

基于人工神经网络的磷酸三丁酯 络合萃取 Np(IV、VI) 的模拟

周羽¹, 未根华¹, 何辉², 陈延鑫²

1. 哈尔滨工程大学 核安全与仿真技术国防重点学科实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001;

2. 中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要:近年来,核燃料后处理的计算机模拟研究成为世界各国研究核燃料后处理工艺过程的重要手段。本工作以磷酸三丁酯为萃取剂、煤油为稀释剂的混合有机萃取剂,在 HNO₃ 介质中络合萃取 Np(IV、VI) 的体系中,利用 BP 人工神经网络将萃取平衡分配比和萃取操作条件如初始硝酸浓度、初始 Np(IV、VI) 浓度、初始 U(VI) 浓度及温度进行了关联。建立了该体系下磷酸三丁酯络合萃取 Np(IV、VI) 的人工神经网络模型,并用该模型计算且检验了不同萃取条件对平衡分配比的影响。结果表明:在 25~60 °C、水相 c₀(HNO₃) 为 0.1~11 mol/L、水相初始铀质量浓度为 0~210 g/L 时,该人工神经网络模型可以对 Np(IV、VI) 萃取分配比进行预测,具有较高的计算精度。经过文献 Np(IV、VI) 萃取平衡分配比实验值检验,其检验平均相对误差在 2% 以内。

关键词:人工神经网络;铀;磷酸三丁酯;络合萃取

中图分类号: TL241.14; TP391.9 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2014)03-0149-08

doi: 10.7538/hhx.2014.36.03.0149

Simulation of Complex Extraction of Neptunium (IV, VI) With Tributyl Phosphate Based on Artificial Neural Networks

ZHOU Yu¹, WEI Gen-hua¹, HE Hui², CHEN Yan-xin²

1. Fundamental Science on Nuclear Safety and Simulation Technology Laboratory,
Harbin Engineering University, Harbin 150001, China;

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

Abstract: Computer simulation of nuclear fuel reprocessing in recent years becomes an important means of study the nuclear fuel reprocessing process in the world. Tributyl phosphate as the extractant and kerosene as the diluent were selected for the complex extraction of neptunium (IV, VI). By using BP artificial neural networks (ANN), the equilibrium distribution ratio was correlated with the extraction operational conditions in the extraction system, such as initial concentration of nitric acid, neptunium (IV, VI) and uranium (VI), as well as temperature. The ANN model of extraction equilibrium ratio was established. Moreover, the effects of different extraction condition on the equilibrium

收稿日期: 2013-09-21; **修订日期:** 2013-11-16

基金项目: 大厂重大专项资助项目(后处理流程各工艺单元数学模型和计算软件研制)(2010ZX06203-01)

作者简介: 周羽(1983—),男,重庆人,讲师,核燃料循环与材料专业

distribution ratio were predicted by using the model. The results show that the proposed model can simulate the experimental data and predict the process of extraction well, in the range of experiment conditions, such as 25-60 °C, 0.1-11 mol/L HNO₃ and 0-210 g/L U(VI). After testing by the Np(IV, VI) extraction distribution ratio values from the literature, the mean relative error is less than 2%.

Key words: artificial neural networks; neptunium; tributyl phosphate; complex extraction

