

三烷基氧磷对硝酸介质中钌的萃取行为

章燕^{1,2}, 浦宁², 夏良树^{1,*}, 徐超², 陈靖²

1. 南华大学核科学技术学院, 湖南衡阳 421001;

2. 清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100084

摘要: 研究了三烷基氧磷(TRPO)对硝酸介质中钌的萃取行为。使用 TRPO 为萃取剂, 煤油(OK)为稀释剂, 重点考察了萃取平衡时间、水相硝酸浓度、温度、萃取剂浓度、亚硝酸盐浓度等因素对钌的萃取影响, 并进行了钌的三级错流萃取实验。另外, 还研究了硝酸浓度、温度等因素对钌的反萃过程影响。结果表明, 由于钌在水相和有机相中存在着多个种态的平衡和转化过程, 热力学和动力学作用相互影响, 使得 TRPO 对钌的萃取行为以及有机相中钌的反萃行为均十分复杂。为进一步了解 TRPO 对高放废液中钌的萃取行为, 进行了 TRPO/煤油对不同酸度、浓缩倍数的模拟高放废液中钌的萃取和反萃实验, 相关结果为进一步优化 TRPO 流程工艺提供了重要参考。

关键词: 钌; 萃取; 三烷基氧磷; 高放废液

中图分类号: O644.14 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2018)02-0105-07

doi: 10.7538/hhx.2018.YX.2017018

Extraction of Ruthenium From Nitric Acid Medium by Trialkylphosphine Oxide

ZHANG Yan^{1,2}, PU Ning², XIA Liang-shu^{1,*}, XU Chao², CHEN Jing²

1. School of Nuclear Science and Technology, University of South China, Hengyang 421001, China;

2. Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China

Abstract: The extraction of ruthenium from nitric acid medium by trialkylphosphine oxide (TRPO) was studied under a variety of experimental conditions. The influence factors such as contacting time, nitric acid concentration, temperature, TRPO concentration, etc., on the extraction behavior were systematically investigated. Three-stage cross-current extractions were further conducted to reveal the extraction behavior. Moreover, the stripping of ruthenium from the loaded organic phase by nitric acid was also studied. The results from this study indicate that the thermodynamics and kinetics of the speciation and chemical equilibrium of ruthenium in nitric acid medium are quite interactive and thus resulting in complicated extraction behaviors. Furthermore, the extraction of ruthenium from a series of simulated HLLW was conducted and the results provide additional information for the optimization of TRPO

收稿日期: 2017-03-08; **修订日期:** 2017-05-08

作者简介: 章燕(1989—), 男, 湖南娄底人, 硕士研究生, 核科学与技术专业, E-mail: 68862492@qq.com

* **通信联系人:** 夏良树(1966—), 男, 湖南衡阳人, 博士, 教授, 核科学与技术专业, E-mail: xls1966@hotmail.com

网络出版时间: 2018-03-16; **网络出版地址:** <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2045.TL.20180316.0839.002.html>

process regarding the decontamination of ruthenium from HLLW.

Key words: ruthenium; extraction; TRPO; high level liquid waste

钌被公认为乏燃料后处理中的一种“麻烦”元素。一方面,其产额较高、半衰期较长($T_{1/2}({}^{103}\text{Ru})=39.3\text{ d}$, $T_{1/2}({}^{106}\text{Ru})=374\text{ d}$),具有很强的 $\beta\text{-}\gamma$ 放射性。另一方面,钌的化学行为极为复杂,可以各种价态(0~8)存在,并能与不同配体形成各种不同的络合物,在放射性废液中的化学性质非常多变。在硝酸溶液中,钌的形态及种态分布复杂,各物种的性质各异^[1-2]。目前,人们对钌在溶液中的化学行为尚未有深入认识。对钌的萃取行为,尤其是与乏燃料后处理相关的硝酸体系下钌的萃取行为研究不够充分。钌的存在对于后处理流程的运行具有重要影响。以 PUREX 流程为例, TBP 萃取分离铀钚时,钌的行为难以预测,所得铀钚产品中往往会有一定量放射性钌的污染^[2-6]。在对放射性乏燃料溶液进行浓缩时,钌还可能被氧化为具有一定挥发性的 RuO_4 并进入气相中^[7-9],导致钌在工艺流程中的无序扩散,然后进一步沉积到设备表面或扩散至环境中,从而加重放射性累积并腐蚀相关设备。由于乏燃料经 PUREX 流程处理后,大部分钌将进入高放废液中,因此,钌的存在不但对乏燃料后处理主流程带来困难,还会对后续高放废液分离流程产生重要影响。

