

用 0.3 M HDEHP-0.2 M TBP/煤油 从 HNO₃ 介质中萃取分离铈和钷

张 绍 绮

本工作研究了在 0.3 M HDEHP-0.2 M TBP/煤油-HNO₃ 体系中,以 KMnO₄ 为氧化剂进行铈和钷的萃取分离。给出了不同 HNO₃ 浓度下 Ce(IV)、Ce(III) 和 Pm 的分配系数;描述了 KMnO₄ 浓度、料液组分、预氧化时间对 Ce(IV) 萃取速度的影响;经过筛选,确定用蔗糖作过程中产生的 MnO₂ 的还原剂;并对 Ce(IV) 的反萃取条件进行了试验;最后进行了工艺流程研究,在推荐的条件下, Ce 和 Pm 回收率分别大于 97.2% 和 96.9%。

关键词 HDEHP, 萃取, 分离, Ce, Pm。

前 言

随着动力堆的发展和所需要处理的辐照核燃料数量的增加,合理处置高放废液的问题已引起各有关国家的重视。

高放废液中一般含有裂变元素和锕系元素,提取其中一些有价值的元素,不但对国防和国民经济具有一定意义,而且经过这样处理的废水经固化后,可以永久贮存而不会对周围环境造成危害。¹⁴⁴Ce 和 ¹⁴⁷Pm 的分离工作就是依据这一基本思想,作为高放废液综合提取流程的一个组成部分提出来的。

高放废液经分离 Np, Pu, Am 和 Cm 后,液流中尚含有全部稀土元素^[1]。为了提取其中的热源材料 ¹⁴⁷Pm,在离子交换法纯化 ¹⁴⁷Pm 之前,需要去除 ¹⁴⁴Ce。¹⁴⁴Ce 的强 γ 辐照会引起树脂辐射降解、产生气体而破坏树脂柱,大量 ¹⁴⁴Ce 的存在还会大大降低树脂的容量。目前, HDEHP 溶剂萃取法是分离 Ce 和 Pm 的重要方法之一。Peppard^[2] 的研究表明,在 10 N HNO₃ 中用 0.75 M HDEHP/正庚烷萃取 Ce(IV),分配系数 $> 8 \times 10^3$, Ce(IV)/Ce(III) 分离因素高达 10^6 。

分离 Ce 和 Pm 的关键是选择适当的氧化剂。美国汉福特工厂分离 Ce 和其它稀土是用 K₂S₂O₈ 作 Ce(III) 的氧化剂^[3,4]。这需要贵重的 Ag 作催化剂,并引进了腐蚀性的 SO₄²⁻。对其它氧化剂,例如 K₂Cr₂O₇^[5,6], NaBrO₃^[7,8], NaBiO₃^[3], Pb₂O₃^[9], AgO^[10], KMnO₄^[3,11], O₃^[12-16] 和电解氧化法^[13,17,18],我们做了调查和比较,最后选择了来源方便、价钱便宜、氧化能力强,适合强放工艺流程中使用的 KMnO₄ 作研究对象。

在萃取分离过程中,因 KMnO₄ 的还原会产生 MnO₂,它的吸附载带作用可造成部分 Pm 的丢失及使分相困难。Butler^[11] 曾采用柠檬酸来消除 MnO₂,但有人担心在最后废液玻璃固化时,柠檬酸的存在会有产生爆炸的危险^[19]。我们进行了一系列筛选工作后,选定普通食用蔗糖作 MnO₂ 还原剂,不但消除 MnO₂ 的效果令人满意,而且使用安全,价格便宜。到目前为止,还没有见到蔗糖用于工艺中还原 MnO₂ 的报道。

