

(2-乙基)己基亚砷从硝酸介质中萃取裂变元素锆、铌、钌及 γ 辐照对萃取性质的影响*

曹正白

(苏州大学, 苏州 215006)

包亚之** 沈朝洪 包伯荣 王高栋 钱 军

(中国科学院上海原子核研究所, 上海 201800)

所有实验与相同条件下的TBP进行比较。结果表明(2-乙基)己基亚砷(DEHSO)萃取Zr、Nb、Ru元素的分配系数与水相硝酸浓度的变化规律和TBP相似, 但DEHSO的萃取能力普遍比TBP强。在低辐照条件下, 辐照对萃取分配系数几乎无影响; 高辐照剂量下, 辐照对这些元素萃取分配系数的影响比较复杂。DEHSO的辐解稳定性明显比TBP好。

关键词: (2-乙基)己基亚砷(DEHSO) 萃取 锆 铌 钌 γ 辐照

铀-钚燃料后处理溶剂萃取工艺流程的主要目的是尽可能完全地回收铀和钚, 并使它们从裂变产物中得到尽可能大的去污。众多裂变产物中最重要的是 ^{96}Zr 、 ^{96}Nb 、 ^{103}Ru 、 ^{106}Ru , 因为它们的裂变产率较高、性质复杂、有时去除困难, 特别在用TBP作为萃取剂的Thorex流程中, 由于TBP的辐解及水解产物DBP、MBP对Zr、Nb等有更强的络合能力, 从而造成去污的降低; 在处理高燃耗元件时, 高辐照剂量带来的影响更大^[1]。

包伯荣等^[2]指出, (2-乙基)己基亚砷(DEHSO)不仅与TBP一样可用煤油作稀释剂, 而且它萃取铀的性能比TBP要好, 从而铀-钚分离系数也相应地要大。但对它萃取裂变产物, 特别是Zr、Nb、Ru的行为还缺乏了解, 此外辐照的影响也十分重要, 这方面未见国内外文献报道。本文进一步研究了DEHSO对Zr、Nb、Ru萃取及辐照对其萃取行为的影响, 并与TBP进行了比较。

1 实 验

1.1 试剂与仪器

试剂与仪器见文献[3]。

1.2 实验方法

1.2.1 分配系数 D_M 的测定。分别取0.2mol/l DEHSO-Kero及0.2mol/l TBP-Kero 1ml于10ml离心试管(已经硅烷处理过)中, 再加入含有一定量混合裂变产物的不同浓度的硝酸溶液, 振荡5min, 离心分相, 分别取平衡后的两相, 用高纯锗及S-80多道 γ 能谱仪测量不同核素的 γ 放射性活度, 计算各核素M的分配系数 D_M , 计算公式见文献[3]。

