

PUREX 流程中 TBP 辐解产物对 Pu(IV) 反萃的影响研究

朱浩玮, 左 臣, 晏大红, 吕洪彬, 郑卫芳

(中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413)

摘要: PUREX 流程中, 萃取剂和稀释剂在强辐照场下会发生辐解, 部分辐解产物使 Pu(IV) 的反萃变得困难。本文通过实验研究, 获取了辐解产物与 Pu(IV) 保留的比例关系。结果表明, 辐解产物磷酸二丁酯 (HDBP) 与羟胺 (HAN)、稀硝酸难以反萃的 Pu(IV) 摩尔浓度之比约为 2, 磷酸一丁酯 (H_2MBP) 与 HAN 难以反萃的 Pu(IV) 的摩尔浓度之比为 1~2。结合文献报导, 获取了不同辐解产物在 PUREX 流程中的产生量, 从而较系统地比较了各辐解产物对 Pu(IV) 反萃的影响程度, 并对主要辐解产物在 PUREX 流程中不同 Pu(IV) 反萃工艺段的影响进行了讨论。结果表明: 热堆乏燃料后处理流程中对 Pu(IV) 反萃造成影响的主要辐解产物为 HDBP, 快堆乏燃料后处理流程中对 Pu(IV) 反萃造成影响的主要辐解产物为 HDBP 和 H_2MBP 。

关键词: 辐解产物; 钚反萃; PUREX 流程

中图分类号: TL13 文献标志码: A 文章编号: 1000-7512(2019)06-0375-07

doi: 10. 7538/tws. 2019. 32. 06. 0375

开放科学(资源服务)标识符(OSID):



Influences of Radiolytic Products of TBP on the Stripping of Pu(IV) in PUREX Process

ZHU Haowei, ZUO Chen, YAN Taihong, LV Hongbin, ZHENG Weifang

(Department of Radiochemistry, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China)

Abstract: In PUREX process, extractant and diluent are degraded by radiolysis under strong irradiation field. Some of the products of radiolysis make it difficult to strip Pu. In this paper, the ratio of radiolysis products to Pu(IV) retention was obtained by experimental study. The results show that the molar concentration ratio of HDBP to remaining Pu(IV) is about 2, and the molar concentration ratio of H_2MBP to remaining Pu(IV) is between 1 and 2. Combining with literature reports, the production of different radiolysis products in PUREX process was obtained, and the effect of different radiolysis products on Pu(IV) stripping was compared systematically. The influence of main radiolysis products on different Pu(IV) stripping processes in PUREX process was dis-

收稿日期: 2019-03-01; 修回日期: 2019-03-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(B06, B0605)

作者简介: 朱浩玮(1994—), 男, 江苏连云港人, 硕士研究生, 核燃料循环与材料专业

通信作者: 郑卫芳, E-mail: wfazh@ciae.ac.cn

cussed. The results show that HDBP is the main radiolysis product having impact on the Pu(IV) stripping in the spent fuel reprocessing process of thermal reactor. HDBP and H₂MBP are the main radiolysis products having impact on the Pu(IV) stripping in the spent fuel reprocessing process of fast reactor.

Key words: radiolytic products; Pu(IV) stripping; PUREX process

乏燃料中的钚元素是宝贵的核材料,需要充分地纯化回收。典型的 PUREX(plutonium uranium recovery by extraction)流程中,为达到钚纯化、浓缩、回收的目的,通常采用反萃剂将Pu(IV)反萃到水相,Pu(IV)的反萃效果直接影响钚回收率、钚浓缩倍数等关键的工艺指标。未被反萃的钚在后续污溶剂处理的碱洗过程中将进入含盐的中放废液,并在其中发生聚合、积累和沉淀,不但难以回收,而且沉淀的钚可能达到临界质量并造成引起自发链式反应的条件^[1]。因此在进行溶剂回收的碱洗过程之前,实现Pu(IV)的有效反萃十分重要。

