

带羟基的磷酸酯对 PUREX 流程中 第三相的形成影响初步研究

罗英杰, 吴瑞才, 陈 港, 唐双凌*

南京理工大学 环境与生物工程学院, 江苏 南京 210000

摘要: 在乏燃料后处理 PUREX 流程中, 磷酸三丁酯(TBP)在辐射和高温条件下可能会形成磷酸二丁酯(HDBP)和带羟基的磷酸酯, 其与 30%(体积分数, 下同)TBP-煤油、 HNO_3 和锆(Zr^{4+})混合接触时, 易在水相和油相之间形成第三相。第三相的形成会对后处理过程造成严重影响。通过合成带羟基的磷酸酯, 并对 Zr/HDBP-30%TBP-煤油/ HNO_3 /带羟基的磷酸酯混合溶液第三相的生成情况进行研究, 探讨 Zr^{4+} 浓度、HDBP 浓度以及带羟基的磷酸酯质量浓度对第三相的影响。结果表明, Zr^{4+} 浓度为 $0\sim 3\times 10^{-2}$ mol/L 时, 第三相的生成量与 Zr^{4+} 浓度呈正相关性; HDBP 质量浓度为 $0\sim 25$ g/L 时, 第三相的生成量先升高后降低; 带羟基的磷酸酯会极大影响第三相生成量, 当其质量浓度为 $0\sim 60$ g/L 时, 第三相的生成量先逐渐升高后基本保持不变。利用 X 射线衍射仪和红外光谱, 分析第三相的基本结构, 结果表明第三相为无定型状态的非晶体, 结构主要为 Zr-DBP 型。

关键词: 乏燃料后处理; 第三相; 磷酸二丁酯; Zr^{4+} ; 带羟基的磷酸酯

中图分类号: TL283

文献标志码: A

文章编号: 0253-9950(2025)02-0126-07

doi: 10.7538/hhx.2025.47.02.0126

Behavior of Third Phase of Mixed Solution Containing Hydroxyphosphate in PUREX Process

LUO Ying-jie, WU Rui-cai, CHEN Gang, TANG Shuang-ling*

School of Environmental and Biological Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210000, China

Abstract: During spent fuel reprocessing, TBP may form hydroxyl-containing phosphate ester under radiation and high temperature conditions. The phosphate ester with hydroxyl group is a substance with hydrophilic and lipophilic groups, which is prone to form a third phase between the aqueous phase and the oil phase when mixed and contacted with 30%TBP-kerosene, HNO_3 , HDBP and zirconium(Zr^{4+}). Moreover, part of the oil and water phases will also be encapsulated in the third phase, so that the generation of the third phase is greatly increased. The generation of the third phase will cause density effect and volume effect, reduce the decontamination efficiency of the extractant, and even cause liquid flooding, inverted phase and other abnormalities during the operation of the equipment, thus affecting the normal operation of the process. In this paper, the hydroxyl-containing phosphate ester was synthesized and the generation of the third phase in the mixed solution of Zr/HDBP-30%TBP-kerosene/ HNO_3 /hydroxyl-

收稿日期: 2024-01-02; 修订日期: 2024-03-12

基金项目: 乏燃料后处理科研专项(1161020387)

* 通信联系人: 唐双凌

containing phosphate ester was studied, to investigate the effects of zirconium concentration, HDBP concentration and mass concentration of hydroxyl-containing phosphate ester on the third phase. The results show that the generation of the third phase is positively correlated with the zirconium concentration in the range of $0-3 \times 10^{-2}$ mol/L, the generation of the third phase is firstly increased and then decreased in the range of 0-25 g/L for HDBP, and the generation of the third phase is firstly increased rapidly and then basically remained unchanged in the range of 0-60 g/L for the mass concentration of hydroxyl-containing phosphate ester. The basic structure of the third phase is analyzed by using X-ray diffractometer and infrared spectroscopy, and the results show that the third phase is an amorphous state amorphous body, and the structure is mainly of Zr-DBP type.