1.2.2 辐照。0.2mol/l DEHSO-Kero和0.2mol/l TBP-Kero, 分别用1/2体积的3.5mol/l

* 国家自然科学基金资助项目

** 现在江苏工程技术翻译院工作

HNO₃平衡一次, 澄清后, 两相一起在⁶⁰Co源中辐照, 剂量分别为10²、10³、10⁴、10⁶Gy, 辐照后有机相进行U、Th及裂变产物的分配系数测定。

2 结果与讨论

2.1 DEHSO及TBP萃取Zr、Nb、Ru的分配系数与硝酸浓度的关系

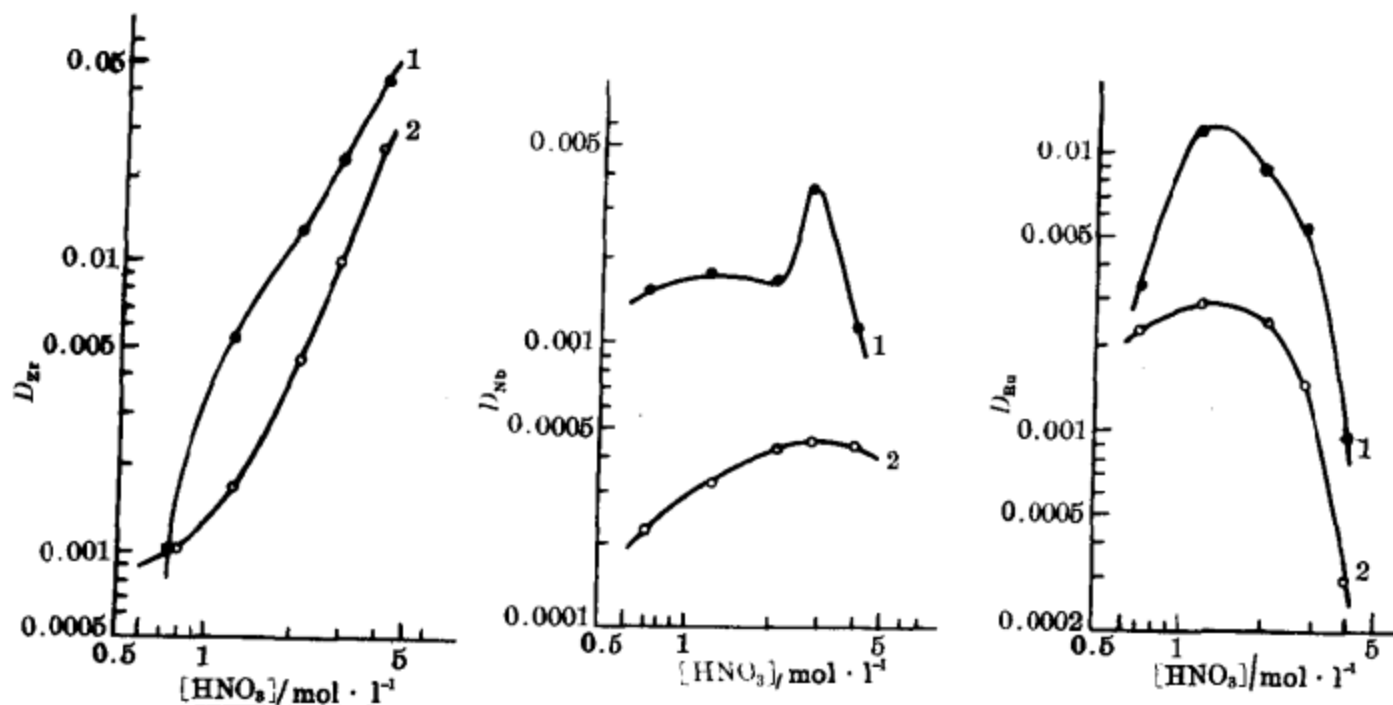


图1 0.2mol/l DEHSO及TBP萃取Zr、Nb、Ru的分配系数与HNO₃浓度的关系

相比(org/aq)=2:1 $t=25^{\circ}\text{C}$

1. DEHSO 2. TBP

Fig.1 Distribution ratio of Zr, Nb and Ru as a function of the aqueous HNO₃ concentration

Original [DEHSO]_{org} = [TBP]_{org} = 0.2mol/l

Phase ratio (org/aq) = 2:1 $t=25^{\circ}\text{C}$

DEHSO及TBP萃取Zr、Nb、Ru的结果见图1。由图1可见, DEHSO和TBP的萃取规律基本相同, 但在相同条件下, 高酸度时DEHSO对Zr的萃取比TBP高, 低酸度时两者差不多, 这与文献报道的其它亚砷(如二辛基亚砷)萃取Zr的规律基本一致^[4-6]; DEHSO萃取Nb的分配系数随着水相酸度的变化较复杂, 在相同条件下DEHSO萃取Nb比TBP要大5倍左右; DEHSO萃取Ru的分配系数随着HNO₃浓度的变化规律与TBP相似, 都有一极大值, 对于DEHSO, 极大值约在1.40mol/l酸度处。

总之, DEHSO萃取Zr、Nb、Ru的分配系数一般比TBP要高, 这与亚砷的S=O官能团有较强的配位能力有关。

2.2 辐照对DEHSO和TBP萃取性质的影响

辐照对DEHSO及TBP萃取U、Zr、Nb、Ru的影响见图2。由图2可见, 不论DEHSO还是TBP, 当辐照剂量不高时, 对U的分配系数影响不大, 但剂量大于10⁴Gy时, U的分配系数明显下降, 说明在高辐照剂量下, 萃取剂遭到严重破坏; 辐照对TBP萃取Zr的影响比DEHSO的影响大得多。譬如从10⁴Gy增至10⁶Gy, DEHSO萃取Zr的分配系数增加约5倍, 相应的TBP萃取Zr的分配系数却增加约300倍, 这说明TBP的辐解产物萃取Zr的能力比DEHSO的强得多; DEHSO萃取Nb的分配系数随着辐照剂量增加比TBP增长要慢, 但在10³Gy以内, 辐照几乎没有影响; 辐照对Ru萃取的影响不如Zr、Nb那样大, 对于DEHSO或

