

30% TBP-煤油-硝酸体系的辐照后效应

耿永勤 尹淑瑶 张世煌 童天真

(原子能研究所)

本文借助铈指数实验研究了30% TBP-煤油-硝酸体系的辐照后效应。发现在上述体系中,当辐照剂量大于 5×10^5 拉德时,铈指数有一个持续很久的变化过程。这一变化过程能借助液氮的低温使其停止变化。当辐照剂量低于 4.59×10^5 拉德时就没有这个变化过程。实验证明,除了铈指数的“起始值”外,还存在一个“平衡值”,两者有很大的差别,因此,文献上所提出的0.5N的水相硝酸浓度对生成永久性有害降解产物是最有利的浓度这一结论是不全面的。实验结果表明,有害降解产物是一个含有活泼氢的次级辐解产物。

一、前言

在后处理工艺中,30% TBP-煤油受到化学和射线的作用发生化学和辐射降解,生成一些有害降解产物。其中DBP和MBP能用传统的酸碱洗涤除掉,称为暂时性有害降解产物;另一类,其结构到目前为止尚不清楚,它们不能用酸碱洗涤除掉,称为永久性有害降解产物。这些暂时性和永久性有害降解产物对铀、钚和裂变产物均有强烈的保留作用,导致金属流失、去污变坏和其它不良影响,严重时甚至完全不能进行操作。

有关永久性有害降解产物的本质,文献上虽有不少报道^[1-7],但是迄今为止,仍然处于争论阶段。

研究具有强络合作用的永久性有害降解产物(以下简称有害降解产物)具有重要意义,这是因为只有了解这一部分降解产物的本质,才能最后解决溶剂净化问题与建立控制溶剂质量的手段。

辐照溶剂停止辐照后,它的铈指数或铈指数随着时间而改变,这在文献上已有报道^[5,8],这个现象称为辐照后效应。许多研究工作者对这一现象并没有给予应有的注意,研究得很不充分。研究溶剂的辐照后效应不仅能使我们正确估价溶剂的损伤程度,而且可以使我们获得一些有关判断有害降解产物的本质的极有价值的线索。

本工作用铈指数实验作手段,研究了30% TBP-煤油-硝酸体系的辐照后效应,目的在于观察和了解有害降解产物的行为。

二、实验

1. 试剂和仪器 二氧化铈:高纯试剂, $Zr \leq 0.1\%$ 。煤油*:锦西240*。TBP*:三级。

1979年6月14日收到。

*为了与工艺条件一致,使用前未作进一步纯化处理。

重氮甲烷：按文献[9]合成。其它试剂均为化学纯。GP-1型单道 γ 谱仪。

2. 辐照 辐照是在3000克镭当量 ^{60}Co 源上进行的。剂量率为 3.19×10^5 拉德/小时，用硫酸亚铁法测定。将配好的30% TBP-煤油与等体积的不同浓度的硝酸水溶液平衡两次，每次5分钟，弃去水相，有机相放入辐照室辐照。

3. 铪指数实验^[10] 取样品溶液1.5毫升，用等体积的5% Na_2CO_3 水溶液洗涤两次，以3N HNO_3 水溶液平衡一次，每次接触时间2分钟，离心分相1分钟，弃去水相；有机相与等体积含 1×10^{-3} M $\text{Hf}-3\text{N } \text{HNO}_3$ 和适当比放的 ^{181}Hf 指示剂溶液混合萃取，接触时间5分钟，离心分相1分钟，弃去水相；有机相用等体积的3N HNO_3 洗涤六次，每次接触时间5分钟，离心分相1分钟，弃去水相；最后，取1毫升有机相测 γ 放射性，据此计算铪指数。

4. 甲基化 将辐照溶剂样品溶液放在冰水浴中稍冷片刻，用滴管逐滴加入重氮甲烷的乙醚溶液，边滴边摇动，直至溶液变成黄色（表示甲基化已完全）为止。在真空下抽去过量的重氮甲烷和乙醚后作为“甲基化样品”。同时用纯乙醚代替重氮甲烷的乙醚溶液作空白试验，称作“未甲基化样品”。

三、结果和讨论

1. 不同剂量下的后效应 30% TBP-煤油在辐照前与1N HNO_3 平衡两次。图1为不同辐照剂量下的后效应曲线。随着辐照剂量的增加，后效应有很大的差别。当辐照剂量低于 4.59×10^5 拉德时，看不出有辐照后效应，而当剂量为 1.21×10^7 拉德时，后效应极为显著。铪指数经过一段时间的变化后，会趋近于某一个平衡值。辐照剂量大，达到平衡值所需的时间长、平衡时的铪指数亦高，反之，则时间短、平衡时铪指数也低。一般的变化规律是