²³⁷Np 的辐照产品 ²³⁸Pu 是比功率很高(0.5 W/g)的 α 放射源,其广泛应用于航天航空、舰艇、医疗卫生及军事领域,近年来需求量日益增加^[1]。Np 在天然环境中并不存在,而对于 3.5% ²³⁵U 的动力堆核燃料,辐照燃耗为 33 000 MWd/t,会产生 445 g/t(以重金属计)^[2]。并随着燃耗增加,其 Np 的产额会以燃耗的 1.5 次方成正比增长^[3]。因此,从乏燃料后处理流程中提取 ²³⁷Np 就成为众多提取途径中非常重要的一条。但由于后处理体系中的组分复杂、放射性毒性高,因此各国都选用计算机模拟计算或仿真的手段进行预测研究。目前许多代码都成功的模拟了 Np 的萃取行为和过程。如:法国马库尔和英国塞拉菲尔德研究队伍都成功地实现了在 Purex 流程中 Np 的萃取行为的控制和模拟,并成功实现了“铰管理”^[4-5]。这项工作依赖于经过验证,且准确、可靠的分析仿真程序,例如法国原子能委员会(CEA)的 PAREX 和英国 BNFL(英国核燃料公司)的 Speed Up 程序。这些程序均是双方在大量的 Np 分配数据和氧化还原动力学数据的基础上独立开发的。其中,Purex 流程中共去污分离循环(U、Np、Pu 共萃)的工艺条件由法国 CEA 提供^[6],铀线中铀中去铀的工艺条件由 BNFL 提供^[7-8]。前者的程序在法国 ATALANTE(CEA 马库尔)的热室(Chaîne Blindée Procédé,简称 CBP)中,经过乏燃料元件溶解液和脉冲柱实验验证。随后,在英国塞拉菲尔德的热室中重现。张虎等^[9]也用程序模拟了 Purex 流程中共去污过程的萃取行为,并用微型混合澄清槽的台架实验验证了该程序。综上,各个 Np 萃取过程的仿真模拟程序,都需要建立相应的 Np 萃取过程的分配比计算程序或预测程序。因此,本工作拟应用 BP 人工神经网络建立不同温度下 Np(IV、VI)的萃取平衡分配比模型,以期为后处理工艺及提铀工艺提供一定的预测分析手段和方法。

1 BP 人工神经网络

1986 年 Rumelhart 等提出一种人工神经网络(ANN)的误差反向传播训练算法(BP 算法),

系统解决了多层网络中隐含单元连接权的学习问题,由此算法构成的网络被称为 BP 网络。BP 网络是向前反馈网络中的一种,被广泛应用于非线性建模、函数逼近、模式分类等领域中^[10]。其典型结构示于图 1。

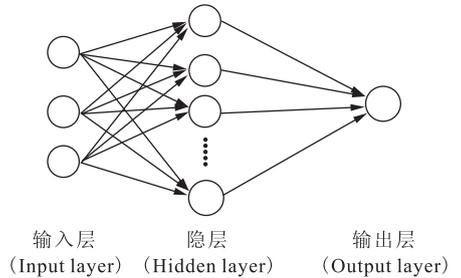


图 1 典型 BP 网络结构图

Fig. 1 Typical BP network structure

1.1 Np 萃取模型的建立

BP 人工神经网络亦广泛应用于液液溶剂萃取过程,利用其优良的函数逼近能力,用来描述萃取过程操作条件与平衡分配比的关联^[11]。

1.1.1 Np(IV, VI) 萃取平衡分配比数据 本工作采用的 Np(IV, VI) 萃取平衡分配比数据来源于文献^[12]。其中 Np(IV) 萃取平衡分配比数据 287 组, Np(VI) 萃取平衡分配比数据 321 组。本工作建立的 BP 人工神经网络中,分别使用 240 组 Np(IV) 萃取平衡分配比数据和 260 组 Np(VI) 萃取平衡分配比数据作为学习样本。余下数据作为该模型的检验样本。学习样本与检验样本均为随机抽取。

1.1.2 平衡分配比数据的标准化处理 BP 算法的学习过程分为两个阶段:(1) 正向传播过程,即给出输出信息通过输入层经隐层处理并计算每个单元的实际输出值;(2) 反向过程,若输出层未能得到期望的输出值,则逐层递归地计算实际输出与期望输出之差(误差),以便调节权值。虽然这一过程在数学层面保障了误差的反向传播,但它仍然是属于前馈型网络,故它不是非线性动力学系统,而

只是一个非线性映射。它也存在不少问题:(1) BP 算法按均方误差的梯度下降方向收敛,可能导致局部极小;(2) 学习收敛速度慢。为使 BP 神经网络收敛更快,本工作采用了 min-max 标准化处理分配比数据,即将输入与输出数据均按式(1)处理,使其映射为区间 $[0,1]$ 的数据集合。