TBP, 辐照剂量在 10^3 Gy 以内, Ru 萃取行为变化较小; 在较大剂量时, DEHSO 的辐解产物似乎比 TBP 的辐解产物更易萃取 Ru。

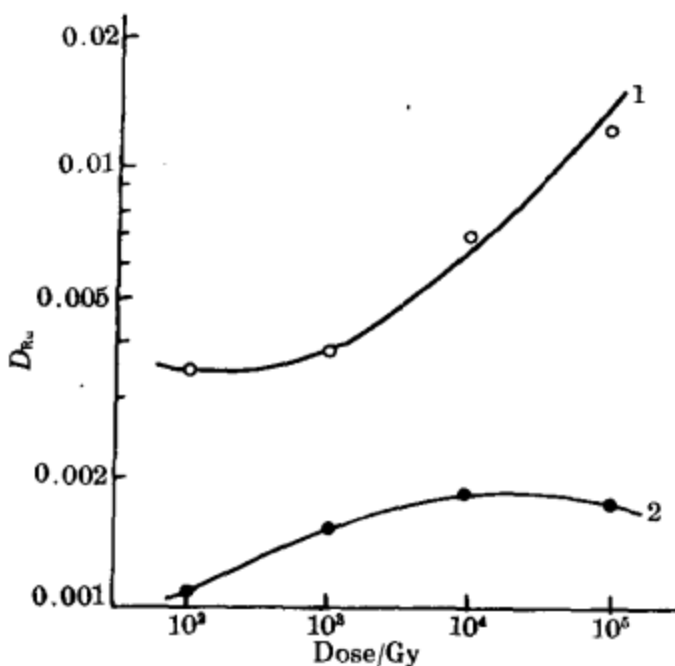
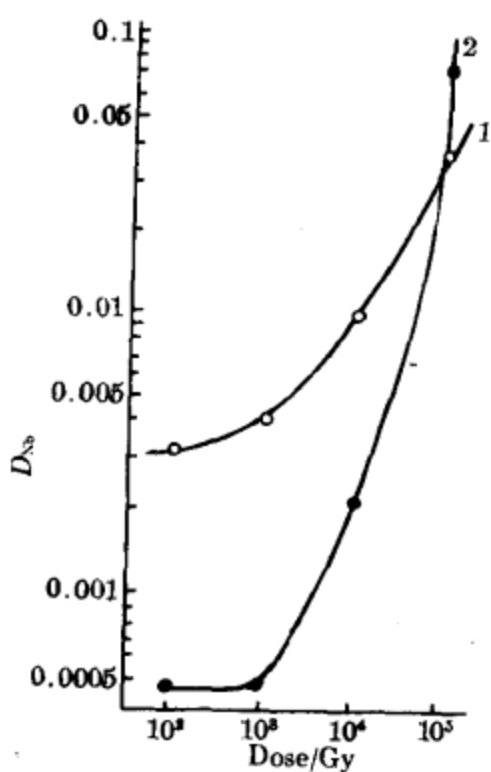
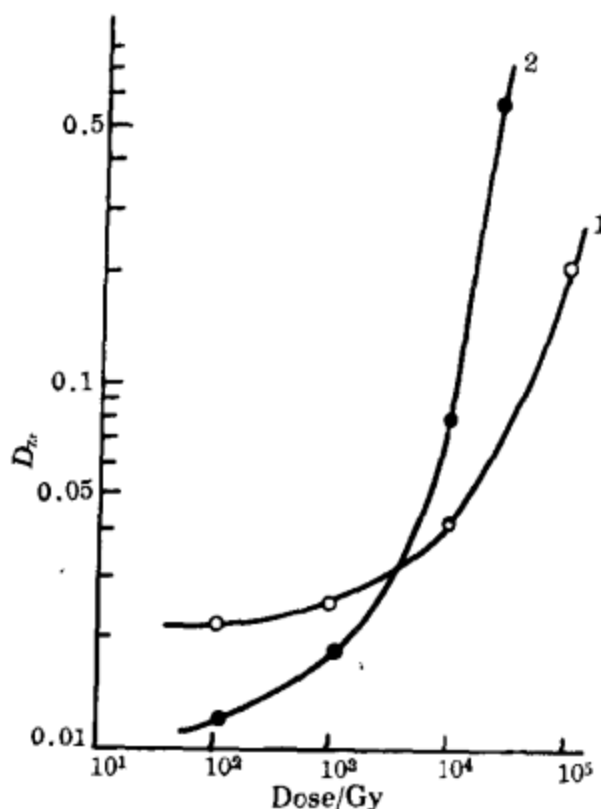
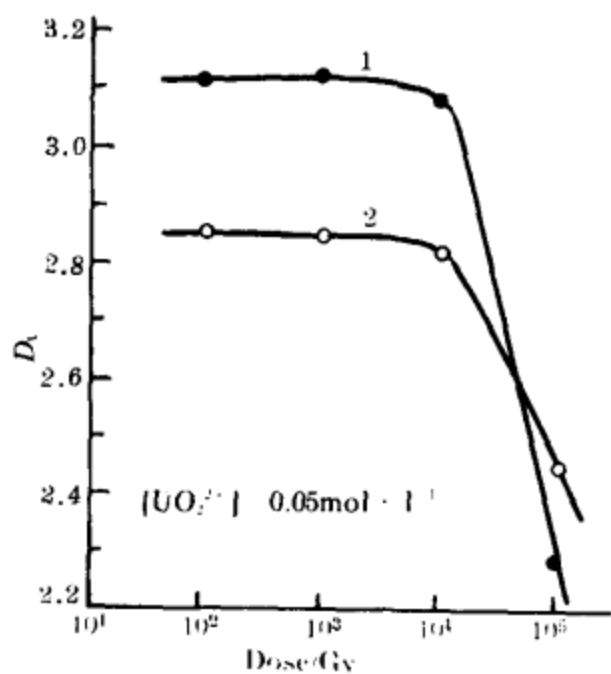