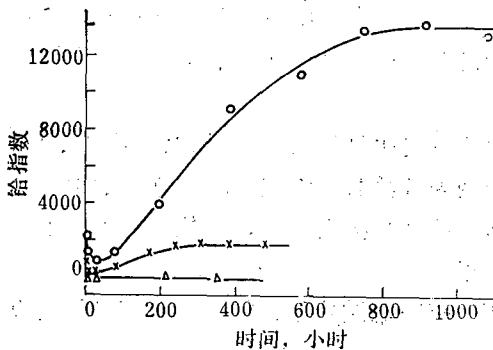


图1 30% TBP-煤油-硝酸体系
在不同辐照剂量下的后效应
○—剂量为 1.21×10^7 拉德；×— 5.14×10^6 拉德； Δ — 4.59×10^5 拉德。

辐照后铪指数急剧下降、达到一个最低值，然后再缓慢上升，最后达到一个平衡值。这一变化过程的存在，且最低值接近于本底，暗示着有害降解产物是一个次级产物。

我们把辐照终了、立即测定的铪指数称为“起始值”，而把达到平衡时的铪指数称为“平衡值”。如果把不同剂量下的“起始值”和“平衡值”对剂量作图，就得到图2的两条曲线。图中“起始值”曲线向下弯曲，尤其是在较高剂量下，这是因为较高的辐照剂量总是有较长的辐照时间所致。对于“平衡值”来说，几乎是一直线。

2. 不同辐照酸度下的后效应 不同辐照酸度下的辐照后效应示于图3。所谓辐照酸度，这里指的是辐照前与有机相相平衡的水相硝酸浓度（下同）。可以看出，有害降解产物的生成与辐照酸度密切相关。一般说来，当辐照酸度超过2N时有害降解产物的产额是很有

限的, 辐照后效应也不甚显著。但是当辐照酸度低于 $1N$ 时, 辐照后效应极为显著, 单就这一点来说, 与文献[8]的结果完全一致。但是, 我们的观察要广泛得多, 因为文献[胺]只有三天的数据, 也没有观察到先降低、后上升的整个过程。

把不同辐照酸度下铈指数的“起始值”和“平衡值”对辐照酸度作图就得到图4的两条曲线。值得注意的是“起始值”曲线在 $0.5N$ 处有一个极大值, 与大多数文献所报道的曲线的形状和极大值所处的位置都是完全一致的^[6,14,15]。但是, 我们的研究发现, 除了“起始值”之外还存在一个“平衡值”, 两者之间有很大差别。“平衡值”曲线有一个极大值和极小值。当辐照酸度小于 $1N$ 时, “起始值”与“平衡值”的大小正好相反。这一事实对于判断有害降解产物的本质是很有意义的。

文献上普遍认为在 $0.5N$ 的辐照酸度下对于有害降解产物的生成是最有利的^[4,5], 因此, 研究有害降解产物的本质时, 均采用在 $0.5N$ 的水相酸度下辐照。根据本文的结果可以看到这个结论是不全面的。

