

# 二环己基 18 冠 6 从硝酸溶液和模拟高放废液中萃取镅、钚、铀的研究\*

王兴海 王建晨 刘秀琴 宋崇立

(清华大学核能技术设计研究院, 北京 102201)

研究了二环己基 18 冠 6(DCH18C6)-正辛醇从硝酸溶液和模拟高放废液中镅、钚、铀的萃取。考察了酸度和模拟高放废液(HLLW)的稀释倍数对萃取分配比的影响。研究结果表明,在低硝酸浓度和较大稀释倍数情况下,DCH18C6对镅、钚、铀的萃取分配比都较小,并随着水相硝酸浓度的增大而增大,随着模拟高放废液稀释倍数的增大而减小;提高萃取剂浓度会增大四价钚的萃取。

关键词 二环己基 18 冠 6 镅 钚 铀 溶剂萃取 高放废液(HLLW)

中图分类号 O·615.2 TQ·028.2 TQ·028.3

用全分离流程处理中国生产堆高放废液的研究工作已取得了满意的结果<sup>[1,2]</sup>。分离流程是:首先用 TRPO 流程去除超铀元素,然后用冠醚流程去除铯,最后用亚铁氰化钛钾无机离子交换剂去除钡。这样的组合是先将  $\alpha$  放射性的超铀元素去除,使后续流程为非  $\alpha$  操作。但整个流程均在强放射性条件下操作,要求很好的屏蔽。为使工业化操作更方便,考虑将三个流程进行重新排序,首先用亚铁氰化钛钾除钡,这样可使后续流程的  $\gamma$  放射性降低两个数量级以上,大大降低放射性的屏蔽要求。接着是冠醚流程去除铯和 TRPO 流程去除超铀元素,实现高放废液的全分离。文献[3~10]详细报道了二环己基 18 冠 6(DCH18C6)是从高放废液中去除铯的有效萃取剂,但对存在大量的超铀元素时,DCH18C6对超铀元素的萃取行为未曾进行过详细研究。本文研究二环己基 18 冠 6-正辛醇从硝酸和模拟高放废液中萃取 Am、Pu、U 的分配比,以期了解 DCH18C6 对超铀元素的萃取性能。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

二环己基 18 冠 6(DCH18C6),美国 Aldrich 和 Fluka 公司产品,质量分数  $w > 99\%$ ;正辛

\* 国家“九五”科技攻关专题子课题

收稿日期: 1998-01-20 收到修改稿日期: 1999-03-25

王兴海: 男, 27 岁, 化学工程专业, 博士研究生

醇, 分析纯, 进口分装; 噻吩甲酰三氟丙酮(TTA), 英国 Koch-Light Laboratories LTD 公司产品; 抗坏血酸、水合肼、硝酸、亚硝酸钠等试剂均为分析纯, 北京化工厂生产。

硝酸肼用水合肼和硝酸反应制得。

## 1.2 分析仪器和方法

Tri-Carb 2200CA 液体闪烁分析仪, 美国 Packard 公司产品。Am、Pu、U 用液闪法测量。

## 1.3 元素的调价方法

按照文献[11, 12]调节铈的价态。

Pu(III): 硝酸铈溶液首先经纯化除去 Am。在纯化后的 Pu 溶液中加入适量抗坏血酸和硝酸肼, 在 25℃ 水浴中还原 20 min, 使 Pu(IV) 还原成 Pu(III)。用 TTA-甲苯萃取检验 Pu(IV) 的残余量, TTA 几乎不萃取 Pu(III)。

Pu(IV): 在 Pu(III) 溶液中加入过量  $\text{NaNO}_2$ , 搅拌 10 min。用 TTA-甲苯萃取法检测 Pu(III) 的残余量, 萃余水相中几乎没有 Pu(III)。

## 1.4 实验方法

在实验过程中, 取一定量的水相模拟高放废液和等体积的 0.1 mol/L DCH18C6-正辛醇有机相, 加入到带有磨口的萃取试管中, 在  $(25 \pm 0.2)$ ℃ 的恒温水浴中磁力搅拌 30 min 后离心分相, 弃去萃余水相, 再次加入相同量的水相模拟高放废液, 如此进行 3 次预平衡, 第四次时在模拟高放废液中加入示踪量的放射性核素, 萃取平衡后取一定量的平衡水相和有机相加到液闪瓶中, 用液闪法测定两相的放射性活度。水相模拟高放废液的主要组成见文献[13]。

