

# TBP-HNO<sub>3</sub> 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

于 婷<sup>1</sup>, 何 辉<sup>1</sup>, 叶国安<sup>1</sup>, 李 峥<sup>2,3,4</sup>, 李晴暖<sup>2,3,4</sup>, 张 岚<sup>2,3,4</sup>

1. 中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413;

2. 中国科学院 上海应用物理研究所 放射化学与工程技术部, 上海 201800;

3. 中国科学院 核辐射与核能技术重点实验室, 上海 201800;

4. 中国科学院 钍基熔盐堆核能系统卓越创新中心, 上海 201800

**摘要:**在 PUREX 或 Thorex 流程中, 第三相的形成是一个实际问题, 其形成不仅会影响 U(IV)、Th(IV) 和 Pu(IV) 的收率, 还会影响工艺的正常运行。研究多集中在第三相的形成机理和影响因素上, 发现四价锕系元素第三相的溶剂化物结构与正常溶剂化物结构并不相同; 萃取剂结构与浓度、稀释剂结构与浓度、温度、平衡水相酸浓度和离子强度等为影响第三相形成的因素。在第三相基础数据的基础上建立了可以定量计算 M(IV) 形成三相的经验或半经验模型, 模型大多使用萃取剂浓度、平衡水相酸度或平衡水相离子强度等关联得到, 但尚未见到这些第三相数学模型在 PUREX 流程或 Thorex 流程模拟软件中应用, 还需要进一步的研究。

**关键词:**第三相; U(IV); Pu(IV); Th(IV); TBP; 稀释剂; 计算机模拟

**中图分类号:**TL249 **文献标志码:**A **文章编号:**0253-9950(2016)05-0257-10

**doi:**10.7538/hhx.2016.38.05.0257

## Present Situation of Research of Computer Simulation of Third Phase Formation: U(IV), Th(IV), and Pu(IV) in TBP-HNO<sub>3</sub> Systems

YU Ting<sup>1</sup>, HE Hui<sup>1</sup>, YE Guo-an<sup>1</sup>, LI Zheng<sup>2,3,4</sup>, LI Qing-nuan<sup>2,3,4</sup>, ZHANG Lan<sup>2,3,4</sup>

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

2. Department of Radiochemistry and Engineering, Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Science, Shanghai 201800, China;

3. Key Laboratory of Nuclear Radiation and Nuclear Energy Technology, Chinese Academy of Science, Shanghai 201800, China;

4. Center for Excellence TMSR Energy System, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China

**Abstract:** Formation of third organic phase in PUREX or Thorex process is investigated under various conditions, because it may reduce the yield of Th(IV), U(IV) or Pu(IV), sometimes it may affect the normal operation of the process. In early period, the composition of the actinide(IV) tributyl phosphate solvate was assumed to be same in the unpartitioned organic phase and the formed third phase. But base on spectroscopy, the results indicate the

收稿日期:2015-04-24; 修订日期:2015-08-18

作者简介:于 婷(1986—),女,山东淄博人,博士研究生,核燃料循环与材料专业

presence of an extended solvate of  $M(IV)$ . The effects of the temperature, the concentration of nitric acid and the extractant, the nature of diluent and the ionic strength of the aqueous phase on the formation of the third phase of  $M(IV)$  were investigated. Based on the mechanism studies, semi-empirical and empirical models of tetravalent actinide have been developed, correlating various third phase characteristics of third formation of  $Th(IV)$ ,  $U(IV)$  or  $Pu(IV)$ . But these models have not yet to be reported used in the simulation of the process.

**Key words:** the third phase;  $U(IV)$ ;  $Pu(IV)$ ;  $Th(IV)$ ; TBP; diluent; computer simulation

在乏燃料水法后处理流程中,磷酸三丁酯(TBP)在萃取  $Th(NO_3)_4$ 、 $U(NO_3)_4$  和  $Pu(NO_3)_4$  时,在一定的工艺条件下,当有机相中的锕系元素金属离子  $M(IV)$  的浓度超过一定值后,开始形成密度较大的第二有机相,即通常所称的第三相<sup>[1]</sup>。

