

萃取分离法处理高放废液的进展

焦荣洲, 宋崇立, 朱永贻

(清华大学核能技术设计研究院, 北京 100084)

摘要:评述了近几年用萃取分离法从高放废液中去除超铀锕系元素的进展情况,着重介绍世界上已有的应用前景较好的 TRUEX 流程(美)、DIAMEX 流程(法)、DIDPA 流程(日)、CTH 流程(瑞典)和 TRPO 流程(中国)。

关键词:萃取;分离;超铀元素;高放废液

中图分类号: O658.2; TL941+.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6931(2000)05-0473-08

反应堆乏燃料元件经后处理工艺处理,虽回收了其中 99% 以上的铀和钚,但产生的高放废液仍然含有毒性大、寿命极长的锕系元素和 $T_{1/2} > 10^6$ a 的裂变产物⁹⁹Tc 和¹²⁹I 等,它们对人类和环境构成潜在危害。因此,对它们的妥善处理与处置是关系到核能事业持续发展的关键。

目前,高放废液的处理与处置有玻璃固化法^[1]和分离-嬗变法^[2]两种途径。玻璃固化法把高放废液与玻璃熔融固化,固化体装入金属容器,埋入深地层贮存库,和生物圈隔离几十万年。目前,世界上还没有一个地质贮存库投入使用。该法需玻璃固化的废液量大,费用高。分离嬗变法用化学方法从高放废液中分离出长期起危害作用的锕系元素和长寿命的裂变产物,将高放废液变为中低放废物,经水泥固化后,近地表贮存。提取出来的长寿命核素或利用或嬗变成短寿命核素后贮存,实现高放废液的大体积减容。该法所需费用低,安全性好。

近年来,国际上针对从高放废液中提取锕系元素发展了一些新的萃取流程,它们是美国的 TRUEX 流程、日本的 DIDPA 流程、法国的 DIAMEX 流程、瑞典的 CTH 流程和中国的 TRPO 流程等。这些流程都已用真实的高放废液进行过热实验,具有较好的锕系元素的分离效果,正在进行改进与完善。

1 萃取分离流程

1.1 TRUEX 流程(Transuranium Extraction)

该流程是由美国阿贡实验室于 80 年代初开发的,采用双官能团萃取剂 CMPO(辛基苯基-N,N'-二异丁基氨基甲酰甲基氧膦),结构式为:

收稿日期:1999-03-22;修回日期:1999-09-12

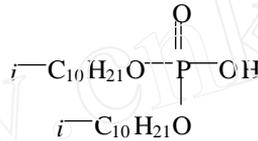
作者简介:焦荣洲(1936—),男,河北昌黎人,研究员,核化学化工专业

能使 Fe() 的硝酸盐积累在萃取剂中;3) 该萃取剂可能形成第二有机相,为此,把萃取剂浓度提高到 0.65 mol/L 以上,三相问题方可避免。

1.3 DIDPA 流程(Disodecylphosphoric Acid)

DIDPA 流程开发始于 1973 年^[7],它作为日本的 OMEGA 计划“Options making extra gains of actinide and fission products generated in nuclear fuel reprocessing”的一部分。最初,把 HLLW 中的元素分成 3 组:超铀元素、铯-钡和其它;1985 年后发展成为 4 组分离流程,增加了铈-钋族组分。据文献^[8]报道,欧洲委员会合作研究中心超铀元素研究所用真实的高放废液在离心萃取器中对 DIDPA 流程进行了热试验。

DIDPA(二异癸基磷酸)萃取剂的结构式为:



萃取体系为 0.5 mol/L DIDPA-0.1 mol/L TBP-正十二烷。萃取时,加入 H₂O₂ 溶液,使铈被有效萃取。在萃取段,U 的去污系数为 2 × 10⁴,Pu > 160,Am > 10⁴,Cm 和 Am 相近。

该流程的不足之处:1) 需将料液酸度调节到 0.5 mol/L HNO₃,如用甲酸脱硝,则将导致约 93 % 的钷连同少量铈、镅一起沉淀;稀释法不会引起沉淀,但使欲处理的高放废液体积增大约 8 倍,引起流程费用增加;2) 产品物流中铈系元素分散并存在交叉污染(表 2)。

表 2 DIDPA 流程中主要元素的相对分配^[4]

