

文章编号:0253-9950(2012)05-0281-05

30%TBP-煤油-硝酸体系的 α 和 γ 辐照行为

李辉波, 苏哲, 丛海峰, 宋凤丽, 王孝荣, 何辉, 刘占元, 林灿生

中国原子能科学研究院放射化学研究所, 北京 102413

摘要:研究了30%TBP-煤油-硝酸体系的 α 和 γ 辐照稳定性,包括溶剂辐照吸收剂量、预平衡酸度等条件对溶剂辐解产物及金属钚保留值的影响。结果表明:溶剂吸收剂量对溶剂辐解产物和钚保留值影响较大,而预平衡酸度则影响较小,主要辐解产物产生量和钚保留值均随溶剂体系 α 、 γ 吸收剂量和预平衡酸度的增大而增加。在相同的条件下,溶剂的 α 辐照造成的钚保留值均比 γ 辐照大,而DBP、MBP和羰基化合物等辐解产物的产生量均随辐照吸收剂量增加而增加,但其产生量相差不明显。产生上述结果的可能原因是 α 辐照加速了次级或其它辐解产物的生成。

关键词:乏燃料后处理; α 辐照; γ 辐照;TBP;钚保留

中图分类号:O621.25 **文献标志码:**A

α and γ Irradiation Stability of 30%TBP-Kerosene-HNO₃ Systems

LI Hui-bo, SU Zhe, CONG Hai-feng, SONG Feng-li, WANG Xiao-rong,
HE Hui, LIU Zhan-yuan, LIN Can-sheng

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

Abstract: The radiation stability of 30%TBP-kerosene-HNO₃ during α or γ irradiation was studied. The results show the radiation dose is the primary factor affecting degradation products and plutonium retention in the organic phase. Degradation products and plutonium retention in irradiated TBP extraction system increases with the radiation dose and the concentration of preequilibration nitric acid before irradiation. The plutonium retention in irradiated TBP extraction system by α irradiation is more than by γ irradiation. However, the concentrations of carbonyl compounds, dibutyl phosphate and monobutyl phosphate in irradiated organic phase increase with the radiation dose during α or γ irradiation, but the produced quantity are approximately the same for each radiolysis product. The possible reason of causing the above mentioned phenomena may be attributed to the acceleration of the secondary degradations and the formation of other products by α irradiation.

Key words: spent fuel reprocessing; α irradiation; γ irradiation; TBP; plutonium retention

乏燃料后处理过程的最大特征是处理的燃料具有很强的 α 、 β 、 γ 放射性,以磷酸三丁酯(TBP)

为萃取剂的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,在萃取工艺过程中

萃取剂 TBP 和稀释剂会受到较强的辐射作用,同时在萃取及反萃过程中,又受到不同的化学作用,在这些作用下,萃取剂和稀释剂均可能发生辐解、聚合及其它反应,引起萃取剂及稀释剂物性的变化。考虑到经济因素和废物最小化,通常将使用过的 TBP 和稀释剂经过酸碱洗涤,将部分有害辐解产物除掉后再循环使用。通常 TBP 萃取体系中的有害辐解产物磷酸二丁酯(DBP)和磷酸一丁酯(MBP)能用传统的酸碱洗涤除去,而另一部分辐解产物则不能。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(如钷、钷、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,影响了萃取工艺的正常进行^[1-7]。

传能线密度(LET, linear energy transfer)是表征射线对物质作用能力大小的一个物理量,指带电粒子在介质中穿行单位距离时带电粒子在单位长度径迹上传递的能量,即 $LET = dE/dL$, 单位是 GeV/m。文献[8]报道,1.2 MeV ^{60}Co γ 射线的 LET 值为 0.3 GeV/m, 2.5 MeV 的 α 粒子 LET 值为 160 GeV/m。可见在后处理乏燃料萃取工艺过程中, α 、 β 等粒子与溶剂萃取介质 TBP、煤油、硝酸等作用时所传递的能量不同,辐解产物及产生量可能会有一定的差别。尽管国内外对 TBP 和稀释剂的 γ 辐照稳定性已经进行了详尽的研究,但对其 α 的辐照稳定性研究较缺乏,尤其国内还未系统开展溶剂的 α 辐照稳定性研究。本工作拟通过对 DBP、MBP 和羰基化合物等主要辐照产物的分析和对钷保留值的测定,初步对比研究 30% TBP-煤油-硝酸体系的 α 和 γ 辐照行为。