第三相的生成会引起密度效应和体积效应,使得液液逆流萃取过程中的水相与有机相混合困难,有机相黏度变大还会对两相间萃取传质造成不利影响,严重时还会在混合澄清槽、离心萃取器等设备的操作过程造成液泛、倒相等异常情况,影响工艺的正常运行。在处理快堆乏燃料实现铀钚分离时, $Pu(IV)$  溶剂化物在第三相的聚集容易造成核临界事故等严重后果,为此,后处理萃取工艺中有机相金属  $M(IV)$  负载常维持在一个较低的浓度以防止第三相的生成<sup>[2-5]</sup>。

最早报道后处理萃取过程第三相现象的是 Healy<sup>[6]</sup>,之后出于防止萃取流程第三相生成的目的,从 20 世纪 60 年代开始,国内外科学家对核用萃取剂(主要为 TBP 和其他磷酸酯类)萃取锕系元素时第三相的形成过程、结构和机理等进行了大量的研究,发现影响第三相形成的主要因素为:萃取温度、萃取剂结构和浓度、稀释剂结构和浓度、平衡水相酸浓度和共存金属离子浓度等,前期研究主要针对各个因素对第三相的定性影响,而定量影响报道较少<sup>[6-11]</sup>。

20 世纪 70 年代以来,随着计算机技术的迅猛发展和计算的普及,大量后处理计算机模拟程序被开发出来,主要有 SIMTEX<sup>[12]</sup>、SOLVEX<sup>[13]</sup>、SEPHIS(MOD1~MOD4)<sup>[14-16]</sup>、VISCO<sup>[17]</sup>、PULCO<sup>[18]</sup>、EXTRA. M<sup>[19]</sup>、CUSEP<sup>[20]</sup>、PARC<sup>[21]</sup> 等,中国原子能科学研究院何辉等<sup>[22]</sup> 开发的后处理模拟软件可以实现模拟混合澄清槽和脉冲萃取柱萃取行为,以上模拟程序可计算得到水相和有机相的各组分的浓度剖面,如果在流程模拟计算中可预测第三相的生成和第三相组成,对流程的模拟计算进行修正等,则可对后处理工艺流程安全设计和

工艺优化等有所帮助。此外,国内外有利用第三相形成进行萃取剂提纯<sup>[23]</sup> 和制备纳米级别超细材料<sup>[24]</sup> 的报道,第三相的模拟计算对此应用的工艺设计和优化也会有所帮助。

对于后处理萃取流程中的第三相模拟研究报道较少,多为单一金属  $M(IV)$ - $HNO_3$  萃取过程三相形成的经验模型,因第三相形成受其他共存金属离子影响较大,这些经验模型距离流程模拟应用还有一段距离。其中,Suresh 等<sup>[25]</sup> 研究得到了 TBP/正十二烷-硝酸体系  $Th(NO_3)_4$  的第三相形成的数学模型,文献<sup>[26-28]</sup> 报道了相同的萃取体系  $Pu(NO_3)_4$  和  $U(NO_3)_4$  的第三相数学模型,但迄今为止尚未见在第三相数学模型后处理流程模拟计算中应用的相关报道。

## 1 后处理萃取体系第三相形成的研究

### 1.1 概述

在后处理水法流程(PUREX 或 Thorex 等流程)中,磷酸酯类/稀释剂在萃取四价锕系元素硝酸盐时有时会生成第三相,有机相分相成为组成和密度各不相同的两部分。对分相后的有机相组成研究发现,轻相主要是由稀释剂组成,重相主要成分为金属溶剂化物,前者一般用 DP 表示(diluent-rich phase),后者一般用 TP 表示(third phase)。未形成第三相时,金属溶剂化物在磷酸酯类/稀释剂中最大溶解度用 LOC(limiting organic concentration)表示,该值即为第三相形成的临界点,金属离子  $M(IV)$  水化物(或水合物)在水相中的临界浓度一般用 CAC 表示(critical aqueous concentration),是用水相浓度来表征第三相形成的临界点,LOC 值越小或 CAC 值越小,表示萃取体系形成第三相的倾向越大<sup>[7,9,28]</sup>。

萃取过程中第三相的形成会扰乱正常的工艺运行过程,严重时还会导致核临界事故等,因此早期对第三相的研究多集中在第三相的形成条件和预防措施上,对于第三相的形成机理和影响因素

