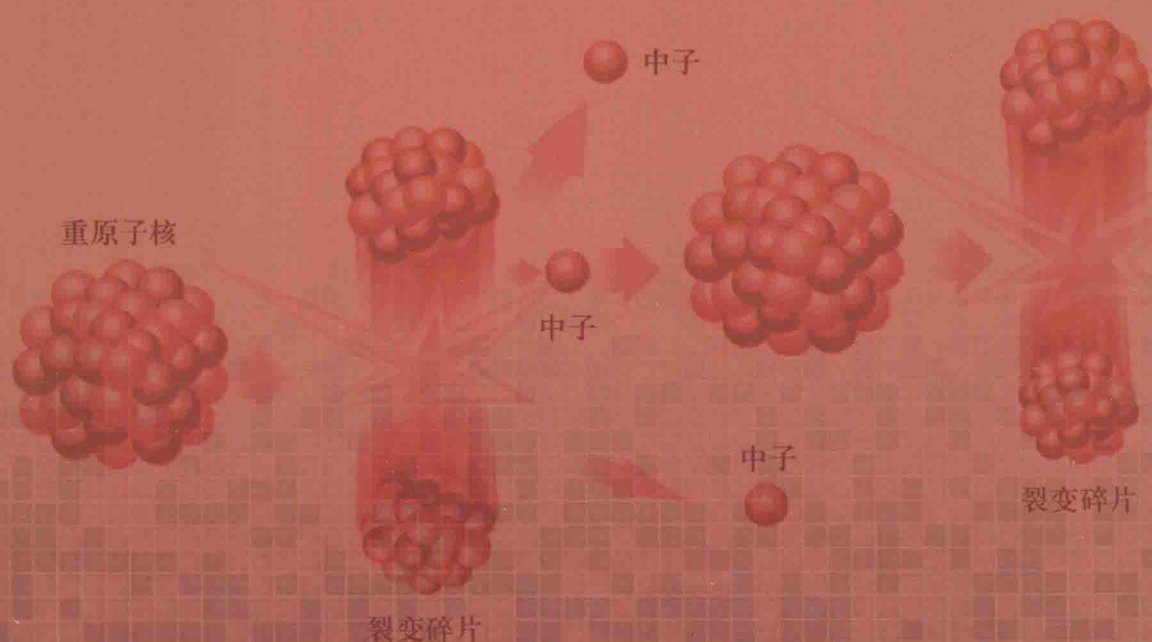


裂变产物元素过程化学

林灿生 著



中国原子能出版社

裂变产物元素过程化学

林灿生 著



中国原子能出版社

图书在版编目(CIP)数据

裂变产物元素过程化学 / 林灿生著. —北京:中国原子能出版社, 2012. 11
ISBN 978-7-5022-5771-2

I. ①裂… II. ①林… III. ①裂变产物-化学元素-
化学反应工程 IV. ①0611. 7

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 275817 号

内 容 简 介

全书共含十一章,第一章绪论,介绍基本概念和放射性衰变动力学;第二至第八章依次阐述钐、钐、钐、钐、钐、钐和钐以及稀土元素的过程化学;第九章介绍挥发性裂变产物元素的行为;第十章研讨高产额裂变产物元素化学行为的相互影响;第十一章研究 Purex 流程萃取界面物形成的机理。附录中推荐了几种常用放射性示踪剂的提取方法。

本书可供从事放射化学、核燃料循环与材料专业以及环境科学的科技人员、教师 and 研究生参考。

裂变产物元素过程化学

出版发行 中国原子能出版社(北京市海淀区阜成路 43 号 100048)

责任编辑 王裕新

技术编辑 冯莲凤

责任印制 潘玉玲

印 刷 保定市中国画美凯印刷有限公司

经 销 全国新华书店

开 本 787 mm×1092 mm 1/16

印 张 26.25 字 数 500 千字

版 次 2012 年 11 月第 1 版 2012 年 11 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5022-5771-2 定 价 95.00 元

