

模拟高放废液中冠醚萃取 铯的分配比模型

陈 靖 王秋萍 王建晨 宋崇立

(清华大学核能技术设计研究院, 北京 102201)

采用均匀设计方法设计了实验点,用复合型优化方法回归出了复杂体系中冠醚(二环己基 18 冠 6)萃取铯的分配比经验模型。对冠醚-正辛醇萃取不同稀释倍数的模拟高放废液中铯的分配比的实验结果与模型计算值进行了比较。结果表明,给出的铯分配比的经验模型的相对偏差在 $\pm 10\%$ 以内,平均相对偏差为 4.3%。模型可用于萃取流程设计与计算。

关键词 分配比模型 冠醚 铯 溶剂萃取 高放废液

放射性废物的最终处置是全人类极为关注的问题,而高放废液最终处置的关键。目前,世界上采用的玻璃固化深地层处置方法费用很高,长期危害大。近几年来,欧、日及我国科学家们正在研究一种新的替代处置高放废物的方法,即“分离-嬗变”法,以实现“清洁使用核能”的目的。如我国较有前景的超铀元素分离流程——TRPO 流程^[1]。

高放废液在经过分离超铀元素,去除 99.9% 的 α 放射性核素,再去除大部分放射性铯和钡,使高放废液变为低放废液后,才可能在固化后进行地表处置。因此,如何从高放废液中去除放射性铯是一个很值得研究的课题。从国内外报道的文献来看,溶剂萃取法是目前研究较多的方法^[2-5]。本文旨在文献[2,3]的基础上,研究 TRPO 流程去除超铀元素后的模拟高放废液介质中二环己基 18 冠 6-正辛醇萃取铯的分配比模型。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

二环己基 18 冠 6(简称 DCH18C6),美国 Aldrich 和 Fluka 公司生产,纯度 $>98\%$,使用前未做进一步纯化;正辛醇及其他试剂均为分析纯。塞曼原子吸收光谱仪,日立 180-80 型,日本 HITACHI 公司产品;PHS-10A μ 数字酸度/离子计,萧山市科学仪器厂产品。

1.2 实验方法

1.2.1 实验点选择 表 1 列出了料液(模拟高放废液经过 TRPO 流程非 α 化后的废液)的主

收稿日期:1994-06-30 收到修改稿日期:1995-04-02

要组成。由于各种组分对冠醚萃取铯的分配比的影响不同^[2,3],因此要得到实用的铯的分配比模型需要做大量的实验。而均匀设计法^[6]对于复杂的多因素体系,可以用很少的实验点回归出具有一定精度、有代表性的计算模型。因此本文采用均匀设计法设计 18 个实验点(八因素混合水平数),由实验结果回归铯的分配比模型。表 2 列出了实验点各因素的布置。

表 1 模拟高放废液经 TRPO 流程非 α 化后的主要组成 g/l

组分	Al	Na	Fe	K	Mo	Sr
ρ_M	15.9	51.2	17.4	0.45	0.82	0.64

表 2 均匀设计法设计的实验点 $\rho_{M^{n-}}$: g/l

编号	$c_{H^+}/mol \cdot l^{-1}$	$\rho_{Sr^{2+}}$	$\rho_{Al^{3+}}$	ρ_{Na^+}	$\rho_{Fe^{3+}}$	$c_{DCH18C6}/mol \cdot l^{-1}$	ρ_{K^+}	$\rho_{Mo^{7-}}$
1	0.5	0.25	1.2	5.7	3.0	0.05	0.48	0.64
2	0.6	0.05	3.0	15.4	6.5	0.10	0.32	0.56
3	0.7	0.30	4.8	23.8	0.5	0.05	0.08	0.48
4	0.8	0.05	6.6	4.2	4.0	0.10	0.64	0.40
5	0.9	0.30	8.4	14.0	7.5	0.05	0.48	0.32
6	1.0	0.10	10.2	22.4	1.5	0.10	0.24	0.24
7	1.1	0.35	0.6	2.8	5.0	0.10	0.08	0.16
8	1.2	0.10	2.4	12.6	8.5	0.05	0.64	0.08
9	1.3	0.35	4.2	21.0	2.5	0.10	0.40	0
10	1.4	0.15	6.0	1.4	6.0	0.05	0.24	0.54
11	1.5	0.40	7.8	11.2	0	0.10	0	0.56
12	1.6	0.15	9.6	19.6	3.5	0.05	0.56	0.48
13	1.7	0.40	0	0	7.0	0.05	0.40	0.40
14	1.8	0.20	1.8	9.8	1.0	0.10	0.16	0.32
15	1.9	0.45	3.6	18.2	4.5	0.05	0	0.24
16	2.0	0.20	5.4	10.8	8.0	0.10	0.56	0.16
17	2.1	0.45	7.2	8.4	2.0	0.05	0.32	0.08
18	2.2	0.25	9.0	16.8	5.5	0.10	0.16	0