1 试验部分

1.1 主要试剂及仪器

磷酸三丁酯(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(MBP),化学纯,天津市化学试剂一厂;*N*-甲基-*N*亚硝基对甲基苯磺酰胺,纯度 99%,北京偶合科技有限公司;特种煤油,分析纯,中核四〇四有限公司;二甲基羟胺溶液(DMHAN),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;OV-17 色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm),中国科学院大连化学物理研究所;甲酯化装置,自制。

1.2 实验方法

1.2.1 溶剂的辐照方法

(1) 溶剂 γ 辐照

按体积比配制 30% TBP-煤油溶液,然后用等体积 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-煤油与不同浓度的 HNO_3 平衡 3 次后,再将有机相放置于具有磨口塞的辐照管中,在空气气氛中于常温下用 ^{60}Co 源辐照至一定剂量,照射源为 4.81×10^{15} Bq 的 ^{60}Co 源,辐照剂量率为 50 Gy/min,用重铬酸钾银剂量计测定辐照溶液的吸收剂量率。

(2) 溶剂 α 辐照

溶剂体系的预处理同 1.2.1 节的 γ 辐照。

将洗涤后的 30% TBP-煤油与不同浓度的 HNO_3 平衡 3 次后,取 20 mL 经预处理的有机相于萃取反应器中,再加入相同体积的 1.6 g/L ^{238}Pu 硝酸溶液(硝酸浓度与有机相平衡酸度相同)进行混合萃取将 ^{238}Pu 萃入有机相,利用有机相萃取的 ^{238}Pu 进行 α 辐照反应,辐照剂量按(1)式进行理论计算^[9],辐照剂量率同 γ 辐照,其中溶剂吸收剂量率采用硫酸亚铁剂量计(Fricke)进行测定。然后分别取不同辐照时间的样品进行辐解产物及钷保留分析。

$$W(\text{衰变能}) = 1.6 \times 10^{-13} EA \quad (1)$$

$$W(\text{Gy}) = W(\text{衰变能})/m$$

其中: E 为 ^{238}Pu 的辐射能量,MeV; A 为 ^{238}Pu 的放射性活度,Bq; m 为被辐照体系的质量,kg。

1.2.2 辐解产物 DBP、MBP 的分析^[10-11] 30% TBP-煤油辐解产物 DBP、MBP 采用气相色谱法进行测量。

(1) 样品预处理

首先将一定量经辐照的 30% TBP-煤油溶液样品置于冰水浴的容器中,然后在甲酯化装置的反应器中加入 5 mL 乙醚,在反应器中部加入 2 mL 饱和氢氧化钾水溶液和乙醇,在甲酯化装置顶部分液漏斗中慢慢加入 10 mL *N*-甲基-*N*亚硝基对甲基苯磺酰胺的乙醚溶液,使其产生化学反应,产生重氮甲烷,通过从反应器底部通入高纯 N_2

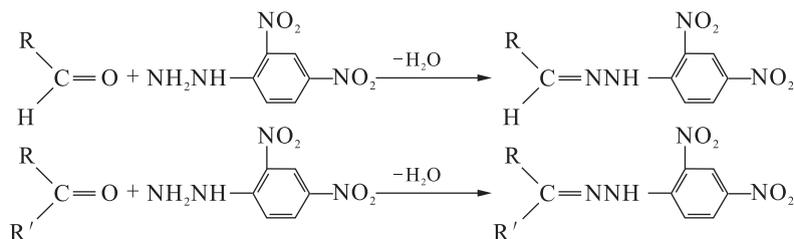
载带反应产物重氮甲烷,并与经由反应器球部上端的管道通入的待甲酯化样品中的HDBP和MBP进行酯化反应,直至样品溶液呈稳定黄色,表明已有过量的重氮甲烷,即甲酯化反应已达到终点,然后将甲酯化的待测样品进行气相色谱分析。

(2) 分析测量条件

气化室温度:250℃;检测器温度:280℃;柱温:230℃;载气氮气流速:1 mL/min;氢气流速:

70 mL/min;空气流速:115 mL/min;进样量:0.3 μ L。

1.2.3 辐解产物羰基化合物的分析 30%TBP-煤油辐解产物羰基化合物采用分光光度法进行测量,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,红色的强度反应了羰基化合物的含量,可用分光光度计进行比色测定。反应式如下:



1.2.4 钚金属保留值测量方法

(1) γ 辐照

取经 γ 辐照的样品用等体积3 mol/L HNO₃平衡,再与等体积的3 mol/L HNO₃的1.6 g/L ²³⁹Pu溶液混合萃取。然后用等体积的二甲基羟胺(DMHAN)溶液反萃3次,再用等体积的5% Na₂CO₃水溶液洗涤3次,等体积0.2 mol/L HNO₃溶液洗涤1次,最后用等体积蒸馏水洗涤1次,此时溶剂中的钚含量与反萃前溶剂中钚含量的比值作为钚保留值。

