

乏燃料后处理中的辐射化学问题

II. 水溶液和稀释剂的辐射分解

汤 嘉¹, 翁汉钦¹, 何 辉², 叶国安², 林铭章^{1,3,*}

1. 中国科学技术大学 物理学院 工程与应用物理系, 安徽 合肥 230026;

2. 中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413;

3. 中国科学院 核能安全技术研究所, 安徽 合肥 230031

摘要: 由于乏燃料具有强辐射性的特点, 辐射化学伴随在乏燃料后处理每个过程中。尽管 α 和 γ 等电离辐射对于萃取剂本身的直接效应一般不大, 但是它们通过与水相和油相中的溶剂相互作用产生的自由基, 一方面可以攻击萃取剂的配位基团, 另一方面溶剂辐解产生的活性粒种可能与金属离子反应改变其氧化态, 从而降低其萃取效率或分配比。水相中硝酸辐解产生的亚硝酸对于金属离子的氧化态会产生重要影响, 产生的自由基如 $\cdot\text{NO}_3$ 等也会与萃取剂反应使其劣化。在先进核能系统中, 随着燃料的提高, 放射性更强, 而且用于溶解乏燃料的硝酸浓度也增高, 因而, 对于先进核燃料循环中的辐射化学研究既是良好机遇也是重大挑战。本文重点对近十年来国内外在乏燃料后处理(溶剂萃取)方面有关辐射化学研究, 特别是硝酸的辐射分解、铜系水溶液的辐射化学、稀释剂的辐射分解等方面进行综述与讨论。

关键词: 硝酸; 辐射化学; 稳定性; 铜系元素; 自由基

中图分类号: TL249 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2020)01-0001-12

doi: 10.7538/hhx.2020.YX.2018081

Radiation Chemistry in Spent Fuel Reprocessing

II. Radiolysis of Aqueous Solution and Diluent

TANG Jia¹, WENG Han-qin¹, HE Hui², YE Guo-an², LIN Ming-zhang^{1,3,*}

1. Department of Engineering and Applied Physics, School of Physical Sciences,
University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;

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

3. Institute of Nuclear Energy Safety Technology, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China

Abstract: Due to the strong radioactivity of spent nuclear fuel, radiation chemistry is accompanied in spent fuel reprocessing. Although the direct effects of ionizing radiation on the extractant itself are usually not significant, the reactive radicals generated by the interaction of ionizing irradiation with the solvent molecules in water or oil phases, may attack the extractant. The transient species produced by solvent radiolysis may react with metal ions

收稿日期: 2018-09-11; **修订日期:** 2019-06-06

作者简介: 汤 嘉(1995—), 男, 湖北黄冈人, 硕士研究生, 核科学与技术专业, E-mail: jiatang@mail.ustc.edu.cn

* **通信联系人:** 林铭章(1965—), 男, 福建泉州人, 博士, 教授, 博士生导师, 从事辐射化学与放射化学研究, E-mail: gelin@ustc.edu.cn

and change their oxidation state, resulting in the decrease of their extraction efficiencies or partition ratios. The nitrous acid produced by nitric acid radiolysis in the aqueous phase has an important influence on the oxidation state of the metal ion, and other radicals such as $\cdot\text{NO}_3$ also can deteriorate the solvent. In advanced nuclear energy systems, the radioactivity is stronger because of the higher burnup of the nuclear fuel. The concentration of nitric acid used to dissolve spent fuel also increases. Therefore, it is now a good opportunity to carry out radiation chemistry studies for advanced fuel cycles, but obviously with great challenge. This review aims to discuss radiation chemistry related to researches on reprocessing (solvent extraction) in the past decade, especially the radiolysis of nitric acid, the radiation chemistry of actinide aqueous solutions and the radiolysis of diluent.

Key words: nitric acid; radiation chemistry; stability; actinide; free radicals

自1952年12月美国实现增殖堆1号(EBR-1)首次利用核能发电以来,世界核电已有60多年的发展历史。2014年,核电站向全球供应2 441 TWh的电能,这占到当年全球发电量的10%,而中国为了迎合能源结构改革,将大力发展核电。发展迅猛的核电行业带来了经济利益的同时,也随之产生大量的乏燃料。乏燃料能否得到安全有效的处理、处置关系着核电的发展。为了实现核能的可持续发展战略,我国采取对乏燃料进行闭式循环的战略,即对乏燃料进行后处理,回收铀、钚,并通过再循环加以利用,以提高核燃料的利用率,减少放射性产物的毒素和体积^[1]。

关于乏燃料后处理的元素分离,已发展出多种商用和实验室阶段的后处理流程,如PUREX流程^[2]、UREX流程^[3]、COEX流程^[4]、CSEX流程^[5]、SREX流程^[6]、FPEX流程^[7]、TRUEX流程^[8]、DIAMEX流程^[9]、ARTIST流程^[10]、TALSPEAK流程^[11]、GANEX流程^[12]。由于乏燃料具有放射性的特殊性,这些湿法流程中水相和有机相不可避免会受到²³⁸Pu、²⁴¹Am等 α 辐射源产生的 α 辐射以及裂片核素如⁹⁰Sr、¹³⁷Cs产生的 β 和 γ 辐射。该过程中产生的辐射使得水相和有机相的物质发生化学反应。简而言之,在乏燃料后处理中需要关注辐射化学的主要原因在于:(1)辐射分解降低了配体浓度从而导致萃取效率降低;(2)辐解产物往往是新的络合剂从而导致分离因子降低;(3)辐解产物经常是亲水性的络合剂,因而对反萃不利;(4)辐射分解产生的中间活性粒种可能改变金属的价态。

本综述系列I^[13]已经对磷酸三丁酯(TBP)及多种新型的萃取剂的辐射稳定性进行了介绍和讨论。本文作为系列II,将主要从硝酸辐解、铀系

水溶液化学、稀释剂的辐射稳定性以及乏燃料的氧化溶解四个方面介绍,并简单解释辐解的机理。

1 硝酸的辐解

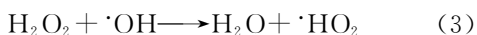
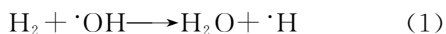
硝酸普遍存在于水法后处理阶段的溶剂萃取过程中,而后处理过程的²³⁵U、²³⁹Pu等次铀系核素和⁹⁰Sr、¹³⁷Cs等裂片核素均具有较强的放射性,这些电离辐解会使硝酸产生 NO_2^- 和 HNO_2 等辐解产物,影响萃取元素的价态,对萃取过程产生不利的影响,因此研究硝酸的辐射分解机理具有重要的意义。对硝酸辐解的研究已经广泛地开展^[14-19]。低浓度下的硝酸辐解机理已经被较为充分地理解^[18,20],而较高浓度条件下的硝酸辐解机理一直没有得到合理的解释^[21]。其主要原因在于硝酸稀溶液体系下的很多因素比如:电离辐射的直接作用,溶质溶剂间的快速电子转移,溶液的性质如粘度、离子强度等的改变可以被忽略,而在高浓度硝酸体系中,这些均成为了影响辐解的因素。

研究硝酸辐解的途径主要包括稳态辐解和脉冲辐解两种方法。随着技术的进步以及研究的深入,时间尺度更小的脉冲辐解装置被研制出来^[22],为硝酸辐解机理进一步的研究提供了基础条件。

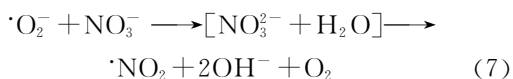
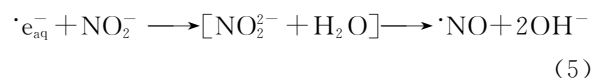
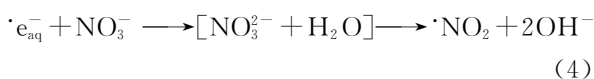
延续早期的辐解研究方法,Yakabuskie等^[17]对 10^{-3} mol/L浓度量级的硝酸盐和亚硝酸盐溶液进行 γ 稳态辐照,探究 NO_3^- 、 NO_2^- 对 H_2 和 H_2O_2 辐射化学产额的影响,结果表明 NO_3^- 和 NO_2^- 均能促进 H_2 和 H_2O_2 的生成, NO_3^- 对 H_2O_2 辐射化学产额的促进作用大于 NO_2^- , NO_2^- 对 H_2 辐射化学产额的促进作用大于 NO_3^- 。 NO_3^- 和 NO_2^- 提高 H_2 和 H_2O_2 辐射化学产额的