Key words: spent fuel reprocessing; the third phase; dibutyl phosphate; Zr^{4+} ; hydroxyphosphate

随着核能的大力发展,乏燃料后处理显得尤为重要。乏燃料后处理湿法工艺中的PUREX流程由于对铀、钚的回收率高,废物量小等优点而被广泛应用^[1-3]。在PUREX流程中,萃取剂磷酸三丁酯(TBP)受到辐照可降解生成磷酸二丁酯(HDBP)和磷酸一丁酯(H_2MBP)等产物^[4]。此外,宋凤丽等^[5]的研究表明,TBP萃取体系还会产生带有羟基的磷酸酯,其形成机理为:在强辐照条件下,水分子可由稳定态变为不稳定态,生成自由基 $\cdot H$ 与自由基 $\cdot OH$ ^[6],与此同时,TBP碳链($-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$)上的C—H化学键断裂,生成自由基 $\cdot H$ ^[7],而TBP产生的自由基 $\cdot H$ 可被水分子产生的自由基 $\cdot OH$ 取代,进而形成带有羟基的磷酸酯。降解产物HDBP及 H_2MBP 容易与后处理过程中的裂变产物尤其是锆(在溶液中主要以硝酸锆形式存在)在水相与有机相之间形成第三相^[8],它主要是有机相、水相和一些极细的固体颗粒在混合搅拌中产生的一种相对稳定的乳化物^[9]。Uetake^[10]认为 $Zr(NO_3)_4$ 与HDBP形成第三相时,其配合物结构为: $Zr(NO_3)_n(OH)_m-(DBP)_{4-n-m}(HDBP)_n$,它们之间基本以氢键的形式结合。Miyake等^[11]研究了不同因素对第三相形成的影响,他们认为:(1)在 HNO_3 浓度小于2 mol/L时,HDBP、 H_2MBP 、 H_3PO_4 共同促进第三相的形成,具有协同效应;(2)第三相的形成与HDBP/Zr的摩尔比密切相关,第三相的生成量随着其摩尔比增大出现先增加后逐渐减少、直至消失的现象,其中当其摩尔比为2时,第三相生成量最大,摩尔比大于10时,第三相几乎消失。Sugai^[12]研究了锆与HDBP、 H_2MBP 形成第三相的类型,将其分为油包水型和水包油型,他们认为:(1)配合

物类型随着pH值和HDBP/Zr摩尔比改变而变化,当pH为4.5~6.5、HDBP/Zr摩尔比为3.6时,第三相类型为油包水型;(2)当HDBP/Zr摩尔比为0.36,pH值为3.1时,第三相类型为油包水型,pH值为4.1时,第三相类型为水包油型。

第三相的生成会引起密度效应和体积效应,使得萃取过程中的水相与有机相混合困难,导致萃取剂的去污效率降低^[13],严重时还会在混合澄清槽、离心萃取器等设备的运行过程中造成液泛、倒相等异常情况,从而影响工艺的正常运行^[14-16]。此外,第三相黏稠度大、热传导性低以及易夹带废液中的敏感成分,可能会影响后处理过程的安全性,并且易发生热失控反应,导致蒸发罐破损,使大量放射性物质泄露,对厂房造成毁伤甚至对自然环境造成危害。

带羟基的磷酸酯可以视为一种表面活性剂,一端为羟基亲水基团,一端为碳链疏水基团,使得后处理过程中更易形成第三相。目前普遍认为在PUREX流程萃取过程中第三相的产生与Zr和TBP降解产物HDBP、 H_2MBP 形成的沉淀有关^[12,17],对于带羟基的磷酸酯和Zr、HDBP形成第三相的研究较少。国内主要围绕Zr/HDBP-30%(体积分数,下同)TBP-正十二烷/ HNO_3 体系展开研究^[18-20],而带羟基的磷酸酯可能会对第三相的生成具有影响,由于引进了带羟基的磷酸酯,原有研究规律不一定适用含有带羟基的磷酸酯的混合体系,故本工作围绕Zr/HDBP-30%TBP-正十二烷/ HNO_3 /带羟基的磷酸酯体系形成第三相,研究锆浓度、HDBP浓度以及带羟基的磷酸酯的质量浓度对于第三相形成的影响,分析该类Zr-DBP第三相的基本构成,以加深对第三相形成机理的认识。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