研究已有大量报道,尤其是进入 21 世纪以来,科学家使用光谱分析等手段对第三相的结构和化学反应机理进行了分子层面的研究,并提出了相应的化学模型<sup>[3,29-31]</sup>。对于第三相形成影响因素的研究报道较多,多集中在对稀释剂的种类和浓度、萃取剂的结构和浓度、萃取反应温度以及酸浓度等条件的考察,有研究者系统考察了直链烷烃、芳香烃以及醇类作为稀释剂时萃取体系的第三相形成情况;对于萃取剂结构对第三相形成的影响多为考察 TBP 的相似化合物如磷酸三戊酯(TAP, (C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>PO)、磷酸三异戊酯(TiAP, (i-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>O)<sub>3</sub>PO)、磷酸三仲丁酯(TsBP, sec-(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)<sub>3</sub>PO)等同族化合物第三相形成,以上对影响因素的考察,多集中在对萃取体系 LOC 值和 CAC 值变化的考察上,最终目的为得到确定第三相形成的临界点<sup>[7,9-10]</sup>。

## 1.2 第三相的形态

在早期研究中,通常认为 TBP 萃取四价锕系元素所形成的第三相中溶剂化物与正常情况下有机相中的溶剂化物相同。20 世纪 60 年代,陆柱等<sup>[32]</sup>对 Th(VI)-HNO<sub>3</sub>-TBP 煤油体系的第三相组成和形成影响因素进行了研究,认为第三相中 Th(IV) 的溶剂化物结构为 Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> · 2TBP,而 HNO<sub>3</sub> 的溶剂化物为 HNO<sub>3</sub> · TBP,但在 HNO<sub>3</sub> 浓度较高时,会以 TBP · nHNO<sub>3</sub> (n > 1) 结构存在。研究认为,第三相形成取决于平衡水相酸度和被萃取物质浓度,当平衡水相 HNO<sub>3</sub> 浓度和 Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 浓度均增大时,往往会引起第三相的生成,而降低 HNO<sub>3</sub> 浓度和 Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 浓度时则有利于第三相的消失。Mills 等<sup>[4]</sup>研究了 20% TBP/OK 体系萃取 Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 时第三相的形成,对 TBP 进行物料平衡推算推测第三相的主要成分结构为 Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> · 2TBP、HNO<sub>3</sub> · TBP 和 H<sub>2</sub>O · TBP,后期使用光谱学对第三相研究发现为 M(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> · yTBP · HNO<sub>3</sub>。

Kolarik<sup>[2]</sup>对 U(IV)、Th(IV) 和 Pu(IV) 萃取过程第三相形成现象进行了报道,并对 U(IV) 和 Pu(IV) 共存体系第三相结构进行了研究,结果表明,萃取 Pu(IV) 时所形成的第三相中的金属溶剂化物与正常有机相中的溶剂化物结构一致,为 Pu(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> · 2TBP,并且认为其与 HNO<sub>3</sub> 相互作用很弱,原因是后者的分子特性不能改变 Pu(IV) 溶剂化物的结构。

Boukis 等<sup>[33]</sup>使用光谱分析方法对 U(VI)-HNO<sub>3</sub>-TBP-正十二烷体系中第三相及正常溶剂

化物进行了分析,认为 U(VI) 的正常溶剂化物结构为 UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 2TBP,第三相中溶剂化物的结构为 HUO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 2TBP。Tachimori 等<sup>[34]</sup>认为第三相中的 HNO<sub>3</sub> 以溶剂化物 HNO<sub>3</sub> · TBP 形式存在,并得到  $c_{\text{org}}(\text{TBP})/c_{\text{org}}(\text{U(VI)})$  的比值,只有在 U(VI) 浓度较高时,比值才为 3,因此推断溶剂化物结构为 UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 2TBP 的结论并不完全正确。Jensen 等<sup>[35]</sup>使用光谱分析和 X 光吸收精细结构谱(EXAFS)方法对 U(VI)-HNO<sub>3</sub>-TBP-正十二烷体系溶剂化物的结构研究表明,正常溶剂化物为 UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 2TBP,而形成的第三相中溶剂化物结构应为 UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 2TBP · HNO<sub>3</sub>。

