

乏燃料后处理液-液萃取中 第三相微观结构研究进展

王文涛, 苏 哲, 谢书宝, 袁洁琼, 曹 智, 张 磊

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要: 乏燃料后处理液-液萃取中有机相容易在一定条件下发生相分离而形成上层轻相和下层重相, 其中下层重相通常称之为“第三相”。第三相的形成不利于萃取工艺的连续稳定运行, 而且 Pu(IV) 溶剂化物在第三相的聚集还有可能带来核临界性的重大风险。自核工业建立以来, 人们就针对第三相开展了大量的研究, 发现操作温度、酸种类/浓度、金属离子种类/浓度、萃取剂和稀释剂种类/浓度等因素均能影响第三相的形成。通常认为, 金属配合物在有机稀释剂中溶解度不足是造成第三相的主要原因, 但形成第三相的微观分子机制仍然不清楚。20 世纪 70 年代以来, 胶体化学的概念和方法被引入到第三相的研究中, 并逐渐证实萃取有机相中形成反胶束或微乳液可能是第三相生成的主要原因, 这种以两亲分子自组装为基础的理论较好地解释了第三相形成的相分离过程和分子机制, 并成为萃取领域的研究热点之一。本文主要从胶体化学的观点出发, 综述了近期后处理萃取体系中第三相形成微观机制的研究进展。

关键词: 液-液萃取; 第三相; 微观结构; 反胶束; 微乳液

中图分类号: TL249 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2021)01-0039-11

doi: 10.7538/hhx.2020.YX.2019064

Research Progress on the Microstructure of the Third Phase During the Liquid-Liquid Extraction of Spent Nuclear Fuel Reprocessing

WANG Wen-tao, SU Zhe, XIE Shu-bao, YUAN Jie-qiong, CAO Zhi, ZHANG Lei

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

Abstract: In liquid-liquid extraction of the spent nuclear fuel reprocessing, the organic phase will usually split into a heavy phase and a light phase, and the heavy phase is well known as the third phase. Formation of the third phase restricts the stable and continuous operation in the reprocessing of spent fuel, and can potentially cause safety and even criticality concerns due to the high Pu(IV) concentrations. Great efforts have been devoted to investigate the process of the third phase formation since the foundation of nuclear industry, and it is now known that a series of parameters such as the temperature, acid, extractant, diluent, etc. affect the third phase formation. The formation of the third phase is often believed to be the result of limited solubility of metal-ligand complexes in the organic diluent, however, the

收稿日期: 2019-07-29; **修订日期:** 2020-01-19

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21601207)

作者简介: 王文涛(1983—), 男, 河南焦作人, 博士, 工程师, 从事核燃料循环与材料研究, E-mail: wentaowang001@163.com

exact molecular interpretation remains largely unknown. Since 1970s, the concept of colloidal chemistry has been introduced to further illustrate the third phase, growing experimental evidences indicate that the formation of the reversed micelles or micro-emulsions are responsible for the phase transition process. And this model based on the amphiphilic molecule self-assembly can satisfactorily explain the third phase formation. The recent progress of the mechanistic studies of the third phase formation concerning the spent fuel reprocessing on the basis of colloid chemistry is reviewed.

Key words: liquid-liquid extraction; the third phase; microstructure; reverse micelle; micro-emulsion

在液-液萃取中,当有机相中的溶质(如金属-萃取剂配合物、酸、萃取剂等)浓度超过一定数值时,它会自动分成两层密度不一样的上层轻相和下层重相,其中下层重相通常被称作“第三相”(图1所示)。早在1956年,Healy等^[1]就率先报道了液-液萃取体系中第三相生成的现象。核工业中,乏燃料后处理通常采用水法萃取流程,一般是利用中性磷酸酯(如磷酸三丁酯(TBP))与烷烃稀释剂(如正十二烷、煤油等)组成的混合体系对U、Pu进行共萃和分步反萃等步骤来实现U、Pu及裂变元素的分离和纯化^[2-4]。萃取过程中第三相的出现会妨碍整个后处理工艺的连续稳定运行,特别是在处理快堆乏燃料时,Pu(IV)在第三相的富集还有可能带来核临界重大风险^[5-6]。

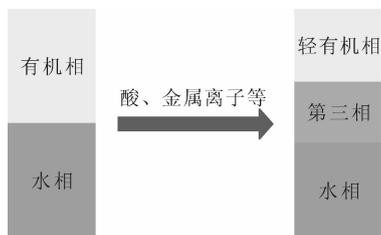


图1 液-液萃取体系中第三相的示意图

Fig.1 The third phase in liquid-liquid extraction

为解决后处理萃取工艺中第三相带来的问题,研究人员对其开展了大量的研究^[7-17]。目前,大多数研究的关注点在于有机相中临界金属浓度(limiting organic concentration, LOC)或金属离子在水相中的临界浓度(critical aqueous concentration, CAC)的确定及其影响因素等方面。结果表明,LOC数值与萃取温度、金属离子种类和浓度、萃取剂种类和浓度、稀释剂种类和浓度、平衡水相酸的种类和浓度等因素密切相关。在大量实验数据的基础上,人们还建立了许多第三相经

验数学模型,将LOC或CAC值描述为平衡水相酸浓度、总硝酸根浓度或水相总离子强度等变量的函数^[11, 18-21]。如Nakashima等^[22]利用最小二乘法对TBP/M(NO₃)₄/UO₂(NO₃)₂体系(M=Th(IV)、Pu(IV)、U(IV))第三相实验数据进行拟合,建立了M(NO₃)₄和HNO₃在上层轻相和第三相中浓度分布的数学模型。Rao等^[23]在30% TBP/稀释剂/Th(NO₃)₄体系中,通过引入CI(connectivity index)、WN(wiener number)和DP(diluent parameter)等参数,建立了LOC与稀释剂结构和种类之间的函数关系;该模型除了可以较好地描述稀释剂参数与LOC值间的数学关系外,还能在一定程度上预测不同稀释剂中第三相的形成。

一般认为,第三相形成主要是因为金属配合物在有机稀释剂中溶解度不足导致的,但其准确的微观结构和分子机制目前仍然不清楚。早期,人们热衷于从配位化学和溶液化学等角度研究萃取过程中形成的金属配合物的结构及其溶剂化物的化学计量比。20世纪60年代,人们发现在萃取体系中有反胶束形成的现象^[24],但并未进行系统的研究。进入70年代后,北京大学^[25-34]率先在皂化酸性萃取体系中发现反胶束(reverse micelle)或微乳液(micro-emulsion)等形式的聚集体,并对此类聚集体的结构和形成规律、以及聚集对萃取机理的影响等关键问题开展了系统的研究,发表了多篇论文。清华大学的於静芬^[35-36]也研究了胶束萃取体系的动力学,并提出了相应的动力学模型与机理。此外,中国科学院过程工程研究所、山东大学等单位也在萃取体系溶液聚集行为方面开展了系列富有成效的工作^[37-41]。国际上,以美国阿贡国家实验室和法国原子能机构为代表的研究团队也借助于多种表征手段研究了液-液萃取体系中的聚集现象及机理^[5, 42-56]。随着