网址: <http://www.aep.com.cn>

E-mail: atomep123@126.com

发行电话: 010-68452845

版权所有 侵权必究

裂变产物元素化学
是放射化学研究发展
的一个重要领域。

楊承宗，

識于北京，
2009年10月。

前 言

在核燃料后处理工艺过程化学中,关于铀和钚的化学已有深入、系统的论著,镎等次量锕系元素也已出版了相关的专著。关于裂变产物元素的过程化学,在国内仍然处于文献报道零星资料的状态。作者出于责任感,试图弥补这个空缺,在总结本实验室 20 多年积累的研究成果之基础上,参考国内外有关文献资料,经过分析、比较、归纳和提炼,写成本书。

在撰写过程中,既尊重生产堆核燃料后处理的历史,更注重动力堆高燃耗乏核燃料后处理的新特点。在强辐射场(尤其是 α 和 β 辐射)作用下,突出高产额裂变产物元素的行为及其相互影响,体现在元素浓度已达到影响化学行为,如:锆和钼在溶解液不稳定性之次级沉淀中的行为;镨对四价铀还原反萃取钚的特殊影响;锆在萃取界面物中的行为及界面物形成机理;钒在元件溶解过程的行为和在有机相中的保留等等。在阐述裂变产物元素的行为时,尽可能融入相关的化学原理,力求现象和本质相一致,并且提出若干有待进一步研究的问题。

著名放射化学家、新中国放射化学奠基人杨承宗教授九十九岁高龄欣然为本书题词,作者谨致衷心感谢!书中第一章图 1-2 至图 1-5 由常志远博士协助绘制,亦表谢意。

鉴于作者学识水平所限,错误在所难免,请读者批评指正。

目 录

第一章 绪论	(1)
1.1 裂变产物	(1)
1.1.1 裂变产物的裂变产额和质量分布	(1)
1.1.2 裂变产物的衰变动力学	(2)
1.1.3 裂变产物的衰变类型和衰变纲图	(12)
1.1.4 裂变产物与核燃料燃耗	(14)
1.2 裂变产物元素	(15)
1.2.1 裂变产物元素在周期表中的分布	(16)
1.2.2 主要裂变产物元素的含量	(17)
1.3 裂变产物元素与核燃料后处理工艺学	(18)
1.3.1 核燃料后处理工艺学简介	(18)
1.3.2 裂变产物元素过程化学	(20)
参考文献	(21)
第二章 钚的过程化学	(22)
2.1 概述	(22)
2.1.1 裂变产物元素钚的主要同位素	(22)
2.1.2 裂变产物钚重要同位素的裂变产额	(24)
2.1.3 裂变产物钚与核燃料燃耗的关系	(24)
2.2 钚的化学性质	(25)
2.2.1 基本化学性质	(25)
2.2.2 钚的主要化合物	(29)
2.2.3 亚硝酸钚	(31)
2.2.4 钚化合物颜色	(40)
2.3 硝酸溶液中钚的状态	(41)
2.3.1 硝酸中钚的基本状态	(42)