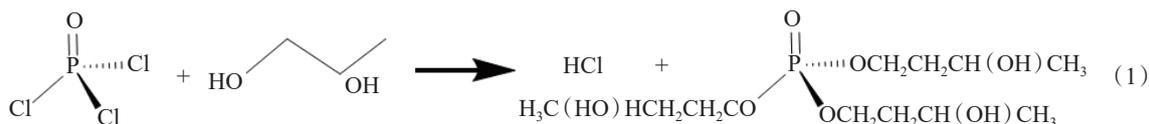
NICOLETIS10 型傅里叶红外光谱仪(FTIR), 美国赛默飞世尔科技有限公司; PHI Quantera II 型 X 射线衍射仪(XRD), 日本 ULVAC-PHI 公司; AVANCE NEO 500M 型核磁共振波谱仪, 布鲁克科技有限公司; DGH-9920A 型电热恒温鼓风干燥箱, 上海一恒科学仪器有限公司; ZDJ-4A 型自动电位滴定仪, 上海仪分科学仪器有限公司; RE-52AA 型旋转蒸发仪, 上海亚荣生化仪器厂; FJ200-SH 型高速分散均质机, 上海沪析实业有限公司。

煤油, 分析纯, 上海迈瑞尔化学技术有限公司; TBP、HDBP、1,3-丁二醇, 分析纯, 上海阿拉丁生化科技有限公司; 五水合硝酸锆、三氯氧磷(POCl_3), 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; HNO_3 , 分析纯, 南京化学试剂有限公司。

1.2 料液的制备与标定

1.2.1 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ 溶液的配制与标定 称取适量的五水合硝酸锆, 用 4 mol/L HNO_3 溶解, 转移到 500 mL 容量瓶中, 再用 4 mol/L HNO_3 定容, 使 Zr^{4+} 质量浓度约为 10 g/L, 用乙二胺四乙酸(EDTA)滴定法标定, 保存备用。

1.2.2 水相溶液的配制 按照所需浓度向 1 L 容量瓶中加入适量的 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ 溶液, 充分摇匀, 测其溶液 pH 值, 用 10 mol/L HNO_3 调整其 HNO_3 浓度。



1.3 第三相的生成与收集

1.3.1 第三相的生成与观察 在 250 mL 烧杯中分别加入 50 mL 配制好的水相料液和有机相料液, 用高速分散均质机充分搅拌 10 min, 转速为 8000 r/min, 将其转移至 100 mL 量筒中, 静置 24 h, 观察第三相生成情况。图 1 为实验形成的第三相。

1.3.2 第三相的收集 将量筒中的液体和第三相倒入抽滤器中, 附着在筒壁上的第三相用蒸馏水多次冲洗, 再倒入抽滤器中, 抽滤近干, 然后小心地取下滤纸, 转移至表面皿中, 在 50 °C 下烘干至恒重, 最后称量第三相质量。

1.4 第三相的分析与表征

1.4.1 XRD 分析 将第三相样品充分烘干并研磨至粉末状, 平铺在 XRD 样品槽中。使用 Cu 射

1.2.3 有机相溶液的配制 用质量分数为 5% 的碳酸钠溶液按照体积比 1 : 1 的比例与 TBP 混合, 充分搅拌 10 min, 静置 10 min, 去掉下层水相, 重复上述操作 3 次, 用 0.5 mol/L HNO_3 洗涤 3 次, 再用蒸馏水洗至中性。将 TBP 与煤油按照体积比 3 : 7 配成 30%TBP-煤油溶液。

1.2.4 带羟基的磷酸酯的制备 使用 POCl_3 与丁二醇反应生成带羟基的磷酸酯^[21], 反应方程式如式(1)所示。由于 POCl_3 极易和水发生反应生成磷酸, 因此该反应需要在无水无氧的条件下进行。其中一根双排管连接真空泵, 另一根双排管连接氮气钢瓶, 通过旋转双排管之间的活塞实现管路之间的连通。使用时旋转活塞使反应容器连接真空泵, 抽真空, 将体系内空气抽走, 同时加热三口烧瓶, 蒸发瓶壁上的水分, 然后旋转活塞使其与氮气连通, 排走空气。重复操作 2~3 次将瓶内空气置换成氮气。向烧瓶中通入氮气防止空气进入。取过量的丁二醇于三口烧瓶中, 冷却至 0 °C, 恒压漏斗中加入适量的 POCl_3 , 缓慢匀速滴加入持续搅拌的丁二醇中, 此反应过程会放出大量热, 需要在低温下进行, 同时持续抽真空除去反应产生的 HCl 气体, 观测到无 HCl 气体产生时即为反应结束。最后用乙酸乙酯萃取反应后的溶液 3 次, 去除下层溶液, 然后用旋蒸仪将上层溶液中的乙酸乙酯蒸出去除, 得到带羟基的磷酸酯。

