBP 萃取行为的研究, C2-BTBP 对 Am(III) 的萃取反应方程式可表示为:



(1) 式中, S 代表萃取剂。萃取平衡常数为:

$$K_{\text{ex}} = \frac{c_o(\text{Am}(\text{NO}_3)_3 \cdot i\text{S})}{c^3(\text{NO}_3^-)c(\text{Am}^{3+})c_o^i(\text{S})} \quad (2)$$

Am^{3+} 在 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系中还与 NO_3^- 存在如下络合平衡:



根据分配比定义:

$$D(\text{Am}^{3+}) = \frac{c_o(\text{Am}^{3+})}{c_a(\text{Am}^{3+})} \quad (4)$$

将(2)式代入(4)式得 Am^{3+} 的分配比为:

$$D(\text{Am}^{3+}) = \frac{c_o(\text{Am}^{3+})}{c_a(\text{Am}^{3+})} = \frac{c_o(\text{Am}(\text{NO}_3)_3 \cdot i\text{S})}{c(\text{Am}^{3+})Y} = \frac{K_{\text{ex}} c^3(\text{NO}_3^-) c_o^i(\text{S})}{Y} \quad (5)$$

式中, Y 为 Am^{3+} 与 NO_3^- 的络合度, $Y = 1 +$

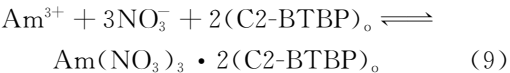
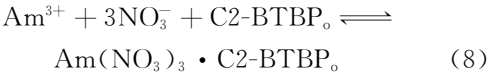
$\sum_{m=1}^n \beta_m c^m(\text{NO}_3^-)$, 其中 β_m 为累积稳定常数。在温度和硝酸浓度一定时, K_{ex} 和 Y 为常数, 两边取对数有:

$$\lg D(\text{Am}^{3+}) = i \lg c_o(\text{S}) + 3 \lg c(\text{NO}_3^-) + \lg K_{\text{ex}} - \lg Y \quad (6)$$

由于在一定温度和离子强度下, K_{ex} 恒定, 固定其他条件不变, 改变萃取剂浓度, 可以得到:

$$\lg D(\text{Am}^{3+}) = i \lg c_o(\text{S}) + C \quad (7)$$

式中, C 为常数。可通过图解法求 i 值。由(7)式知, 固定其他条件, 测量不同萃取剂浓度对萃取分配比的影响, 以 $\lg D(\text{Am}^{3+})$ 对 $\lg c_o(\text{S})$ 作图, 则直线斜率为 i 。其 $\lg D(\text{Am}^{3+})$ - $\lg c_o(\text{C2-BTBP})$ 关系示于图 4。从图 4 可以看出, 当萃取剂的浓度比较低时, $\lg c_o(\text{C2-BTBP})$ 的值低于 -1.46 (萃取剂浓度低于 0.035 mol/L) 时, 直线的斜率是 1.6, 根据斜率分析法, 可以判断萃和物中有 $\text{Am}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{C2-BTBP}$ 和 $\text{Am}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2(\text{C2-BTBP})$ 两种结构, 两种结构的比例大致为 1:1, 反应如式(8)和(9)所示。当萃取剂的浓度增大时, $\lg c_o(\text{C2-BTBP})$ 的值大于 -1.40 (萃取剂浓度高于 0.04 mol/L) 时, 直线的斜率是 2.0, 根据斜率分析法, 可判定萃合物结构为 $\text{Am}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2(\text{C2-BTBP})$, 反应式如式(9)所示。



2.2.4 相对对萃取率(E)的影响 在固定水相酸度、萃取剂浓度等条件下研究了不同相比时 C2-BTBP 对 Am 的萃取率的影响, 其结果列于表 2。

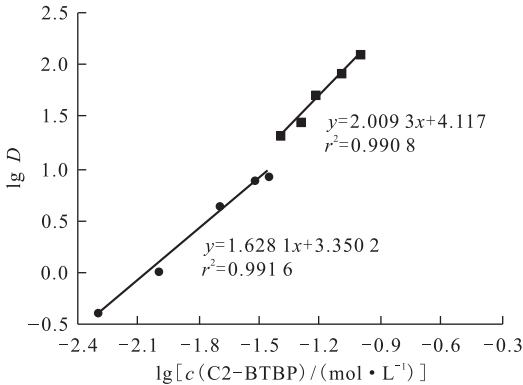


图 4 萃取剂浓度对 Am 分配比的影响
Fig. 4 Distribution ratio of Am at different concentrations of C2-BTBP
 $c_o(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mol/L}$, $\theta = 12^\circ\text{C}$, $V_o : V_a = 1 : 1$, $t = 10 \text{ min}$