PUREX 流程中的有机溶剂以磷酸三丁酯(TBP)为萃取剂、烷烃为稀释剂,常用的Pu(IV)反萃剂有羟胺(HAN)、四价铀、稀硝酸等。强辐照场下,TBP和烷烃稀释剂都会发生辐解,生成与Pu(IV)配位能力很强的辐射降解产物,使得部分Pu(IV)难以被反萃。后处理厂的运行经验表明,无论是对热堆乏燃料还是快堆乏燃料进行后处理的过程中,或在含Pu有机相的放置过程中,都存在Pu(IV)不能被充分反萃的问题,例如,法国UP3厂在进行动力堆乏燃料后处理时,以HAN为反萃剂的钚纯化循环中存在有机相Pu(IV)保留的现象^[2],印度在进行快堆乏燃料后处理时,以稀硝酸为反萃剂共反萃铀钚的过程也存在有机相Pu(IV)保留的现象^[3]。

文献报道的辐解产物种类很多,有多种辐解产物可造成Pu(IV)难以反萃^[4-14],但缺乏PUREX流程条件下各种辐解产物对Pu(IV)反萃影响程度的比较。只有明确影响Pu(IV)反萃的主要辐解产物,才能有针对性地深入开展辐解产物存在下Pu(IV)的反萃过程化学研究,才可通过辐解产物产生量计算Pu(IV)的反萃效果,为流程模拟的完善提供数据支持。

在热堆乏燃料后处理的PUREX流程中,共去污循环铀钚分离段采用四价铀为反萃

剂,钚纯化循环钚反萃段采用羟胺-肼为反萃剂,在进行快堆乏燃料后处理时,共去污循环铀钚共反萃段采用稀硝酸为反萃剂。根据文献报导,在一定量的辐解产物存在下,四价铀对Pu(IV)仍然有很好的反萃效果^[15-17],而HAN和稀硝酸对Pu(IV)的反萃效果会大大降低^[18-20]。TBP辐解产生HDBP,HDBP进一步辐解产生H₂MBP和H₃PO₄。虽然H₃PO₄也能与Pu(IV)配位,但其浓度很小,影响可以忽略,因此本文主要比较HDBP和H₂MBP对Pu(IV)反萃的影响。

本工作首先通过比较文献报导数据,排除PUREX流程中对Pu(IV)反萃影响很小的辐解产物,然后通过反萃实验和分光光度法实验,对两种典型的辐解产物磷酸二丁酯(HDBP)和磷酸一丁酯(H₂MBP)与Pu(IV)保留之间的比例关系进行实验研究,结合PUREX流程中HDBP和H₂MBP的生成量比较两者对Pu(IV)反萃的影响程度,以明确在流程中起主要影响的辐解产物,最后计算了PUREX流程中不同工艺段Pu(IV)的反萃效果。

1 实验材料

1.1 仪器

漩涡振荡器:上海均化生物科技有限公司;TDL80-2B型离心机:上海安亭科学仪器厂;Lambda950紫外可见分光光度计:美国Perkin Elmer;酸碱滴定仪:上海梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;低本底 α 计数器:ZnS探头,北京核分析仪器厂。

1.2 试剂

Pu(IV)的硝酸溶液:将Pu的HNO₃溶液用直径为0.5 cm的2606阴离子交换树脂纯化,淋洗后得Pu(IV)溶液,分光光度法和萃取法分析Pu(IV)含量大于98%;磷酸二丁酯:纯度大于98%,国药集团生产;磷酸一丁酯:纯度大于98%,加拿大多伦多化学研究责任有限公司;其

余试剂均为国药集团生产,分析纯。30% TBP/正十二烷,用 5% Na_2CO_3 和 0.1 mol/L HNO_3 各洗三次后,水洗至中性。

2 实验方法

2.1 HDBP、 H_2MBP 存在下 HAN 反萃钚

在 22 °C 下,配制一定浓度的 $\text{Pu}(\text{IV})$ -30% TBP-正十二烷溶液,各取 1 mL 用于分光光度法分析。取两份样品,分别加入一定量的 HDBP 与 H_2MBP ,混合均匀后,各取 1 mL 用于分光光度法分析。分别取含 HDBP、 H_2MBP 的 $\text{Pu}(\text{IV})$ -30% TBP-正十二烷有机相,与一定浓度的 HAN 溶液等体积混合,震荡一定时间后分相,取 25 μL 有机相制源用于 α 计数法分析,1 mL 有机相用于分光光度法分析。考察 HDBP、 H_2MBP 与 HAN 作还原剂时钚保留的关系。