研究的深入,Osseo-Asare^[57-58]发现第三相和萃取体系的聚集现象密不可分,并认为聚集是形成第三相的关键原因。以聚集为基础的理论模型能较好地解释萃取体系相分离形成第三相的过程和机制,但第三相形成涉及多种复杂的分子内/间相互作用力之间的平衡,其准确的分子机制目前仍很模糊。理论上,反胶束或微乳液的形成会影响体系的粘度和物质扩散,进而影响萃取平衡及其动力学。因此,深入研究萃取体系聚集结构和机理,在此基础上合理调控萃取体系液相微观结构将有助于开发萃取容量更大、效率更高、运行更平稳的新型萃取工艺。

本文主要从胶体界面化学的基本观点出发,首先介绍两亲分子自组装的基础知识和表征手段,然后综述了近期后处理萃取体系中有关第三相形成微观机制的研究进展。

1 两亲分子溶液微观结构及表征手段概述

通常情况下,纯溶剂及真溶液可认为是微观连续的单一相。当溶剂中出现两亲分子(典型的如表面活性剂)时,其可以在溶液的界面和体相中自组装而形成各种各样的有序分子聚集体,如胶束(球状、棒状、蠕虫状等)、层状/六方/立方液晶相、囊泡、反胶束、微乳液等,使溶液在微观上呈现出不连续的特征。同时,正是这些聚集体的形成,使两亲分子能在铺展、润湿、增溶、乳化、起泡、洗涤和分散等过程中发挥关键作用^[59-60]。两亲分子的自组装行为是胶体界面科学中研究最为广泛、内容极为丰富的一个领域,这里仅介绍与液-液萃取微观结构密切相关的反胶束和微乳液的基础知识和表征手段。

反胶束通常是由两亲分子在有机相中缔合形成,以亲水基组成极性内核,疏水基构成胶束的外层。由于有机相介电常数比水小很多,离子型两亲分子通常以离子对形式存在,此时静电和疏水相互作用几乎可以不考虑,聚集体的形成主要依赖极性头基间的偶极和氢键相互作用^[61-62]。由于能溶于有机相的两亲分子一般都具有较大的疏水基和较小的亲水基,这种“头小尾大”的结构带来了较大的空间位阻,使反胶束不容易形成大的聚集体(一般小于 100 nm),聚集数也较小,甚至常在 10 以下^[63]。严格地讲,反胶束体系中不含水,但在液-液萃取体系中,因为水相的存在,水或其它极性物质/电解质会通过加溶作用进入反胶束

的极性内核,形成“肿胀”的胶束溶液。加溶物的存在同时又丰富了反胶束的聚集行为,使其在不同条件下呈现各种形状^[60]。

微乳液是由水、油和两亲分子自组装形成的外观透明或稍带乳光、性质稳定的液体,其分散质点尺寸通常也在 100 nm 以下。Winsor^[64]发现能够形成微乳液的体系有三种相组成方式(如图 2 所示):水包油(O/W 型)微乳和过剩油相组成的二相体系(Winsor I 型);油包水(W/O 型)微乳和过剩水相组成的二相体系(Winsor II 型);上层是油、中层是微乳、下层是水的三相体系(Winsor III 型)。对于同一体系,通过调节一些物理化学参数(如温度、盐浓度等),可以实现三种乳液类型之间的相互转换。进一步研究发现,Winsor I 和 Winsor II 型乳液的内相是微小的液滴,而 Winsor III 型乳液则是一种双连续结构,这就解释了为什么 Winsor III 型乳液会同时在水和油相形成两个界面。在液-液萃取体系中,第三相的形成和消失在一定程度上可以认为是不同条件下 Winsor 乳液类型由 II → III → I 的转化过程,金属和酸等物质被萃入中间相是导致萃取体系相行为变化的关键原因^[65-67]。

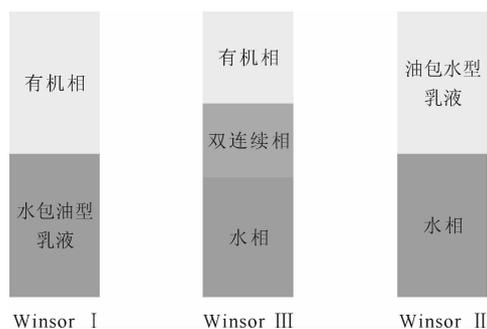


图 2 Winsor 型微乳液的示意图

Fig. 2 Cartoon of the Winsor micro-emulsions

对于反胶束和微乳液等小质点分散体系,通常使用电子显微镜、散射和光谱等技术来对其进行表征。其中,电子显微镜技术(主要有低温透射电镜(cryo-TEM)、冷冻蚀刻显微镜(FFEM)及低温扫描电镜(cryo-SEM)等)是最直观反映胶体分散状态的手段^[68],它能直接得到质点的尺寸和形状等信息。散射技术主要包括小角中子散射(SANS)、小角 X 射线散射(SAXS)和动态光散射(DLS)等,通过测量散射光并进行一定的数学处理就能获得质点的尺寸、形状和结构等信息^[69-70]。

光谱技术主要包括荧光相关光谱(FCS)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)和核磁共振(NMR)等。FCS能在极稀条件下给出分子扩散和大小信息;FTIR能有效反映微乳液中水的结构和形态,给出水的氢键网络和动力学信息^[71];NMR能表征胶体体系的弛豫特性和扩散行为;傅立叶变换脉冲梯度自旋回波技术(FT-PGSE)能同时测量油、水和表面活性剂等分子的自扩散系数,从而用于区分微乳液的类型^[72]。