$$B_i = \frac{A_i - A_{\min}}{A_{\max} - A_{\min}} \quad (1)$$

式中: A_i 、 B_i 分别表示输入和输出数据,如:初始硝酸浓度、温度等; A_{\min} 、 A_{\max} 分别表示输入数据的最小值和最大值。

1.2 Np 萃取过程的 BP 神经网络算法分析及建立

本工作应用 Matlab 人工神经网络工具箱来建立 Np(IV、VI) 萃取过程的模型。由于标准 BP 神经网络模型收敛周期长,学习周期多,亦采用了多种提高训练速度的方法来改进 BP 模型,使其在达到准确度的前提下,效率相对较高。将标准化处理之后水相 $c_0(\text{HNO}_3)$ 、 $c(\text{U})$ 、 $c(\text{Np(IV)})$ 和温度作为输入变量,将标准化处理之后四价铀的萃取平衡分配比作为输出变量,采用以下参数来建立 BP 神经网络:神经网络的设定神经元数目在 1~18;隐层传递函数为 Logsig、Tansig;训练目标最小误差为 10^{-3} ;学习速率在 0.1~0.5;输出

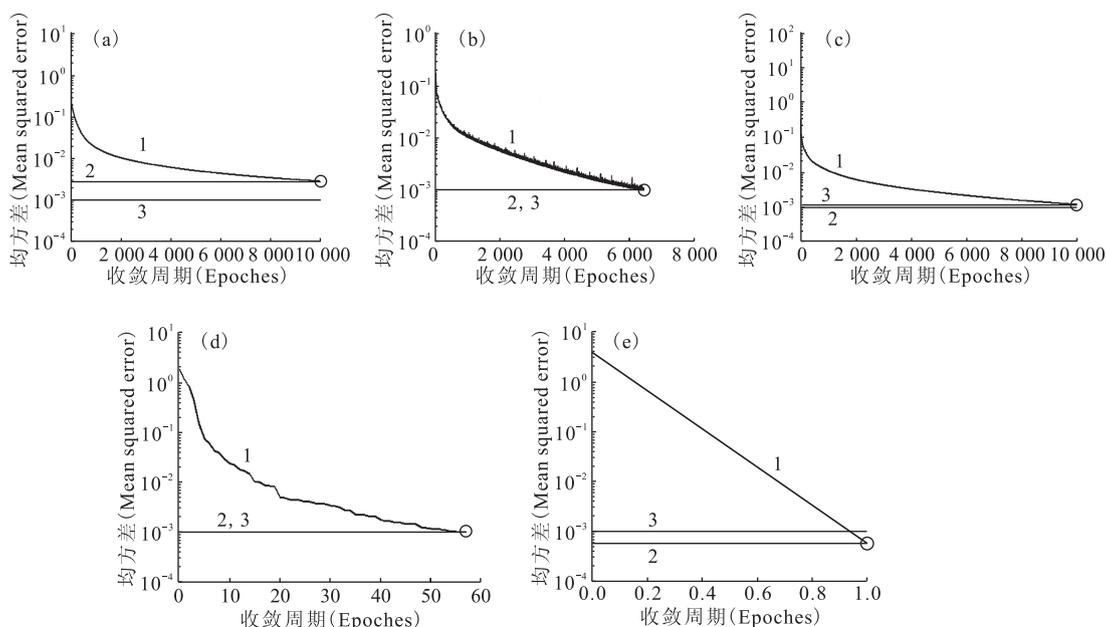
层传递函数为 Purelin。训练算法分别采用标准 BP 算法(Traingd)、共轭梯度算法(Trainscg)、L-M 算法(Trainlm)、动量梯度下降法(Traingdm)、自适应梯度算法(Traingda)分析神经网络收敛和优化后对 Np(IV、VI) 萃取过程平衡分配比的影响。不同神经网络算法的收敛曲线示于图 2。由图 2 可知,标准 BP 算法(Traingd)的收敛周期最长,而共轭梯度算法(Trainscg)和 L-M 算法(Trainlm)收敛速度明显快得多。从 HNO_3 介质中 Np(IV、VI)、含铀 HNO_3 介质中 Np(VI) 的不同训练算法的收敛周期的比较来看,也是 L-M 算法收敛速度最明显。故本工作主要讨论基于 L-M 法的神经网络模型。

2 结果与讨论

2.1 Np(IV) 萃取过程神经网络模型结果及优化

2.1.1 HNO_3 介质中 Np(IV) 萃取分配比模拟

不同隐层神经元数目时,Np(IV) 萃取平衡分配比模拟结果的相对误差列入表 1。由表 1 可知,在隐层神经元数目为 15 时,对 Np(IV) 萃取过程的平衡分配比造成的相对误差最小,为 0.26%。不同隐层传递函数的收敛曲线示于图 3。由图 3 可见,Tansig 函数的收敛周期更小,为 123,并且