从表 2 可以看出, 相对对萃取率的影响较大, 故可通过增大相比来提高 Am 的萃取率, 但增大相比同时也会增加有机废物量。因此, 单级萃取实验选用 1:1 的相比, 在流程设计中采用 1:2 的相比, 可以减少萃取剂用量, 同时也减少有机废物量。

表 2 相对对萃取率的影响
Table 2 Extraction rate at different phase ratios

$V_o : V_a$	$E/\%$	$V_o : V_a$	$E/\%$
1/5	54.34	1/1	85.23
1/4	61.83	2/1	91.62
1/3	69.97	3/1	93.81
1/2	77.22		

注 (Notes): $c_o(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mol/L}$, $c(\text{C2-BTBP}/\text{CHCl}_3) = 0.035 \text{ mol/L}$, $\theta = 12^\circ\text{C}$, $t = 10 \text{ min}$

2.3 C2-BTBP 对镧系元素的萃取行为研究

2.3.1 两相接触时间对 13 种镧系元素萃取行为的影响 图 5 为 C2-BTBP 对 13 种镧系元素萃取时时间对两相分配比的影响。由图 5 可以看出, La、Ce 两种元素在萃取 30 min 内有机相中的浓度低于仪器的检测下限, 表明 La、Ce 的萃取率非常低; Pr、Nd、Eu、Gd 几种元素在萃取 5 min 内达到平衡 (Nd、Eu、Gd 在 2 min 内萃取达到平衡), 萃取动力学较快; Tb、Dy 几种元素在萃取 10 min 时达到平衡; 而 Ho、Er、Tm、Yb、Lu 在萃取 30 min 时仍未达到平衡。综上, 随着原子序数的增加, 萃取达到平衡所需的时间增加。由于 Am 在 10 min 时萃取达到平衡, 本工作目的是进行镧

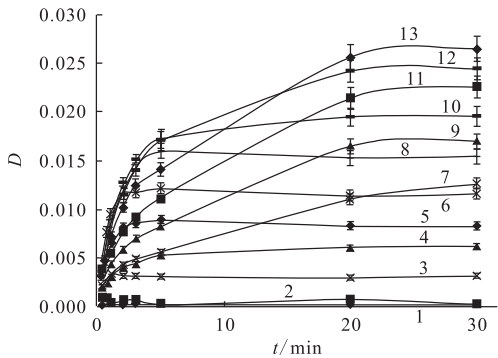


图 5 两相接触时间对萃取镧系元素的影响
Fig. 5 Extraction of lanthanides at different contact time
 $c(\text{C2-BTBP}/\text{CHCl}_3) = 0.035 \text{ mol/L}$,
 $c_o(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mol/L}$, $\theta = 12^\circ\text{C}$, $V_o : V_a = 1 : 1$
1——La, 2——Ce, 3——Nd, 4——Pr, 5——Gd,
6——Eu, 7——Lu, 8——Tb, 9——Yb, 10——Dy,
11——Tm, 12——Ho, 13——Er

系与镧系元素的分离,镧系的分配比越低越好,因此,可利用二者的萃取动力学差异,最终选择萃取时间为 10 min。

2.3.2 酸度对分配比的影响 图 6 为 C2-BTBP 对 13 种镧系元素萃取时酸度对两相分配比的影响。由图 6 可知,在 0.05~4 mol/L 酸度范围内,La 基本不被萃取,其余 12 种镧系元素的萃取分配比先增高后降低,均在 3 mol/L 酸度时达到最大值。原因同 2.2.2 节。

2.4 串级实验

2.4.1 概念流程的设计 根据 C2-BTBP 对 Am 和镧系元素萃取行为的基础数据,拟定了串级实验工艺流程,萃取剂浓度为 0.04 mol/L C2-BTBP/CHCl₃,水相进料酸度为 1.0 mol/L HNO₃,组成见表 1。1.0 mol/L HNO₃作洗涤液,0.01 mol/L HNO₃作反萃剂,概念流程示于图 7。该流程由 6 级萃取、4 级洗涤、4 级反萃组成。流比:AF:AX:AS=1:1:0.5,BF:BX=1:1,实验温度为 15℃。