2.3.2	硝酸中不同形态亚硝酰钚配合物的分离和鉴定	(45)
2.3.3	硝酸溶液中亚硝酰钚配合物间的相互转化	(52)
2.4	钚的溶剂萃取	(56)
2.4.1	中性萃取剂萃取钚	(56)
2.4.1.1	TBP 萃取钚的影响因素	(56)
2.4.1.2	亚硝酰钚硝酸根和亚硝酸根配合物的萃取分配比	(65)
2.4.1.3	TBP 萃取钚过程的可逆性	(67)
2.4.1.4	硝酸溶液中钚的可萃取和不可萃取形态	(68)
2.4.1.5	TBP 从 HNO_3 中萃取钚的机理讨论	(73)
2.4.1.6	三相的形成	(79)
2.4.2	酸性萃取剂萃取钚	(79)
2.4.3	叔胺和季铵萃取钚	(83)
2.4.4	钚的简单分子萃取	(86)
2.5	Purex 流程中钚的行为	(87)
2.5.1	核燃料溶解过程钚的行为	(87)
2.5.2	Purex 流程 1A 萃取器中钚的行为	(93)
2.5.3	钚在 2A 槽中的分布	(96)
2.5.4	钚在有机相中的保留	(97)
2.6	改善钚的去污	(102)
2.6.1	降低自由 TBP 浓度	(102)
2.6.2	控制温度和接触时间	(102)
2.6.3	将 RuNO 的硝酸根配合物转换为亚硝酸根配合物	(103)
2.6.4	RuNO 核分解	(103)
2.6.5	抑萃配合物	(105)
2.6.6	萃取循环前去除钚	(106)
	参考文献	(107)

第三章	钚的过程化学	(111)
3.1	概述	(111)
3.1.1	第一个人造元素	(111)
3.1.2	自然界中的钚	(111)
3.1.3	钚的主要同位素	(113)
3.1.4	裂变产物核素 ^{99}Tc 的产额	(116)
3.1.5	钚的主要用途	(116)

3.2 铈的化学性质	(117)
3.2.1 元素铈	(117)
3.2.2 铈的氧化物	(118)
3.2.3 铈的卤化物和卤氧化物	(118)
3.2.4 铈的配位化合物	(119)
3.2.5 高铈酸及其盐	(123)
3.2.6 溶液中四价铈的水解及溶解度	(124)
3.3 铈的溶剂萃取	(126)
3.3.1 TBP 萃取铈	(126)
3.3.2 铈的离子缔合萃取	(138)
3.3.3 HDBP 萃取四价铈	(141)
3.4 Purex 流程中铈的走向	(141)
3.4.1 1A 萃取器铈的走向	(143)
3.4.2 1B 萃取器中铈的走向	(144)
3.4.3 1C 和 2D 萃取器铈的走向	(144)
3.4.4 2A 和 2B 萃取器铈的走向	(145)
3.4.5 TcS 萃取器铈的走向	(145)
3.5 Purex 流程中铈的特殊影响	(146)
3.5.1 铈与 N_2H_4 的氧化还原反应	(146)
3.5.2 TBP- HNO_3 体系中 U(IV) 的稳定性	(148)
3.5.3 Tc(VII) 与 Pu(III) 的氧化还原反应	(149)
参考文献	(150)

第四章 裂变产物元素锆的过程化学	(153)
4.1 概述	(153)
4.1.1 裂变产物元素锆的主要同位素	(153)
4.1.2 主要锆同位素的裂变产额及其衰变链	(154)
4.2 锆的化学性质	(155)
4.2.1 锆元素的一般性质	(155)
4.2.2 锆的主要化合物	(156)
4.2.3 锆的某些配合物	(161)
4.2.4 溶液中锆的水解和聚合	(166)
4.3 硝酸溶液中锆的状态	(172)
4.3.1 锆在硝酸中的溶解度	(172)

4.3.2	溶液中的硝酸锆	(173)
4.3.3	溶液中的硝酸锆酰	(177)
4.3.4	硝酸溶液中锆的水解聚合和胶体行为	(179)
4.3.5	硝酸溶液中锆状态的相互转化	(182)
4.4	锆的溶剂萃取	(184)
4.4.1	中性磷类萃取剂萃取锆	(184)
4.4.2	酸性萃取剂萃取锆	(204)
4.4.2.1	烷基酸性磷酸酯萃取锆	(204)
4.4.2.2	酸性螯合萃取剂萃取锆	(213)
4.4.3	胺类萃取剂萃取锆	(215)
4.5	锆的吸附行为	(216)
4.5.1	硅胶吸附锆	(216)
4.5.2	MnO ₂ 和 ZrP 吸附锆	(220)
4.6	核燃料后处理工艺过程锆的行为	(221)
4.6.1	Purex 流程首端锆的行为	(221)
4.6.2	裂变产物元素锆在 1A 萃取器中的行为	(222)
4.6.3	锆在溶剂中的保留	(224)
4.6.4	锆去污的改善	(231)
	参考文献	(234)