1.2.2 实验步骤 实验在具塞磨口萃取管中进行,采用多头磁力搅拌器搅拌,在(25±0.5)℃下,有机相与料液等体积萃取 10min,共萃取平衡 6 次,每次更换新鲜料液。离心分相后,分别测定有机相和水相中铯浓度及水相酸度。

1.2.3 分析方法 两相中铯的浓度及其它金属离子浓度用原子吸收法测定,酸度用 pH 滴定法测定,具体方法同文献[2,3]。

2 结果与讨论

2.1 分配比模型的建立与回归

为了满足萃取工艺流程的设计及计算机模拟的需要,本文采用均匀设计方法设计实验点,然后采用复合型优化法回归出模拟高放废液中冠醚萃取铯分配比的经验模型:

$$D_{Sr} = 0.002418 \times (c_{H^+})^{-5} + 0.1385 \times \rho_{Al^{3+}} + 0.02192 \times \rho_{Na^+} + 0.07765 \times \rho_{Fe^{3+}} + 8.943 \times c_{DCH18C6} - 3.358 \times \rho_{Sr^{2+}} - 0.8472 \times \rho_{K^+} - 0.5205 \times \rho_{Mo^{7-}} + 5.647 \times (c_{H^+})^2 \times c_{DCH18C6}$$

$$\text{相对标准偏差 } \sigma = 8.30\% \quad \sigma = \left[\frac{\sum (1 - D_{cal}/D_{exp})^2}{n - 1} \right]^{1/2} \times 100\%$$

式中,各项浓度均为水相中离子的平衡浓度,ρ 的单位为 g/l,c 的单位为 mol/l。

根据均匀设计的实验点所覆盖的浓度,本模型适用范围为:

$$c_{\text{DCH18C6}} \text{——} 0.05\text{mol/l}, 0.1\text{mol/l}; \rho_{\text{Al}^{3+}} \text{——} 0 \text{—} 10\text{g/l}; \rho_{\text{Na}^+} \text{——} 0 \text{—} 24\text{g/l};$$

$$\rho_{\text{Fe}^{3+}} \text{——} 0 \text{—} 8.5\text{g/l}; \rho_{\text{K}^+} \text{——} 0 \text{—} 0.64\text{g/l}; \rho_{\text{Mo}^{7+}} \text{——} 0 \text{—} 0.64\text{g/l}; \rho_{\text{Sr}^{2+}} \text{——} 0 \text{—} 0.35\text{g/l};$$

$$c_{\text{H}^+} \text{——} 0.5 \text{—} 2.2\text{mol/l}。$$

2.2 模型的验证

为了验证模型的精密性及可靠性,本文采用不同稀释倍数的模拟高放废液,用不同浓度的冠醚在不同酸度下进行萃取实验。表 3 给出了实验值与模型计算值的比较结果,从这些结果看出,相对偏差在±10%以内,平均相对偏差为 4.3%,其中个别点误差较大,主要原因可能是:(1)实验中产生了轻微的第三相;(2)酸度计零点出现了漂移。

表 3 模型计算值与实验值的比较

N ¹⁾		DCH18C6-正辛醇浓度/mol·l ⁻¹											
		0.036 ²⁾			0.050			0.100 ²⁾					
2.0	$c_{\text{H}^+}/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	0.445	1.175	1.639	2.213					0.707	1.054	1.750	
	$\rho_{\text{Sr}^{2+}}/\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$	0.462	0.326	0.379	0.347					0.163	0.196	0.137	
	实验 D_{Sr}	0.830	1.485	1.578	2.055					2.374	2.770	4.394	
	计算 D_{Sr}	0.883	1.453	1.528	2.085					2.576	2.798	4.096	
	相对偏差/%	6.3	2.2	3.2	1.6					8.5	1.0	-6.8	
2.5	$c_{\text{H}^+}/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$					0.500	1.064	1.504	1.825		0.760	1.139	1.659
	$\rho_{\text{Sr}^{2+}}/\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$					0.160	0.154	0.143	0.134		0.160	0.142	0.165
	实验 D_{Sr}					1.501	1.745	2.245	2.485		2.416	2.849	3.638
	计算 D_{Sr}					1.607	1.789	2.153	2.453		2.245	2.658	3.646
	相对偏差/%					7.1	2.5	-4.1	0		-7.1	-5.3	0.2
3.0	$c_{\text{H}^+}/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	0.555	0.943	1.349	1.709	0.605	1.157	1.580	2.100	0.760	1.235	1.869	
	$\rho_{\text{Sr}^{2+}}/\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$	0.197	0.178	0.154	0.139	0.140	0.120	0.122	0.109	0.159	0.141	0.093	
	实验 D_{Sr}	0.999	1.202	1.545	1.730	1.225	1.729	2.099	2.608	1.805	2.695	3.791	
	计算 D_{Sr}	1.058	1.197	1.464	1.697	1.399	1.710	2.029	2.615	1.985	2.572	3.743	
	相对偏差/%	6.9	-0.4	-5.2	-1.9	14.2	-1.1	-3.3	0.3	10.0	-4.6	-1.3	
3.5	$c_{\text{H}^+}/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$									0.837	1.269	1.869	
	$\rho_{\text{Sr}^{2+}}/\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$									0.165	0.140	0.099	
	实验 D_{Sr}									1.970	2.500	3.940	
	计算 D_{Sr}									1.846	2.438	3.638	
	相对偏差/%									-6.3	-2.5	-7.7	