2.4.2 两相出口浓度变化 按照 6 级萃取、4 级洗涤进行串级实验,做到 40 排,Am 的有机相从

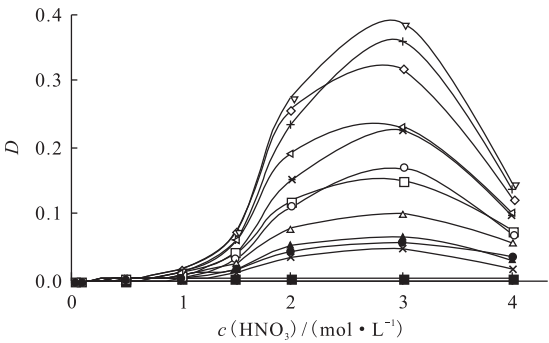


图 6 酸度对萃取镧系元素的影响
Fig. 6 Distribution ratios of lanthanides at different concentrations of HNO₃

◆——La, ■——Ce, ×——Nd, ●——Lu,
▲——Pr, △——Yb, □——Tm, ○——Gd,
×——Eu, ◁——Er, +——Tb, ◇——Ho, ▽——Dy

第 27 排开始取瞬时样,水相从第 28 排开始取瞬时样。Ln 的有机相从第 31 排开始取瞬时样,水相从第 30 排开始取瞬时样,结果示于图 8。从图 8 可以看出,串级实验进行到 30 排时,两相出口处的计数(浓度)趋于定值,萃取已经达到了平衡。因此,在 30 排以后取各级样均达到平衡。

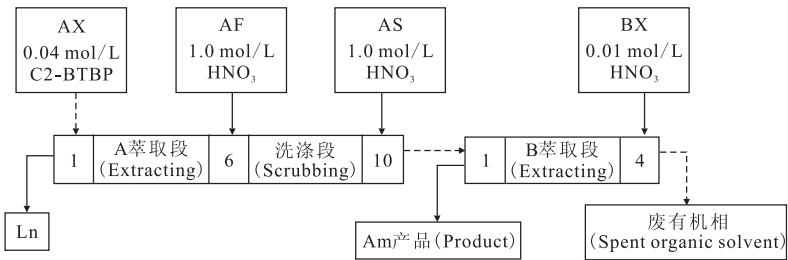


图 7 C2-BTBP 分离镅和镧系元素的概念流程图
Fig. 7 Flowsheet of separation Am from lanthanides by C2-BTBP

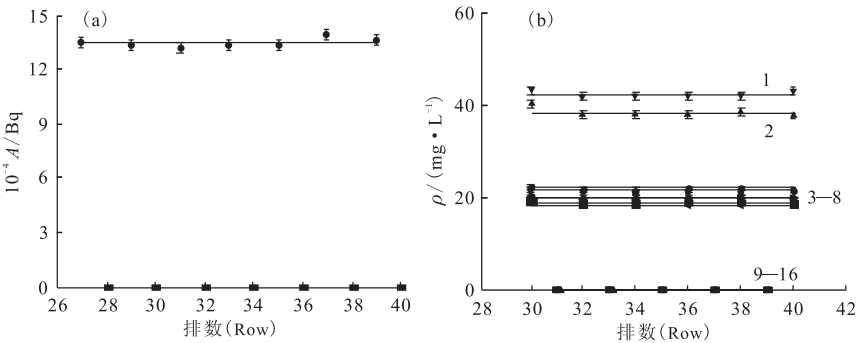


图 8 Am(a)和镧系元素(b)各排瞬时样

Fig. 8 Instantaneous samples of Am(a) and lanthanides(b) at different row
(a): ■——水相(Aqueous phase), ●——有机相(Organic phase)
(b): 1——Gd, 2——Eu, 3—8——水相中 Dy, Tb, Nd, Pr, Ce, La(In aqueous phase),
9—16——有机相中镧系元素(Lanthanides in organic phase)

2.4.3 Am 和 La 在萃取洗涤段的各级分布 串级实验在进行到第 35 排时取平衡样,级数为偶数级。然后再进行 5 排实验,在第 40 排时取奇数级的平衡样。图 9 是 Am 和 La 在萃取洗涤段的各级分布。从图 9(a)可以看出,基本上所有的 Am 都萃取到了有机相中,而且经过两级萃取后,即从第四级开始,料液中的 Am 基本已全部萃入到有机相中,说明 C2-BTBP 对 Am 的萃取分配比很

高。从图 9(b)可以看出,萃取剂对 La 基本不萃取,所有的 La 全部留在了水相。因此,通过设计的流程,用 C2-BTBP/ CHCl_3 ,可很好的实现 Am/La 的分离。串级实验中 Am 和 Ln 的萃取率和物料衡算等数据列于表 3。从表 3 可知,在整个萃取洗涤段,Am 的萃取率为 99.93%,Ln 的萃取率小于 0.03%,去污因子(DF)大于 10^3 。因此,可通过 6 级萃取、4 级洗涤实现 Am/Ln 的分离。