线检测, 得到第三相的 XRD 图像, 分析第三相的晶型结构。



图 1 实验形成的第三相

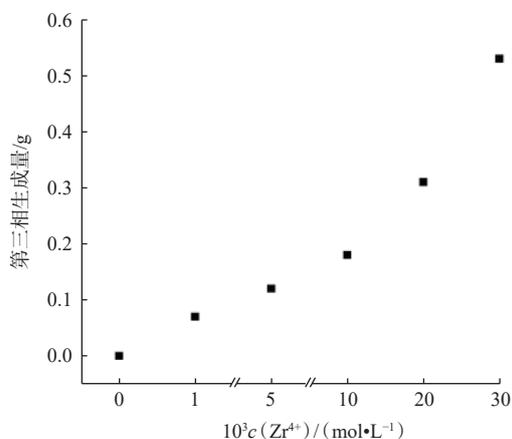
Fig. 1 Experimentally formed the third phase

1.4.2 FTIR 分析 将烘干的第三相样品充分研磨至粉末状,取一定量的粉末置于压片机中进行压片,制好的样品放入FTIR样品室中进行测试,分析得到的第三相的官能团结构。

2 结果与讨论

2.1 影响第三相生成的因素

2.1.1 Zr^{4+} 浓度对第三相生成的影响 以30%TBP-煤油为有机相溶液, $Zr(NO_3)_4-HNO_3$ 水溶液为水相溶液,将HDBP和带羟基的磷酸酯作为表面活性剂加入。当 HNO_3 浓度为4 mol/L、HDBP质量浓度为15 g/L、带羟基的磷酸酯质量浓度为10 g/L时,改变 Zr^{4+} 浓度,收集并称量第三相,结果示于图2。由图2可知,当HDBP质量浓度为15 g/L、 HNO_3 浓度为4 mol/L、带羟基的磷酸酯质量浓度为10 g/L时, Zr^{4+} 浓度在 $0 \sim 3 \times 10^{-2}$ mol/L 范围内,随着 Zr^{4+} 浓度的升高,第三相的生成量逐渐上升。这是因为Zr与DBP结合形成配合物是生成第三相的主要因素,第三相的生成量随着 Zr^{4+} 浓度的升高而增多。



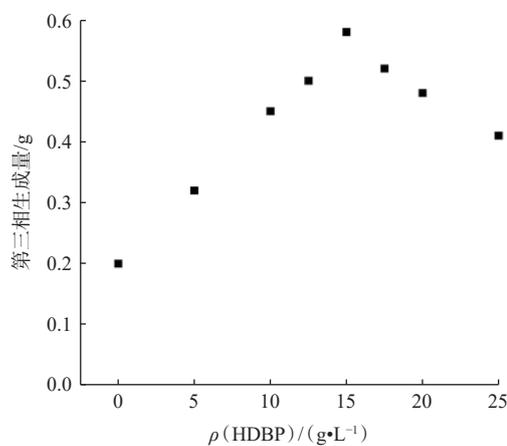
$c(HNO_3)=4$ mol/L, $\rho(HDBP)=15$ g/L, $\rho(\text{带羟基的磷酸酯})=10$ g/L

图2 不同 Zr^{4+} 浓度生成第三相的量

Fig. 2 Amount of the third phase generated at different zirconium concentrations

2.1.2 HDBP 浓度对第三相生成的影响 以30%TBP-煤油为有机相溶液, $Zr(NO_3)_4-HNO_3$ 水溶液为水相溶液,加入带羟基的磷酸酯。当 Zr^{4+} 浓度为 3×10^{-2} mol/L、 HNO_3 浓度为4 mol/L、带羟基的磷酸酯质量浓度为10 g/L时,改变HDBP浓度,收集并称量第三相,结果示于图3。由图3可知,当HDBP质量浓度为0~25 g/L时,随着HDBP浓

度的升高,第三相生成量逐渐增多,当HDBP质量浓度为15 g/L时,第三相的生成量最大,而后随着HDBP浓度的升高,生成量开始减少。这是因为随着HDBP浓度升高,Zr与DBP形成的配合物越来越多,生成量升高;当HDBP浓度继续增大时,Zr-DBP配合物组成开始发生变化,由原来的 $Zr(NO_3)_m(DBP)_n$ (其中 $1 \leq n \leq 3$) 配位结构转变为 $Zr(NO_3)_x(DBP)_y(HDBP)_z$, 即Zr-DBP配合物可能发生了HDBP溶剂化^[22],使得有机相对Zr-DBP配合物的亲和力增加,导致其中的Zr被萃入有机相中,即第三相中的Zr-DBP配合物发生溶剂化效应而溶解于油相中,导致第三相的生成量降低。