原因在于 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{e}_{\text{aq}}^-$ 会和 H_2 、 H_2O_2 发生反应,使 H_2 、 H_2O_2 浓度降低,而 NO_3^- 、 NO_2^- 参与消耗 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{e}_{\text{aq}}^-$ 的反应。

$\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{e}_{\text{aq}}^-$ 等自由基与 H_2 和 H_2O_2 发生化学反应的机理如式(1)–(3)。



因此抑制 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{e}_{\text{aq}}^-$ 的浓度能提高 H_2 、 H_2O_2 的浓度,而 NO_3^- 、 NO_2^- 能与这两种自由基发生反应(4)–(7)。



Garaix等^[23]通过13.5 MeV的 α 辐射对含有 NaNO_3 和 HNO_3 的水溶液进行研究,进一步研究 H_2O_2 辐射化学产额,并给出了 H_2O_2 辐射化学产额($G(\text{H}_2\text{O}_2)$)的经验公式(式(8)–(10))。

$$G_{\text{NO}_3^-}(\text{H}_2\text{O}_2) = G_{\text{H}_2\text{O}}(\text{H}_2\text{O}_2) - a \times c(\text{NO}_3^-) \quad (8)$$

$$G_{\text{H}^+}(\text{H}_2\text{O}_2) = G_{\text{NO}_3^-}(\text{H}_2\text{O}_2) + A \times (1 - \exp(-b \times c(\text{H}^+))) \quad (9)$$

$$G_{\text{H}^+; \text{NO}_3^-}(\text{H}_2\text{O}_2) = G_{\text{H}_2\text{O}}(\text{H}_2\text{O}_2) - a \times c(\text{NO}_3^-) + A \times (1 - \exp(-b \times c(\text{H}^+))) \quad (10)$$

式(8)–(10)中: $G_{\text{NO}_3^-}(\text{H}_2\text{O}_2)$ 指含 NO_3^- 的中性溶液中 H_2O_2 的辐射化学产额, mol/J; $G_{\text{H}_2\text{O}}(\text{H}_2\text{O}_2)$ 指纯水中 H_2O_2 的辐射化学产额($E_a = 13.5$ MeV, 2 kGy/min), mol/J; a 指 H_2O_2 的辐射化学产额随 $c(\text{NO}_3^-)$ 变化的斜率, L/J; $G_{\text{H}^+}(\text{H}_2\text{O}_2)$ 指酸性溶液中 H_2O_2 的辐射化学产额, mol/J; A 指酸性溶液中 H_2O_2 的最大辐射化学产额与中性溶液中 H_2O_2 的辐射化学产额的差值, mol/J; b 指在低酸下 H_2O_2 辐射化学产额随 $c(\text{H}^+)$ 变化的斜率, L/mol; $G_{\text{H}^+; \text{NO}_3^-}(\text{H}_2\text{O}_2)$ 指含 H^+ 和 NO_3^- 的溶液中 H_2O_2 的辐射化学产额, mol/J。

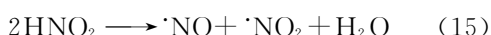
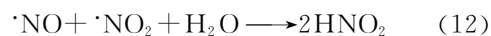
$G(\text{H}_2\text{O}_2)$ 的公式表明: H^+ 和 NO_3^- 对 $G(\text{H}_2\text{O}_2)$ 的影响可以相加,而且在不同的浓度下辐照, NO_3^- 对 $G(\text{H}_2\text{O}_2)$ 的影响不同^[17,23]。在低浓度 NO_3^- 条件下, NO_3^- 对 $G(\text{H}_2\text{O}_2)$ 有促进作用,在高浓度 NO_3^- 条件下, NO_3^- 对 $G(\text{H}_2\text{O}_2)$ 有抑制作用。

这一现象的原因一直没有得到合理的解释,直到Horne等^[24]提出新的机理:辐照后激发态水分子的能量能部分转移至 NO_3^- ,机理见反应(11):



加入该机理反应进行模拟后,并在反应速率常数为 $1.0 \times 10^{13} \text{ dm}^3 / (\text{mol} \cdot \text{s})$ 时,对于硝酸影响水辐解的 $G(\text{H}_2)$ 的模拟结果与文献^[25–34]实验数据一致。

Liu等^[20]以 ^{238}Pu 作为辐射内源探究了水溶液硝酸的辐解过程,并给出了 HNO_2 产生和消耗的关键方程式(12)–(17)。



式(12)–(17)表明 $\cdot\text{NO}_2$ 、 $\cdot\text{NO}$ 和 H_2O_2 是 HNO_2 产生的关键中间产物。

Garaix等^[23]对硝酸水溶液中 HNO_2 的辐解也进行了研究,并给出 $G(\text{HNO}_2)$ 与 NO_3^- 和 H^+ 浓度变化的经验公式(式(18)–(20))。

$$G_{\text{NO}_3^-}(\text{NO}_2^-) = C \times (1 - d \times c(\text{NO}_3^-) + f \times c(\text{NO}_3^-)) \quad (18)$$

$$G_{\text{H}^+}(\text{HNO}_2) = B \times (1 - \exp(-g \times c(\text{H}^+))) \quad (19)$$

$$G_{\text{H}^+; \text{NO}_3^-}(\text{HNO}_2) = G_{\text{NO}_3^-}(\text{NO}_2^-) + G_{\text{H}^+}(\text{HNO}_2) \quad (20)$$

式(18)–(20)中: $G_{\text{NO}_3^-}(\text{NO}_2^-)$ 指 NO_3^- 的中性溶液中 NO_2^- 的辐射化学产额, mol/J; C 指通过 NO_3^- 间接辐解产生的 NO_2^- 的最大辐射化学产额, mol/J; d 指通过 NO_3^- 间接辐解产生的 NO_2^- 的辐射化学产额随 $c(\text{NO}_3^-)$ 变化的斜率, L/J; f 指通过 NO_3^- 直接和间接辐解产生的 NO_2^- 的辐射化学产额随 $c(\text{NO}_3^-)$ 变化的斜率, L/J; $G_{\text{H}^+}(\text{HNO}_2)$ 指酸性溶液中 HNO_2 的辐射化学产额, mol/J; B 指酸性溶液中 HNO_2 的最大辐射产额, mol/J; g 指在低酸下 HNO_2 辐射化学产额随 $c(\text{H}^+)$ 变化的斜率(<0.2 mol/L), L/J; $G_{\text{H}^+; \text{NO}_3^-}(\text{HNO}_2)$ 指含 H^+ 和 NO_3^- 的溶液中 HNO_2 的辐射化学产额, mol/J。

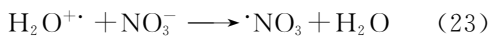
对于高浓度的硝酸水溶液,少有人探究的另外一个原因在于 HNO_3 在水中的解离度 α 一直未能被精确测量。目前为止,仅Davis等^[35]基于质子核

磁共振和拉曼光谱对 HNO_3 的解离度 α 做过较为精确的测量,但在 3~5 mol/L HNO_3 的中浓度范围得到的检测数据,Davis 也没能进行合理地解释。Lewis 等^[36]通过 X 射线光电子能谱和第一性原理分子动力学(MD)模拟揭示了在高浓度下硝酸解离度难以测量的原因。在低浓度时,有足够多的水分子用于 H_3O^+ 和 NO_3^- 的溶剂化。但随着 HNO_3 浓度的增加,周围包围的水分子层相互重叠以及 HNO_3 和 H_2O 缺乏有利的氢键使得 HNO_3 解离度产生变化($c(\text{HNO}_3)=4$ mol/L),但是 Lewis 等^[36]并没有给出一个基于原理或者基于经验的解离公式,不过这为下一步对 HNO_3 解离的研究开拓了可能的新思路。