注:1) N 为模拟高放废液稀释倍数;

2) 实验采用补加铯及硝酸的办法,只平衡了一次。

2.3 讨论

在铯的分配比模型中,酸度及冠醚浓度对铯的分配比影响比较复杂,模拟料液中其它离子对铯的分配比的影响基本上呈线性关系。模型中 Al^{3+} 、 Na^+ 、 Fe^{3+} 离子系数为正数, K^+ 、 Mo^{7+} 离子系数为负数,这说明 Al^{3+} 、 Na^+ 、 Fe^{3+} 离子对铯的萃取主要起盐析作用,而 K^+ 、 Mo^{7+} 离子对铯的萃取主要起竞争作用,即如文献[2,3]所说的,与铯的分配比相比, Al^{3+} 、 Na^+ 、 Fe^{3+} 离子的分配比很小,而 K^+ 、 Mo^{7+} 离子的分配比与铯的相近。模型中铯的分配比随着冠醚浓度增大而增大,与文献[2,3]结果一致。但是随模型中酸度增大或者铯浓度的减小,铯的分配比增大,这与文献[2,3]的实验结果是不同的。在文献[2,3]中铯的分配比和溶液酸度及铯浓度基本无关。两者不同的主要原因可能是文献[2,3]中所用的高放废液是未经稀释的高浓度盐溶液,其主要

离子浓度已超出了模型覆盖范围,而高浓度盐的盐析作用掩盖了溶液中酸和铯浓度对铯分配比的影响。

3 结 论

对复杂体系采用均匀设计方法来设计实验点不但可以大大减少实验工作量,且与一些优化方法结合可以回归出适用的且精密度较好的经验模型。本文用均匀设计法设计了八因素混合水平的18个实验点,采用复合型优化法回归出了模拟高放废液介质中二环己基18冠6-正辛醇萃取铯的分配比模型。模型的相对偏差在±10%以内,平均相对偏差为4.3%,模型可用于萃取流程的设计与计算。

参 考 文 献

- 1 Zhu Y, Song C. Recovery of Neptunium, Plutonium and Americium From Highly Active Waste, Trialkyl Phosphine Oxide Extraction In: Morss LR, Fuger J eds. *Transuranium Element: A Half Century*. Washington D. C. USA: American Chemical Society, 1992.
- 2 何龙海, 翁锡瑞, 杨大助. 冠醚萃取法去除高放废液中的铯. 中国核科技报告. CNIC-00744, 1993.
- 3 何龙海, 翁锡瑞, 杨大助, 等. 冠醚萃取法从高放废液中去铯Ⅲ. 二环己基18冠6-辛醇-[2]对铯的萃取. 核化学与放射化学. 1994, 16(1): 18.
- 4 Schulz WW., Bray LA. Solvent Extraction Recovery of Byproduct ^{137}Cs and ^{90}Sr From HNO_3 Solutions—A Technology Review and Assessment. *Sep Sci Technol*, 1987, 22(2&3): 191.
- 5 Blasius E, Klein W, Schön UJ. Separation of Strontium From Nuclear Waste Solutions by Solvent Extraction With Crown Ethers. *J Radioanal Nucl Chem, Articles*, 1985, 89(2): 389.
- 6 秦建候, 邓勃, 王小芹. 分析测试数理统计处理中计算机的应用. 北京: 化学工业出版社, 1989. 334.

A DISTRIBUTION RATIO MODEL OF STRONTIUM BY CROWN ETHER EXTRACTION FROM SIMULATED HLLW

CHEN JING WANG QIUPING WANG JIANCHEN SONG CHONGLI

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

ABSTRACT

An experiential distribution ratio model for strontium extraction by dicyclohexano-18-crown-6-*n*-octanol from simulated high-level waste is established. The experimental points for the model are designed by experimental homogeneous-design method. The regression of distribution ratio model of strontium is carried out by the complex-optimization method. The model is verified with experimental distribution ratio data in different extraction conditions. The results show that the relative deviations are within ±10% and the mean relative deviation is 4.4% between the calculated data and the experimental ones. The experiential model together with an iteration program can be used for the strontium extraction process calculation.

Key words Distribution ratio model Crown ether Strontium Solvent extraction HLLW