(2) α 辐照

取一定量经1.2.1节辐照过的萃取剂放入10 mL离心管中,加入等体积的0.35 mol/L DMHAN-0.1 mol/L MMH(单甲基肼,methylhydrazine)-0.35 mol/L硝酸溶液进行反萃3次,再用等体积的5% Na₂CO₃水溶液洗涤3次,等体积0.2 mol/L HNO₃溶液洗涤1次,最后用等体积蒸馏水洗涤1次,此时溶剂中的钚含量与反萃前溶剂中钚含量的比值作为钚保留值。

2 结果与讨论

2.1 溶剂吸收剂量的理论计算

首先使用Origin2.0程序计算燃耗55 GWd/t(以U计)、冷却5 a的压水堆乏燃料元件中放射性元素的组成、含量及放射性活度,然后根据乏燃料后处理流程中各萃取器的运行参数,计算溶剂循环使用一次所受总辐照剂量。按照上述计算结果,计算1A铀钚共去污萃取器中料液的

辐照剂量率(1AF料液中铀质量浓度按225 g/L计算)为74.70 Gy/min(为 $E_\gamma + E_\alpha + E_\beta$ 之和),1A铀钚共去污萃取器中溶剂停留时间按1 h计,计算可得出1 L溶剂辐照总剂量为 4.48×10^3 Gy。另外将Pu的主要同位素的辐射累加,计算1B、2A+2B萃取器中料液的辐照剂量率(1BP、2BP料液中Pu质量浓度分别按3.4 g/L和50 g/L计算,忽略其它裂片元素)分别为5.16 Gy/min和83.58 Gy/min,可计算得出1 L溶剂在1B和2A+2B萃取器的辐照总剂量分别为 1.55×10^2 Gy和 5.02×10^3 Gy,其中溶剂在1B萃取器的停留时间按0.5 h计算,溶剂在2A+2B萃取器的停留时间按1 h计算。

根据以上理论分析,在后处理流程中,1 L溶剂在一循环(忽略1C萃取器)和钚线受到的辐照剂量分别为 4.64×10^3 Gy和 5.02×10^3 Gy。因此,在后续循环辐照过程中,单次溶剂辐照剂量可按 5.1×10^3 Gy进行研究,获取溶剂循环使用次数及主要辐照产物、金属保留等数据。

2.2 辐照剂量对30%TBP-煤油辐解行为的影响

30%TBP-煤油经3 mol/L硝酸预平衡后,再按1.2.1节 α 和 γ 辐照方式研究不同吸收剂量下溶剂辐解行为,结果示于图1。由图1可知:随着溶剂体系 α 、 γ 吸收剂量的增大,DBP、MBP和羰基化合物等主要辐解产物产生量也增加;在相同条件下,且吸收剂量小于 1.5×10^5 Gy时,溶剂受 α 辐照产生的DBP、MBP等辐解产物量比受 γ 辐照产生的偏大,随着辐照剂量的继续增加, γ 辐解

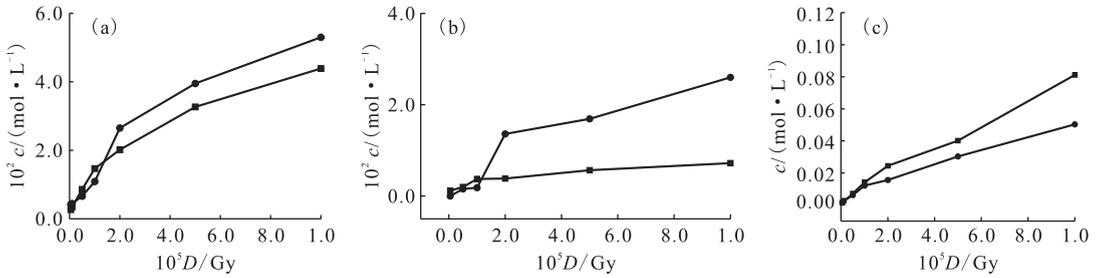


图 1 吸收剂量对溶剂体系辐解产物 DBP(a)、MBP(b)和羰基化合物(c)产生量的影响

Fig. 1 Effect of absorbed dose on the concentration of DBP(a), MBP(b) and carbonyl compounds(c)

■—— α 辐照(α irradiation), ●—— γ 辐照(γ irradiation)

