

CMP 流程处理高放废液后的 铜系镧系的分离研究

舒荣华 赵沪根 胡景焯 黄怀安

(中国原子能科学研究院, 北京 102413)

研究了以 HDEHP 为萃取剂、DTPA 为络合剂, 在 0.2—0.5 mol/l HNO₃ 酸度下实现 An^{III}(■)、Ln^{III}(■) 分离的工艺条件。结果表明, Am(■)、Gd(■) 和 En(■) 的分配比和 HDEHP 浓度的平方成正比, 和酸度的 3 次方成反比。随温度的升高和料液中金属离子起始浓度的增大而降低。Am(■)、Gd(■) 和 En(■) 的萃取反应热依次为 $-7.1 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, $-9.2 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $-1.9 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。采用 1.0 mol/l HDEHP-煤油为萃取剂, pH3.2—3.6, 0.15 mol/l DTPA-2 mol/l 乳酸为反萃剂, 用模拟料液进行串级实验。Am(■) 近 100% 被回收, 和 Am(■) 共存于水相的 Ln^{III}(■) 少于 3%。根据实验结果提出了概念流程。

关键词 铜系元素 镧系元素 萃取分离 HDEHP DTPA

为优化处理高放废液的流程, 我国研究了以 DHDECMP 为萃取剂的回收铜系元素的流程^[1,2]。但这类萃取剂不能实现三价铜系和镧系间的分离, 流程中这两组元素一起从 R-B 槽转入酸度为 0.2—0.5 mol/l HNO₃ 反萃液中。为了完善对高放废液的处理, 避免脱硝降酸所带来的麻烦^[3-6], 选用 HDEHP 作萃取剂, DTPA 为络合剂, 以 Am³⁺ 代表三价铜系元素, Eu³⁺、Gd³⁺ 代表镧系元素, 研究在 0.2—0.5 mol/l 酸度下进行三价镧系与铜系分离。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

二(2-乙基己基)磷酸(HDEHP), 含量为 87% (m/m), 经铜盐沉淀法纯化后, 含量大于 98% (m/m); 加氢煤油, 特制; 二亚乙基三胺五乙酸(DTPA), 化学纯; 乳酸, 分析纯; Gd₂O₃, 含量 > 99% (m/m); ¹⁵³Gd, ²⁴¹Am, ¹⁵²Eu 为放化纯; GP-1 型单道 γ 谱仪。

1.2 实验条件

以煤油作稀释剂。单级实验测定不同条件下的分配比。除特别注明外, 单级实验均在 30 ± 1 °C 下进行, 串级实验在室温(约 25 °C)下进行, 相比为 1 : 1。

收稿日期: 1991-09-25 收到修改稿日期: 1992-10-16

1) 铜系元素符号 2) 镧系元素符号

2 结果与讨论

2.1 Gd^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Am^{3+} 的共萃取

2.1.1 $c(H^+)$ 的影响 用 $NaNO_3$ 维持水相 $c(NO_3^-) = 0.60 \text{ mol/l}$, 萃取剂浓度一定, 改变水相 H^+ 浓度, 测定分配比 D (表 1)。在所研究的范围内 Am^{3+} 、 Gd^{3+} 和 Eu^{3+} 的分配比随 H^+ 浓度的增大而下降。 Am^{3+} 、 Gd^{3+} 和 Eu^{3+} 的分配比约与水相 H^+ 浓度 3 次方成反比。

表 1 $c(H^+)$ 对 Gd^{3+} 、 Eu^{3+} 和 Am^{3+} 分配比的影响

Table 1 Effect of $c(H^+)$ on distribution ratio of Gd^{3+} 、 Eu^{3+} and Am^{3+}

$c(H^+)/\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	0.20	0.25	0.30	0.40	0.50	0.60
D	Gd^{3+}	129	75.3	43.7	17.2	8.57
	Eu^{3+}	77.0	41.8	24.1	9.80	4.93
	Am^{3+}	2.79	1.54	0.90	0.42	0.23

水相金属离子为指示剂量, 有机相 0.60 mol/l HDEHP-煤油

2.1.2 萃取剂浓度的影响 水相酸度一定时 (0.25 mol/l 或 0.40 mol/l), 改变萃取剂浓度进行萃取实验。随萃取剂浓度的增大, 分配比也随着提高 (表 2)。分配比与萃取剂浓度 2 次方成正比。

