

30%TBP-煤油循环使用过程中的辐解行为

李辉波¹, 苏哲¹, 丛海峰¹, 宋凤丽², 刘占元¹, 王孝荣¹, 林灿生¹

1. 中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413;

2. 核与辐射安全中心 核燃料与放射性废物部, 北京 100082

摘要: 为了了解溶剂在乏燃料后处理真实使用过程的辐解稳定性, 对比研究了 30%TBP-煤油-HNO₃ 体系在 γ 和 α 的静态累积辐照和动态循环辐照情况下的辐解行为。研究表明: 静态累积辐照所引起的溶剂辐解产物生成量、铀保留和钚保留等性能的变化比动态循环辐照明显; 当辐照吸收剂量达到 1.0×10^5 Gy (相当于动态循环辐照 20 次) 时, 静态累积辐照引起的溶剂铀保留值 10 倍于动态循环辐照, 证实了在乏燃料后处理工艺过程中, 通过溶剂的酸碱洗涤, 去除 HDBP、H₂MBP 等主要辐解产物, 可提高溶剂的循环使用寿命。同时研究结果显示, 溶剂的 α 辐照损伤大于 γ 辐照。

关键词: 乏燃料后处理; 辐解; 溶剂循环使用; TBP; 铀保留

中图分类号: TL283 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2014)03-0157-06

doi: 10.7538/hhx.2014.36.03.0157

Effects of Solvent Recycling on Radiolysis Behaviors of 30%TBP-Kerosene

LI Hui-bo¹, SU Zhe¹, CONG Hai-feng¹, SONG Feng-li², LIU Zhan-yuan¹,
WANG Xiao-rong¹, LIN Can-sheng¹

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

2. Nuclear and Radiation Safety Center, Department of Nuclear Fuel and Radioactive Waste Management,
Beijing 100082, China

Abstract: In order to understand the irradiation stability of solvent in the real Purex process, the radiolysis behaviors of 30%TBP-kerosene-HNO₃ during α or γ static-state continuous and dynamic recycling irradiation were studied. The results show that the static-state continuous irradiation has more prominent effect on degradation products, plutonium and ruthenium retention in the organic phase than dynamic recycling irradiation. When the absorbed dose is 1.0×10^5 Gy (the number of recycling is 20), plutonium retention by static-state continuous irradiation is 10 times as large as by dynamic recycling irradiation. It is approved that the number of recycling will be more by the regular cleanup of degradation products (such as HDBP, H₂MBP, and so on) before its recycling in the real Purex process, where the solvent is recycled after alkaline cleanup followed by acidification. On the other hand, the radiolytic degradation of 30%TBP-kerosene-HNO₃ by α irradiation is higher than γ irradiation.

Key words: spent fuel reprocessing; radiolytic degradation; solvent recycling; TBP; plutonium retention

以 30% 磷酸三丁酯(TBP)-煤油- HNO_3 为萃取体系的 Purex 流程是目前世界上唯一商业应用的乏燃料后处理水法流程。在整个工艺过程中, 30% TBP-煤油- HNO_3 体系会受到 α 、 β 、 γ 的强辐射作用和不同试剂的化学作用, 使其在使用过程中产生辐解、聚合及其它复杂的化学反应, 引起萃取剂及稀释剂物性变化。考虑到经济因素和废物最小化, 通常将使用过的 TBP 和煤油经酸碱洗涤, 将部分有害辐解产物去除后再循环使用。但辐解产物中只有部分能通过酸碱洗涤去除, 如磷酸二丁酯(HDBP)和磷酸一丁酯(H_2MBP), 而另一部分辐解产物却不能用酸碱洗涤去除, 这些辐解产物一方面可能会影响溶剂萃取性能的变化, 另一方面络合能力较强的辐解产物将会造成重金属保留的积累(如钆、铈、铀等), 甚至可能与料液作用产生界面污物或引起乳化造成萃取分相困难, 操作条件恶化, 影响萃取工艺的正常进行。

