

杯冠化合物在处理高放废液中的应用() ——异丙氧基杯[4]冠-6/正辛醇的萃取性能

朱晓文, 王建晨, 宋崇立

(清华大学核能技术设计研究院, 北京 100084)

摘要:研究了异丙氧基杯[4]冠-6(简称 iPr-C[4]C6)/正辛醇的萃取性能,主要考察了酸度、模拟高放废液对萃取铯离子以及主要锕系元素和钨的影响,初步研究了辐照剂量对 iPr-C[4]C6/正辛醇萃取铯离子的影响。研究表明:水相中无模拟料液时,酸度对 iPr-C[4]C6 萃取铯离子的影响较大;除钾离子外,其它共存离子对萃取铯离子的影响较小;有模拟料液存在情况下,酸度的影响较小,而稀释倍数影响较大;辐照剂量小于 10^5 Gy 时,体系对铯离子萃取无明显影响。在硝酸溶液中,萃取体系对锕系元素的萃取率很低;有模拟料液时,除钨和钨外,其它元素的分配比明显升高。

关键词:杯冠化合物;萃取;铯离子;锕系元素;钨

中图分类号: TL241.14

文献标识码: A

文章编号: 1000-6931(2004)04-0301-05

Novel Extractant Calixcrown Used in High-level Liquid Waste () ——Extraction Capability of Bis(2-propyloxy) calix[4]crown-6/ n-octanol

ZHU Xiao-wen, WANG Jian-chen, SONG Chong-li

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

Abstract: The extraction capability of bis(2-propyloxy)-calix[4]crown-6/n-octanol was studied. The $D(\text{Cs})$ is strongly affected by acidity and dilution factor of simulated high-level liquid waste (SHLLW). There are little influences of other common ions except potassium. There is little change for $D(\text{Cs})$ in the range of the radiation dose $10^4 \sim 10^5$ Gy. The distribution ratios of actinides are very low when aqueous phase is nitric acid. They distinctly increase when the aqueous phase is SHLLW except americium and technetium.

Key words: calixcrown; extraction; cesium; actinides; technetium

杯冠化合物以其对碱金属和碱土金属的超强选择性和配合能力而受到广泛关注。它具有很高的辐照稳定性, IR、MS 以及 ^1H NMR 的分析表明, 当辐照剂量小于 10^6 Gy 时, 杯芳烃骨架在辐照前后不发生改变^[1], 有可能成为溶剂

萃取法处理高放废液的一种理想萃取剂。文献[2~4]综述了杯冠化合物对铯离子的萃取行为, 法国^[5]和美国^[6,7]均提出了用杯冠化合物去除铯的工艺流程。法国提出的工艺流程采用只含 C、H 的稀释剂 TPH, 我国市场上无此产

收稿日期: 2003-01-10; 修回日期: 2003-11-28

作者简介: 朱晓文(1974—), 女, 山东阳信人, 博士, 应用化学专业

品,此外,所用萃取剂结构复杂,合成困难;美国的萃取体系复杂,所用修饰剂含氟,毒性高,所用料液为碱性,含盐量低,不适合我国的酸性废液。这两种流程均不理想。文献[8]详细讨论了稀释剂对异丙氧基杯[4]冠-6(iPr-C[4]C6)萃取性能的影响,认为正辛醇是较为理想的稀释剂。本工作将研究 iPr-C[4]C6/正辛醇体系的萃取性能,主要包括酸度、模拟料液和辐照剂量对萃取铯离子和其它离子的影响。

1 实验

1.1 主要试剂、仪器及模拟料液组成

主要试剂:iPr-C[4]C6/正辛醇溶液;模拟高放废液;CsNO₃、NaNO₃、KNO₃、Sr(NO₃)₂、Ba(NO₃)₂、Al(NO₃)₃、Fe(NO₃)₃ 固体;放射性核素¹³⁷Cs、²⁴¹Am、²³⁷Np、²³⁹Pu、²³⁵U、⁹⁹Tc;iPr-C[4]C6自行合成,其它试剂均为市售、分析纯。