2.2 分光光度法

将上述实验中所得溶液放置反应平衡后,取 1 mL 有机相于石英比色皿中,用分光光度计测定溶液的吸收光谱。

2.3 HDBP、 H_2MBP 存在下 Pu 反萃率随时间变化

在 22 °C 下,配制一定浓度的 $\text{Pu}(\text{IV})$ -30% TBP-正十二烷溶液,分别加入不同浓度的 HDBP 与 H_2MBP ,再与一定浓度的 HAN 溶液等体积混合,震荡不同时间后,取样分相,取 1 mL 有机相用于分光光度法分析。分别考察 HDBP 浓度(0~0.1%)、 H_2MBP (0~0.1%)浓度、反萃时间(0~200 min)对 Pu 反萃率的影响。

3 结果与讨论

3.1 磷酸一丁酯、磷酸二丁酯存在下羟胺反萃钚过程中有机相光谱

向 1.27 g/L $\text{Pu}(\text{IV})$ -30% TBP-正十二烷中逐渐加入 HDBP,随着 30% TBP 中 HDBP 含量增加,720、740 nm 处出现 HDBP 与 $\text{Pu}(\text{IV})$ 配合物的特征峰,490 nm 处 $\text{Pu}(\text{IV})$ 的特征峰吸光值下降,如图 1 所示。 $\text{Pu}(\text{IV})$ -TBP 和 $\text{Pu}(\text{IV})$ -HDBP 配合物在 490 nm 处均有特征峰, $\text{Pu}(\text{IV})$ -TBP 配合物在 493 nm 处的吸光系数大于 $\text{Pu}(\text{IV})$ -HDBP 配合物在 492 nm 处的吸光系数,因此当体系中 $\text{Pu}(\text{IV})$ -HDBP 配合

物增加时,490 nm 处吸光值降低。

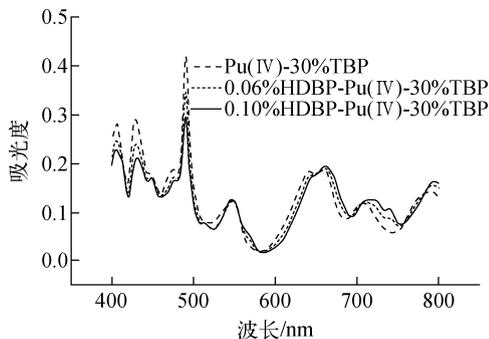


图 1 含 $\text{Pu}(\text{IV})$ 有机相的吸收光谱随 HDBP 浓度变化
Fig. 1 UV-Vis spectra of organic phase with $\text{Pu}(\text{IV})$ at different content of HDBP

采用 0.1 mol/L HAN-0.1 mol/L 胍-0.5 mol/L 硝酸反萃 30% TBP-0.2% HDBP 中的 $\text{Pu}(\text{IV})$,此时有机相中与 HDBP 配位的 $\text{Pu}(\text{IV})$ 含量约占总 $\text{Pu}(\text{IV})$ 浓度的一半,经过几次反萃后,有机相光谱中 490 nm 处吸光值明显降低,如图 2 所示。通过 α 计数法分析有机相钚浓度,结果也显示 Pu 浓度从初始的 2.10 g/L 下降到 1.51 g/L,但 720、740 nm 处 HDBP 与 $\text{Pu}(\text{IV})$ 配合物的特征吸收峰并未有明显变化,说明 HAN 难以反萃的是与 HDBP 配位的 $\text{Pu}(\text{IV})$ 。