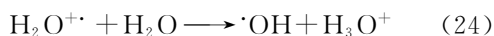
此前,在 HNO_3 脉冲辐解的研究中发现, $\cdot\text{NO}_3$ 是辐解过程中二次反应重要的驱动物质,同时参与到金属离子的氧化,是 HNO_3 辐解中最重要的中间产物之一。研究 $\cdot\text{NO}_3$ 的产生和消耗机理是目前 HNO_3 辐解中的热门课题。此前, $\cdot\text{NO}_3$ 的产生机理已经建立,主要有两种途径:(1) NO_3^- 的直接转化^[37-39];(2) 未解离的 HNO_3 和 $\cdot\text{OH}$ 的反应^[14,40-41](式(21)–(22))。



NO_3^- 和 H_2O^+ 的反应(式(23))在文献[41-43]中也有报道,但是还需要进一步的证据。



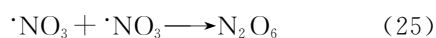
Ma 等^[44-45]通过皮秒脉冲辐解装置证实了硫酸水溶液体系和磷酸水溶液体系下 H_2O^+ 的氧化性,发现 H_2O^+ 的辐射化学产额为 $(5.3 \pm 0.1) \times 10^{-7}$ mol/J,在硫酸和磷酸辐解过程中扮演了很重要的角色,在 10 mol/L 硫酸溶液中,44% 的 $\cdot\text{SO}_4^-$ 辐射化学产额与 H_2O^+ 有关。这表明在水溶液辐解体系的氧化过程中 H_2O^+ 是不能忽略的。Balcerzyk 等^[46]采用皮秒脉冲辐解装置研究了 0~7 mol/L HNO_3 的辐解,探究了 $\cdot\text{NO}_3$ 的产生机理,进一步验证了反应(23)发生的可能性。在低浓度 HNO_3 下,反应(21)和反应(23)是主要产生 $\cdot\text{NO}_3$ 的原因,当实验中 HNO_3 浓度为 7 mol/L 时,证明了反应(22)在产生 $\cdot\text{NO}_3$ 的过程中产生了一定作用。这可以解释在硝酸溶液中, HNO_3 浓度增加时,未解离的 HNO_3 增多,有助于反应(22)的进行。在辐解过程中 H_2O^+ 还会与 H_2O 发生反应(24)(水的空穴转移)。



因此在硝酸辐解中式(23)和(24)是竞争反

应,反应的快慢与 HNO_3 的浓度有关。在硝酸浓度提高的情况下, H_2O^+ 会更多地参与反应(23)。反应(23)的引入,修正了 $\cdot\text{NO}_3$ 的产额。此前学者^[39,47-48]通过 2.5 μs 脉冲的实验数据已经计算出来 $\cdot\text{NO}_3$ 的辐射化学产额,但是由于使用了不正确的消光系数,使得计算 G 值偏大。Balcerzyk 等^[46]重新计算了 $\cdot\text{NO}_3$ 的辐射化学产额。对 1、3.5、7 mol/L 硝酸溶液进行皮秒级脉冲测试,计算得到 $\cdot\text{NO}_3$ 对应的辐射化学产额分别为 0.36×10^{-7} 、 1.33×10^{-7} 、 2.85×10^{-7} mol/J。Musat 等^[18]在 Balcerzyk 等^[46]的基础上进一步研究更广泛的硝酸浓度范围内的辐解机理,探究了反应(21)–(23)在不同硝酸浓度下的相对竞争机制,得出了溶液中的电子比例影响反应(21)的速率、 NO_3^- 的浓度影响反应(22)速率、 HNO_3 的解离度影响反应(23)速率的结论。同时给出了纯硝酸的直接辐射化学产额 $G(\text{HNO}_3)=3.4 \times 10^{-7}$ mol/J,且 G 值与温度无关。Musat 等^[18]也推断反应(23)和(24)互为竞争反应。在低浓度时, NO_3^- 的浓度比水小,辐射能量主要由水吸收。但随着硝酸浓度的增加, NO_3^- 在水中的浓度进一步提高,辐射能量被 NO_3^- 吸收的比例逐渐增加,使得反应(23)在硝酸浓度增加时竞争力更强。

目前对 $\cdot\text{NO}_3$ 生成机理的研究已经比较全面^[18,46],有学者^[49-52]对 $\cdot\text{NO}_3$ 的消耗也开展了一定的工作,综合认为 $\cdot\text{NO}_3$ 有如下辐解机理(式(25)–(32)),Garaix 等^[53]通过 ELYSE 皮秒脉冲辐解装置测定了 $\cdot\text{NO}_3$ 辐解过程的化学反应速率常数(k)。



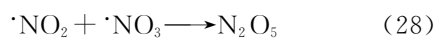
$$k = 4.0 \times 10^6 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$$



$$k = 4.4 \times 10^9 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$$



$$k = 2.0 \times 10^8 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$$



$$k = 1.1 \times 10^9 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$$



$$k = 3.0 \times 10^2 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$$



$$k = 1.0 \times 10^{10} \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$$



$$k=3.0 \times 10^9 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$$



$$k=7.1 \times 10^6 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$$

Garaix 等^[53] 还通过 ELYSE 皮秒脉冲辐解装置探究酸度和胍对 $\cdot\text{NO}_3$ 辐解的影响, 结果表明: 在中性无胍条件下, 辐解产生的 $\cdot\text{NO}_3$ 主要与四种物质发生反应, 在单次脉冲为 38 Gy 的辐射条件下, $\cdot\text{NO}_3$ 主要由 $\cdot\text{NO}_2$ (式(28))、 $\cdot\text{NO}_3$ (式(26))、 $\cdot\text{OH}$ (式(30)) 和 H_2O (式(29)) 消耗。在纯 7 mol/L HNO_3 溶液、单次脉冲为 38 Gy 的辐射体系下, $\cdot\text{NO}_3$ 主要和两种物质反应: $\cdot\text{NO}_2$ (式(28)) 和 HNO_2 (式(27)), 其中 80% 的 $\cdot\text{NO}_3$ 由 $\cdot\text{NO}_2$ 消耗, 15% 的 $\cdot\text{NO}_3$ 由 HNO_2 消耗。

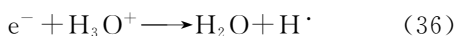
由于实际后处理过程中, 会引用氧化性物质如 N_2H_4 等抑制 HNO_2 的产生, 因此 Garaix 等^[53] 还研究了 7 mol/L HNO_3 溶液加入 N_2H_4 后的 $\cdot\text{NO}_3$ 的产额和消耗, 发现 N_2H_4 的存在可以极大加速 $\cdot\text{NO}_3$ 的消耗, 机理在于式(33)^[54-55]:



但这两篇文献^[54-55] 却给出了差异很大的两个反应速率常数 $1.3 \times 10^9 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ 和 $6.6 \times 10^6 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ 。Garaix 等^[53] 对此反应速率常数进行修正, 修正后反应速率常数 k 为 $(2.9 \pm 0.9) \times 10^7 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$, 由于 N_2H_4 在酸性溶液中会结合 H^+ 形成 N_2H_5^+ 以及少量 $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$, 为了进一步修正反应机理还提出了 $\cdot\text{NO}_3$ 消耗的另外一个反应(式(34)):



计算其反应速率常数为 $(1.3 \pm 0.3) \times 10^6 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$, 反应(33)、(34)均表现出对 pH 的依赖性。除了对 HNO_3 水溶液的辐解进行研究外, Shkrob 等^[56] 还研究了辐射条件下硝酸对离子液体 ILs 二烷基磷酸的保护机制(图 1)。在辐射条件下, ILs 会解离出 e^- , e^- 会对该离子液体诱发一系列的反应。但 NO_3^- 和 H_3O^+ 均会作为 e^- 的清除剂与其发生反应(35)–(36), 达到保护 ILs 的作用。



Costagliola 等^[57] 在研究含有 HNO_3 的丁醛肟(一种潜在的可以替代胍的亚硝酸清除剂)溶液的辐解机理时得到与 Shkrob 等^[56] 相似的结论, NO_3^- 和 H^+ 具有清除 e^- 的能力。此外, Costagliola 等^[57] 发现在 HNO_3 浓度较高时, 由于丁醛肟自身