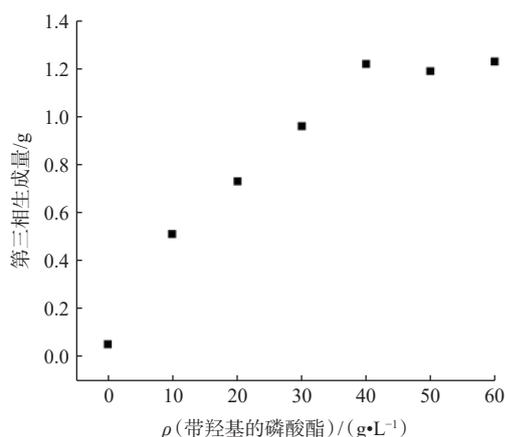
$c(Zr^{4+})=3 \times 10^{-2}$ mol/L, $c(HNO_3)=4$ mol/L,

$\rho(\text{带羟基的磷酸酯})=10$ g/L

图3 不同HDBP浓度生成第三相的量

Fig. 3 Amount of the third phase generated at different HDBP concentrations

2.1.3 带羟基的磷酸酯质量浓度对第三相生成的影响 以30%TBP-煤油为有机相溶液, $Zr(NO_3)_4-HNO_3$ 水溶液为水相溶液,加入带羟基的磷酸酯。当 Zr^{4+} 浓度为 3×10^{-2} mol/L、HDBP质量浓度为15 g/L、 HNO_3 浓度为4 mol/L时,改变带羟基的磷酸酯质量浓度,收集并称量第三相,结果示于图4。由图4可知,带羟基的磷酸酯质量浓度在0~60 g/L范围内,随着带羟基的磷酸酯浓度增加,第三相的生成量也增多。当加入的带羟基的磷酸酯质量浓度为20 g/L时,下层水相与上层部分有机相形成黏稠、稳定的乳化第三相;当带羟基的磷酸酯质量浓度为40 g/L时,第三相的生成量最大,而后随着其质量浓度继续增加,第三相的生成量几乎不变。由于带有羟基的磷酸酯不但具有亲油



$c(\text{Zr}^{4+})=3 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, $c(\text{HNO}_3)=4 \text{ mol/L}$, $\rho(\text{HDBP})=15 \text{ g/L}$

图4 带羟基的磷酸酯不同质量浓度时生成第三相的量

Fig. 4 Amount of the third phase generated at different mass concentrations of hydroxy phosphates

基团,还具有亲水基团,可以视为一种表面活性剂,加入一定量时就能使溶液体系的界面状态发生明显变化,使得互不相溶的水相与有机相混合液体形成黏度较高、稳定的乳状液。

2.2 带羟基的磷酸酯和第三相结构分析

2.2.1 带羟基的磷酸酯核磁共振及 FTIR 分析 带羟基的磷酸酯的核磁共振氢谱和碳谱分析结果示于图5和图6。谱图对应信息如下: ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 3.72~3.76 (m, 1H), 3.67 (t, $J=5.8 \text{ Hz}$, 3H), 1.82~1.87 (m, 1H), 1.68 (dd, $J=9.0$ 、 2.8 Hz , 3H)。 ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 66.96、61.64、28.83、24.59。由图5可知,氢谱中化学位移 $\delta=7.26 \text{ ppm}$ 处是氘代氯仿的溶剂峰,由于活泼氢的交换作用,羟基上氢的信号消失,未出现在图谱中。除此之外,其他位置共有四种不等性的氢, $\delta=3.73 \text{ ppm}$ 处是与磷氧单键相连的亚