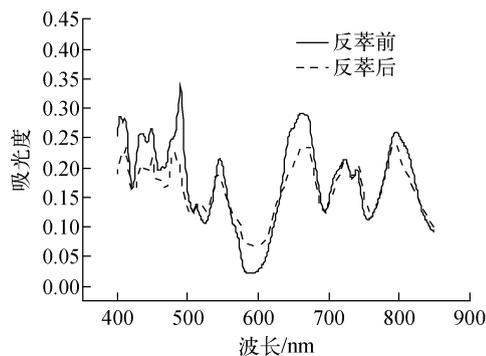


图 2 30%TBP-0.2%HDBP 中 $\text{Pu}(\text{IV})$ 经 HAN 反萃前后有机相吸收光谱变化
Fig. 2 UV-Vis spectra of 30%TBP-0.2%HDBP with $\text{Pu}(\text{IV})$ at different content of HAN

向 1.27 g/L $\text{Pu}(\text{IV})$ -30% TBP 中逐渐加入 H_2MBP ,随着 30% TBP 中 H_2MBP 含量增加,490 nm 处吸收峰下降,724、743 nm 处出现了 H_2MBP 与 $\text{Pu}(\text{IV})$ 配合物的特征峰,同时 573 nm

处出现弱吸收峰,如图3所示。0.1 mol/L HAN-0.5 mol/L 硝酸多次反萃 30% TBP-0.02% H_2MBP 中 $Pu(IV)$ 前后,通过 α 计数法分析显示,有机相铈浓度从初始的 2.10 g/L 下降到 1.75 g/L,有机相光谱中 490 nm 处吸收峰也明显下降,但 724、743nm 处的吸收峰并无明显变化,如图4所示,说明 HAN 难以与 H_2MBP 配位的 $Pu(IV)$ 反萃。

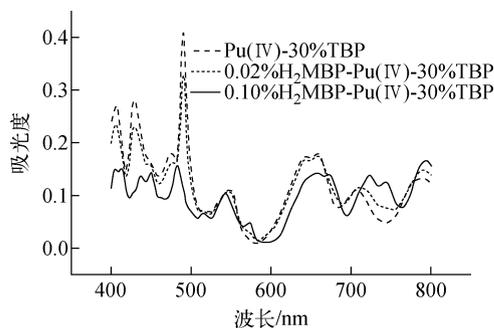
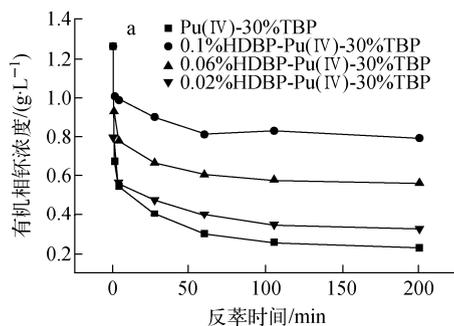


图3 含 $Pu(IV)$ 有机相吸收光谱随 H_2MBP 浓度变化

Fig. 3 UV-Vis spectra of organic phase with $Pu(IV)$ at different content of H_2MBP

3.2 磷酸一丁酯和磷酸二丁酯浓度对铈反萃率的影响

采用 0.1 mol/L HAN-0.1 mol/L 胍-0.5 mol/L



a—HDBP; b— H_2MBP

图5 不同 HDBP 或 H_2MBP 浓度下 30% TBP 中铈浓度随时间的变化

a—HDBP; b— H_2MBP

Fig. 5 Relationship between $c(Pu)$ in 30% TBP and time at different content of HDBP or H_2MBP

H_2MBP 与 HAN 难以反萃的铈的摩尔浓度之比在 1~2 之间(表 2),且 H_2MBP 与 HAN 难以反萃的铈(难以反萃的铈浓度为 30% TBP- H_2MBP 中铈经反萃后铈浓度与 30% TBP 中铈经反萃后铈浓度的差值)的摩尔

硝酸反萃 $Pu(IV)$ 的实验结果示于图 5。由图 5 结果可知, HDBP 或 H_2MBP 存在下,铈的反萃速率降低,导致铈反萃率下降。反萃时间达到 100 min 后,有机相中 Pu 浓度趋于平衡。

