

文章编号: 1000-6931(2001)S0-0050-06

溶剂萃取法在乏燃料后处理中应用研究概况

杨兴存¹, 包伯荣², 周芳³, 曹卫国², 李玉兰¹

(1. 中国科学院 上海原子核研究所, 上海 201800; 2. 上海大学 理学院, 上海 200436;
3. 山东省委统战部, 山东 济南 250001)

摘要: 文章介绍溶剂萃取法在乏燃料后处理研究中的发展概况, 主要阐明了乏燃料后处理工艺流程的研究发展过程、萃取剂的研究现状以及各种萃取剂的性能特征, 并就酰胺类萃取剂的应用前景进行了概要评述。

关键词: 溶剂萃取法; 萃取剂; 工艺流程

中图分类号: O615.11; O652.62 **文献标识码:** A

溶剂萃取法是化学领域中一种古老而重要的物质分离手段, 早在 1842 年便开始应用于硝酸铀酰的提取。第二次世界大战期间, 核能工业发展迅速, 核燃料需求量空前, 核能工作者发现, 溶剂萃取法具有生产率高、回收率高、生产成本低、操作简便、易于连续作业等一系列优点, 在 U、Pu 分离和提纯方面比离子交换法和沉淀法优越得多, 因此, 溶剂萃取技术日益受到了人们的重视。核工业的发展极大地推动了溶剂萃取技术的发展。近几年来, 溶剂萃取技术已广泛应用于稀有元素及放射性元素的提纯、分离方面, 并已成为核工业领域中物质分离的有效方法。

目前, 核电发展异常迅速, 乏燃料和放射性废物量逐年增加, 乏燃料后处理技术的研究, 特别是溶剂萃取技术研究已越来越受到人们的关注。溶剂萃取技术的研究(除设备外)主要包括两个方面, 即工艺流程的研究和新萃取剂的研究。

1 工艺流程的研究

早在 20 世纪 40 年代, 发达国家就率先开展了乏燃料后处理研究, 美国起初主要研究以异己酮为萃取剂的 Redox 流程, 而英国则用以二甘醇二丁醚为萃取剂的 Butex 流程。1954 年, 美国又开始使用以 TBP 为萃取剂的 Purex 流程。由于该流程具有许多优点, 因此, 在世界各国得以迅速推广应用。Purex 流程虽已成功应用于轻水堆乏燃料的处理, 但若应用于快堆燃料的处理可能有一定的困难。近年来又开发出了两种改进的 Purex 流程, 一种是将溶剂萃取

收稿日期: 2000-12-05; 修回日期: 2001-02-20

作者简介: 杨兴存(1968—), 男, 山东鄄城人, 工程师, 博士, 无机化学专业

和低温结晶相结合的简单操作过程,先将 U、Pu 共萃、分离,并把 Pu 氧化到六价,然后在极低温度下进行重结晶、纯化分离;另一种则是共处理流程^[1],其具体操作过程是:先将 U、Pu 共萃,再通过调整酸度和流比除掉多余的 U,使混合物中的 U、Pu 之比符合快堆或轻水堆燃料处理的要求。其优点是,该流程不仅可以防止核扩散,而且简化了操作程序。

80 年代初期, E. P. Horwitz 提出了以正辛基-苯基-N,N'-二异丁基甲酰胺甲基氧膦为萃取剂的 TRU EX 流程^[2~4]。该流程的主要特点在于可以在较宽的酸度范围内有效萃取分离三价的锕系元素,并且具有良好的耐水解和辐解性能。但由于处理过程中易形成三相,因此,在实际操作中仍需添加部分 TBP,以消除萃取过程中三相的产生。美国的 Inaho 等后处理厂已将该流程用于实际生产。日本研究人员也对 TRU EX 流程有着浓厚的兴趣,对该工艺流程进行了多次改进,并取得了显著的效果^[5]。

随着科学技术的迅速发展,超临界萃取技术的研究取得了可喜的成果,科技工作者已将超临界萃取工艺流程试用于乏燃料后处理,并在大量的实验中取得了一定的成果。

2 新萃取剂的研究

萃取剂 TBP 虽已在乏燃料后处理领域得到了广泛的应用,但仍存在一些不足之处:在受热或受辐射时,容易发生部分降解^[6],降解产物不仅影响去污能力,使锕系元素的反萃不完全,且容易在萃取过程出现三相,干扰正常的萃取过程;在硝酸浓度较高时,TBP 萃取体系也会出现三相。为了克服上述不足之处,提高现代化乏燃料后处理技术,人们一方面致力于研究新的工艺流程,另一方面则希望从根本上解决这一问题,即研究开发新类型的萃取剂^[7]。国内外科技工作者在新萃取剂研究方面做了大量的探索工作,合成了多种新萃取剂,其中,酰胺类萃取剂、磷类萃取剂、亚砷类萃取剂、吡唑啉酮类萃取剂、杯芳烃类萃取剂等均得到了广泛而深入的研究。