Kumar 等<sup>[3]</sup>认为 TBP/正十二烷萃取 U(IV)、Th(IV)、U(VI) 和 Pu(IV) 第三相中溶剂化物的结构分别为 U(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> · 2TBP · HNO<sub>3</sub>、Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> · 3TBP · HNO<sub>3</sub>、UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 2TBP · HNO<sub>3</sub> 和 Pu(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> · 2TBP · HNO<sub>3</sub>,并推断了相应的反应机理:U(VI) 第三相形成机理为金属正常溶剂化物 UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 2TBP 与 HNO<sub>3</sub> 的正常溶剂化物 HNO<sub>3</sub> · TBP 反应生成 UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 2TBP · HNO<sub>3</sub>,反应产生的自由 TBP 和 H<sub>2</sub>O 反应生成 H<sub>2</sub>O · TBP 并进入有机相,如果 HNO<sub>3</sub> · TBP 的量不足以使得全部 UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 2TBP 转化成为 UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 2TBP · HNO<sub>3</sub>,则反应进行不完全,所得到的三相中金属溶剂化物浓度不同,U(IV)、Th(IV) 和 Pu(IV) 的第三相形成机理与之类似,并且认为四价锕系元素 M(IV) 第三相溶剂化物不会随水相酸度增加而生成 H<sub>2</sub>M(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> · yTBP,六价锕系元素 M(VI) 三相形成不会生成 HMO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · yTBP 类物质,该理论可以解释第三相中加入新鲜 TBP 时,第三相消失等现象。

Borkowski 等<sup>[30]</sup>使用红外光谱(FT-IR)法分别对 UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/HNO<sub>3</sub>/20% TBP-正十二烷体系和 Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub>/20% TBP-正辛烷体系所形成的第三相结构进行了研究,结果表明:萃取 UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 所形成的第三相中,HNO<sub>3</sub> 溶剂化物呈 TBP · HNO<sub>3</sub> 和 TBP · 2HNO<sub>3</sub> 两种形态,后者为主要形态,而萃取 Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 所形成的第三相中,HNO<sub>3</sub> 的溶剂化物中却是 TBP · HNO<sub>3</sub> 占主导地位,研究还发现随着有机相中 Th(IV) 溶剂化物的浓度增加,TBP · 2HNO<sub>3</sub> 的数量也在逐渐增加。

Chiarizia 等<sup>[29,31]</sup>使用中子小角散射(small angle neutron scattering, SANS)方法对 U(IV)-

HNO<sub>3</sub>-TBP-正十二烷体系第三相结构和 Th(IV)-HNO<sub>3</sub>-TBP-正辛烷体系的第三相结构进行了研究,并用 Baxter 模型解释了第三相形成。之前他们已经使用 Baxter 模型解释了 U(IV)-HNO<sub>3</sub>-TBP-正十二烷体系第三相的形成。

### 1.3 四价锕系元素 M(IV)第三相的影响因素

在后处理萃取流程中,主要使用磷酸酯类为萃取剂,烷烃等非极性物质作为稀释剂,其中稀释剂的主要目的为克服萃取剂密度与水接近不易分相以及粘度高不易于两相逆流流动等缺陷,除此之外稀释剂还需要一定的化学惰性、辐照稳定性等,一般限于四氯化碳以及 12~14 个碳原子的碳氢化合物,磷酸酯类在这些稀释剂中萃取性能相似<sup>[36]</sup>。在这类萃取剂/稀释剂萃取四价锕系元素过程中,易形成三相,研究者对于各个 M(IV)的第三相形成进行了系统研究,发现对第三相形成的主要影响因素为:萃取温度、萃取剂结构和浓度、稀释剂结构和浓度、平衡水相硝酸浓度以及共存金属离子浓度(总离子强度)。对于 Th(IV)、U(IV)和 Pu(IV)的硝酸盐体系萃取过程三相形成研究基础上,部分研究者对于 M(IV)-N(IV)混合体系萃取过程第三相的形成进行了研究,主要集中在 LOC 值和 CAC 值随温度、结构、浓度和酸度的变化对三相形成的影响,对于金属溶剂化物在 DP 和 TP 有机相中浓度分布等也做了考察,其中值得说明的是,磷酸酯类/稀释剂萃取 Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 三相形成的研究较多。

