磷酸二丁酯在 2.0 mol/L HNO₃ 介质中的 水解动力学

周沐春,费 玲,陈 涛,孙孝群,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:通过红外光谱、气质联用和离子色谱等分析方法确定了磷酸二丁酯在后处理常见工况 2.0 mol/L HNO₃下的反应产物主要为丁醇、丁酸、丙酸、磷酸一丁酯和磷酸根离子等。采用离子色谱定量分析测定了磷酸一丁酯和磷酸根离子的浓度与反应时间和温度的关系,计算了磷酸二丁酯水解反应的速率常数,并对测定数据进行了计算拟合。结果表明:在 110~150 ℃范围内,磷酸二丁酯的水解速率随温度的升高呈指数增长,满足准一级反应动力学方程;110 ℃和 150 ℃的一级水解速率常数分别为 6.30×10⁻³ s⁻¹和 2.10×10⁻¹ s⁻¹, 二级水解速率常数分别为 3.10×10⁻³ s⁻¹和 1.98×10⁻¹ s⁻¹;一级水解反应的指前因子为 9.38×10¹² s⁻¹,对应的活化能为 111.0 kJ/mol,二级水解反应的指前因子为 1.09×10¹⁶ s⁻¹,对应的活化能为 135.2 kJ/mol。动力学计算值与实验值的误差在±9%以内。

关键词:乏燃料后处理;磷酸二丁酯;HNO₃;水解反应动力学 中图分类号:TL283 文献标志码:A 文章编号:0253-9950(2021)06-0502-07 doi:10.7538/hhx.2021.YX.2020096

Hydrolysis Kinetics of Dibutyl Phosphate in 2. 0 mol/L HNO₃ Medium

ZHOU Mu-chun, FEI Ling, CHEN Tao, SUN Xiao-qun, TANG Shuang-ling*

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

Abstract: In this paper, the reaction products of dibutyl phosphate in 2.0 mol/L HNO₃ of spent fuel reprocessing condition were butanol, butyric acid, propionic acid, mono-butyl phosphate, and phosphate ion, etc., determined by infrared spectroscopy, GC-MS, and ion chromatography. The relationship between the concentration of mono-butyl phosphate and phosphate ion with the reaction time and temperature was determined by ion chromatography quantitative analysis, and the rate constants of the hydrolysis reaction of dibutyl phosphate increases exponentially with the increase of temperature at the range of 110-150 °C, which satisfies the quasi-first order kinetic equation. The first-order hydrolysis rate constants are $6.30 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ at 110 °C and $2.10 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ at 150 °C, and the second-order hydrolysis rate

constants are $3.10 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ at 110 °C and $1.98 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ at 150 °C, respectively. For the first-order hydrolysis reaction, the pre-exponential factor is $9.38 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$, and the corresponding activation energy is 111.0 kJ/mol. For the second-order hydrolysis reaction, the pre-exponential factor is $1.09 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$, and the corresponding activation energy is 135.2 kJ/mol. The error between the calculated kinetics values and the experimental values is within $\pm 9\%$.

Key words: spent fuel reprocessing; dibutyl phosphate; HNO3; hydrolysis kinetics

在乏燃料后处理 PUREX 流程中,通常采用 磷酸三丁酯(TBP)-稀释剂/HNO₃ 作为萃取体 系,HNO₃ 浓度一般为 2.0 mol/L^[1-2]。由于酸性 环境和高放废液的辐照作用,TBP 首先水解产生 磷酸二丁酯(HDBP),HDBP 继续逐级水解成磷 酸一丁酯(H₂MBP)与 PO₄⁻⁻,水解过程中产生的 丁醇,可以与 HNO₃ 发生氧化、硝化裂解和热解 等反应^[3-4]。TBP-HNO₃ 体系可以看作以 TBP 及其水解产物为还原剂、HNO₃ 为氧化剂的氧化 还原反应,该反应在一定温度下可能发生热失控现 象,分解产生的气体产物和能量如果不能及时释放 出去,就会引起容器超压,严重时还会导致"红油" 爆炸事故的发生^[5-6],存在一定的安全隐患。