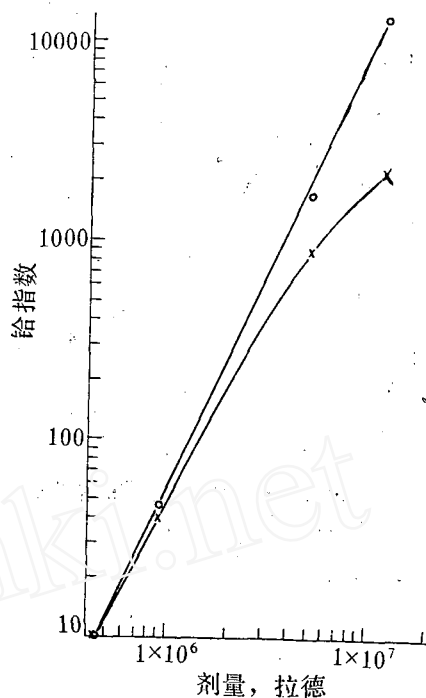


图2 辐照30%TBP-煤油-硝酸的铈指数与辐照剂量之间的关系
○——平衡值; ×——起始值。

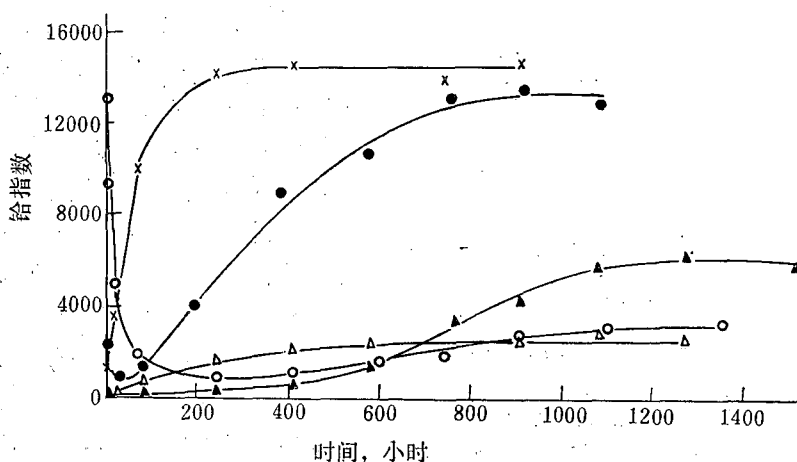


图3 不同辐照酸度下的30%TBP-煤油-硝酸体系的辐照后效应
辐照剂量: $2N$ 和 $0.2NHNO_3$ 为 1.25×10^7 拉德, $3N$ 和 $0.5NHNO_3$ 为 1.35×10^7 拉德, $1NHNO_3$ 为 1.21×10^7 拉德; ×——辐照酸度为 $0.2NHNO_3$; ○—— $0.5NHNO_3$; ●—— $1NHNO_3$; ▲—— $2NHNO_3$; Δ—— $3NHNO_3$ 。

3. 其它条件下的辐照后效应 为了弄清TBP和煤油对生成有害降解产物的贡献, 本工作考察了纯TBP和纯煤油的辐照后效应(图5)。可以看出, 辐照纯煤油的铅指数近乎本底, 辐

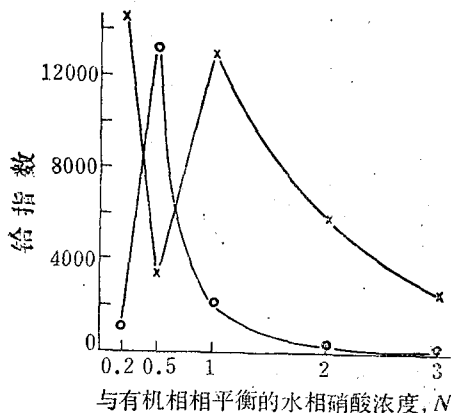


图4 辐照30%TBP-煤油-硝酸的铅指数与辐照酸度之间的关系

辐照剂量同图3; ○——“起始值”;
×——“平衡值”。

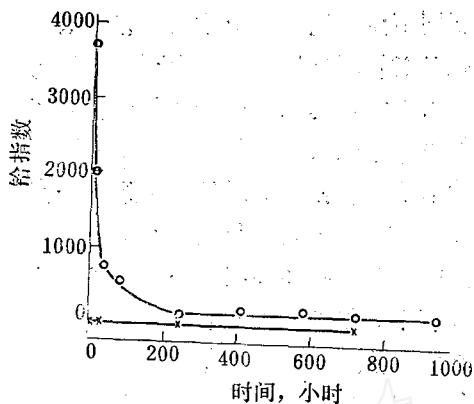


图5 纯TBP和纯煤油单独辐照的后效应

辐照前均与1N HNO₃平衡两次;
辐照剂量: 纯TBP 1.38×10⁶拉德, 纯煤油
1.25×10⁶拉德; ○——纯TBP; ×——纯煤油。

照纯TBP的铅指数开始时还较高, 但平衡时也只略高于本底值, 与辐照30%TBP-煤油-HNO₃的辐照后效应规律完全不同。因此, TBP和煤油对于生成有害降解产物可能都是有贡献的。

图6系30%TBP-煤油-硝酸辐照后经酸碱处理对后效应的影响。辐照至5.31×10⁶拉德的30%TBP-煤油-硝酸用5%Na₂CO₃水溶液洗两次, 3N HNO₃洗一次作为“酸性样品”, 取一部分“酸性样品”用蒸馏水洗至中性后作为“中性样品”, 观察它们的铅指数随时间的变化。