实 验 部 分

1. 试剂及放射性示踪剂

HDEHP, 三级, 用铜盐沉淀法纯化^[20], 纯度 > 99%; TBP, 特定三级, 使用前用等体积 2.5% Na₂CO₃ 和 0.1 N HNO₃ 各洗三次, 再用去离子水洗至中性; 240# 加氢煤油, 未经进一步处理; Ce(NO₃)₃·6 H₂O, 二级; Nd₂O₃, 纯度 99.95%; KMnO₄, 当量试剂, 普通食用蔗糖; 其它试剂均为分析级。

¹⁴¹Ce, γ 能谱鉴定合格; ¹⁴⁷Pm, 无 γ 杂质, 均为本所同位素部出品。

2. 料 液 制 备

为分析测量方便起见, 仅配制成含单一放射性示踪剂的料液进行实验, 贮液组分见表 1。

表 1 贮 液 组 分

组 分	Ce 贮 液			Pm 贮 液	
	1	2	3	1	3
Ce, mg/ml	0.02	5.0	25	—	25
Nd*, mg/ml	—	12	60	0.02	60
示踪剂, cpm/ml	$(0.6-2) \times 10^6$ ¹⁴¹ Ce			$(2-6) \times 10^5$ ¹⁴⁷ Pm	
HNO ₃ , N	2.0			2.0	

* 用 Nd 代表除 Ce 外的稀土元素组分。

3. 分 析 方 法

分配系数和回收率的测定全部用放射性测量法。¹⁴¹Ce 用 NaI(Tl) 井型晶体, GP-1 型单道 γ 能谱仪测 γ 射线; ¹⁴⁷Pm 用铜钟罩型云母窗有机计数管(J, 141 $\alpha\beta$ 型), FH-408 自动定标仪测 β 射线。

4. 实 验 方 法

(1) 分配系数(K_d)测定 10 ml 磨口离心试管中加进 2.0 ml 0.3 M HDEHP-0.2 M TBP/煤油, 用等体积空白 HNO₃ 溶液预平衡两次, 然后加 0.5 ml 贮液及一定量其它组分溶液, 使水相总体积也为 2.0 ml, 振荡 30 min, 离心分相, 测两相放射性。

(2) 萃取动力学研究 除振荡时间不同外, 其它同(1)。

(3) 还原 MnO₂ 开始几步与分配系数测定相同。在两相振荡 30 min 后, 加 0.2 ml 还原剂, 再继续振荡不同时间, 离心分相后测两相放射性。

(4) 反萃取实验 经上述步骤(3)得到的有机相, 用等体积一定组分的反萃液反萃取。全部实验在恒温箱(25 ± 1°C)内进行。实验数据一般都是两个平行实验的算术平均值。

结果和讨论

1. 分配系数(K_d)与 HNO_3 浓度的关系

测定了不同 HNO_3 浓度下 Ce(III)、Ce(IV)和Pm(III)的分配系数(图 1)。实验结果表明, K_d 值都随 HNO_3 浓度的增加变小, $\log K_d$ 与 $\log[\text{HNO}_3]$ 呈线性关系。对 Ce(III)和Pm(III), 直线的斜率为 1.5, 这和 Bray^[3]用 0.4 M HDEHP-0.2 M TBP/Soltrol 170 作萃取剂得到的结果非常一致。由于 Pm(III)的分配系数比 Ce(IV)的分配系数小得多, 例如在 2.0 N HNO_3 时, 后者是前者的 4×10^4 倍, 所以, 单级萃取分离 Ce 和 Pm 是完全可能的。

2. 萃取动力学

图 2 表明 Ce(IV)和 Pm(III)分配系数随萃取时间的变化。Ce(IV) 萃取平衡时间明显地与料液组成有关, 料液中 Ce 浓度越大, 达到平衡所需要的时间越长。在图 2 所示条件下, 平衡 30 min 后, Ce(IV)萃取率都在 98%以上。在 KMnO_4 浓度较低时, 萃取一定时间后, Ce(IV)的分配系数反而逐渐下降是由于 KMnO_4 已全部消耗, Ce(IV)又慢慢被有机相还原所致, 这一点也可以从萃取过程中溶液颜色的变化得到证明。Pm(III) 在 5 min 内即达到萃取平衡。