HDBP 作为 TBP 的次级降解产物,同时是主要降解产物之一,在体系 TBP 浓度基数大的情况下,水解产生的量较多^[7-8]。由于 H₂MBP 在HNO₃中的溶解度较高,能够促进 HDBP 共同溶解,因此 HDBP-HNO₃体系在反应过程中更容易由不相溶的两相变为均相,发生热失控的几率也会增加,可能会给后处理工艺带来不利影响。研究 HDBP 的水解反应动力学,便于完善 TBP 水解产物对萃取体系原组分的影响,了解水溶性产物与 HNO₃ 反应的热危险性,为后续反应机理以及热力学研究提供参考^[9-11]。

以往的文献中,针对 HDBP 反应动力学展开 的研究很少,涉及 HDBP 水解的数据几乎完全缺 乏^[12]。根据磷酸酯的性质推测 HDBP 的水解行为 接近 TBP,水解反应速率与温度、辐射剂量和 HNO₃ 浓度等因素有关^[13]。关于 HDBP-HNO₃ 体 系的分析方法中,离子色谱法能够同时对体系中水 溶性离子 DBP⁻、MBP²⁻、PO³⁻和 NO⁻₃ 的含量 进行检测^[14-17],经预实验优化后的离子色谱分析 方法无需过多前处理步骤,所用试剂少,简单快 捷,且测试灵敏度较高。本工作拟使用红外光谱、 气质联用和离子色谱等分析方法对 HDBP-HNO⁻₃ 体系中的水溶性产物进行定性分析,并通过离子色 谱外标法对水解产物浓度变化情况进行定量分析, 探究 2.0 mol/L低 HNO。浓度下反应温度与时间对 HDBP水解反应速率的影响,分析水解反应动力学。

1 实验部分

1.1 主要试剂及仪器

磷酸二丁酯(HDBP),97%(质量分数),分析 纯,南京娇子藤科学器材有限公司;HNO₃,质量 分数为68%,南京化学试剂公司。

50 mL 水热反应釜,南京大卫仪器公司,设计 压力为 30 MPa;NICOLET IS10 型红外光谱仪, 美国赛默飞公司;GCMS-QP2020NX 型气相色 谙-质谱联用仪、SH-Rsi-5Sil MS 型色谱柱,日本 岛津;940 Professional IC Vario 型离子色谱仪、 Metrosep A Supp 7-250/4.0 型分离柱、Metrosep A Supp 5 Guard/4.0 型保护柱,瑞士万通;DGH-9920A 型电热恒温鼓风干燥箱,上海一恒科学仪器 有限公司;分析天平,精度 0.1 mg,梅特勒公司; N-1300EYELA 旋转蒸发仪,日本东京理化公司。

1.2 实验方法

1.2.1 反应步骤 用分析天平准确称取一定质 量的 HDBP 和 2.0 mol/L 的 HNO₃ 于聚四氟乙 烯内衬中,并将内衬装入水热釜中,安装完毕后将 水热釜放入恒温干燥箱中进行恒温加热反应,到 达反应预设时间后取出水热反应釜,经骤冷过程 处理后取出反应产物进行分析测试。随着反应时 间与温度的变化,反应呈现油-水分层的两相与混 溶的均相两种情况,若体系呈两相,将水相与有机 相静置分层后,分离下层水相至干净的样品瓶中; 若体系呈均相,则直接将产物取至样品瓶中。部分 样品使用超纯水稀释一定倍数后用于离子色谱分 析,部分样品使用二氯甲烷萃取 3~4 次后分液,经 过无水硫酸钠进行干燥后使用旋转蒸发仪除去二 氯甲烷,将预处理后的有机相用于定性分析测试。 1.2.2 气相色谱-质谱(GC-MS)联用分析 色谱