2 液-液萃取第三相微观结构

2.1 反胶束模型

1) 反胶束的形成

液-液萃取中,许多萃取剂的分子结构与表面活性剂类似,即都含有亲水极性头基和疏水碳氢尾链,因此也应从表面活性剂的角度来理解和处理萃取体系。以后处理PUREX流程常用的萃取剂TBP为例,分子中极性的磷-氧键具有较强的亲水性,可类比于表面活性剂的极性头基;三条丁基链则可类比于表面活性剂的疏水尾链,这种两亲性结构是TBP复杂聚集行为的根本原因^[73]。在有机溶剂中,TBP倾向于通过P=O键之间的偶极作用形成二聚体来降低体系能量^[74],实际萃取体系中,随着水、无机酸、金属离子以及其它电解质的引入,TBP随着酸度、离子强度等参数的变化会形成如 $(\text{TBP} \cdot \text{H}_2\text{O})_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{A}^-$ 等不同化学计量比的配合物^[58]。配合物的形成改变了TBP分子的两亲性,比如在TBP/酸/ H_2O 体系中,当TBP和酸的摩尔比为1:1时其性质与阳离子表面活性剂类似,此时TBP配合物会更容易聚集而形成反胶束^[58,75]。当体系中酸或金属离子浓度较高时,更多的酸、金属离子等极性组分会进入到反胶束的极性内核中,形成“肿胀的”反胶束^[10,76],这也是为什么在萃取体系有机相中的组分会出现不同配位化学计量比的原因。反胶束的形成与萃取剂的表面活性直接相关,表面活性越强的萃取剂形成反胶束的能力也越强,如萃取剂二(2-乙基己基)磷酸(P_{204})本身的表面活性并不强而较难形成聚集体,但其皂化形成钠、钾、铵盐后表面活性显著增强,从而容易形成反胶束。如吴瑾光等^[77]报道了在 P_{204} -仲辛醇-煤油和 P_{204} -TBP-煤油混合体系中加入NaOH皂化后能形成反胶束的现象。沈兴海等^[31]利用滴定热法研究了 P_{204} (钠)-仲辛醇-煤油和季铵盐-仲辛

醇-煤油体系的临界胶束浓度、聚集数和胶束形成常数等,并讨论了反胶束形成对萃取分配比的影响。刘会洲等^[39]也发现 P_{204} -正辛烷体系在 H_2SO_4 介质中萃取 $\text{Fe}(\text{III})$ 是反胶束形成过程,而反萃是反胶束被破坏的过程。此外,胺类萃取剂由于易和金属或氢离子结合而具有高的表面活性,也易聚集而形成反胶束。高宏成等^[78]从生成反向胶束和微乳液的角度提出了胺类萃取剂体系中新的萃取机理。李雪梅等^[41]在研究伯胺N1923萃取 $\text{Fe}(\text{III})$ 时提出了“囊效应”的概念,即N1923浓度达到一定值后会形成反胶束(球状胶囊),由于胶束增溶作用的存在大大提高了铁的萃取分配比,也就是“囊效应”。

2) 反胶束之间的相互作用和第三相的形成

虽然萃取体系中反胶束的形成已经被广泛认可和研究,但有关反胶束聚集体间相互作用的研究则报道较晚。Erlinger等^[62,79]利用SANS等手段研究了丙二胺类萃取剂二甲基二丁基十四烷基-1,3-丙二酰胺(DMDBTDM)在十二烷中的反胶束的结构及其相互作用,发现反胶束的聚集数在4~10之间,对应的胶束极性核大小是0.5~1.2 nm。反胶束极性核之间通过范德华力相互吸引,而反胶束的外层之间则通过烷基链间的位阻稳定作用(排斥力)使整个胶束得到微观力学平衡。反胶束质点之间的相互作用是距离 r 的函数,借助于Baxter粘性硬球模型(sticky hard-sphere)来描述反胶束质点之间的相互作用,结合SANS实验数据并利用一定的数学处理方法(比如Baxter提出的Q方法等)就可以算出质点之间的势能。Erlinger^[62,79]的结果表明在中等浓度的萃取体系中,反胶束的极性核仅含有几个水分子和金属离子,大小在1 nm左右,它们之间的相互吸引力通常低于 $2.5k_{\text{B}}T$ 。由于反胶束之间的相互作用主要是其极性核之间的范德华作用力,研究发现当极性核之间的吸引力大于反胶束平均热运动能 $k_{\text{B}}T$ (k_{B} 是Boltzmann常数)的两倍时($3k_{\text{B}}T$),反胶束之间才会倾向于发生融合而形成第三相^[42,62,80]。所以,在酸和金属离子浓度较低的体系中通常是形成热力学稳定的均匀分散的反胶束溶液,而当酸或金属离子浓度升高时,更多的极性物质进入反胶束内核增加了胶束间的相互吸引而形成第三相,上层轻有机相中反胶束的浓度也相应降低。图3形象地表示了典型三相体系中的反胶束结构(图3(a))、下层第三相(图3(b))和

上层轻有机相(图 3(c))的微观结构示意图^[76]。此外,粒子的平均热运动能是温度的函数,温度升高,胶束的平均热运动能增大,这就很容易理解为什么随着温度升高,液-液萃取体系越不容易形成第三相。

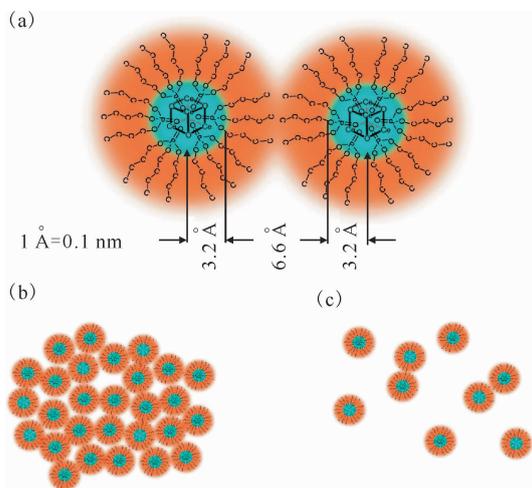


图 3 典型三相中反胶束的结构示意图及其相互作用(a)、第三相(b)及上层有机相(c)的微观结构示意图^[76]

Fig. 3 Interacting reverse micelles obtained from the third phase(a), and structure model of the third phase(b) indicating ordered, percolated domains of associated micelles, and structure model for the light phases(c) indicating non-associated micelles in combination with short-range randomly-percolated ones^[76]

反胶束之间的相互作用类型和强度与稀释剂/萃取剂的种类和浓度、金属离子的种类和浓度、酸的种类和浓度等多种因素密切相关。其中,稀释剂和萃取剂分子结构对第三相形成起到了决定性的作用。Rao 等^[7]研究发现液-液萃取体系中 LOC 值随着所用稀释剂碳链长度的缩短而增加,增加烷烃支化度可以有效提高 LOC 值;此外,他们还发现金属离子在上层轻有机相和第三相中的分配比也和稀释剂分子的大小和结构相关。Kedari 等^[81]在稀释剂/ Ir(IV) / HCl /Cyanex 923 萃取体系中,发现 Ir(IV) 的 LOC 值随不同稀释剂的变化顺序为:甲苯 \approx 二甲苯 $>$ 环己烷 $>$ 正辛烷 $>$ 正壬烷 $>$ 煤油 $>$ 正十二烷,且使用甲苯和二甲苯为稀释剂时体系不能形成第三相。类似的,Tachimori 等^[82]也发现在正烷烃/ N,N,N',N' -