表 2 萃取剂浓度对分配比的影响

Table 2 Effect of extractant concentration on distribution ratio

$c(\text{HDEHP})/\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	0.20	0.40	0.50	0.60	0.80	1.00
D	Am^{3+}	0.24	1.10	1.60	2.47	4.24
	Eu^{3+}	8.66	34.3	47.1	74.8	128
	Gd^{3+}	15.3	63.1	85.5	124	186
$c_a(\text{HNO}_3) = 0.25 \text{ mol/l}$	Am^{3+}	0.05	0.22	0.33	0.50	0.88
	Eu^{3+}	1.53	6.43	8.85	12.9	21.0
	Gd^{3+}	2.70	11.3	14.9	24.1	38.3

水相金属离子为指示剂量

2.1.3 温度对萃取分配比的影响 在水相酸度 (0.25 mol/l HNO_3) 和萃取剂浓度不变的条件下, 改变温度, 测定分配比。从表 3 所列可看出, 分配比随温度的升高而下降。根据有关公式^[7]求得反应热分别为 $\Delta H^\circ_{Gd} = -9.2 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta H^\circ_{Am} = -7.1 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta H^\circ_{Eu} = -1.9 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。降低温度有利于萃取, 但温度偏低易出现三相。萃取宜在 25—35℃ 范围内进行。

表3 温度对 Gd^{3+} 、 Eu^{3+} 和 Am^{3+} 分配比的影响

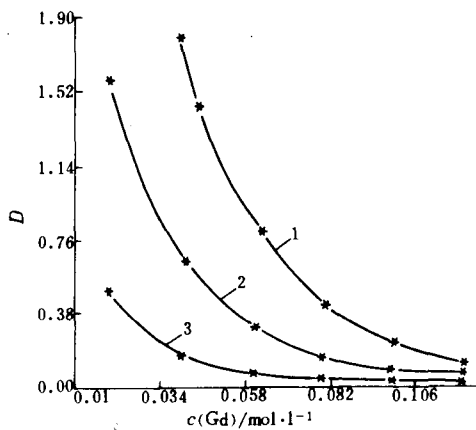
Table 3 Effect of temperature on distribution ratio

温度/ $^{\circ}C$	13	21	24	25	30	40	50	60
Am^{3+}	3.01			2.52	2.47	2.21	2.12	1.95
D								
Gd^{3+}	162		144		124	115	102	95.0
Eu^{3+}		89.9			74.8	66.4	57.8	52.7

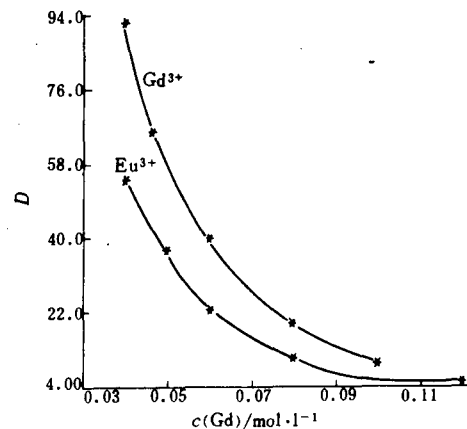
水相: 酸度 0.25 mol/l HNO_3 , 金属离子为指示剂量; 有机相: $0.60 \text{ mol/l HDEHP-煤油}$