1.2.2 气相巴语-质语(GC-MS)联用分析 色谱 分析条件:以二氯甲烷为溶剂;SH-Rsi-5Sil MS 型色谱柱,柱长 30 m,内径 0.25 mm,0.25 um df (df 为色谱柱液膜厚度);柱箱温度 50 ℃,进样温度 250 ℃,进样模式为分流;压力控制为 53.5 kPa;总 流量14.0 mL/min;柱温箱温度程序:50 ℃保持 3.0 min,以 15.0 ℃/min 升温至 280 ℃,保持 5.0 min。质谱分析条件(EI):离子源温度 200 ℃;接 口温度250 ℃;溶剂延迟时间 1.50 min;开始时间 2.00 min;结束时间 23.33 min;采集方式,扫描; 间隔,0.30 s;扫描范围, $m/z=33\sim650$ 。

1.2.3 离子色谱分析 柱温箱温度 45.0 ℃;标 准柱压 9.7 MPa;Metrosep A Supp 5 Guard/4.0 保护柱,含有与色谱柱相同的分离材料,最大压力 15.0 MPa;淋洗液:2.0 mol/L Na₂CO₃和 5.0 mmol/L NaOH;淋洗液流速 0.7 mL/min;电导检测器使 用 945 Professional Detector Vario 1,实验数据 的采集和系统操作使用 Mag IC Net 色谱工作站。 离子色谱法测试过程使用超纯水,同一样品进行 3 组平行实验。

1.2.4 离子色谱标准曲线的建立 配制质量分数 分别为 1×10^{-4} 的 HDBP、 PO_4^{3-} 、 NO_3^{-} 、 H_2 MBP 标 准物质于 100 mL 容量瓶中,充分混合摇匀后进 行测试,确定四种离子的保留时间。样品的定量 分析采用离子色谱的外标法,配制质量分数分别为 1×10^{-3} 的 HDBP、 PO_4^{3-} 、 NO_3^{-} 和 H₂ MBP 的标样储 备液,再将储备液分别逐级稀释成质量分数为 $1 \times$ 10^{-6} 、 5×10^{-6} 、 10×10^{-6} 、 50×10^{-6} 、 200×10^{-6} 的梯度 标准溶液,绘制标准曲线,用于测定处理后的样品。

1.3 水解反应速率计算方法

大多数研究都认为 HDBP-HNO₃ 体系的反应是一级反应,也有研究表明,在 HNO₃ 浓度为 1.5~3.0 mol/L 时,HDBP 的水解反应速率与 HNO₃ 浓度无关^[18]。假设 HDBP 水解反应过程 中 pH 值不变,反应速率仅随 HDBP 浓度的变化 而变化,可以认为该水解过程是准一级反应,采用 连续反应动力学对 HDBP 水解过程进行分析,反 应动力学方程式^[19]为:

$$- dc_t (HDBP)/d t = k_1 c_t (HDBP)$$
(1)
$$- dc_t (H_2 MBP)/d t =$$

$$k_1 c_t (\text{HDBP}) - k_2 c_t (\text{H}_2 \text{MBP})$$
(2)

 $- dc_t (PO_4^{3-})/dt = k_2 c_t (H_2 MBP)$ (3) 式中: k_1 为一级水解反应速率常数; k_2 为二级水 解反应速率常数; $c_t (HDBP), c_t (H_2 MBP), c_t (PO_4^{3-})$ 分别为经过反应时间t后HDBP、 H₂MBP,PO₄³⁻的浓度,其实际浓度均可通过实验 测得相应值;生成 H₂ MBP 的速率等于其生成速 率与消耗速率之差。

2 结果与讨论

2.1 HDBP-2.0 mol/L HNO₃ 体系水溶性产物定 性分析

2.1.1 红外光谱分析结果 图 1 为 HDBP-2.0 mol/L HNO₃ 体系水溶性产物的红外光谱(IR)图。由 图 1 可知,736 cm⁻¹与 1 264 cm⁻¹处对应二氯甲 烷的特征峰,1 712 cm⁻¹处为 C = O 的特征峰, 2 800~3 200 cm⁻¹处的连续峰对应 C-H 烷基 链上的伸缩振动,3 000~3 500 cm⁻¹处还出现一 个峰形宽大的特征峰,对应-OH 的伸缩振动。 因此可以推断出产物中存在醇类与酸类物质,推 测为丁醇与丁酸。





