

我国高放废液中铯分离研究进展

王建晨, 陈 靖

清华大学 核能与新能源技术研究院, 北京 100084

摘要: 由于高放废液的放射性强、毒性大、组成复杂, 从高放废液中分离铯是一个世界性难题。多年来国内外研究者一直在探索研究从高放废液中分离铯的方法, 开发适合工业应用的铯分离技术, 以解决从高放废液中分离铯的难题。一方面, 我国现存的生产堆高放废液, 浓缩倍数大、盐分高、放射性强, 长期贮存风险大, 需要进行妥善处理; 另一方面, 随着我国核电的快速发展和民用核燃料后处理的工业化, 动力堆高放废液的处理问题也日益突出。针对这些需求, 我国科技工作者们开展了大量从高放废液中分离铯的研究工作, 取得了系列研究成果。近几十年来我国主要开展了离子交换、萃取色层和溶剂萃取分离高放废液中铯的研究, 先后开发了亚铁氰化钛钾离子交换分离工艺以及杯芳冠醚萃取分离工艺, 并进行了热实验验证以及台架实验。杯芳冠醚从高放废液中萃取分离铯的工作不但具备了工程应用的技术条件, 也走在了世界前列。

关键词: 高放废液; 分离; 铯

中图分类号: TL941.1; O615.11 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2019)01-0027-13

doi: 10.7538/hhx.2019.41.01.0027

Progress on Partitioning of Cesium From High Level Liquid Waste in China

WANG Jian-chen, CHEN Jing

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

Abstract: Due to the strong radioactivity, high toxicity and complex composition of high level liquid waste (HLLW), it is a worldwide problem to separate cesium from HLLW. For many years, scientists all over the world have been exploring methods to separate cesium from HLLW, in an effort to find a suitable separation technology of cesium for industrial applications, to solve the problem of cesium separation from HLLW. On the one hand, China's existing defense HLLW with high concentration, high salt content and strong radioactivity needs to be properly treated and disposed to avoid the long-term storage risk. On the other hand, with the rapid development of nuclear power and the industrialization of commercial spent fuel reprocessing in China, the treatment and disposal of HLLW has become increasingly prominent. To meet these requirements, Chinese scientists finished a lot of research work on the separation of cesium from HLLW and obtained a series of achievements. In recent decades, ion-exchange, extraction chromatography and solvent extraction were mainly applied to separate cesium from HLLW in China. Ion-exchange technology based potassium titanium hexacyanoferrate and solvent extraction method based calixcrown

were developed successively and tested in hot test and pilot facility. The technology of calix-crown extraction cesium(CCEC) from HLLW not only meets the requirement of industrial application, but also is in the forefront of the world.

Key words: high level liquid waste; partitioning; cesium

乏燃料后处理产生的高放废液(HLLW)因其集中了乏燃料中 99%以上的放射性核素,如含有锕系元素(镎、钚、镅、锔)、长寿命裂变产物核素(^{129}I 、 ^{99}Tc)和高释热核素(^{90}Sr 、 ^{137}Cs)等,有很高的放射性和很大的毒性,对人类和环境造成长期的潜在威胁,其处理处置问题倍受关注。我国暂存的生产堆高放废液,高倍浓缩,盐分高,放射性强,存在安全隐患,需要尽快进行妥善处理处置。同时,随着我国核电的高速发展和商业核燃料后处理的实施,动力堆高放废液的处理处置问题也日益突出。

为了减少放射性废物辐射的长期危害,缩短放射性废物达到环境允许水平的时间,消除公众的疑虑,从 20 世纪 70 年代以来,人们提出了一种新的高放废物“分离-嬗变”(partitioning and transmutation,简称 P-T)处理方法^[1-2]:将高放废液中的锕系元素和长寿命裂变产物分离出来制成靶件,放到嬗变装置(加速器或核反应堆)中辐照,使之嬗变成短寿命的或稳定的核素,从根本上消除放射性的长期危害。虽然国际上针对“P-T”技术开展了数十年的研究,但是尚没有实现工业化应用。目前,后处理厂的做法依然是将高放废液直接玻璃固化后进行深地质处置。在前百年内,玻璃固化体 80%以上的放射性和释热是由 ^{90}Sr 和 ^{137}Cs 这两个核素贡献的^[3],为了保证地质处置安全,需要更大的地质处置空间,因此,如果将放射性高、发热量大、半衰期较长(约 30 年)的 ^{90}Sr 和 ^{137}Cs 分离出来,可有效降低高放废物的发热量,提高深地质处置库的有效容量。分离出来的 ^{90}Sr 和 ^{137}Cs 由于组成简单,一方面,可选择合适的固化和处置方式,如将 ^{137}Cs 和 ^{90}Sr 高温制成稳定的胶囊,采用岩石上钻孔进行处置,与深地质处置相比可显著降低处置费用^[3];另一方面, ^{137}Cs 和 ^{90}Sr 可以用来制备释热元件或辐射源加以利用,既节省地质处置费用,又开发了放射性同位素的综合利用价值。因此,从高放废液中分离出 ^{90}Sr 和 ^{137}Cs 的工作具有重要的意义。

高放废液的组成复杂,所含化学元素分布在元素周期表的各主族和副族。要从如此复杂的体

系中去除绝大部分的铯,同时尽可能减少铯产品中的其它核素的干扰,本身就是一项非常困难的工作。从 20 世纪 50 年代起,科学家就开始对高放废液中的铯进行分离研究,目前国内外现有的分离铯的方法主要有 4 种,即沉淀法^[4-7]、离子交换法^[8-16]、萃取色层法^[17-20]和溶剂萃取法^[21-32]。沉淀法在早期曾大量使用过,但因其在高放射性条件下的固液分离操作困难,又属间歇式操作,步骤复杂,劳动强度大,因此这项技术目前已很少应用。我国现存生产堆高放废液和今后核燃料后处理产生的高放废液均为酸性废液,本文将主要介绍我国离子交换法、萃取色层法和溶剂萃取法从酸性高放废液中分离铯的研究进展。

1 高放废液中 ^{137}Cs 分离要求

表 1 为我国环境保护部、工业和信息化部 and 国防科技工业局 2018 年最新发布的放射性废物分类文件^[33]。如果高放废液分离后的废液采用水泥固化,能够满足近地表处置的低放废物要求,可根据上述文件要求和高放废液的组成,计算出高放废液分离所需的 α 放射性、 ^{90}Sr 和 ^{137}Cs 去污系数。表 2 为针对我国某厂生产堆高放废液和压水堆乏燃料后处理产生的高放废液中 ^{137}Cs 分离所需的去污系数。如果分离能够达到表 2 中的技术指标要求,那么通过分离可以大大减少需要深地质处置的高放废物体积,降低高放废物的处理处置费用,对核能发展会产生显著的政治、经济和环境效益。

2 我国高放废液中分离 Cs 技术研究进展

2.1 离子交换法和萃取色层法

多年来,科学家们致力于从高放废液中分离铯的研究并取得了许多进展,但这一技术的关键是能否研制出一种在酸性、高含盐量介质中具有足够的机械稳定性、良好水力学性能和对 Cs^+ 有高选择性的无机离子交换剂。

