

文章编号:1000-6931(2001)S0-0070-06

DHDECMP-TBP/煤油 萃取模拟高放废液中的稀土元素工艺研究

叶玉星,吴冠民,朱文彬

(中国原子能科学研究院 放射化学研究所,北京 102413)

摘要:测定了用 22 %DHDECMP-42 %TBP/OK 从模拟高放废液中萃取各稀土元素的分配比。以此为基础,在微型离心萃取器(转鼓 ϕ 1 cm)串联台架上进行了从模拟高放废液中萃取稀土元素的工艺研究。萃取段为 6 级萃取,2 级洗涤;反萃段为 6 级反萃。流比 AF AX AS 为 1 1.5 0.5;BF BX 为 1 1。实验考察了各级中稀土元素的浓度分布。除 Y 外,稀土元素的回收率大于 99 %,所有稀土元素的反萃率均大于 96 %。

关键词:DHDECMP-TBP/OK;稀土元素;模拟高放废液;离心萃取器

中图分类号:O615.11;O652.62 **文献标识码:**A

有关溶剂萃取法处理核燃料后处理高放废液方面的研究已有报道^[1,2]。为从动力堆乏燃料后处理高放废液中去除锕系和稀土元素,中国原子能科学研究院研究提出了用 N,N-二乙胺甲酰甲撑膦酸二己酯/二乙基苯(DHDECMP/DEB)从模拟动力堆乏燃料后处理高放废液中回收锕系和稀土元素的工艺流程^[3~5]。该萃取体系的稀释剂 DEB 的毒性高,不宜在工程中应用。若用煤油代替 DEB,则在 HNO₃ 体系中将产生第二有机相。一定配比的 DHDECMP-TBP/OK 体系在工艺过程中既具有 DHDECMP/DEB 的优点,又不产生第二有机相^[6],并消除了毒性。90 年代,中国原子能科学研究院研究了用 DHDECMP-TBP/OK 从硝酸介质中萃取 Am() 和 Gd() 的机理,并提出了从模拟高放废液中回收 Am-Gd 的工艺流程^[7,8];而后,又研究了用 DHDECMP-TBP/OK 从硝酸介质和模拟动力堆乏燃料后处理高放废液中回收 Np、Pu 和 Am 的工艺条件,提出了原理流程^[9]。本工作在微型离心萃取器串联台架机组上研究用 DHDECMP-TBP/OK 从模拟高放废液中萃取回收稀土元素的工艺条件。

1 实验部分

1.1 萃取剂及稀释剂

1) DHDECMP:分别用等体积 5 %Na₂CO₃ 水溶液及 0.5 mol L⁻¹ HNO₃ 各洗 3 次,然后,

收稿日期:2000-12-05;修回日期:2001-02-08

作者简介:叶玉星(1940—),男,广东龙川人,研究员,核化学化工专业

用去离子水洗至中性,最后,通过 OH⁻ 型大孔阴离子树脂柱进行纯化。详情参见文献[3]。

- 2) TBP:分析纯,使用前用碱洗、酸洗、水洗等常规方法纯化。
- 3) 煤油:用 0.5 % KMnO₄ 洗涤 3 次,然后分别经碱洗、酸洗、水洗法处理。

1.2 模拟高放废液

配制的模拟高放废液浓缩 4 倍后的各主要成分列于表 1。在萃取稀土元素的实验中,不在模拟高放废液中加入 Np、Pu 和 Am。

表 1 浓缩 4 倍后的模拟高放废液的主要成分

Table 1 The main composition of simulated high-level liquid waste concentrated 4 times

成分	/g L ⁻¹	成分	/g L ⁻¹	成分	/g L ⁻¹	成分	/g L ⁻¹
Na	9	Pd	0.73	Ag	0.001	Mo	2.01
Cr	1.05	Rb	0.001	I	0.17	PO ₄ ³⁻	0.1
Fe	1.12	La	0.64	Sb	6.1 × 10 ⁻³	NO ₃ ⁻	~ 3.5
Ni	1.13	Nd	2.34	Ru	0.7	H ⁺	3.0
Gd	5.31	Eu	0.09	Y	0.26	Np(, ,)	示踪量
Sr	0.45	In	9.8 × 10 ⁻³	Pr	0.37	Pu()	示踪量
Sn	0.01	Cs	0.60	Sm	0.52	Am()	示踪量
Zr	1.84	Ba	1.28	Ce	1.0		