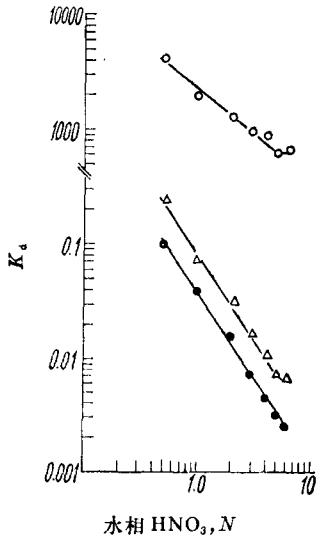


图 1 Ce(III)、Ce(IV)和 Pm(III)的分配系数与 HNO_3 浓度的关系
有机相: 0.3 M HDEHP-0.2 M TBP/煤油; 水相:
○—Ce(IV), 1.5×10^5 cpm/ml ^{141}Ce , 5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ Ce 载体, 0.05 M KMnO_4 ; ●—Ce(III), 1.5×10^5 cpm/ml ^{141}Ce , 5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ Ce 载体, 3% H_2O_2 ; △—Pm(III), 5×10^4 cpm/ml ^{147}Pm , 5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ Nd 载体。

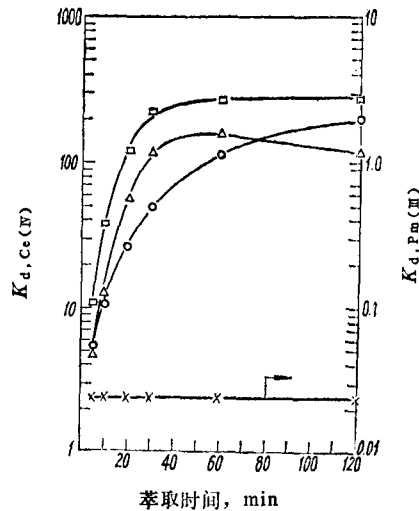


图 2 Ce(IV)和 Pm(III)的分配系数与萃取平衡时间的关系
有机相: 0.3 M HDEHP-0.2 M TBP/煤油; 水相: △—1.25 mg/ml Ce, 3.0 mg/ml Nd, 0.02 M KMnO_4 , 2.0 N HNO_3 ; □—1.25 mg/ml Ce, 3.0 mg/ml Nd, 0.05 M KMnO_4 , 2.0 N HNO_3 ; ○—6.25 mg/ml Ce, 15.0 mg/ml Nd, 0.10 M KMnO_4 , 2.0 N HNO_3 ; ×—6.25 mg/ml Ce, 15.0 mg/ml Nd, 2.0 N HNO_3 。

3. 预先氧化对 Ce(IV) 萃取速度的影响

以工厂规模进行 ^{144}Ce 和 ^{147}Pm 分离时, 放射性强度高达几万乃至百万居里。因此,

尽量减少两相接触时间对减少溶剂辐解和 KMnO_4 的消耗是有利的。为此,我们把 KMnO_4 先加到水相氧化 30 min,然后再和有机相接触萃取,并与没有预氧化的萃取实验作对比。结果表明预氧化没有任何作用(图 3)。这说明 KMnO_4 对 Ce(III) 的氧化速度要比 Ce(IV) 的萃取速度快得多。

4. KMnO_4 浓度对 Ce(IV) 萃取速度的影响

改变 KMnO_4 浓度对两种组分的料液进行了实验,结果示于图 4。氧化剂浓度越高, Ce(IV) 萃取速度越快,进料液中 Ce 浓度越大,萃取速度越慢。在下面的实验中,我们把 KMnO_4/Ce 的克分子比控制在 2 左右。