以混合三烷基氧膦(TRPO)作为萃取剂、煤油(OK)为稀释剂的 TRPO 流程是我国自主发展的一种高放废液分离流程^[10-11]。该流程可将高放废液中剩余的锕系元素、尤其是次锕系元素进行有效分离,从而实现高放废液的非 α 化,大大简化后续废物处置要求。然而,目前对 TRPO 流程中钌的萃取行为尚未有系统研究。乏燃料中的大部分钌经 PUREX 流程处理后将进入高放废液中,作为一种极其复杂的裂片元素,钌的存在会对 TRPO 流程工艺正常运行产生影响。一方面,钌可能在流程的各个物流中扩散,从而影响 TRPO 分离流程中各类产品的去污及萃取剂的循环复用;另一方面,最终废液中的钌在玻璃固化过程中会以 RuO_4 的形式挥发出来,对后续放射性废物的处置带来困难。因此,了解钌在 TRPO 流程中的萃取及分布行为对于该流程的优化和实际运行具有重要意义,有必要对硝酸体系下 TRPO 对钌的萃取行为进行系统的研究。

本工作拟从表观萃取现象出发,对 TRPO 萃

取钌的行为以及影响钌萃取性能的各种因素(如温度、酸度、TRPO 浓度、亚硝酸根浓度等)进行研究,并考察多级错流萃取中各级钌的分配情况。同时,考察温度、水相酸度等对钌反萃的影响。另外,还进行从模拟高放废液中萃取钌的实验,从而为了解 TRPO 流程中钌在两相的分配行为提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

三硝酸根亚硝酸钌,分析纯,Alfa Aesar 公司;三烷基氧膦,相对平均分子质量 348, Cytec Inc.,使用前进行碱洗($w=0.5\%$ NaOH)、酸洗(1 mol/L HNO_3)、水洗纯化,以除去其中可能含有的磷酸类杂质;加氢煤油作为萃取稀释剂,中核四川环保工程有限责任公司;浓硝酸,市售分析纯,其它浓度硝酸均由浓硝酸稀释得到。钌溶液直接由三硝酸根亚硝酸钌溶解在硝酸溶液中得到。如无特殊说明,钌溶液均在溶解后放置两个月以上再进行萃取实验,以尽量使得溶液中的钌种态达到平衡状态。其它试剂均为市售分析纯。

模拟高放废液由溶解各种硝酸盐(其中钼来源为钼酸铵)获得,其中各种金属元素(主要成分)的基准组列入表 1。

表 1 模拟高放废液中主要组分

Table 1 Main components of simulated HLLW

元素	$\rho/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	元素	$\rho/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$
Ba	0.415	Pd	0.303
Cs	0.412	Ni	0.046
Ru	0.451	Cr	0.062
Sr	0.127	Zr	0.716
Fe	0.237	Na	1.136
Mo	0.674	Ln(总)	2.1

电感耦合等离子体光谱仪(ICP-OES),美国 Thermo Fisher 公司;台式恒温振荡器,上海精宏实验设备有限公司;四联磁力搅拌器,北京金北德工贸有限公司;52A 型低速离心机,河北白洋离心机厂。

1.2 实验方法

萃取实验在 5 mL 离心试管中进行,相比均

控制为 1:1。萃取前,先使用与钌溶液硝酸浓度相同的硝酸对有机相预平衡 2 次,离心分相后取有机相,与等体积的亚硝酰钌溶液在恒温振荡器中混合。除温度实验外,其余萃取实验均在 25 °C 下进行。振荡一定时间后(除萃取平衡时间实验外,若无特殊说明,萃取振荡时间均为 1 h),离心分相,水相经稀释一定倍数后使用 ICP-OES 测定钌浓度,计算分配比。

分配比 D 定义如下:

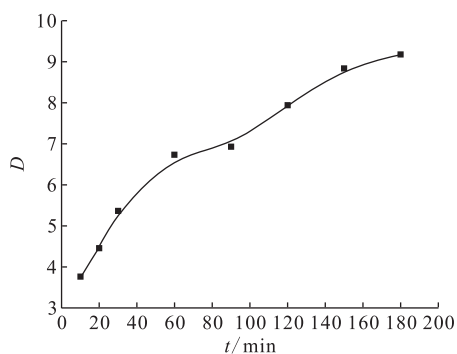
$$D = c_o / c_{aq} = (c_o - c_{aq}) / c_{aq}$$

式中: c_o 为萃取后有机相中钌浓度; c_0 为初始水相中钌浓度; c_{aq} 为萃取后水相中钌浓度。

2 结果与讨论

2.1 萃取时间对萃取的影响

萃取时间(t)对 TRPO 萃取新配制溶液中钌的影响示于图 1。由图 1 可知:TRPO 对新配制的钌溶液中的钌具有较强的萃取能力,萃取 3 h 后分配比达到 9 以上;同时,TRPO 对硝酸溶液中钌萃取的动力学过程十分缓慢,在振荡平衡 3 h 后,体系尚未达到平衡。



$c(\text{Ru}) = 10 \text{ mmol/L}$, $c(\text{TRPO}) = 0.4 \text{ mol/L}$,
 $c(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mol/L}$

图 1 萃取时间对 TRPO 萃取钌的影响

Fig. 1 Effect of contacting time

on extraction of ruthenium by TRPO

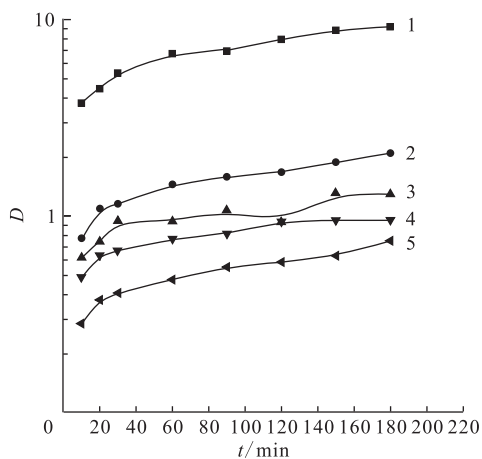
亚硝酰钌溶解在硝酸溶液中后,主要以三价的 RuNO^{3+} 形式存在,但该离子可以和溶液中的 NO_3^- 、 NO_2^- 、 H_2O 、 OH^- 等进一步形成一系列络合物,种态分布复杂。 RuNO^{3+} 在溶液中一般以六配位形式(八面体结构)存在,因此,这些络合物可表示为 $[\text{RuNO}(\text{NO}_3)_x(\text{NO}_2)_y(\text{OH})_z(\text{H}_2\text{O})_n]^{3-x-y-z}$, ($x+y+z+n=5$)。其中,某些形式的络合物容易被 TRPO 萃取,某些形式络合物则不易被萃

取,各种种态间存在着复杂而缓慢的化学平衡^[12]。据文献^[13]报道,TRPO 萃取硝酸溶液中的钌时,易萃组分大多是中性或阴性络离子,如 $[\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^-$ 、 $[\text{RuNO}(\text{NO}_3)_2(\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]$ 等,而阳性络离子如 $[\text{RuNO}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ 、 $[\text{RuNO}(\text{NO}_3)(\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ 等组分则不易被萃取。由于 TRPO 和 TRPO 同属于单齿中性磷类萃取剂,结构类似,对不同钌物种的萃取次序应一致,因此可认为 TRPO 和 TRPO 从硝酸体系中萃取钌时,易萃物种和不易萃物种相似。在后文中,将以此为基础对萃取物种进行讨论。