主要仪器:N700A NaI(Tl)井型计数器, TriCarb2200CA 液体闪烁分析仪。

模拟料液组成列于表 1。

表 1 模拟料液的组成

Table 1 Main components of simulated HLLW

元素	/(g L ⁻¹)	元素	/(g L ⁻¹)
Na	51.2	Fe	17.4
K	0.46	Ni	8.2
Cs	2.0	Mo	0.82
Ba	0.5	Cr	2.0
Sr	0.6	Zr	0.1
Al	15.7	Nd	4.3

1.2 试验方法

1) 体系对铯离子的萃取

取适量 HNO₃ 溶液和等体积 iPr-C[4]C6/正辛醇溶液,搅拌 10 min,弃去萃余水相,再次加入新鲜水相,如此进行 3~4 次预平衡;取 0.5 mL 预平衡过的 iPr-C[4]C6/正辛醇溶液,相继加入适量示踪量¹³⁷Cs、0.5 mL 含铯离子的水相,(25±0.1)下搅拌萃取 5 min;离心分离,分别移取适量水相和有机相,采用 EKCON700A NaI(Tl)井型计数器测定铯离子含量,计算分配比。

2) 体系对主要铜系元素和钨的萃取

移取 0.5 mL 预平衡过的 0.025 mol/L iPr-C[4]C6/正辛醇溶液,加入 0.5 mL 相应酸度水相和适量放射性核素,(25±0.1)下萃取 10 min;离心分离,分别取适量水相和有机相,用 TriCarb2200CA 液体闪烁分析仪测定两相的放射性活度,计算分配比。

有关 Np()的调节过程为:在除去²³⁷Np的 Np 溶液中加入适量新鲜 2 mol/L Fe(NH₂SO₃)₂ 溶液,摇匀,放置 3~5 min。Pu()的调节方法为:在除去²⁴¹Am 的 Pu 溶液中用适量新鲜 0.2 mol/L Fe(NH₂SO₃)₂ 溶液将 Pu 调至 Pu(),然后加入 3~4 倍于 Pu 的物质的量的 2 mol/L NaNO₂。

2 结果与讨论

2.1 iPr-C[4]C6/正辛醇对酸的萃取

由于正辛醇对 HNO₃ 有一定的萃取,首先研究了稀释剂正辛醇以及不同浓度萃取剂对 HNO₃ 的萃取。实验结果列于表 2。

表 2 iPr-C[4]C6/正辛醇对 HNO₃ 的萃取

Table 2 Extraction of nitric acid by iPr-C[4]C6/n-octanol

溶剂	不同初始 HNO ₃ 浓度(mol L ⁻¹)下的 D(H ⁺)					
	0.10	0.51	1.0	2.1	3.0	4.1
正辛醇	0.007	0.013	0.060	0.15	0.21	0.23
0.01 mol/L 萃取剂	0.005	0.008	0.071	0.15	0.18	0.25
0.05 mol/L 萃取剂	0.004	0.035	0.065	0.17	0.18	0.24
0.1 mol/L 萃取剂	0.002	0.005	0.077	0.17	0.18	0.25

由表 2 可看出:体系对 HNO_3 的萃取主要是由于稀释剂正辛醇萃取 HNO_3 ,加入萃取剂 iPr-C[4]C6 对 HNO_3 的萃取基本上无影响。当 HNO_3 浓度为 0.10 mol/L 时,体系对 HNO_3 的萃取极小;随着酸度升高,对 HNO_3 的萃取增加, HNO_3 浓度为 1.0 mol/L 时,体系对酸的萃取分配比为 0.07 ; HNO_3 浓度为 4.1 mol/L 时,对酸的萃取分配比达到 0.25 。可见,体系对 HNO_3 的萃取不能忽略。后续实验中,为保证萃取前后水相酸度不变,萃取前将有机相用相应浓度的 HNO_3 预平衡 $3 \sim 4$ 次。