1——训练(Train),2——最佳(Best),3——目标(Goal)

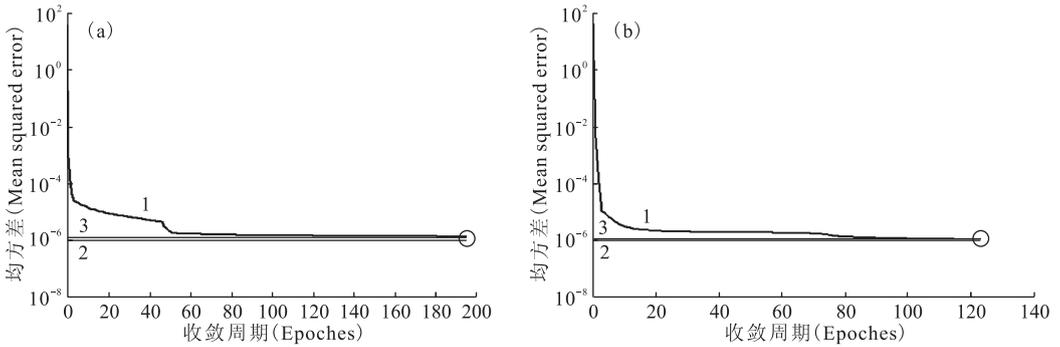
(a)——Traingd,(b)——Traingda,(c)——Traingdm,(d)——Trainscg,(e)——Trainlm

图 2 含铀 HNO_3 介质中 Np(IV) 不同神经网络训练算法的收敛曲线

Fig. 2 Convergence curves at variable training algorithms of Np(IV) in nitric acid and uranium medium ANN model

表 1 神经元数对 HNO_3 介质中 Np(IV) 萃取平衡分配比模拟的影响Table 1 Influence on distribution ratio of Np(IV) in nitric acid medium at variable hidden layer number of ANN

神经元数(Number of neurons)	相对误差(Relative error) / %	神经元数(Number of neurons)	相对误差(Relative error) / %	神经元数(Number of neurons)	相对误差(Relative error) / %
1	8.23	7	1.02	13	0.50
2	2.84	8	0.44	14	0.61
3	1.57	9	0.80	15	0.26
4	0.90	10	0.68	16	0.41
5	0.55	11	0.38	17	1.05
6	0.54	12	1.03	18	0.30



1——训练(Train), 2——最佳(Best), 3——目标(Goal)

(a)——Logsig, (b)——Tansig

图 3 HNO_3 介质中 Np(IV) 神经网络模型不同隐层传递函数的收敛曲线Fig. 3 Convergence curves at variable transfer functions of hidden layer of Np(IV) in HNO_3 medium model

收敛曲线更加平滑。因此,在 HNO_3 介质中 Np(IV) 的神经元模型中的隐层传递函数采用 Tansig 函数。

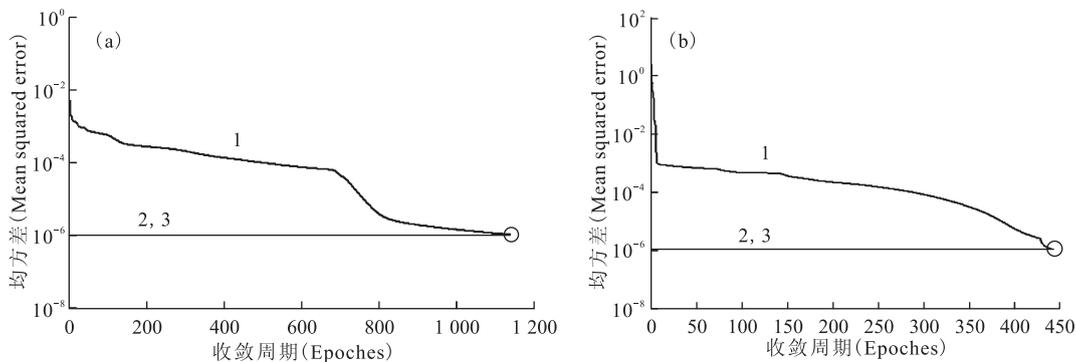
2.1.2 含铀 HNO_3 介质中 Np(IV) 萃取分配比模拟 不同隐层神经元数目时,含铀 HNO_3 介质中 Np(IV) 萃取平衡分配比模拟结果的相对误差列入表 2。由表 2 可知,在隐层神经元数目为 16 时,对 Np(IV) 萃取过程的平衡分配比造成的相对误差最小,为 0.47%。不同隐层传递函数的收敛曲线示于图 4。由图 4 可见, Tansig 函数的收敛周期更小,为