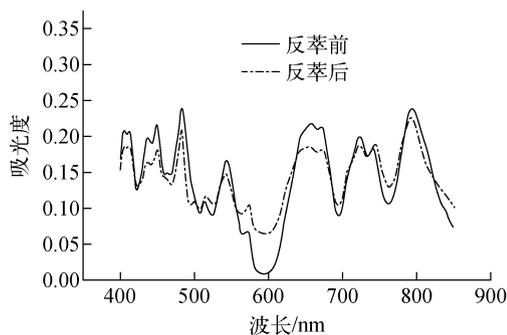
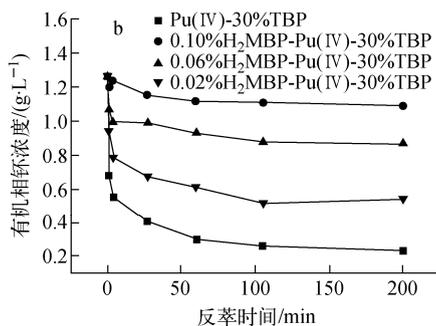


图4 30% TBP-0.2% H_2MBP 中 $Pu(IV)$ 经 HAN 反萃前后有机相吸收光谱变化

Fig. 4 UV-Vis spectra of 30% TBP-0.2% H_2MBP with $Pu(IV)$ at different content of HAN

HDBP 与 HAN 难以反萃的铈,难以反萃的铈浓度为 30% TBP-HDBP 中铈,经反萃后铈浓度与 30% TBP 中铈经反萃后铈浓度的差值之间的摩尔浓度之比约为 2(表 1),这一结果与文献[20-21]研究 HDBP 与 $Pu(IV)$ 配位得到的配合物组成 $Pu(NO_3)_2(DBP)_2$ 相符。



浓度比随 H_2MBP 浓度升高而升高,说明随着 H_2MBP 浓度升高, $Pu(IV)$ - H_2MBP 配合物组成中 H_2MBP 含量增加。

采用 0.5 mol/L 硝酸多次反萃铈的实验结果列于表 3,由表 3 结果可知,30% TBP 中

HDBP与稀酸难以反萃的钚摩尔浓度之比约为2。前苏联科学家将含钚有机相放置不同时间后,采用稀酸反萃有机相中的Pu(IV),分析难反萃Pu(IV)的量,计算HDBP的生成量,发现HDBP与稀酸难以反萃的Pu(IV)摩尔浓度之比约为2^[20],与本实验中直接加入HDBP所得实验结果一致。

表1 不同浓度HDBP下30%TBP中HAN难以反萃的钚与HDBP摩尔浓度之比

Table 1 Molar ratio of remaining Pu(IV) in 30%TBP and HDBP at different content of HDBP

| HDBP 百分比浓度 | HDBP 摩尔浓度/ (mmol · L ⁻¹) | 保留钚浓度/ (mmol · L ⁻¹) | 摩尔比 |
|------------|--------------------------------------|----------------------------------|------|
| 0.1% | 5.0 | 2.4 | 2.08 |
| 0.06% | 3.0 | 1.4 | 2.14 |
| 0.02% | 1.0 | 0.42 | 2.38 |

表2 不同H₂MBP下30%TBP中HAN难以反萃的钚浓度随时间的变化

Table 2 Relationship between content of Pu in 30%TBP and time at different content of H₂MBP

| H ₂ MBP 百分比浓度 | H ₂ MBP 浓度/ (mmol · L ⁻¹) | 保留钚浓度/ (mmol · L ⁻¹) | 摩尔比 |
|--------------------------|--------------------------------------------------|----------------------------------|------|
| 0.1% | 6.80 | 3.67 | 1.85 |
| 0.06% | 4.08 | 2.77 | 1.47 |
| 0.02% | 1.36 | 1.19 | 1.14 |

表3 HDBP与稀酸难以反萃的钚的比较

Table 3 Molar ratio of remaining Pu(IV) in 30%TBP and HDBP

| HDBP 摩尔浓度/ (mmol · L ⁻¹) | 保留钚浓度/ (mmol · L ⁻¹) | 摩尔比 |
|--------------------------------------|----------------------------------|------|
| 3 | 1.42 | 2.11 |
| 5 | 2.58 | 1.93 |