Table 2 DIDPA process relative distribution

元素/物流	元素含量/ %			
	萃余液	Am + Cm	Np + Pu	萃取剂
Am + Cm	0.0	> 97.9	2.1	0
Ln	0.0	96.9	2.4	0.7
Np	15.8	0.0	72.6	11.6
Pu	0.0	0.0	91.9	8.1
U	0.0	0.0	0.7	99.3

1.4 CTH 流程^[9,10]

该流程包括三步萃取和一步无机离子交换:1) 用 1 mol/L HDEHP 从高放废液中萃取和回收铀、钷、钷;2) 用 50 % TBP 从上述萃残液中萃取 HNO₃,使之酸度降到 0.1 mol/L,并回收 Tc 的绝大部分;3) 用 1 mol/L HDEHP 从上述萃残液中共萃铈、镅和镧系元素,后用 TAL-S-PEAK 流程分离铈系元素和镧系元素;4) 用丝光沸石吸附 Cs。

瑞典的这一流程已用真实的高放废液进行了试验。流程对 放射性核素的去污系数 > 10⁵,对 放射性核素的去污系数 > 3 × 10⁴。热试验结果表明:铀、钷的损失 < 0.1 %;钷、镅的损失 < 0.2 %;钷的损失 < 3 %。

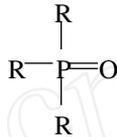
该流程的不足之处为:1) 料液起始酸度需调到 6 mol/L HNO₃,这需增加浓缩和蒸发设备或者加浓硝酸来达到,接着又需将酸度降到 0.1 mol/L,流程不太合理;2) 采用 0.4 mol/L HF

+ 0.4 mol/L HNO₃ 反萃锆、铈和镧,对工艺设备有腐蚀;3) 流程较复杂,设备数量多。

1.5 TRPO 流程(Trialkylphosphine Oxide)

我国清华大学核能技术设计研究院从 1979 年起自主开发 TRPO 流程^[11~14]。在近 20 年里,该流程不断完善。1990~1993 年间,两次在欧洲委员会超铀元素研究所热室内用真实动力堆高放废液进行了热实验。1996 年初又用我国的生产堆高放废液在清华大学核能技术设计研究院的热室内进行了热实验。铜系元素的回收率均 > 99%,可将高放废液分成小体积的废物和大体积的非高放废物,将后者中的锶、铯去除后成为中低放废物。

所用 TRPO(三烷基氧膦)为有工业产品的萃取剂,价格低廉。结构式为:



R 为含 C₆~C₈ 的烷基。

TRPO 流程有以下特点:1) 在料液 HNO₃ 浓度 < 2 mol/L 时,30% TRPO-煤油溶液的萃取容量比美国采用的 CMPO + TBP 体系高几倍;2) TRPO 的辐照稳定性优于 HDEHP 和 TBP,在用真实高放废液进行的实验中,负载长达一周的有机物反萃率无变化;3) 反萃物流 Am + RE, Np + Pu, U 三者交叉的污染小;4) 可同时去除镅,⁹⁹Tc 对长期总风险的贡献占 91%^[15]。

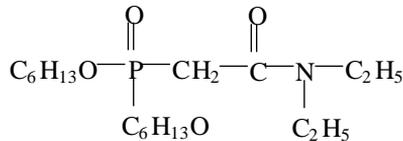
TRPO 流程不足之处为:1) 高放废液需脱硝或稀释到 1 mol/L HNO₃;2) Am + RE 的反萃用 5.5 mol/L HNO₃,而它们之间的分离需在低酸下进行^[16],致使酸的消耗和二次废液的体积增加;3) 萃入有机相的 > 99% 的 Pd 和 40% 的 Ru,反萃时较为分散,它们含在各产品物流中。

1.6 其它流程

1) DHDECMP/DEB 流程^[17~19]

DHDECMP 萃取剂最初由美国阿贡实验室研制与采用。中国原子能科学研究院从 80 年代以来,一直致力于用 DHDECMP/DEB (N,N-二乙胺甲酰甲撑膦酸二己酯/二己基苯)作为萃取剂从高放废液中提取铜系元素的研究工作。

DHDECMP 的结构式如下:



该萃取剂可从酸度为 1~3 mol/L HNO₃ 的模拟高放废液中提取铜系元素, U、Np、Pu、Am 的萃取率均达到 99.9%。

该流程的不足之处为:1) 采用具有一定毒性的二己基苯作稀释剂;2) 反萃物流中有交叉污染,Am 与 Pu 共存,并混有少量 Np 和 U, Np 物流中含有绝大部分 U(表 3);3) 未考察 Zr、Ru、Tc 及 Pd 的行为。

表3 DHDECMP流程中主要元素的相对分配

Table 3 DHDECMP process relative distribution

元素/物流	元素含量/ %		
	0.05 mol/L HNO ₃ + 0.005 mol/L Fe(NO ₃) ₂ 反萃	0.01 mol/L HNO ₃ + 0.05 mol/L H ₂ C ₂ O ₄ 反萃	用过的萃取剂
U	6.2	92	~ 1.8
Np	7.0	93	-
Pu	96.6	-	~ 3.0
Am	99.7	-	-

2) 俄罗斯流程^[20]

该流程所用萃取剂为二羧基氯化钴盐和氧磷化物的衍生物。前者用以去除铯、钷,后者去除锕系元素、镧系元素和钨。1992年前,俄罗斯赫洛宾镭研究所(KRI)用加入放射性示踪剂的模拟高放废液进行了该流程的逆流萃取实验,所用设备为小型混合澄清槽,稀释剂为硝基苯。1994年,在美国爱达荷国家工程实验室(INEL)的热室内,用真实高放废液进行了错流实验。1995年下半年在INEL用小型离心萃取器进行了模拟料液的流程验证实验。

该流程两段萃取分离可去除99.9%的Cs,99.6%的Sr和>99%的锕系元素和钨。

该流程的明显不足是以硝基苯为稀释剂。出于安全考虑,KRI正在研究适宜的稀释剂。另外,铀与镅、钷混在一起,还需进行分离。

此外,还有些干法流程,这里不予讨论。

2 流程评介

国际上许多著名科学家对上述流程进行了评述。日本三宅千枝等^[21],英国R. P. Bush等^[22~26]认为:TRPO、TRUEX、DIAMEX和DIDPA流程是有应用前景的流程。欧洲委员会超铀元素研究所于90年代对TRPO、TRUEX和DIDPA流程用真实的高放废液在小型离心萃取器上进行了热验证。在1996年发表的文章^[8]中认为:TRPO流程从约1 mol/L HNO₃的高放废液中萃取与反萃取锕系元素给出了极好的结果;TRUEX流程萃取锕系元素几乎是完全的;DIDPA流程对钷的萃取还需改善,用H₂C₂O₄溶液反萃Np、Pu的吸收率有待提高。

欧洲委员会和法国原子能委员会F12W-CT91-0106合同的1997年的最终报告^[27]报道了他们对上述6个有代表性的分离流程的评价。对TRPO流程,报告认为:1) TRPO流程已在超铀元素研究所进行过热验证,证实它的操作非常有效;2) TRPO的辐射稳定性优于HDEHP和TBP;3) 负载容量比用TBP改性的CMPO萃取剂高几倍;4) 没有长寿命核素在流程内的累积和产物的交叉污染;5) 适用料液酸度约为1 mol/L,不用脱硝,避免了脱硝过程中锕系元素的沉淀;6) 所需装置和设备及产生二次废物相对较少。

报告还对有代表性的流程工艺单元的相对费用指数(表4)、在萃残液中锕系元素的保留份额(表5)、相对体积(表6)等方面进行了比较。

该报告的结论为:1) DIAMEX流程中的萃取剂可以焚烧,流程概念简单,但事前需分离钷和钨;2) CTH流程已得到全面开发,但流程长,二次废物多;3) TRPO流程和DIAMEX流程的相对费用指数是最低的。

表 4 各流程工艺单元的相对费用指数

Table 4 Relative cost indices of process units for aqueous processes

工艺单元	相对费用指数				
	TRPO	TRUEX	CTH	DIAMEX	DIDPA
溶剂萃取接触器	1.00	1.85	6.68	1.44	2.87
工艺容器	1.00	1.65	3.73	1.31	2.03
蒸发器	1.00	1.15	5.01	0.20	1.35
废气系统	1.00	1.15	1.49	0.20	1.35
熔炉	1.00	1.38	3.76	0.50	1.88

表 5 各流程萃取液中主要元素的保留份额

Table 5 Mass fraction of elements remaining in the raffinate of aqueous processes

