

# 高放废液中<sup>137</sup>Cs的萃取去除

刘栎锬, 吕洪彬, 谢书宝, 张 虎, 叶国安\*

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

**摘要:** 高放废液的处理处置是影响核能可持续发展的重要因素之一。从高放废液中萃取分离高释热放射性核素<sup>137</sup>Cs不仅有利于实现高放废液的安全处置, 也可满足<sup>137</sup>Cs在诸多工业领域的应用需求。研究提出了以杯芳烃冠醚衍生物为萃取剂从高放废液中萃取分离 Cs 的工艺流程, 并分别采用模拟和真实高放废液对流程进行了验证实验。结果表明, 模拟高放废液实验中 Cs(I) 的萃取率达到 99.9%, 热实验中<sup>137</sup>Cs 的萃取率达到 99.95%。该工作所提出的工艺流程为进一步开展我国动力堆高放废液处理及<sup>137</sup>Cs 分离提取提供了参考数据。

**关键词:** 杯芳烃冠醚; 高放废液; <sup>137</sup>Cs; 萃取与分离

**中图分类号:** TL941.13 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2023)02-0148-05

**doi:** 10.7538/hhx.2023.45.02.0148

## Extraction of <sup>137</sup>Cs From High Level Liquid Waste

LIU Yue-kun, LYU Hong-bin, XIE Shu-bao, ZHANG Hu, YE Guo-an\*

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

**Abstract:** The treatment and disposal of high level liquid waste (HLLW) is an important factor affecting the sustainable development of nuclear energy. The extraction separation of high-heat-release nuclide <sup>137</sup>Cs from HLLW is not only beneficial to the safe disposal of HLLW, but also meeting the needs of <sup>137</sup>Cs in many industry fields. In this work, the extraction process for <sup>137</sup>Cs from HLLW was proposed with calixcrown as extractant. The process was tested with simulated and real HLLW with a recovery percentage of 99.9% for Cs(I) and 99.95% for <sup>137</sup>Cs, respectively. The results show that the proposed process for Sr extraction has a bright future in the treatment of commercial HLLW and the recovery of <sup>137</sup>Cs in China.

**Key words:** calixcrown; high level liquid waste; <sup>137</sup>Cs; extraction separation

乏燃料经 PUREX 流程处理后所产生的高放废液 (high level liquid waste, HLLW) 放射性高、毒性强, 危害大。若将其直接处置, 则地质处置库需与生物圈隔离万年以上方能降至天然铀矿水平<sup>[1]</sup>。<sup>137</sup>Cs 是 HLLW 中主要的高释热裂变产物

核素。<sup>137</sup>Cs 的分离, 一方面可满足 HLLW 最小化的技术思路, 节省地质处置库空间; 另一方面也可满足工业生产对<sup>137</sup>Cs 源的需要<sup>[2]</sup>。

目前除去 Cs 的萃取流程有 ChCoDiC 流程 (chlorinated cobalt dicarbollide process)<sup>[3]</sup>。但

是,该流程存在萃取剂在所选用的稀释剂中溶解度低、毒性强以及需配合大量有机相改良剂使用等问题,导致萃取级数多,萃取剂用量大,由此产生工艺复杂、废液量大等诸多问题<sup>[4-5]</sup>。

杯芳烃冠醚是目前世界公认的对 Cs 具有高萃取性能和选择性的萃取剂<sup>[6]</sup>。美国、法国及中国均开展了基于杯芳烃冠醚去除 Cs 流程的研究工作<sup>[7-8]</sup>。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,该流程于 2001 年完成了处理 10<sup>6</sup> L 碱性高放废液热实验验证;2003 年完成了离心萃取器工程规模台架冷验证;2009 年工程热验证开展运行,年处理能力约 4 000 m<sup>3</sup>;2016 年已建成分离 Cs 工厂,现正在进行调试<sup>[5, 9]</sup>。