注:PO₄³⁻、NO₃⁻、H⁺成分的浓度为物质的量浓度,单位为 mol L⁻¹

1.3 实验装置

实验装置为 14 级微型离心萃取器串联台架,转鼓 $\phi = 1$ cm。

1.4 实验流程及分析方法

串联台架实验的流程图示于图 1。

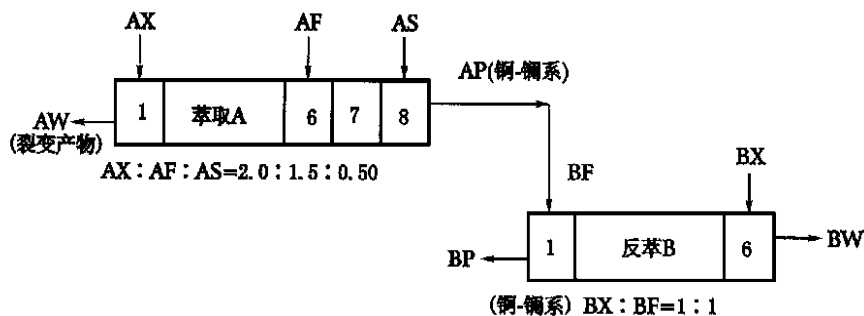


图 1 DHDECMP-TBP/OK 从模拟高放废液中萃取稀土元素的流程图

Fig. 1 Flowsheet of extraction rare earth elements

from simulated high-level liquid waste by DHDECMP-TBP/kerosene

进行串联实验时,先分别用模拟高放废液料液及反萃液充填微型离心萃取器串联中的 A 段和 B 段各级,萃取剂为 22 % DHDECMP-42 % TBP/OK,洗涤液为 3.0 mol L⁻¹ HNO₃,反萃

液为 $0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$, 它们均用蠕动泵或计量泵导入离心萃取器中。当萃取剂从 A 段有机相出口流出后, 方可在 B 段中导入反萃液。

根据萃取级数多少预先初步估算出平衡时间, 在接近平衡时刻开始分析离心萃取器水相和有机相出口的稀土浓度。当稀土浓度基本保持不变时, 则已达到萃取平衡。平衡时间通常约为 1.5 h。实验完成后, 同时关掉所有泵和离心萃取器, 待分相后, 取各级有机相和水相进行分析。

两相稀土元素浓度的分析方法同于文献[3, 5]。

2 结果与讨论

2.1 稀土元素的分配比

用 22 %DHDCEMP-42 %TBP/OK 从模拟高放废液和浓缩 4 倍的模拟高放废液中萃取稀土元素的分配比的测定结果列于表 2。结果表明: 除 Y 外, 其它稀土元素的分配比 D 均大于 1, 且分配比随稀土元素的原子序数增加而降低。

表 2 稀土元素分配比 D 的测定
Table 2 Distribution ratios of rare earth elements

元素	分配比 D	
	模拟高放废液	浓缩 4 倍后的模拟高放废液
La	2.58	2.83
Ce	3.21	2.77
Pr	2.5	2.95
Nd	2.33	2.56
Sm	2.3	2.42
Eu	1.77	1.87
Gd	1.28	1.04
Y	0.42	0.49

注: O/A 比为 1:1

2.2 稀土元素的萃取行为

在微型离心萃取器串联台架上研究模拟高放废液和浓缩 4 倍的模拟高放废液中稀土元素萃取的行为, 测定在这两种料液条件下稀土元素的回收率。测定结果列于表 3, 稀土元素在各级的浓度分布示于图 2。结果表明: 对这两种料液, 除 Y 外, 其余各稀土元素的回收率均大于 99%, 而 Y 的回收率则分别为 67.5% 和 58.4%。

2.3 稀土元素的反萃行为

以 $0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ 为反萃剂, 在微型离心萃取器串联台架上测定稀土元素的反萃率。结果列于表 4。反萃后稀土元素在各级中的浓度分布示于图 3。结果表明: 在本实验条件下, 所有稀土元素的反萃率均大于 96%。

表 3 串联实验中稀土元素的回收率

Table 3 Recovery of rare earth elements in multistage countercurrent cascade experiments