2.1.2 GC-MS分析结果 对 HDBP-2.0 mol/L HNO。体系反应产物进行 GC-MS分析,得到气 相色谱的物质保留时间示于图 2。通过谱图库检 索以及标准物质对比,确定了保留时间 2.30 min 处对应丁醇,保留时间 2.89 min 处为丙酸,保留时间



图 2 HDBP-2.0 mol/L HNO₃ 体系产物的 GC 图 Fig. 2 Gas chromatography of products of HDBP-2.0 mol/L nitric acid system

3.99 min 处为丁酸,14.25 min 处对应 HDBP 的特征 峰,图谱检索结果匹配度较高,均在 95%以上。

2.1.3 离子色谱分析结果 标准物质混合液离 子色谱图示于图 3。如图 3 所示,测得 HDBP 的 保留时间为 15.71 min, NO₃⁻ 的保留时间为 19.04 min, H₂MBP 的保留时间为 22.40 min, PO₄⁻⁻ 的保留时间为 31.48 min。采用离子色谱 法测得 HDBP、NO₃⁻、H₂MBP 与 PO₄³⁻⁻ 标准曲线 的线性相关系数均在 0.999 以上。



图 3 HDBP、NO₃⁻、H₂MBP和PO₄³⁻ 标准物质混合液离子色谱图 Fig. 3 Standard chromatogram of HDBP, NO₃⁻, H₂MBP and PO₄³⁻ mixture

2.2 反应时间与温度对水解反应产物浓度的影响 2.2.1 不同温度下 HDBP、H₂ MBP 与 PO₄³⁻ 含 磷量的变化情况 在 HDBP 与 2.0 mol/L HNO₃

的物质的量之比为 0.3:2.0 的条件下, HDBP 的 初始浓度为 0.3 mol/L。为探究反应时间与温度 对水解产物的影响,反应时间选择 6.0、12.0、 24.0、48.0、72.0 h,在同样的条件下,改变反应温 度,得到 110、120、130、140、150 ℃下 HDBP-2.0 mol/L HNO₃ 体系中 HDBP、H₂MBP 与 PO₄³⁻ 三者含磷量占总磷的比例(W)随反应时间 的变化趋势,结果示于图 4。当反应温度为 110 ℃ 时,如图 4(a) 所示, HDBP 含磷量占总磷的比例 (W(HDBP))整体呈下降趋势,H₂MBP 与 PO₄³⁻ 含磷量占总磷的比例呈上升趋势,此时,随着时间 的增加,HDBP不断水解产生 H₂MBP,由于110 ℃ 条件下 HDBP 水解速率较慢, H_2 MBP 与 PO_4^{3-} 的生成速率也相对较低。反应温度提高至120 ℃ 时,HDBP与H₂MBP的降解与形成过程如图4(b) 所示,反应时间达到24.0 h时 W(HDBP)低于 50%,即 24.0 h 之内 HDBP 的水解率超过 50%, 此时体系中的 HDBP 基本全部溶解至 HNO₃ 中, 有机相消失,整个体系中只有水相存在。当反应 进行到 72.0 h 时, HDBP 的水解率达到 80%。在 120 ℃条件下,W(H₂MBP)随时间先增加后逐渐 降低,在24.0 h左右达到最大值,而 $W(PO_4^{3-})$ 始 终随时间的增加而不断增加,最终趋于恒定,且与 图 4(a)相比, $W(PO_4^{3-})$ 达到恒定值所需的时间更 短,说明温度升高导致 HDBP 的一级水解反应速 率与二级水解反应速率均加快。当反应温度继续



Fig. 4 Trends of proportion of HDBP, H₂MBP and PO₄³⁻ to total phosphorus at different tempretures

升高至130 ℃与140 ℃,如图4(c)与图4(d)所示, HDBP、H₂MBP 与 PO₄³⁻ 三者含磷量占总磷的比 例变化趋势与120 ℃条件下的情况相似,三者浓 度最终均达到一个相对恒定的数值,且达到平衡 的时间不断缩短,可以认为温度升高加快了反应的 进程。当反应温度为150 ℃时,如图4(e)所示, HDBP反应6.0 h后就基本水解完全,W(H₂MBP) 与W(PO₄³⁻)的数值也趋于恒定。