3.3 PUREX 流程中影响Pu(IV)反萃的主要辐解产物和钚保留浓度

热堆乏燃料后处理方面,Maya等^[24]对轻水堆乏燃料后处理流程中溶剂辐解后产生的HDBP和H₂MBP量进行计算,结果显示,流程中溶剂接受的剂量在20~10 000 Gy之间,HDBP平均浓度为 3×10^{-4} mol/L(63 mg/L),

最高为 1×10^{-3} mol/L(210 mg/L),H₂MBP比其低两个数量级。根据前期实验结果,HDBP与HAN难以反萃的Pu(IV)摩尔浓度之比约为2,H₂MP与HAN难以反萃的Pu(IV)摩尔浓度之比为1~2,由于H₂MBP量远低于HDBP量,因此在轻水堆乏燃料后处理流程中造成HAN难以反萃Pu(IV)的TBP辐解产物主要是HDBP。

快堆乏燃料后处理方面,由于快堆燃料燃烧深,即使在冷却时间相同的情况下,对快堆混合氧化物乏燃料进行后处理时,PUREX流程中有机相接受的剂量是对轻水堆氧化铀乏燃料进行后处理的10倍以上^[25]。随着对快堆乏燃料进行后处理时有机相接受剂量增加至10⁵ Gy以上,H₂MBP所占比例大幅增加^[24],H₂MBP对Pu(IV)反萃的影响不能忽略,造成Pu(IV)难以被稀酸反萃的主要辐解产物为HDBP与H₂MBP。

确定了辐解产物与难反萃Pu(IV)的浓度关系后,可通过辐解产物生成量计算Pu(IV)反萃效果。文献报导的HDBP生产量 G_{HDBP} 值差异很大,由于 G_{HDBP} 值的不确定性以及实际运行时复杂的工艺状况,难以准确计算流程中HDBP的浓度,因此本文在考虑流程中HDBP浓度时,主要引用了实际工艺运行中测得的HDBP浓度数据。日本东海村后处理厂对乏燃料燃料进行后处理时,测量了钚三循环中几个特定工艺点中HDBP的含量。在3B的反萃段有机相中HDBP为100 mg/L(0.5 mmol/L),通常钚纯化循环使用HAN反萃Pu(IV),根据本文的实验结果,HAN难以反萃的Pu(IV)与HDBP的摩尔浓度之比约为2,被HDBP配位的Pu(IV)浓度为0.25 mmol/L,即 5.98×10^{-2} g/L,这部分钚难以被HAN反萃,该计算值与工厂实际运行时的测量值在数量级上相符。

日本东海村后处理厂对乏燃料进行后处理时,钚三循环中测得的HDBP浓度小于20 mg/L^[17],同时大量U(VI)的存在有利于Pu(IV)的反萃^[20],因此可以忽略HDBP对钚纯化循环中Pu(IV)反萃的影响。

对于共去污循环的钚分离段,虽然共去污段放射性较强,但大量的 γ 射线能量并未被溶剂吸收,共去污循环中溶剂辐解并不比钚纯

化循环严重^[17],同时铀钚分离段中大量 U(VI) 的存在有利于 Pu(IV) 的反萃,铀钚分离段实际采用的还原剂 U(IV) 对辐解产物配位的 Pu(IV) 具有很好的反萃效果,因此可以忽略 HDBP 对铀钚分离段钚反萃的影响。

印度处理碳化物快堆燃料时,有机相中 HDBP 大于 1 g/L(5 mmol/L)^[27],根据本文的实验结果,HAN 难以反萃的 Pu(IV) 与 HDBP 的摩尔浓度之比约为 2,其造成的钚保留浓度至少为 10 mmol/L,即 2.39 g/L。需要说明的是,各国进行快堆乏燃料后处理实验中使用的乏燃料燃耗、冷却时间差别较大,因此溶剂辐解生成 HDBP 的量也存在较大差异;引用的印度处理碳化物快堆燃料实验中未测量 H₂MBP 浓度;稀酸对铀钚进行共反萃时大量 U(VI) 的存在对 Pu(IV) 反萃的影响程度尚不清楚,因此处理快堆乏燃料时难以反萃的 Pu(IV) 浓度尚无法得到准确计算。