四辛基-3-氧戊二酰胺(TODGA)/ HNO_3 / Nd(III) 体系中,LOC 值也随着正烷烃链长的增加而减小。有趣的是,当稀释剂结构确定时,萃取剂的碳链越长,其与稀释剂之间的相容性越好^[82],也就越不容易形成第三相;萃取剂碳链支化也不利于第三相的形成,某些体系中甚至观察不到相分离现象^[83-84]。

不难发现,稀释剂分子越大、结构越规整就越容易形成第三相;而萃取剂分子越小、结构越规整也越容易形成第三相。Berthon 等^[80]也观察到了类似的规律,并利用反胶束模型对其进行了较好的解释。他们认为短链的稀释剂分子很容易渗透到反胶束的非极性区域,降低了胶束极性核之间的范德华吸引力,从而起到溶胀和稳定反胶束的作用,随着稀释剂分子链的变长,这种作用就越发不明显,故 LOC 随着分子链的延长而降低;反之,萃取剂分子链越长形成的反胶束非极性层就越厚,就越容易和稀释剂分子发生相互作用,宏观上则表现出 LOC 随着萃取剂分子链的延长而增大的现象;当稀释剂和萃取剂分子链出现支化结构时,分子间的位阻稳定作用更有利于胶束聚集体的稳定。

此外,金属离子和酸的种类及浓度也对第三相的形成具有重要影响。Chiarizia 等^[44]研究了金属阳离子(UO_2^{2+} 、 Zr^{4+} 、 Th^{4+} 等)的电荷/半径比对第三相形成的影响,利用 Baxter 硬球模型来处理反胶束之间的相互作用,结果发现金属离子电荷数越高、半径越小,其形成的反胶束内核极性越大,也越容易形成第三相。阴离子的种类和浓度也对第三相的形成有重要影响,Chiarizia 等^[85]还发现不同种类的无机酸诱导 20% (体积分数,下同) TBP/正辛烷/酸/ H_2O 混合体系形成第三相的能力符合 $\text{HClO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HCl} > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{HNO}_3$ 的顺序,进一步研究发现该顺序与相应的有机相中水的含量正相关。作者认为,体系中形成反胶束可能是出现上述次序的主要原因,有机相中的水含量越高说明胶束内核中的水越多,也就意味着胶束内核之间的极性吸引力越大,越容易打破热平衡而形成第三相。他们^[42]还利用 SANS 详细研究了 20% TBP/正辛烷/ HCl / H_2O 体系,同样采用 Baxter 硬球模型处理散射数据,发现当大量 HCl 和 H_2O 进入 TBP 胶束内核会导致胶束明显的溶胀,此时胶束直径大概为 19 \AA ($1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$),疏水层的厚度约为 6 \AA , TBP 对应的聚集数为 7。

2.2 微乳液(Winsor III)模型

严格地讲,溶胀的反胶束和 Winsor II 微乳之间很难划分明确的界限,一些文献对两个概念也不做严格的区分^[12]。近来,一些研究发现在液-液萃取体系中萃取剂的聚集体有可能不是严格意义上的反胶束或 W/O 型微乳液,而能以一种双连续相的方式存在,其微观结构类似于表面活性剂形成的 Winsor III 型乳液^[86-88]。虽然,反胶束和 Winsor III 微乳液之间的转变在表面活性剂体系中较为常见^[86],但在液-液萃取体系中的报道仍然较少^[89]。较早报道反胶束和 Winsor III 微乳之间转变的是 Chiarizia 等^[43],利用 SANS 和表面张力等手段证实了 U(VI)/HNO₃/TBP/正十二烷体系能形成双连续相。借助于 SAXS 和电导等测试手段,Erlinger 等^[62]在丙二酰胺类萃取剂 DMBTDMA、正十二烷、HNO₃ 和 H₂O 体系中发现了此现象。傅洵等^[67]用透射电镜研究了 TBP-煤油/H₂SO₄-TiOSO₄ 等体系形成的第三相,发现其微观结构均为层状聚集体。他们利用表面活性剂临界排列参数对层状聚集体的形成进行了初步解释,认为聚集体中萃取剂的临界排列参数约为 1,所以不能形成典型的 W/O 型微乳液而形成 Winsor III 型层状聚集体。

为了更深入理解双连续相,Ivanov 等^[90]利用 FTIR、³¹P-NMR 和分子动力学模拟(MD)等手段研究了 HNO₃/TBP/正十二烷体系,发现 TBP 在有机相和第三相中分别形成 TBP·HNO₃ 和 TBP·2HNO₃ 络合物,两种络合物的 ³¹P-NMR 并未有明显差异,说明第三相中 TBP 络合物以 TBP·HNO₃·HNO₃ 形式存在(图 4(a));MD 计算结果表明在第三相和有机相中确实没有明显的反胶束聚集体存在,而是以 Winsor III 型双连续相微乳液形式存在(图 4(b)和图 4(c))。Mu 等^[91]充分考虑了 TBP 与亲水和疏水分子之间的相互作用并重新设计了 TBP 的分子模型,利用“吉布斯系综蒙特卡罗”法(Gibbs ensemble Monte Carlo, GEMC)模拟了 HNO₃/TBP/正十二烷/H₂O 体系的吉布斯自由能变化和 SAXS 数据,其结果与实验数据吻合很好,计算表明在上层有机相和第三相中 TBP/HNO₃/H₂O 均可以通过氢键相互作用形成“延伸的网状”聚集体,差异在于两相中网状聚集体的厚度和体积不同;进一步分析发现该体系虽然与表面活性剂形成的 Winsor III 型乳液组装结构相似,但其具有各向同

性,说明形成了一种独特的聚集结构。此外,作者还对该体系进行了 MD 法模拟聚集体之间的氢键网络结构,其结果与 Servis 等^[92]利用 NMR 和 FTIR 测试得到的实验数据相吻合。

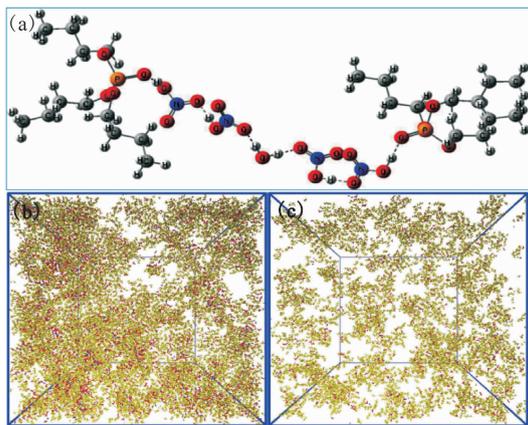


图 4 HNO₃/TBP/正十二烷体系中 TBP 络合物的结构示意图(a)、第三相(b)及上层有机相(c)的微观结构模拟图^[90]