第五章	裂变产物元素铌的过程化学	(238)
5.1	概述	(238)
5.2	硝酸中铌的状态	(242)
5.3	铌的萃取行为	(246)
5.3.1	TBP 萃取铌	(246)
5.3.2	丁基磷酸和混合丁基磷酸萃取铌	(248)
5.3.3	辐照的 TBP 萃取铌	(250)
5.3.4	辐照 TBP 萃取有机相中铌的洗涤行为	(252)
5.4	铌的胶体行为	(254)
5.4.1	相关的胶体概念简述	(254)
5.4.2	硝酸溶液中铌胶体的特性	(256)
5.4.3	电渗析法研究硝酸中铌胶体	(257)
5.4.4	超离心法研究硝酸溶液中铌胶体的形成	(261)
5.5	硝酸介质中铌的吸附行为	(265)

5.6 Purex 流程中铈进入有机相之机理讨论	(266)
参考文献	(267)
第六章 裂变产物元素钼的过程化学	(269)
6.1 概述	(269)
6.1.1 裂变产物元素钼的主要同位素	(269)
6.1.2 裂变产物元素钼主要同位素的裂变产额及其衰变链	(270)
6.2 钼的化学性质	(271)
6.2.1 钼的一般性质	(271)
6.2.2 钼的主要化合物	(272)
6.3 溶液中钼的状态	(274)
6.3.1 溶液中的钼离子	(274)
6.3.2 钼的杂多酸	(277)
6.3.3 硝酸溶液中钼溶解度的研究	(278)
6.4 钼的溶剂萃取	(281)
6.4.1 钼的中性配合萃取	(281)
6.4.2 酸性萃取剂萃取钼	(284)
6.4.3 钼的离子缔合萃取	(287)
6.5 Purex 流程中钼的行为	(288)
6.5.1 钼的溶解行为	(288)
6.5.2 钼的沉淀行为	(289)
参考文献	(289)
第七章 裂变产物元素铯和锶	(291)
7.1 概述	(291)
7.1.1 裂变产物元素铯和锶的主要同位素	(291)
7.1.2 裂变产物元素铯的主要衰变链	(294)
7.1.3 铯和锶的几种重要同位素的裂变产额	(295)
7.2 铯和锶的溶剂萃取行为	(295)
7.2.1 铯的溶剂萃取行为	(296)
7.2.2 锶的溶剂萃取行为	(297)
7.3 裂变产物元素铯和锶的吸附行为	(300)
7.3.1 铯的吸附行为	(300)
7.3.2 锶的吸附行为	(303)

7.4 Purex 流程中裂变产物元素铯和锶的行为	(305)
参考文献	(305)
第八章 裂变产物中稀土元素的过程化学	(307)
8.1 概述	(307)
8.1.1 裂变产物中的稀土元素	(307)
8.1.2 裂变产物稀土元素中的主要放射性核素	(307)
8.1.3 裂变产物中稀土元素的主要核衰变链	(308)
8.1.4 裂变产物稀土元素中热中子俘获截面大的核素	(311)
8.2 稀土元素的化学性质	(312)
8.2.1 稀土元素的价电子层结构和化学通性	(312)
8.2.2 镧系元素的主要化合物	(313)
8.2.3 稀土元素的溶剂萃取行为	(314)
8.2.4 稀土元素的离子交换分离	(317)
8.3 工艺过程裂变产物稀土元素的行为	(318)
参考文献	(318)
第九章 裂变产物气体和挥发性元素的行为	(320)
9.1 概述	(320)
9.2 氙的行为	(321)
9.3 裂变产物惰性气体的行为	(322)
9.4 裂变产物元素碘的行为	(323)
9.5 其他挥发性裂变产物元素	(326)
参考文献	(328)
第十章 高产额裂变产物元素化学行为的相互影响	(329)
10.1 概述	(329)
10.2 溶剂萃取行为的相互影响	(330)
10.2.1 钼对溶剂萃取铈的影响	(330)
10.2.2 锆铀和锆对溶剂萃取铈的影响	(338)
10.2.3 水相中同时存在钼和锆对萃取铈的影响	(342)
10.2.4 钨的共萃取	(343)
10.3 次级沉淀	(345)
10.3.1 硝酸中钼和锆的沉淀行为研究	(345)