目前, 针对 30% TBP-煤油- HNO_3 体系在稳定状态下的静态累积辐照行为研究成果较多^[1-9], 而围绕溶剂在乏燃料后处理循环使用过程中的辐解行为研究则较少。实际上乏燃料后处理溶剂萃取过程是在连续搅拌下, 实现溶剂与水相充分混合, 达到萃取分离目的, 同时后处理厂为降低运行成本和减少废物, 所有的溶剂均应循环使用, 故溶剂的静态辐解行为与后处理真实过程存在一定的差距。本工作拟针对溶剂在乏燃料后处理工艺中的使用特点, 对比研究溶剂体系在静态累积辐照和动态循环辐照方式下的辐解行为及对铈、钆萃取性能和保留的影响, 为了解溶剂在真实使用过程的辐解行为提供参考。

1 试验部分

1.1 主要试剂及仪器

TBP, 分析纯, 广东汕头市西陇化工厂; 磷酸二丁酯(HDBP), 分析纯, 北京化工厂; 磷酸一丁酯(H_2MBP), 化学纯, 天津市化学试剂一厂; *N*-甲基-*N*亚硝基对甲基磺酰胺, 纯度 99%, 北京偶合科技有限公司; 特种煤油, 分析纯, 中核 404 厂; 二甲基羟胺溶液, 纯度 97.7%, 中国原子能科学研究院; 戊醇、硝酸、氢氧化钾等试剂, 分析纯, 北京化学试剂公司。

LS-6000LL 型液体闪烁谱仪, 美国 Bechman 公司; Clarus 500 型气相色谱仪, 美国 PerkinElmer 公司; 色谱柱 (30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm), OV-17, 中国科学院大连化学物理研究所; Lambda950 型分光光度计, 美国 PE 公司; 甲酯化装置、循环辐照装置, 自制。

1.2 实验方法

1.2.1 溶剂的辐照方法

(1) 溶剂静态累积辐照

溶剂静态 γ 累积辐照: 按体积比配制 30% TBP-煤油溶液, 然后用等体积 $w=5\%$ Na_2CO_3 洗涤 3 次, 再用 0.1 mol/L HNO_3 洗涤 3 次, 最后用去离子水洗至中性。将洗涤后的 30% TBP-煤油与 3 mol/L 的 HNO_3 平衡 3 次后, 再将混合溶液放置于具有磨口塞的辐照管中, 在空气气氛中于常温下 γ 辐照至一定剂量, 辐照源为 4.8×10^{15} Bq 的 ^{60}Co , 用重铬酸钾银剂量计测定每次辐照溶液的吸收剂量率, 并根据辐照时间计算辐照吸收剂量。

溶剂静态 α 累积辐照: 溶剂体系的预处理同上。取 20 mL 经预处理后的 30% TBP-煤油, 与不同浓度的 HNO_3 平衡 3 次后, 放入萃取反应器中, 并与相同体积的 1.6 g/L ^{238}Pu HNO_3 溶液(硝酸浓度与有机相平衡酸度相同)进行混合萃取, 利用有机相萃取的 ^{238}Pu 进行溶剂 α 辐照反应, 辐照剂量按文献[10]进行计算。

(2) 溶剂动态循环辐照

溶剂动态循环辐照过程按图 1 所示流程进行, 为了模拟处理燃耗 55 GWd/t(以 U 计)、冷却 5 a 的压水堆乏燃料流程中 30% TBP-特种煤油- HNO_3 体系循环使用的真实过程, 除特别标示外, 全文溶剂单次循环吸收剂量选择为 5.0×10^3 Gy (^{60}Co 源的 γ 辐照或 ^{238}Pu 的 α 辐照), 溶剂吸收剂量总量计算方法见文献[10]。