2.2.2 $PO_4^{3-} = 5 NO_3^{-}$ 的浓度随时间与温度的变 化趋势 不同温度下 PO_4^{3-} 和 NO_3^{-} 浓度随反应 时间的变化示于图 5。从图 5 可以看出,随着反 应时间的增加, PO_4^{3-} 浓度不断增加,最终达到最 大值并且趋于恒定,而 NO_3^{-} 的浓度变化则呈相 反趋势,随着反应时间的增加, NO_3^{-} 浓度不断降 低直至反应基本完全。温度越高, PO_4^{3-} 的生成 速率越快, NO_3^{-} 的消耗速率也越快,反应程度更 加剧烈。反应过程中, HNO_3 分解产生 NO_3NO_2 与 N_2O ,高温条件会加速 HNO_3 的分解,从而导 致水相中 HNO_3 浓度降低^[20]。 2.3 水解速率常数计算及动力学研究

2.3.1 水解速率常数计算 为了进一步探究温 度对 HDBP 水解反应速率的影响,采用连续反应 动力学模型对不同温度下 HDBP 的一级水解速 率常数 k₁ 以及二级水解速率常数 k₂ 进行计算, 用于后续反应动力学研究。对式(1)—(3)的连续 反应动力学方程进行微分求解,式(1)的微分计算 结果见式(4):

 c_t (HDBP) = c_0 (HDBP) $e^{-k_1 t}$ (4) 式中: c_t (HDBP)为反应 t 时刻 HDBP 的浓度, mol/L; c_0 (HDBP)为反应物 HDBP 的起始浓度, mol/L; k_1 为一级水解反应速率常数, s^{-1} ; t 为 反应时间, h。结合实验测得的 HDBP 浓度数 据,采用Origin软件对式(4)进行非线性拟合, 拟合结果示于图 6(a)。将式(4)代入式(2),求 解关于 H₂MBP 浓度的一阶线性微分方程,结果 如式(5)所示:

$$c_t(\mathbf{H}_2 \mathbf{MBP}) = \frac{k_1 c_0 (\mathbf{HDBP})}{k_2 - k_1} (\mathbf{e}^{-k_1 t} - \mathbf{e}^{-k_2 t}) \quad (5)$$



Fig. 5 Change of concentration of PO_4^{3-} (a) and NO_3^{-} (b) with reaction time at different temperatures



Fig. 6 Fitting diagram of hydrolysis rate constants $k_1(a)$ and $k_2(b)$ at different temperatures

结合式(6)所示 HDBP 水解反应方程中 c_t (HDBP)、 c_t (H₂MBP)、 c_t (PO₄³⁻)三者浓度的关系,对式(4)— (6)进行整合,得式(7):

$$c_{0} (\text{HDBP}) = c_{t} (\text{HDBP}) + c_{t} (\text{H}_{2}\text{MBP}) + c_{t} (\text{PO}_{4}^{3-})$$

$$c_{t} (\text{PO}_{4}^{3-}) = c_{0} (\text{HDBP}) \cdot$$
(6)

$$\left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t}\right)$$
(7)

式中: c_t (H₂MBP)、 c_t (PO³⁻₄)为反应 t 时刻 H₂MBP和PO³⁻₄的浓度,mol/L; k_2 为二级水解 反应速率常数,s⁻¹;t为反应时间,h。根据已拟合 得到的一级水解速率常数 k_1 ,结合H₂MBP的净 生成浓度数值,对式(5)进行多参数非线性拟合,得 到二级水解速率常数 k_2 ,拟合结果示于图 6(b)。 110~150 ℃条件下,HDBP-2.0 mol/L HNO₃体 系水解反应速率常数 k_1 与 k_2 的拟合结果汇总于 表1。如表1所示,随着温度的升高,水解反应速 率常数 k_1 与 k_2 均增大,在110~150 ℃高温环境 中, k_1 与 k_2 的拟合值相差不大, k_1 略大于 k_2 ,且 温度越高,二者的数值越接近。

