

裂变放射性核素⁹⁰Sr、¹³⁷Cs 分离的研究进展

张华明^{1,2}, 李兴亮^{1,2}, 杨玉山², 钟文彬^{1,2}

1. 中国工程物理研究院 核物理与化学研究所, 四川 绵阳 621900;
2. 西南科技大学 核废物与环境安全国防重点学科实验室, 四川 绵阳 621010)

摘要: 对近年来裂片核素⁹⁰Sr、¹³⁷Cs 的分离技术如沉淀法、萃取法、无机离子交换法等研究的进展进行评述, 同时展望了可能潜在的高放废物(液)处理技术路线。对汽液矿化处理⁹⁰Sr、¹³⁷Cs 废液做了简单介绍。新型高效萃取剂冠醚(DtBuCH18C6)和杯冠芳烃(BOBCalixC6)对⁹⁰Sr 和¹³⁷Cs 离子有比较好的选择性; 绿色萃取技术如离子液体萃取技术、超临界流体萃取技术也在⁹⁰Sr、¹³⁷Cs 萃取分离中得到应用。晶态钛硅酸盐(CST)和金属硫化物(KMS-1)在碱性条件下对¹³⁷Cs 和⁹⁰Sr 有比较高的选择性。汽液矿化处理能将含有⁹⁰Sr、¹³⁷Cs 的低放废液转化成稳定的硅铝酸盐矿物。虽然理论上能有效地将⁹⁰Sr 和¹³⁷Cs 从高放废液中分离出来, 但是高放乏燃料的最终处置技术还有待进一步探索。

关键词: 裂片核素; ⁹⁰Sr; ¹³⁷Cs; 分离技术

中图分类号: TL25 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-7512(2009)04-0237-10

Advance of Separation Technologies for Fission Nuclides ⁹⁰Sr and ¹³⁷Cs

ZHANG Hua-ming^{1,2}, LI Xing-liang^{1,2}, YANG Yu-shan², ZHONG Wen-bin^{1,2}

1. *Institute of Nuclear Physics & Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China;*
2. *Defense Key Laboratory of Nuclear Wastes and Environmental Safety, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)*

Abstract: The progress of separation technologies for fission nuclides ⁹⁰Sr and ¹³⁷Cs, including precipitation, liquid-liquid extraction and ion exchange method, were reviewed. The prospects of disposal technology for high-level waste were also discussed. Crown ether (Dt-BuCH18C6) and calixarene-crown ether (BOBCalixC6) possess highly selectivity for ⁹⁰Sr and ¹³⁷Cs respectively in the processing of liquid-liquid extraction; ionic liquids extraction and supercritical CO₂ fluid extraction technology could be applied to separating ⁹⁰Sr and ¹³⁷Cs from high-level waste. Crystalline silicotitanate (CST) and metal sulfide (KMS-1) have higher selectivity for ⁹⁰Sr and ¹³⁷Cs separately in alkaline condition. The mineralized steam reforming process could be used to immobilize ⁹⁰Sr and ¹³⁷Cs into a stable aluminasil-

cate mineral solid in the low-active waste solution phases. Although ^{90}Sr and ^{137}Cs could be separated from high-level waste efficiently in theory, there is still a long way to be achieved for final disposal of spent fuel waste.

Key words: fission nuclides; ^{90}Sr ; ^{137}Cs ; separation technology

经过几十年的发展,核工业积累了相当数量的高放废物(固、液),同时随着能源短缺以及面临的环境(CO_2 、 SO_2 、 NO_x 、粉尘)压力;各国竞相发展核能,乏燃料和高放废物巨量增加,这些均严重制约了核电的发展^[1];放射性同位素生产(如利用铀裂变生产 ^{99}Mo 、 ^{131}I 等)同样会产生高放废液^[2-3]。高放废液的处理与处置一直是世界难题。目前,高放废物(包括乏燃料)的最终处置技术尚处于前期研究阶段,除玻璃固化、深地层掩埋外,尚无任何工程上可行的处置技术。在地表贮存大量的高放废液对环境构成潜在威胁,必须加大处置技术和工艺的研究。高放废液中的 ^{90}Sr ($t_{1/2}=28.79\text{ a}$, $100\%\beta$ 衰变, $E_\beta=546\text{ keV}$)和 ^{137}Cs ($t_{1/2}=30.02\text{ a}$, $100\%\beta$ 衰变,伴生 γ 射线,能量 $E_\gamma=661\text{ keV}$)是长半衰期的高释热裂变产物,去除 ^{90}Sr 和 ^{137}Cs 是高放废液处置技术研究的关键问题之一。近年来许多新的分离方法不断涌现,本文对有关 ^{90}Sr 和 ^{137}Cs 分离技术进行综述,并结合作者的相关研究结果,希望探索将高放废液减容降级变为中低放废液的技术和工艺,为除去高释热裂片核素以及促进 ^{90}Sr 和 ^{137}Cs 在国防工业、环境科学、生物医学等领域的应用提供帮助。

1 从高放废液中分离 ^{90}Sr 和 ^{137}Cs 技术的发展历程

从水溶液介质中去除(回收) Sr^{2+} 和 Cs^+ 的方法主要有沉淀法、无机离子交换法以及溶剂萃取法等^[4-5]。

沉淀法分离 ^{90}Sr 和 ^{137}Cs 的主要手段有磷钨酸盐吸附沉淀、金属氰化物吸附沉淀和磷钼酸盐吸附沉淀等。由于沉淀法存在步骤复杂、间歇式操作、劳动强度大和安全性差等缺点,目前已很少采用。

无机离子交换剂吸附分离 ^{90}Sr 和 ^{137}Cs 的技术得到广泛高度重视,先后开发了沸石、磷酸盐、亚铁氰化物、晶态钛硅酸化合物(Crystalline Silicotitanates, CST)等无机离子交换剂。现有的离子交换剂存在吸附缓慢、交换容量小、半连续化、洗提难且不利于产品回收、不适于强放射场