易与 HNO_2 反应的特点, HNO_3 辐解后产生的 HNO_2 会将丁醛肟反应完全。

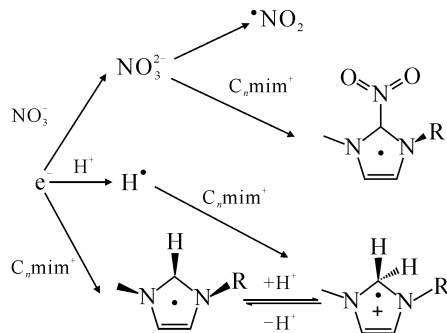


图 1 离子液体(阳离子为 $C_n \text{mim}^+$)辐解体系中硝酸清除 e^- 的机理^[56]

Fig. 1 Mechanism of removal of e^- by nitric acid in irradiated ionic liquids(cations: $C_n \text{mim}^+$)^[56]

2 铜系水溶液的辐射化学

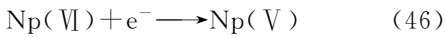
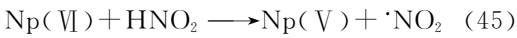
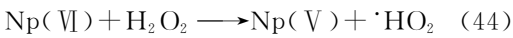
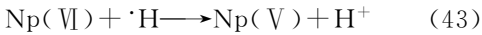
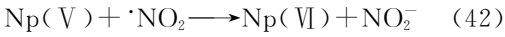
在后处理流程中, 铜系元素的价态一定程度上决定了萃取分离的效率。而在电离辐照条件下, 硝酸水溶液会产生还原性和氧化性的自由基等产物, 从而影响金属离子价态的变化。因此研究铜系水溶液辐射化学有实际指导意义。

Mincher 等^[58-59] 比较了 γ 辐解条件下硝酸体系中 $\text{Am}(\text{VI})$ 和 $\text{Np}(\text{V})$ 的氧化还原反应。 $\text{Am}(\text{VI})$ 通过 NaBiO_3 氧化 $\text{Am}(\text{III})$ 得到。对 $\text{Am}(\text{VI})$ 的硝酸溶液进行 γ 辐解, 在 0.3 kGy 的累积辐照过程中, 间断性使用紫外/可见光谱采集数据, 分析发现 $\text{Am}(\text{VI})$ 和 $\text{Am}(\text{III})$ 的浓度随着辐照剂量的增加逐渐降低, $\text{Am}(\text{V})$ 的浓度则随辐照剂量的累积上升逐渐增加, 这表明 $\text{Am}(\text{VI})$ 最终转化为 $\text{Am}(\text{V})$ 。 $\text{Am}(\text{VI})$ 转化为 $\text{Am}(\text{V})$ 的原因可能是由于持续的辐解, 使得部分 HNO_3 和 H_2O 生成 HNO_2 和一些还原性的自由基, 这一推断和 Grimes 等^[60] 的实验论证不谋而合。 Grimes 等^[60] 探究了 $\text{Am}(\text{VI})$ 在 HNO_3 水溶液中自动还原的动力学, 给出了 $\text{Am}(\text{VI})$ 还原的机理(如式(37)–(38))。

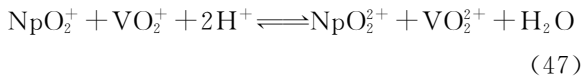


Mincher 等^[59] 对 $\text{Np}(\text{V})$ 的硝酸水溶液进行辐照时发现: 一段时间后, 溶液中产生了 $\text{Np}(\text{VI})$ 的吸收峰, 这一现象可解释为 $\text{Np}(\text{V})$ 与水中氧化型自由基发生氧化反应。但在持续的辐照后,

Np(VI)的浓度却反而减少,即 Np(VI)被重新还原成为 Np(V),这与辐射条件下 Am(VI)转化为 Am(V)的原因可能类似。Np(V)被氧化成Np(VI)后又进一步还原的机理总结如式(39)–(46)。



在后处理 PUREX 流程的实际应用中, TBP 萃取剂对 Np(V) 的萃取性能较差, 而对 Np(IV) 和 Np(VI) 选择性高, 但 Np(IV) 会影响 Pu(IV) 的价态, 所以人们希望使 Np 更多以 Np(VI) 形式存在。Precek 等^[61] 希望通过引入一些物质来满足这一要求。通过在含 Np 溶液中加入 V(V), 以期发生反应(47)并清除部分 HNO₂。



同时加入甲基脒(MU), 以期清除 HNO₂, 见图 2 所示, 而这有利于 Np(V) 氧化成 Np(VI) (式(48))。

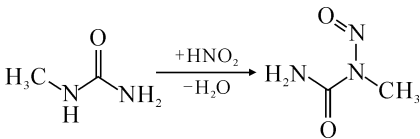
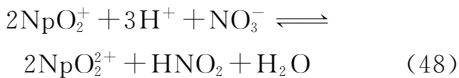


图 2 MU 与 HNO₂ 的反应^[61]

Fig. 2 Reaction between MU and HNO₂^[61]



Precek 等^[61] 实验结果发现: V 对 Np 价态的影响不是很明显, 虽然用紫外光谱(UV 光谱)检测到了 V(IV), 但实验证明 V(V) 并不是被 HNO₂ 直接还原, 更有可能是被辐解产物中的自由基还原。在 MU 的浓度达到 50 mmol/L 以上时, 通过增加 MU 可以促进 Np(VI) 浓度的提升, 但是从数据上看, 提升的程度也不够明显。由 UV 光谱分析得到: 在 60 kGy 的累积辐射剂量时, 90% 的 Np(VI) 转化成 Np(IV) 的形式存在。这对 Np 的提取有利, 但对 Pu 的萃取却不利。因为 Np(IV) 具有还原性, 会使 Pu(IV) 还原成为

Pu(III), PUREX 流程中的萃取剂 TBP 对 Pu(III) 的分配系数并不高。

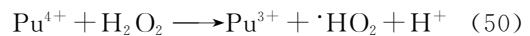
Grimes 等^[60] 除了分析 Am(VI) 还原的机理外, 还发现了在 1.0~6.5 mol/L HNO₃ 浓度的实验中, 在 3 mol/L HNO₃ 水溶液中, Am(VI) 最不稳定。在 1.0、3.0、6.5 mol/L HNO₃ 条件下 Am(VI) 的还原速率分别为 (0.004 8 ± 0.000 3)、(0.007 5 ± 0.000 5)、(0.005 4 ± 0.000 3) h⁻¹。在 HNO₃ 浓度小于 3 mol/L 时, Am(VI) 还原速率随酸度增加变快, 可解释为 HNO₂ 和 H₂O₂ 产物增加的影响。但在 HNO₃ 浓度大于 3 mol/L 后, 随着酸度的增加, Am(VI) 的还原速率反而下降, 这可能与 HNO₃ 的解离有关。HNO₃ 浓度增加时, 游离的 NO₃⁻ 减少, 使得产生的 NO₂⁻ 减少。由此表明 Am(VI) 的还原速率更多地受到 NO₂⁻ 的影响。

正是由于 HNO₂ 对铜系水溶液中金属离子价态的影响, Horne 等^[62] 研究了 Pu(IV) 和 Am(III) 的 α 辐射对充气的硝酸水溶液中 HNO₂ 产额的影响。有趣的是, 在 0.1 mol/L HNO₃ 酸度下, 两种不同的放射性元素体系 HNO₂ 的产额并不相同。在 Am 的 α 辐射条件下 (4.12 × 10⁻³ Gy/s), HNO₂ 的浓度在检出限以下。而几乎同等辐射强度下的 Pu 的硝酸体系的 HNO₂ 产额比 γ 辐解的产额还高。对于 Am 体系的解释为: 低浓度下的 NO₃⁻ 和 H₂O 竞争, 与超快自由基重组时, NO₃⁻ 具有劣势, 同时在高传能线密度 (LET) 下的 G(H₂O₂) 会比低 LET 下的 G(H₂O₂) 值大, 而 H₂O₂ 能与 HNO₂ 发生反应(49):