#### (1) 磷酸酯类萃取 Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 第三相形成的影响因素

当前,TBP 仍为钍铀分离 Thorex 流程/Interim-233 流程和铀钚分离 PUREX 流程的萃取剂,也为钍基熔盐堆(TMSR)乏燃料干水结合流程水法段的主要萃取剂。对于 TBP 萃取硝酸钍形成第三相的研究已有不少报道,近些年来,对于钍基乏燃料后处理的新萃取剂研究也有不少报道,研究主要目的为寻找可以替代 TBP 萃取 Th(IV)等的新萃取剂,主要为了克服 TBP 萃取 M(IV)时易形成第三相等缺点。20 世纪 50 年代,Siddall 等<sup>[37]</sup>首先报道了磷酸三丁酯(TBP)和二烷基磷酸酯萃取 Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 时有第三相生成的现象,陆柱等<sup>[32]</sup>对 TBP/煤油萃取 Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 时第三相的形成条件及溶剂化物的结构组成进行了研究,研究发现:在温度、萃取剂浓度一定的条件下,第三相的形成与否取决于平衡水相溶液中

的硝酸浓度和萃取物质 Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 的浓度,水相 HNO<sub>3</sub> 浓度和 Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 浓度增高时往往引起第三相的生成,而降低 HNO<sub>3</sub> 浓度与 Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 浓度时则有利于第三相的消失,可以通过控制溶液的酸度和被萃取物质的浓度在一定范围内的方法来防止和消除第三相。

Vasudeva Rao 等<sup>[38]</sup>对于不同的稀释剂对 TBP-Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 萃取体系第三相形成的影响进行了研究,研究发现,萃取体系的 LOC 值随着脂肪烃碳原子数的增加而降低,同等碳原子数的芳环以及卤代烃为稀释剂时 LOC 值要低于脂肪烃,并使用拓扑学原理来模拟计算 TBP 为萃取剂时,脂肪烃、芳香烃、芳环以及卤代烃为稀释剂时萃取 Th(IV)时的 LOC 值,所建立的稀释剂为主的经验模型可为 TBP 萃取四价锕系元素的模拟计算提供参考。Srinivasan 等<sup>[39]</sup>研究了混合磷酸酯萃取剂对 Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 第三相生成的影响,发现相对于单一磷酸酯萃取剂(TAP、TBP、TiAP、TiBP 和 TsBP),部分混合萃取剂的 LOC 值会升高,即金属 Th(IV)混合溶剂化物在稀释剂中的溶解度越高,并且发现萃取剂的大小结构相近时,其混合溶剂的 LOC 值变动不大,萃取剂的协同萃取越不明显,萃取剂结构差别越大,则协同萃取效果越明显,则 LOC 值随之增大。研究认为,使用混合萃取剂萃取 Th(IV)比使用醇类等为稀释剂来避免第三相生成的方法更有优势,主要因为后者在避免第三相形成的同时也降低了金属的分配比。Suresh 等<sup>[9]</sup>对影响磷酸酯类萃取 Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 第三相生成的因素:温度、萃取剂结构和浓度、稀释剂结构和浓度、平衡水相酸度和金属离子浓度进行了系统研究,研究发现对于磷酸酯类萃取剂 TBP、TiBP、TsBP、TAP、TiAP、T2MBP、TsAP 而言,LOC 值与平衡水相酸度呈线性下降关系,并且随萃取剂浓度的下降,对酸度的变化敏感度降低;LOC 值随温度的升高而迅速增大,可以通过升高萃取温度来避免第三相的生成,Pu(IV)的 LOC 值对温度的敏感度要高于 Th(IV)和 U(IV);对于同种萃取剂而言,LOC 值随稀释剂碳链长度的增加而降低,并使用熵变理论来解释这种现象;LOC 值随平衡水相酸度的增加而降低,CAC 值变化趋势与其相同;磷酸酯类烃基取代基对于萃取第三相的形成也有影响,LOC 值随烃基链长的增加而降低,TsBP 萃取 Th(IV)时甚至不形成第三相,这是因为取代基链长增加会降

低有机相中极性离子间的相互作用,从而降低了第三相形成的可能性。研究使用相互作用反向胶束模型解释了 TBP 萃取 Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 第三相形成的化学反应机理,但是该模型不能解释 TBP 萃取 Pu(IV)第三相的生成。

Swayam 等<sup>[40]</sup>对磷酸酯类在不同的脂肪烃稀释剂中萃取 Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 的第三相形成进行一系列研究,发现作为稀释剂的碳链长度、磷酸酯取代基碳链长度对形成的 TP 和 DP 两相的密度均有影响,DP 和 TP 的体积比随水相钍浓度的增加而降低,随稀释剂链长或磷酸酯取代基链长增加而降低,并且指出实际应用中 DP 和 TP 中的溶剂浓度变化,二者密度变化以及体积变化均可作为第三相是否生成的判断依据。