Fig. 4 Suggested structure of the third phase TBP·2HNO₃ hemi-solvates(a), and snapshot of the third phase(b) and organic phase(c) in HNO₃/TBP/n-dodecane system^[90]

3 液-液萃取第三相的调控

第三相的形成不利于萃取操作的连续运行,因而后处理流程中要尽力避免其出现。根据第三相的形成机制,提高操作温度或降低酸/金属离子的浓度至 LOC 值之下都是抑制第三相最直接和常用的方法^[20]。选择合适的萃取剂或稀释剂,提高萃合物在稀释剂中的溶解度也是常用的方法,如法国的阿格后处理厂使用氢化四聚丙烯代替煤油的方式来提高第三相出现的 LOC 值。另外,使用添加剂也可以有效抑制第三相的形成,添加剂通常是一些极性分子,比如长链醇(如辛醇、对壬基苯酚、异癸醇等)、胺类化合物、芳香化合物(苯、甲苯、二甲苯等)以及 TBP 等^[66]。Kertes 等^[93]认为极性添加剂主要是通过二次溶剂化作用来增加萃合物溶解度的方式来抑制第三相的生成,但是详细的机理解释目前仍较欠缺。对于长链醇而言,其极性头基参与到反胶束内核的形成,而长的碳氢链从胶束的外层伸展出来与稀释剂分子相互作用以增加胶束的稳定性,这种作用的强弱可能与醇的链长相关,如在 N,N'-二甲基二丁基戊基丙二酰胺

(DMDBPMA)-烷烃体系中长链醇增大 LOC 值的顺序为 $C_5H_{11}OH < C_7H_{15}OH < C_{10}H_{21}OH < C_{12}H_{25}OH$ ^[94],不同链长脂肪醇类似的增溶顺序也在 Th(IV)-TBP 和 Pu(IV)-TBP 体系中被报道^[7, 66]。

4 辐解对液-液萃取第三相的影响

后处理流程中,萃取剂如 TBP 直接暴露在强辐照(铀、钚、钷等放射性离子)和强酸/氧化(硝酸和亚硝酸)氛围中,会发生一系列复杂的辐照分解和酸催化水解反应而生成磷酸二丁酯(HDBP)、磷酸一丁酯(H_2MBP)、磷酸以及多种气体产物。同时,烷烃稀释剂也会发生一系列复杂的降解反应生成多种产物,其中,稀释剂与 NO、OH 等基团反应能形成酮、烷羧酸、硝基烷、亚硝基化合物和硝酸酯等化合物;此外,稀释剂与 TBP 之间还能形成多种与四价金属(锆和钷等)具有强配位能力的长链酸式磷酸酯^[7, 95]。

萃取剂和稀释剂的辐解使萃取变得异常复杂。从整个流程来看,辐解会导致溶剂质量变差,使去污因子降低和引起金属保留;此外,辐解产物还会促进界面乳化和界面污物的形成^[95]。从形成第三相来看,TBP 降解成 HDBP 和 H_2MBP 会使其疏水性和表面活性降低似乎会有利于第三相的形成,但稀释剂与 TBP 形成的长链酸式磷酸酯在功能上又可能起到长链醇的作用而抑制第三相的形成;另外,还有多种具有配位能力的其它两亲性辐解产物(如酮、烷羧酸、硝基/亚硝基化合物)也会参与到萃取相平衡过程中使问题更加复杂,故而准确描述辐解对第三相的影响目前仍极其困难,亟待进一步的深入研究。

5 结论与展望

深刻理解乏燃料后处理液-液萃取过程的相行为和相分子机制对现代核燃料循环具有重要意义。在传统溶液化学理论和配位化学的基础上,基于两亲分子自组装的胶体界面科学为正确理解液-液萃取过程中的相行为提供了新的视角和研究手段。胶体化学的方法主张把萃取剂视为能自组装的两亲分子(如表面活性剂),研究萃取剂及其络合物与稀释剂分子间的不同弱相互作用(范德华力、疏水相互作用以及氢键等),加深了人们对稀释剂/萃取剂分子结构和浓度、电解质(酸和金属离子等)种类和浓度以及温度等因素对第三相形成影响机制的认识。

反胶束或微乳液聚集模型是理解第三相形成的关键。反胶束模型认为,萃取剂会在有机相中形成具有极性核的反胶束;在一定酸度和离子强度下,反胶束极性核之间的范德华引力超过胶束平均热运动能的两倍时,它们会发生彼此融合而形成第三相。微乳液模型认为在后处理液-液萃取体系中主要形成双连续相,类似于表面活性剂形成的 Winsor III 型微乳液,第三相的形成和消失可以类比于不同 Winsor 型微乳液之间的相互转化。借助于 SANS、SAXS 以及 NMR 等技术,可以方便地得到萃取剂及其络合物在溶液中的聚集结构和各组分的扩散动力学行为,同时结合 MD、DFT 等模拟方法,人们能对稀释剂/萃取剂/酸/水等简单体系进行较为精细的描述。

虽然聚集模型从分子水平上加深了人们对第三相的理解,但是现有的研究体系大都是一些简单体系,比如稀释剂、萃取剂、酸和水组成的二元、三元或四元体系,金属离子的引入会使体系变得更复杂,但相关的研究仍然较少;另外萃取剂、稀释剂等辐照工况下发生辐解对萃取体系聚集状态和第三相的影响研究也很罕见;再者,对多种不同价态镧系和锕系离子共存接近实际工况的体系仍然需要进一步的深入研究。此外,不同体系第三相形成过程的热力学基础数据仍然很欠缺。这就需要借助于低温透射电镜(Cryo-TEM)、量热学、荧光相关光谱以及计算机模拟等技术,并结合配位化学对第三相的微观结构和形成过程的热力学、动力学进行深入研究。

参考文献:

- [1] Healy T V, Mckay H A C. The extraction of nitrates by tri-n-butyl phosphate (TBP), Part 2: nature of the TBP phase[J]. *Trans Faraday Soc*, 1956, 52: 633-635.
- [2] Philip Horwitz E, Kalina D C, Diamond H, et al. The Truex process: a process for the extraction of the tksauranic elements erom nitric ac in wastes utilizing modified Purex solvent[J]. *Solvent Extr Ion Exc*, 1985, 3(1-2): 75-109.
- [3] Chen H, Masters A J, Taylor R, et al. Application of SAFT-VRE in the flowsheet simulation of an advanced PUREX process[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2019, 58(9): 3822-3831.
- [4] Sood D D, Patil S K. Chemistry of nuclear fuel reprocessing: current status[J]. *J Radioanal Nucl*