2.1.1 磷钨酸铵、沸石等 国内研究者从 20 世纪 80 年代开始开展了离子交换相关的研究工作。所采用的无机离子交换剂除有磷钨酸盐(AMP)、

表 1 放射性废物分类^[33]
Table 1 Classification of radioactive waste^[33]

放射性种类说明		废物/废液分类	比活度(A)/释热(H)	处置方式
根据核素半衰期和衰变类型确定其下限值	¹³⁷ Cs(30 a)	高放废物	$A>4\times10^{11}$ Bq/kg 或 $H>2$ kW/m ³	深地质处置
		中放废物	$4\times10^9<A\leq4\times10^{11}$ Bq/kg 且 $H\leq2$ kW/m ³	中等深度处置
		低放废物	$A\leq4\times10^9$ Bq/kg	近地表处置
	半衰期大于 5 年发射 α 离子的超铀核素	中放废物	$4\times10^5<A\leq4\times10^{11}$ Bq/kg 且 $H\leq2$ kW/m ³	中等深度处置
		低放废物	$A\leq4\times10^5$ Bq/kg(平均)	近地表处置
			$A\leq4\times10^6$ Bq/kg(单个包装物)	

磷钨酸盐、硅钼酸盐等,还有沸石类、铁氰化物类和钛硅酸盐类(CST)等。沸石类离子交换剂受溶液的酸度和盐含量影响较大,高盐分和强酸度情况下对铯的交换容量低。因此这类离子交换剂较适于处理低酸度、低盐含量的放射性废液^[34]。田国新等^[8]研究了粒状十二磷钼酸铵结晶,在模拟高放废液中具有较好的吸附容量,但一般方法制备的磷钼酸铵颗粒太细,存在柱操作困难问题。为解决这一问题,储昭升等^[9-10]采用凝胶方法制备了磷酸钛-磷钼酸铵(TiP-AMP)、磷酸钛-五氧化二锑-磷钼酸铵(TiP-HAP-AMP)、水合二氧化钛-磷钼酸铵(HTO-AMP)等球形复合无机离子交换剂。上海交通大学的王启龙等^[11]采用孔内结晶法合成了 AMP-SiO₂ 复合吸附材料。以上研究改进了离子交换性能,也使离子交换剂的柱操作性能得到了改善。

表 2 高放废液中¹³⁷Cs分离技术指标
Table 2 Separation requirement of ¹³⁷Cs in HLLW

核素	去污因子(DF)	
	某厂现存生产堆高放废液	动力堆高放废液*
¹³⁷ Cs	>100	>3 000
⁹⁰ Sr	>100	>3 000
总 α	>380	>10 ⁵

注: * 核燃料²³⁵U初始富集度为 4.45%, 能耗为 55 000 MWd/t (以 U 计), 卸料冷却时间为 8 a, 后处理 PUREX 流程去除 99.75% 铀、钚和 80% 镅后的高放废液; 假定每克水泥包含 0.13 g 盐, 密度 ρ=2 g/cm³

2.1.2 亚铁氰化物 亚铁氰化物研究最多的是亚铁氰化钛钾, 可用于从酸性高放废液中去除铯。清华大学从 20 世纪 90 年代开始, 针对我国生产

堆高放废液酸度高、盐分大的特点, 研究了无机离子交换剂对酸性高放废液去除 Cs 的性能^[35-38]。采用溶胶-凝胶法制成水合氧化铁或水合氧化钛、复合水合氧化钛微球。以此微球作为骨架, 用浸泡法进一步制成磷酸钛、磷酸钛-磷钼酸铵、亚铁氰化钛钾、亚铁氰化钛锌等含钛的球形无机离子交换剂及亚铁氰化物。通过对比性能, 筛选出具有足够机械稳定性、良好的柱操作性能、对 Cs 具有选择性高和交换容量大的亚铁氰化钛钾无机离子交换剂, 此交换树脂对 Cs 具有较高的动态交换容量、较好的柱操作性能和稳定性。采用真实高放废液进行了亚铁氰化钛钾动态柱交换实验^[39]。料液 HNO₃ 浓度为 1.27 mol/L。料液进料流速为 2.27 柱体积/h。由于高放废液料液量有限, 实验只进行了 100 h 左右, 实验结果示于图 1。由图 1 可以看出: 当穿透率为 0.1% 时, 其交换容量为 0.2 mmol/g, 1% 穿透率时, 交换容量为 0.46 mmol/g, 而最后穿透率为 44.4% 时, 其交换容量达到 1.06 mmol/g。热实验证明, 亚铁氰化钛钾无机离子交换树脂具有很好的交换性能和柱操作性能。为了解决固定床在高放射性条件操作运行的难题, 设计采用了固定床离子交换和移动床无机交换剂输送设备的半移动床式工程台架, 并进行工程应用验证^[40-41]。采用有效柱体积为 8.2 L 无机离子交换柱, 当 Cs 的穿透率为 1% 和 90% 时, 交换剂对 Cs⁺ 的平均动态交换容量分别可以达到 0.45 mmol/g 和 1.1 mmol/g。虽然以上实验条件不同, 交换容量没有可比性, 但以上实验表明: 亚铁氰化钛钾对 Cs 具有良好的柱操作性能和较高的交换容量。尽管亚铁氰化钛钾的研究取得了重要的研究成果, 但此类交换剂存在以

下问题:吸附铯后的无机离子交换剂再生复用困难;该交换剂长期储存过程中亚铁氰根分解,放出剧毒的氰气,在有氧化剂(如硝酸盐、亚硝酸盐等)存在的条件下有发生爆炸的危险。因为该无机离子交换剂在固化前需要对其进行干燥和除氰,在实验室规模的亚铁氰化钛钾无机离子交换剂干燥过程中没有发现问题,而在中试规模亚铁氰化钛钾无机离子交换剂干燥过程中,发生了剧烈的化学反应,产生爆炸,造成干燥设备的损坏^[41]。基于以上问题,最终停止了采用亚铁氰化钛钾从高放废液中去除铯的研究和应用工作。

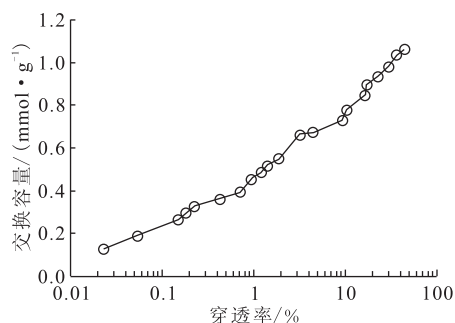


图1 亚铁氰化钛钾去除铯热实验

Fig. 1 Hot test of potassium titanium hexacyanoferrate

2.1.3 钛硅化合物 钛硅化合物是一类新型具有通道结构的无机离子交换材料。20世纪90年代美国合成出一种新型的无机离子交换剂水合结晶钛硅酸盐(简称CST)^[42],对铯具有交换性能,辐照稳定性强,在酸性、中性及碱性溶液中对铯有较高的选择性,已经完成中试和真实高放废液热验证试验。国内从20世纪末也开展了相关的技术研究。其中清华大学的张继荣和于波等^[43-46]先后开展了相关的研究工作。采用水热法所合成出的钛硅酸盐在pH=12到1 mol/L硝酸介质中对铯具有良好的离子交换性能,其交换容量为0.63~1.6 mmol/g。于波等^[46]合成了新型钛硅分子筛化合物($\text{Na}_4\text{Ti}_4\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$, NaTS)。NaTS具有良好的化学稳定性和热稳定性。研究了在酸性模拟高放废液中NaTS的离子交换性能。结果表明:NaTS从模拟高放废液中除铯的最佳酸度为1 mol/L左右,其交换容量约为1.65 mmol/g。表明NaTS是一种非常有前景的、适合于从酸性高放废液中除铯的无机离子交换剂。为了解决NaTS呈粉末状、柱操作性能差的问题,彭丽霞等^[47]以NaTS粉末为原料,用溶胶-凝胶法制备