元素	回收率 / %	
	模拟高放废液	浓缩 4 倍后的模拟高放废液
La	99.93	99.93
Ce	99.98	99.85
Pr	99.98	99.94
Nd	99.72	99.94
Sm	99.96	99.92
Eu	99.10	99.17
Gd	99.40	99.40
Y	67.50	58.40

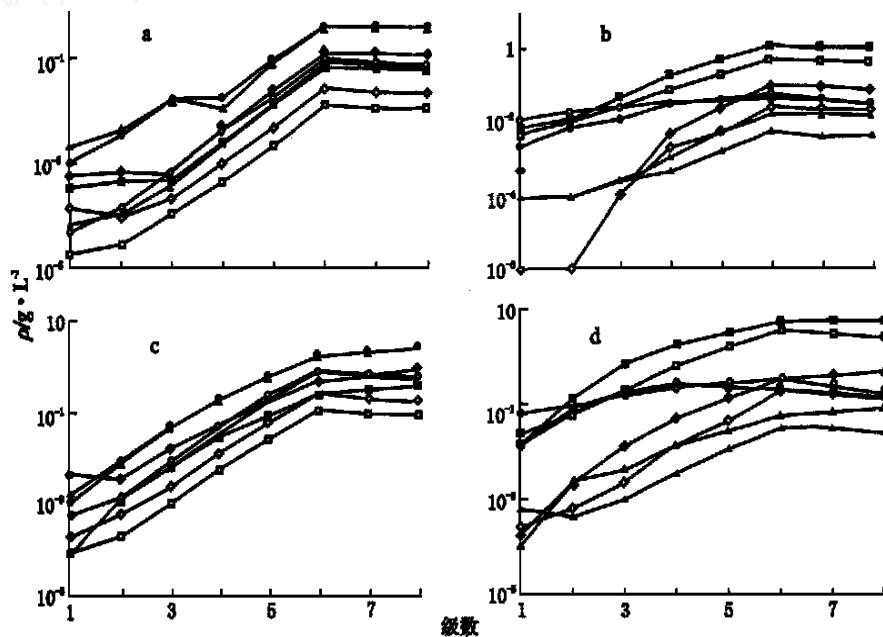


图 2 稀土元素在萃取段 A 各级中的浓度分布

Fig. 2 Concentration profiles of rare earth elements in stages of the contactor-A

- a: 模拟高放废液; — 有机相 La, — 水相 La, — 有机相 Ce, — 水相 Ce, — 有机相 Pr, — 水相 Pr, — 有机相 Nd, — 水相 Nd
- b: 模拟高放废液; — 有机相 Sm, — 水相 Sm, — 有机相 Eu, — 水相 Eu, — 有机相 Gd, — 水相 Gd, — 有机相 Y, — 水相 Y
- c: 浓缩 4 倍的模拟高放废液; — 有机相 La, — 水相 La, — 有机相 Ce, — 水相 Ce, — 有机相 Pr, — 水相 Pr, — 有机相 Nd, — 水相 Nd
- d: 浓缩 4 倍的模拟高放废液; — 有机相 Sm, — 水相 Sm, — 有机相 Eu, — 水相 Eu, — 有机相 Gd, — 水相 Gd, — 有机相 Y, — 水相 Y

表 4 串联实验中稀土元素的反萃率

Table 4 Stripping efficiency of rare earth elements in multistage countercurrent cascade experiments

元素	反萃取率/ %	元素	反萃取率/ %
La	96.18	Sm	98.90
Ce	98.13	Eu	98.22
Pr	96.79	Gd	99.89
Nd	97.30	Y	99.70

注:模拟高放废液;反萃液为 $0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$

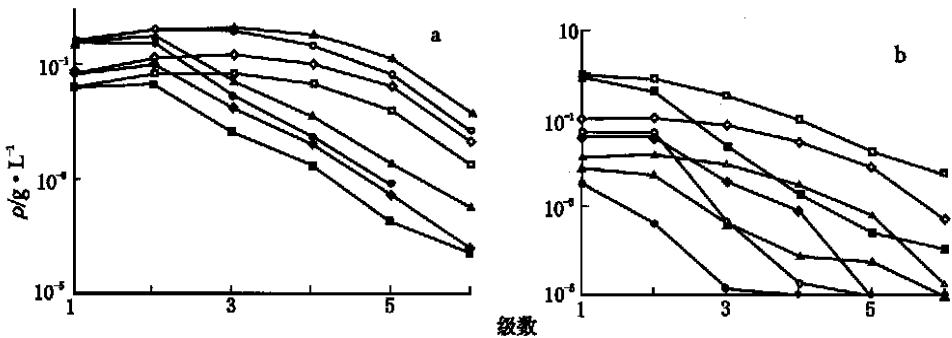


图 3 稀土元素在反萃段 B 各级中的浓度分布

Fig. 3 Concentration profiles of rare earth elements in stages of the contactor-B