操作等缺点,影响了这些方法的实际应用。相对而言,CST比较有应用前景。

液-液溶剂萃取法是工业上从高放废液中去除(回收) ^{90}Sr 和 ^{137}Cs 的一种非常有前景的方法,目前采用的主要萃取剂有硼钴衍生物(如Chlorinated Cobalt Dicarbolide, CCD)、冠醚以及杯芳冠醚等三类萃取剂^[6]。

近年来绿色萃取技术也开始应用于萃取分离 ^{90}Sr 、 ^{137}Cs ,如离子液体萃取、超临界 CO_2 萃取等。离子液体萃取及超临界萃取在本质上跟传统的液-液萃取一样,采用的主要萃取剂都是冠醚或杯芳冠醚等,只是采用离子液体或超临界流体作为稀释剂,但为了讨论方便,本文将离子液体萃取及超临界萃取单独列出讨论。

2 萃取法分离 ^{90}Sr 、 ^{137}Cs

2.1 冠醚与杯芳冠醚萃取剂

自从1967年Pedersen^[7]发现冠醚伊始,因其大环结构对金属离子具有特异选择性,就首先被应用于萃取分离碱金属和碱土金属。简单的冠醚如15冠5、18冠6是亲水性的,不太适用于萃取分离。为了提高冠醚的疏水性能,常常需要在冠醚环上嫁接烷基基团,例如二环己基-18冠6(DC18C6)的疏水性能就远大于18冠6。McDowell等^[8]的研究结果表明,具有刚性基团的苯基冠醚适合萃取一价金属离子,而环己基冠醚适合萃取二价金属离子。

美国阿贡国家实验室(简称ANL)的研究人员早在20世纪90年代就建立了采用二环己基-18冠6萃取 Sr^{2+} 的流程^[9]。在该流程中,硝酸浓度对 Sr^{2+} 萃取影响很大,硝酸的最佳浓度必须控制在3~6 mol/L内。再采用浓度低于0.1 mol/L的硝酸将 Sr^{2+} 反萃出来。为了提高萃取效果,ANL采用亲脂性更高,萃取效果更好的二-叔丁基环己基-18-冠醚-6(DtBuCH18C6)作为萃取剂,该流程被称为锶萃取流程(Strontium Extratction, SREX)流程^[10]。SREX流程已经通过了模拟美国爱达荷州工程与环境国家实验室(Idaho National Engineering and Environmental Laboratory, INEEL)的高放废液试

验,在该废液中含有大量的 Na^+ 和 K^+ , 这两种离子参与萃取过程,与 Sr^{2+} 竞争^[11]。此后考虑到要与超铀元素萃取相衔接,在 SREX 流程中增加了 TBP(Tributyl Phosphate)萃取剂。改进后的 SREX 萃取流程已经在 INEEL 对模拟废液和焚烧物溶解后的废液进行了实验室批量试验^[12-13]。

为了能同时萃取 Cs^+ 和 Sr^{2+} , ANL 研发了铯-锶萃取流程 (Eesium Extratction-strontium Extratction, CEEEX-SREX)^[4]。该流程采用二叔丁基环己基-18 冠 6 和二苯基-18 冠 6 混合物作为萃取剂,同时萃取 Cs^+ 和 Sr^{2+} 。CEEEX-SREX 流程在 ANL 进行了台架试验。该试验结果表明,CEEEX-SREX 流程对 Cs^+ 和 Sr^{2+} 都能同时获得高的去污系数,但是在硝酸溶液中, Cs^+ 的萃取性能不太稳定,虽然尝试提高 Cs^+ 的萃取能力,但进展不大。

虽然采用冠醚萃取 Cs^+ 的报道很多,但是在工程上,到目前为止尚无可推荐的流程。

为了克服冠醚对 Cs^+ 萃取中的难题,在 20 世纪 80 年代中期, Izatt 等^[14-15] 开发了采用杯芳烃分离 Cs^+ 的方法。到目前为止,已经合成了众多杯芳烃,其中杯-双叔辛基苯并冠 6 {Calix [4] arene-bis-(tertoctylbenzo-crown-6, BOBCalixC6} (结构示于图 1) 有望应用于从高放废液中萃取分离¹³⁷Cs^[10]。研究^[16] 表明,在杯芳烃的支链上,相对于冠 5 支链或冠 7 支链,冠 6 支链杯冠醚对 Cs^+ 的选择性和萃取效果最好;此外,带正

电荷的质子化的杯冠更有利于 Cs^+ 的萃取与反萃取。ORNL(Oak Ridge National Laboratory) 采用杯冠芳烃 (BOBCalixC6) 为萃取剂,氟化醇 (Cs-7SB) 为改性剂 (结构示于图 1),建立了从碱性溶液中分离 Cs^+ 的苛性端溶剂萃取分离流程 (Caustic-side Solvent Extraction, CSSX),并通过小规模实验验证^[17]。在萃取¹³⁷Cs 的过程中, Cs-7SB 的作用非常关键,如果没有 Cs-7SB , BOBCalixC6 很难溶解在脂性溶液中,从而无法萃取¹³⁷Cs,且 BOBCalixC6 并不适合从硝酸介质中萃取¹³⁷Cs^[18]。INNEL 的研究者希望把冠醚与杯芳烃的混合物作为萃取剂,同时萃取分离¹³⁷Cs 和⁹⁰Sr; 研究表明^[4],在 1 mol/L 的硝酸溶液中, Cs^+ 和 Sr^{2+} 都能被萃取,采用 0.01 mol/L 的硝酸很容易把 Cs^+ 和 Sr^{2+} 反萃出来。根据来自 ORNL 的报道^[18-23],针对 Savannah River Site 的高放废液, CSSX 分离流程能去除其中 99.99% 的¹³⁷Cs,而且得到的¹³⁷Cs 纯度很高,有利于制作放射源,该流程有希望在针对 Savannah River Site 的高放废液在 2010 年进入工业上的实际应用。但是 BOBCalixC6 的溶解性比较低,为了推广使用,需要进一步得到溶解相更高的萃取剂,或者合成比较合适的稀释剂或改性剂。BOBCalixC6 与 Cs 有很强的结合力,还需要找到方便的方法将 Cs^+ 反萃取(或剥离)出来。 Cs^+ 与杯冠的结合机理以及热力学、动力学与萃取剂分子结构间的关系需要深入研究。此外,其合成法也需要改善,以降低成本。