了水合氧化钛-硅钛酸钠球形复合无机离子交换剂。此交换剂具有良好的机械性能和耐酸性;在1 mol/L硝酸溶液中对铯离子有较高的静态工作交换容量,可达到0.6 mmol/g。并且该交换剂交换速率快,有希望用于高放废液中除铯。

2.1.4 萃取色层法 萃取色层法最早主要用于分析中元素的分离和富集,近些年国内外学者采用该技术用来从放射性废液中分离放射性元素,如铜系元素、锶和铯、镅系/铜系分离^[17]。主要原理还是基于选取对这些元素具有萃取性能和选择性的萃取剂结合一些基体材料复合而成。萃取剂和基体材料的复合方式主要采用物理复合和化学键合方式。在高放废液分离铯方面也进行了一些研究,如采用杯芳烃冠醚与硅胶结合用于从高放废液中分离铯。张安运等^[18-20]采用物理方法分别制备了大孔二氧化硅基与2,4-二乙基-庚氧基杯[4]冠-6、己氧基杯[4]冠-6和杯[4]芳烃双冠-6的复合材料,进行了模拟高放废液中多种金属吸附性能研究,表明这三种材料对Cs具有很强的吸附能力和较高的选择性。

2.1.5 离子交换法和萃取色层分离高放废液中铯技术的应用前景 国内离子交换法分离高放废液中铯技术的大部分研究工作均停留在实验室和冷实验模拟阶段,该技术如在高放废液分离铯中应用,还需要解决吸附容量低、柱操作性差、淋洗和固化等问题,特别是高放射性条件下交换柱的工程应用难题,如连续化运行、负载交换剂卸料等问题。萃取色层技术研究也处于实验室研究和冷模拟实验阶段。萃取色层技术在常规工业中可以得到很好的应用,但在高放射性条件下萃取色层技术应用的主要问题与离子交换柱类似,如连续化运行、交换剂卸料、树脂处理处置问题等,同时还可能增加一些新问题,如萃取剂辐解产物、特别是辐解气体产物对交换柱运行的影响等问题。

2.2 溶剂萃取法

在高放射性操作条件下,溶剂萃取法以其生产率高、回收率高、生产成本低、操作简便、易于远距离连续作业等优点被国际同行一致公认是优先选取的高放废液分离处理技术。中国自20世纪90年代开始研究萃取法从高放废液中分离铯,主要采用冠醚和杯芳烃冠醚类化合物用于从高放废液中分离铯。

四川大学杜瑛等^[48-49]合成了新的二苯并-21-

冠-7(DB21C7)取代衍生物,选取硝基甲烷作为稀释剂,磷钨酸作为协萃剂进行了萃取铯性能研究。此类萃取剂对铯具有较高的萃取性能和选择性,但所采用的稀释剂硝基甲烷的闪点低(35 ℃)、水溶性大,萃取剂中使用协萃剂磷钨酸增加了二次废物量,要在高放射性条件下应用难度较大。

杯芳烃冠醚是目前世界公认的对铯具有高萃取性能和选择性的萃取剂。其基本结构示于图 2,杯冠化合物具有下列特点:分子中至少有两个空腔,一腔由苯环围成,具有亲脂性,可包含有机分子,另一个腔由冠醚链与杯芳烃共同围成,含有可与金属离子络合的 O、N、S 等杂原子,具有识别金属离子的能力;桥联限制着杯芳烃中苯酚单元的转动,使得此类化合物构象稳定;在杯芳烃上沿及下沿剩余的酚羟基上可进一步衍生化扩大化合物的功能。此外,还可通过改变杯芳烃环大小和桥联单元的长短设计适于识别特定客体的化合物主体分子^[50-54]。

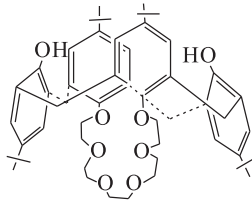


图 2 杯芳烃冠醚的基本结构
Fig. 2 Structure of calixcrown

杯芳烃冠醚作为萃取剂萃取分离铯的应用主要有两个方面问题需要解决。一是由于其合成工艺复杂,造成其成本高,价格昂贵;二是由于其复杂化学结构,使得选择满足高放射性条件下应用的稀释剂变得困难。为此清华大学从20世纪90

年初开始进行了杯芳烃冠醚法从生产堆高放废液中分离铯的研究工作,取得了重要成果:建立了杯芳烃冠醚公斤级规模生产工艺,完成了萃取体系的选择、辐照稳定性研究,在微型离心萃取器台架上完成了冷实验和真实料液的热实验验证。在此基础上,进行了中试规模脉冲萃取柱设备流程台架验证工作。

2.2.1 杯冠化合物的合成和选取 通过对现有合成工艺的改进,总结出了如图 3 所示的杯芳烃冠醚七步合成工艺^[55-56]。通过以上方法合成出几种不同取代基的杯芳烃冠醚,选取了异丙氧基杯[4]冠-6(BPC6)作为目标产物,在已有合成工艺的基础上,对各步的合成工艺进行了优化改进,完善了合成工艺,建立了实验室克量级、10 克量级到几十克量级的合成工艺。在此基础上,根据实验室的放大规律,解决了工业规模生产的工艺问题,完成了公斤级生产,产品与实验室合成的性能没有明显区别。说明杯芳烃冠醚的工业化生产工艺可靠,且可大大降低合成成本,满足今后工业应用要求。

2.2.2 基本性能研究 朱晓文等^[57]开展了几十种稀释剂的萃取性能实验研究,结果列于表 3。通过对稀释剂物理性能、对铯的萃取性能等方面比较以及考虑高放射性条件下工业实际应用的要求,最终选取正辛醇作为稀释剂。采用 BPC6/正辛醇作为萃取有机相,在中等酸度(1~4 mol/L)情况下,在硝酸体系和模拟高放废液介质中,BPC6 对 Cs⁺ 具有较强的萃取性能和较高的选择性,结果列于表 4;而在 pH=2~10 的情况下,对 Cs⁺ 萃取性能较弱,实验结果示于图 4。因此,可以采用高酸萃取、低酸反萃方式以保证 BPC6 对Cs⁺ 的萃取和反萃^[58-59]。在γ辐照剂量(⁶⁰Co辐照