1.2.2 辐解产物分析方法 30% TBP-煤油- HNO_3 体系辐解产物 HDBP、 H_2MBP 采用气相色谱法进行测量, 样品预处理方法和测量误差见文献[11]。分析测量条件: 气化室温度 250 $^\circ\text{C}$ 、检测器温度 280 $^\circ\text{C}$ 、柱温 230 $^\circ\text{C}$ 、载气氮气流速为 1 mL/min、氢气流速为 70 mL/min、空气流速为 115 mL/min、进样量为 0.3 μL 。30% TBP-煤油- HNO_3 体系辐解产物碳基化合物采用分光光度法

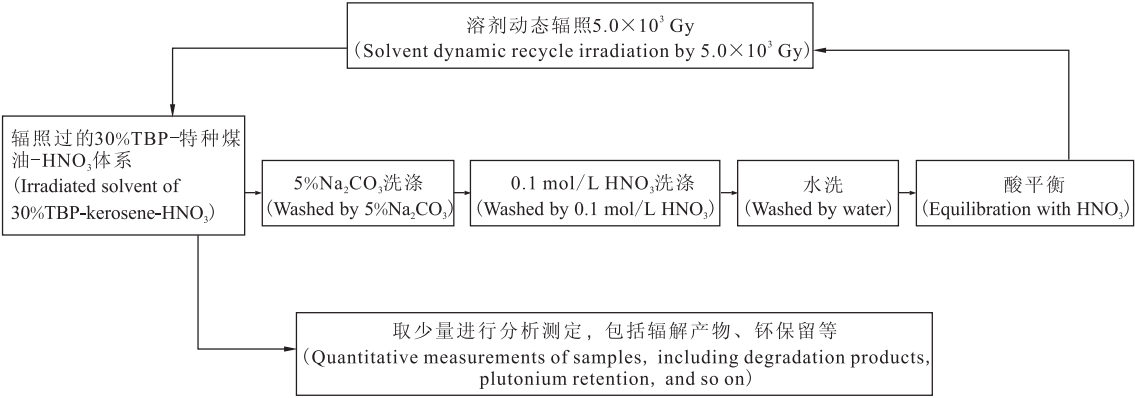


图 1 溶剂循环辐照流程图
Fig. 1 Process of solvent recycling irradiation

进行测量。基本原理是在酸性介质中羰基化合物与 2,4-二硝基苯肼发生缩合反应,生成相应的苯腙,腙进一步与氢氧化钾反应产生酒红色的共轭醌,红色的强度反映了羰基化合物的含量。详细测量方法和测量误差见文献[12]。

1.2.3 辐照溶剂中钚保留值的测定 取 1 mL 经 γ 辐照的溶剂与等体积的含钚溶液 ($\rho(\text{Pu}) = 1.6 \text{ g/L}$) 进行混合萃取或直接取 1 mL 经 α 辐照的溶剂,经反萃、酸碱洗涤和水洗后,取样采用液体闪烁仪测定溶剂中钚的含量。残留在有机相中的钚与反萃前有机相钚的比值计为钚保留值 ($Y(\text{Pu})$)。

1.2.4 辐照溶剂中钚保留值的测定
(1) 亚硝酰钚硝酸根络合物的制备:采用魏启慧等^[6]使用的铋酸钠挥发法生成 RuO_4 ,制备了非放的亚硝酰钚硝酸根络合物溶液和 ^{103}Ru 标记的 RuNO 硝酸根络合物溶液。

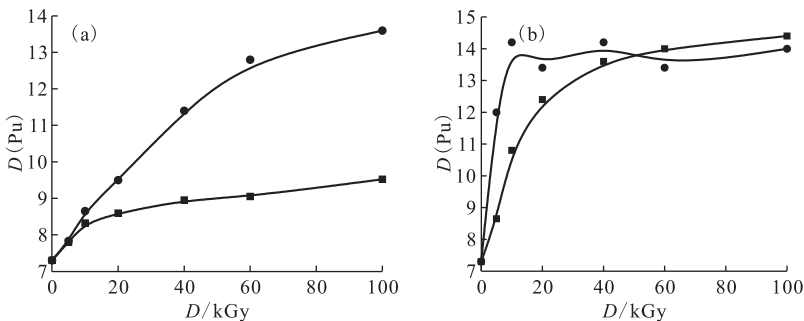
(2) 有机相钚保留值的测定:经辐照 30% TBP-煤油- HNO_3 体系与一定 HNO_3 浓度下 ^{103}Ru 标记的 RuNO 硝酸根络合物溶液混合进行萃取,