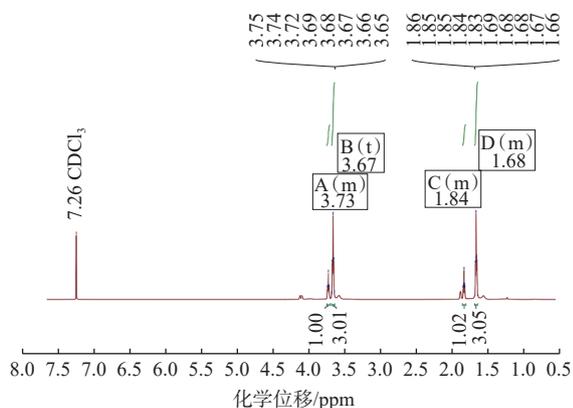


图5 带羟基的磷酸酯的核磁共振氢谱

Fig. 5 NMR hydrogen spectra of hydroxy phosphates

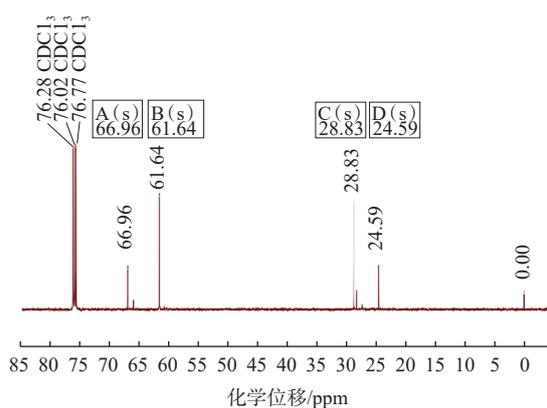
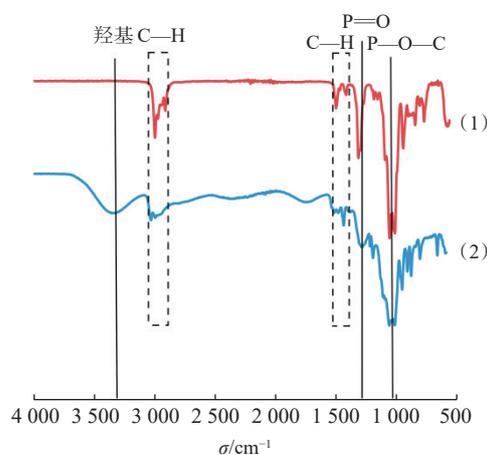


图6 带羟基的磷酸酯的核磁共振碳谱

Fig. 6 NMR carbon spectra of hydroxy phosphates

甲基质子峰; $\delta=3.67 \text{ ppm}$ 的峰是与末端羟基相连的亚甲基质子峰,由于吸电子基团影响,氢核周围的电子云密度降低,减弱了感应磁场的屏蔽效应,使质子化学位移向低场移动,分别达到了 3.73 ppm 和 3.67 ppm ; $\delta=1.84 \text{ ppm}$ 和 $\delta=1.68 \text{ ppm}$ 处分别是 2 号和 3 号碳上的亚甲基质子峰,受邻位两个亚甲基氢耦合而形成五重峰。由图6可知, $\delta=66.96 \text{ ppm}$ 处是与磷氧单键相连碳的峰, $\delta=61.64 \text{ ppm}$ 的峰是与末端羟基相连的亚甲基碳, $\delta=28.83 \text{ ppm}$ 的峰是 3 号位亚甲基碳, $\delta=24.59 \text{ ppm}$ 的峰是 2 号位亚甲基碳的峰。综上,由核磁共振图谱分析结果符合带羟基的磷酸酯结构,图谱中有少量其他杂峰,样品纯度较高。用红外光谱分析带羟基的磷酸酯,并和 TBP 对比,结果示于图7。由图7可知: TBP 和合成的带羟基的磷酸酯在 1043 cm^{-1} 处出现 P—O—C 键的吸收峰;在 1255 cm^{-1}



(1)—— TBP(分析纯), (2)—— 合成的带羟基的磷酸酯

图7 TBP 和带羟基的磷酸酯的红外光谱

Fig. 7 Infrared spectra of TBP and hydroxy phosphates

处出现P=O双键峰;在 $1380\sim 1578\text{ cm}^{-1}$ 、 2870 cm^{-1} 、 2960 cm^{-1} 处出现烷基吸收峰(主要为 $-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_3$),带羟基的磷酸酯在 3280 cm^{-1} 处出现羟基吸收峰^[17,23],符合带羟基的磷酸酯的结构。

2.2.2 第三相晶型结构分析 用XRD对第三相晶型结构进行分析,结果示于图8。由图8可知,第三相的XRD谱图中没有形成尖锐峰,则形成的第三相中没有无定型状态的非晶体。