2.2 iPr-C[4]C6/正辛醇对铯离子的萃取

1) 酸度的影响

有机相为 0.025 mol/L iPr-C[4]C6 /正辛醇溶液,用不同酸度 HNO_3 溶液预平衡;水相为不同酸度的 CsNO_3 溶液和模拟料液。按实验方法,测定酸度对萃取铯离子的影响。结果示于图 1。

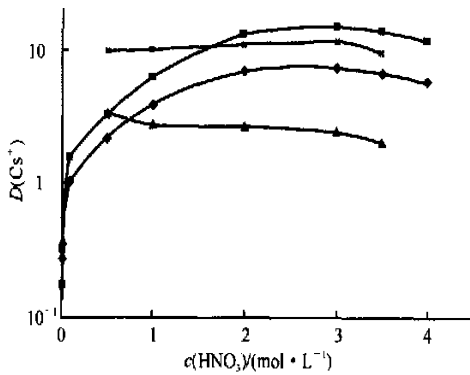


图 1 酸度对萃取铯离子的影响

Fig. 1 Effect of acidity on the extraction of cesium

— $0.015 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cs}^+$; — $0.005 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cs}^+$;
— 原始料液; × 稀释两倍料液

由图 1 可看出,在 HNO_3 溶液中,铯离子的分配比 $D(\text{Cs}^+)$ 受酸度影响较大。 HNO_3 浓度为 $0.001 \sim 0.01 \text{ mol/L}$ 时, $D(\text{Cs}^+)$ 约为 0.3 ; 酸度增至 0.1 mol/L 时, $D(\text{Cs}^+)$ 大于 1 ; HNO_3 浓度增至 3.0 mol/L 时, $D(\text{Cs}^+)$ 持续增加; HNO_3 浓度上升到 3.5 mol/L 时, $D(\text{Cs}^+)$ 开始降低。较高浓度的铯离子的 $D(\text{Cs}^+)$ 变化比低浓度的铯离子的小。酸度升高, NO_3^- 浓度随之升高,促进萃取平衡的正向移动, $D(\text{Cs}^+)$ 升高;酸度升高到一定程度后,可能是由于正辛醇

对 HNO_3 的较多萃取致使萃取体系有所变化,导致 $D(\text{Cs}^+)$ 下降。

模拟料液的盐分很高,盐析作用和其它离子的竞争作用皆很强,酸度的影响已不大。原始料液中其它离子的竞争作用占主导地位,分配比约为 3 ;对于稀释两倍的模拟料液,盐析作用占主导作用,分配比约为 10 。

2) 共存离子的影响

主要研究了高放废液中含有较高的钠、铝和铁离子及常见钾、铍和钡离子对萃取铯离子的影响。有机相为 0.01 mol/L iPr-C[4]C6 /正辛醇溶液,用不同浓度含有其它离子的溶液预平衡 3 次;水相为不同浓度的离子溶液。按实验方法,测定不同浓度其它离子对萃取铯离子的影响。结果示于图 2。