法国的溶剂萃取流程 (CCCEX) 是基于杯冠化合物对铯离子的选择性萃取而提出的,已在真实 HLLW 中测试了两组不同的组分系统,测试结果表明两组系统对<sup>137</sup>Cs 的萃取率均高于 99%,验证了 CCCEX 流程的技术。目前正在开展工程验证工作<sup>[10]</sup>。

清华大学以异丙氧基杯[4]冠-6 (bis(2-propyloxy)calix[4]crown-6, BPC6) 为萃取剂、正辛醇作为稀释剂提出了 CCEC (calixcrown extraction cesium) 分离工艺,已在微型离心萃取器台架上完成了工艺的冷实验 (<sup>137</sup>Cs 去污因子及反萃率分别为 850 和 99.95%) 和热实验验证 (<sup>137</sup>Cs 去污因子及反萃率分别为 5 000 和 99.95%), 之后又完成了中试规模脉冲萃取柱设备流程台架验证 (<sup>137</sup>Cs 去污因子及反萃率分别为 400 和 99.9%)<sup>[11]</sup>。

中国原子能科学研究院提出的酰胺莢醚流程已完成了真实 HLLW 分离的热实验。在莢醚流程分离铯系元素和 Sr 之前,如果首先去除  $\gamma$  放射性的主要来源<sup>137</sup>Cs, 这样可降低 HLLW 的放射性水平,缓解对莢醚流程的辐照影响,也为高放射性样品中微量元素的分析提供便利。

本研究以杯[4]芳烃单冠醚:杯[4]芳烃-冠-6-(2-乙基-己基) (Calix[4]arene-(crown-6)-2,4-(2-ethyl-hexyl), CalixEH, 结构式示于图 1) 为萃取剂去除 HLLW 中的 Cs(I)。本工作所选萃取剂 CalixEH 是 BPC6 的衍生物,在 BPC6 的基础上,将特丁基支链改为 2-乙基己基支链,以保证衍生物在 TBP 体系中的溶解性。本工作将介绍上述流程的模拟验证实验及从真实 HLLW 中分离 Cs(I) 的热实验结果。

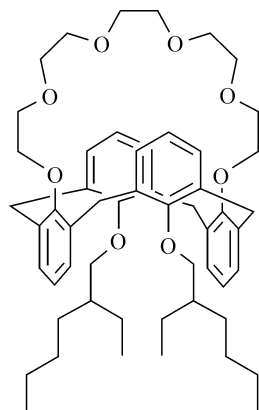


图 1 杯芳烃冠醚类萃取剂 CalixEH 的结构式

Fig. 1 Structure for CalixEH

## 1 实验部分

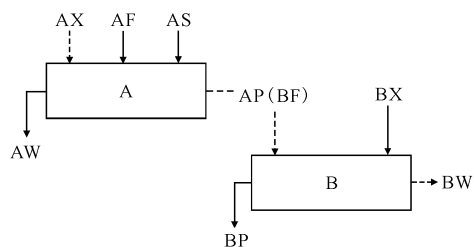
### 1.1 试剂和仪器

CalixEH, 纯度大于 95%, 青岛贝特沃尔科技有限公司; 其他试剂均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

BSA224S-CW 电子分析天平, 感量为 10<sup>-4</sup> g, 最大量程为 220 g, 赛多利斯 (Sartorius) 科学仪器 (北京) 有限公司; HWCL-1 型集热式恒温磁力搅拌浴, 加热功率 300 W, 使用温度室温 ~ 200 °C, 郑州长城科工贸有限公司; XYC2-10-H 型纯水仪, 25 °C 条件下超水电阻率  $\geq 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 、电导率  $\leq 0.06 \mu\text{s}/\text{cm}$ , 北京湘顺源科技有限公司; BE3830 型高纯锗  $\gamma$  能谱仪, 堪培拉公司。

### 1.2 研究基础与热实验流程设计

本工作提出图 2 所示的萃取分离 Cs 的工艺流



A 为 Cs 萃取槽, B 为 Cs 反萃槽; AX 为有机相萃取剂, AF, BF 为进料液, AS 为洗涤液, AW 为萃残液, AP 为负载有机相, BX 为反萃剂, BW 为废有机相, BP 为产品液  
---> 有机相, —> 水相