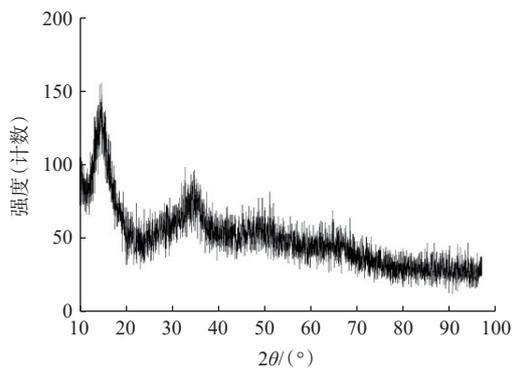
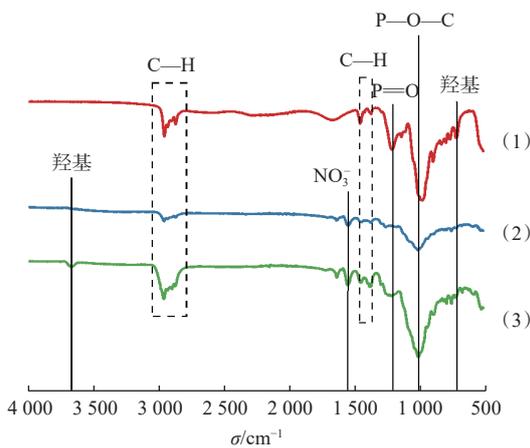


图8 第三相XRD分析谱图

Fig. 8 The third phase XRD analysis spectrum

2.2.3 第三相FTIR分析 用红外光谱仪分析纯HDBP和第三相官能团,结果示于图9。由图9可知,曲线(1)、(2)、(3)中的 730 cm^{-1} 为羟基的吸



(1)——HDBP(分析纯);

(2)——第三相(40℃下烘干):水相: $c(\text{Zr}^{4+}) =$

$3\times 10^{-2}\text{ mol/L}$, $c(\text{HNO}_3) = 4\text{ mol/L}$;有机相:

15 g/L HDBP-30%TBP-煤油; 50 g/L 带羟基的磷酸酯;

(3)——第三相(50℃下烘干):水相: $c(\text{Zr}^{4+}) =$

$3\times 10^{-2}\text{ mol/L}$, $c(\text{HNO}_3) = 4\text{ mol/L}$;有机相:

15 g/L HDBP-30%TBP-煤油; 50 g/L 带羟基的磷酸酯

图9 HDBP和第三相的红外光谱

Fig. 9 Infrared spectra of HDBP and the third phases

收峰; $1040\sim 1050\text{ cm}^{-1}$ 为P—O—C键的吸收峰; 1250 cm^{-1} 为P=O双键峰; 1380 cm^{-1} 、 $1460\sim 1470\text{ cm}^{-1}$ 、 2870 cm^{-1} 、 2960 cm^{-1} 为烷基吸收峰(主要为 $-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_3$)^[17,23]。HDBP的分子结构示于图10。如图10所示,HDBP分子结构中有P=O键、P—O—C键、羟基以及烷基,图9红外光谱中曲线(1)的结果符合其分子结构;红外光谱曲线(2)和曲线(3)中同样具有相同的官能团,表明第三相中含有HDBP。红外光谱曲线(2)和曲线(3)中, 1570 cm^{-1} 为 NO_3^- 特征峰,表明第三相中含有 NO_3^- ; 3660 cm^{-1} 为羟基峰,而HDBP的红外光谱无该羟基峰,说明HDBP解离出 H^+ 后,生成的DBP与Zr形成Zr-DBP型第三相,而羟基峰的生成,可能是因为水分子通过氢键与HDBP的配合物进入了第三相^[7],亦或者是带羟基的磷酸酯以某种方式配位进入第三相。

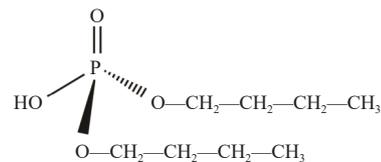


图10 HDBP分子结构

Fig. 10 HDBP molecular structure

3 结论

(1)水相为 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4\text{-HNO}_3$ 水溶液、有机相为HDBP-30%TBP-煤油溶液,与表面活性剂带羟基的磷酸酯混合时,会生成乳化的第三相。保持其他物料条件不变,改变其中一个物料的浓度或质量,第三相的生成情况如下: Zr^{4+} 浓度在 $0\sim 3\times 10^{-2}\text{ mol/L}$ 范围内,第三相的生成量随 Zr^{4+} 浓度的升高而升高;HDBP质量浓度在 $0\sim 25\text{ g/L}$ 范围内,第三相的生成量随着HDBP浓度的升高先升高后降低;带羟基的磷酸酯质量浓度在 $0\sim 60\text{ g/L}$ 范围内,第三相的生成量随着带羟基的磷酸酯增多而升高,而后不变。