产物产生量反而大于 α 辐解产物产生量,但溶剂 α 辐照产生的羰基化合物量均比 γ 辐照大。结合铯保留值的结果可分析产生这种现象的可能原因是:由于 α 、 γ 与溶剂介质作用时,两者传能线密度值不同,造成溶剂辐解产物和产生量不同;当溶剂吸收剂量较低时,可能主要是溶剂的初级辐解产物,如 DBP、MBP 等,其它辐解产物的量较微量;随着溶剂吸收剂量继续增加, α 辐照将会加速次级辐解产物的产生,如羰基化合物和其它不明辐解产物等,这些产物的生产造成了铯保留值的增加。

2.3 辐照前预平衡酸度对 α 和 γ 辐照 30%TBP-煤油的辐解行为影响

将不同浓度硝酸平衡 30%TBP-煤油体系后,分别在 α 和 γ 吸收剂量为 $5 \times 10^4 Gy$ 的条件下进行辐照,图 2、图 3 为 30%TBP-煤油经 α 和 γ 辐照后其辐解产物 DBP、MBP 和羰基化合物含量随体系硝酸浓度的变化曲线。由图 2、3 可知,无论溶剂是受 α 或 γ 辐照,辐解产物 DBP、MBP 和羰基化合物产生量均随着辐照溶剂体系预平衡酸度的增加而增加,但 α 辐照的辐解产物均比相同条件下的 γ 辐照的辐解产物产生量大,这进一步表明, α 和 γ 对溶剂的辐解行为可能存在不同之处。同时与溶剂吸收剂量的影响结果比较可知,溶剂吸收剂量对溶剂辐解产物的影响较大而预平衡酸度则影响较小。

2.4 α 和 γ 辐照 30%TBP-煤油对铯保留值的影响

30%TBP-煤油经 3 mol/L 硝酸预平衡后进行 γ 辐照,然后再按照 1.2.4 节 γ 辐照样品铯保留值实验方法测量不同辐照吸收剂量条件下溶剂的铯保留值(Y),结果示于图 4。由图 4 可知:当辐照吸收剂量小于 $2.64 \times 10^5 Gy$ 时,铯保留值小于 0.007%;当辐照吸收剂量大于 $2.64 \times 10^5 Gy$

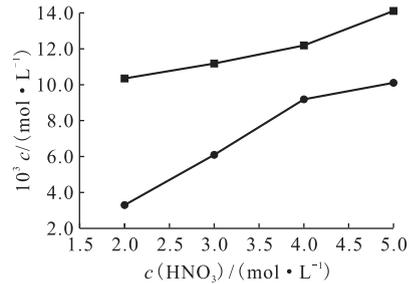


图 2 TBP 溶剂辐解产物羰基化合物含量随预平衡硝酸浓度的变化

Fig. 2 Effect of nitric acid on the concentration of carbonyl compounds

■—— α 辐照(α irradiation), ●—— γ 辐照(γ irradiation)

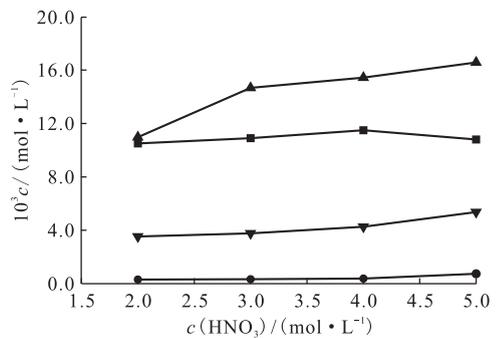


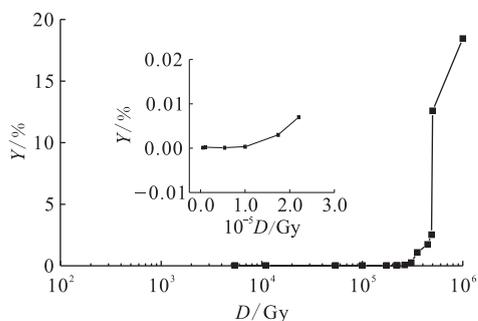
图 3 TBP 溶剂辐解产物 DBP 和 MBP 含量随预平衡硝酸浓度的变化

Fig. 3 Effect of nitric acid on the concentration of DBP and MBP

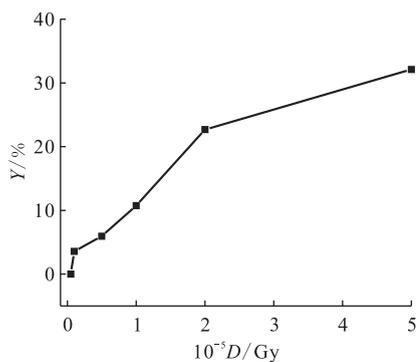
■—— γ 辐照(γ irradiation), $c(\text{DBP})$,
 ●—— γ 辐照(γ irradiation), $c(\text{MBP})$,
 ▲—— α 辐照(α irradiation), $c(\text{DBP})$,
 ▼—— α 辐照(α irradiation), $c(\text{MBP})$