分相后有机相用与萃取水相相同浓度的 HNO_3 溶液混合洗涤 5 min,然后再用等体积的 5% Na_2CO_3 水溶液洗涤 3 次,等体积 0.2 mol/L HNO_3 溶液洗涤 1 次,最后用等体积蒸馏水洗涤 1 次,最后取样测定有机相钚的放射性活度,洗涤后有机相钚放射性活度与萃取后有机相钚放射性活度的比值计为钚保留值 ($Y(\text{Ru})$)。

2 结果与讨论

2.1 静态累积辐照和动态循环辐照的溶剂对钚萃取行为的影响

在溶剂的辐解产物中,一般认为 HDBP 是最有害的物质,其借助于氢键而形成比 TBP 对铀和钚有更高络合能力的 $\text{DBP} \cdot \text{TBP}$ 萃取络合物。30% TBP-煤油- HNO_3 体系在 γ 和 α 的静态累积辐照和动态循环辐照情况下对钚萃取分配比 ($D(\text{Pu})$) 的变化示于图 2。由图 2 可知:两种辐照方式下,辐照后的溶剂对钚的萃取分配比均随溶剂吸收剂量的增加而增加,但在相同的吸收剂



●——静态累积辐照(Static-state continuous irradiation), ■——动态循环辐照(Dynamic recycling irradiation)

图 2 钚萃取分配比随溶剂 γ (a) 和 α (b) 辐照吸收剂量的变化

Fig. 2 Variation of $D(\text{Pu})$ with γ (a) and α (b) irradiation absorbed dose

量辐照下,静态累积辐照后的溶剂对铀的萃取分配比比动态循环辐照后的要大,并随着吸收辐照剂量的增加,两者的差别越明显,这种现象表明溶剂体系在 γ 辐照过程中,除了产生 HDBP、 H_2MBP 、 $\cdot\text{H}$ 、 $\cdot\text{HO}$ 、 $\cdot\text{NO}_2$ 等外^[3-4,7-8,12],这些辐解产物还会进一步产生复杂的聚合反应,生成对铀萃取分配比更高的复杂聚合物。

30%TBP-煤油- HNO_3 体系的 α 辐照对比研究表明,溶剂体系在 α 动态循环辐照情况下,辐照后的溶剂对铀的萃取分配比随溶剂吸收剂量的增加而增加。在 α 静态累积辐照情况下,当溶剂吸收剂量小于 2×10^4 Gy 时,辐照后的溶剂对铀的萃取分配比随溶剂吸收剂量的增加而增加,当溶剂吸收剂量大于 2×10^4 Gy 时,辐照后的溶剂对铀的萃取分配比随溶剂吸收剂量变化不明显,实验发现此时体系出现明显的白色絮状第三相,而动态循环辐照 20 次(相当于吸收剂量达到 10^5 Gy)、溶剂 γ 吸收剂量达到 1×10^6 Gy 时均未出现第三相。这种现象的主要原因是:(1) 溶剂 α 辐照产生的辐解损伤比 γ 辐照大,产生更多的辐解产物^[10-12];(2) 静态累积辐照过程引起 HDBP、 H_2MBP 等主要辐照产物的累积和进一步的聚合反应,生成更多对铀强络合能力的辐解产物,这些铀络合物由于密度、在有机相中溶解度等变化,最终以第三相形式沉积在水相和有机相界面附近,造成有机相上清液中铀的损失,从而出现萃取分配比随溶剂 α 吸收剂量的增加而变化不明显的现象。