10.3.2 钼锆沉淀表观溶度积的研究	(351)
参考文献	(358)
第十一章 裂变产物元素与萃取界面物	(359)
11.1 概述	(359)
11.2 萃取界面物现象	(360)
11.2.1 工艺过程的界面物	(360)
11.2.2 酸性磷酸酯的乳化现象	(360)
11.2.3 萃取界面物的某些特殊现象	(362)
11.3 萃取界面物的危害	(363)
11.4 裂变产物元素锆形成界面物	(363)
11.4.1 锆形成界面物的影响因素	(363)
11.4.2 锆形成界面物的组分分析和生成率测定	(367)
11.4.3 体系中 HDBP 和 H_2MBP 与锆之摩尔比对界面物的相关性	(371)
11.4.4 锆与 TBP 降解产物形成界面物的红外光谱和化学表达式	(373)
11.5 其他裂变产物元素在形成界面物中的行为	(378)
11.5.1 不溶残渣形成界面物	(378)
11.5.2 裂变产物元素钽在形成界面物过程的行为研究	(383)
11.5.3 裂变产物元素钼和铌形成界面物	(386)
11.5.4 锝在形成界面物过程的行为	(387)
11.6 Purex 流程萃取界面物形成的机理研究	(388)
11.6.1 萃取界面物的成因	(388)
11.6.2 裂变产物元素锆与 TBP 辐解产物形成界面物的机理研究	(389)
11.7 控制界面物的依据	(395)
参考文献	(396)
附录:几种常用放射性示踪剂的提取方法	(398)
参考文献	(405)

第一章 绪 论

1.1 裂变产物

重原子核发生裂变反应生成的裂变碎片(fission fragments)及其衰变的产物称为裂变产物(fission products)。裂变产物的质量数主要在 70~166 之间有 200 多种核素。此外还有少数三裂变产物一般分布在质量数 10 以内。

重原子核的裂变反应表观地可分为自发裂变和诱发裂变。自发裂变是原子核在没有外来因素影响下自行发生的核裂变,属于核素放射性衰变的一种类型。而诱发裂变是重原子核受外来粒子轰击,发生的核裂变反应。用于诱发裂变的粒子可以是中子、质子、氘、氦核等等,其中以中子诱发核裂变最重要,现时实用的核反应堆都是控制中子诱发裂变,也是常言的核裂变,释放出来的裂变能可作为核电站的能源,同时伴生的裂变产物需要处理。

1.1.1 裂变产物的裂变产额和质量分布

核裂变是个复杂的过程,它的发生属于随机事件。核裂变反应过程生成某一种裂变产物核素或某一个裂变碎片质量链的概率,称为该裂变产物的裂变产额(fission yield),具体以每 100 次核裂变事件中生成该裂变产物的核子数来表示。由于重原子核裂变反应主要是二裂变,其中三裂变或三次以上的裂变概率很小,可忽略,现以二裂变计,每 100 次核裂变可生成 200 个裂变碎片左右。在核参数表中的裂变产额数据,通常指在这 200 个中所占的数目,但它不等同于概率数值。也有用“份额”表达,似乎更明确。