2.1.4 水相稀土离子起始浓度对分配比的影响 核燃料后处理过程中, 如果加入钷作为中子毒物以避免出现临界, 则钷就成为废液中稀土的主要成份。为了方便, 研究以钷代表全部稀土。当起始水相酸度和萃取剂浓度一定时, 改变水相 Gd^{3+} 浓度, 分别测定 Gd^{3+} 、 Am^{3+} 和 Eu^{3+} 的分配比。结果(图1, 2)表明, 随着水相 Gd^{3+} 浓度的增大, Gd^{3+} 、 Am^{3+} 和 Eu^{3+} 的分配比均下降。引起这种下降的主要原因有两个: 一是萃入金属离子后, 有机相自由萃取剂减少; 二是 HDEHP 萃取金属离子可看成是一种金属离子和萃取剂分子上的氢离子的交换反应, H^+ 在水相的积累, 引起水相酸度的提高, 导致分配比的下降。从图1可看出, 酸度为 0.2 mol/l HNO_3 , $c(Gd^{3+}) \leq 0.05 \text{ mol/l}$, 相比1:1时, 采用 $1.0 \text{ mol/l HDEHP-煤油}$ 可有效地萃取 Am^{3+} 和稀土。如果有有机相浓度更高, 则不利于进一步的分离和纯化。故选用 $1.0 \text{ mol/l HDEHP-煤油}$ 为有机萃取剂。

2.1.5 相对对 Am^{3+} 的分配比的影响 在水相酸度为 0.2 mol/l HNO_3 , $c(Gd^{3+}) = 0.05 \text{ mol/l}$; 有机相 $1.0 \text{ mol/l HDEHP-煤油}$ 的条件下, 测定不同相比下 Am^{3+} 的分配比。从实验结果(表4)可看出, 当相比增大时, Am^{3+} 的分配比也随着增大。这进一步说明了水相 Gd^{3+} 起始浓度增大导致分配比下降的主要原因是自由萃取剂减少。因此, 增大相比有利于提高萃取率, 但萃取时有

图1 Am^{3+} 分配比与水相 Gd^{3+} 起始浓度的关系Fig. 1 Change of Am^{3+} distribution ratio with initial Gd^{3+} concentration

水相(含指示剂量 ^{241}Am): 1— $0.20 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ HNO}_3$; 2, 3— $0.25 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ HNO}_3$ 。有机相: 1— $1.0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ HDEHP-煤油}$; 2— $0.80 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ HDEHP-煤油}$; 3— $0.50 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ HDEHP-煤油}$ 。

图2 Gd^{3+} 、 Eu^{3+} 分配比与水相 Gd^{3+} 起始浓度的关系Fig. 2 Change of Gd^{3+} 、 Eu^{3+} distribution ratio with initial Gd^{3+} concentration

水相— $0.20 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, 含指示剂量 ^{153}Gd 或 ^{152}Eu ; 有机相— $1.0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ HDEHP-煤油}$ 。

机相的体积增大,会引起二次废水量增加。相比以采用1.5:1为宜。

表4 相比对 Am^{3+} 分配比的影响Table 4 Change of Am^{3+} distribution ratio with phase ratio

相比(o/a)	1:1	1.5:1	2:1	2.5:1	3:1
分配比	1.42	1.64	1.92	1.80	2.23

水相: Gd^{3+} 起始浓度0.05 mol/l;有机相:1.0 mol/l HDEHP-煤油

2.2 Am^{3+} 与 Gd^{3+} 、 Eu^{3+} 的分离

Am^{3+} 、 Gd^{3+} 和 Eu^{3+} 共萃时一起进入有机相。为了使 Am^{3+} 与 Gd^{3+} 、 Eu^{3+} 分离,选用 DTPA 作为络合剂,对 Am^{3+} 进行络合反萃。加入乳酸以利于 $\text{An}(\text{III})$ 和 $\text{Ln}(\text{III})$ 的分离。乳酸还能促进 DTPA 在水相溶解,并具有一定的缓冲作用。因此,乳酸浓度较高有利于分离的进行。但乳酸浓度高也使 HDEHP 在水相的溶解损失增大;乳酸浓度低,DTPA 溶液不稳定,容易出现沉淀。从两方面综合考虑,乳酸浓度选为2 mol/l。

将萃取了0.05 mol/l Gd^{3+} 及相应指示剂量 ^{241}Am 、 ^{153}Gd 和 ^{152}Eu 的1.0 mol/l HDEHP-煤油作为有机相进行 Am^{3+} 、 Gd^{3+} 和 Eu^{3+} 的反萃分离研究。