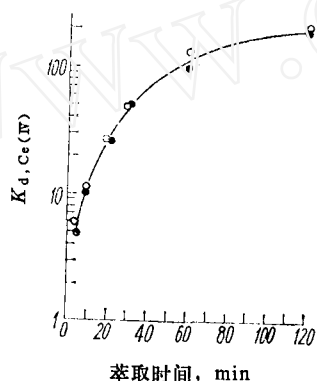


图 3 预氧化对 Ce(IV) 萃取速度的影响

有机相: 0.3 M HDEHP-0.2 M TBP/煤油;
水相: 6.25 mg/ml Ce, 15.0 mg/ml Nd, 0.10 M KMnO_4 , 2.0 N HNO_3 ;
●——在两相接触前,水相中 Ce(III) 已预氧化 30 min; ○——加入 KMnO_4 后,立即和有机相接触。

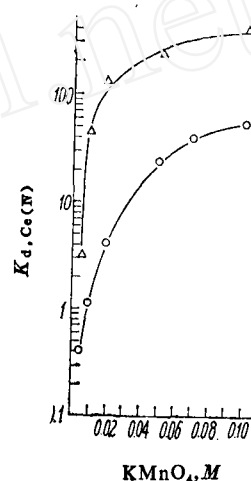


图 4 KMnO_4 浓度对 Ce(IV) 萃取速度的影响

有机相: 0.3 M HDEHP-0.2 M TBP/煤油;
水相: △——1.25 mg/ml Ce, 3.0 mg/ml Nd, 2.0 N HNO_3 ; ○——6.25 mg/ml Ce, 15.0 mg/ml Nd, 2.0 N HNO_3 。

5. 还原 MnO_2

KMnO_4 氧化 Ce(III) 会产生 MnO_2 , MnO_2 能吸附三价稀土元素,当水相和有机相接触时会使两相分离不清。国外使用柠檬酸消除 MnO_2 ,有人认为这会给废液最终玻璃固化带来麻烦,因此需要寻找一种新的中等强度还原剂,以便在 HNO_3 溶液中还原溶解 MnO_2 ,而不大量还原有机相中的 Ce(IV) 。对甲酸、甲醛、脲、草酸、乳酸、酒石酸、EDTA、DTPA 和蔗糖等进行了筛选试验,也做了柠檬酸的对照试验,结果示于图 5 和图 6。

当加入与 KMnO_4 等克分子量的甲酸、甲醛或脲还原 30 min 后,仍有相当多的 MnO_2 存在;而草酸、EDTA 或 DTPA 在加入半分钟后即消除了全部 MnO_2 ,但 Ce(IV) 的分配系数也随之急骤下降。前面已提及,溶剂长时间和料液接触处于强辐照之中是不利的,可是还原速度太快,操作上不易掌握,Ce 的损失也太大。相比之下,蔗糖较为使人满意,对两种组分的料液 20 min 内均可基本消除所有 MnO_2 ,同时又不引起 Ce 的过量损失。乳酸和酒石酸效果不如蔗糖。

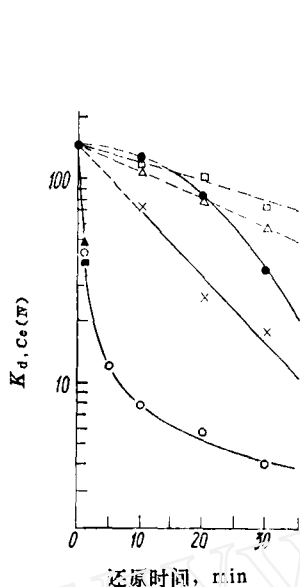


图5 MnO_2 还原时间对 Ce(IV) 分配系数的影响

有机相: 0.3 M HDEHP-0.2 M TBP/煤油;
水相: 1.25 mg/ml Ce, 3.0 mg/ml Nd, 0.02 M $KMnO_4$, 2.0 N HNO_3 ; 还原剂浓度均为 0.02 M, \square —乳酸; \triangle —酒石酸; \circ —EDTA; \times —柠檬酸; \blacksquare —DTPA; \blacktriangle —草酸; \bullet —蔗糖。