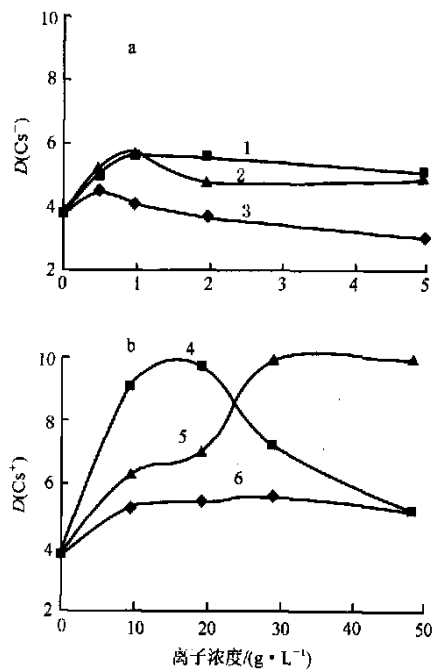


图 2 共存离子对萃取铯离子的影响

Fig. 2 Effect of divers ions on the extraction of cesium

1 — Sr; 2 — Ba; 3 — K; 4 — Al; 5 — Fe; 6 — Na

由图 2a 可看出:少量钾离子的存在对铯离子萃取有较大影响,钾离子浓度 $< 1 \text{ g/L}$ 时,盐析作用使 $D(\text{Cs}^+)$ 升高;钾离子浓度 $> 1 \text{ g/L}$ 时,其竞争作用使得 $D(\text{Cs}^+)$ 降低;少量铍离子和钡离子对萃取铯离子的影响较小。

由图 2b 可看出:由于盐析作用,钠、铝和铁离子的存在均提高了 $D(\text{Cs}^+)$ 。当钠离子浓度 $< 50 \text{ g/L}$ 时,对 $D(\text{Cs}^+)$ 的影响几乎不变。铝

和铁离子的电荷多,离子半径小,对 $D(\text{Cs}^+)$ 的影响较大。铝离子浓度 $< 20 \text{ g/L}$ 时,盐析作用占主导地位, $D(\text{Cs}^+)$ 增加到 10 左右;铝离子浓度 $> 20 \text{ g/L}$ 时, $D(\text{Cs}^+)$ 逐渐降低,当浓度为 50 g/L 时, $D(\text{Cs}^+)$ 降低到 5 左右。铁离子浓度 $< 50 \text{ g/L}$ 时,盐析作用均占主导地位, $D(\text{Cs}^+)$ 逐渐升高至 10 左右。

表 3 辐照剂量对体系萃取铯离子的影响

Table 3 Effect of radiation dose on the extraction of cesium

$c(\text{HNO}_3)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	不同辐照剂量($\times 10^4 \text{ Gy}$)下的 $D(\text{Cs}^+)$					
	0	1	5	10	50	100
0.01	1.71	2.31	2.04	1.31	0.31	0.28
3	25.43	27.86	27.36	24.44	17.19	13.66

由表 3 可见:辐照剂量为 $10^4 \sim 5 \times 10^4 \text{ Gy}$ 时,辐照产生少量利于铯萃取的产物,使 $D(\text{Cs}^+)$ 略有增加,当辐照剂量超过 $1 \times 10^5 \text{ Gy}$ 时, $D(\text{Cs}^+)$ 迅速下降。已与 0.01 mol/L HNO_3 预平衡的萃取剂与未经辐照的萃取剂相比,辐照剂量为 $1 \times 10^5 \text{ Gy}$ 时, $D(\text{Cs}^+)$ 下降约 25%;与 3 mol/L HNO_3 预平衡的萃取剂,在相同的辐照剂量下, $D(\text{Cs}^+)$ 仅下降 4%。据估算,处理生产堆高放废液萃取剂所遭受的剂量为 $10^3 \sim 10^4 \text{ Gy}$ 。这表明,所研究的萃取体系用于处理高放废液铯离子是可行的。

2.3 iPr-C[4]C6/正辛醇对主要锕系元素和锝的萃取

全分离流程处理中国生产堆高放废液的方法^[9]是:首先用 TRPO 流程去除超铀元素,然后用冠醚流程去除锶,最后用亚铁氰化钛钾无机离子交换剂去除铯。这样的组合是先将超铀元素去除,使后续流程为非 操作。为使工业化操作更为方便,考虑将以上 3 个流程重新排序,即把去除铯离子的流程提到 TRPO 流程前面,这样,可使后续流程的放射性水平降低 2 个数量级,因此,需研究除 Cs 萃取剂对锕系元素、U、Tc 的萃取性能。