在萃取过程中,随着易萃物种进入有机相,水相平衡逐渐向易萃的钌物种方向移动,不易萃物种向易萃物种转变,使得钌的分配比持续增加。

2.2 钌溶液存放时间对萃取的影响

亚硝酰钌在硝酸中溶解后,溶液中会存在钌物种的持续变化和平衡过程,从而会对萃取产生显著影响。钌溶液存放时间对萃取影响的实验结果示于图 2。由图 2 可知:随着钌溶液放置时间的增加,钌的萃取分配比逐渐减小,这表明随着钌溶液放置时间的增加,溶液中易被萃取的钌物种不断向难萃取物种转化。与图 1 类似,图 2 中每条曲线随着振荡平衡时间增加,分配比持续增大。在进行 3 h 的萃取平衡后,均尚未达到热力学平



$c(\text{Ru}) = 10 \text{ mmol/L}$, $c(\text{TRPO}) = 0.4 \text{ mol/L}$,
 $c(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mol/L}$

放置时间: 1——2 h, 2——1 d, 3——2 d, 4——3 d, 5——10 d

图 2 TRPO 对放置不同时间后的钌溶液中钌的萃取随萃取时间的变化

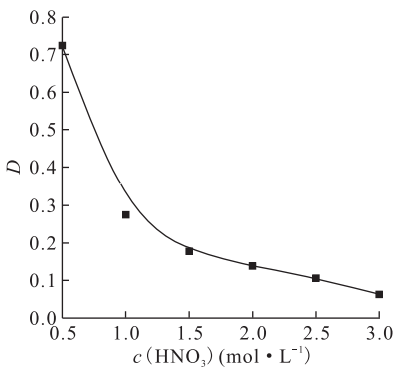
Fig. 2 Effect of time after preparation of Ru solution on extraction of ruthenium by TRPO

衡,这一现象同样表明在萃取过程中钌溶液存在着持续的钌络合和种态平衡。

另外,亚硝酰钌在溶解后放置较短时间内(1 d),TRPO对钌的萃取分配比随放置时间推移大幅下降,后来随着放置时间继续增长,分配比减小较为缓慢。这表明亚硝酰钌刚溶解后,易萃组分以较快的速率转化为难萃组分,随着溶液放置时间增长,溶液中的钌物种趋于平衡,转化速率减缓,且难以被TRPO萃取的物种显著增多。

2.3 水相硝酸浓度对萃取的影响

不同硝酸浓度下TRPO对钌的萃取实验结果示于图3。由图3可知:随着硝酸浓度的增加,钌的分配比降低。在低酸条件下(硝酸浓度为0.5 mol/L),分配比可达0.7以上,硝酸浓度增加到1.0 mol/L时,分配比降低到0.3左右。随着硝酸浓度进一步增加,分配比继续降低,但降低的趋势较缓慢。当硝酸浓度达到3.0 mol/L时,分配比降至0.1以下。硝酸对萃取的影响包括多个方面。首先,硝酸会对钌的萃取产生竞争,TRPO可萃取硝酸,硝酸浓度增加后,TRPO对硝酸的萃取增加,导致有机相中的自由TRPO浓度下降,钌分配比下降。此外,硝酸浓度变化后,溶液中钌的平衡种态也发生变化,从而对萃取产生影响。亚硝酰钌极易水解,低酸度时,较多 OH^- 参与钌的配位,形成 $[\text{RuNO}(\text{NO}_3)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ 等易萃物种,酸度升高时,络合物中的 OH^- 被中和,形成 $[\text{RuNO}(\text{NO}_3)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ 、 $[\text{RuNO}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ 等不易萃物种,从而导致钌分配比的下降。对于TRPO流程,为了强化对钌的去污,