元素	萃残液中保留份额				
	TRPO	TRUEX	CTH	DIAMEX	DIDPA
Zr	0.050 0	0.002 50	1.000 0	0.999 0	1.000 0
Tc	0.000 6	0.006 00	0.016 0	0.000 0	1.000 0
Np	0.000 2	0.000 03	0.002 0	0.000 2	0.188 7
Pu	0.001 1	0.000 25	0.001 0	0.000 5	0.006 3
Am	0.001 3	0.000 06	0.001 5	0.000 5	0.000 1

表 6 各流程的二次废液的相对体积¹⁾

Table 6 Relative volumes of process streams for aqueous processes

流程	工艺物流的相对体积					
	萃残液	Ln、Am、Cm 产物	Np、Pu 产物	U 产物	水溶液废物	用过的溶剂
TRPO	115	40	40	50	10	50
TRUEX	141.3	124.8	54.3	55		188.8
DIAMAX ²⁾	170	150				150
DIDPA	210	100				400

流程	工艺物流的相对体积				
	(NH ₄) ₂ CO ₃ 过量 酸和水	DTPA 废物	固体废物残渣 (100 g/L)	U、Np、Pu 产物	Ln、Am、Cm 产物
CTH	37.9	5.9	27.5	20	37.7

注:1) 基于高放废液体积为 100

2) DIAMEX 流程的镓产物作为 Purex 流程的一部分而产生,其中也有铈产物

3 结论与建议

1) TRPO、TRUEX、CTH、DIAMEX 和 DIDPA 流程均用真实的高放废液进行了热实验。欧洲委员会和法国原子能委员会根据综合比较认为:TRPO 和 DIAMEX 流程是最有应用前景的流程,但 DIAMEX 流程只针对镅和钅。

2) 萃取分离流程的产品物流的后续处理、与后处理厂的衔接、锕系元素与镧系元素的分离等过程尚需进一步研究,以便提高放射性废物的减容倍数和进行锕系元素的嬗变。

3) 对萃取分离流程进行经济分析、安全分析和环境影响评价,以便能全面地与玻璃固化

法进行比较。

参考文献:

- [1] 汪德熙. 从化学角度看放射性废物长期安全处置[A]. 汪德熙文集[C]. 北京:原子能出版社,1993. 161~162.
- [2] 李寿枏. 高放废物的嬗变处置与不产生寿命高放废物的先进核能系统[J]. 核科学与工程,1996,16(3):269~283.
- [3] Jack DL, Ken NB, Terry AT. Actinide Partitioning From Actual Idaho Chemical Processing Plant Acidic Tank Waste Using Centrifugal Contactors[A]. Global 97, Vol 1, International Conference on Future Nuclear Systems[C]. Yokohama Japan:PNC and JAERI,1997. 463~468.
- [4] Glatz JP. Work Reported at the 4th Working group Meeting on Targets and Fuels[R]. Karlsruhe. :Institute for Transuranium Elements,1994.
- [5] Madic C, Blanc P, Condamines N, et al. Actinide Partitioning From High-level Liquid Waste Using the DIAMEX Process: RECOD 94, Vol 1, Session 7A [C]. London, U K:British Nuclear Industry Forum, 1994.
- [6] Baron P,Berthon L, Charbonnel MC, et al. State of Progress of the DIAMEX Process[A]. Global 97, Vol 1, International Conference on Future Nuclear System[C]. Yokohama Japan:PNC and JAERI,1997. 366~370.
- [7] Kubota M, Morita Y. Preliminary Assessment on Four Group Partitioning Process Developed in JAERI[A]. Global 97, Vol 1, International Conference on Future Nuclear System [C]. Yokohama Japan:PNC and JAERI,1997. 458~462.
- [8] Morita Y, Glatz JP, Kabota M, et al. Actinide Partitioning From HLW in a Continuous DIDPA Extraction Process by Means of Centrifugal Extractors[J]. Solvent Extr Ion Exch,1996,14(3):385~400.
- [9] Lilienzin JO, Persson G, Svantesson I, et al. The CTH Process for HLLW Treatment, Part :General Description and Process Design[J]. Radiochimica Acta,1984,35:155~162.
- [10] Liljenzin JO, Persson G, Svantesson I, et al. The CTH Process for HLLW Treatment, Part : Hot Test [J]. Radiochimica Acta,1984,35:163~172.
- [11] Zhu YJ, Jiao RZ. Chinese Experience in the Removal of Actinides From Highly Active Waste by Tri-alkylphosphine Oxide Extraction[J]. Nuclear Technology,1994,108(3):361~369.
- [12] Song C, Glatz JP, He X, et al. Actinide Partitioning by Means of the TRPO Process: RECOD 94, Vol 1, Session 7A[C]. London U K: British Nuclear Industry Forum,1994.
- [13] 郑华铃. 三烷基氧膦萃取流程及其应用前景[J]. 乏燃料管理及后处理,1995,(7/8):1~32.
- [14] 宋崇立. 分离法处理我国高放废液概念流程[J]. 原子能科学技术,1995,29(3):201~209.
- [15] Kastenber WE, Newman CD. A Cost/ risk Framework for Evaluation of Nuclear Waste Management Strategies[J]. Nuclear Technology,1992,97(2):241~251.
- [16] Zhu Yongjun, Chen Jing, Jiao Rongzhou. Extraction of Am() and Eu() From Nitrate Solution With Purified Purified Cyanex 301[J]. Solvent Extr Ion Exch,1996,14(1):61~68.
- [17] 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镭(钡)和稀土元素[J]. 原子能科学技术,1983,17(4):443~450.
- [18] 赵沪根, 叶玉星, 杨学先. DHDECMP从强放废液中分离回收锕系-镧系元素的研究[J]. 原子能科学技术,1990,24(4):66~74.
- [19] 叶玉星, 赵沪根, 傅丽春, 等. DHDECMP/ DEB 从高放废液中去除锕系元素的工艺研究:中国核科技报