1) HNO_3 溶液中体系对主要锕系元素和锝的萃取(图 3)

由图 3 可看出:iPr-C[4]C6/正辛醇体系对 U()、Pu()、Np()和 Am()的萃取较少,酸度为 0.01 mol/L HNO_3 时,它们的分配比仅为千分之几,酸度升高到 3.5 mol/L

3) 辐照剂量的影响

实验研究了 辐照剂量为 $10^4 \sim 10^6 \text{ Gy}$ 时辐照剂量对体系萃取性能的影响。萃取体系为已用 3 mol/L HNO_3 和 0.01 mol/L HNO_3 预平衡过的 $0.025 \text{ mol/L iPr-C[4]C6/}$ 正辛醇溶液。水相为加入示踪量¹³⁷Cs 的相应 HNO_3 溶液。结果列于表 3。

HNO_3 ,分配比也只为百分之几;体系对 Tc()的萃取能力比锕系元素强, HNO_3 浓度为 0.1 mol/L ,锝的分配比为 0.1, HNO_3 浓度上升到 2 mol/L 时,锝的分配比可达到 1 左右。

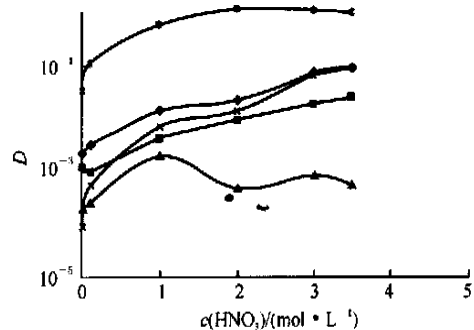


图 3 HNO_3 溶液中体系对锕系和锝的萃取

Fig. 3 Extraction of actinides and technetium

in nitric acid by iPr-C[4]C6/ nroctanol

* —Tc(); —U(); ×—Np();
—Pu(); —Am()

2) 模拟料液对体系萃取主要锕系元素和锝的影响(图 4)

由图 4 可见:在稀释两倍的模拟料液中,体系对 Am()萃取能力依然很低,分配比仅有千分之几;对 Tc()的萃取能力基本无变化,分配比约为 1;对 U()、Pu()和 Np()而言,由于盐析作用,分配比则上升到 0.2 左右。

原始模拟料液中盐浓度高,盐析作用更明显。 HNO_3 浓度为 2 mol/L 时,U()、Pu()和 Np()的分配比分别为 1.2、2.3 和 0.9;随

酸度继续增加到 HNO₃ 浓度为 3 mol/L, 它们的分配比分别为 1.1、2.7 和 1.5。对于 Am(), 盐析作用不明显, 分配比仍为千分之几。盐分对铊的影响与铯离子的相似, 在原始模拟料液中, 分配比降低, 最高为 0.6。

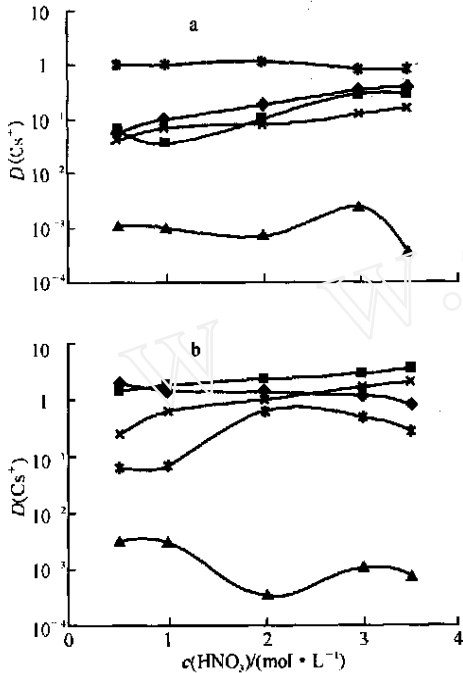


图4 稀释两倍的模拟料液(a)和原始模拟料液(b)对萃取铯和铊的影响

Fig. 4 Effect of different diluted simulated HLLW

on the extraction of actinides and technetium
 —U(); —Pu(); —Am();
 * —Tc(); × —Np()