443。因此,在含铀 HNO_3 介质中 Np(IV) 的神经元模型中的隐层传递函数应采用 Tansig 函数。

2.1.3 学习速率优化 学习速率的作用是不不断调整权值的阈值,如果变化太大或过小均会对模型的收敛周期产生影响。因此,在建立 Np(IV) 神经网络模型基础上,通过改变学习速率,比较计算结果收敛速度,选择收敛速度快且稳定的作为优化后的学习速率,结果列入表 3。由表 3 可见, HNO_3 介质和含铀 HNO_3 介质中,两个模型均是在

表 2 神经元数对含铀 HNO_3 介质中 Np(IV) 萃取平衡分配比模拟的影响Table 2 Influence on distribution ratio of Np(IV) in nitric acid and uranium medium at variable hidden layer number of ANN

神经元数(Number of neurons)	相对误差(Relative error) / %	神经元数(Number of neurons)	相对误差(Relative error) / %	神经元数(Number of neurons)	相对误差(Relative error) / %
1	6.54	7	2.88	13	0.79
2	4.45	8	2.88	14	1.96
3	4.93	9	2.01	15	0.60
4	3.39	10	2.21	16	0.47
5	3.38	11	1.58	17	1.20
6	3.08	12	1.12	18	0.59



1——训练(Train),2——最佳(Best),3——目标(Goal)

(a)——Logsig,(b)——Tansig

图 4 含铀 HNO₃ 介质中 Np(IV)神经网络模型不同隐层传递函数的收敛曲线

Fig. 4 Convergence curves at variable transfer functions of hidden layer of Np(IV) in HNO₃ and uranium medium model

表 3 学习速率对 Np(IV)神经网络模型收敛周期的影响

Table 3 Influence on convergence cycles of Np(IV) ANN at variable learning rate

学习速率 (Learning rate)	收敛周期(Convergence cycle)	
	HNO ₃ 介质 Np(IV)模型(Np(IV) in nitric acid medium model)	含铀 HNO ₃ 介质 Np(IV)模型(Np(IV) in nitric acid and uranium medium model)
0.1	460	869
0.2	268	662
0.3	293	1 467
0.4	328	2 319
0.5	431	1 798

学习速率为 0.2 时收敛最快,故优化后的两个神经网络模型均采用学习速率为 0.2。

2.2 Np(VI)萃取过程神经网络模型结果及优化

2.2.1 HNO₃ 介质中 Np(VI)萃取分配比模拟

不同隐层神经元数目时,Np(VI)萃取平衡分配比模拟结果的相对误差列入表 4。由表 4 可知,在隐层神经元数目为 18 时,对 Np(VI)萃取过程的平衡分配比造成的相对误差最小,为 0.56%。

不同隐层传递函数的收敛曲线示于图 5。由图 5 可见,Tansig 函数的收敛周期更小,且 Logsig 函数在精度比较低的情况下就停止了训练。因此,在 HNO₃ 介质中 Np(VI)的神经元模型中的隐层传递函数应采用 Tansig 函数。

2.2.2 含铀 HNO₃ 介质中 Np(VI)萃取分配比模拟

不同隐层神经元数目时,含铀 HNO₃ 介质中 Np(VI)萃取平衡分配比模拟结果的相对误差列入表 5。

表 4 神经元数对 HNO₃ 介质中 Np(VI)萃取平衡分配比模拟的影响

Table 4 Influence on distribution ratio of Np(VI) in nitric acid medium at variable hidden layer number of ANN