裂变产额还可细分为初始裂变产额(或独立裂变产额)和累积裂变产额。前者是指在瞬发中子发射以后,发生 β 衰变之前生成的该核素份额。后者是在规定时间内初始的和由 β 衰变产生的核素合计份额。如不限定时间,累积裂变产额指的是渐近值。如: $^{99}\text{Tc} \xrightarrow{\beta^-} ^{99}\text{Ru}(\text{稳定})$ 和 $^{137}\text{Cs} \xrightarrow{\beta^-} ^{137}\text{Ba}(\text{稳定})$, 因为 ^{99}Tc 和 ^{137}Cs 的半衰期长, ^{99}Ru 和 ^{137}Ba 在相当长的时间内其核子数都达不到质量链产额的值,只能随时间的延长渐近于质量链产额。某一质量数的所有裂变产物核素的

混合的裂变产物含几十条质量链,其衰变动力学需用多元多次方程式才能描述,求解较困难,一般分解成具体的质量链进行研究。对稳定核素之前的几次衰变进行动力学研究,更具有实用价值。

1. 一元一次衰变

放射性核素衰变是随机过程,对于一定的放射性核素,在一定的时间间隔内核素衰变的分数将是一致的。这和物理化学中典型的一级反应相似,可用下列方程描述:

$$-\frac{dN}{N} = \lambda \quad (1-1)$$

$$\text{或} \quad -\frac{dN}{dt} = \lambda N \quad (1-2)$$

这里, N 是时间 t 时存在的单一裂变产物核素的原子核数; λ 是衰变常数,它的物理意义是单位时间内核素放射性衰变的概率。式(1-2)左边表示衰变速率,它与 N 成正比。

将式(1-2)改写为:

$$\begin{aligned} -\frac{dN}{N} &= \lambda dt \\ \int_{N_0}^N \frac{dN}{N} &= \lambda \int_0^t dt \end{aligned} \quad (1-3)$$

N_0 是参考时间取作零时(开始时)的核子数目。

由式(1-3)积分得:

$$\ln \frac{N}{N_0} = -\lambda t \quad (1-4)$$

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (1-5)$$

式(1-5)可改写为:

$$\log N = \log N_0 - \frac{\lambda t}{2.303} \quad (1-6)$$

核素的衰变速率($-\frac{dN}{dt}$)或放射性活度(用 A 表示)与测量仪器的计数率(R)之间的关系为:

$$R = kA \text{ 或 } A = \frac{R}{k}$$

这里, k 是测量仪器的探测效率。根据式(1-2)。

$$-\frac{dN}{dt} = A = \lambda N$$

式(1-5)和式(1-6)可以写成:

$$A = A_0 e^{-\lambda t} \quad (1-7)$$

$$\log A = \log A_0 - \frac{\lambda t}{2.303} \quad (1-8)$$

A_0 为 $t=0$ 时的放射性活度。

用 T (或 $T_{1/2}$)表示半衰期,经过一个半衰期 $t=T$,用仪器测量计数率为:

$$\frac{R}{R_0} = \frac{A}{A_0} = \frac{1}{2} = e^{-\lambda T} \quad (1-9)$$

由式(1-9)得到:

$$\lambda T = 0.693 \text{ 或 } T = \frac{0.693}{\lambda} \quad (1-10)$$

式(1-10)是半衰期和衰变常数的关系式。有时想知道需要多少个半衰期的时间,放射性核素才衰变完(或“死光”),式(1-9)可写成:

$$\frac{R}{R_0} = \frac{A}{A_0} = e^{-\lambda t} = e^{-\frac{0.693t}{T}} = \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{T}} \quad (1-11)$$

从理论上讲,真正“死光”, $A=0$ 要求 $t \rightarrow \infty$ 。但是用下式

$$A = A_0 \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{T}} \quad (1-12)$$