2.2.1 DTPA 浓度的影响 pH3.4,乳酸浓度2 mol/l,DTPA 浓度由0.10 mol/l变化到0.30 mol/l,其结果(表5)是: Gd^{3+} 、 Eu^{3+} 和 Am^{3+} 的分配比随 DTPA 浓度的增大而降低,但对分离因子基本上没有影响;增加 DTPA 浓度可以提高反萃率,但浓度过高了,反萃液趋于不稳定,放置几天会产生 DTPA 沉淀。故选择 DTPA 浓度为0.15 mol/l。

表5 DTPA 浓度对分配比的影响

Table 5 Effect of DTPA concentration on distribution ratio

c (DTPA)/mol·l ⁻¹	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30
D (Am)	0.25	0.18	0.14		
D (Gd)	28.0	21.1	16.0	13.0	12.2
D (Eu)	16.4	11.5	8.78	7.13	6.59
SF (Gd/Am)	1.1×10^2	1.2×10^2	1.1×10^2		1.2×10^2
SF (Eu/Am)	64	67	63		66

2.2.2 pH 值对分配比的影响 水相为0.15 mol/l DTPA-2 mol/l 乳酸,改变 pH,测分配比。从实验结果(表6)可看出,随着反萃液 pH 的增大, Am^{3+} 、 Gd^{3+} 和 Eu^{3+} 的分配比降低,分离因子基本不变。pH 值提高反萃率也提高,但水相的含盐量也提高,对进一步处理不利;pH 低,一方面反萃率不高,另一方面 DTPA 的溶液也不稳定,易析出 DTPA 沉淀。为此选择 pH 为3.2—3.6。

2.3 串级实验

根据单级实验结果,按图3的流程进行了A槽和B槽的串级实验。图中A槽为 $\text{An}(\text{III})$ 和 $\text{Ln}(\text{III})$ 的共萃槽,B槽为 $\text{An}(\text{III})$ 与 $\text{Ln}(\text{III})$ 分离槽,C槽为稀土回收槽,D槽和S槽是萃取剂洗涤回收槽。共萃槽的水相酸度为0.2 mol/l HNO_3 ,含0.05 mol/l Gd^{3+} 及指示剂量 ^{153}Gd 、 ^{241}Am 和 ^{152}Eu ;有机相是1.0 mol/l HDEHP-煤油;流比1.5:1。结果表明,经7级萃取,可回收约

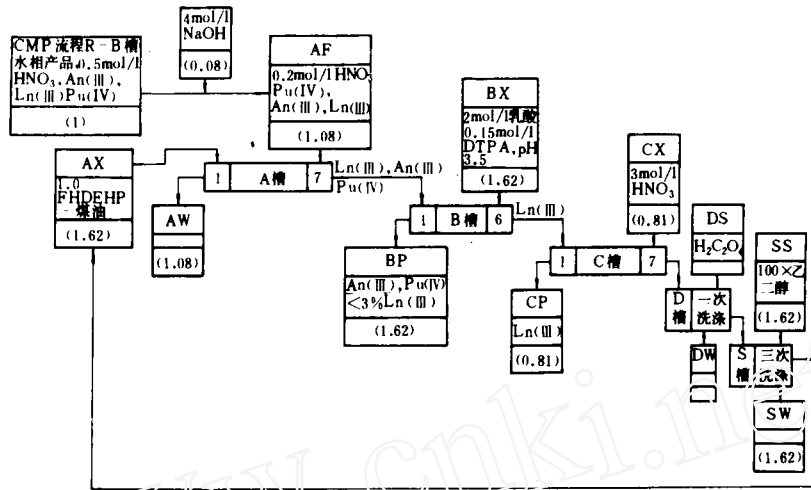


图 3 推荐流程图

Fig. 3 Suggested flowsheet

注:括号内为相对流量

100%的 Am^{3+} 、 Eu^{3+} 和 Gd^{3+} 。反萃槽的有机相为 1.0 mol/l HDEHP-煤油, 含 Gd^{3+} 0.033 mol/l 及指示剂 ^{153}Gd 、 ^{241}Am 和 ^{152}Eu ; 水相为 2 mol/l 乳酸, 0.15 mol/l DTPA, pH 3.54; 流比取 1:1。结果表明, 经 6 级选择反萃, 约 100% Am^{3+} 进入水相。进入水相的稀土 $< 3\%$ 。