神经元数(Number of neurons)	相对误差(Relative error) / %	神经元数(Number of neurons)	相对误差(Relative error) / %	神经元数(Number of neurons)	相对误差(Relative error) / %
1	31.15	7	1.15	13	0.75
2	4.77	8	1.03	14	0.64
3	1.68	9	1.04	15	0.73
4	1.40	10	0.70	16	0.72
5	4.54	11	1.17	17	0.90
6	1.00	12	0.79	18	0.56

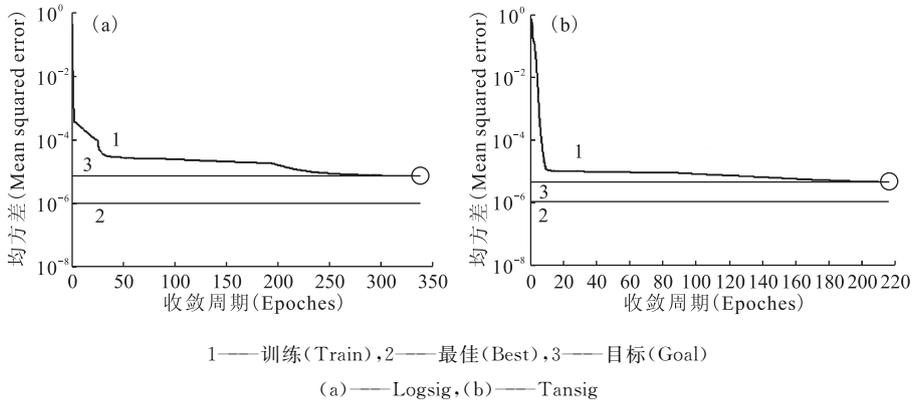
图 5 HNO₃ 介质中 Np(VI) 不同隐层传递函数的收敛曲线Fig. 5 Convergence curves at variable transfer functions of hidden layer of Np(VI) in HNO₃ medium model表 5 神经元数对含铀 HNO₃ 介质中 Np(VI) 萃取平衡分配比模拟的影响

Table 5 Influence on distribution ratio of Np(VI) in nitric acid and uranium medium at variable hidden layer number of ANN

神经元数(Number of neurons)	相对误差(Relative error) / %	神经元数(Number of neurons)	相对误差(Relative error) / %	神经元数(Number of neurons)	相对误差(Relative error) / %
1	5.98	7	1.61	13	1.07
2	3.38	8	1.50	14	1.15
3	2.13	9	1.40	15	1.40
4	1.71	10	1.50	16	1.39
5	1.58	11	1.28	17	1.07
6	1.51	12	1.16	18	1.19

由表 5 可知,在隐层神经元数目为 13 时,对 Np(VI) 萃取过程的平衡分配比造成的相对误差最小,为 1.07%。不同隐层传递函数的收敛曲线示于图 6。由图 6 可见,二者收敛周期没有较大差别,而 Logsig 函数的收敛曲线更加平滑。因此,在含铀 HNO₃ 介质中 Np(VI) 的神经元模型中的隐层

传递函数采用 Logsig 函数。

2.2.3 学习速率优化 不同学习速率 Np(VI) 神经网络模型收敛周期列入表 6。由表 6 可知: HNO₃ 介质中 Np(VI) 模型在学习速率为 0.1 时收敛最快;含铀 HNO₃ 介质中, Np(VI) 模型在学习速率为 0.2 时收敛最快。

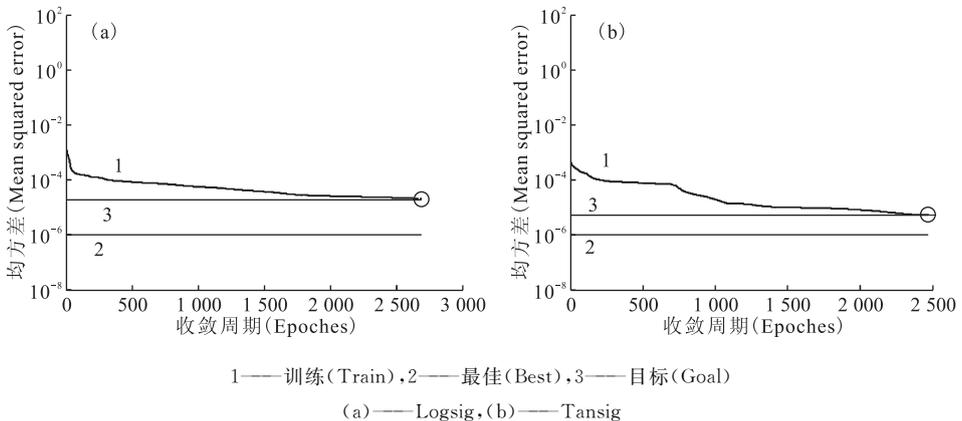
图 6 含铀 HNO₃ 介质中 Np(VI) 不同隐层传递函数的收敛曲线Fig. 6 Convergence curves at variable transfer functions of hidden layer of Np(VI) in HNO₃ and uranium medium model