4 结论

研究了 PUREX 流程中 Pu(IV) 与 HAN 的还原反萃反应,考察了 TBP 辐解产物对 Pu(IV) 反萃的影响。研究表明:HDBP 与 HAN、稀硝酸难以反萃的 Pu(IV) 摩尔浓度之比约为 2,H₂MBP 与 HAN 难以反萃的 Pu(IV) 的摩尔浓度之比为 1~2。HAN 为还原剂时,PUREX 流程中造成钚保留的主要溶剂辐解产物为 HDBP 与 H₂MBP。其中热堆乏燃料后处理流程中对 Pu(IV) 反萃造成影响的主要辐解产物为 HDBP,影响主要存在于钚纯化循环。快堆乏燃料后处理流程中对 Pu(IV) 反萃造成影响的主要辐解产物为 HDBP 和 H₂MBP。

根据实验结果,明确了流程中造成 Pu(IV) 难以充分反萃的主要辐解产物,并可计算出 Pu 反萃率,可为流程设计优化提供参考。

参考文献:

[1] (苏)BN 捷姆利亚努仅. 核电站燃料后处理 [M]. 第一版. 北京:原子能出版社,1996.

[2] Baron P, Boullis B, Germain M, et al. Extraction cycles design for La Hague plants[J]. Proceedings of Globa, 1993, 93: 12-17.

[3] Natarajan R. Reprocessing of FBTR mixed car-

bide fuel-some process chemistry aspects [C]. Mumbai, India: Annual Conference of Indian Nuclear Society, 2005.

- [4] He H, Lin M, Muroya Y, et al. Laser photolysis study on the reaction of nitrate radical with tributylphosphate and its analogues- comparison with sulfate radical[J]. Phys Chem Chem Phys, 2004, 6: 1 264-1 268.
- [5] Mincher B J, Mezyk S P, Martin L R. A pulse radiolysis investigation of the reactions of tributylphosphate with the radical products of aqueous nitric acid irradiation[J]. J Phys Chem, 2008, 112: 6 275-6 280.
- [6] Tripathi S C, Ramanujam A, Gupta K K, et al. 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 Technol, 2001, 36: 2 863-2 883.
- [7] Adamov V M, Andreev V I, Belyaev B N, et al. Radiolysis of an extraction system based on solutions of tri-n-butylphosphate in hydrocarbon diluents[J]. Sov Radiochem, 1988, 29: 775-781.
- [8] Lasage D, Virelizier H, Jankowski C K, et al. Identification of minor products obtained during radiolysis of tributylphosphate(TBP)[J]. Spectroscopy, 1997, 13: 275-290.
- [9] Mincher B J, Elias G, Martin L R, et al. Radiation chemistry and the nuclear fuel cycle[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2009, 282(2): 645-649.
- [10] Mincher B J, Mezyk S P. Radiation chemical effects on radiochemistry: a review of examples important to nuclear power[J]. Radiochimica Acta, 2009, 97(9): 519-534.
- [11] 周金鹏, 童天真, 林漳基. 强辐照场下 Purex 过程溶剂的辐解研究 I. 30% TBP-煤油-1mol/L HNO₃ 两相混合状态下 TBP 辐解生成 DBP 和 MBP 规律的研究[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 1992, 10(1): 1-5.
- Zhou Jinpeng, Tong Tianzhen, Lin Zhangji. Study on the radiolysis of solvent used in Purex Process under the strong irradiation condition I. study on the formation of DBP and MBP in the irradiated mixed state of 30% TBP-kerosene-1 mol/L HNO₃[J]. Journal of Radiation Research