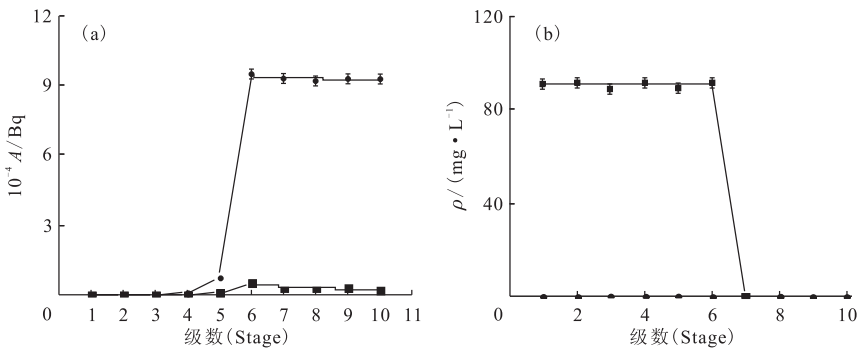


图 9 Am(a)和 La(b)在萃取洗涤段的各级分布
Fig. 9 Distribution of Am(a) and La(b) in different stages
■——水相(Aqueous phase),●——有机相(Organic phase)

表 3 串级实验 Am、Ln 的萃取率及物料衡算			
Table 3 Extraction rate and material balance of Am and Ln in cascade experiment			
元素 (Elements)	物料衡算 (Material balance)/%	E/%	DF
Am	98	99.93	-
La	99	0.02	5.8×10^3
Ce	101	0.03	2.9×10^3
Nd	100	<0.001	$>1.5 \times 10^4$
Eu	100	0.01	1.8×10^4
Gd	102	<0.001	$>3.1 \times 10^4$
Tb	101	<0.001	$>1.6 \times 10^4$

2.4.4 与 DiBTP^[16] 分离三价锕系与镧系元素的性能比较 为比较 C2-BTBP 与 DiBTP^[16] 分离三价锕系与镧系元素的性能,现将二者的串级实验参数和结果列于表 4。从表 4 可知:C2-BTBP 与 DiBTP 各有优缺点,C2-BTBP 的优点是进料酸度高(1.0 mol/L HNO_3),工业上易于控制,Am 和 Ln 的净化效果好,单级反萃容易,不需要加入络合剂,缺点是稀释剂的选择有待进一步的研究;DiBTP 的优点是用正辛醇和十二烷做为稀释剂,缺点是进料酸度低(0.2 mol/L HNO_3),Am 中 Ln(Eu)的净化效果差,单级反萃实验时发现需要加入络合剂来反萃 Am。

表 4 C2-BTBP 与 DiBTP 的串级实验参数和结果比较		
Table 4 Comparison of cascade experiment between C2-BTBP and DiBTP		
比较项目(Comparative item)	C2-BTBP	DiBTP
萃取剂(Extractant)	0.04 mol/L C2-BTBP	0.02 mol/L DiBTP
稀释剂(Diluent)	CHCl_3	30% 正辛醇(Octanol)-十二烷(Dodecane)
$c(\text{HNO}_3)$	1.0 mol/L	0.2 mol/L
洗涤液(Washing solution)	1.0 mol/L HNO_3	0.1 mol/L HNO_3
级数(Stages)	6 级萃取、4 级洗涤 (6 stages for extraction, 4 stages for scrubbing)	7 级萃取、3 级洗涤 (7 stages for extraction, 3 stages for scrubbing)
结果(Results)	$E(\text{Am})=99.93\%$, $E(\text{Eu})=0.01\%$	$E(\text{Am})=99.92\%$, $E(\text{Eu})=4.63\%$

3 结 论

通过 C2-BTBP 对镅和镧系元素的萃取行为研究,得出了以下几点结论。

(1) C2-BTBP 萃取 Am 时,10 min 达到平衡; $D(\text{Am})$ 随酸度增加先增大后减小,因此,可在 0.5~2 mol/L 硝酸范围内进行萃取实验,在考察的酸度范围内,镧系元素的分配比较小。表明 C2-BTBP 是一种很好的分离 Am 和镧系元素的萃取剂,也证实了含软配位原子的萃取剂对三价镧系元素有更高的选择性。