表 6 学习速率对 Np(VI)神经网络模型收敛周期的影响

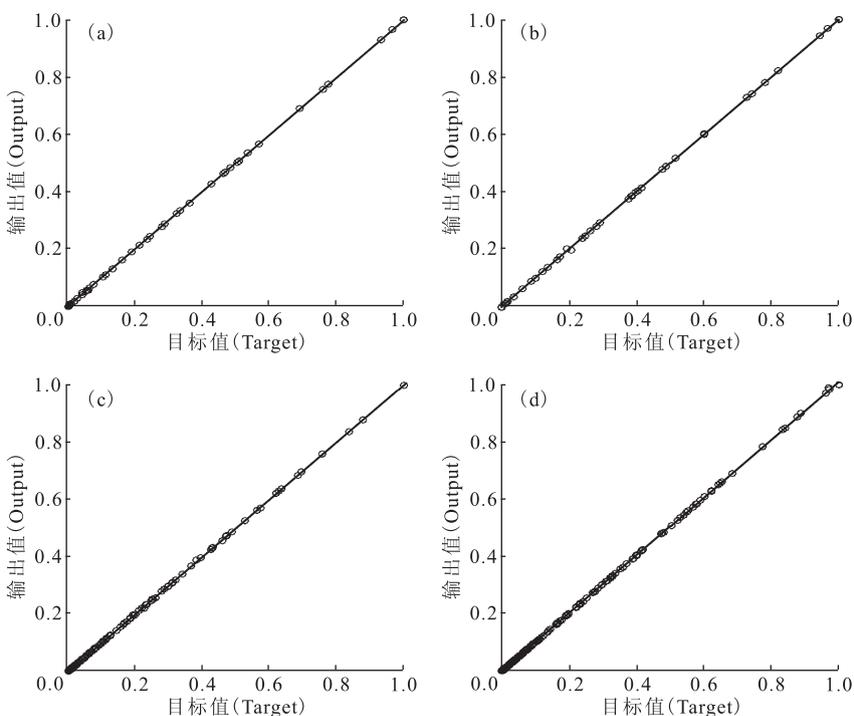
Table 6 Influence on convergence cycles of Np(VI) ANN at variable learning rate

学习速率 (Learning rate)	收敛周期(Convergence cycle)	
	HNO ₃ 介质 Np(VI)模型(Np(VI) in nitric acid medium model)	含铀 HNO ₃ 介质 Np(VI)模型(Np(VI) in nitric acid and uranium medium model)
	0.1	856
0.2	875	6 403
0.3	996	8 361
0.4	1 344	7 521
0.5	926	9 314

2.3 Np(IV、VI)人工神经网络模型的检验

检验样本数据来源于文献[12],选取未用于学习样本的数据,并且随机抽取。以检验样本的初始条件作为 Np(IV、VI)人工神经网络模型的输入条件,进行预测计算。以检验样本的 Np(IV、VI)各条件下的萃取平衡分配比为检验目标。图 7 为不同神经网络模型的预测值与检验样本检验目标的检验曲线。在 HNO₃ 介质中 Np(IV)和 Np(VI)

的人工神经网络模型,分别选取了温度范围从 25~60 °C、硝酸浓度从 0~11 mol/L 的检验样本 36 组和 34 组。由图 7(a,b)可知:HNO₃ 介质中 Np(IV)分配比人工神经网络模型的检验平均误差为 1.6%;HNO₃ 介质中 Np(VI)分配比人工神经网络模型的检验平均误差为 1.94%。在含铀的 HNO₃ 介质中 Np(IV)和 Np(VI)的人工神经网络模型,分别选取了温度范围从 25~60 °C、HNO₃



o——实验值(Data), ———拟合值(Fit)