- 告:CNIC-01137,IAE-0162[R]. 北京:CNIC,1996.
- [20] Todd TA, Brewer KN, Herbst RS, et al. Partitioning of Radionuclides From Idaho Chemical Processing Plant Acidic Waste Using Russian Solvent Extraction Technologies[A]. ISEC 96[C]. Melbourne Australia: ISEC, 1996. 1 303 ~ 1 308.
- [21] 三宅千枝,木万山修,森田泰治,等. Actinide Chemistry as a Basis for Back-end Fuel Cycle Technology[J]. 日本原子力学会,1992,34(7):606 ~ 635.
- [22] Bush RP, Mills AI, Stearn MI. Comparison of the Plant Requirements, Process Performance and Waste Arising for Potential Processes for the Partitioning of HLW[A]. Global 95, Vol 1[C]. Versailles, France:[s. n.], 1995. 232 ~ 239.
- [23] Koch L, Glatz JP, Nicolaou G. Demonstration of a Closed P & T Cycle[A]. Global 97, Vol 1, International Conference on Future Nuclear System[C]. Yokohama Japan:PNC and JAERI,1997. 320 ~ 325.
- [24] Madic C. Actinide Separation Chemistry in Nuclear Waste Streams and OECD Nuclear Energy Agency Review [A]. Global 97, Vol 1, International Conference on Future Nuclear System[C]. Yokohama Japan:PNC and JAERI,1997. 260 ~ 262.
- [25] Modolo G, Odoj R. Selective Extraction of Trivalent Actinides From Lanthanides With Dithiophosphinic Acids [C]. Villeneuve-Les-Avignon, France:OECD/NEA Workshop on Long-lived Radionuclide Chemistry in Nuclear Waste Treatment,1997.
- [26] Geal JV, Koch L, Orłowski S. Proceedings of the International Topical Meeting on Nuclear and Hazardous Waste Management[C]. Idaho USA:[s. n.],1992.
- [27] Lelievre D, Boussier H, Bush RP, Perspectives and Cost of Partitioning and Transmutation of Long-lived Radionuclides:EUR 17485 EN[R]. [s.l.]:EUR,1997.

Recent Developments in the Extraction Separation Method for Treatment of High-level Liquid Waste

JIAO Rong-zhou, SONG Chong-li, ZHU Yong-jun

(Institute of Nuclear Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: A description and review of the recent developments in the extraction separation method for partitioning transuranium elements from high-level liquid waste (HLLW) is presented. The extraction separation processes such as TRU EX process, DIAMEX process, DIDPA process, CTH process, TRPO process are briefly discussed.

Key words: extraction; separation; transuranium; high-level liquid waste