图2 辐照对0.2mol/l DEHSO及TBP从3.5mol/l HNO₃中萃取U、Zr、Nb、Ru的影响
原始水相[UO₂²⁺]=0.05mol/l 相比(org/aq)=2:1 t=15℃
1. DEHSO 2. TBP

Fig.2 Distribution ratio of U, Zr, Nb and Ru as a function of gamma irradiation
Original [UO₂²⁺]_{aq}=0.05mol/l [DEHSO]_{org}=[TBP]_{org}=0.2mol/l
Phase ratio (org/aq)=2:1 t=15℃

在上述相同条件下, 剂量由 10^2 — 10^5 Gy, DEHSO 萃取 Th 的分配系数均为 0.061; TBP 萃取 Th 的分配系数分别为 0.154、0.154、0.154、0.150。可见剂量直到 1×10^5 Gy, 不论 DEHSO 或 TBP 对 Th 的萃取都没有影响, 这可能是由于 DEHSO 及 TBP 对 Th 的萃取较少, 因为萃取剂大大过量, 辐照时萃取剂的破坏毕竟不是大量的, 因而辐照剂量增加时, 对 Th

分配系数的变化几乎显现不出来。

3 结 论

(1)从DEHSO及TBP萃取Zr、Nb、Ru的分配系数与水相硝酸浓度的关系可见,两者的变化规律相似,但DEHSO普遍地比TBP更易萃取Zr、Nb、Ru。

(2)从辐照(10^2-10^5 Gy)对DEHSO及TBP萃取U、Th、Zr、Nb、Ru分配系数的影响看,辐照剂量在 10^5 Gy以内,DEHSO或TBP萃取铀的分配系数不变,更高辐照剂量下, D_u 降低。而在整个辐照剂量范围(10^2-10^5 Gy),DEHSO或TBP对Th的萃取恒定不变。随着辐照剂量增加,TBP萃取Zr、Nb的分配系数比DEHSO增长得快得多。而TBP萃取Ru在整个辐照剂量范围内变化不大,而DEHSO在 10^3 Gy以内几乎不变,大于 10^3 Gy则分配系数逐步增加。

(3)综观本工作及以前的工作^[2]可以看出,与TBP相比,DEHSO萃取U的性能好,U-Th分离系数高;辐照稳定性好;特别其辐解产物对Zr、Nb、Ru的萃取少;可用煤油等脂肪烃作稀释剂,因此DEHSO代替TBP用于处理高燃耗钚-铀核燃料是有可能的。

参 考 文 献

- 1 吴华斌. 核燃料化学工艺学, 北京: 原子能出版社, 1989:
- 2 Bao Borong et al. J Radioanal Nucl Chem, 1992; 153(2):
- 3 沈朝洪, 包伯荣, 王高栋等. 核技术, 1993; 16(1):43
- 4 Pai S A. J Radioanal Chem, 1978; 42:323
- 5 Skukla J P. Sep Sci Technol, 1979; 14(10):883
- 6 张先梓, 朱国辉. 原子能科学技术, 1984; 1:1