## 2 结果与讨论

### 2.1 硝酸溶液中 Am、Pu、U 的萃取

用 0.1 mol/L DCH18C6-正辛醇从硝酸溶液中萃取 Am(III)、Pu(III)、Pu(IV)、U(VI) 的实验结果示于图 1。从图 1 可以看到, 随着水相硝酸浓度的增大, Am(III)、Pu(III)、Pu(IV)、U(VI) 的分配比都增大; 在相同的萃取条件下, Am(III)、Pu(III) 的分配比较小, 而 Pu(IV)、U(VI) 的分配比较大。

### 2.2 模拟高放废液中 Am、Pu、U 的萃取

0.1 mol/L DCH18C6-正辛醇从不同稀释倍数的模拟高放废液中萃取 Am(III) 和 Pu(III) 的实验结果示于图 2 和图 3。从图 2、3 可以看出, 在水相硝酸浓度小于 3.0 mol/L 时, 0.1 mol/L DCH18C6-正辛醇基本不萃取 Am(III) 和 Pu(III), 其分配比在  $10^{-3}$  数量级。这说明 0.1 mol/L DCH18C6-正辛醇从模拟高放废液中萃取 Am(III) 和 Pu(III) 的能力是很弱的。从图 2 还可以看出, 随着硝酸浓度的增加, Am 的分配比增加, 特别是不稀释的模拟高放废液。DCH18C6 萃取 Pu(III) 的类似的结果也可以从图 3 中看出。这表明高含盐量和高硝酸浓度对 DCH18C6 萃取 Am(III) 和 Pu(III) 起了盐析作用, 促进了 DCH18C6-正辛醇对 Am(III) 和 Pu(III) 的萃取, 但 Am(III) 和 Pu(III) 的萃取分配比仍然很低。0.1 mol/L DCH18C6-正辛醇从不同稀释倍数的模拟高放废液中萃取 Pu(IV)、U(VI) 的实验结果示于图 4、5。实验结果表明, 0.1 mol/L DCH18C6-正辛醇从不稀释模拟高放废液中萃取 Pu(IV)、U(VI) 时具有一定的分配比, 其分配比比从单纯的硝酸溶液中萃取时的分配比大得多, 而且随着水相硝酸浓度的增大而增大。在模拟高放废液稀释后, 它们的分配比明显变小。稀释倍数越大, 分配比越小。从图 4、5 的结果还可看出, 在硝酸浓度低于 1.5 mol/L 和模拟高放废液稀释 2 倍的条件下, 0.1 mol/L

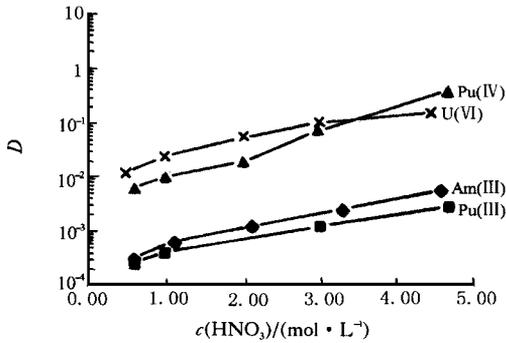


图 1 水相硝酸浓度对 Am, Pu, U 分配比的影响

Fig 1 Effect of HNO<sub>3</sub> concentration in aqueous solution on the distribution ratios of Am, Pu and U

0.1 mol/L DCH 18C6-正辛醇(*n*-octyl alcohol) 下同(the same below)

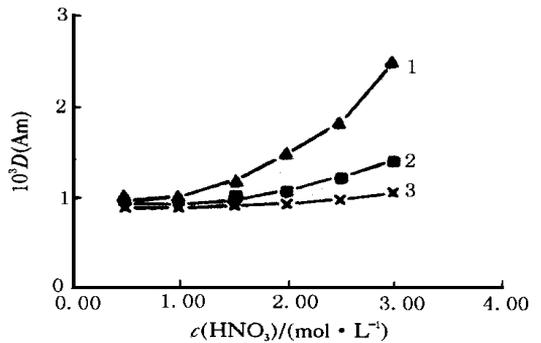


图 2 模拟高放废液硝酸浓度对 Am 分配比的影响

Fig 2 Effect of HNO<sub>3</sub> concentration in simulated HLLW on the distribution ratio of Am

1——不稀释(no dilution), 2——稀释 1 倍(dilution factor is 1), 3——稀释 2 倍(dilution factor is 2)