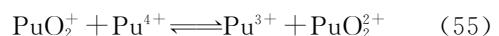
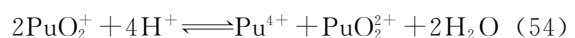
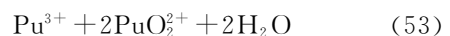
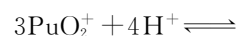
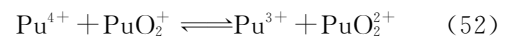
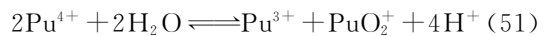


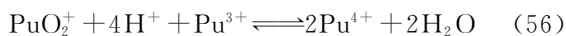
这使得低硝酸浓度 Am(III) 体系下的水溶液的 G(HNO₂) 较小。而对于低硝酸浓度 Pu 体系下的水溶液而言, 主要有两点原因使得 G(H₂O₂) 较高:

(1) Pu(IV) 本身会与 H₂O₂ 反应(式(50))。

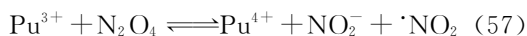


(2) Pu 的价态变化在 G(HNO₂) 上也起到了关键性的作用, Pu 在水溶液中会发生反应(51)–(56)。

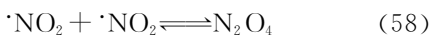




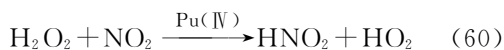
在 Pu(IV) 转变成为 Pu(III) 后, 可发生反应 (57)。



Pu(III) 转化成为 Pu(IV) 后又进行上述反应, 使得 Pu(IV) 充当着催化剂的角色。这一步反应产生的 $\cdot\text{NO}_2$ 会进一步促进 HNO_2 的生成 (反应 (58)–(59))。

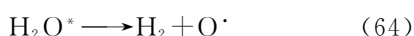
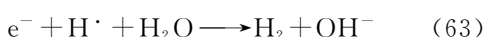
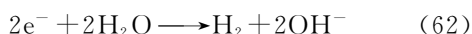


这与 Liu 等^[20] 认为 Pu(IV) 作为一种催化剂, 能增加 $G(\text{HNO}_2)$ 的观点一致, 反应机理如式 (60):

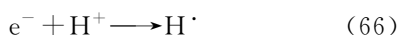


当浓度升高时, $G(\text{HNO}_2)$ 主要还是来自于对硝酸的辐解, 这时 Pu 价态对 $G(\text{HNO}_2)$ 的影响逐渐变小, 以至于 $G(\text{HNO}_2)$ 主要来自于 Pu 和 Am 对 HNO_3 的 α 辐解。

由于 H_2 的易燃性, H_2 的产生在后处理流程中也是一个需要被考虑的问题。Gregson 等^[63] 对含有 Pu(IV) 和 Am(III) 的硝酸溶液的 α 自辐解产氢进行了一定的探究, 发现在硝酸浓度增加时, 对于含有 Pu 或 Am 的 α 自辐解体系, $G(\text{H}_2)$ 反而下降。硝酸体系产生 H_2 的机理如式 (61)–(64)。



70% 的 $G(\text{H}_2)$ 来自于上述反应 (64)。在体系为弱酸性时, 溶液中的 H^+ 会和 e^- 的前体及 e^- 发生反应 (65)–(66):



这会促进 H_2 的产生。但当硝酸浓度增加时, 按照 Horne 等^[24] 的理论, 会同时发生反应 (11)、(67)–(69):



使得 H_2 的浓度降低。而 Pu(IV) 和 Am(III) 在弱酸体系中由于自身具有电子清除剂的作用也能起到抑制 $G(\text{H}_2)$ 的能力 (式 (70)–(71))。



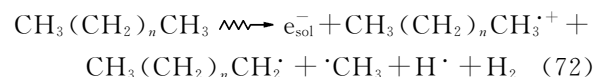
但硝酸浓度较高时, Pu(IV) 和 Am(III) 影响 $G(\text{H}_2)$ 的能力将由于反应 (11) 的增强而相对减弱。

3 稀释剂的辐解

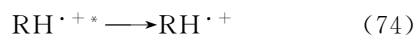
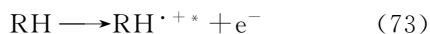
由于萃取剂的粘度大, 密度与水比较接近, 直接用萃取剂作为有机相, 容易产生第三相, 降低萃取性能。为了解决这一问题, 必须采用稀释剂。

后处理中常见的稀释剂主要以正十二烷 (NDD) 和煤油为主。随着后处理的进一步研究, 一批新的萃取体系被研究出来, 如以正辛醇为稀释剂的 6, 6'-双-(5, 6-二烷基-1, 2, 4-三嗪-3-基)-2, 2'-联吡啶 (BTBP) 和 1, 3-双(4-吡啶基)丙烷 (BPP) 类萃取体系以及以环己酮为稀释剂的 BTBP 萃取体系等。离子液体 ILs 具有优良的物理化学性能, 比如提供用于离子结合的粒子、较低的挥发性、高电导率、高的极性和极高的金属离子溶解度, 在实验室范围作为有机磷类、酰胺类和含氮杂环类萃取剂的稀释剂也已经开展了较多的研究^[64-67]。但基于国内已有两篇描述较为详细的综述介绍近年来离子液体的辐射效应研究^[68-69], 本文主要介绍近十年来已经应用的烷烃类稀释剂的辐解效应研究。

Mincher 等^[70] 对直链烷烃类的稀释剂的辐解已经进行了较为详细的综述。直链烷烃在辐解过程主要会生成以下物质 (式 (72))。



在辐解过程最先发生反应 (73)–(75)。

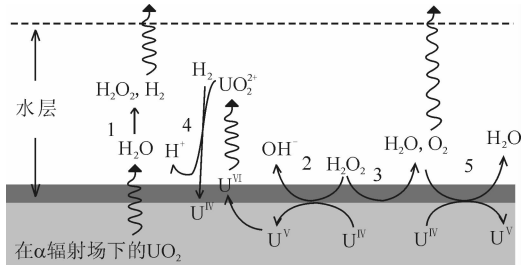


由于在直链烷烃的辐解过程中只有小于 10% 的辐解产物是来自于直接辐解, 剩余部分主要通过电离过程产生^[71]。上述反应是已知探测尺度下直链烷烃在辐照后最先诱发的反应, 对直链烷烃的辐解有着重要的影响。但由于时间尺度较短, 实验测定较为困难。Kondoh 等^[72-73] 首次使用飞秒级脉冲辐解装置对 NDD 的辐解过程中发生的上述反应进行了探究, 研究表明辐照产生的 $\text{RH}^{\cdot+}$ 只有 7 ps 的寿命。在 7 ps 内, 73% 的 $\text{RH}^{\cdot+}$ 会发生退激反应 (反应 (74)), 并与电子发生重组 (反应 (75)), 剩余的 27% 的 $\text{RH}^{\cdot+}$ 直接与电子发生重组。最终 $\text{RH}^{\cdot+}$ 形成自由离子、

RH^{*}、RH^{**}等形态,并发生一系列电离反应。

4 乏燃料的氧化溶解

为了评估地下水与乏燃料潜在接触后地质处置库的安全性,有必要在处置多年后确定乏燃料的溶解特性。因为未“燃烧”充分的乏燃料会释放出 α 粒子,在水中引起H₂O₂等氧化性物质浓度的累积,从而会使得固态的乏燃料的价态发生变化,转化成为可溶于水的价态,导致在水溶液中释放更多的 α 粒子,这一过程对后处理处置十分不利。研究乏燃料在水中的溶解是一个有实际意义的课题。近十年内已有较为广泛的研究^[74-76]。图3描述了UO₂溶解过程的反应机理^[77]。



1—5——反应编号

图3 α 辐照条件下UO₂的溶解机理^[77]

Fig. 3 Dissolution mechanism of UO₂ under α -irradiation conditions^[77]

Liu等^[78]对含有放射性的UO₂的封闭体系进行模拟研究,H₂O₂、O₂和H₂均会对UO₂的溶解产生影响。在封闭的自辐解体系里,O₂和H₂会因为水的辐解产生并最终到达稳定的浓度。O₂会增加溶解速率,而H₂的累积则会抑制这一过程直到一个可以忽略的水平。所以UO₂的溶解速率主要取决于H₂O₂的生成速率。