- a: ——有机相 La, ——水相 La, ——有机相 Ce, ——水相 Ce,
 ——有机相 Pr, ——水相 Pr, ——有机相 Nd, ——水相 Nd
 b: ——有机相 Sm, ——水相 Sm; ——有机相 Eu, ——水相 Eu,
 ——有机相 Gd, ——水相 Gd, ——有机相 Y, ——水相 Y
 浓缩 4 倍的模拟高放废液

3 小结

用 22 %DHDECMP-42 %TBP/OK 在微型离心萃取器串联实验台架上经 6 级萃取、2 级洗涤和 6 级反萃,从模拟高放废液中萃取稀土元素(除 Y 外)的回收率大于 99 %,全部稀土元素的 6 级反萃率均大于 96 %。这表明:采用该混合萃取体系有可能实现直接从高放废液中萃取稀土元素。

参考文献:

- [1] Schulz WW, Horwitz EP. The TRU EX Process and the Management of Liquid TRU Waste [J]. Sep Sci Technol, 1988, 23:1 191~1 210.
- [2] Mathur JN, Murali MS, Natarajan PR, et al. Partitioning of Actinides From High-level Waste Streams of Purex Process Using Mixtrues of CMPO and TBP in Dodecane[J]. Waste Management, 1993, 13:317~325.
- [3] Zhao Hugen, Ye Yuxing, Yang Xuexian, et al. Extraction of Np(), Pu() and Am() by Bidentate

- Organophosphorus Extractant[J]. *Inorganica Chimica Acta*, 1984, 94:189~191.
- [4] Zhao Hugen, Fu Lichun, Wei Xiufang, et al. Separation of Actinides and Lanthanides From Nuclear Power Reactor Fuel Reprocessing Waste Solution by DHDECMP[A]. ISEC 90, Solvent Extraction 1990, Part A [C]. Tokyo: Elsevier, Science Publishers, 1992. 591~596.
- [5] 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.
- [6] Marsh SF, Yarbrow SL. Comparative Evaluation of DHDECMP and CMPO as Extractants for Recovering Actinides From Nitric Acid Waste Streams: LA-11191[R]. USA: LA, 1988.
- [7] 黄子林,赵沪根,胡景焯. DHDECMP-TBP/煤油协同萃取 Am()和 Gd()机理的研究[J]. 核化学与放射化学, 1999, 21(1):9~14.
- [8] 黄子林,赵沪根,胡景焯. DHDECMP-TBP/煤油从模拟 HLLW 中萃取回收 Am-Gd 的研究[J]. 原子能科学技术, 1999, 33(3):228~233.
- [9] 叶玉星,吴冠民,赵沪根. DHDECMP-TBP/煤油萃取 Np, Pu 和 Am[J]. 原子能科学技术, 2000, 34(增刊):128~132.

Technology Study on the Extraction of Rare Earth Elements From Simulated High-level Liquid Waste By Mixture of DHDECMP and TBP in Kerosene

YE Yu-xing, WU Guan-min, ZHU Wen-bin

(China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275-26, Beijing 102413, China)

Abstract: Based on the single stage extraction experiments of rare earth elements with 22% DHDECMP-42% TBP/O.K, the extraction behavior of the rare earth elements in simulated high-level liquid waste are determined on miniature countercurrent centrifugal contactor cascade (6 stages for extraction, 2 stages for scrubbing, 6 stages for stripping, $AF/AX/AS = 1/1.5/0.5$, $BF/BX = 1/1$). The distribution ratios and concentration profiles of the rare earth elements are obtained. The results show that the extraction efficiency of the rare earth elements is more 99%, and the stripping efficiency is more 96%.

Key words: DHDECMP-TBP/O.K; rare earth elements; simulated high-level liquid waste; centrifugal contactor