- Chem, 1996, 203(2): 547-573.
- [5] Plauë J, Gelis A, Czerwinski K. Plutonium third phase formation in the 30% TBP/nitric acid/hydrogenated polypropylene tetramer system[J]. Solvent Extr Ion Exch, 2006, 24(3): 271-282.
- [6] Srinivasan T, Ahmed M, Shakila A, et al. 3RD phase formation in the extraction of plutonium by tri-n-butyl phosphate[J]. Radiochim Acta, 1986, 40(3): 151-154.
- [7] Rao P R V, Kolarik Z. A review of third phase formation in extraction of actinides by neutral organophosphorus extractants[J]. Solvent Extr Ion Exch, 1996, 14(6): 955-993.
- [8] Chiarizia R, Jensen M P, Borkowski M, et al. Third phase formation revisited: the U(VI), HNO₃-TBP, n-dodecane system[J]. Solvent Extr Ion Exch, 2003, 21(1): 1-27.
- [9] Zheng Q, Ruan R, Wen J, et al. Influences of solid particles on the formation of the third phase crud during solvent extraction[J]. Rare Metals, 2007, 26(1): 89-96.
- [10] Bauer C, Bauduin P, Dufreche J F, et al. Liquid/liquid metal extraction; phase diagram topology resulting from molecular interactions between extractant, ion, oil and water[J]. Eur Phys J Special Topics, 2012, 213(1): 225-241.
- [11] Suresh A, Srinivasan T, Rao P V. Parameters influencing third-phase formation in the extraction of Th(NO₃)₄ by some trialkyl phosphates[J]. Solvent Extr Ion Exch, 2009, 27(2): 132-158.
- [12] Guilbaud P, Zemb T. Depletion of water-in-oil aggregates from poor solvents; transition from weak aggregates towards reverse micelles[J]. Curr Opin Colloid In, 2015, 20(1): 71-77.
- [13] Bauer C, Bauduin P, Dufreche J F, et al. Liquid/liquid metal extraction; phase diagram topology resulting from molecular interactions between extractant, ion, oil and water[J]. Eur Phys J Special Topics, 2012, 213(1): 225-241.
- [14] 陆柱,游锦鲜,苏元复. 钍的萃取化学(I):Th(NO₃)₄-HNO₃-H₂O-TBP-煤油系统第三相的形成[J]. 原子能科学技术, 1964, 6(6): 656-661.
- [15] 于恩江,刘黎明,黄怀安. 磷酸三丁酯萃取 Pu(IV)时生成第三相的研究[J]. 核化学与放射化学, 1986, 8(3): 134-138.
- [16] 胡景妍,丛晓红,卢瑛,等. TBP 萃取 U(NO₃)₄ 和 HNO₃ 的平衡研究 I: 第三相的形成[J]. 核化学与放射化学, 1999, 21(2): 65-74.
- [17] 胡景妍,丛晓红,卢瑛,等. TBP 萃取 U(NO₃)₄ 和 HNO₃ 的平衡研究 II: 铀(IV)在有机相中的临界浓度[J]. 核化学与放射化学, 1999, 21(3): 129-134.
- [18] Kumar S, Koganti S B. Empirical modelling of Pu(IV) third phase formation in 30% TBP/n-dodecane system[J]. J Nucl Sci Technol, 1996, 33(12): 1003-1005.
- [19] Ozawa M, Nemoto S, Togashi A, et al. Partitioning of actinides and fission products in highly-active raffinate from process by mixer-settlers[J]. Solvent Extr Ion Exch, 1992, 10(5): 829-846.
- [20] 于婷,何辉,叶国安,等. TBP-HNO₃ 萃取体系中 U(IV)、Th(IV)和 Pu(IV)第三相形成及计算机模拟研究进展[J]. 核化学与放射化学, 2016, 38(5): 257-266.
- [21] Kumar S, Koganti S B. An extended setschenow model for Pu(IV) third phase formation in 20% tri-n-butyl phosphate based nuclear solvent extraction system[J]. Solvent Extr Ion Exch, 2003, 21(3): 423-433.
- [22] Nakashima T, Kolarik Z. The formation of a third phase in the simultaneous extraction of actinide(IV) and uranyl nitrates by tributyl phosphate in dodecane[J]. Solvent Extr Ion Exch, 1983, 1(3): 497-513.
- [23] Rao P R V, Dhamodaran R, Srinivasan T G, et al. The effect of diluent on third phase formation in thorium nitrate-TBP system; some novel empirical correlations[J]. Solvent Extr Ion Exch, 1993, 11(4): 645-662.
- [24] Myers A L, McDowell W J, Coleman C F. Degree of polymerization of di(2-ethylhexyl) phosphoric and sodium di(2-ethylhexyl) phosphate in wet benzene by differential vapour-pressure measurements[J]. J Inorg Nucl Chem, 1964, 26(11): 2005-2011.
- [25] 吴瑾光,陈滇,高宏成,等. 酸性磷萃取剂在皂化过程中的结构变化与萃合物的组成[J]. 高等学校化学学报, 1980, 1(2): 14-22.
- [26] 吴瑾光,高宏成,陈滇,等. 萃取剂有机相中微乳状液的形成及其对萃取机理的影响[J]. 中国科学, 1981, 1: 52-60.
- [27] 姚淑心,王笃金,周维金,等. 萃取有机相的微结构和性质的研究化学学报[J]. 化学学报, 1995, 53: 616-619.
- [28] 吴瑾光,王笃金,周乃扶,等. 复杂流体的聚集态结构、性质及应用[J]. 物理, 1997, 26(1): 31-36.
- [29] 吴瑾光,施鼎,周维金,等. 萃取与界面化学 I: 萃取过程中的微观界面现象[J]. 自然科学进展, 1997,