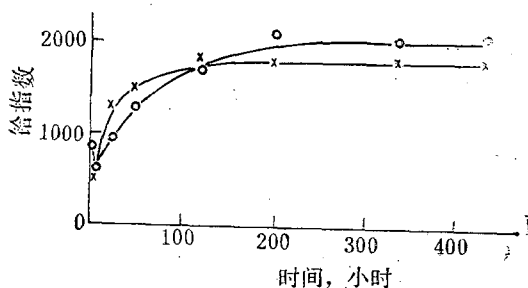


图6 酸碱处理对辐照30%TBP-煤油-硝酸后效应的影响

辐照前与1N HNO₃平衡两次; 辐照剂量:
5.31×10⁶拉德; ○——中性样品; ×——酸性样品。

的变化。可以看出, 经5%Na₂CO₃水溶液-3N HNO₃处理过的样品以及再经水洗至中性的样品的后效应与图1中的相应剂量的后效应曲线相似, 而且最后的“平衡值”也很接近。由此可以认为酸碱处理对后效应不产生什么影响。

重氮甲烷是一个很强的甲基化试剂, 凡是具有活泼氢的分子在重氮甲烷的作用下它的活泼氢能被甲基所取代。为了探索有害降解产物的本质和它的生成规律, 本工作考察了辐照30%TBP-煤油-硝酸的甲基化和它的后效应, 即辐照溶剂在不同的

的时间间隔内作甲基化, 观察其铅指数的变化规律。图7为甲基化试验的结果。

未甲基化样品的后效应规律与前述后效应规律完全相同。甲基化后的铅指数有明显的降低, 几乎趋近于一直线。可以看到用重氮甲烷甲基化可以除去降解溶剂中大部分的有害物。

甲基化实验也说明大部分有害物中有活泼氢存在。此外,甲基化后铈指数降低的幅度各不相同,“起始值”附近降低的幅度小,“平衡值”附近降低的幅度大。

辐照后的 30% TBP-煤油-硝酸的颜色明显变黄,尤其是当用 5% Na_2CO_3 水溶液洗涤时

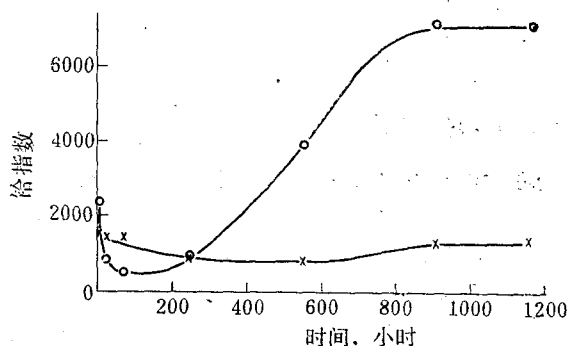


图7 辐照30%TBP-煤油- HNO_3 的后效应和甲基化结果

辐照前与1N HNO_3 平衡两次;辐照剂量 1.24×10^7 拉德;○——未甲基化样品;×——甲基化样品。

的永久性有害降解产物也有显著的效果。此外,我们还发现用重氮甲烷处理过的降解溶剂分相速度明显加快,说明对于消除乳化也有好处。

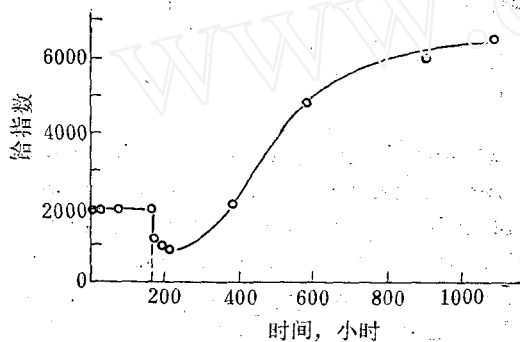


图8 30% TBP-煤油-硝酸辐照后深冷的后效应
辐照前与1N HNO_3 平衡两次;辐照剂量 1.21×10^7 拉德。

颜色几乎变成深黄色。经重氮甲烷处理后的样品,它的黄色几乎完全消失,但这并不意味着黄色物与铈指数有什么联系,相反,实验发现这种颜色的深浅与铈指数的高低完全没有关系。例如如图3中辐照酸度为0.2N的后效应曲线,它的样品黄色最浅,但它的平衡铈指数却最高。

用重氮甲烷净化降解溶剂,最近几年在国外颇受重视,很快获得了美国、法国和西德的专利^[11-13]。但是所提及的净化对象仅限于DBP和MBP。我们的实验发现用重氮甲烷净化降解溶剂对于结构未知的相速度明显加快,说明对于消除乳化也有好处。