2.2 静态累积辐照和动态循环辐照过程对溶剂主要辐解产物的影响

30%TBP-煤油- HNO_3 体系在 γ 和 α 的静态累积辐照和动态循环辐照情况下主要辐解产物 HDBP 和 H_2MBP 浓度随吸收辐照剂量的变化曲线示于图 3。由图 3 可知:HDBP 和 H_2MBP 生成量均随溶剂 γ 和 α 吸收剂量的增加而增加,但静态累积辐照后溶剂中 HDBP 和 H_2MBP 含量均比动态循环辐照产生量大;同时,在相同的吸收辐照剂量下,溶剂受 α 辐照降解生成的 HDBP 和 H_2MBP 量比 γ 辐照大,进一步证明了 α 、 γ 射线与溶剂介质作用时对溶剂造成的损伤存在一定的差异^[10]。

2.3 静态累积辐照和动态循环辐照过程对溶剂铀保留的影响

图 4 和图 5 分别为 30%TBP-特种煤油- HNO_3 体系在 γ 和 α 静态累积辐照和动态循环辐照情况下有机相铀保留的影响曲线。由图 4、5 可知:溶剂无论受 γ 或 α 辐照,两种辐照方式所引起的溶剂铀保留值($Y(\text{Pu})$)均随溶剂吸收剂量增加而增加;同时当溶剂所受吸收剂量相同的情况下,溶剂的静态累积辐照所引起的有机相铀保留值均比动态循环辐照的大;当辐照吸收剂量达到 1.0×10^5 Gy(相当于溶剂动态辐照 20 次)时,溶剂 γ 静态累积辐照引起的溶剂铀保留值是动态循环辐照的 10 倍,溶剂 α 静态累积辐照引起的溶剂铀保留值是动态循环辐照的 12 倍。另外,图 4 和图 5 对比结果显示,在相同的吸收辐照剂量下, α 辐照造

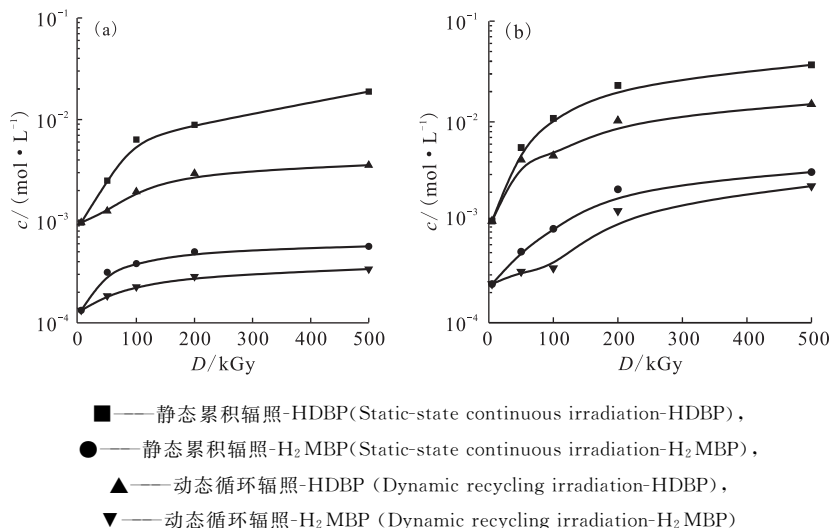
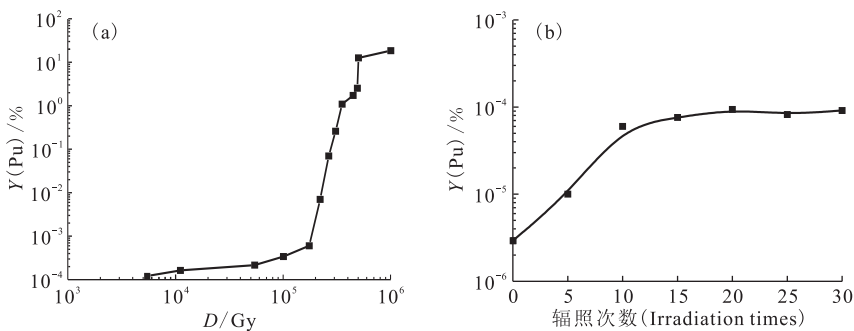