(2) 提出了 C2-BTBP/ CHCl_3 体系分离三价镧系与镧系元素的概念流程,并经串级实验验证。萃取剂 (C2-BTBP/ CHCl_3) 浓度为 0.04 mol/L,料液酸度为 1.0 mol/L HNO_3 ,洗涤液酸度为 1.0 mol/L HNO_3 ,流比为 $\text{AF} : \text{AX} : \text{AS} = 1 : 1 : 0.5$,经 6 级萃取、4 级洗涤后,镅的萃取率为 99.93%,去污因子大于 10^3 ,Am 中镧系元素的含量小于 0.03%,可较好的实现镅和镧系元素的分离。

(3) C2-BTBP 可以在 $c_0(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mol/L}$ 时,较好地实现镅和镧系元素的分离;BTBP 类作为萃取剂的难点之一是其稀释剂选择问题,本工作以三氯甲烷作为稀释剂在核工业中的进行应用存在一定问题,因此可作为研究 C2-BTBP 基本性能的稀释剂,以了解此萃取剂的性能,关于稀释剂的选择仍需进一步的研究。

参考文献:

- [1] 吴华武. 核燃料化学工艺学[M]. 北京:原子能出版社,1989:167-168.
- [2] Cecille L, Casarci M, Pietrelli L, et al. New Separation Chemistry Techniques for Radioactive Waste and Other Specific Application[M]. London U K: Elsevier, 1991: 21.
- [3] Kubota M, Yamayucki I, Shirahasi K, et al. Development of a Partitioning Process for the Management of High Level Waste[C]//Global'93 Proceedings of the International Conference and Technology Exposition on Future Nuclear System: Emerging Fuel Cycles and Waste Disposal Option. Washington: American Nuclear Society, La Grange Park, III, 1993: 588.
- [4] Cuillerdier C, Musikas C, Hoel P, et al. Mal-

- onamides as New Extractants for Nuclear Waste Solutions[J]. Sep Sci Technol, 1991, 26: 1 229.
- [5] Liljenzin J O, Persson C, Svantesson I, et al. The CTH-Process for HLLW Treatment (Part I General Description and Process Design)[J]. Radiochemical Acta, 1984, 35: 155.
- [6] Persson G, Wingertors S, Liljenzin J O, et al. The CTH-Process for HLLW Treatment (Part II. Hot Test)[J]. Radiochemical Acta, 1984, 35: 163.
- [7] Zhu Y J, Song C L. Recovery of Neptunium, Plutonium and Americium From Highly Active Waste, Trialkyl Phosphine Oxide Extract Ion[M]//Morss L R, Fuger J, eds. Transuranium Element Symposium. 1990. Washington DC: American Chemical Society, 1992: 318.
- [8] 叶国安,何建玉,姜永青,等. 酰胺类萃取剂对 Am(III) 和 Eu(III) 的萃取行为研究 I. 萃取机理研究[J]. 核化学与放射化学, 2000, 22(2): 65-72.
- [9] 叶国安,何建玉,罗方祥. 酰胺类萃取剂对 Am(III) 和 Eu(III) 的萃取行为研究 II. 萃取热力学和萃合物光谱研究[J]. 核化学与放射化学, 2000, 22(3): 136-143.
- [10] 叶国安,罗方祥,何建玉,等. 酰胺类萃取剂从模拟高放废液中分离镧系和镧系元素的研究[J]. 原子能科学技术, 2001, 35(增刊): 62-69.
- [11] 王萍. 镅等镧系元素与镧系元素分离方法研究进展[J]. 环境科学导刊, 2008, 27(5): 16-20.
- [12] 李寿树. 高放废物的嬗变处置与不产生长寿命高放废物的先进核能系统[J]. 核科学与工程, 1996, 16(3): 269-283.
- [13] 梁俊福,李旗. 二(2,4,4 三甲基戊基)-二硫代磷酸萃取分离 Am 和 Cm 的研究[J]. 核化学与放射化学, 2005, 27(4): 221-224.
- [14] Drew M G B, Foreman M R S J, Clement Hill, et al. 6,6'-Bis-(5,6-Diethyl-[1,2,4] Triazin-3-yl)-2,2'-Bipyridyl the First Example of a New Class of Quadridentate Heterocyclic Extraction Reagents for the Separation of Americium (III) and Europium (III) [J]. Inorganic Chemistry Communications, 2005, 8: 239-241.
- [15] Retegan T, Ekberg C, Dubois I, et al. Extraction of Actinides With Different 6,6'-Bis(5,6-Dialkyl-[1,2,4]-Triazin-3-yl)-[2,2']-Bipyridines (BTBPs) [J]. Solvent Extr Ion Exch, 2007, 25: 417-431.
- [16] 程琦福. 双三嗪吡啶的合成及其分离镅和镧系元素的研究[D]. 北京:中国原子能科学研究院, 2006.