- 7(3):257-265.
- [30] 周乃扶,吴瑾光.关于液/液萃取体系中聚集作用的综述:对普适模型的重新评估[J].自然科学进展,2003,13(1):1-10.
- [31] 沈兴海,高宏成.萃取过程的量热研究(I):有机相中反向胶束的形成及对萃取的影响[J].高等学校化学学报,1990,11(12):1410-1414.
- [32] 沈兴海,王文清,高宏成.萃取体系反向胶束和W/O微乳液的形成[J].铀矿冶,1994,13(3):165-171.
- [33] 王文清,刘枫,沈兴海.反相胶束及微乳液形成模型在铀液液萃取中的应用[J].铀矿冶,1999,18(4):238-244.
- [34] 黄昆,齐剑,刘学新,等.TBP-Pd(II)-HCl萃取体系微乳的生成及溶液聚集态的谱学研究[J].光谱学与光谱分析,2008,28(9):2038-2043.
- [35] 於静芬.单一萃取剂体系的动力学、界面化学和萃取机理研究2:胶束萃取体系的动力学[J].铀矿冶,1987,6(1):28-33.
- [36] 於静芬.胶束混合萃取剂体系的双重协萃效应及萃取动力学II:萃取动力学[J].中国有色金属学报,1993,29(5):200-206.
- [37] 余江,刘会洲,陈家镛.微乳相萃取技术的研究进展[J].化工学报,2006,57(8):1746-1755.
- [38] 黄焜,李晓佩,徐怡庄,等.萃取分离体系分子间弱相互作用的研究进展[J].化工学报,2016,67(1):152-164.
- [39] 刘会洲,于淑秋,陈家镛. P_{204} -正辛烷萃取和反萃Fe(III)机理的研究[J].化工学报,1991,42(3):283-288.
- [40] 刘会洲,于淑秋,陈家镛. P_{204} -伯胺混合体系萃取和反萃Fe(III)机理的研究[J].化工冶金,1992,13(3):244-252.
- [41] 李雪梅,杨永会,邵华,等.伯胺N1923萃取铁的囊效应[J].高等学校化学学报,2001,22(1):59-62.
- [42] Chiarizia R, Rickert P G, Stepinski D, et al. SANS study of third phase formation in the HCl-TBP-n-octane system[J]. Solvent Extr Ion Exch, 2006, 24(2): 125-148.
- [43] Chiarizia R, Nash K L, Jensen M P, et al. Application of the Baxter model for hard spheres with surface adhesion to SANS data for the U(VI)-HNO₃, TBP-n-dodecane system[J]. Langmuir, 2003, 19(23): 9592-9599.
- [44] Chiarizia R, Jensen M P, Rickert P G, et al. Extraction of zirconium nitrate by TBP in n-octane: influence of cation type on third phase formation according to the "sticky spheres" model[J]. Langmuir, 2004, 20(25): 10798-10808.
- [45] Borkowski M, Chiarizia R, Jensen M P, et al. SANS study of third phase formation in the Th(IV), HNO₃/TBP, n-octane system[J]. Sep Sci Technol, 2003, 38(12-13): 3333-3351.
- [46] Verma P K, Pathak P N, Mohapatra P K. An insight into third-phase formation during the extraction of thorium nitrate: evidence for aggregate formation from small-angle neutron scattering and validation by computational studies[J]. J Phys Chem B, 2013, 117(33): 9821-9828.
- [47] Chiarizia R, Stepinski D, Thiyagarajan P. SANS study of third phase formation in the extraction of HCl by TBP isomers in n-octane[J]. Sep Sci Tech, 2006, 41(10): 2075-2095.
- [48] Orthaber D, Bergmann A, Glatter O. SAXS experiments on absolute scale with Kratky systems using water as a secondary standard[J]. J Appl Cryst, 2000, 33: 218-225.
- [49] Swami K R, Suneesh A S, Kumaresan R, et al. Dynamic light scattering and FTIR spectroscopic investigations on the reverse micelles produced during the extraction of Nd(III) and nitric acid in tetra ethylhexyl diglycolamide[J]. Chemistry Select, 2017, 2(34): 11177-11186.
- [50] Baldwin A G, Yang Y, Bridges N J, et al. Tributyl phosphate aggregation in the presence of metals: an assessment using diffusion NMR spectroscopy[J]. J Phys Chem B, 2016, 120(47): 12184-12192.
- [51] Cohen Y, Avram L, Frish L. Diffusion NMR spectroscopy in supramolecular and combinatorial chemistry: an old parameter-new insights[J]. Angew Chem Int Ed, 2005, 44(4): 520-554.
- [52] Preston J S, du Preez A C. Solvent extraction of uranium(VI) and thorium(IV) from nitrate media by carboxylic-acid amides[J]. Solvent Extr Ion Exch, 1995, 13(3): 391-413.
- [53] Benay G, Wipff G. Liquid-liquid extraction of uranyl by TBP: the TBP and ions models and related interfacial features revisited by MD and PMF simulations[J]. J Phys Chem B, 2014, 118(11): 3133-3149.
- [54] Servis M J, Tormey C A, Wu D T, et al. A molecular dynamics study of tributyl phosphate and diamyl amyl phosphonate self-aggregation in dodecane and octane[J]. J Phys Chem B, 2016, 120(10): 2796-2806.
- [55] Mu J, Motokawa R, Williams C D, et al. A comparative molecular dynamics study on tri-n-butyl