$c(\text{Ru})=10 \text{ mmol/L}, c(\text{TRPO})=0.4 \text{ mol/L}$

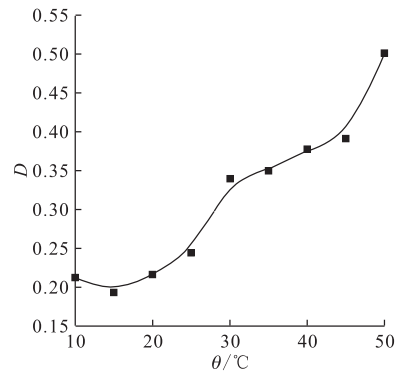
图3 水相硝酸浓度对TRPO萃取钌的影响

Fig. 3 Effect of concentration of nitric acid on extraction of ruthenium by TRPO

可以适当增加料液的酸度,减少钌的萃取,以增大超铀元素(TRU)对钌的分离因子。

2.4 温度对萃取的影响

萃取温度对TRPO萃取钌的影响示于图4。由图4可知,总体上,随着温度的升高,钌的分配比呈增大趋势,这表明升高温度对萃取钌有利。温度对钌萃取的影响包含热力学和动力学两个方面的因素。热力学上,其影响取决于萃取反应的热效应。若钌的萃取反应为吸热过程,则升高温度对钌萃取有利,若为放热过程,则升高温度不利于萃取。动力学上,温度升高,将加快钌的不同种态间的转化速率以及钌萃取的传质速率,从而有利于萃取达到平衡。由于TRPO从硝酸溶液中萃取钌的动力学极为缓慢,且溶液中存在不同物种的转化,在萃取2 h后反应并未达到热力学平衡,因此从图4结果难以判断TRPO对钌的萃取反应为放热还是吸热过程。尽管如此,从减少TRPO流程对钌萃取的角度考虑,应将流程运行温度控制在较低水平。



$c(\text{Ru})=10 \text{ mmol/L}, c(\text{TRPO})=0.4 \text{ mol/L},$
 $c(\text{HNO}_3)=1 \text{ mol/L}$

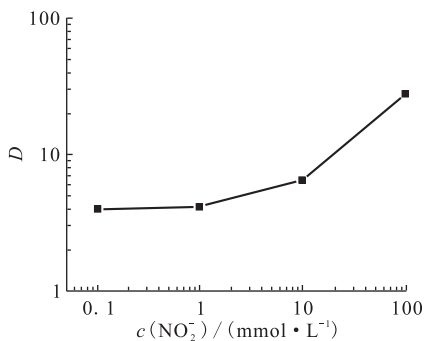
图4 萃取温度对TRPO萃取钌的影响

Fig. 4 Effect of temperature on extraction of ruthenium by TRPO

2.5 亚硝酸盐对萃取的影响

作为一种还原剂,亚硝酸盐可用于后处理流程中镆、钷等价态的调控^[14]。在TRPO流程中,也需对镆钷等的价态进行调节。而 NO_2^- 与亚硝酰钌在溶液中会产生络合作用,生成多种钌的亚硝酸根化合物,因此,有必要考察亚硝酸盐对TRPO萃取钌的影响。 NO_2^- 浓度对从硝酸溶液中萃取钌的影响结果示于图5。由图5可以看出, NO_2^- 对钌萃取有很大的促进作用,加入 NaNO_2 后,

分配比明显增大。当 NO_2^- 浓度达到 100 mmol/L 时,分配比可达到 25 以上。一般而言, RuNO^{3+} 的亚硝酸根络合物比硝酸根络合物要稳定, NO_2^- 对 RuNO^{3+} 的络合能力也比 NO_3^- 强。当溶液中存在 NO_2^- 时,会生成 RuNO^{3+} 的亚硝酸根络合物(如 $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]$ 、 $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ 等),并且 RuNO^{3+} 的硝酸根络合物也会向亚硝酸根络合物转变,形成亚硝酸根/硝酸根混合型络合物(如 $[\text{RuNO}(\text{NO}_3)_2(\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]$),而 RuNO^{3+} 的亚硝酸根络合物一旦形成,就不容易被破坏。由图 5 结果可推测,TRPO 对钌的一些含亚硝酸根络合物萃取性能较好,从而使得钌的分配比增加。以上结果与 PUREX 流程中 NO_2^- 对 TBP 萃取钌的影响趋势一致^[14]。



$c(\text{Ru})=10 \text{ mmol/L}, c(\text{TRPO})=0.4 \text{ mol/L}, c(\text{HNO}_3)=1 \text{ mol/L}$

图 5 加入到水相中的 NO_2^- 浓度对 TRPO 萃取钌的影响
Fig. 5 Effect of nitrite on extraction of ruthenium by TRPO