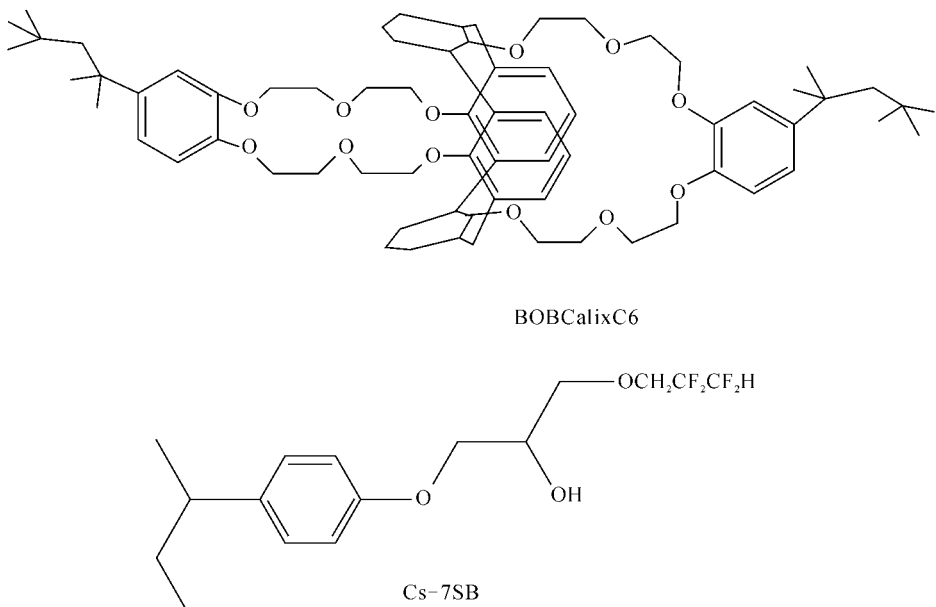


图 1 BOBCalixC6 和 Cs-7B 改性剂的结构

总体上来讲,冠醚由于分子中含有笼状结构,对 Sr^{2+} 具有很高的选择性,是特异性很强的选择性萃取剂。杯冠芳烃在酸性溶液中很稳定,但是,它的合成成本相对高,其最大优点是,相对于 Cs^+ 的其它萃取剂而言,选择性很高,但是同时也不容易将 Cs^+ 反萃出来。

2.2 离子液体萃取分离 ^{90}Sr 、 ^{137}Cs

离子液体是指室温或近于室温时呈液态的有机盐^[24],这种液体具有非常独特的性质:几乎没有蒸汽压,使用中不会蒸发而散失到环境中;可以取代挥发性有机溶剂(如作为化学反应或分离过程的溶剂);可以循环使用,符合绿色化学的原则,因而被称为“绿色溶剂”,近些年来备受关注^[25]。由于离子液体结构具有可设计性,可以针对某些目标金属离子改变离子液体分子的结构,获得具有高选择性溶解能力的离子液体,使得离子液体在萃取纯化分离等领域成为研究的新亮点。

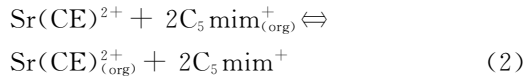
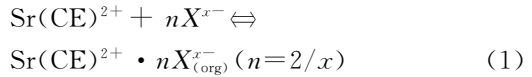
为解决 ^{90}Sr 和 ^{137}Cs 在有机萃取相中分配系数小的问题,Dai等^[26]以烷基咪唑离子液体为萃取相,冠醚(DCH18C6)为萃取剂萃取 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$,在此体系下 Sr^{2+} 的分配系数非常高,尤其是在离子液体二-三氟甲基磺酰胺烷基咪唑离子液体($\text{EtMeImTf}_2\text{N}$)萃取介质中, Sr^{2+} 分配系数高达 1.1×10^4 ,并且在萃取过程中不会伴随水相中阴离子(如 NO_3^-)的萃取。更值得关注的是这么高的分配系数是在 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 的浓度非常低(1.5×10^{-3} mmol/L)条件下取得的;而采用常规的萃取方法,由于 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 浓度太低,测量困难。此后,Rogers等^[27]以离子液体 $[\text{C}_n\text{min}][\text{PF}_6^-]$ ($n=4,6,8$)为稀释剂,采用18C6、DCH18C6和Dtb18C6三种冠醚为萃取剂,对含有 Na^+ 、 Cs^+ 和 Sr^{2+} 的水溶液体系进行研究,其结果表明,不仅冠醚的结构和浓度会影响金属离子在萃取过程中的分配,水相中的盐份组成同样影响这一过程。在上述三种冠醚中,疏水性能较好的Dtb18C6具有最高的萃取能力。水溶液随着酸浓度(低浓度的 HNO_3 、 HCl)增加会降低金属离子的萃取能力,当 HNO_3 浓度过高时,会导致 PF_6^- 分解。当体系中含有柠檬酸钠、 NaNO_3 等亲水性盐时,会降低体系的萃取能力;但是当含有如 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 等容易水解的盐时,则可以提高体系的萃取效果。Bartsch等^[28]研究了DC18C6为萃取剂,氯仿、硝基苯、正辛