- phosphate in organic and aqueous environments and its relevance to nuclear extraction processes[J]. *J Phys Chem B*, 2016, 120(23): 5183-5193.
- [56] Ye X, Cui S, de Almeida V F, et al. Molecular simulation of water extraction into a tri-n-butyl phosphate/n-dodecane solution[J]. *J Phys Chem B*, 2013, 117(47): 14835-14841.
- [57] Osseo-Asare K. Volume changes and distribution of HCl and H₂O in the tri-n-butyl phosphate-H₂O-HCl liquid-liquid system; a reversed micellar phenomenological model[J]. *Colloid Surface*, 1990, 50: 373-392.
- [58] Osseo-Asare K. Aggregation, reversed micelles, and microemulsions in liquid-liquid extraction: the tri-n-butyl phosphate-diluent-water-electrolyte system[J]. *Adv Colloid Interf Sci*, 1991, 37(1-2): 123-173.
- [59] Alexandridis P, Olsson U, Lindman B. A reverse micellar cubic phase[J]. *Langmuir*, 1996, 12(6): 1419-1422.
- [60] 赵国玺, 朱珍瑶. 表面活性剂作用原理[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2003: 618-634.
- [61] Zana R. Dimeric and oligomeric surfactants; behavior at interfaces and in aqueous solution; a review[J]. *Adv Colloid Interfac*, 2002, 97(1-3): 205-253.
- [62] Erlinger C, Belloni L, Zemb T, et al. Attractive interactions between reverse aggregates and phase separation in concentrated malonamide extractant solutions[J]. *Langmuir*, 1999, 15(7): 2290-2300.
- [63] Chevalier Y, Zemb T. The structure of micelles and microemulsions[J]. *Rep Progr Phys*, 1990, 53(3): 279-371.
- [64] Winsor P A. Hydrotrophy, solubilisation and related emulsification processes[J]. *Trans Faraday Soc*, 1948, 44: 376-398.
- [65] Pieruschka P, Safran S. Random interfaces and the physics of microemulsions[J]. *Europhys Lett*, 1993, 22(8): 625-630.
- [66] Testard F, Zemb T, Bauduin P, et al. Third phase formation in liquid/liquid extraction: a colloidal approach[J]. *Ion Exch Solv Extr*, 2007, 19: 381-428.
- [67] 傅洵, 胡正水, 正德宝, 等. 萃取体系第三相的生成、微观结构与应用研究: 三相萃取体系研究进展[J]. *化学通报*, 2000, 4: 13-17.
- [68] Belkoura L, Stubenrauch C, Strey R. Freeze fracture direct imaging: a new freeze fracture method for specimen preparation in cryo-transmission electron microscopy[J]. *Langmuir*, 2004, 20(11): 4391-4399.
- [69] Fan Y, Wang Y. Applications of small-angle X-ray scattering/small-angle neutron scattering and cryogenic transmission electron microscopy to understand self-assembly of surfactants[J]. *Current Opinion Colloid Interface Sci*, 2019, 42: 1-16.
- [70] Deen G R, Pedersen J S. Phase behavior and microstructure of C12E5 nonionic microemulsions with chlorinated oils[J]. *Langmuir*, 2008, 24(7): 3111-3117.
- [71] Pieniazek P A, Yu-Shan L, Janamejaya C, et al. Vibrational spectroscopy and dynamics of water confined inside reverse micelles[J]. *J Phys Chem B*, 2009, 113(45): 15017-15028.
- [72] Lindman B, Soöderman O, Wennerström H. In surfactant solutions; new methods of investigation[M]. Zana R, Ed. *Surfactant Science Series*. New York: Marcel Dekker, 1986, 22: 295-357.
- [73] Kay R L, Lee K S. Micelle molecular parameters from surfactant ionic mobilities[J]. *J Phys Chem*, 1986, 90(21): 5266-5271.
- [74] Dyrssen D, Petkovic D. Distribution studies of tripropyl phosphate between different organic diluents and water[J]. *J Inorg Nucl Chem*, 1965, 27(6): 1381-1393.
- [75] Nagarajan R. Molecular packing parameter and surfactant self-assembly: the neglected role of the surfactant tail[J]. *Langmuir*, 2002, 18(1): 31-38.
- [76] Antonio M R, Ellis R J, Estes S L, et al. Structural insights into the multinuclear speciation of tetravalent cerium in the tri-n-butyl phosphate-n-dodecane solvent extraction system[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2017, 19: 21304-21316.
- [77] 吴瑾光, 高宏成, 陈滇, 等. 二(2-乙基己基)磷酸萃取剂皂化过程中微乳液的形成条件与相区变化[J]. *化学学报*, 1982, 40(1): 13-21.
- [78] 高宏成, 沈兴海, 吴杰. 胺类萃取机理的探讨[J]. *高等学校化学学报*, 1994, 15(10): 1425-1428.
- [79] Erlinger C, Gazeau T, Zemb T, et al. Effect of nitric acid extraction on phase behavior, microstructure and interactions between primary aggregates in the system dimethyldibutyltetradecylmalonamide (DMDBTDMA) n-dodecane water; a phase analysis and small angle X-ray scattering (SXAS) characterization study[J]. *Solvent Extr Ion Exch*, 1998, 16(3): 707-738.
- [80] Berthon L, Martinet L, Testard F, et al. Solvent penetration and sterical stabilization of reverse

- aggregates based on the DIAMEX process extracting molecules: consequences for the third phase formation[J]. *Solvent Extr Ion Exch*, 2007, 25(5): 545-576.
- [81] Kedari C S, Coll T, Fortuny A. Third phase formation in the solvent extraction system Ir(IV)-cyanex 923[J]. *Solvent Extr Ion Exch*, 2005, 23(4): 545-559.
- [82] Tachimori S, Sasaki Y, Suzuki S. Modification of TODGA-n-dodecane solvent with a monoamide for high loading of lanthanides(III) and actinides(III)[J]. *Solvent Extr Ion Exch*, 2002, 20(6): 687-699.
- [83] Pathak P N, Prabhu D R, Manchanda V K. Distribution behavior of U(VI), Th(IV) and Pa(V) from nitric acid medium using linear and branched chain extractants[J]. *Solvent Extr Ion Exch*, 2000, 18(5): 821-840.
- [84] Gasparini G M, Grossi G. Long-chain disubstituted aliphatic amides as extracting agents in industrial application of solvent-extraction[J]. *Solvent Extr Ion Exch*, 1986, 4(6): 1233-1271.
- [85] Chiarizia R, Briand A. Third phase formation in the extraction of inorganic acids by TBP in n-octane[J]. *Solvent Extr Ion Exch*, 2007, 25(3): 351-371.
- [86] Zemb T N. The DOC model of microemulsions: microstructure, scattering, conductivity and phase limits imposed by sterical constraints[J]. *Colloids Surf A*, 1997, 129-130: 435-454.
- [87] Eicke H F, Rehak J. On the formation of water/oil-microemulsions[J]. *Helv Chim Acta*, 1976, 59: 2883-2891.
- [88] Hyde S T, Ninham B W, Zemb T. Phase boundaries for ternary microemulsions-predictions of a geometric model[J]. *J Phys Chem*, 1989, 93(4): 1464-1471.
- [89] Nave S, Mandin C, Martinet L, et al. Supramolecular organisation of tri-n-butyl phosphate in organic diluent on approaching third phase transition[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2004, 6: 799-808.
- [90] Ivanov P, Chang S Y, Sharrad C A, et al. Third phase formation in the system HNO₃/TBP/n-dodecane: no reverse micelles[J]. *Solvent Extr Ion Exch*, 2017, 35(4): 251-265.
- [91] Mu J, Motokawa R, Akutsu K, et al. A novel micro-emulsion phase transition: towards the elucidation of third phase formation in spent nuclear fuel reprocessing[J]. *J Phys Chem B*, 2018, 122(4): 1439-1452.
- [92] Servis M, Wu D, Braley J. Network analysis and percolation transition in hydrogen bonded clusters: nitric acid and water extracted by tributyl phosphate[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2017, 19: 11326-11339.
- [93] Kertes A S. The chemistry of the formation and elimination of a third phase in organo-phosphorous and amine extraction systems[M]//McKay H A C, Healy T V, Jenkins I L, et al. *Solvent Extraction Chemistry of Metals*. London: Macmillan, 1965: 377-399.
- [94] Bauduin P, Testard F, Berthon L, et al. Solubilization in alkanes by alcohols as reverse hydrotropes or "lipotropes"[J]. *J Phys Chem B*, 2008, 112(39): 12354-12360.
- [95] 任凤仪. 普雷克斯流程中界面污物的形成及降低其危害的措施[J]. *核科学与工程*, 1993, 13(4): 346-351.