2.1 酰胺类萃取剂

酰胺类萃取剂具有许多优点,如不易水解、耐辐解、辐解产物易洗除、能完全燃烧而不产生固体废物、容易合成等,被认为是一种很有开发前途的萃取剂。Gasparini 等^[8]详细研究了酰胺类萃取剂的水解和辐解情况,结果表明:酰胺萃取剂的耐水解和辐解性能可以和 TBP 相媲美,但其降解产物却不影响萃取过程,特定结构酰胺的降解产物可以用水洗除^[9]。酰胺结构影响着其辐解和水解性能。位的支链可以降低其辐解和水解几率^[10],多支链的酰胺不易水解。N,N'-二取代烷基酰胺能分离锕系和镧系元素^[11],而且特定结构的酰胺还可用于分离四价和六价的锕系元素^[8],被认为是乏燃料后处理中有可能取代 TBP 的新型萃取剂。近年来,具有螯合作用的四取代酰胺也引起了学者的广泛关注^[12~24],但研究表明:四取代酰胺不如单酰胺稳定,而且生产和纯化处理有一定的困难。酰胺类萃取剂的缺点是:在体系酸度或铀浓度较高时,容易产生三相,脂肪烃为稀释剂时最为严重;萃取剂碳原子数的增加可以降低出现三相的趋势,不同结构的酰胺产生三相的趋势不同,其顺序为 支链化 > 支链化 > N 支链化 >> 长直链。类酰胺萃取剂因结构中引入杂原子(S、O、N),其萃取效率可以大大提高,如酰胺英醚等。

2.2 磷类萃取剂

磷类萃取剂包括酸性磷和中性磷两类。酸性磷萃取剂主要通过分子中的活性氢原子与水中的金属离子交换而萃取^[25~27]。其特点是:能对多数金属离子萃取,属于广谱萃取剂,但只

有水相 pH 值较高时才能进行萃取;萃取选择性较差;萃取容量有限;体系易出现乳化。中性磷萃取剂是通过分子中的 P=O 基团和金属离子配位而进行萃取,其中:三辛基氧膦(TOPO)具有很强的萃取能力,具有良好的开发应用前途^[28],TOPO 与 TBP 或酰胺萃取体系已成功地用于物质分离科学。我国科技工作者开发研究的三烷基氧膦(TRPO 混合物)也是一种性能优良的萃取剂^[29~31],能有效地萃取四价、六价的锕系元素和钍,具有和煤油混溶、负载容量高、耐辐照等特点。研究表明:该萃取剂在分离高放废液的锕系元素方面具有非常光明的应用前景。国外科学家对双官能团(包括同类和异类)磷类萃取剂进行了大量的研究^[2~4],如二(二苯基膦酰甲基)苯、二膦酰亚胺、硫代二膦酰亚胺、1, 二(0,0-二异丁基二硫代磷酸)烷烃、酰胺甲基磷类(CMPO)等。研究表明:这类双官能团萃取剂具有很强的萃取能力。磷类萃取剂的主要缺点是其不能完全燃烧,剩余放射性废物,产生第二次污染。

2.3 亚砷类萃取剂

自 Kennedy 提出亚砷可以作为萃取剂以来,已有许多关于亚砷萃取剂的报道^[32~34],Shukla 等详细地研究了亚砷对裂变产物的萃取性能,认为亚砷通过氧原子与金属离子配位,萃取性能比 TBP 更好,其辐射降解产物不活泼,对萃取几乎无不良影响。我国科技工作者周祖铭等^[35~37]系统地研究了石油亚砷、二(2-乙基己基亚砷)、二正辛基亚砷萃取锕系元素的热力学、动力学及耐辐照性能,总结了该类萃取剂结构与性能之间的一般规律,并通过量子力学的半经验公式计算进一步佐证。研究表明:亚砷类萃取剂在萃取锕系元素方面是很有潜力的。