表1 不同温度下的分级水解速率常数拟合

 Table 1
 Fractional hydrolysis rate constants

 at different temperatures

温度/	一级水解反应拟合结果		二级水解反应拟合结果	
°C	k_1/s^{-1}	r^2	k_2/s^{-1}	r^2
110	6.30×10 ⁻³	0.98	3. 10×10^{-3}	0.99
120	2.71×10 ⁻²	0.98	1.77×10^{-2}	0.96
130	4.96×10 ⁻²	0.99	2.81×10 ⁻²	0.95
140	1.10×10^{-1}	0.99	9.12×10 ⁻²	0.97
150	2.10×10 ⁻¹	0.97	1.98×10^{-1}	0.97

2.3.2 半寿期计算 半寿期即为化合物转变为 原来一半时所需的时间。由反应动力学方程可 知,当 $c=c_0/2$ 时,HDBP-2.0 mol/L HNO₃体系 水解反应半寿期 $t_{1/2} = \ln 2/k$ (k为反应速率常 数)。在110~150 ℃条件下,HDBP 半寿期的计 算结果列于表 2,110 ℃与150 ℃半寿期数值相差 约 70 倍,温度的升高导致反应速率大幅度提高。 2.3.3 水解反应的动力学研究 根据 Arrhenius 定理对 HDBP-2.0 mol/L HNO₃体系水解 反应的反应活化能以及指前因子进行推导,方程 如式(8)和式(9)所示:

$$k = A e^{-E/RT} \tag{8}$$

$$\ln k = \ln A - E/(RT) \tag{9}$$

式中: T 为反应系统的温度, K; k 为反应速率常数, s⁻¹; E 为反应活化能, kJ/mol; A 为指前因子, s⁻¹; R 为通用气体常数, J/(mol·K)。采用表 1 中拟合的水解反应速率常数值, 以 ln k 对 1/T 作 图拟合得到一条直线, 线性方程为: 一级水解反 应, $y_1 = -1.33 \times 10^4 x + 29.87$, $r^2 = 0.97$; 二级水 解反应, $y_2 = -1.62 \times 10^4 x + 36.85$, $r^2 = 0.97$ 。 由直线的斜率和截距可得活化能 E 和指前因子 A, 即 HDBP-2.0 mol/L HNO₃ 体系一级水解反 应的指前因子 A_1 为 9.38×10¹² s⁻¹, 活化能 E_1 为 111.0 kJ/mol; 二级水解反应的指前因子 A_2 为 1.09×10¹⁶ s⁻¹, 活化能 E_2 为 135.2 kJ/mol。

1

表 2 不同温度下 HDBP 的半寿期计算值 Table 2 Half-life calculated values of HDBP at different temperatures

温度/℃	HDBP 半寿期/h	温度/℃	HDBP 半寿期/h
110	110.00	140	6.29
120	25.57	150	3.29
130	13.97		

2.3.4 水解反应速率拟合结果验证 选择体系 中 PO_4^{3-} 的浓度作为验证对象,将实验测得值 $c_{exp}(PO_4^{3-})$ 与通过动力学方程式(7)得到的拟合 计算值 $c_{eal}(PO_4^{3-})$ 进行对比,结果示于图 7。由 图 7可知,二者误差在±9%以内,证明计算结果 与实验值吻合度较高,此动力学拟合方法可行。



3 结 论

(1) 通过红外光谱仪、GC-MS 和离子色谱仪 等分析手段确定了 HDBP-2.0 mol/L HNO₃ 体 系的水溶性产物,主要包括 H_2 MBP、 PO_4^{3-} 、丁醇、 丁酸和丙酸。

(2)通过离子色谱测试水相中 HDBP、H₂ MBP、 PO₄³⁻、NO₃⁻ 的浓度随时间与温度的变化关系,结 果表明,随着反应时间的增加,水相中的 HDBP 浓度不断降低,H₂ MBP 先增大后降低,PO₄³⁻ 始 终呈上升趋势最终达到一个恒定值,而 NO₃⁻ 与 PO₄³⁻ 相反,始终呈下降趋势直至反应基本完全。