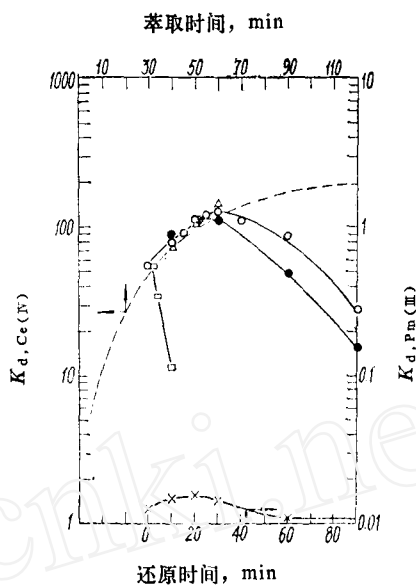


图6 MnO_2 还原时间对 Ce(IV) 和 Pm(III) 分配系数的影响

有机相: 0.3 M HDEHP-0.2 M TBP/煤油;
水相: 6.25 mg/ml Ce, 15.0 mg/ml Nd, 0.10 M $KMnO_4$, 2.0 N HNO_3 ; 还原剂: \triangle —0.1 M 柠檬酸; \square —0.1 M DTPA; \circ , \times —0.1 M 蔗糖; \bullet —0.2 M 蔗糖。

在图 5 所示条件下, 加入与 $KMnO_4$ 等克分子量的还原剂后, Ce(IV) 的分配系数随还原时间的增长而下降, 但在图 6 条件下, Ce(IV) 的分配系数却继续增加, 达到一最大值后才逐渐减小。这是一个十分有趣并能为我们利用的现象, 它意味着只要 Ce(IV) 尚未达到萃取平衡, 而体系中还有足够浓度的 $KMnO_4$ 存在, 那么象蔗糖, 柠檬酸等中强还原剂的加入, 并不影响 Ce(IV) 的继续萃取。但较强还原剂则有影响(见图 6, DTPA)。为了缩短整个萃取工艺操作时间, 我们把萃取时间从 30 min 降到 10 min, 随后加进与 $KMnO_4$ 等克分子量的蔗糖溶液(其它条件同图 6), 观察 Ce(IV) 分配系数随时间的变化。表 2 数据表明, 萃取 10 min 还原 30 min 效果十分令人满意。曾试验 $KMnO_4$ 和蔗糖同时加入, 发现二者很快发生氧化还原作用而没有 Ce(III) 的氧化。用分析纯蔗糖和一般食用蔗糖作对照试验(表 2), 两者还原 MnO_2 的效果没有什么不同。

表 2 两种蔗糖对 Ce(IV) 分配系数的影响

有机相: 0.3 M HDEHP-0.2 M TBP/煤油; 水相: 6.25 mg/ml Ce, 15.0 mg/ml Nd, 0.10 M $KMnO_4$, 2.0 N HNO_3 ; 萃取平衡时间: 10 min; 还原剂浓度: 0.10 M。

还原 MnO_2 时间, min		0	20	30	40	60	90
$K_{d, Ce(IV)}$	普通食用蔗糖	11.4	64.7	117.4	143.3	115.0	
	分析纯蔗糖	11.4	80.5	122.6	122.1	97.0	33.7

6. Ce(IV)的反萃取

用 HNO_3 和 H_2O_2 混合溶液作 Ce(IV) 的还原反萃剂, 研究了反萃取动力学, 以及 HNO_3 和 H_2O_2 浓度的影响, 结果分别示于图 7、图 8 和图 9。