图 2 从真实高放废液中萃取分离<sup>137</sup>Cs 的工艺流程

Fig. 2 Process flowsheet for <sup>137</sup>Cs extraction separation from genuine HLLW

程。以 0.1 mol/L CalixEH+1.2 mol/L TBP/煤油 (OK)为萃取剂、2.0 mol/L HNO<sub>3</sub> 为洗涤液以及 0.05 mol/L HNO<sub>3</sub> 为反萃剂,开展了模拟 HLLW 的串级实验研究。该实验设计 12 级萃取,4 级洗涤,16 级反萃。具体实验条件列于表 1。本次串级实验实现了 Cs(I)的分配比为 6~7,萃取率达 99.9%,反萃率达 99%。

基于模拟实验结果,开展了 10 L 真实 HLLW 中<sup>137</sup>Cs的萃取去除实验。该实验设计 15 级萃取、

1 级洗涤和 16 级反萃。具体工艺参数列于表 2。设计 1 级洗涤目的是将萃入有机相中的其它杂质元素洗涤到水相,降低杂质元素进入 Cs 产品液的含量。

1.3 实验装置

萃取分离设备主要采用微型箱式混合澄清槽,其材质为聚醚醚酮。其中 10 mL 16 级混合澄清槽 2 个,分别用于 Cs(I)萃取及反萃。混合澄清槽结构(以 10 mL 为例)示于图 3。如图 3 所示,各级搅拌桨通过齿轮咬合在一起,由两个互为

表 1 串级实验工艺条件

Table 1 Stage test parameters for Cs(I) extraction separation from simulated HLLW

编号	物流	组成	流量/(mL·min <sup>-1</sup> )	有机相/水相比
AF	HLLW	3.0 mol/L HNO <sub>3</sub>	1.0	1
AX	萃取剂	0.1 mol/L CalixEH+1.2 mol/L TBP/OK	1.0	1
AS	洗涤液	2.0 mol/L HNO <sub>3</sub>	0.1	0.1
BX	反萃剂	0.05 mol/L HNO <sub>3</sub>	1.0	1

表 2 从 HLLW 中萃取分离<sup>137</sup>Cs 工艺流程参数

Table 2 Process parameters for <sup>137</sup>Cs extraction separation from HLLW

编号	物流	组成	相对流量
AF	HLLW	4.0 mol/L HNO <sub>3</sub>	1
AX	萃取剂	0.06 mol/L CalixEH+1.5 mol/L TBP/OK	1
AS	洗涤液	3.0 mol/L HNO <sub>3</sub>	0.1
AW	萃残液	2.93 mol/L HNO <sub>3</sub>	1.1
BF	负载有机相	0.06 mol/L CalixEH+1.5 mol/L TBP/OK	1
BX	反萃剂	0.001 mol/L HNO <sub>3</sub>	0.5
BP	Cs 产品	1.53 mol/L HNO <sub>3</sub>	0.5
BW	有机废液	0.06 mol/L CalixEH+1.5 mol/L TBP/OK	1