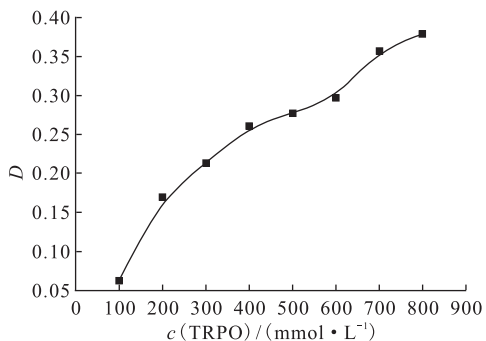
2.6 TRPO 浓度对萃取的影响

萃取剂 TRPO 浓度对钌萃取的影响示于图 6。由图 6 可知:随着 TRPO 浓度的增加,分配比逐渐增大。很显然,TRPO 浓度增大,可以与更多的钌络合并形成萃合物进入有机相,使得对钌的萃取增加。需要指出的是,由于溶液中钌的种态多样,且涉及到复杂的转化平衡及动力学过程,通过图 6 数据无法采用常规的对数斜率法($\lg D - \lg c, D$ 为钌分配比, c 为自由 TRPO 浓度)确定萃取过程中萃取剂 TRPO 和钌形成的萃合物化学组成。

2.7 钌的多级错流萃取

TRPO 流程工艺中,采用 $\varphi=30\%$ TRPO/煤油作为溶剂,高放废液酸度约为 1 mol/L。因此,

本工作在类似工艺条件下进行了两组多级萃取实验,具体实验方案示于图 7。分别进行了连续的三级试管错流萃取以及各级萃余相放置 1 d 后的三级试管错流萃取。



$c(\text{Ru})=10 \text{ mmol/L}, c(\text{HNO}_3)=1 \text{ mol/L}$

图 6 有机相中 TRPO 浓度对 TRPO 萃取钌的影响
Fig. 6 Effect of concentration of TRPO on extraction of ruthenium by TRPO

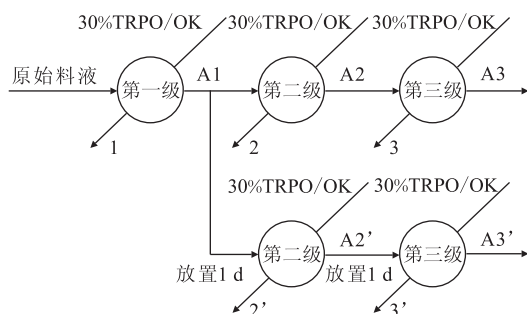


图 7 TRPO 对钌的三级错流萃取示意图
Fig. 7 Scheme for 3-stage cross-current extraction of ruthenium by TRPO

两组实验结果列入表 2。由表 2 可知,进行第一级萃取后,若立即进行第二级、第三级萃取,后两级分配比显著降低。若各级萃余液放置 1 d 后再进行下一级萃取,分配比变化较小。这些结果进一步证明了钌溶液中存在着易萃物种和不易萃物种的转换,且各物种间平衡缓慢。在第一级萃取后,大部分易萃取物种被萃取到有机相,当立即进行第二、第三级萃取时,难萃取物种尚未来得及转变成易萃物种,或者转变的量很少,因而分配比明显降低。而当第一级萃余液放置 1 d 后,一定量的难萃物种已经转变成易萃物种,因而此时的第二、三级分配比相对于连续萃取的第二、三级分配比明显增大。

考虑到实际工艺过程为连续萃取操作,因此

第一组实验结果更具有参考意义,即在 TRPO 流程萃取段,钌在有机相的累积将主要来自第一级萃取。单纯地增加萃取工艺的级数,钌在有机相中的累积并不会迅速增加。这在一定程度上可以强化后续级数中其它核素对钌的去污。另外,若实际工艺中采用离心萃取器等快速萃取分离设备,将会进一步减少有机相对钌的萃取,增强其它产品中钌的去污。

表 2 三级错流萃取各级分配比

Table 2 Distribution ratio of ruthenium in 3-stage cross-current extraction

级数	D	
	连续萃取	非连续萃取
1	0.291	0.291
2	0.150	0.201
3	0.146	0.217

2.8 有机相中钌的反萃

分别使用不同浓度的硝酸溶液对负载到有机相中的钌进行反萃,实验结果示于图 8。由图 8 可知,随着水相硝酸浓度的增加,钌的反萃率(反萃后水相钌浓度与有机相钌浓度的比值)增大。这与 TRPO 萃取钌的分配比随着体系硝酸浓度增大而减小一致。水相硝酸浓度在 0~3 mol/L 变化时,反萃率随着硝酸浓度的增加而迅速增大。硝酸浓度大于 4 mol/L 后,反萃率的增加趋势趋于平缓。因而对于 TRPO 流程而言,在萃取段采用高酸,反萃段采用低酸,将有利于强化对其它产品中钌的去污。