醇、 $[\text{C}_n\text{Mim}][\text{PF}_6^-]$ 离子液体为萃取稀释剂的溶液体系,结果表明,在常见有机溶剂中(氯仿、硝基苯、正辛醇),碱金属的萃取效率非常低,在 $[\text{C}_n\text{Mim}][\text{PF}_6^-]$ 离子液体中的萃取效率能得到大幅提升;在采用DC18C6为萃取剂,离子液体 $[\text{C}_n\text{mim}][\text{PF}_6^-]$ 为稀释剂时,体系的选择性为: $\text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ 。他们还研究了离子液体结构改变对碱金属离子萃取效果的影响,当 $[\text{C}_n\text{Mim}][\text{PF}_6^-]$ 离子液体的烷基链延长(脂化增加)时,体系对碱金属的萃取效果降低,但是对 K^+ 的选择性增加,同时碱金属的阴离子状态改变不影响对碱金属的选择。当采用BOBClx C_6 在离子液体 $[\text{C}_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ($n=2,3,4,6,8$)中萃取 Cs 时,也观察到了相类似的结果, Cs^+ 在离子液体中的分配率明显比在氯仿溶液中高;虽然增加离子液体的烷基链会提高离子液体的疏水性,提高萃取剂在离子液体中的溶解能力,但会降低体系的萃取能力^[29]。研究结果表明,基于离子液体的液-液萃取体系比传统的溶剂萃取体系在萃取效率上有明显提高。

与传统的分子溶剂萃取体系不同,由于离子液体萃取相是以离子状态存在,从热力学的观点看,有利于目标金属离子跨越相之间的势能壁垒,方便相与相之间的传质过程^[30]。离子液体体系只萃取目标金属离子,水相中的阴离子(如 NO_3^-)不影响萃取剂对目标金属离子的选择性。当以分子溶剂为稀释剂萃取时,水相中的阴离子会与目标金属阳离子一起进入有机相,这要求金属离子与萃取剂形成的络合物保持电中性(如式1);而在离子液体为萃取相的萃取体系下,水相中的阴离子不被萃取,金属阳离子与萃取剂形成的络合物带有电荷(如式2),在水相与有机相之间存在离子交换^[31-32]。通过延展X射线吸收精细结构光谱(Extended X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS)对有机分子溶剂正辛醇和离子液体 $[\text{C}_5\text{mim}]^+[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ 萃取介质中 Sr^{2+} 的络合研究表明^[33],分子溶剂正辛醇萃取体系下形成如图2a的络合物,而离子液体 $[\text{C}_5\text{mim}]^+[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ 萃取体系下形成如图2b的络合物,从热力学的角度看,后者非常有利于络合物与离子液体中的阳离子进行交换,轻松跨越相与相之间的势能壁垒,实现目标金属元素在相与相之间的物质传递。分子动力学模拟分析也得到类似的结果。当以正辛基苯基-N,N'-二异丁基胺甲酰

甲基氧化膦 {Octyl(phenyl)-N,N-diisobutylcarbamoylmethyl Phosphine Oxide, CMPO} 为萃取剂, 在 UO_2^{2+} 的萃取过程中, 同样观察到类似现象: 十二烷分子溶剂为萃取相时, 络合物是以 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{CMPO})_2$ 的形式进入有机萃取相; 而当以离子液体 $[\text{C}_4\text{min}][\text{PF}_6]$ 和 $[\text{C}_8\text{min}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 为萃取相时, 络合物是以 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)(\text{CMPO})^+$ 的形式进入有机萃取相。此外, 还可以改变离子液体的阴离子结构, 改变离子液体萃取体系对不同金属离子的选择性。也可以引入不同金属离子萃取剂, 实现裂变产物的萃取分

离。以上研究表明, 离子液体体系萃取与传统有机分子溶剂萃取体系有很大区别, 应用前景值得期待。



离子液体在射线照射下的辐射稳定性以及如何从离子液体中回收目标金属离子还需要进一步深入研究^[34-35]。

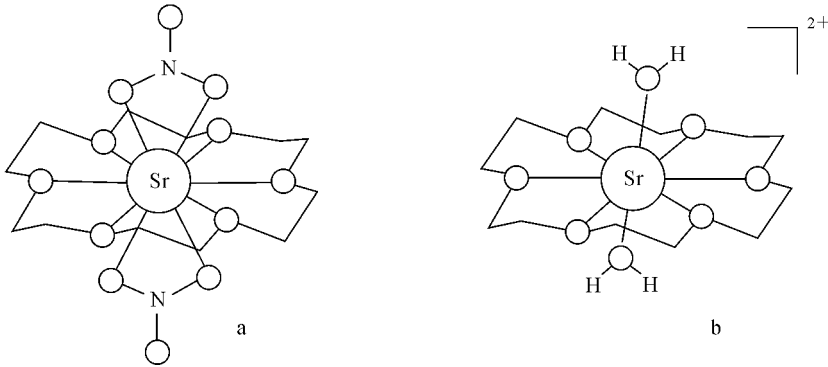


图 2 Sr^{2+} 在萃取相中与萃取剂 DCH18C6 的配位情况

a——有机溶剂正辛醇中配合物不带电荷; b——离子液体 $[\text{C}_5\text{mim}]^+[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ 中配合物带正电荷

2.3 超临界流体萃取分离⁹⁰Sr、¹³⁷Cs

CO_2 是非极性分子, 可用于萃取低极性和非极性的化合物, 所以超临界 CO_2 一般不能直接萃取带正电的重金属离子, 但对电中性的重金属配合物的萃取是有效的, 这就使超临界 CO_2 萃取放射性金属成为可能^[36-37]。

带有正电荷的重金属离子难以直接萃取是因为其具有很强的极性, 使得重金属与超临界 CO_2 之间的范德华力很弱。在萃取前或过程中, 引入带有负电的合适的金属络合改性剂, 增强其在超临界 CO_2 中的溶解度, 这样在中和金属离子所带电荷的同时也使金属离子生成极性较小的配合物而易溶于超临界 CO_2 流体相中。Vayssiere 等^[38] 通过分子动力学研究表明, 如果在萃取过程中引入氟化阴离子 (如氟化辛酸) 补偿 Sr^{2+} 与萃取剂 18C6 所形成配合物的电荷, 会大大增强配合物阳离子在界面的传质能力, 有利于提高配合物在超临界 CO_2 中的溶解度, 从而提高超临界 CO_2 对 Sr^{2+} 的萃取能力。