2.4 吡唑啉酮类萃取剂

双吡唑啉酮类螯合萃取剂的结构比较复杂,萃取剂分子中有 4 个官能团,其配位方式因 $-(CH_2)_n-$ 桥的长度而异:当 $n=8$ 时,以四齿配位;当 $n=7$ 时,以双齿配位。董学畅等合成了一系列的双吡唑啉酮类化合物;杜家生、刘愈松等^[38,39]分别研究了 4,4-癸二酰-双-(1-苯基-3-甲基-5-吡唑啉酮)对铀钍的萃取,该化合物中的 4 个氧原子同时与铀钍配位,铀酰离子萃合物的溶剂化数为 1,钍离子萃合物的溶剂化数为 2;毛家骏等^[40~42]研究了 1,6-双-(1-苯基-3-甲基-5-氧代吡唑啉酮-4-基)-己二酮-[1,6]和 1,4-双-(1-苯基-3-5-氧代吡唑啉酮-4-基)-丁二酮-[1,4]对铀的萃取,认为由于 $n=7$,只有桥一端的 -二酮官能团参与双齿配位,与铀形成溶剂化数为 2 的萃合物;余绍宁等^[43]还研究了硫代吡唑啉酮类萃取剂对铀钍的萃取性能。

2.5 其它类型萃取剂

近来,杯芳烃和冠醚类大环萃取剂的研究已有不少报道。由于该类萃取剂具有价格昂贵、合成复杂、纯化困难、在有机溶剂中溶解度不大等诸多缺点,因此,目前的许多研究工作还只是处于基础理论研究阶段,尚无实际应用价值。

3 结语

新萃取剂的研究和工艺流程的研究是溶剂萃取法的两个重要方面,二者相辅相成,但溶剂萃取效率如何,萃取剂性能是关键。因此,新萃取剂的开发研究具有更加重要的现实意义。目前,萃取剂种类较多,比较而言,酰胺类萃取剂具有更多的优点,如不易水解、耐辐照、辐解产物易洗除、能完全燃烧而不产生固体废物、容易合成等,因此,具有良好的开发应用前景,有必要对该类萃取剂作进一步深入的研究。另外,研究具有不同双官能团的萃取剂,如酰胺萘醚等^[44,45],即在酰胺结构中引入 S、O、N 等杂原子,进一步优化其空间结构,改善与金属离子的配位环境,其萃取综合性能则有可能大大改善。

参考文献:

- [1] Candelieri T. Fast Reactor Fuel Cycle Conference Proceedings [C]. London: British Nuclear Energy Society, 1981. 83 ~ 88.
- [2] Horwitz EP, Kalina DG. Extraction of Am() From Nitric Acid by Octyl (phenyl) Phosphate Mixtures [J]. Solvent Extr Ion Exch, 1984, 2:179 ~ 181.
- [3] Grone RC, Horwitz EP, Pickert PG, et al. The Synthesis and Properties of Some New Carbonyl (alkyl) Phosphine Oxides[J]. Solvent Extr Ion Exch, 1989, 7(5):783 ~ 785.
- [4] Horwitz EP, Kalina DG, Diamond H, et al. TRU EX Process for the Extraction of the Transuranic Elements From Nitric Acid Wastes Utilizing Modified Purex Solvent[J]. Solvent Extr Ion Exch, 1985, 3(3):75 ~ 79.
- [5] Horwitz EP, Diamond H, Martin KA. The Extraction of Selected Actinides in the (), () and () Oxidation States From Hydrochloric Acid by O_{D(III)}CMPO Solvent[J]. Extr Ion Exch, 1987, 5:447 ~ 450.
- [6] Rydberg J, Musikas C, Choppin GR. Principles and Practice of Solvent Extraction[M]. New York: Marcel Dekker, Inc, 1992. 111 ~ 114.
- [7] 沈朝洪,包伯荣.用于锕系元素萃取分离的新萃取剂研究[J].核化学与放射化学,1993,15(4):243 ~ 247.
- [8] Gasparini GM, Gross G. Application of N, N'-dialkyl Aliphatic Amides in the Separation of Some Actinides [J]. Sep Sci Technol, 1980, 15(4):825 ~ 827.
- [9] 沈朝洪,包伯荣,王高栋. N-(2-乙基己基)己内酰胺对主要裂片元素的萃取及辐照对萃取行为的影响[J].核技术,1993,16(1):42 ~ 47.
- [10] Musikas C. Potentiality of Nonorganophorus Extraction in Chemical Separation of Actinides[J]. Sep Sci Technol, 1988, 23(12 & 13):1121 ~ 1124.
- [11] 何海龙,宋崇立,徐景明. N,N-二烷基取代酰胺萃取硝酸、铀和钍的研究[J].核化学与放射化学,1993,15(1):12 ~ 17.
- [12] Siddall TH, Good ML. Proton Magnetic Resonance Studies and Extraction Properties of Some Simple Diamides[J]. Inorg Nucl Chem, 1967, 29:149 ~ 153.
- [13] Vicentini G. Adducts Between Some Lanthanide Nitrates and Perchlorates and N, N'-Tetramethyl-malonamide(TMMA) [J]. Inorg Nucl Chem, 1972, 34:669 ~ 672.
- [14] 孙国新. N,N,N',N'-四己基丙二酰胺从硝酸介质中萃取铀的研究[J].应用化学,1998,15(4):29 ~ 34.
- [15] Charbonnel MC, Musikas C. The Extraction by N, N'-Tetrabutylglutaramide[J]. Solvent Extr Ion Exch, 1989, 7(6):1007 ~ 1011.
- [16] Cuillerdier C, Musikas C, Hoel P, et al. Malonamides as New Extractants for Nuclear Waste Solutions[J]. Sep Sci Technol, 1991, 26(9):1229 ~ 1233.
- [17] Cuillerdier C, Musikas C. Extraction of Actinides From a Chloride Medium Using Pentaalkylpropanediamides [J]. Sep Sci Technol, 1993, 28(1 & 3):115 ~ 119.
- [18] Cuillerdier C, Musikas C, Nigond L. Diamides as New Extractants for Various Waste Treatments[J]. Sep Sci Technol, 1993, 28(1 & 3):155 ~ 159.
- [19] Nair GM, Prabha DR, Malajan GR, et al. Tetraethylmalonamide and Tetraisobutylmalonamide as Extractants for Uranium () and Plutonium () [J]. Solvent Extr Ion Exch, 1993, 11(5):813 ~ 817.
- [20] Nigond L, Musikas C, Cuillerdier C. Extraction by N, N'-tetraalkyl-2-alkylpropane-1,3-diamides (): H₂O, HNO₃ and HClO₄ [J]. Solvent Extr Ion Exch, 1994, 12(2):261 ~ 265.
- [21] Nigond L, Musikas C, Cuillerdier C. Extraction by N, N'-tetraalkyl-2-alkylpropane-1,3-diamides (): U() and Pu() [J]. Solvent Extr Ion Exch, 1994, 12(2):297 ~ 331.
- [22] Nakamura T, Miyake C. Extraction of Lanthanide () and Uranyl () From Nitric Acid Solution by N,