H₂O₂的生成途径之一为式(76)。



Shilov等^[79]认为该过程中O—O键的结合会释放出能量,一部分给溶剂水分子,一部分会使得H₂O₂处于激发态,因而以H₂O₂作为反应物的化学反应更容易达到反应阈能,使得溶液中因辐解产生的H₂O₂比外加的H₂O₂与体系内的物质反应速率更快。

对后处理地质处置过程中UO₂与辐解的氧化产物如H₂O₂的接触已经开展广泛研究,但至今均相NpO₂和PuO₂的放射性溶解动力学的实

验在公开文献中却基本上没有。Pehrman等^[80]探究了含有NpO₂和PuO₂的H₂O₂水溶液消耗的动力学,并将它们的行为与UO₂和H₂O₂的行为进行了比较。实验结果发现,在H₂O₂存在的条件下,锕系元素的固体氧化物的溶解速率大小分别为UO₂>NpO₂>PuO₂。而溶液中无H₂O₂时,NpO₂和PuO₂的溶解速率分别下降90%和85%。进一步证明了H₂O₂在地质处置中对氧化溶解十分不利。

Odorowski等^[81]进一步探究了MOX燃料在有氧和无氧的碳酸盐水溶液中长期(一年)辐照的氧化溶解过程和溶解的锕系元素的形态。相比于PuO₂,UO₂会优先氧化溶解。这与Pehrman等^[80]的结论保持一致:释放的U元素主要以溶解度较高的碳酸盐络合物的形式存在,而Pu和Am主要富集在容器TiO₂的壁面上;12%的Am以胶体的形式存在于水溶液中,而溶解在溶液中的Pu则以部分胶体和部分水合无定形Pu(IV)氧化物形式存在。

5 总结和展望

低浓度硝酸水溶液辐解过程产生H₂和H₂O₂的机理已经逐渐被揭示,NO₃⁻对H₂和H₂O₂的生成有促进作用,但较高浓度下NO₃⁻则会产生与低浓度条件下相反的机制。针对这一现象,Horne等^[24]近年提出了能量转移理论,使得该问题获得了较合理的解释。硝酸辐解体系中,对H₂、HNO₂和H₂O₂辐解机理的探究已经较为深入,并给出了随酸度和NO₃⁻浓度变化的辐射化学产额经验公式。 $\cdot\text{NO}_3$ 作为硝酸辐解体系的二次驱动物质,已逐渐成为硝酸辐解体系的研究重点。此前通过微秒级和稳态辐解给出了 $\cdot\text{NO}_3$ 的产生和消耗的反应机理,皮秒脉冲辐解技术的应用使得人们对 $\cdot\text{NO}_3$ 的产生机理又有了进一步的认识,NO₃⁻和H₂O⁺反应的存在可能性被进一步证明。通过皮秒脉冲辐解技术, $\cdot\text{NO}_3$ 消耗的反应速率常数也得到了进一步地修正。锕系元素水溶液辐射化学研究的重点主要是锕系元素价态的变化、H₂的辐射化学产额和地质处置时固体乏燃料的氧化溶解。水辐解过程中产生的H₂O₂和HNO₂均会影响金属离子的价态,同时锕系金属离子又反过来影响硝酸水溶液自由基等的辐射化学产额。H₂O₂是固体乏燃料的氧化溶解这一过程主要的破坏者,不同的金属氧化物氧化溶解速

率和溶解的镧系金属离子的存在形式会存在一定的差异性。

针对后处理过程中不同的处理目的已经开发出了多个流程和萃取剂,而萃取剂的辐照稳定性很大程度上影响着流程的好坏和处理效果。所以新型萃取剂的合成主要是为了实现更高的萃取效率和更优异的辐射稳定性。由于镧系元素偏软,基于软原子 N 或 S 配体的萃取剂成为目前的研究趋势,已经开发出来了二甘醇酰胺(DGAs)、双-三嗪基-吡啶类(BTPs)等含 N 萃取剂和亚枫等含 S 萃取剂。一方面通过改性或者接枝到杯冠等结构中以提高萃取性能,另一方面增加保护基团从而使得激发态的萃取剂自由基或离子通过复合、空穴转移或者自由基转移等反应保护关键基团。由于稀释剂的辐解自由基对萃取剂的影响也比较大,人们发现离子液体作为稀释剂时比传统的 NDD 对萃取剂的影响更小。0.001 mol/L C_4 DGA/ $[C_8mim][NTf_2]$ 型萃取体系的 $D(Am)$ 高达 5 500,在 500 kGy 的累积辐照后, $D(Am)$ 只减少了 7%^[66]。相比于 TBP/NDD 等传统萃取体系,该新型萃取体系的萃取性能和辐射稳定性有很大的提高。因此发展新型的离子液体和萃取剂是未来的趋势。

迄今为止,对萃取剂辐射稳定性的研究绝大多数采用稳态辐照后性能表征和稳态产物分析的方法,对硝酸水溶液与镧系元素的水溶液辐解也多采用稳态辐照后对溶液光谱进行分析的方法。然而,对辐解过程中的瞬态产物和短时间尺度内辐解基元反应动力学仍缺乏系统研究,这无疑不利于深入认识其辐解机理。因此,需要加强辐射化学的基础反应过程研究,特别是对短寿命中间产物的研究。飞秒、皮秒级等超快脉冲辐解技术将会有利地促进对新型萃取剂等辐解机理的研究。实际上,许多化学基础反应过程都发生在皮秒甚至亚皮秒时间范围内,如电子、正离子和负离子的溶剂化过程,离子对的复合,液体中激发态的形成和衰减,纳米粒子的成核过程,极度狭窄空间体系中的电子转移和反应等。在乏燃料后处理中广泛使用的烷烃类有机溶剂,介电常数低,Onsager半径大,电离辐射作用后生成的电子很快地复合,因此直接观测的时间在皮秒及亚皮秒范围。被认为在新核能系统、核燃料循环中颇有前景的介质体系如超临界流体、离子液体等,以及在熔盐堆

和乏燃料干法后处理中使用的高温熔盐体系等,对这些体系辐解机理的研究,也只有超快脉冲辐解技术才能胜任。

参考文献:

- [1] 顾忠茂. 我国先进核燃料循环技术发展战略的一些思考[J]. 核化学与放射化学, 2006, 28(1): 1-10.
- [2] Choppin G R, Nash K L. Actinide separation science[J]. Radiochim Acta, 70-71(s1): 225-236.
- [3] Rudisill T S. Demonstration of the UREX solvent extraction process with Dresden reactor fuel; No. WSRC-MS-2003-00089/REV. 1[R]. Savannah River Site (United States): Funding Organisation: US Department of Energy (United States), 2003.
- [4] Eusse J F, Williams C, Leupers R. COEX: a novel profiling-based algorithm/architecture co-exploration for ASIP design[J]. Acm T Reconfig Tech, 2015, 8(3): 1-8.
- [5] Leonard R A, Conner C, Liberatore M W, et al. Development of a solvent extraction process for cesium removal from SRS tank waste[J]. Sep Sci Technol, 2001, 36(5-6): 743-766.
- [6] Horwitz E P, Dietz M L, Fisher D E. SREX: a new process for the extraction and recovery of strontium from acidic nuclear waste streams[J]. Solvent Extr Ion Exc, 1991, 9(1): 1-25.
- [7] Riddle C L, Baker J D, Law J D, et al. Fission product extraction (FPEX): development of a novel solvent for the simultaneous separation of strontium and cesium from acidic solutions[J]. Solvent Extr Ion Exc, 2005, 23(3): 449-461.
- [8] Philip Horwitz E, Kalina D C, Diamond H, et al. The TRUEX process: a process for the extraction of the Tksuranic elements from nitric AC in wastes utilizing modified PUREX solvent[J]. Solvent Extr Ion Exc, 1985, 3(1-2): 75-109.
- [9] Modolo G, Vijgen H, Serrano-Purroy D, et al. DIAMEX counter: current extraction process for recovery of trivalent actinides from simulated high active concentrate[J]. Sep Sci Technol, 2007, 42(3): 439-452.
- [10] Sasaki Y, Sugo Y, Suzuki S, et al. The novel extractants, diglycolamides, for the extraction of lanthanides and actinides in HNO_3 -*n*-dodecane system[J]. Solvent Extr Ion Exc, 2001, 19(1): 91-103.
- [11] Nilsson M, Nash K L. A review of the development and operational characteristics of the TALSPEAK process[J]. Solvent Extr Ion Exc, 2007, 25(6):