长期以来, 对放射性废液进行减容一直是备

受关注的研究内容。Sugiyamma 等^[39] 采用混有 RuO_2 的 CO_2 超临界液体对模拟中低放射性废液的研究表明, 含有 RuO_2 的 CO_2 超临界液体能将放射性废液中的不可燃有机液体分解为 CH_4 、 CO_2 、 H_2 等气体, 但 ¹³⁷Cs 和 ⁹⁰Sr 等放射性核素并不被气体载带而污染环境, 绝大多数仍然保留在液相中, 再通过添加沉淀剂, 这些放射性核素就转移到在固相中, 从而达到对中低放射性废液进行减容的目的。

3 无机多孔材料分离⁹⁰Sr、¹³⁷Cs

无机离子交换剂由于具有较高的热稳定性和耐辐射性能, 自 20 世纪中期以来一直受到放射化学家的关注。此外, 与有机离子交换树脂相比, 这类材料还具有易于固化处理以及固化体稳定性能高等优势, 尤其在中低放射性废水处理与处置领域有较大的应用潜力。因为前者不耐高温和并具有强辐射, 易于分解并释放出所负载的放射性核素, 加之在固化处理后, 树脂的溶胀收缩效应和分解时放出的气体将在固化体中产生

气泡和空穴,使固化体强度降低,核素浸出率增高,不利于运输和永久储存,对环境造成潜在的威胁。

然而针对放射性核素分离和核废物处置而言,目前报道的各种无机离子交换剂还不能真正满足实际应用的要求。存在的问题有两点,其一为对常见的核素离子的实际交换容量偏低,以至于二次废物体积较大,增加了处置难度和费用;其二为吸附和离子交换受溶液的酸度和盐含量影响较大,高盐份和强酸度情况下将降低吸附容量。

近 50 年来,化学家们希望通过对这类材料的构架类型,孔穴的形状、分布和均一性,孔隙体积的大小以及结构单元所带电荷的改变等进行有效的组合和调控,以期获得更多、更实用的性能,并扩大其应用范围。在碱性条件下,由于 CST 对 Cs^+ 具有非常好的选择性,是最具有应用前景的材料之一。Clearfield 等^[40]在这方面做了大量的工作。虽然也有报道 CST 可以用于从酸性介质中分离 ^{137}Cs ,但在酸性介质中 CST 对 ^{90}Sr 没有选择性;由于美国的部分高放废液呈碱性,CST 的应用主要是针对碱性高放废液。

在碱性介质中,CST 对 ^{137}Cs 和 ^{90}Sr 都具有选择性。Tripathi 等^[41]研究表明,如果采用 Nb 取代 CST 骨架中的 Ti,对 ^{137}Cs 的选择性会大大增强,但同时也降低了对 ^{90}Sr 的选择性。其原因在于在纯的 CST 中, ^{137}Cs 采用 8 配位的方式存在于 CST 骨架形成的孔道中,而在 Nb-CST 中, ^{137}Cs 在 CST 孔道中的配位数增加到 12,因而对 ^{137}Cs 的选择性大大提高;同理, ^{90}Sr 在 Nb-CST 孔道中采用 7 配位为骨架结合,而在纯 CST 中的孔道中, ^{90}Sr 具有 10 个配位数,因此 Nb-CST 对 ^{90}Sr 的选择性降低^[42]。

最近,美国科学院院刊报道,金属硫化物有望在放射性废液处理方面得到应用。根据 kanatzidis 等^[43]对多种材料的比较(如图 3), $\text{K}_{2x}\text{Mn}_x\text{Sn}_{3-x}\text{S}_6$ ($x = 0.5 \sim 0.95$) (KMS-1)是迄今为止在碱性条件下对 Sr^{2+} 选择性最好的材料。金属硫化物不仅对 Sr^{2+} 选择性极佳,同时对 Cs^+ 也具有很好的离子交换性能^[44-45]。本研究小组的研究^[46-48]表明,虽然金属硫化物对放射性金属离子具有相对较好的离子交换性能,但是其抗酸性能较差,而我国绝大部分高放废液都为酸性,需要强化其抗酸性能。

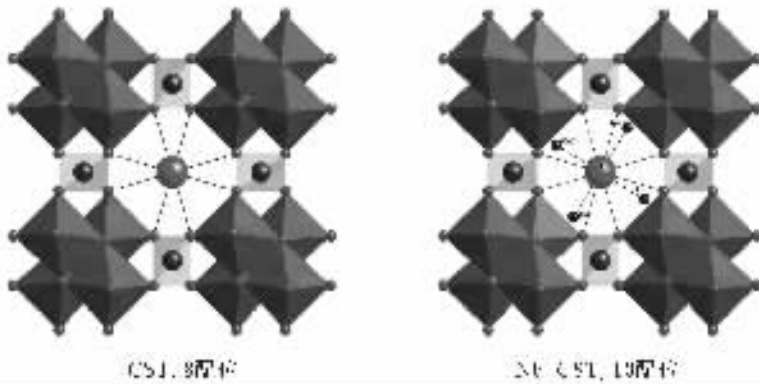


图 3 CST 与 Cs^+ 的配位和 10 配位结构

4 汽液矿化处理 ^{90}Sr 、 ^{137}Cs 废液

对于含盐量高的低水平放射性废液,可以采用高温汽液矿化处理,直接将含有 ^{90}Sr 、 ^{137}Cs 的废液经高压气体喷洒到流化床高温处理后,把有机废液转化成气体或还原成无机酸阴离子,将 ^{90}Sr 、 ^{137}Cs 禁锢在无机矿化物中形成可以长期存放的固体^[49-54]。在没有氧气时,在高温下,废液中的 NO_3^- 会被碳或者氢气还原成 N_2 、 H_2O 、

CO 或 CO_2 ^[49,51]。高温流化床的温度控制非常重要,温度最好足够高,能让 ^{90}Sr 、 ^{137}Cs 的硝酸盐和氢氧化物分解,又不至于使形成的氧化物熔化成块,不利于后续处理^[49]。为了达到比较好的矿化效果,含有 ^{90}Sr 、 ^{137}Cs 的废液在经过流化床前一般会混入黏土类的硅铝酸矿化剂,经过高温处理后形成 $\text{Cs}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 类的矿化物,从而阻止了放射性离子的散发^[49,51]。经过上述