- and Radiation Processing, 1992, 1: 000 (in Chinese).
- [12] Shevchenko V B, Smelov V S. The effect of mono-and dibutyl phosphates on the extraction of plutonium with tributyl phosphate[J]. The Soviet Journal of Atomic Energy, 1958, 5(5): 1 455-1 459.
- [13] Stieglitz L, Becker R. Chemische und radiolytische solventzersetzung im PUREX-prozeß[J]. Atomkernenergie Kerntechnik, 1985, 46(2): 76-80.
- [14] Tripathi S C, Bindu P, Ramanujam A. Studies on the identification of harmful radiolytic products of 30% TBP-n-dodecane-HNO₃ by gas-liquid chromatography. I. Formation of diluent degradation products and their role in Pu retention behavior[J]. Sep Sci Technol, 2001, 36: 1 463-1 478.
- [15] Pasquiou J Y, Livet J, Germain M, et al. Pu(IV)-dibutylphosphate complexes in the purex process [C]. Dounreay, UK; Meeting on Solvent Extraction Techniques (EXTRACTION 87), 1987.
- [16] Natarajan R. Reprocessing of FBTR mixed carbide fuel-some process chemistry aspects[C]. Mumbai, India; Annual Conference of Indian Nuclear Society, 2005.
- [17] Kawaguchi Y, Morimoto K, Kitao T, et al. Study of solvent degradation in reprocessing MOX spent fuel: solvent degradation and its effect on Pu purification cycle[J]. Nippon Genshiryoku Gakkai Wabun Rombunshi, 2009, 8 (3): 221-229.
- [18] 张清轩, 罗隆俊, 武德柱, 等. Purex(2B)过程中硝酸羟氨还原 Pu(IV)的研究[J]. 原子能科学技术, 1982, 5: 12.
- Zhang Qingxuan, Luo Longjun, Wu Dezhu, et al. Study on reduction of Pu(IV) by hydroxylamine nitrate in Purex(2B) process[J]. Atomic Energy Science and Technology, 1982, 5: 12 (in Chinese).
- [19] 于恩江, 黄怀安. 硝酸羟胺在动力堆乏燃料后处理流程钚线第三循环中的应用[J]. 原子能科学技术, 1993, 27(5): 451-457.
- Yu Enjiang, Huang Huaian. Application of hydroxylamine nitrate in the third cycle of plutonium line in spent fuel reprocessing process of power reactor[J]. 1993, 27(5): 451-457 (in Chinese).
- [20] Renard E V, Fedoseev D A, Milovanova A S, et al. Radiation chemical behavior of plutonium during the aging of its organic solutions[J]. Sov Radiochem, 1985, 27(3): 315-320.
- [21] May I, Taylor R J, Wallwork A L, et al. The influence of dibutylphosphate on actinide extraction by 30% tributylphosphate[J]. Radiochim Acta, 2000, 88(5): 283-290.
- [22] Mincher B J, Modolo G, Mezyk S P. Review article: the effects of radiation chemistry on solvent extraction: 1. Conditions in acidic solution and a review of TBP radiolysis[J]. Solvent Extraction and Ion Exchange, 2009, 27(1): 1-25.
- [23] Venkatesan K A, Robertsvelan B, Antony M P, et al. Physicochemical and plutonium retention properties of hydrolytic and radiolytically degraded tri-n-amyolphosphate[J]. Solvent Extraction and Ion Exchange, 2006, 24(5): 747-763.
- [24] Maya L, Bopp C D. Extraction of zirconium from nitric acid media by butyl lauryl phosphoric acid in dodecane[J]. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1978, 40(6): 1 147-1 151.
- [25] IAEA. Status of Developments in the Back End of the Fast Reactor Fuel Cycle: IAEA Nuclear Energy Series[R]. Vienna: International Atomic Energy Agency, 2011.
- [26] Eiben K H. 改进溶剂处理减少 Purex 工艺废物量[C]. 伦敦: 乏燃料后处理会, 1994.
- [27] Velavendan P, Ganesh S, Pandey N K, et al. Gas chromatographic determination of di-n-butyl phosphate in radioactive lean organic solvent of FBTR carbide fuel reprocessing[C]. India: Proceedings of DAE-BRNS symposium on nuclear and radiochemistry, 2011.