可估算经过多少个半衰期基本“死光”。一般设定 $t=10T$ 时,可以看出

$$A = A_0 \left(\frac{1}{2}\right)^{10} = \frac{A_0}{1024}$$

亦即经过 10 个半衰期的放射性活度约为初始的千分之一,可认为已经“死光”。实际上应考虑 A_0 的大小和对 A 的极限要求,再用半衰期来判断就很方便。

为了表示放射性核素的相对稳定性,引入平均寿命(τ)这个参量。对于观察者而言,放射性核素的各个原子核可以有着 $t=0$ 和 $t \rightarrow \infty$ 之间的寿命,可用统计的方法求得寿命的平均值。在 t 时, dt 时间间隔内衰变掉的某种放射性核素的原子核数为

$$dN = \lambda N_0 e^{-\lambda t} dt \quad (1-13)$$

dN 乘 t 的积分为 $\int_{N_0}^0 t \cdot dN$

表示原子核数从 N_0 衰变到零所活过的总时间,即所有 N_0 个原子核寿命的总和。

当用 N_0 相除时, 得到每个原子核的平均寿命:

$$\tau = \frac{1}{N_0} \int_{N_0}^0 t dN \quad (1-14)$$

将式(1-13)代入:

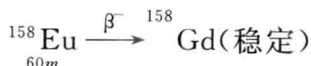
$$\begin{aligned} \tau &= \frac{1}{N_0} \int_0^\infty t \lambda N_0 e^{-\lambda t} dt = \int_0^\infty [(\lambda t e^{-\lambda t} - e^{-\lambda t}) + e^{-\lambda t}] dt \\ &= \left[-t e^{-\lambda t} - \frac{1}{\lambda} e^{-\lambda t} \right]_0^\infty = \frac{1}{\lambda} \end{aligned} \quad (1-15)$$

平均寿命与半衰期的关系为:

$$\tau = \frac{T}{0.693} = 1.443 T \quad (1-16)$$

平均寿命可用于计算放射性核素的初始原子核数及其总衰变能。

裂变产物中一元一次衰变的例子:



显然稳定子体形成速率等于母体衰变消失的速率:

$$\frac{dN_{\text{Gd}}}{dt} = \lambda_{\text{Eu}} N_{\text{Eu}} = \lambda_{\text{Eu}} (N_{\text{Eu}})_0 e^{-\lambda_{\text{Eu}} t} \quad (1-17)$$

$t=0$ 时, $N_{\text{Gd}}=0$, 由式(1-17)可解得 t 时刻子体的原子核数:

$$N_{\text{Gd}} = (N_{\text{Eu}})_0 (1 - e^{-\lambda_{\text{Eu}} t}) \quad (1-18)$$

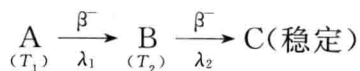
在 t 时刻 ${}^{158}\text{Gd}$ 和 ${}^{158}\text{Eu}$ 的原子核数比值为:

$$\frac{N_{\text{Gd}}}{N_{\text{Eu}}} = \frac{(N_{\text{Eu}})_0 (1 - e^{-\lambda_{\text{Eu}} t})}{(N_{\text{Eu}})_0 e^{-\lambda_{\text{Eu}} t}} = e^{\lambda_{\text{Eu}} t} - 1 \quad (1-19)$$

2. 一元二次衰变

核燃料卸出反应堆经冷却一定时间后, 裂变产物中短半衰期的核素均衰变完, 对具体的衰变链, 在稳定核素之前的几个放射性核素的半衰期相对长些(有的很长), 显得比较重要, 尤其是一元二次衰变。

一元二次衰变可表示为:



A、B、C 为同一质量链的裂变产物, T_1 为核素 A(母体)的半衰期, T_2 为核素 B(子体)的半衰期。根据 T_1 和 T_2 的长短可分为三种类型: $T_1 > T_2$; $T_1 \approx T_2$; $T_1 < T_2$ 。其中 $T_1 > T_2$ 又可分为(1) $T_1 < 1000 T_2$, 出现衰变暂时平衡; (2) $T_1 > 1000 T_2$, 出现