处理后,废液中 70%~95% 的 Cs 和 82%~100% 的 Sr 会转化成无机矿物^[49]。经过不断改进,高温汽液矿化处理即将得到大规模的工程应用^[49-54]。

5 ⁹⁰Sr、¹³⁷Cs 分离技术及高放废液处理的发展趋势

理论上,将⁹⁰Sr 和¹³⁷Cs,以及次锕系核素从高放废液中分离出来,可以将高放废液转成中低放废液,减轻对环境的压力,又可促进⁹⁰Sr 和¹³⁷Cs 的应用。以现有技术水平,将⁹⁰Sr 和¹³⁷Cs 从废液中分离出来不存在技术障碍。但是高放废液的处理是一个复杂的问题,对高放废液处理过程中不能增加废液量。地质层深埋高放固体废物被认为是一种很有前景的处理方法,但是最近的研究^[55]表明,深地质层处理高放废物还存在很多问题,并不像想象的那样乐观。在未找到对高放废物的最终处理处置办法前,除非必要回收废液中某些核素(如回收 U 和 Pu 等),不能将高放废液处理简单化。即使在美国这样拥有大量技术储备的国家,其“曼哈顿工程”产生的高放废液至今仍然储存在美国能源部所属 Hanford 和 Savannah River 等地。但是,核能的高速发展要求必须解决高放废液处置这个难题,否则没

有那么多符合严格要求的场地来暂存大量的高放废液。美国已经启动高放废液的处理处置计划,不断增加投入,加快研究进度,预计处理美国现有高放废液还需要 70 年。

我国核电的快速发展,非常有必要开展高放废液的处理处置研究工作。根据我国高放废液的特点及高释热⁹⁰Sr、¹³⁷Cs 的性质;与其它金属离子相比,Sr²⁺、Cs⁺水合作用有比较低的放热焓和相对高的焓;Sr²⁺、Cs⁺的电荷密度低,导致其水合物联系很松散;其硬度较低,与对绝大多数萃取剂形成配合物的生成自由能不足导致阳离子完全脱水,或以水合物的形式被阴离子一起带入有机相。因此,可以认为采用离子交换比溶剂萃取相对更容易分离⁹⁰Sr、¹³⁷Cs,但提高无机离子交换材料的抗酸性和离子交换容量是亟待重点解决的问题。对于含有⁹⁰Sr、¹³⁷Cs 低水平放射性有机废液则可以采用汽液矿化技术处理。

正是由于高放废液处置及裂片元素分离纯化的高技术难度,导致我国的裂片核素供应短缺。若能探索工业化的、可靠的裂片核素分离纯化技术,不但能解决高放废物(液)的处置难题,还可缓解我国裂片放射性同位素的供应,促进放射源、核仪器仪表、放射性药物以及相关科学研究的发展^[56]。

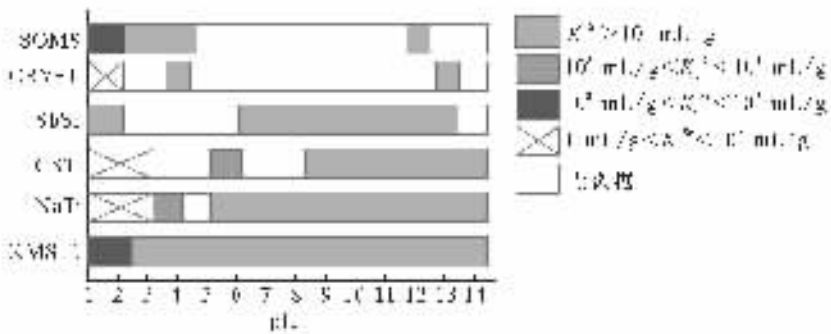


图 4 KMS-1 与其它材料对 Sr²⁺ 吸附性能比较

参考文献:

[1] 国家环境保护总局. 国家环境保护“十·一五”科技发展规划[R]. 北京:国家环境保护总局,2006.
 [2] 李兴亮,李凤鸣,姜林,等. ⁹⁹Mo-⁹⁹Tc^m 发生器新型柱填料的研制[J]. 同位素,2003,16(3-4): 212-214.
 [3] 贺佑丰. 美国同位素生产和应用[J]. 同位素,2006,19(2): 107-111.
 [4] Todd TA, Batcheller TA, Law JD, et al. Cesium and strontium separation technologies literature re-

view, INEEL/EXT-04-01895 [R/OL]. <http://www.gov/tethnical-Publications/Documents/2609963.pdf>; Idaho National Engineering and Environmental laboratory, 2004.
 [5] Ache HJ, Baetsle LH, Vush R, et al. Feasibility of separation and utilization of cesium and strontium from high level liquid waste[R]. Vienna: International Atomic Energy Agency, 1993.
 [6] Dozol JF, Dozol M, Macias RM. Extraction of strontium and cesium by dicarbollides, crown e-