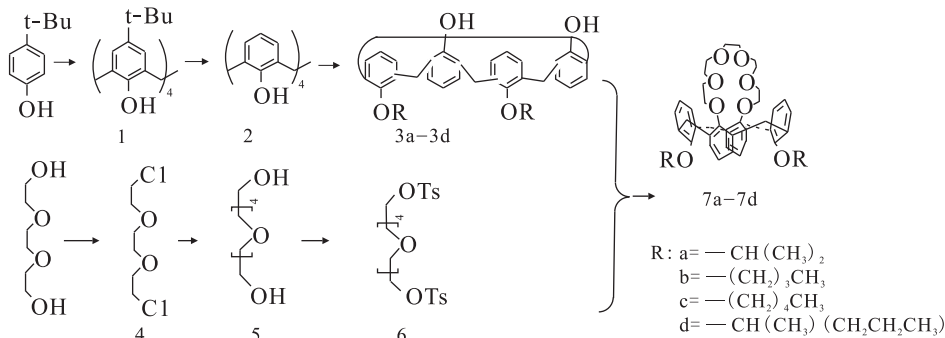


图 3 杯芳烃冠醚合成路线
Fig. 3 Synthesis route of calixcrown

表 3 BPC6 在不同稀释剂中萃取铯的分配比
Table 3 Distribution ratios of cesium by BPC6 in different diluents

稀 释 剂	不同初始酸度下的分配比(D)					备 注
	0.1 mol/L	0.5 mol/L	1.0 mol/L	2.0 mol/L	4.0 mol/L	
己 烷	2.4×10^{-3}	1.4×10^{-3}	2.7×10^{-4}	1.4×10^{-3}	3.3×10^{-3}	$c(\text{H}^+)=4\text{ mol/L}$ 有沉淀析出
煤 油	2.5×10^{-4}	1.0×10^{-4}	4.4×10^{-4}	3.0×10^{-3}	3.7×10^{-3}	$c(\text{H}^+)=4\text{ mol/L}$ 有沉淀析出
甲 苯	0.07	0.20	0.27	0.92	0.93	$c(\text{H}^+)>2\text{ mol/L}$ 被硝化
二氯甲烷	0.43	0.52	1.2	3.1	3.9	挥发性太大
氯 仿	0.07	0.16	0.25	0.46	0.90	挥发性大
异戊醇	1.9	3.2	4.5	5.6	6.3	分相好
正辛醇	0.55	1.0	1.8	3.3	4.0	分相好
苯甲醇	-	19.9	34.9	11.2	5.4	$c(\text{H}^+)>2\text{ mol/L}$ 时密度小于水相
环己酮	1.3	2.7	5.2	9.4	10.1	$c(\text{H}^+)=4\text{ mol/L}$ 水溶性较大
MIBK	0.14	0.46	1.0	4.1	5.8	分相好
乙酸丁酯	6.5×10^{-3}	0.03	0.10	0.45	2.4	-
TBP	0.07	0.11	0.38	0.75	2.3	-
N ₂₃₅	4.6×10^{-3}	6.8×10^{-3}	0.08	0.18	1.6	$c(\text{H}^+)=4\text{ mol/L}$ 被硝化
苯甲醚	0.089	0.28	0.44	1.5	2.4	$c(\text{H}^+)>2\text{ mol/L}$ 被硝化
硝基苯甲醚	13.1	32.3	35.2	22.0	5.1	严重的界面污物
20%(体积比,下同)	0.66	1.8	2.9	4.3	6.1	分相好
乙二醇/正辛醇						
30%TBP/正辛醇	0.24	0.55	0.96	1.8	3.3	-
30%TBP/煤油	8.8×10^{-4}	0.01	0.32	0.12	0.55	-
30%TRPO/煤油	1.3×10^{-3}	0.01	0.04	0.18	1.0	-
2%PEG400/正辛醇	0.60	1.25	1.87	2.99	4.3	-
5%PEG1000/正辛醇	0.59	1.32	1.86	3.54	4.3	-

注:水相为 $c(\text{Cs}^+)=5\times10^{-3}\text{ mol/L}$ 、不同硝酸浓度溶液;有机相为 0.01 mol/L 的 BPC6 溶液;相比 1:1,萃取温度 25 ℃

剂量率 437 Gy/min)为 $0\sim6\times10^6\text{ Gy}$ 时,研究了萃取体系(0.025 mol/L BPC6-正辛醇)的辐照稳定性。研究表明:在吸收剂量小于 10^5 Gy 情况下,BPC6 辐解量小于 1%,对 0.025 mol/L BPB6-正辛醇萃取铯和铯的反萃影响较小,表明此萃取体系具有较好的辐照稳定性,可以满足高放废液分离铯技术应用对萃取体系辐照稳定性要求^[60-62]。因此从稀释剂性能、杯芳烃冠醚的萃取和反萃性能、辐照稳定性以及工业实际应用等方面考虑,最终选取0.025 mol/L BPC6/正辛醇溶液作为萃取有机相。

2.2.3 BPC6-正辛醇萃取铯工艺的优化和工艺验证 根据生产堆高放废液特点和杯芳烃冠醚萃取的特性,建立了杯芳烃冠醚萃取铯分配比模型。在此基础上建立了通用性的、可动态分析的计算机模拟萃取工艺研究平台。通过模拟优化计算,建立了 BPC6-正辛醇从高放废液中分离铯的工艺流程,并在微型离心萃取器台架上完成了冷实验

表 4 BPC6-正辛醇对一些离子的萃取性能
Table 4 Extraction performance of cesium by BPC6/n-octanol

离子	$\rho/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	分配比(D)	分离因子(α)
Al ³⁺	4.64	6.3×10^{-4}	1.2×10^4
Cr ³⁺	0.57	7.0×10^{-4}	1.1×10^4
Fe ³⁺	5.41	7.9×10^{-4}	9.5×10^3
K ⁺	0.12	0.27	27.8
La ³⁺	0.16	4.0×10^{-4}	1.9×10^4
Mo ₂ O ₇ ²⁻	0.32	0.11	68.2
Na ⁺	10.9	9.5×10^{-3}	7.9×10^2
Nd ³⁺	0.83	9.4×10^{-4}	7.9×10^3
Ni ²⁺	1.85	1.4×10^{-3}	5.3×10^3
Pr ³⁺	0.13	$<1.0\times10^{-5}$	$>1.0\times10^6$
Sr ²⁺	0.20	5.1×10^{-3}	1.5×10^3
Cs ⁺	0.85	7.5	-

注:水相为以上离子组成的料液, $c(\text{HNO}_3)=1.0\text{ mol/L}$;有机相为 0.05 mol/L BPC6-正辛醇;相比 1:1,萃取温度 25 ℃

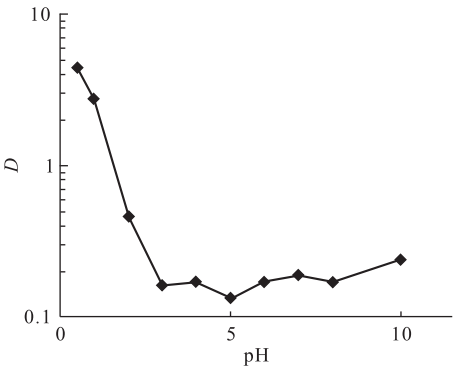
和真实高放废液的热实验验证,为推进该技术工程实际应用,建立了中试规模脉冲萃取柱设备台架,并进行模拟高放废液的冷实验验证,取得了很好的结果。

1) 微型离心萃取器工艺串级冷实验和热实验验证

通过对 BPC6-正辛醇萃取分离铯的计算机模拟,提出了优化的工艺参数,其工艺流程示意图示于图 5,并在 $\phi 10\text{ mm}$ 微型离心萃取器台架上(图 6)对该工艺进行了冷实验和热实验验证^[63]。