(a)——HNO₃ 介质 Np(IV)模型(Np(IV) in nitric acid medium model),

(b)——HNO₃ 介质 Np(VI)模型(Np(VI) in nitric acid medium model),

(c)——含铀 HNO₃ 介质 Np(IV)模型(Np(IV) in nitric acid and uranium medium model),

(d)——含铀 HNO₃ 介质 Np(VI)模型(Np(VI) in nitric acid and uranium medium model)

图 7 不同神经网络模型检验结果

Fig. 7 Test results at variable Np(IV, VI) ANN model

浓度从 0~11 mol/L 的检验样本 60 组和 61 组。由图 7(c,d)可知:含铀 HNO_3 介质中 Np(IV) 分配比人工神经网络模型的检验平均误差为 1.5%;含铀 HNO_3 介质中 Np(VI) 分配比人工神经网络模型的检验平均误差为 1.4%。因此, Np(IV、VI) 人工神经网络模型预测值与检验值相差非常小,其检验平均相对误差均在 2% 以内。

3 结 论

(1) 应用 Matlab 人工神经网络工具箱建立和优化了 Np(IV、VI) 分别在磷酸三丁酯/煤油- HNO_3 体系和磷酸三丁酯/煤油-硝酸铀酰- HNO_3 体系中的 BP 人工神经网络模型。

(2) 经过文献 Np 实验分配比数据与计算预测值的检验,在 25~60 °C、水相 $c_0(\text{HNO}_3)$ 为 0.1~11 mol/L、水相初始铀质量浓度为 0~210 g/L 时有较好的预测能力,其检验平均相对误差小于 2%。

(3) 该人工神经网络模型有较高的计算准确度和令人满意的计算速度,可以在实际工艺过程分析中应用。

参考文献:

- [1] Lange R, Carroll W. Review of recent advances of radio-isotope power systems[J]. *Energy Conversion and Management*, 2008, 49 (3): 393-401.
- [2] Wymer R G, Vondra B L. Light water reactor nuclear fuel cycle[M]. New York: CRC Prees Inc, 1981: 68.
- [3] Ochsenfeld W, Petrich G, Schmidt H J, et al. Neptunium decontamination in a uranium purification cycle of a spent fuel reprocessing[J]. *Sep Sci Technol*, 1983, 18(14 & 15): 1685.
- [4] Sengupta A K. Ion exchange and solvent extraction: a series of advances[M]. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2007: 4-5.
- [5] Baron P, Lorrain B, Boullis B. Progress in partitioning: activities in ATALANTE[C] // 9th ATALANTE Conference. France: OECD/NEA IEM, 2006: 25-29.
- [6] Nuclear Energy Agency, OECD. French R&D on the partitioning and transmutation of long-lived radionuclides; NEA No. 6210[R]. France: NEA/OECD, 2005.
- [7] Fox O D, Jones C J, Birkett J E, et al. Advanced PUREX flowsheets for future Np and Pu fuel cycle demands. In Separations for the Nuclear Fuel Cycle in the 21st Century[G] // Lumetta G J, et al. Eds. ACS Symposium Series, Washington: American Chemical Society, 2006, 933: 89-102.
- [8] Taylor R J, Denniss I S, Wallwork A L. Neptunium control in an advanced Purex process[J]. *Nucl Energy*, 1997, 36(1): 39-46.
- [9] Zhang Hu, Ye Guo-an, Li Li, et al. Simulation of the neptunium behavior during the first solvent extraction cycle in the PUREX process[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2013, 295 (2): 883-888.
- [10] 闫平凡,张长水. 人工神经网络与模拟进化计算[M]. 北京:清华大学出版社,2000:14-32.
- [11] 管国锋,马晓龙,姚虎卿. 磷酸三丁酯络合萃取丁酸的研究[J]. *南京化工大学学报(自然科学版)*, 2000, 21(06):823-827.
- [12] Dressler P, Kolarik Z, Karlsruhe K. Purex process related distribution data on neptunium (IV, VI): KFK-4667[R]. Karlsruhe: Kernforschungszentrum, 1990.