下同(the same below)

DCH 18C6-正辛醇对 Pu (IV) 和 U (VI) 的分配比小于 0.1。说明 0.1 mol/L DCH 18C6-正辛醇对 Pu (IV)、U (VI) 的萃取可以控制在比较低的水平。

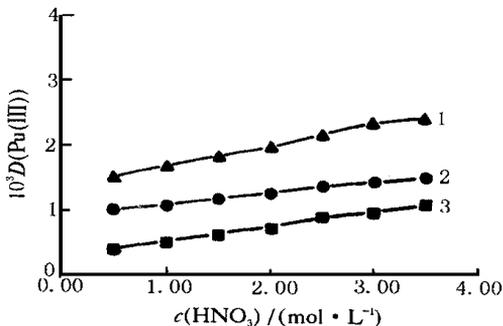


图 3 模拟高放废液硝酸浓度对 Pu (III) 分配比的影响

Fig 3 Effect of HNO<sub>3</sub> concentration in simulated HLLW on the distribution ratio of Pu (III)

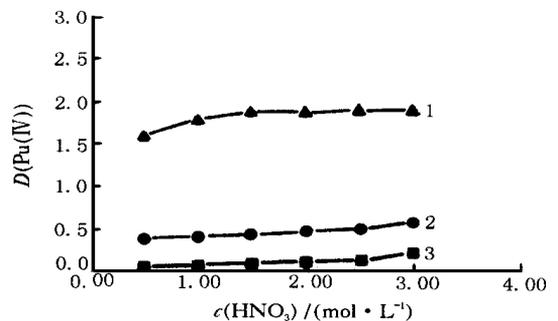


图 4 模拟高放废液硝酸浓度对 Pu (IV) 分配比的影响

Fig 4 Effect of HNO<sub>3</sub> concentration in simulated HLLW on the distribution ratio of Pu (IV)

试验了用 0.2 mol/L DCH 18C6-正辛醇从水相硝酸浓度为 1.0 mol/L 的不稀释模拟高放废液中对 Pu (IV) 的萃取, 测得的分配比为 26.6, 这说明萃取剂浓度对 Pu (IV) 分配比的影响很大。0.2 mol/L DCH 18C6-正辛醇从稀释 1 倍和 2 倍模拟高放废液中萃取 Pu (IV) 的结果示于图 6。从图 6 可以看出, 即使在比较低的硝酸浓度和大的稀释倍数条件下, 0.2 mol/L DCH 18C6-正辛醇萃取 Pu (IV) 的 D 值也比较大, 因此提高有机相萃取剂的浓度会增加 Pu (IV) 的萃取。

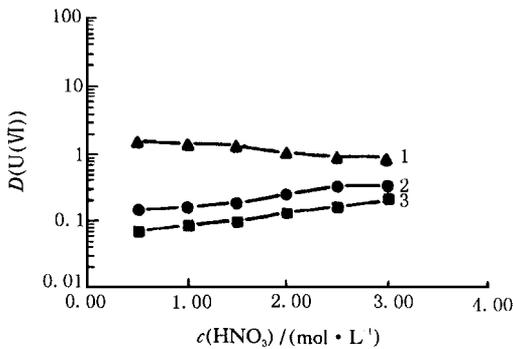


图5 模拟高放废液硝酸浓度对U(VI)分配比的影响

Fig 5 Effect of  $\text{HNO}_3$  concentration in simulated HLLW on the distribution ratio of U(VI)

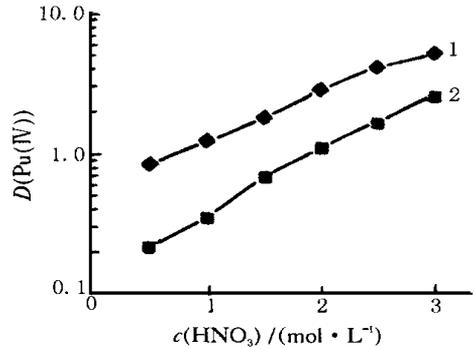


图6 模拟高放废液硝酸浓度对Pu(IV)分配比的影响

Fig 6 Effect of  $\text{HNO}_3$  concentration in simulated HLLW on the distribution ratio of Pu(IV)  
 $c(\text{DCH18C6}) = 0.2 \text{ mol/L}$ ;  
 1——稀释1倍(dilution factor is 1), 2——稀释2倍(dilution factor is 2)