表 6 水相 pH 对分配比的影响

Table 6 Effect of pH on distribution ratio

pH	3.25	3.60	3.76	4.00	4.28
$D(\text{Am})$	0.32	0.10	5.1×10^{-2}	2.4×10^{-2}	7.0×10^{-3}
$D(\text{Gd})$	30.8	11.1	6.19	2.75	0.97
$D(\text{Eu})$	18.2	6.15	3.44	1.53	0.55

3 结论

1) HDEHP-煤油萃取 Am^{3+} 、 Gd^{3+} 和 Eu^{3+} 的分配比和萃取剂浓度的 2 次方成正比, 和酸度的 3 次方成反比。

2) 萃取反应为放热反应, 升高温度, 分配比下降。萃取反应热分别为: $\Delta H^\circ_{\text{Gd}} = -9.2 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta H^\circ_{\text{Am}} = -7.1 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta H^\circ_{\text{Eu}} = -1.9 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

3) 料液中金属离子浓度增大, 分配比下降。

4) 用乳酸-DTPA 溶液选择反萃 Am^{3+} , 分配比随 DTPA 浓度和溶液 pH 的增大而下降。

5) 用 1.0 mol/l HDEHP-煤油为萃取剂, 以 pH 3.2—3.6, 0.15 mol/l DTPA-2 mol/l 乳酸的溶液为反萃液, 能够实现酸度为 0.2 mol/l HNO_3 的料液中三价锕系与镧系的分离。

参 考 文 献

- 1 赵沪根, 叶玉星, 杨学先. 双配位基有机磷萃取剂 DHDECMP 萃取 Am(III) 的研究. 原子能科学技术, 1983, 17(3): 332.
- 2 赵沪根, 叶玉星, 杨学先. DHDECMP 萃取 Pu(IV) 及 Pu(IV)-Am(III) 分离的研究. 核化学与放射化学, 1984, 6(4): 236—239.
- 3 庄维新, 邓定机, 赵沪根, 等. 从动力堆核燃料后处理废水中提取镅(镅)和稀土元素. 原子能科学技术, 1983, 17(4): 443.
- 4 Kosyakov VN, Yerin EA. Separation of Transplutonium and Rare-earth Elements by Extraction With HDEHP From DTPA Solution. Journal of Radioanalytical Chemistry, 1978, 43(1): 37.
- 5 Svantesson I, Hangström I, Persson G, et al. Separation of Americium and Neodymium by Selective Stripping and Subsequent Extraction With HDEHP Using DTPA-Lactic Acid Solution in a Closed Loop. Radiochem Radioanal Letters, 1979, 37(4.5): 215-222.
- 6 Kolarik Z, Koch G, Küsel HH, et al. Separation of Americium and Curium From Highly Radioactive Waste Solutions; KFK-1553. 1972.
- 7 傅献彩, 陈瑞华. 物理化学(上). 第3版. 北京: 高等教育出版社, 1985. 367.

STUDY ON THE SEPARATION OF ACTINIDES AND LANTHANIDES RECOVERED FROM HIGH-LEVEL LIQUID WASTE(HLLW) BY CMP PROCESS

SHU RONGHUA ZHAO HUGEN
HU JINGXIN HUANG HUIAN

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

ABSTRACT

The work investigates the technique conditions for the separation of An(III) and Ln(III) within the acidity range of 0.2—0.5 mol/l HNO₃. The effects of varying HDEHP, DTPA, H⁺ and initial metal ion concentrations, and temperature are studied. The results show that the distribution ratio of Am(III), Gd(III) and Eu(III) are proportional to the second power of HDEHP concentration, and inversely proportional to the third power of H⁺ concentration, respectively. The extraction enthalpies of Am(III), Gd(III) and Eu(III) are $-7.1 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, $-9.2 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ and $-1.9 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ in turn. 1.0 mol/l HDEHP-kerosen is used for coextraction of An(III) and Ln(III), and a lactic acid-DTPA mixture solution is used for selective stripping of An(III). Counter-current cascade experiments are performed. Nearly 100% An(III) is recovered, less than 3% Ln(III) remains with An(III). A conceptual flowsheet for the separation is suggested.

Key words Actinides Lanthanides Separation HDEHP DTPA