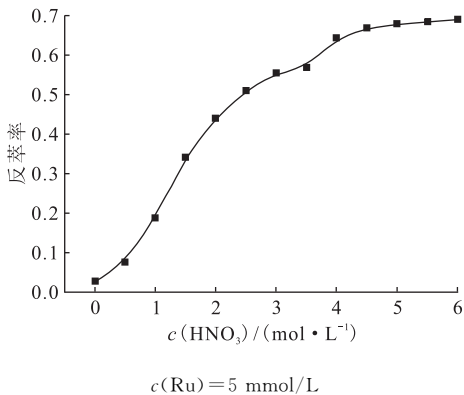
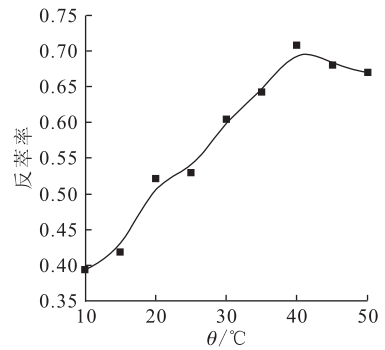


图 8 硝酸溶液对有机相中 Ru 的反萃结果

Fig. 8 Back extraction of ruthenium from loaded organic phase by nitric acid

温度对钌反萃的影响示于图 9。由图 9 可知:反萃率随着温度升高呈先增加后减小的趋势。在 40 °C 以下,反萃率随着温度的升高而增大;在 40 °C 以上,反萃率又随着温度增大而减小。按 2.4 节所述,钌萃取分配比随着温度升高而增大,即升温有利于钌的萃取。而图 9 结果说明温度升高也可促进钌的反萃。以上结果进一步表明钌的萃取体系十分复杂,钌在两相间的分配受动力学和热力学两个方面的因素制约,萃取过程和反萃过程可能存在不同的机理。

图 9 温度对有机相中 Ru 反萃的影响
Fig. 9 Effect of temperature on back extraction of ruthenium from loaded organic phase

2.9 TRPO 对模拟高放废液中钌的萃取

30% TRPO 对不同浓缩倍数(相对于表 1 的基准浓度)和不同酸度模拟高放废液中 Ru 的萃取实验结果示于图 10。由图 10 可知,TRPO 对 Ru 萃取的分配比随着废液浓缩倍数的增大而减小。这是由于浓缩倍数增加后,溶液中各种金属离子浓度

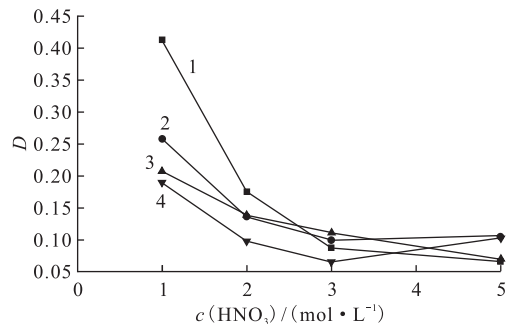


图 10 TRPO 对不同浓缩倍数及硝酸浓度模拟高放废液中 Ru 的萃取

Fig. 10 Extraction of ruthenium from simulated HLLW by TRPO

均增加,被萃取负载到有机相中的金属离子(如镧系元素、锆、钼等)浓度也增加,有机相中自由 TRPO 萃取剂的浓度减小,导致 Ru 的分配比下降。

另外,TRPO 对 Ru 萃取的分配比随着硝酸浓度的增加大体上呈减小趋势,硝酸主要起抑制作用,这与 2.3 节中从硝酸溶液中萃取钌的结果类似。如 2.3 节所述,硝酸对于萃取的影响包括多个方面:一方面,TRPO 对硝酸有着较强的萃取能力,硝酸与金属离子间存在着竞争,硝酸浓度增大会抑制 TRPO 对金属离子的萃取;另一方面,硝酸浓度增加后溶液中钌的种态分布也会发生变化,易萃取物种比例可能下降。在实际操作中,对于 TRPO 从高放废液中萃取钌,适当提高高放废液的浓缩倍数和酸度将有利于减少钌的萃取,增强其它锕系元素对钌的去污。