(1) 反萃取动力学 图 7 表明, 反萃取 5 min 即达到平衡, 工艺上可选用 10 min。

(2) 反萃液中 HNO_3 浓度的影响 反萃液中 HNO_3 浓度对 Ce(IV) 分配系数的影响十分显著(图 8), 根据需要可使用 2 N 或 3 N 。

(3) 反萃液中 H_2O_2 浓度的影响 反萃液中 H_2O_2 浓度在 1.5%—6.0% 间变化, 分配系数几乎不变(图 9)。

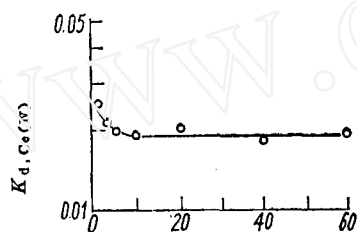


图 7 Ce(IV) 反萃取速度

有机相: 0.3 M HDEHP-0.2 M TBP/煤油, 6.25 mg/ml Ce(IV) ;
反萃液: 2.0 N HNO_3 , 3% H_2O_2 。

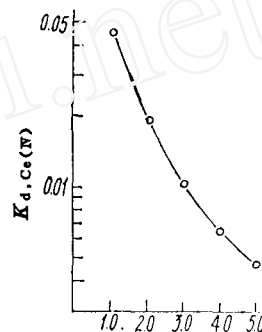


图 8 反萃液中 HNO_3 浓度的影响

有机相: 0.3 M HDEHP-0.2 M TBP/煤油, 6.25 mg/ml Ce(IV) ;
反萃液: 3% H_2O_2 , HNO_3 。

7. Ce 和 Pm 的分离

根据上述实验结果, 设计了单级批式 Ce 和 Pm 的分离流程, 其中包括(1)分离——含 Ce 和 Pm 的料液与萃取剂 0.3 M HDEHP-0.2 M TBP/煤油混合 10 min, 然后加进蔗糖还原 MnO_2 30 min, 此时, Ce 以 Ce(IV) 进入有机相, 而绝大部分 Pm (III) 仍留在水相; (2)洗涤——含 Ce(IV) 有机相用洗涤剂洗 10 min, 进一步去除 Pm; (3)反萃取——用反萃剂把 Ce(IV) 从有机相中还原反萃至水相。

对两种组分料液, 改变萃取时两相流比及洗涤条件所进行的分离试验表明(见表 3), 除实验 1、6 和 7 外, 其它所有工艺条件下, Ce 和 Pm 的收率都分别大于 97.2% 和 96.9%, 超过了 >95% 的流程设计指标。因此, 可根据具体情况选用其中某一条件。

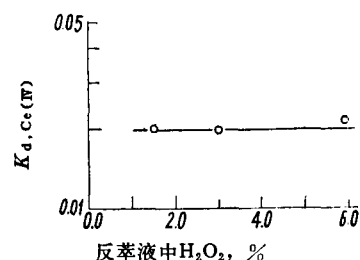


图 9 反萃液中 H_2O_2 浓度的影响

有机相: 0.3 M HDEHP-0.2 M TBP/煤油, 6.25 mg/ml Ce(IV) ;
反萃液: 2.0 N HNO_3 , H_2O_2 。

8. 对原工艺流程设计方案的改进意见

如果把原设计中的 10 级反萃取混合澄清槽(MC 槽)^[1], 换成单级批式萃取器, 并按图

表 3 Ce 和 Pm 的分离试验

(1) 萃取——萃取剂 DX: 0.3M HDEHP-0.2 M TBP/煤油, 还原剂 DR: 1 M 蔗糖, 接触时间: 氧化 10 min, 还原 30 min; (2) 洗涤——洗涤剂 DS: 2 N HNO₃, 流比 DX/DS: 2/1, 接触时间: 10 min; (3) 反萃取——流比 DX, EX=1/1, 接触时间: 10 min.