- N-Dimethyl-N,N-Dibutylmalonamid[J]. Solvent Extr Ion Exch, 1995, 13(2): 253 ~ 257.
- [23] Berthon C, Chachaty C. NMR and IR Spectrometric Studies of Monoamide Complexes With Plutonium() and Lanthanide() Nitrates[J]. Solvent Extr Ion Exch, 1995, 13(5): 781 ~ 785.
- [24] Nigond L, Condamies N, Cordier PY, et al. Recent Advances in the Treatment of Nuclear Waste by the Use of Diamide and Picolinamide[J]. Sep Sci Technol, 1995, 30(7): 2 075 ~ 2 079.
- [25] 袁承业, 陆熙炎, 马恒励, 等. 烷基膦酸单辛酯的合成及其萃取稀土的结构——性能研究[J]. 化学学报, 1981, 39(9): 881 ~ 884.
- [26] 李树森, 袁承业. 烷基膦酸二烷基酯萃取铀、钍萃取代基效应的分子力学研究[J]. 原子能科学技术, 1989, 23(6): 38 ~ 42.
- [27] Sato T. The Extraction of Uranium () From Nitric Solutions by Di(2-ethylhexyl) Phosphoric Acid[J]. Inorg Nucl Chem, 1963, 25: 109 ~ 113.
- [28] 杨永会. 萃取剂分子自组装行为与萃取性能的研究[D]. 上海: 中国科学院上海原子核研究所, 1988.
- [29] 焦荣洲, 王守中, 樊诗国, 等. 用三烷基(C₆ ~ C₈) 氧膦 (TRPO) 从强放废液中提取铀系元素、镧系元素的研究[J]. 核化学与放射化学, 1985, 7(2): 65 ~ 69.
- [30] 郑华玲, 周顺利, 焦荣洲, 等. 三烷基(混合) 氧膦 (TRPO) 提取铀系元素工艺流程的研究[J]. 核科学与工程, 1985, 5(2): 147 ~ 151.
- [31] 韩宾兵, 吴秋林, 曹冬华, 等. 超铀元素萃取技术——TRPO 的物性研究及萃取设备的选择[A]. 第五届核化学与放射化学学术讨论会论文集[C]. 北京: 北京大学, 1997. 32 ~ 35.
- [32] Moyer B, McDowell WJ, Case GN. Extraction of U () From Nitric Acid by Di(2-ethylhexyl) Sulfoxide [A]. ISEC '83[C]. Denver: Colorado, 1983. 441 ~ 445.
- [33] Laurence G. Extraction Du Nitrate D'uranyle Par Les Sulfoxydes Aliphatiques[J]. Inorg Nucl Chem, 1970, 32: 3 065 ~ 3 069.
- [34] Monanty SR, Readdy AS. Extraction of Uranium From Hydrochloric Acid Solutions by Sulphoxides and Their Mixtures[J]. Inorg Nucl Chem, 1975, 37: 1 791 ~ 1 794.
- [35] 周祖铭, 吉建国, 陈国铭, 等. 石油亚砷从硝酸介质中萃取铀() 的动力学研究[J]. 核化学与放射化学, 1994, 16(1): 13 ~ 17.
- [36] 王锦华, 周祖铭, 徐迪民, 等. 石油亚砷萃取铀()、钍() 的动力学研究[J]. 核化学与放射化学, 1992, 14(4): 226 ~ 230.
- [37] 毛家骏, 王锦华, 傅磊. 石油亚砷萃取硝酸铀酰、硝酸钍和裂变产物的研究[A]. 第三届全国核化学与放射化学学术讨论会论文集[C]. 上海: 中国核化学与放射化学学会, 1990. A16, A17.
- [38] 杜家声. 4,4-癸二酰-双-(1-苯基-3-甲基-5-吡唑啉酮) 对铀的萃取[J]. 核化学与放射化学, 1985, 7(3): 182 ~ 186.
- [39] 刘松愈, 张天法, 赵雁东, 等. 1,10-双(1-苯基-3-甲基-5-氧代吡唑啉酮-4-基)-癸二酰-[1,10] 萃取钍的研究[J]. 核化学与放射化学, 1987, 9(1): 49 ~ 53.
- [40] 陈与德, 施宪法, 毛家骏, 等. 低亚聚甲基撑双吡唑啉酮类萃取剂对铀的萃取[J]. 核化学与放射化学, 1992, 14(4): 215 ~ 219.
- [41] 傅磊, 刘跃龙, 毛家骏, 等. 双吡唑啉酮类萃取剂 BPMOPH 的萃取性能[J]. 复旦大学学报, 1990, 29(8): 254 ~ 258.
- [42] 杜慧芳, 王羽, 傅磊, 等. 新萃取剂 BPMOPB 及其对铀的萃取[J]. 铀矿冶, 1991, 10(3): 25 ~ 29.
- [43] 余绍宁. 含硫吡唑啉酮萃取剂萃取铀系、镧系元素的配位化学研究[D]. 上海: 中国科学院上海原子核研究所, 1999.
- [44] 叶国安, 何建玉, 姜永青. 酰胺羧醚对 Am() 和 Eu() 的萃取行为研究——萃取机理研究[J]. 核化学与放射化学, 2000, 22(2): 65 ~ 72.