(2)带羟基的磷酸酯起到了表面活性剂的作用,加入一定量的带羟基的磷酸酯会增加第三相的生成量,水相与部分有机相也被包裹进第三相中,形成上层有机相,下层乳化黏稠的第三相。

(3)对提取出来的第三相进行红外光谱分析,发现加入带羟基的磷酸酯后,Zr与HDBP形成的第三相仍为Zr-DBP型第三相。

参考文献:

- [1] 姜圣阶,任凤仪.核燃料后处理工学[M].北京:原子能出版社,1995:2-19.
- [2] 叶国安,郑卫芳,何辉,等.我国核燃料后处理技术现状和发展[J].原子能科学技术,2020,54(增刊1):75-83.
- [3] Rivier C, Roudil D, Rigaux C, et al. Validation of analytical methods for nuclear spent fuel reprocessing[J]. *Prog Nucl Energy*, 2014, 72: 115-118.
- [4] 于婷,唐洪彬,何辉,等.乏燃料后处理过程中红油的形成及分解机理研究进展[J].中国原子能科学研究院年报, 2020:32-35.
- [5] 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.
- [6] 吴季兰,戚生初.辐射化学[M].北京:原子能出版社,1993: 93-95.
- [7] Burr J G. The radiolysis of tributyl phosphate[J]. *Radiat Res*, 1958, 8(3): 214-221.
- [8] 于恩江,刘黎明,黄怀安.磷酸三丁酯萃取钚(IV)时生成第三相的研究[J].核化学与放射化学,1986,8(3):134-138.
- [9] 申震,王辉,李斌.PUREX流程中1A槽铈的萃取行为及其对界面污物形成的影响[C]//中国核科学技术进展报告(第六卷):中国核学会2019年学术年会论文集第6册(核化工分卷、辐射防护分卷).北京:原子能出版社,2019: 261-269.
- [10] Uetake N. Precipitation formation of zirconium-dibutyl phosphate complex in Purex process[J]. *J Nucl Sci Technol*, 1989, 26(3): 329-338.
- [11] Miyake C, Hirose M, Yoshimura T, et al. "The third phase" of extraction processes in fuel reprocessing(I)[J]. *J Nucl Sci Technol*, 1990, 27(2): 157-166.
- [12] Sugai H. Crud in solvent washing process for nuclear fuel reprocessing[J]. *J Nucl Sci Technol*, 1992, 29(5): 445-453.
- [13] 支冬安,张志成,王辉,等.Purex流程中铀、钚、钍、钷混合溶液界面污物的成因研究[J].核科学与工程,2021,41(2): 427-432.
- [14] Kumar S, Koganti S B. Speciation studies in third phase formation: U(IV), Pu(IV), and Th(IV) third phases in TBP systems[J]. *Solvent Extr Ion Exch*, 2003, 21(4): 547-558.
- [15] Ritcey G M. Crud in solvent extraction processing: a review of causes and treatment[J]. *Hydrometallurgy*, 1980, 5(2-3): 97-107.
- [16] 王文涛,苏哲,谢书宝,等.乏燃料后处理液-液萃取中第三相微观结构研究进展[J].核化学与放射化学,2021,43(1): 39-49.
- [17] 林灿生,张崇海,王效英,等.Purex流程中界面物的形成和机理研究[J].中国核科技报告,1998(增刊6):17-18.
- [18] 徐晓琴,刘巍,余勇斌,等.后处理厂红油可能组分丁醇及其衍生物与HNO₃的绝热量热研究[J].核化学与放射化学,2024,46(1):60-67.
- [19] 孙孝群,李宛桐,陈涛,等.磷酸三丁酯与NO₂反应研究[J].核化学与放射化学,2022,44(4):445-456.
- [20] 冯世明,高乾宏,钟小龙,等.丁酸硝化衍生物的合成及与硝酸反应的绝热量热分析[J].核化学与放射化学, 2025, 47(1): 41-49
- [21] 王燕,马航,何俊杰,等.磷酸三丁酯合成方法的研究进展[J].磷肥与复肥,2019,34(4):23-25.
- [22] 张崇海,林灿生,郭景儒,等.铈与HDBP形成萃取界面污物的行为研究[J].核化学与放射化学,1995,17(3):153-158.
- [23] 邢其毅.基础有机化学[M].北京:人民教育出版社,1980: 154-161.