No.	萃 取				洗 涤		反 萃 取			总收率, %	
	料液*	流 比	收 率, %		收 率, %		反萃剂. EX		Ce收率, %	Ce	Pm
			Ce	Pm	Ce	Pm	HNO ₃ , N	H ₂ O ₂ , %			
1	A	2/1/0.2	78.7	99.9	—	—	2	3	97.7	76.9	99.9
2		2/2/0.2	99.2	98.5	—	—	2	3	98.2	97.4	98.5
3		2/2/0.2	99.2	98.5	—	—	3	3	99.0	98.2	98.5
4		2/2/0.2	99.3	98.5	99.9	97.0	2	3	98.1	97.2	~100
5		2/2/0.2	99.3	98.5	99.9	97.0	3	3	99.0	98.2	~100
6	B	3/1/0.2	69.5	99.9	—	—	2	3	97.4	67.6	99.9
7		3/1.5/0.2	93.9	99.4	—	—	2	3	98.1	92.1	99.4
8		3/3/0.2	99.7	96.9	—	—	2	3	98.1	97.8	96.9
9		3/3/0.2	99.7	96.9	—	—	3	3	99.0	98.6	96.9
10		3/3/0.2	99.7	97.2	99.9	95.1	2	3	98.1	97.8	99.9
11		3/3/0.2	99.7	97.2	99.9	95.1	3	3	99.0	98.6	99.9

* 料液 A: 6.25 mg/ml Ce, 15.0 mg/ml Nd, 2.0 N HNO₃, 0.10 M KMnO₄ (除含 0.10 M KMnO₄ 外, 此种料液相当于 MC 槽之水相产品——MCP 之组分) 料液 B: 4.17 mg/ml Ce, 10.0 mg/ml Nd, 1.33 N HNO₃, 0.067 M KMnO₄ (相当于 MCP 经 0.20 M KMnO₄ 调料后之组分)。