以后,随着吸收剂量的增加,铯的保留值迅速增加,当辐照剂量达到 $10^6 Gy$,铯的保留值达 18% 以上。

30%TBP-煤油经 3 mol/L 硝酸预平衡后进

图4 γ 辐照吸收剂量对溶剂铀保留值的影响Fig. 4 Effect of absorbed dose on plutonium retention in the organic phase during γ irradiation

行 α 辐照,然后再按照1.2.4节 α 辐照样品铀保留值实验方法测量不同辐照吸收剂量条件下溶剂的铀保留值(Y),结果示于图5。由图5可知:随着溶剂 α 吸收剂量的增加,造成的铀保留值也增大;当辐照吸收剂量小于 10^4 Gy时,铀保留值小于0.02%;当辐照吸收剂量大于 10^4 Gy以后,随着吸收剂量的增加,铀的保留值迅速增加,当辐照剂量达到 5×10^5 Gy,铀的保留值高达32.1%。同时与 γ 辐照比较结果表明,在相同的条件下, α 辐照造成溶剂的铀保留值均大于 γ 辐照。

图5 α 辐照吸收剂量对溶剂铀保留值的影响Fig. 5 Effect of absorbed dose on plutonium retention in the organic phase during α irradiation

3 结论

乏燃料后处理工艺过程具有很强的 α 、 β 、 γ 放射性,由于 α 、 β 等粒子传能线密度值不同,与工艺流程过程中的萃取剂TBP和稀释剂等介质作用时,造成溶剂的辐解产物和产量等存在一定差别。结果表明,溶剂吸收剂量对溶剂辐解产物和铀保

留值影响较大而预平衡酸度则影响较小,但均随溶剂体系 α 、 γ 吸收剂量和预平衡酸度的增大而增加。在相同的条件下, α 辐照造成铀保留值均比 γ 辐照大,DBP、MBP辐解产物的产生量随辐照吸收剂量增加出现先高后低现象,而羰基化合物产生量 α 辐照均大于 γ 辐照,但均相差不大,可能是 α 辐照加速了次级辐解产物的生成,具体辐照机理有待进一步研究。

参考文献:

- [1] Tahraqui A, Morris H. Decomposition of Solvent Extraction Media During Nuclear Reprocessing[J]. Sep Sci Technol, 1995, 30(12): 2 603-2 606.
- [2] Wallace R M. Nitrosyruthenium-Organophorous Complexes[J]. Nucl Sci Eng, 1964, 19(3): 296-299.
- [3] Tripathi S C. Studies on the Identification of Harmful Radiolytic Products of 30% TBP-n-Dodecane-HNO₃ by Gas-Liquid Chromatography: II. Formation and Characterization of High Molecular Weight Organophosphates[J]. Sep Sci Tech, 2001, 36(13): 2 863-2 867.
- [4] 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.
- [5] Bruce J M. The Effects of Radiation Chemistry on Solvent Extraction: I. Conditions in Acidic Solution and a Review of TBP Radiolysis[J]. Solv Extr Ion Exch, 2009, 27(1): 1-25.
- [6] 张平,梁俊福,辛仁轩,等. γ 辐照后30%TRPO-煤油-HNO₃对Pu的萃取与保留[J]. 清华大学学报:自然科学版, 2000, 40(12): 55-58.
- [7] Ali M A, Al-Ani A M. 煤油中TBP、HDBP和H₂MBP的气相色谱测定[J]. 化学分析计量, 1992, 1(1): 44-46.
- [8] Holley W R, Mian I S, Park S J, et al. A Model for Interphase Chromosomes and Evaluation of Radiation-Induced Aberrations[J]. Radiat Res, 2002, 158: 568-580.
- [9] 吴华武. 核燃料化学工艺学[M]. 北京:原子能出版社, 1986: 32-43.
- [10] 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.
- [11] 叶良华. 30%TBP-煤油-硝酸-UO₂(NO₃)₂萃取体系的 γ 辐解产物中羰基的比色测定[J]. 原子能科学技术, 1989, 23(1): 53-61.