3 小结

水相中无模拟料液时, 酸度对 iPr-C[4]C6 萃取铯离子的影响较大, 随酸度升高 $D(Cs^+)$ 升高, 当酸度高于 3 mol/L 时, $D(Cs^+)$ 降低。有模拟料液时, 酸度的影响较小, 盐析作用影响较为明显。因原始料液中铯离子含量较高, $D(Cs^+)$ 仅为 3 左右; 稀释两倍的料液中的 $D(Cs^+)$ 则升高到 10 左右。钠离子对萃取铯离子影响不大, 钾离子的竞争作用明显; 铋离子和钡离子对萃取影响较小; 三价铝离子和铁离子的存在对萃取铯离子有较大影响。iPr-C[4]C6 的辐照稳定性较好, 辐照剂量小于 10^5 Gy 对铯离子萃取无明显影响。

在 HNO₃ 溶液中, iPr-C[4]C6/ 正辛醇体系

对铜系元素萃取能力很低。对于原始模拟料液, 体系对 U(), Pu() 及 Np() 有一定萃取, 分配比可达到 2 左右。可通过选择较低酸度(1 mol/L HNO₃) 在保证 Cs⁺ 萃取的同时使铜系元素、U、Tc 有较小的分配比。还可增加洗涤段, 通过洗涤段后, 由于已无盐析效应, U(), Pu() 及 Np() 的分配比可降低到百分之几而被洗除。这样, 可保证反萃段铯产品不被其它放射性核素污染。

参考文献:

- [1] Feng W, Yuan LH, Zheng SY, et al. The Effect of p-tert-butylcalix[n] arene on γ -radiation Degradation of Polypropylene [J]. Radiat Phys Chem, 2000, 57:425 ~ 429.
- [2] 朱晓文, 高建勋, 王建晨, 等. 从高放废液中萃取铯的杯冠化合物的研究进展[J]. 原子能科学技术, 2002, 36(3): 238 ~ 245.
- [3] 高建勋, 朱晓文, 王建晨, 等. 杯芳冠醚对铯离子的配位及其在处理含铯废水中的应用[J]. 有机化学, 2002, 22(2): 115 ~ 122.
- [4] Thuery P, Nierlich M, Lamare E, et al. Bis(crown ether) and Azobenzocrown Derivatives of Calix[4]arene: A Review of Structural Information From Crystallographic and Modelling Studies[J]. Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, 2000, 36(4): 375 ~ 408.
- [5] Simon N, Eymard S, Tokurnois B, et al. Caesium Extraction From Acidic High Level Liquid Waste With Functionalized Calixarenes[A]. ATALANTE 2000: Paper 02-06 [C]. Avignon, France: ATALANTE, 2000. 24 ~ 26.
- [6] Bruce AM, Peter VB, Latitia HD, et al. Solvent Extraction of Tc and Cs From Alkaline Nitrate Wastes[A]. ISEC '99 [C]. Barcelona, Spain: ISEC, 1999. 1 365 ~ 1 370.
- [7] Bonnesen PV, Delmau LH, Moyer BA, et al. A Robust Alkaline-side CSEX Solvent Suitable for Removing Cesium From Savannah River High Level Waste[J]. Solv Extr Ion Exch, 2000, 18(6): 1 079 ~ 1 107.
- [8] 朱晓文, 王建晨, 宋崇立, 等. 杯冠化合物在处理高放废液中的应用()——不同稀释剂对异丙氧基杯[4]冠-6 萃取性能的影响[J]. 原子能科学技术, 2004, 38(1): 21 ~ 24.
- [9] 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.