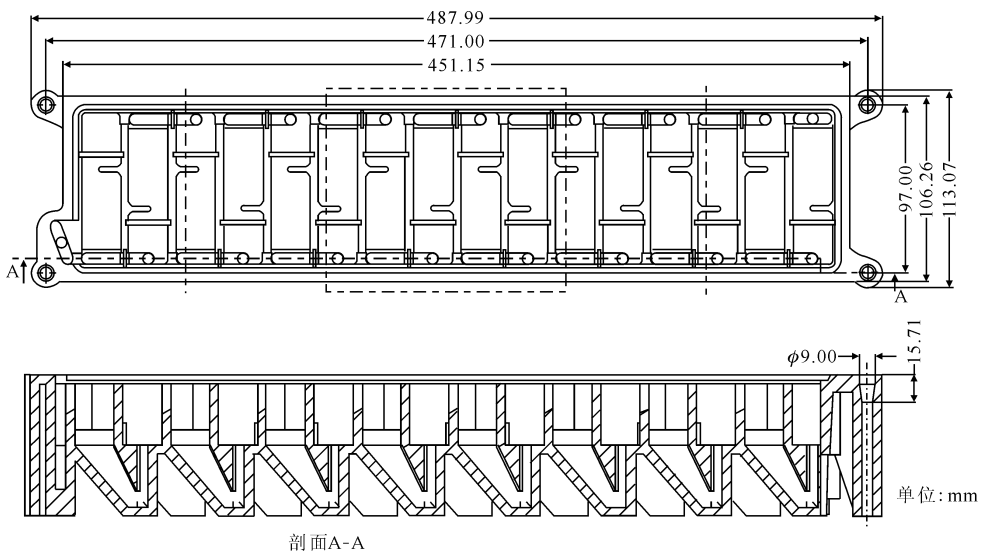


图 3 10 mL 16 级混合澄清槽

Fig. 3 10 mL 16-stage mixer-settler extractor

备份的直流无刷电机驱动齿轮组转动。分离过程萃取台架为设备系统的核心,配套设备包含附属料液罐、真空缓冲罐、注射泵、管线、控制系统等部件。萃取台架采用可拆卸式台架,台架的每层可以单独更换。

热实验所用 HNO<sub>3</sub> 和 CalixEH/TBP 等非放射性料液,预先配制好后,利用量槽间放置的注射泵,通过热室预留管路进行进样。放射性料液采用热室内加铅屏蔽的注射泵从热室内高放废液储罐直接进样。

### 1.4 实验步骤

热实验采用放置 2 年的 33 000 MW·d/t(以 U 计)压水堆乏燃料经过 PUREX 流程热实验产生的 1AW 料液作为起始料液,其总放射性活度为 7.88×10<sup>11</sup> Bq。分离<sup>137</sup>Cs之前,用 TBP 萃取去除其中大部分 U、Np、Pu,分析料液主要成分列于表 3。

表 3 高放料液组成  
Table 3 Composition of HLLW

组成	浓度	组成	浓度
U	1.09 mg/L	Pd	0.172 mg/L
Pu	1.44 mg/L	<sup>90</sup> Sr	2.79×10 <sup>11</sup> Bq/L
Np	0.03 mg/L	<sup>137</sup> Cs	5.08×10 <sup>11</sup> Bq/L
HNO <sub>3</sub>	4.0 mol/L	<sup>241</sup> Am	1.49×10 <sup>9</sup> Bq/L
Zr	0.012 mg/L	<sup>154</sup> Eu	6.33×10 <sup>9</sup> Bq/L

热实验运行包括充槽、酸平衡、热运行及洗槽四个部分。充槽时使用 1.5 mol/L TBP/OK 做有机相、0.5 mol/L HNO<sub>3</sub> 做水相进料,流量不限。待每个混合澄清槽中两相充满之后按热实验运行设定的流量开始酸实验运行。酸平衡实验运行 6 h,目的是观察并调整台架系统各装置的运行状态,并为进热料做准备。热实验各工艺段运行完毕并取各萃取槽的各级样后用 0.5 mol/L HNO<sub>3</sub> 做水相进料洗槽。

进料前将 HLLW 酸度调至 4.0 mol/L。在开始进料并运行 12 h 后,每 8 h 取瞬时样一次,共取 5 次瞬时样,共运行 60 h。

## 2 结果与讨论

### 2.1 台架运行瞬时样 HNO<sub>3</sub> 浓度变化趋势

图 4 所示为从 HLLW 中分离去除 Cs(I) 台架运行时瞬时样 HNO<sub>3</sub> 浓度的变化趋势,表明 Cs(I) 萃取分离流程台架试验均进行到 12 h 后,瞬时样中 HNO<sub>3</sub> 浓度在误差范围内已经趋于稳