- [45] 叶国安,何建玉,罗方祥. 酰胺英醚对 Am()和 Eu()的萃取行为研究 . 萃取热力学和萃合物光谱研究[J]. 核化学与放射化学,2000,22(3):136~143.

Solvent Extraction for the Spent Fuel Reprocessing

YANG Xing-cun¹,BAO Bo-rong²,ZHOU Fang³,CAO Wei-guo²,LI Yu-lan¹

(1. Shanghai Institute of Nuclear Research, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China;

2. Department of Chemistry, Shanghai University, Shanghai 200436, China;

3. Shandong Committee of the Communist Party of China, Jinan 250001, China;)

Abstract :Some information about solvent extraction in nuclear industry especially for spent fuel reprocessing are reviewed. Research on new extractants as alternatives of TBP is emphasized.

Key words :solvent extraction ; extractant ; process

日本核燃料循环开发机构开发出高速模拟系统

日本核燃料循环开发机构开发出了综合模拟快堆堆芯中发生的变化过程的分析系统(FANTASI)。该系统由5个工作台启动7个程序,综合分析核反应、冷却剂的热流动行为、堆芯结构变形等。

FANTASI是由堆物理、热流动、结构、信息系统等各方面的研究者合作开发的系统;是由2种接口程序相结合,用主程序计算中子分布、反应性分布、热流动、过热特性、堆芯构造物的变形的结构。因此,使反应堆安全裕度的确认与安全装置动作的确认等各种模拟分析成为可能。

日本核燃料循环开发机构还进行图像处理系统的开发。现在建设中的大洗工程中心的FBR循环国际研究开发中心模拟室设置FANTASI最新版,计划用作本机构内外研究者的研究开发工具。

摘自中国原子能科学研究院《科技信息》