- thers and functionalized calixarenes[J]. *J Incl Phenom Macro*, 2000, 38: 1-22.
- [7] Pedersen CJ. Cyclic polyethers and their complexes with metal salts[J]. *J Am Chem Soc*, 1967, 89 (26): 7 017-7 036.
- [8] McDowell WJ, Moyer BA, Case GN, et al. Selectivity in solvent extraction of metal ions by organic cation exchangers snnergized by macrocycles; factors relating to macrocycle size and structure [J]. *Solvent Ext Ion Exc*, 1986, 4(2): 217-236.
- [9] Horwitz EP, Dietz ML, Fisher DE. Extraction of strontium from nitric acid solutions using dicyclohexano-18-crown-6 and its derivatives[J]. *Solvent Ext Ion Exc*, 1990, 8(4-5): 557-572.
- [10] Law JD, Herbst RS, Meikrantz DH, et al. Development of technologies for the simultaneous separation of cesium and strontium from spent nuclear fuel as part of an advanced fuel cyc, INL/CON-05-00087[R/OL]. <http://www.inl.gov/technicalpublications/Documents/3169895.pdf>; Idaho National Laboratory, 2005.
- [11] Wood DJ, Tranter TJ, Todd TA. Effect of the interference of alkali and alkaline earth metal ions on the extraction ⁹⁰Sr from acidic nuclear waste solutions by 18-crown-6 derivatives in 1-octanol[J]. *Solvent Extr Ion Exc*, 1995, 13(5): 829-844.
- [12] Wood DJ, Law JD, Tullock PA. Extraction of lead and strontium from hazardous waste stream by solvent extraction with 4',4'(5')-Di-(T-butylcyclohexano)-18-crown-6[J]. *Solvent Extr Ion Exc*, 1997, 15(1): 65-78.
- [13] Law JD, Wood DJ, Herbst RS. Development and testing of SREX flowsheets for treatment of idaho chemical processing plant sodium-bearing waste using centrifugal contactors[J]. *Sep Sci Technol*, 1997, 32(1-4): 223-240.
- [14] Izatt RM, Lamb JD, Hawkins RT, et al. , Selective M⁺-H⁺ coupled transport through a liquid membrane by macrocyclic calixarene ligands[J]. *J Am Chem Soc*, 1983, 105: 1 782-1 785.
- [15] Izatt SR, Hawkins RT, Christensen JJ, et al. , Cation transport from multiple alkali cation mixtures using a liquid membrane system containing a series of calixarene carriers[J]. *J Am Chem Soc*, 1985, 107: 63-66.
- [16] Moyer BA, Bazelaire E, Bonnesen PV, et al. Next generation extractants for cesium separation from high-level waste; from fundamental concepts to site implementation[R/OL]. <http://www.osti.gov/em52/2005projsum/73803.pdf>; Environmental Management Science Program, Project 73803 FY2005 Annual Report, 2005.
- [17] Delmau LH, Bonnesen PV, Engle NL, et al. Combined extraction of cesium and strontium from alkaline nitrate solutions[J]. *Solvent Extr Ion Exc*, 2006, 24: 197-217.
- [18] Moyer BA, Birdwell JF Jr, Bonnesen PV. Use of macrocycles in nuclear-waste cleanup: a real-world application of a calixcrown in technology for the separation of cesinu[M]// Gole K. *Macrocyclic chemistry-current trends and future*. Dordrecht; Springer, 2005: 383-405.
- [19] Delmau LH, Haverlock TJ, Bazelaire E, et al. Alternatives to nitric acid stripping in the caustic-side solvent extraction (CSSX) process for cesium removal from alkaline high-level waste[J]. *Solvent Extr Ion Exc*, 2009, 27: 172-198.
- [20] Moyer BA, Birdwell JF Jr, Delmau CH, et al. Caustic-side solvent-extraction modeling for hanford interim pretreatment system, ORNL/TM-2008/073 [R/OL]. <http://www.osti.gov/bridge/servleturl/951061-XP59Y/951061.pdf>, 2008.
- [21] Birdwell JF Jr, Counce RM, Slater CO, et al. Conceptual design of a simplified skid-mounted caustic-side solvent extraction process for removal of cesium from savannah river site high-level waste, ORNL/TM-2004/59 [R/OL]. <http://www.osti.gov/~webworks/cppr/y2004/rpt/119888.pdf>, 2004.
- [22] Birdwell JF Jr, Anderson KK. Evaluation of mass transfer performance for caustic-side solvent extraction of cesium in a conventional 5-cm centrifugal contactor, ORNL/TM-2001/278[R/OL]. <http://www.osti.gov/~webworks/cppr/y2001/rpt/112642.pdf>, 2002.
- [23] Delmau LH, Haverlock TJ, Sloop FV Jr. , et al. Caustic side solvent extraction; prediction of cesium extraction from actual waste and actual waste simulants, ORNL/TM-2003/011 [R/OL]. <http://www.osti.gov/sci/csd/pdfs/cs-TM2004-011.pdf>, 2003.
- [24] 李兴亮, 苏哲, 冯苗, 等. 网状结构 [NH₄]₂ · [In(OH)(PO₄)(H₂O)₂] 的离子热合成与表征[J]. *化学应用与研究*, 2008, 20(3): 276-280.
- [25] Rogers RD, Seddon KR. Ionic liquids-solvents of