图 3 溶剂辐解产物浓度随溶剂 γ (a) 和 α (b) 辐照吸收剂量的变化

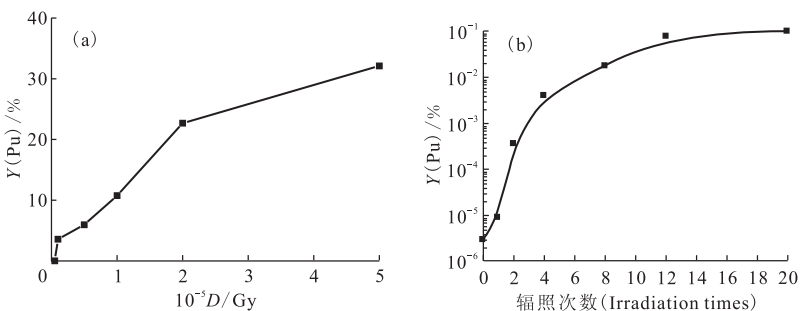
Fig. 3 Effect of γ (a) and α (b) irradiation absorbed dose on the concentration of degradation products



(a)——静态累积辐照(Static-state continuous irradiation), (b)——动态循环辐照(Dynamic recycling irradiation)

图 4 γ 辐照过程对溶剂铀保留的影响

Fig. 4 Effect of plutonium retention in the organic phase during γ irradiation



(a)——静态累积辐照(Static-state continuous irradiation), (b)——动态循环辐照(Dynamic recycling irradiation)

图 5 α 辐照过程对溶剂铀保留的影响

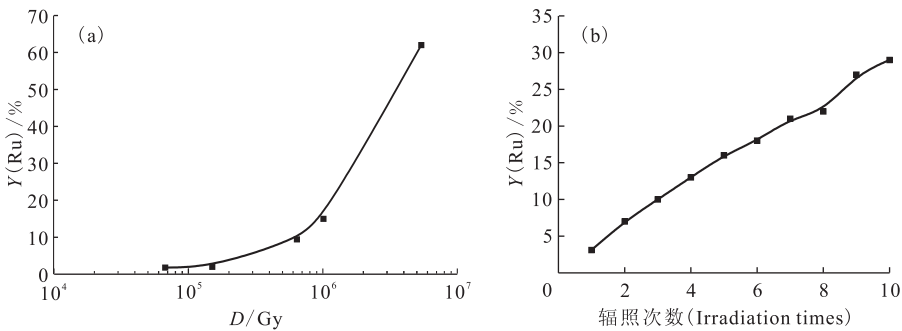
Fig. 5 Effect of plutonium retention in the organic phase during α irradiation

成溶剂铀保留值均大于 γ 辐照,进一步表明 α 和 γ 对溶剂的辐解行为存在不同之处。

2.4 静态累积辐照和动态循环辐照过程对溶剂钚保留的影响

30% TBP-煤油- HNO_3 体系在 γ 静态累积辐照和动态循环辐照情况下对有机相钚保留的影响示于图 6。为了便于有机相钚的放射性测量,提高辐照后溶剂中钚的含量,实验研究选择循环

辐照单次吸收剂量为 5×10^5 Gy。由图 6 可知:有机相中钚保留值随着溶剂吸收 γ 剂量的增加而增加;在相同累积吸收剂量下,循环辐照过程所引起的钚保留值小于静态累积辐照。由于在酸碱洗涤过程中,去除的主要辐解产物是 HDBP、 H_2MBP ,可见, HDBP、 H_2MBP 参与了保留钚的强络合辐解产物的生成,在真实流程中通过酸碱洗涤,确实可延长溶剂的使用寿命,这与 Pruett^[13]



(a)——静态累积辐照(Static-state continuous irradiation), (b)——动态循环辐照(Dynamic recycling irradiation)