### 3 结论

在硝酸溶液和模拟高放废液介质中,  $0.1 \text{ mol/L}$  DCH18C6-正辛醇对 Am(III) 和 Pu(III) 的萃取能力很小, 其分配比在  $10^{-3}$  数量级; 从模拟高放废液中萃取 Pu(IV)、U(VI) 的分配比比从硝酸中萃取时的分配比大。萃取分配比随着水相硝酸浓度的增大而增大, 随着模拟高放废液稀释倍数的增大而减小。在硝酸浓度小于  $1.5 \text{ mol/L}$ 、稀释倍数大于 2 的条件下,  $0.1 \text{ mol/L}$  DCH18C6-正辛醇从模拟高放废液萃取 Pu(IV) 和 U(VI) 的分配比不超过 0.1。提高有机相萃取剂的浓度, Pu(IV) 的分配比明显增大。

### 参 考 文 献

- 1 朱永贻, 宋崇立, 徐景明, 等. 用三烷基氧磷从高放废液中去除锕系元素. 核科学与工程, 1989, 9(2): 141
- 2 宋崇立. 分离法处理我国高放废液概念流程. 原子能科学技术, 1995, 29(3): 201
- 3 何龙海. 冠醚萃取法从高放废液中去除镅的研究: [硕士学位论文]. 北京: 清华大学, 1993
- 4 何龙海, 翁锡眉, 杨大助, 等. DCH18C6 萃取法从模拟料液中去镅. 中国核科技报告. CN IC-007744, TSHUNE-0066, 1993, 7
- 5 何龙海, 翁锡眉, 杨大助, 等. DCH18C6 萃取镅的化学反应. 核科学与工程, 1994, 14(4): 350
- 6 何龙海, 翁锡眉, 杨大助, 等. 冠醚萃取法从模拟料液中去镅 III. 二环己基 18 冠 6-辛醇-[2]对镅的萃取. 核化学与放射化学, 1994, 16(1): 18
- 7 何龙海, 翁锡眉, 杨大助, 等. DCH18C6 萃取法工艺流程的研究. 核科学与工程, 1995, 15(3): 259
- 8 陈靖, 王秋萍, 王建晨, 等. 模拟高放废液中 DCH18C6 萃取镅的分配比模型. 核化学与放射化学, 1995, 17(3): 181
- 9 王秋萍, 王建晨, 宋崇立, 等. 用 DCH18C6 从高放废液中去镅的串级实验. 核化学与放射化学, 1996,

- 18(2): 89
- 10 王秋萍, 宋崇立. 二环己基-18-冠-6 在硝酸和模拟高放废液中溶解度的测定. 核化学与放射化学, 1997, 19(3): 55
- 11 杨大助, 萃取-液闪法测定镱、钷、镱的研究及其在高放废液分析中的应用: [博士学位论文]. 北京: 清华大学核能技术设计研究院, 1990
- 12 钟广义. TRPO 萃取中三相的消除: [硕士学位论文]. 北京: 清华大学核能技术设计研究院, 1996
- 13 王建晨, 刘秉仁, 宋崇立, 等. 用 TRPO 从高放废液中去除锕系元素的研究——微型离心萃取器串联冷实验. 核化学与放射化学, 1996, 18(2): 94

## EXTRACTION OF Am, Pu AND U BY DICYCLOHEXANO-18-CROWN-6/1-OCTANOL FROM HNO<sub>3</sub> SOLUTION AND SIMULATED HLLW

Wang Xinghai Wang Jianchen Liu Xiuqin Song Chongli

(Institute of Nuclear Energy Technology, Tsinghua University, P. O. Box 1021, Beijing 102201)

### ABSTRACT

The extraction of americium, plutonium and uranium by dicyclohexano-18-crown-6 (DCH18C6)/1-octanol from HNO<sub>3</sub> solution and simulated HLLW are studied. The influences of acidity and dilution factor of simulated HLLW are studied. At low HNO<sub>3</sub> concentration and dilution factor above 2, 0.1 mol/L DCH18C6/1-octanol extracts very little americium, plutonium and uranium. The distribution ratios of Am, Pu and U increase with the increase of HNO<sub>3</sub> concentration in aqueous phase, and decrease with increasing of dilution factor of HLLW. The distribution ratio of extraction of Pu(IV) increases with the increase of extractant concentration.

**Key words** DCH18C6 Americium Plutonium Uranium Solvent extraction HLLW