图8为30% TBP-煤油-硝酸辐照后深冷的后效应。本试验系将30% TBP-煤油-硝酸从辐照结束之时起,立即用液氮冷冻起来,在不同的时间间隔内取冷冻样品作铈指数实验。从第168个小时起解除冷冻,在常温下放置。可以看出,在液氮的冷冻下铈指数保持恒定不变,但从解除冷冻开始,又重新呈现出未冷冻样品的变化规律。这个现象进一步证明辐照溶剂本身存在着一个延续很久的变化过程。

四、小 结

本文借助铈指数实验研究了30% TBP-煤油-硝酸体系的辐照后效应。发现辐照溶剂在辐照终了之后,存在一个延续很久的变化过程,这个变化过程用液氮的低温能使其停止。铈指数和辐照剂量之间的关系对“起始值”来说是一条向下弯曲的曲线,但对于“平衡值”来说是一条直线。辐照后效应与辐照酸度密切相关。铈指数与辐照酸度之间的关系,对于“起始值”来说在0.5N的水相酸度下有一个最大值,对于“平衡值”来说曲线形状呈“S”形,此时有害降解产物生成的最有利条件不是在0.5N的水相酸度下,而是在1N或0.2N的水相酸度下辐照。结果表明,有害降解产物是一种含有活泼氢的次级产物。

董连芳、侯淑凤和张淑贞协助辐照样品,在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] C.A. Blake et al., *Nucl. Sci. Eng.*, **17**, 626 (1963).
- [2] E.S. Lane, *ibid*, **17**, 620 (1963).
- [3] A.J. Huggard et al., *ibid*, **17**, 638 (1963).
- [4] R. Becker et al., KFK-1373 (1973).
- [5] R. Becker et al., KFK-2304 (1977).
- [6] L. Stieglitz, Proc. ISEC-71, Paper 131 (1971).
- [7] A.M. Rochon et al., *Radiochem. Radioanal. Lett.*, **27**, 1 (1976).
- [8] Z. Nowak, *Nukleonika*, **18**, 159 (1973).
- [9] TH. J. De Boer et al., *Organic Syntheses*, Coll. 4, John Wiley & Sons Inc., 1963, p. 250.
- [10] 尹淑瑶等, *科技*, **4**, 358, (1980).
- [11] E.C. Martin et al., USP-3943204 (1976).
- [12] E.C. Martin et al., FP-2259834 (1975).
- [13] E.C. Martin et al., DT-2504786 (1975).
- [14] 3. Hovak et al., *Nukleonika*, **18**, 63 (1973).
- [15] Z. Nowak et al., *Radiochem. Radioanal. Lett.*, **12**, 79 (1972).

THE POST-IRRADIATION EFFECTS OF 30% TBP-KEROSENE-HNO₃ SYSTEMS

GENG YONGQIN YIN SHUYAO ZHANG SHIHUANG TONG TIANZHEN

(*Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275, Beijing*)

ABSTRACT

The post-irradiation effects of 30% TBP-Kerosene-HNO₃ systems have been investigated by means of the hafnium number test. It has been found that a delayed variation process of long duration of the hafnium numbers after irradiation occurs when the dose is greater than 5×10^6 rads. This variation process can be stopped by lowering the temperature to that of liquid nitrogen and it does not appear when the dose is lower than 4.59×10^5 rads. The general rule is that the values of the hafnium numbers drop rapidly after irradiation, then rise slowly, and finally get to an equilibrium value. The variation process can not be changed by sodium hydroxide solution and nitric acid solution scrub. These results suggest that the permanent and detrimental degradation products formed in irradiated 30% TBP-kerosene systems are secondary products. The effect of nitric acid concentration on the hafnium numbers has been studied. It has been found that there is a maximum at 0.5 N HNO₃ in aqueous phase for the starting values of the hafnium numbers as reported in most of the literatures. But under equilibrium conditions there is a minimum of the hafnium numbers at 0.5N HNO₃ and a maximum at 1N HNO₃. It is now universally accepted that the formation of the permanent and detrimental degradation products is the most favorable for 30% TBP-kerosene systems at 0.5N HNO₃ in aqueous phase. Our experimental results show that this opinion is one-sided. In addition, we have examined effects of the methylation by diazomethane on the hafnium numbers. It has been found that the values of the hafnium numbers drop greatly after the methylation. It is indicated by the results of the methylation experiments that the detrimental degradation product is a substance containing active hydrogen.