定,说明萃取系统运行正常。各水相出口 HNO<sub>3</sub> 浓度的平均值列于表 4。

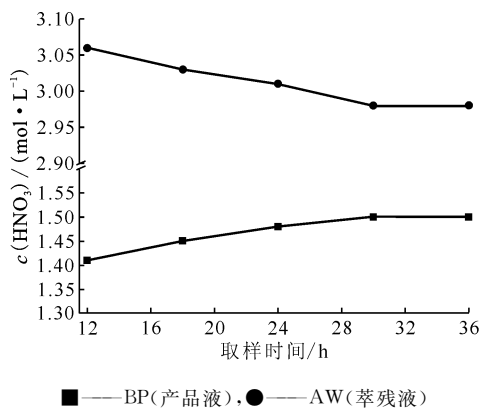


图 4 瞬时样品中 HNO<sub>3</sub> 浓度变化  
Fig. 4 Evolution of nitric acid concentration at instantaneous outlet samples

表 4 各水相出口的 HNO<sub>3</sub> 浓度平均值  
Table 4 Average nitric acid concentrations at aqueous outlets

液流	c(HNO <sub>3</sub> )/(mol·L <sup>-1</sup> )
BP(产品液)	1.53
AW(萃残液)	2.93

### 2.2 <sup>137</sup>Cs在 Cs 产品液和萃残液中的走向

实验运行 12 h 后每 8 h 取瞬时样一次,共取 5 次瞬时样。样品经稀释后利用高纯锗 γ 能谱仪测量其中<sup>137</sup>Cs的含量。

Cs 萃取分离流程台架试验出口<sup>137</sup>Cs活度浓度的变化趋势示于图 5。如图 5 所示,台架试验

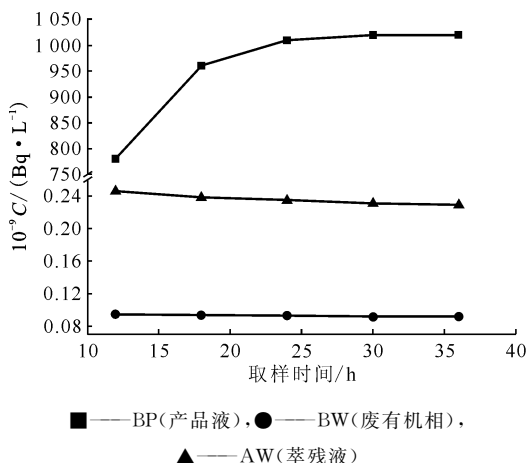


图 5 瞬时出口样品<sup>137</sup>Cs活度浓度变化趋势  
Fig. 5 Evolution of <sup>137</sup>Cs radioactivity concentration at instantaneous outlet samples

进行到 12 h 后,瞬时样中 $^{137}\text{Cs}$ 的活度浓度在误差范围内已经趋于稳定,说明萃取及反萃过程达到平衡。测定瞬时样中 $^{137}\text{Cs}$ 的活度浓度并取其平均值,计算出本流程的萃取率 $E_{\text{Cs}}$ 、反萃率 $E'_{\text{Cs}}$ 及 A+B 槽物料衡算 $M_{\text{Cs}}$ ,结果列于表 5 和表 6。计算方法如下: $E_{\text{Cs}} = [1 - C_{\text{萃残液}}/C_{\text{进料液}}] \times 100\%$ ,  $E'_{\text{Cs}} = [1 - C_{\text{废有机相}}/C_{\text{进料液}}] \times 100\%$ ,  $M_{\text{Cs}} = [(C_{\text{产品液}} + C_{\text{废有机相}} + C_{\text{萃残液}})/C_{\text{进料液}}] \times 100\%$ ,其中 $C$ 表示 $\text{Cs}(\text{I})$ 的活度浓度( $\text{Bq/L}$ )。

由表 5、6 数据可以看出, $^{137}\text{Cs}$ 在产品液中活度浓度为 $1.02 \times 10^{12} \text{ Bq/L}$ ,萃取率达到 99.95%,

反萃率达到 99.98%。 $^{137}\text{Cs}$ 在废有机相及萃残液中的活度浓度分别为 $9.17 \times 10^7$ 、 $2.29 \times 10^8 \text{ Bq/L}$ 。