- 665-701.
- [12] Aneheim E, Ekberg C, Fermvik A, et al. Development of a novel GANEX process[M]// Nuclear Energy and the Environment. US: American Chemical Society, 2010; 119-130.
- [13] 汤嘉, 翁汉钦, 何辉, 等. 乏燃料后处理中的辐射化学问题 I: 萃取剂的辐射稳定性[J]. 核化学与放射化学, 2019, 41(1): 115-132.
- [14] Daniels M. Radiation chemistry of the aqueous nitrate system III: pulse electron radiolysis of concentrated sodium nitrate solutions[J]. J Phys Chem, 1969, 73(11): 3710-3717.
- [15] Nagaishi R, Jiang P Y, Katsumura Y, et al. Primary yields of water radiolysis in concentrated nitric acid solutions[J]. J Chem Soc, 1994, 90(4): 591-595.
- [16] Muroya Y, Lin M, Wu G, et al. A re-evaluation of the initial yield of the hydrated electron in the picosecond time range[J]. Radiat Phys Chem, 2005, 72(2-3): 169-172.
- [17] Yakabuskie P A, Joseph J M, Stuart C R, et al. Long-term γ -radiolysis kinetics of NO_3^- and NO_2^- solutions[J]. J Phys Chem A, 2011, 115(17): 4270-4278.
- [18] Musat R, Denisov S A, Marignier J L, et al. Decoding the three-pronged mechanism of $\cdot\text{NO}_3$ radical formation in HNO_3 solutions at 22 and 80 °C using picosecond pulse radiolysis[J]. J Phys Chem B, 2018, 122(7): 2121-2129.
- [19] Krishnamurthy M, Sampathkumar R. Radiation-induced decomposition of the tributyl phosphate-nitric acid system; role of nitric acid[J]. J Radioanal Nucl Chem, 1992, 166(5): 421-429.
- [20] Liu Z, Fang Z, Wang L, et al. Alpha radiolysis of nitric acid aqueous solution irradiated by ^{238}Pu source[J]. Nucl Sci Tech, 2017, 28(4): 54.
- [21] Jiang P Y, Nagaishi R, Yotsuyanagi T, et al. γ -radiolysis study of concentrated nitric acid solutions[J]. J Chem Soc, 1994, 90(1): 93-95.
- [22] Belloni J, Monard H, Gobert F, et al. ELYSE: a picosecond electron accelerator for pulse radiolysis research[J]. Nucl Instrum Meth A, 2005, 539(3): 527-539.
- [23] Garaix G, Venault L, Costagliola A, et al. Alpha radiolysis of nitric acid and sodium nitrate with $^4\text{He}^{2+}$ beam of 13.5 MeV energy[J]. Radiat Phys Chem, 2015, 106: 394-403.
- [24] Horne G P, Pimblott S M, LaVerne J A. Inhibition of radiolytic molecular hydrogen formation by quenching of excited state water[J]. J Phys Chem B, 2017, 121(21): 5385-5390.
- [25] Pastina B, LaVerne J A, Pimblott S M. Dependence of molecular hydrogen formation in water on scavengers of the precursor to the hydrated electron[J]. J Phys Chem A, 1999, 103(29): 5841-5846.
- [26] Draganic Z D, Draganic I G. Studies on the formation of primary yields of hydrogen peroxide and molecular hydrogen($G(\text{H}_2\text{O}_2)$ and $G(\text{H}_2)$) in the γ radiolysis of neutral aqueous solutions[J]. J Phys Chem, 1971, 75: 3950-3957.
- [27] Kazanjian A R, Miner F J, Brown A K, et al. Radiolysis of nitric acid solution: LET effects[J]. Trans Faraday Soc, 1970, 66: 2192-2198.
- [28] Mahlman H A. Activity concept in radiation chemistry[J]. J Chem Phys, 1959, 31(4): 993-995.
- [29] Mahlman H A. The OH yield in the ^{60}Co γ radiolysis of HNO_3 [J]. J Chem Phys, 1961, 35(3): 936-939.
- [30] Mahlman H A. The "direct effect" in the radiolysis of aqueous sodium nitrate solutions[J]. J Phys Chem, 1963, 67(7): 1466-1469.
- [31] Nakagiri N, Miyata T. Evaluation of value for hydrogen release from high-level liquid waste 4: hydrogen release rate for γ -ray radiolysis of simulated PUREX waste solutions[J]. J Atom Ener Soc Japan, 1997, 39(12): 1062-1068.
- [32] Peled E, Czapski G. Molecular hydrogen formation (G_{H_2}) in the radiation chemistry of aqueous solutions[J]. J Phys Chem, 1970, 74(15): 2903-2911.
- [33] Rodenas L, Prini R, Liberman S. Radiolysis of aqueous solutions of gadolinium nitrate[J]. J Radioanal Nucl Chem, 1990, 139(2): 277-286.
- [34] Yoshida K, Abe H, Yamane Y, et al. Research on the state-of-the-art of accident consequence analysis method for non-reactor nuclear facilities: No. JAEA-RESEARCH-2007-047[R]. Japan Atomic Energy Agency, 2007.
- [35] Davis Jr W, De Bruin H J. New activity coefficients of 0-100 percent aqueous nitric acid[J]. J Radioanal Nucl Chem, 1964, 26(6): 1069-1083.
- [36] Lewis T, Winter B, Stern A C, et al. Dissociation of strong acid revisited: X-ray photoelectron spectroscopy and molecular dynamics simulations of HNO_3 in water[J]. J Phys Chem B, 2011, 115(30): 9445-9451.