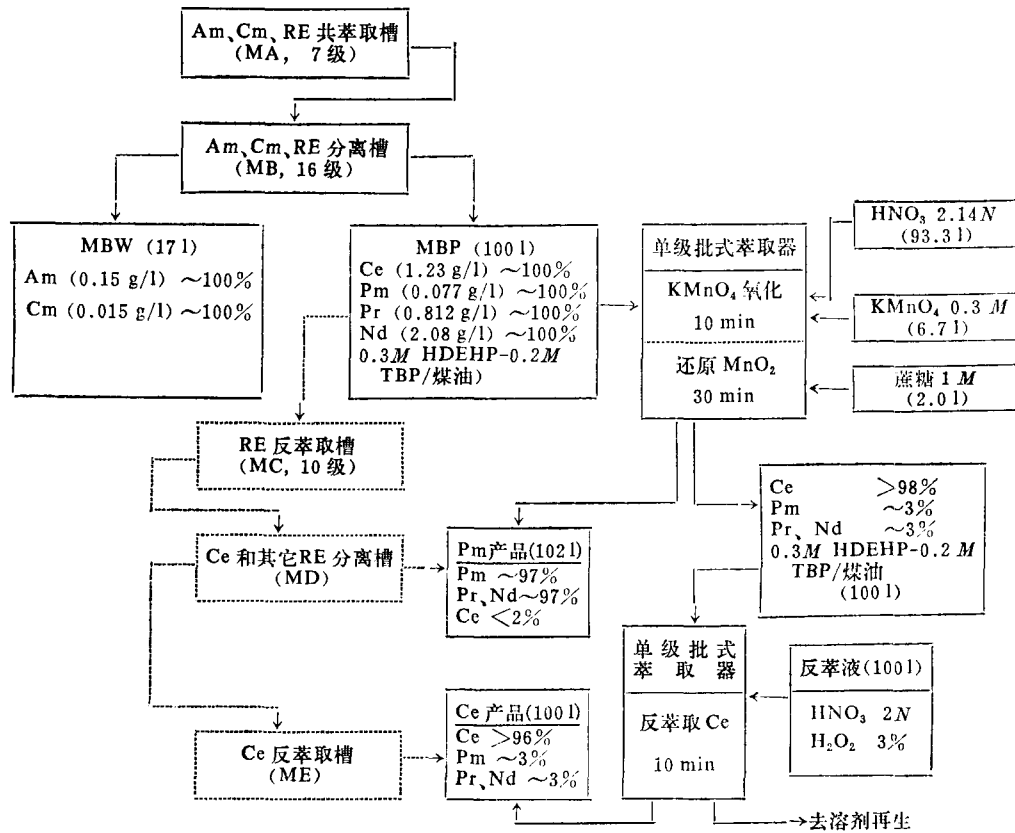


图 10 对原设计工艺流程的改进
虚线部分为原工艺流程; 两个单级批式萃取器可共用。

(下转第 140 页)

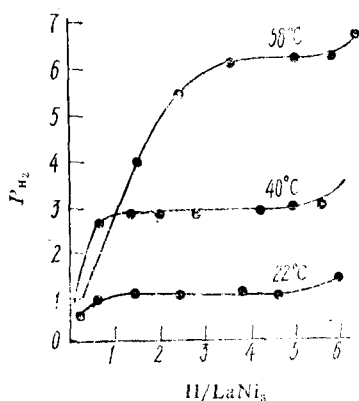


图 5 各温度下的压力组成等温线

本文由阙志康执笔。离子源工作是在叶骥良指导下进行的，参加工作的有：陈殿华、史淑梅、李素萍、赵坤、郭宝珍、孙翠花、秦久昌、杨大为、刘文华、李德茂等。LaNi₅贮氢材料的应用，得到了有色金属研究总院杨开禄同志的大力协助，特此致谢。

(编辑部收到日期：1982年2月16日)

(上接第 188 页)

10 设计工艺流程，则可以减少设备投资，节省运行费用，而又同样可达到 Ce 和 Pm 的分离目的。当不要求进行 Ce 和 Pm 的分离时，仅需加 2N 或 3N HNO₃ 全部反萃取 Ce(III)、Pm(III)和其它三价稀土即可。

参 考 文 献

- [1] 庄维新等，从废水中提取超铀元素和稀土元素，中国科学院原子能研究所，内部资料，1979年。
- [2] D. F. Peppard et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 5,141(1957).
- [3] L. A. Bray et al., HW-78987 Rev. (1963).
- [4] L. A. Bray et al., HW-84101 (1961).
- [5] G. W. Smith et al., *Anal. Chem.*, 29,448(1957).
- [6] M. H. Campbull et al., HW-64619 (1960).
- [7] J. Krtil et al., *Anal. Chem.*, 235(5),401(1968).
- [8] J. B. Knauer et al., ORNL-TM-2428(1968).
- [9] PG-205 (W), Technical Branch, Windscale Works, 1961.
- [10] S. Frederic et al., *Anal. Chem.*, 34,1406(1962).
- [11] T. A. Butler et al., *Ind. Eng. Chem.*, 53,651(1961).
- [12] C. E. Lyon et al., AERE-R-4537 (1964).
- [13] R. E. Lerch, BNWL-805 (1968).
- [14] F. L. Culler et al., ORNL-3627 (1964).
- [15] B. F. Myasoedov et al., *Radiochem. Radioanal. Lett.*, 22,233(1975).
- [16] B. И. Ченовой и др., *Радиохимия*, 17,206(1975).
- [17] G. F. Smith et al., *Ind. Eng. Chem.*, (Anal. Ed.) 12,268(1940).
- [18] R. E. McHenry, ORNL-TM-657 (1965).
- [19] 国外从高放废液中综合回收裂变同位素和锕系元素流程的概述。原子能参考资料，内部资料，第十一期，1977。
- [20] J. A. Partridge et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31:2587(1969).

(编辑部收到日期：1981年4月11日)