冷实验整个实验过程 Cs 的去污系数(DF)大于 850,反萃率大于 99.95%。BPC6 对 Sr 和其它离子萃取量很小,只是对 K、Mo 有少量的萃取。冷实验结果表明:选取 0.025 mol/L BPC6-正辛醇作为有机相用于从高放废液分离铯具有很好的性能,可以保证Cs的萃取和反萃,同时该体系对其

它离子具有很好的选择性。



水相为不同 pH 的硝酸铯溶液,有机相为 0.025 mol/L BPC6-正辛醇,相比 1 : 1,温度 25 ℃

图 4 水相中 pH 值对 BPC6 萃取 Cs⁺ 分配比的影响
Fig. 4 Effect of pH on distribution ratio(D) of cesium by BPC6 extraction

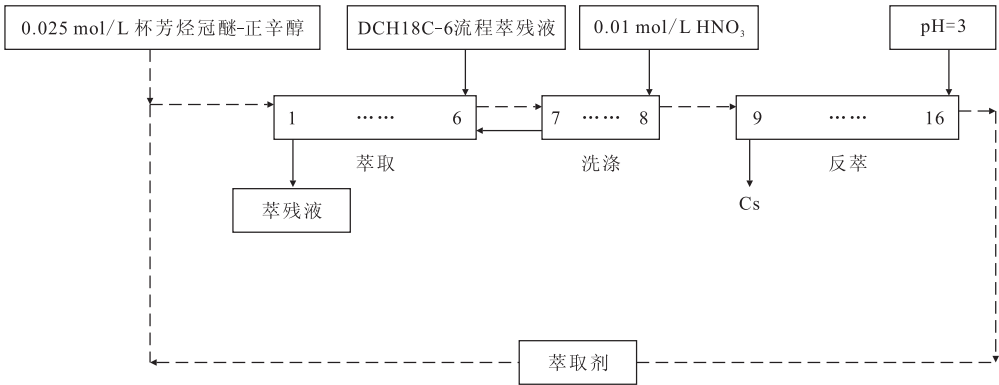


图 5 BPC6 从高放废液中萃取分离 Cs 流程示意图
Fig. 5 Flow sheet of partitioning cesium from HLLW by BPC6

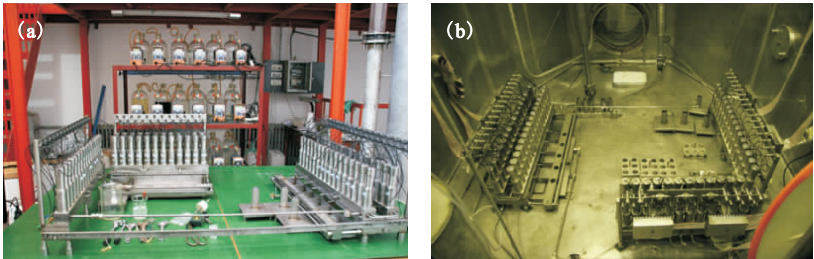


图 6 高放废液分离 Cs 微型离心萃取器冷台架(a)和热台架(b)
Fig. 6 Miniature centrifugal contactors of partitioning cesium for the cold test(a) and hot test(b)

在冷实验的基础上,进行了从真实生产堆高放废液中萃取分离 Cs 的串级热实验,实验结果示于图 7。高放废液为经过 TRPO 流程去除锕系元素和冠醚(二环己基 18 冠-6,DCH18C-6)流程去除锶后的料液^[63],热实验进行 160 h 以上,获得了很好的

结果,高放废液中¹³⁷Cs 的去污系数达到 5 000 以上,有机相中¹³⁷Cs 的反萃率为 99.98%,高于冷实验结果,可能由于真实料液与模拟料液的差异造成的。

2) 中试规模设备流程台架验证实验
从高放废液中萃取分离铯的实际应用是在高

放射性条件下进行的,目前应用最成熟和普遍的萃取设备是脉冲萃取柱,此流程今后工业应用时拟采用脉冲萃取柱,因此采用 $\phi 50\text{ mm}$ 的脉冲萃取柱开展了设备流程台架试验^[63]。其工艺流程和台架、试验结果示于图 8 和图 9。

设备流程台架共运行 9 h,运行到 5 h 后,系统基本达到稳态,Cs 的去污系数(DF)保持稳定。整个过程中模拟高放废液中 Cs 的去污系数大于 400,负载有机相中 Cs 的反萃率大于 99.9% 以上,可以满足生产堆高放废液中对铯的去除要求。

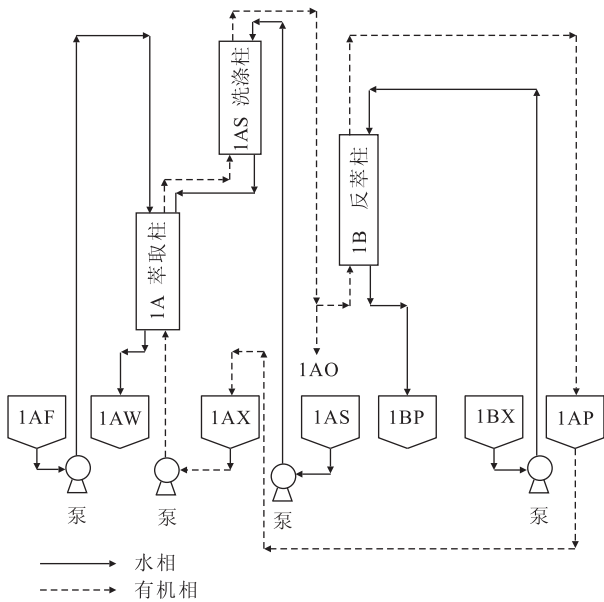


图 8 从生产堆高放废液中萃取分离 Cs 的设备流程示意图和台架

Fig. 8 Flow sheet and the pilot equipment of partitioning cesium from Chinese HLLW

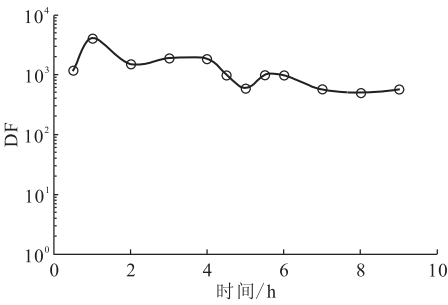


图 9 萃取分离铯设备流程台架试验结果

Fig. 9 Contamination of cesium for the pilot test

3 世界各国基于杯芳烃冠醚萃取分离铯的技术研究进展比较

世界核电大国均在开展高放废液分离技术(包括铜系元素分离、铜系/铜系分离、锶和铯等裂

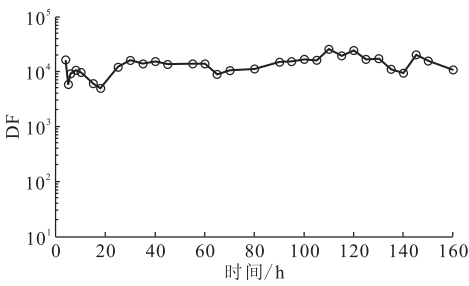


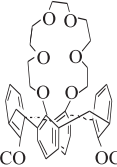
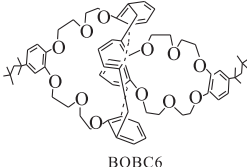
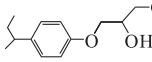
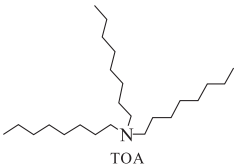
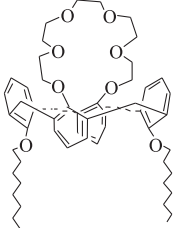
图 7 热实验过程中¹³⁷Cs 的去污系数