图 6 γ 辐照过程对溶剂钚保留的影响

Fig. 6 Effect of ruthenium retention in the organic phase during γ irradiation

和 Wallace^[14] 的观点一致。但循环辐照的结果也表明, HDBP、H₂MBP 仅仅是造成钔暂时性保留的主要产物之一, 而不是引起钔永久保留的强络合辐解物, 宋凤丽等^[15] 对保留钔的强络合辐解产物的研究表明, 引起钔永久保留的强络合辐解产物是含有亚硝酸酯基团的中性磷酸酯。

3 结 论

30%TBP-煤油-HNO₃ 体系在 γ 和 α 的静态累积辐照和动态循环辐照的辐照行为研究结果表明, 静态累积辐照所引起的溶剂辐解产物产生量、钔和钔的保留等性能变化均比动态循环辐照明显, 进一步证实了在乏燃料后处理工艺过程中, 通过溶剂的酸碱洗涤, 去除 HDBP、H₂MBP 等主要辐解产物, 可提高溶剂的循环使用寿命和使用经济性。同时研究结果表明, 溶剂的 α 辐照损伤大于 γ 辐照, 表明 α 和 γ 对溶剂的辐解行为存在不同之处, 具体辐照行为和机理有待深入研究。

参考文献:

- [1] Tahraoui A, Morris H. Decomposition of solvent extraction media during nuclear reprocessing[J]. Sep Sci Technol, 1995, 30(12): 2603-2607.
- [2] Hardy C J. Analysis of alkyl esters of phosphoric acid by gas chromatography[J]. J Chromatogr, 1964, 13: 372-376.
- [3] Lee Y C, Ting G. Determination of dibutyl and monobutyl phosphates in tributyl phosphate kerosene mixtures by solvent extraction and gas chromatography[J]. Anal Chim Acta, 1979, 106: 373-380.
- [4] Burr J G. The radiolysis of tributyl phosphate[J]. J Radiat Res, 1958, 8(3): 214-216.
- [5] 魏金山. Purex 过程中影响分离的萃取剂辐解产物的研究[J]. 核化学与放射化学, 1993, 15(1): 33-39.
- [6] 魏启慧, 侯淑彬. 亚硝酸钔硝酸基络合物和亚硝酸钔亚硝酸基络合物的制备和鉴定[J]. 原子能科学技术, 1978, 12(2): 152-156.
- [7] 宋凤丽, 李金英, 周常新, 等. TBP 萃取体系辐解产物的分析[J]. 核化学与放射化学, 2011, 33(1): 12-17.
- [8] Zaitsev V D, Khaikin G I. Formation of solvated electrons during radiolysis of liquid tri-n-butylphosphate[J]. High Energy Chem, 1989, 23: 79-83.
- [9] Holley W R, Mian I S, Park S J, et al. A model for interphase chromosomes and evaluation of radiation-induced aberrations[J]. J Radiat Res, 2002, 158: 568-580.
- [10] 李辉波, 苏哲, 丛海峰, 等. 30%TBP-煤油-硝酸体系的 α 和 γ 辐照行为[J]. 核化学与放射化学, 2012, 34(5): 281-285.
- [11] 丛海峰, 李辉波, 苏哲, 等. 30%TBP-煤油-HNO₃ 体系的 α 辐解行为 I: 溶剂辐解生成 DBP/MBP 的规律[J]. 核化学与放射化学, 2013, 35(4): 222-227.
- [12] 苏哲, 李辉波, 丛海峰, 等. 30%TBP-煤油-HNO₃ 体系的 α 辐解行为 II: 溶剂辐解生成羰基化合物的规律[J]. 核化学与放射化学, 2013, 35(5): 281-285.
- [13] Pruett D J. The solvent extraction behavior of ruthenium I: the nitric acid-tri-n-butyl phosphate system[J]. Radiochim Acta, 1980, 27(2): 115-120.
- [14] Wallace R M. Nitrosyruthenium-organophosphorous complexes[J]. Nucl Sci Eng, 1964, 19(3): 296-299.
- [15] 宋凤丽, 李金英, 苏哲, 等. 保留钔的强络合辐解产物[J]. 核化学与放射化学, 2011, 33(4): 211-218.