(3)根据连续反应动力学方程对 HDBP、 H₂MBP和PO₄³⁻的浓度数据进行拟合,计算一级 水解反应速率常数 k_1 和二级水解反应速率常数 k_2 ,在110~150 ℃范围内,二者随温度的升高而 增大,水解速率常数 k_1 始终大于 k_2 ,且温度越高, $k_1 与 k_2$ 的拟合值越接近。根据不同温度下的速 率常数进行动力学分析,通过拟合动力学方程得 到,一级水解反应的指前因子为9.38×10¹² s⁻¹, 对应的活化能为111.0 kJ/mol,二级水解反应的 指前因子为1.09×10¹⁶ s⁻¹,对应的活化能为 135.2 kJ/mol。动力学计算值与实验值的误差在 ±9%以内,可为后续 HDBP 与高浓度硝酸体系 的反应机理以及热力学研究提供参考。

参考文献:

- [1] Hardy C J, Scargill D. Studies on mono- and di-nbutylphosphoric acids []: the solubility and distribution of mono- and di-n-butylphosphoric acids in aqueous-organic solvent systems[J]. J Inorg Nucl Chem, 1959(11): 128-143.
- [2] Tahraqui A, Morris H. Decomposition of solvent extraction media during nuclear reprocessing: literature review[J]. Sep Sci Technol, 1995, 30(12): 2603-2607.
- [3] Vladimirova M V, Kulikov I A, Kuprii A A. Thermal oxidation and nitration of systems of TBP diluent[J]. Atomnaya Energiya, 1991, 71(4): 333-337.
- [4] Stieglitz L, Becker R. Chemical and radiolytic solvent degradation in the PUREX process[J]. Nukleare Entsorgung, 1983(2): 333-350.
- [5] Usachev V N, Markov G S. Incidents caused by red

oil phenomena at semi-scale and industrial radiochemical units[J]. Radiochem, 2003, 45(1): 1-8.

- [6] Srinivasan R V. Red oil excursions: a review[J].Sep Sci Technol, 2014, 49(15): 2315-2329.
- Wagner R M. The hydrolysis products of TBP and their effect on the TBP process for uranium recovery, HW-199959[R]. USA: Hanford, 1951: 1-20.
- [8] Kuno Y, Hina T. Degradation of TBP in highly radioactive liquid waste of nuclear fuel reprocessing[J]. Radiochim Acta, 1993, 60: 193-197.
- [9] Higgins C E, Baldwin W H. Thermal decomposition of TBP[J]. J Org Chem, 1961, 26: 845-850.
- [10] Kuno Y, Hina T. Degradation of TBP in highly radioactive liquid waste of nuclear fuel reprocessing[J]. Radiochim Acta, 1993, 60: 193-197.
- [11] Egorov G F, Afanas'ev O P. Thermochemical oxidation of components of extraction solutions and boundary parameters of thermal explosion I : kinetics of reaction of TBP with nitric acid[J]. Radiochem, 1996, 38(6): 500-505.
- [12] Wright A, Paviet P. Review of physical and chemical properties of tributyl phosphate/diluent/nitric acid systems[J]. Sep Sci Technol, 45 (12-13): 1753-1762.
- [13] Stieglitz L, Becker R. Chemical and radiolytic solvent degradation in the PUREX process[J]. Nukleare Entsorgung, 1983(2): 333-350.
- [14] 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.
- [15] 赵秋雯,张鸿礼,范国樑.TBP-煤油体系中痕量 DBP 和 MBP 的气相色谱分析[J].核化学与放射化学, 1989,11(1):28-28.
- [16] 陶苗苗,康海英,张彤,等. 30% TBP/煤油中 DBP 和 MBP的离子色谱分析[J].核化学与放射化学, 2019(6):567-572.
- [17] Dodi A, Verda G. Improved determination of tributyl phosphate degradation products (mono- and dibutyl phosphates) by ion chromatography[J]. J Chromatogr, A, 2001, 920(1): 275-281.
- [18] Becker R, Stieglitz L. Study of radiolytic TBP degradation under Purex process conditions[J]. Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1983, 3639: 1-54.
- [19] 傅献彩. 物理化学[M]. 第五版. 北京:高等教育出版 社,2005.
- [20] Hou Y, Barefield E K, Tedder D W, et al. Thermal decomposition of nitrated tributyl phosphate[J]. Nucl Technol, 1996, 113(3): 304-315.