Fig. 7 Decontamination factor of ¹³⁷Cs of the hot test



变元素的分离)的研究工作,虽然经历了几十年的研究和发展,但作为一种新技术至今还没有在工业实际中得到应用。高放废液分离铯技术也同样处在这样的研究发展阶段。根据高放射性条件下应用技术的研究规律,一项新技术一般需要按照表 5 中所列 9 个步骤进行研究和应用^[64]。同时,表 5 对我国与世界一些主要国家在杯芳烃冠醚萃取分离铯技术的研究进展进行了对比。美国的 CSSX(caustic-side solvent extraction)流程采用结构比较复杂的双冠杯芳烃(BOBC6),稀释剂为异构烷烃(Isopar L),并加入两种修饰剂 Cs-7SB 和 TOA。该技术已经完成了中试规模的热验证,处理了相当数量的碱性高放废液,并已建成了工业规模处理设施,准备开始处理生产堆高放废液。法国采用正辛氧基杯[4]冠-6 作为萃取剂、氢化四

表 5 世界主要国家在杯芳烃冠醚分离铯技术研究进展对比
Table 5 Comparison of partitioning cesium by calixcrown in some countries of the world

发展 阶段	技术发 展水平	流程的 应用程度	中国杯芳烃冠醚流程 (CCEC)	美国杯芳烃冠醚流程 (CSSX) ^[65-69]	法国杯芳烃冠醚 流程 ^[32,70-71]
初级阶段: 概念验证	1	第一次提出用某 种萃取剂萃取某 种核素的新流程	 (H₃C)₂HCO OCH(CH₃)₂ 2002 年确定 0.025 mol/L BPC6-正辛醇作为有机相 用于处理酸性高放废液	 BOBC6  Cs-7SB  TOA 1996 年确定采用 0.01 mol/L BOBC6-0.025 mol/L Cs-7SB- 0.001 mol/L TOA-Isopar L 用于处理碱性高放废液	 OPC6 2000 年确定采用 0.065 mol/L OPC6/1.5 mol/L TBP/TPH 用于处理酸性高放废液
	2	流程的可行性验证			
	3	流程计算机模拟, 确定流程实验的 基本数据			
中级阶段: 原理验证	4	模拟料液冷实验			
高级阶段: 性能验证	5	实验室规模真实 高放废液热实验 验证			
	6	规模较大的热实 验验证	2009 年完成了处理 4 L 生 产堆高放废液热实验验证	2001 年完成了处理 106 L 碱性高放废液热实验验证	2004 年完成了热实验验证
	7	工程验证:发展 成为工程流程	2010 年完成了脉冲萃取柱 工程规模冷台架验证	2003 年完成了离心萃取器 工程规模台架冷验证	正在开展工程验证工作
	8	中试规模的热验证	正在开展生产堆高放废液 中试规模工程热验证的 工作	2009 年工程热验证开展运 行,年处理能力约 4000 立 方米	
	9	工业应用		2004 年开始设计建造分离 铯工厂,2016 年已建成,正 在进行调试,预计 2019 年 进行热试,开始处理美国生 产堆高放废液	

丙烯(hydrogenated tetrapropylene, TPH)作为稀释剂和 1.5 mol/L 磷酸三丁酯(TBP)作为修饰剂萃取分离铯,该技术也正在开展工程应用前期研究。以上技术采用的稀释剂均为混合稀释剂,在应用过程中其组成可能会发生变化,影响其稳定运行。我国采用结构相对简单的 BPC6 和正辛醇作为单一稀释剂组成的分离铯技术,该体系的萃取剂和稀释剂均相对简单,应用过程中组成稳定、易于控制。近几年该技术也取得了重要的进展,建立了从生产堆高放废液中分离铯的中国杯芳烃冠醚萃取流程(calixcrown extraction cesium, CCEC),已完成从生产堆高放废液中分离铯工程应用前的所有研究工作,需要进一步开展中试规模的工程热验证研究。同时,需要根据商业后处理厂的高放废液特点进行相应的工艺和设备技术研究,推进该技术的工业应用。

4 结 论

从高放废液中分离铯对高放废物的减容降级及资源综合利用具有重要意义,我国在近几十年主要开展了离子交换、萃取色层和溶剂萃取从高放废液中分离铯技术研究。所研究的离子交换和萃取色层法主要还处于实验室研究阶段,虽然亚铁氰化钛钾已经完成了实验室工艺、冷实验、热实验、中试规模和工程规模的实验研究,但由于其自身的缺陷,使得其在高放射性条件下的应用受到限制。而开展的杯芳烃冠醚萃取法分离高放废液中铯技术研究取得了重要成果。建立了 BPC6 公斤级规模的生产工艺,降低了试剂的成本,解决了试剂工业生产问题;进行了萃取体系的选择、萃取体系的辐照稳定性和 BPC6/正辛醇从生产堆高放废液中分离铯的工艺研究;在微型离心萃取器台架上完成了工艺的冷实验和热实验验证;完成了中试规模脉冲萃取柱设备流程台架验证,这些技术的不断进步使生产堆高放废液分离铯技术具备了中试规模工程热验证的条件,因此需要加快这一过程的步伐,为今后工业实际应用奠定基础。

在完成生产堆高放废液中分离铯技术研究的基础上,需要根据我国核电发展和民用核燃料后处理工业化应用的需要,针对动力堆高放废液的特点,在现有杯芳烃冠醚分离铯技术研究的基础上,对杯芳烃冠醚的结构进一步优化,筛选出与核燃料后处理流程更加匹配的萃取体系。同时为保

证分离出 ^{137}Cs 的安全处理处置,需针对分离出 ^{137}Cs 开展相应的处理处置方面研究,建立我国高放废液分离铯和处理处置技术,以构建先进的核燃料循环体系,保证核能的可持续发展。

参考文献:

- [1] IAEA. Assessment of partitioning processes for transmutation of actinides, IAEA-TECDOC-1648[R]. Austria: Vienna, 2010.
- [2] OECD. Actinide and fission product partitioning and transmutation, OECD 2005, NEA, No. 6024[C]. Eighth Information Exchange Meeting Las Vegas, Nevada, United States, 9-11 November, 2004.
- [3] Forsberg C W. Disposal of partitioning-transmutation waste in a Yucca-mountain-type repository with separate management of high-heat radionuclides (^{90}Sr and ^{137}Cs)[C]. Session: Nuclear Waste Transmutation, 4th Topical Meeting on Nuclear Applications of Accelerator Technology Embedded Topical Meeting at the American Nuclear Society 2000 Winter Meeting, American Nuclear Society, Washington, D. C. November 12-16, 2000.
- [4] Orth R J, Brooks K P, Kurath D E. Review and assessment of technologies for the separation of cesium from acidic media[R]. Richland, Washington: Pacific Northwest Laboratory, 1994.
- [5] 徐伟强,丁兴成. 磷钨酸铯沉淀法分离反应堆底泥中的 ^{137}Cs [J]. 安庆师范学院学报自然科学版, 2004, 10(1): 51-52.
- [6] 杨志红,杨磊,丁有钱,等. 沉淀法分离 Cs 和 Rb 的研究[J]. 核化学与放射化学, 2004, 26(2): 95-98.
- [7] 丁有钱,杨志红,崔安智,等. 裂变产物中 ^{138}Cs 的分离[J]. 核化学与放射化学, 2005, 27(3): 164-168.
- [8] 田国新,翁皓民. 粒状十二磷钼酸铵结晶的合成及对 Cs^+ 交换性能研究[J]. 离子交换与吸附, 1996, 12(2): 149-153.
- [9] 储昭升,孙兆祥. 新型球形复合无机离子交换剂的制备及其对铈和铯的去除[J]. 北京师范大学学报: 自然科学版, 2002, 38(1): 90-94.
- [10] 臧春梅,张改莲,孙兆祥. 水合二氧化钛-磷钼酸铵微球复合无机离子交换剂的合成[J]. 离子交换与吸附, 2000, 16(5): 406-412.
- [11] 王启龙,吴艳,韦悦周. 硅基磷钼酸铵吸附剂的合成及其对 Cs 的吸附[J]. 核化学与放射化学, 2014, 36(4): 210-215.
- [12] Clerici M G, Gellussi G, Romano U. Synthesis of propylene oxide from propylene and hydrogen peroxide catalyzed by titanium silicate[J]. Journal of

- Catalysis, 1991, 129: 159-167.
- [13] Jentys A, Catlow C R A. Structural properties of titanium sites in Ti-ZSM5 [J]. Catalytic Letter, 1993, 22: 251-257.
- [14] Chapman D M, Roe A L. Synthesis, characterization and crystal chemistry of microporous titanium-silicate material[J]. Zeolites, 1990, 10: 730-737.
- [15] Behrens E A, Poojary D M, Clearfield A. Syntheses, crystal structures, and ion-exchange properties of porous titanosilicates, $\text{HM}_3\text{Ti}_4\text{O}_4(\text{SiO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{H}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+$), structural analogues of the mineral pharmacosiderite[J]. Chem Mater, 1996, 8: 1236-1244.
- [16] Anthony R G, Philip C V, Dosch R G. Selective adsorption and ionexchange of metal cations and anions with silico-titanates and layered titanates[J]. Waste Management, 1993, 6(13): 503-512.
- [17] Zhang Anyun, Wei Yuezhou, Kumagai M, et al. A new partitioning process for high-level liquid waste by extraction chromatography using silica-substrate chelating agent impregnated adsorbents[J]. J Alloys Compd, 2005, 390: 275-281.
- [18] Zhang Anyun, Chen Chunmei, Wang Yining, et al. Adsorption of cesium and some typical elements on a novel solid-state macroporous silicacalix[4]arene material[J]. Sep Sci Technol, 2016, 51(12): 1962-1970.
- [19] Zhang Anyun, Wei Yuezhou, Hoshi H, et al. Partitioning of cesium from a simulated high level liquid waste by extraction chromatography utilizing a macroporous silica-based supramolecular calix[4]arene-crown impregnated polymeric composite[J]. Solvent Extr Ion Exch, 2007, 25: 389-405.
- [20] Zhang Anyun, Zhang Wenwen, Wang Yining, et al. Effective separation of cesium with a new silica-calix[4]biscrown material by extraction chromatography[J]. Sep Purif Technol, 2016, 171: 17-25.
- [21] Herbst R S, Law J D, Todd T A, et al. Development and testing of a cobalt dicarbollide based solvent extraction process for the separation of cesium and strontium from acidic tank waste[J]. Sep Sci Technol, 2002, 37: 1807-1831.
- [22] Law J D, Herbst R S, Peterman D R, et al. Development of a cobalt dicarbollide/polyethylene glycol solvent extraction process for separation of cesium and strontium to support advanced aqueous reprocessing[J]. Nucl Technol, 2004, 147: 284-290.
- [23] McDowell W J, Case G N, McDonough J A. Selective extraction of cesium from acidic nitrate solution with didodecyl-naphthalenesulfonic acid synergized with bis(tert-butylbenzo)-21-crown-7[J]. Anal Chem, 1992, 64: 3013-3017.
- [24] Dietz M L, Horwitz E P, Jensen M P, et al. Substituent effects in the extraction of cesium from acidic nitrate media with macrocyclic polyethers[J]. Solvent Extr Ion Exch, 1996, 14(3): 357-384.
- [25] Horwitz E P, Dietz M L, Jensen M P. A combined cesium-strontium extraction/recovery process[C]. ISEC96, Melbourne, Australia, 1996: 1285-1290.
- [26] Simon N, Eymard S, Tokurnois B, et al. Caesium extraction from acidic high level liquid waste with functionalized calixarenes[C]. ATALANTE 2000, Avignon France, 2000, Paper 02-06: 24-26.
- [27] Bruce A M, Peter V B, Latitia H D, et al. Solvent extraction of Tc and Cs from alkaline nitrate wastes[C]. ISEC'99, Barcelona, Spain, 1999.
- [28] Leonard R A, Aase S B, Arafat H A, et al. Simulant flowsheet test with modified solvent for cesium removal using caustic-side solvent extraction, ANL-02/22[R]. USA: Argonne, 2002.
- [29] Norato M A, Beasley M H, Campbell S G, et al. Demonstration of the caustic-side solvent extraction process for the removal of ^{137}Cs from Savannah River Site high level waste[J]. Sep Sci Technol, 2003, 38: 2647-2666.
- [30] Walker D D, Norato M A, Campbell S G, et al. Cesium removal from Savannah River Site radioactive waste using the caustic-side solvent extraction (CSSX) process[J]. Sep Sci Technol, 2005, 40: 297-309.
- [31] Geeting M W, Brass E A, Brown S J, et al. Scale-up of caustic-side solvent extraction process for removal of cesium at Savannah River Site[J]. Sep Sci Technol, 2008, 43: 2786-2796.
- [32] Dozol J F, Ludwig R. Extraction of radioactive elements by calixarenes[M]// Ion Exchange and Solvent Extraction. Moyer B A. Boca Raton, FL: CRC Press, 2010, 19: 195-318.
- [33] 环境保护部、工业和信息化部、国家国防科技工业局. 放射性废物分类[S]. 2018.
- [34] 徐世平, 张继荣, 宋崇立. 用无机离子交换法从酸性高放废液中去除铯研究进展[J]. 辐射防护通讯, 2000, 20(6): 8-12.
- [35] 孙永霞, 宋崇立. 亚铁氰化钾钛从模拟高放废液中去除 Cs^+ 冷实验研究[J]. 核化学与放射化学, 1996, 18(2): 100-104.