- [37] Broszkiewicz R K. The radiation-induced formation of $\cdot\text{NO}_3$ in aqueous solutions[J]. *Appl Radiat Isotopes*, 1967, 18(1): 25-32.
- [38] Pikaev A K, Sibirskaya G K, Shirshov E M, et al. Pulsed radiolysis of concentrated aqueous solutions of nitric acid[J]. *Dokl Phys Chem*, 1974, 215: 328-331.
- [39] Kozłowska-Milner E, Broszkiewicz R K. Pulse radiolysis of HNO_3 and $\text{HNO}_3(\text{aq})$ [J]. *Radiat Phys Chem*, 1978, 11(5): 253-260.
- [40] Daniels M. Pulse radiolysis of the aqueous nitrate system: formation of $\cdot\text{NO}_3$ in concentrated solutions and the mechanism of "direct action"[J]. *J Phys Chem*, 1966, 70(9): 3022-3024.
- [41] Kozłowska-Milner E. The reactivity of 'holes' in the pulse radiolysis of nitrate solutions in the presence of acids[J]. *Appl Radiat Isotopes*, 1987, 38(7): 517-520.
- [42] Broszkiewicz R K, Kozłowska-Milner E, Blum A. Oxidation of nitrate (1-) and chloride (1-) by the primary solvent cation; a pulse radiolysis study[J]. *J Phys Chem*, 1981, 85(15): 2258-2262.
- [43] Hamill W H. Model for the radiolysis of water[J]. *J Phys Chem*, 1969, 73(5): 1341-1347.
- [44] Ma J, Schmidhammer U, Mostafavi M. Picosecond pulse radiolysis of highly concentrated phosphoric acid solutions: mechanism of phosphate radical formation[J]. *J Phys Chem B*, 2014, 119(24): 7180-7185.
- [45] Ma J, Schmidhammer U, Mostafavi M. Picosecond pulse radiolysis of highly concentrated sulfuric acid solutions: evidence for the oxidation reactivity of radical cation $\text{H}_2\text{O}^{\cdot+}$ [J]. *J Phys Chem A*, 2014, 118(23): 4030-4037.
- [46] Balcerzyk A, El Omar A K, Schmidhammer U, et al. Picosecond pulse radiolysis study of highly concentrated nitric acid solutions: formation mechanism of $\cdot\text{NO}_3$ radical[J]. *J Phys Chem A*, 2012, 116(27): 7302-7307.
- [47] Martin T W, Henshall A, Gross R C. Spectroscopic and chemical evidence for the NO_3 free radical in solution at room temperature[J]. *J Am Chem Soc*, 1963, 85(1): 113-114.
- [48] Glass R W, Martin T W. Flash generation and decay kinetics of the nitrate radical in aqueous nitric acid solutions[J]. *J Am Chem Soc*, 92(17): 5084-5093.
- [49] Poskrebyshev G A, Neta P, Huie R E. Equilibrium constant of the reaction $\cdot\text{OH} + \text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \cdot\text{NO}_3$ in aqueous solution[J]. *J Geophys Res Atmos*, 2001, 106(D5): 4995-5004.
- [50] Katsumura Y, Jiang P Y, Nagaishi R, et al. Pulse radiolysis study of aqueous nitric acid solutions: formation mechanism, yield, and reactivity of $\cdot\text{NO}_3$ radical[J]. *J Phys Chem*, 1991, 95(11): 4435-4439.
- [51] Wittman R S. Radiolysis model sensitivity analysis for a used fuel storage canister[R]. Richland, WA (United States): Pacific Northwest National Lab. (PNNL), 2013.
- [52] Herrmann H, Exner M, Zellner R. Reactivity trends in reactions of the nitrate radical ($\cdot\text{NO}_3$) with inorganic and organic cloudwater constituents[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1994, 58(15): 3239-3244.
- [53] Garaix G, Horne G P, Venault L, et al. Decay mechanism of $\cdot\text{NO}_3$ radical in highly concentrated nitrate and nitric acidic solutions in the absence and presence of hydrazine[J]. *J Phys Chem B*, 2016, 120(22): 5008-5014.
- [54] Belova E V, Egorov G F. Radiochemical behavior of hydrazine nitrate in aqueous nitric acid solutions[J]. *At Energ*, 1997, 83(2): 622-626.
- [55] Protasova E L, Khaikin G I. Nitrogen trioxide in irradiated aqueous nitric acid solutions of hydrazine[J]. *High Energy Chem*, 2001, 35(4): 219-223.
- [56] Shkrob I A, Marin T W, Chemerisov S D, et al. Radiation and radical chemistry of NO_3^- , HNO_3 , and dialkylphosphoric acids in room-temperature ionic liquids[J]. *J Phys Chem B*, 2011, 115(37): 10927-10942.
- [57] Costagliola A, Venault L, Deroche A, et al. Influence of nitric acid on the helium ion radiolysis of aqueous butanal oxime solutions[J]. *J Phys Chem A*, 2017, 121(27): 5069-5078.
- [58] Mincher B J. The radiolysis of Am VI solutions: No. INL/EXT-13-29484[R]. US: Idaho National Laboratory (INL), 2013.
- [59] Mincher B J, Precek M, Mezyk S P, et al. The redox chemistry of neptunium in γ -irradiated aqueous nitric acid[J]. *Radiochim Acta*, 2013, 101(4): 259-266.
- [60] Grimes T S, Horne G P, Dares C J, et al. Kinetics of the autoreduction of hexavalent americium in aqueous nitric acid[J]. *Inorg Chem*, 2017, 56(14): 8295-8301.
- [61] Precek M, Paulenova A, Tkac P, et al. Effect of gam-

- ma irradiation on the oxidation state of neptunium in nitric acid in the presence of selected scavengers[J]. *Sep Sci Technol*, 2010, 45(12-13): 1699-1705.
- [62] Horne G P, Gregson C R, Sims H E, et al. Plutonium and americium alpha radiolysis of nitric acid solutions[J]. *J Phys Chem B*, 2017, 121(4): 883-889.
- [63] Gregson C R, Horne G P, Orr R M, et al. Molecular hydrogen yields from the α -self-radiolysis of nitric acid solutions containing plutonium or americium[J]. *J Phys Chem B*, 2018, 122(9): 2627-2634.
- [64] Patil A B, Pathak P, Shinde V S, et al. Efficient solvent system containing malonamides in room temperature ionic liquids: actinide extraction, fluorescence and radiolytic degradation studies[J]. *Dalton T*, 2013, 42(5): 1519-1529.
- [65] Sengupta A, Mohapatra P K, Iqbal M, et al. Extraction of Am(III) using novel solvent systems containing a tripodal diglycolamide ligand in room temperature ionic liquids: a "green" approach for radioactive waste processing[J]. *Rsc Adv*, 2012, 2(19): 7492-7500.
- [66] Mohapatra P K, Sengupta A, Iqbal M, et al. Remarkable acidity independent actinide extraction with a both-side diglycolamide-functionalized calix[4]arene[J]. *Dalton T*, 2013, 42(24): 8558-8562.
- [67] Sengupta A, Mohapatra P K, Patil A B, et al. Radiation stability of diglycolamide functionalized calix[4]arenes in ionic liquid: solvent extraction, EPR and GC-MS studies[J]. *Sep Purif Technol*, 2016, 162: 77-83.
- [68] 袁立永, 彭静, 翟茂林. 咪唑离子液体及其萃取体系的辐射效应研究[J]. *化学进展*, 2011, 23(7): 1469-1477.
- [69] 王硕珏, 敖银勇, 周瀚洋, 等. 离子液体的辐射效应研究进展[J]. *物理化学学报*, 2014, 30(9): 1597-1604.
- [70] Mincher B J, Modolo G, Mezyk S P. The effects of radiation chemistry on solvent extraction I: conditions in acidic solution and a review of TBP radiolysis[J]. *Solvent Extr Ion Exc*, 2009, 27(1): 1-25.
- [71] Trifunac A D, Loffredo D M, Liu A D. Early events in radiation chemistry and in photoionization[J]. *Radiat Phys Chem*, 1993, 42(4-6): 967-972.
- [72] Kondoh T, Yang J, Norizawa K, et al. Femtosecond pulse radiolysis study on geminate ion recombination in n-dodecane[J]. *Radiat Phys Chem*, 2011, 80(2): 286-290.
- [73] Kondoh T, Yang J, Norizawa K, et al. Femtosecond pulse radiolysis study of geminate ion recombination in biphenyl-dodecane solution[J]. *Radiat Phys Chem*, 2013, 84: 30-34.
- [74] Ollila K, Myllykylä E, Tanhua-Tyrkkö M, et al. Dissolution rate of alpha-doped UO₂ in natural groundwater[J]. *J Nucl Mater*, 2013, 442(1-3): 320-325.
- [75] Menecart T, Cacho C, Lemmens K. Influence of the alpha radiation on the UO₂ dissolution in high pH cementitious waters[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2015, 304(1): 61-66.
- [76] Kaija O. Influence of radiolysis on UO₂ fuel matrix dissolution under disposal conditions: literature study: POSIVA-WR-11-27[R]. Eurajoki: Posiva Oy, 2011.
- [77] Poinssot C, Ferry C, Kelm M, et al. Spent fuel stability under repository conditions-final report of the European project: CEA-R-6093[R]. France: CEA Saclay, 2005.
- [78] Liu N, Qin Z, Noël J J, et al. Modelling the radiolytic corrosion of α -doped UO₂ and spent nuclear fuel[J]. *J Nucl Mater*, 2017, 494: 87-94.
- [79] Shilov V P, Fedoseev A M, Gogolev A V. Influence of the origin of H₂O₂ on the rate of its reaction with Pu(VI) and Am(V) in acid solutions[J]. *Radiochemistry*, 2012, 54(5): 455-458.
- [80] Pehrman R, Amme M, Roth O, et al. Oxidative dissolution of actinide oxides in H₂O₂ containing aqueous solution: a preliminary study[J]. *J Nucl Mater*, 2010, 397(1-3): 128-131.
- [81] Odorowski M, Jégou C, De Windt L, et al. Oxidative dissolution of unirradiated Mimas MOX fuel (U/Pu oxides) in carbonated water under oxic and anoxic conditions[J]. *J Nucl Mater*, 2016, 468: 17-25.