3 结 论

在硝酸溶液中,钌存在着复杂的种态分布和转化平衡。在新配制的钌溶液中,钌主要以较易萃取的形态存在,随着溶液放置时间增长,难萃取的物种形态逐渐增多。因此,TRPO 对新配制溶液中的钌具有较高的萃取能力,随着溶液放置时间增长,TRPO 对钌的萃取能力下降。在低酸条件下,钌容易被 TRPO 萃取,且萃取到有机相的钌不易被反萃,反萃率随酸度增加而增加。因此,可以在 TRPO 流程萃取-反萃工艺中调整合适的酸度(如较高酸度萃取、较低酸度反萃),以强化对钌的去污。温度对钌萃取和反萃过程的影响较为复杂,同时包含热力学和动力学两方面的影响。水相中亚硝酸盐的存在可以促进钌的萃取,表明 TRPO 对含有亚硝酸根的钌络合物具有较强的萃取能力,实际应用中可尽量避免采用亚硝酸盐作为调价试剂,以此减少 TRPO 溶剂对钌的萃取。模拟高放废液萃取实验表明,料液浓缩倍数越高,酸度越高,体系对钌的萃取越弱,利于对钌的去污。

参考文献:

[1] Swain P, Mallika C, Srinivasan R, et al. Separation

and recovery of ruthenium: a review[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2013, 298(2): 781-796.

- [2] Moeyaert P, Miguiditchian M, Masson M, et al. Experimental and modelling study of ruthenium extraction with tri-nbutylphosphate in the PUREX process[J]. Chem Eng Sci, 2017, 158: 580-586.
- [3] 肖松涛,罗方祥,杨贺,等. 微量钌在 Pu 纯化循环中的行为[J]. 核化学与放射化学, 2013, 35(3): 144-150.
- [4] 宋凤丽,李金英,苏哲,等. 辐照 TBP-正十二烷萃取体系对钌的保留行为[J]. 核化学与放射化学, 2011, 33(3): 148-155.
- [5] 秦启宗,吕诚哉,安文鹤. 在 TBP-HNO₃ 体系中亚硝酸钌的萃取行为[J]. 核科学与工程, 1985, 5(3): 254-260.
- [6] 胡震山. 亚硝酸钌的状态变化及其某些萃取行为[J]. 原子能科学技术, 1981, 15(5): 605-609.
- [7] Wilson A S. Ruthenium volatilization in the distillation of nitric acid[J]. J Chem Eng Data, 1960, 5(4): 521-524.
- [8] Sato T. Volatilization behaviour of ruthenium from boiling nitric acid[J]. J Radioanal Nucl Chem, 1989, 129(1): 77-84.
- [9] Sakurai T, Hinatsu Y, Takahashi A, et al. Adsorption of ruthenium tetroxide on metal surfaces[J]. J Phys Chem, 1985, 89(10): 1892-1896.
- [10] 陈靖,王建晨. 从高放废液中去除锕系元素的 TRPO 流程发展三十年[J]. 化学进展, 2011, 23(7): 1366-1371.
- [11] Liu X G, Liang J F, Xu J M. Simplified Chinese TRPO process to extract and recover transuranium elements from high-level liquid waste[J]. Solvent Extr Ion Exc, 2004, 22(2): 163-173.
- [12] Koster A L, May I, Sharrad C A, et al. Ruthenium speciation in model nuclear fuel process solutions[C]. Nimes, France, ATLANTE 2004, 2004.
- [13] 黄浩新,王兰珍. 亚硝酸钌亚硝酸根络合物的分离分析[J]. 核化学与放射化学, 1984, 6(1): 17-17.
- [14] 秦启宗,吕诚哉,倪彩凤. 在 NaNO₂ 存在下 TBP-HNO₃ 体系中放射性钌的萃取行为研究[J]. 核技术, 1985(2): 9-12.