- [36] 徐世平,姜长印,宋崇立. 亚铁氰化钾钛对铯交换机理的研究[J]. 核化学与放射化学,1996,18(2):111-116.
- [37] 姜长印,王士柱,宋崇立,等. 用亚铁氰化钾钛从高放废液中去除铯的研究[J]. 核化学与放射化学,1995,17(2):99-104.
- [38] 王秋萍,王建晨,徐世平,等. 从高放废液中去除铯和铷研究[R]. 北京:清华大学,1996.
- [39] 徐世平,冯孝贵,王士柱,等. 亚铁氰化钾钛从模拟高放废液中去除 Cs 中试初步研究[J]. 离子交换与吸附,2000,16(5):454-460.
- [40] 冯孝贵,景山,吴秋林. 采用浅床技术测定亚铁氰化钾钛交换 Cs⁺ 的传质特性[J]. 离子交换与吸附,2003,19(5):399-406.
- [41] 陈靖,景山,王建晨,等. 高放废液分离技术设备流程台架试验研究总结报告[R]. 北京:清华大学,2005.
- [42] Miller J E, Brown N E. Development and properties of crystalline silicotitanate(CST) ion exchangers for radioactive waste applications, SAND97-0771[R]. Albuquerque: Sandia National Laboratory, USA, 1997.
- [43] 张继荣,鲍卫民,宋崇立. 水热法合成钛硅酸盐新型无机离子交换剂[J]. 离子交换与吸附,2000,16(4):318-323.
- [44] 于波,陈靖,朱建新. 全微波法快速合成纳米尺寸高钛硅比分子筛[J]. 稀有金属材料与工程,2007,36(增刊):2333-2335.
- [45] 于波,陈靖,朱建新. 高钛硅比微孔钛硅分子筛的水热合成及孔结构分析[J]. 稀有金属材料与工程,2008,37(增刊2):117-119.
- [46] 于波,陈靖,宋崇立. 新型除铯环境材料硅钛酸钠孔道结构化合物合成及结构表征[J]. 无机化学学报,2003,11(2):119-124.
- [47] 彭丽霞,王建晨,文明芬,等. 球形复合无机离子交换剂水合氧化钛:硅钛酸钠的制备及性能研究[J]. 离子交换与吸附,2005,21(6):487-492.
- [48] 杜瑛. 二苯并-21-冠-7 取代衍生物的合成和在核废料液中的萃铯性能研究[D]. 成都:四川大学,2004.
- [49] 杜瑛,魏星耀,李建章,等. 4(5),4'(5')-二烷酰基二苯并-21-冠-7 萃取铯的研究[J]. 化学研究与应用,2004,16(3):396-398.
- [50] Bonnesen P V, Delmau L H, Moyer B A, et al. A robust alkaline-side CSEX solvent suitable for removing cesium from Savannah River high level waste[J]. Solvent Extr Ion Exch, 2000, 18(6): 1079-1107.
- [51] Alfieri C, Dradi E, Pochini A, et al. Synthesis and X-ray crystal and molecular structure of a novel macrobicyclic ligand: crowned p-t-butyl-calix[4]arene[J]. Journal of Chemical Society: Chemistry Communications, 1983(19): 1075-1077.
- [52] Saadioui M, Asfari Z, Thuery P, et al. An azobenzene 1, 3-alternate calix[4]-bis-crown and its 1 : 1 complex with cesium[J]. Tetrahedron Letters, 1997, 38(32): 5643-5646.
- [53] Saadioui M, Asfari Z, Vicens J. Synthesis and characterization of two azobenzene modified 1, 3-calix[4]-bis-crowns as artificial potentially allosteric systems[J]. Tetrahedron Letters, 1997, 38(7): 1187-1190.
- [54] Zheng Y Z, Huang Z T. Synthesis of sulfur containing calixcrown and its complexing properties[J]. Chinese Chemical Letters, 1997, 8(8): 685-688.
- [55] 高建勋,王建晨,宋崇立. 杯芳冠醚合成方法的改进[J]. 核化学与放射化学,2003,25(3):185-192.
- [56] 朱晓文,王建晨,童利斌,等. 杯冠化合物在处理高放废液中的应用:新型萃取剂异丙氧基杯[4]冠-6的合成与表征[J]. 原子能科学技术,2003,37(5):428-433.
- [57] 朱晓文,王建晨,宋崇立. 杯冠化合物在处理高放废液中的应用:稀释剂对异丙氧基杯[4]冠-6 萃取性能的影响[J]. 原子能科学技术,2004,38(1):22-24.
- [58] 朱晓文,王建晨,宋崇立. 杯冠化合物在处理高放废液中的应用:异丙氧基杯[4]冠-6/正辛醇的萃取性能[J]. 原子能科学技术,2004,38(4):302-305.
- [59] Wang J, Zhu X, Song C. Extracting performance of cesium by 25, 27-bis(2-propyloxy) calix[4]-26, 28-crown-6 (iPr-C[4]C-6) in n-octanol[J]. Sep Sci Technol, 2005, 40: 3381-3392.
- [60] 俞初红,张佳玮,戴静,等. 正辛醇的 γ 辐照稳定性及辐解产物分析[J]. 物理化学学报,2010,26(4):988-992.
- [61] Wang Jianchen, Zhu Xiaowen, Song Chongli. The study of radiolytic stability of 25, 27-bis(2-propyloxy)calix[4]-26, 28-crown-6 (iPr-C[4]C-6) [J]. J Radioanal Nucl Chem, 2012, 293: 851-855.
- [62] 敖银勇,彭静,袁力勇,等. 异丙氧基杯[4]冠-6 的辐照效应研究[R]//中国核科学技术进展报告:第二卷:辐射研究与应用分卷,2011:47-50.
- [63] Wang Jianchen, Chen Jing, Jing Shan. Verification of the calixcrown process for partitioning cesium from high-level liquid waste (HLLW) [J]. Solvent Extr Ion Exch, 2015, 33(3): 249-263.
- [64] Joly P, Boo E. ROADMAP: actinide separation processes 2015[R]. European Commission, 2015.
- [65] Leonard R A, Aase S B, Arafat H A, et al. Experimental verification of caustic-side solvent extraction

- for removal of cesium from tank waste[J]. *Solvent Extr Ion Exch*, 2003, 21(4): 505-526.
- [66] Pierce R, Peters T, Caldwell T, et al. Performance testing of the next-generation CSSX solvent with actual SRS tank waste[J]. *Sep Sci Technol*, 2012, 47: 2088-2097.
- [67] Chew D P, Hamm B A. Liquid waste system plan, SRR-LWP-2009-00001, Rev. 18 [R]. USA: US Department of Energy, 2013.
- [68] Chew D P, Hamm B A. Liquid waste system plan, SRR-LWP-2009-00001, Rev. 19 [R]. USA: US Department of Energy, 2014.
- [69] Chew D P, Hamm B A. Liquid waste system plan, SRR-LWP-2009-00001, Rev. 20 [R]. USA: US Department of Energy, 2016.
- [70] Mohapatra P K, Ansari S A, Sarkar A, et al. Evaluation of calix-crown ionophores for selective separation of radio-cesium from acidic nuclear waste solution[J]. *Anal Chim Acta*, 2006, 571: 308-314.
- [71] Raut D R, Mohapatra P K, Ansari S A, et al. Use of calix[4]-bis-2, 3-naphthocrown-6 for separation of cesium from pressurized heavy water reactor simulated high level waste solutions (PHWR-SHLW)[J]. *Sep Sci Technol*, 2009, 44: 3664-3678.