表 5 出口样品中 $^{137}\text{Cs}$ 的活度浓度  
Table 5 Radioactivity concentration of  $^{137}\text{Cs}$  at outlet samples

液流	$C(^{137}\text{Cs})/(\text{Bq} \cdot \text{L}^{-1})$
BP(产品液)	$1.02 \times 10^{12}$
AW(萃残液)	$2.29 \times 10^8$
BW(废有机相)	$9.17 \times 10^7$

表 6  $^{137}\text{Cs}$ 的萃取率、反萃率及物料衡算

Table 6 Extraction percentage, stripping percentage and material balance for  $^{137}\text{Cs}$

核素	活度浓度百分数/%		反萃率/%	萃取率/%	A+B 槽物料衡算/%
	萃残液	废有机相			
$^{137}\text{Cs}$	0.02	0.05	99.98	99.95	100.46

### 3 结 论

从 HLLW 中分离提取  $\text{Cs}(\text{I})$  对高放废物的减容降级及资源综合利用具有重要意义。国内外在近几十年开展了多种 HLLW 分离处理方法研究。液液萃取方法在 HLLW 中  $\text{Cs}(\text{I})$  等关键元素的分离提取方面取得了重要成果。本研究利用杯芳烃冠醚类萃取剂,用加工的热实验台架设备从 10 L 真实 HLLW 中分离提取 $^{137}\text{Cs}$ ,热实验台架连续稳定运行达 60 h, $^{137}\text{Cs}$ 萃取率达到 99.95%,反萃率达到 99.98%。通过该流程的处理,降低了 HLLW 的  $\gamma$  放射性水平,可缓解对醚流程的辐照影响,也降低了双酰胺醚萃取分离  $\text{An}(\text{III})$ 、 $\text{Ln}(\text{III})$ 、 $\text{Sr}$  流程的样品分析难度。

### 参考文献:

[1] 王建晨,陈靖.我国高放废液中铯分离研究进展[J].核化学与放射化学,2019,41(1):27-39.  
 [2] 杨志红,杨磊,丁有钱.沉淀法分离 Cs 和 Rb 的研究[J].核化学与放射化学,2004,26(2):95-98,113.  
 [3] Shadrin A Y, Ivanov V B, Skupov M V, et al. Comparison of closed nuclear fuel cycle technologies[J]. Atomic Energy, 2016, 121(2): 119-126.  
 [4] Ma J, Fang Z W, Yang X Y, et al. Investigating hollandite-perovskite composite ceramics as a potential waste form for immobilization of radioactive cesium and strontium[J]. J Mater Sci, 2021, 56(16):

9644-9654.

[5] Moyer B A, Birdwell J F, Bonnesen P V, et al. Next generation solvent development for caustic-side solvent extraction of cesium[R]. US: Oak Ridge, 2016.  
 [6] García-Gutiérrez M M T, Mingarro M, Morejón J, et al. Cesium diffusion in mortars from different cements used in radioactive waste repositories[J]. Appl Geochem, 2018, 98(Complete): 10-16.  
 [7] 黄鹏,刘爽,李健.溶剂萃取法从浸出液中分离铯试验研究[J].矿冶工程,2020,40(1):85-87.  
 [8] 陈靖,王建晨.从高放废液中去去除铯系元素的 TRPO 流程发展三十年[J].化学进展,2011,23(7):1366-1371.  
 [9] Talon G H, Dale D E, Latitia H D, et al. Thermal stability study of a new guanidine suppressor for the next-generation caustic-side solvent extraction process[J]. Sep Sci Technol, 2016, 51(7): 1133-1140.  
 [10] Masand V H, Bambole M U, Quazi S A. Multiple QSAR models, pharmacophore pattern and molecular docking analysis for anticancer activity of  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated carbonyl-based compounds, oxime and oxime ether analogues[J]. J Mol Struct, 2018, 1157(Complete): 89-96.  
 [11] 冯孝贵,朱晓文,王建晨,等.杯冠化合物从高放废液中分离铯的离心萃取器台架实验[C].安徽黄山:放射性废物处理处置技术经验交流会,2005.