- the future[J]. *Science*, 2003, 302:792-793.
- [26] Dai S, Ju YH, Barnes CE. Solvent extraction of strontium nitrate by a crown ether using room-temperature ionic liquids[J]. *J Chem Soc Dalton Trans*, 1999, 1 201-1 202.
- [27] Visser AE, Swatoski RP, Reichert WM, et al. Traditional extractants in nontraditional solvents: groups 1 and 2 extraction by crown ethers in room-temperature ionic liquids[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2000, 39, 3 596-3 604.
- [28] Chun S, Dzyuba SV, Bartsch RA. Influence of Structural variation in room-temperature ionic liquids on the selectivity and efficiency of competitive alkali metal salt extraction by a crown ether[J]. *Anal Chem*, 2001, 73: 3 737-3 741.
- [29] Luo H, Dai S, Buchanan PV, et al. Extraction of cesium ions from aqueous solutions using calix[4]arene-bis(tert-octylbenzo-crown-6) in ionic liquids [J]. *Anal Chem*, 2004, 76: 3 078-3 083.
- [30] Dietz ML. Ionic liquids as extraction solvents: where do we stand? [J]. *Sep Sci Technol*, 2006, 41: 2 047-2 063.
- [31] Jensen MP, Nuefeind J, Beitz JV, et al. Mechanisms of metal ion transfer into room-temperature ionic liquids: role of anion exchange[J]. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 15 466.
- [32] Dietz ML, Dzielawa JA. Ion-exchange as a mode of cation transfer into room-temperature ionic liquids containing crown ethers; implications for the 'greenness' of ionic liquids as diluents in liquid-liquid extraction [J]. *Chem Commun*, 2001; 2 124.
- [33] Jensen MP, Dzielawa JA, Ricket P, et al. EXAFS investigations of the mechanism of facilitated ion transfer into a room-temperature ionic liquid[J]. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 10 664.
- [34] Berthon L, Nikitenko SI, Bisel I, et al. Influence of gamma irradiation on hydrophobic room-temperature ionic liquids [BuMeIm]PF₆ and [BuMeIm](CF₃SO₂)₂N [J]. *Dalton Trans*, 2006; 2 526-2 534.
- [35] Qi M, Wu G, Chen S, et al. Gamma radiolysis of ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate [J]. *Radiat Res*, 2007, 167 (5): 508-514.
- [36] Wai CM, Kulyako Y, Yak HK, et al. Selective extraction of strontium with supercritical fluid carbon dioxide [J]. *Chem Commun*, 1999; 2 533-2 534.
- [37] Shadrin A, Murzin A, Lumpov A, et al. The Possibility of Reprocessing of Spent Nuclear Fuel Using Supercritical Fluids [J]. *Solvent Extr Ion Exc*, 2008, 26: 797-806.
- [38] Vayssiere P, Wipff G. Importance of counter-ions in alkali and alkaline-earth cation extraction by 18-crown-6; molecular dynamics studies at the water/sc-CO₂ interface [J]. *Phys Chem Chem Phy*, 2003, 5: 2 842-2 850.
- [39] Sugiyama W, Yamamura T, Park KC, et al. Recovery of radioactivity as solids from nonflammable organic low-level radioactive wastes using supercritical water mixed with RuO₂ [J]. *J Super-crit Fluids*, 2005, 35: 240-246.
- [40] Clearfield A, Tripathi A, Medvedev D, et al. In situ type study of hydrothermally prepared titanates and silicotitanates [J]. *J Mater Sci*, 2006, 41: 1 325-1 333.
- [41] Tripathi A, Medvedev D, Nyman M, et al. Selectivity for Cs and Sr in Nb-substituted titanosilicate with sitinakite topology [J]. *J Solid State Chem*, 2003, 175: 72-83.
- [42] Tripathi A, Medvedev DG, Clearfield A. The crystal structures of strontium exchanged sodium titanosilicates in relation to selectivity for nuclear waste treatment [J]. *J Solid State Chem*, 2005, 178: 253-261.
- [43] Manos MJ, Ding N, Kanatzidis MG. Layered metal sulfides: exceptionally selective agents for radioactive strontium removal [J]. *PNAS*, 2008, 105: 3 696-3 699.
- [44] Manolis JM, Konstantinos C, Mercouri GK. Unique pore selectivity for Cs⁺ and exceptionally High NH₄⁺ exchange capacity of the chalcogenide material K₆Sn[Zn₄Sn₄S₁₇] [J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 8 875-8 883.
- [45] Feng M, Kong D, Xie Z, et al. Three-dimensional chiral microporous germanium antimony sulfide with ion-exchange properties [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 8 623-8 626.
- [46] 兰鹰, 苏哲, 李兴亮, 等. 多孔晶态硫化铟的合成、表征及铯离子交换性能研究 [J]. *化学研究与应用*, 2006, 18(2): 129-131.
- [47] Lan Y, Su Z, Li Xi, et al. Synthesis of a new microporous indium sulphide and its capabilities to the separation of strontium [J]. *J Radio Nuc Chem*, 2007, 1 077-1 078.

- [48] Su Zhe, Li X, Lan Y, et al. A new chalcogenide ion exchanging material: porous indium sulfide built from condensed [In₁₀S₁₈]₆-T₃ supertetrahedral clusters [J]. Materials Letter, 2008, 62: 2 802-2 805.
- [49] Tripp J, Garn T, Boardman R, et al. Development of steam reforming for the solidification of the cesium and strontium separations product from advanced aqueous reprocessing of spent nuclear fuel[J]. Sep Sci Technol, 2006, 41: 2 147-2 162.
- [50] Jantzen CM. Engineering study of the hanford low activity waste (LAW) steam reforming process (U), WSRC-TR-2002-00317 [R/OL]. <http://www.thortt.com/docs/srstr2002317.pdf>, 2002.
- [51] Olson AL, Soelberg NR, Marshall DW, et al. Fluidized bed steam reforming of hanford LAW using THORsm mineralizing technology, INEEL/EXT-04-02492[R/OL]. <http://www.gov/technicalpublications/Documents/3028254.pdf>, 2004.
- [52] Olson AL, Soelberg NR, Marshall DW. Mineralizing, steam reforming treatment of handford low-activity waste, INEEL/CON-05-02596 [R/OL]. <http://www.inl.gov/technicalpublications/Documents/3169858.pdf>, 2005.
- [53] Landman W, Roesener S, Mason B, et al. Steam reforming application for treatment of DOE sodium bearing tank wastes at idaho national laboratory for Idaho cleanup project[R/OL]. <http://www.thortt.com/docs/wm2007>, 2007.
- [54] Landman W, Roesener S, Mason JB, et al. Steam reforming application for treatment of DOE sodium-bearing tank wastes at idaho national laboratory for idaho cleanup project-status report-8499 [R/OL]. <http://www.thortt.com/docs/wm2008>, 2008.
- [55] Farnan I, Cho H, Weber WJ. Quantification of actinide α -radiation damage in minerals and ceramics[J]. Nature, 2007, 445: 190-193.
- [56] 高美须, Thayer DW. ¹³⁷Cs 辐照和 MAP 综合处理对猪肉中沙门氏菌的影响[J]. 同位素, 2000, 13 (1): 1-6.

=====

专利简讯:

用于在核反应堆仪表管中产生放射性同位素的设备和方法

【公开日】2009.08.26 【分类号】G21G1/06(2006.01) 【公开号】CN101515483

【申请日】2009.02.20 【申请号】20091000-4759.6 【申请人】通用电气-日立核能美国有限责任公司

【文摘】本发明涉及用于在核反应堆仪表管中产生放射性同位素的设备和方法。一种用于在运行的民用核反应堆(10)的仪表管(50)中产生放射性同位素的设备和方法。放射对象(250)可以在运行过程中插入仪表管(50)以及从其中移除,并且可以转变成不能以其它方式从核反应堆中获取的放射性同位素。示例性设备可以连续地插入、移除和存储待转变成可用的放射性同位素的放射对象(250)。