(1992-01-19收到 1992-07-09修回)

Extraction of fission products from nitric acid media by di(2-ethylhexyl) sulfoxide and influence of γ ray irradiation on its extraction properties

Cao Zhengbai

(Suzhou University, Suzhou 215006)

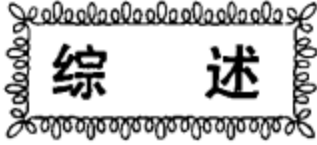
Bao Yashi Shen Chaohong Bao Borong Wang Gaodong Qian Jun

(Shanghai Institute of Nuclear Research, Academia Sinica, Shanghai 201800)

Abstract

In this paper, the extraction of fission products from nitric acid media by di(2-ethylhexyl) sulfoxide(DEHSO) and the effect of γ ray irradiation on its extraction ability is described. All studies on DEHSO are compared with those on TBP. The distribution ratio of fission products as a function of aqueous nitric acid concentration is in similar manner for DEHSO and TBP, but the distribution ratio with DEHSO is usually higher than that with TBP. The radiolytic stability of DEHSO is better than that of TBP.

Keywords: Di(2-ethylhexyl) sulfoxide(DEHSO) Extraction Zr Nb Ru
 γ ray irradiation



我国的热中子散射工作现状和展望

叶春堂

(中国原子能科学研究院, 北京 102413)

我国已在中国原子能科学研究院建成了国内唯一的、面向全国的热中子散射实验研究基地, 并已形成了一些稳定的研究方向, 取得了一些有学科价值和应用前景的成果。今后如能继续得到重视和支持, 可望开拓一些新的课题, 取得新的成果, 为以后的发展打下基础。

关键词: 中子衍射 中子小角散射 中子非弹性散射 实验设备 结构和晶格动力学

“热中子散射”泛指利用热中子束的散射效应从原子尺度上研究物质结构和物质内部的粒子运动及各种元激发过程的实验技术。它是在反应堆出现以后发展起来的核技术应用的一个分支。它的应用涉及物理、化学、化工、生物、生命科学、材料、冶金、地矿等领域。由于它在基础研究和应用研究中的重要性, 又由于它和X射线(包括同步辐射)分析在应用上的互补性, 国际公认, 它和同步辐射是凝聚态物质研究中具有同等重要性的两大先进科学手段。

热中子散射的历史可以回溯到40年代中期。1946年前后, 美国率先利用中子衍射方法研究晶体结构, 开辟了利用热中子束研究物质结构的一个方向; 50年代中, 英、美、加拿大等国开始利用热中子束的非弹性散射研究晶体的热振动和自旋波激发, 从而开辟了物质结构研究的另一方向。从60年代开始, 国外反应堆的中子束实验逐渐由低能中子物理向热中子散射过渡。60年代中期以后, 大多数反应堆的实验孔道已经主要用来进行中子散射实验, 研究内容也已由核物理转向了凝聚态物质。与此同时, 法国、西德和英国在劳埃-朗之万研究所建造了一座世界最高通量($3 \times 10^{15} \text{n/s} \cdot \text{cm}^2$)的反应堆专供中子散射实验使用, 从而大大推动了中子散射技术的发展。最近10年, 日本、美国、英国等国相继建立了500—800MeV的质子加速器作为散裂中子源, 供中子散射使用。最近, 美国决心投入较大力量发展中子散射工作, 他们已在ORNL动手建造一座中子通量高达 $10^{16} \text{n/s} \cdot \text{cm}^2$ 的高通量反应堆, 并希望那里发展成为规模宏大的中子散射中心。德国已有好几个很不错的中子散射实验室, 前不久又把西柏林Hahn-Meitner研究所的一座反应堆进行改建, 并配置了一批先进的中子散射设备, 据说该所今后将以中子散射作为主要研究方向; 尽管这样, 他们还准备在慕尼黑再搞一个中子散射研究中心, 并已着手在那里建造一座 $8 \times 10^{14} \text{n/s} \cdot \text{cm}^2$ 的反应堆。第三世界国家也建成了一些中等通量的反应堆供中子散射实验用。从60年代开始, 国际上平均每两年就召开一次热中子散射会议, 涉及的课题已从传统的物理、化学、生物等基础科学领域扩展到某些与国民经济发展密切相关的领域。作为核技术应用的一个方面, 目前热中子散射的发