Zilberman 等<sup>[8]</sup>对 Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(TBP)<sub>2</sub>-UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(TBP)<sub>2</sub> 萃取体系(M(IV)-N(VI)混合)的第三相形成研究发现,脂肪烃为稀释剂时,有机相中 UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(TBP)<sub>2</sub> 浓度低时易形成第三相,即 U(VI)的存在可以抑制 Th(IV)第三相的生成,且发现 LOC 值随着温度升高而增大。

Benadict 等<sup>[7]</sup>研究了 TBP 和 TiAP 萃取剂,正十二烷和正十四烷为稀释剂,萃取 Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 时第三相的形成。研究发现:随着脂肪烃稀释剂的链长增加,LOC 值和 CAC 值均随之下降,并用空穴理论对该现象做了解释;TiAP 相对 TBP 不易生成第三相;随着进入第三相的 Th(IV)金属溶剂化物增多,第三相的密度随之增大,而 DP 的密度逐渐降低并趋近于稀释剂的密度,从另一方面证实了该相组成主要为稀释剂;并且随着平衡水相 Th(IV)的增大,DP 和 TP 的体积比逐渐降低,并且还得到了形成第三相时 Th(IV)金属溶剂化物在 TP 和 DP 中的分布图。

Zilberman 等<sup>[8]</sup>对 TBP-Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 体系第三相的形成进行了研究,发现 U(VI)的存在会降低第三相形成的可能性,使用光谱方法分析后发现,TBP/(U+Th)的化学计量数之比随 U(VI)的浓度增加而降低,认为 U(VI)逐渐取代第三相中的 Th(IV)从而使第三相消失,认为铀酰离子的存在对萃取体系的第三相形成有一定的抑制作用。

(2) 磷酸酯类萃取 U(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 第三相形成的影响因素

Nakashima 等<sup>[41]</sup>对于 TBP-U(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 体系第三相的形成进行了研究,发现 U(VI)的存

在对第三相的形成有抑制作用,U(VI)的存在会抑制 U(IV)的溶剂化物生成,这与 Zilberman<sup>[8]</sup>的研究结果类似,即 M(VI)的存在在一定程度上会降低 N(IV)(N=U、Pu、Th)溶剂化物的生成,从而抑制了第三相的形成。

Shinichi 等<sup>[42]</sup>对 30% TBP/正十二烷体系萃取 U(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-HNO<sub>3</sub> 第三相的形成进行了系统研究,发现 U(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 萃取过程的第三相形成受水相酸度和金属离子浓度影响,LOC 值随水相酸度的增大而降低,并得到了第三相形成的经验模型。

胡景忻等<sup>[11]</sup>研究了 30% TBP/煤油萃取 U(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 时,U(VI)和 HNO<sub>3</sub> 浓度等对第三相形成的影响。研究发现:30% TBP/煤油萃取 U(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 和 HNO<sub>3</sub> 时,起始水相 HNO<sub>3</sub> 浓度高时,则形成第三相的起始 U(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 浓度较低,反之亦然;U(VI)的加入,与 TP 中的 U(IV)和硝酸与 TBP 的结合反应相竞争,当体系中 U(VI)达足够量时,第三相会消失;对煤油之外的稀释剂的影响也进行了研究,发现苯及其衍生物、十氢萘等环烷烃和氯仿、四氯化碳、低碳直链饱和烃为稀释剂时相对长链脂肪烃不易形成第三相。

(3) 磷酸酯类萃取 Pu(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 第三相形成的影响因素

TBP 萃取 Pu(IV)时一定条件下形成第三相不仅会影响萃取设备的正常运行,而且由于第三相中钚浓度过高,可能带来临界危险,日本东海村后处理厂的 Ozawa 等<sup>[43]</sup>曾报告过该厂实际运行中钚形成暗褐色第三相的问题。Mills 等<sup>[44]</sup>研究了有机相中钚的 LOC 值与水相酸度的关系。于恩江等<sup>[1]</sup>对 TBP/煤油萃取钚形成第三相进行了研究,发现 Pu(IV)的 LOC 值与平衡水相酸度、温度和稀释剂的关系,结果表明:30% TBP/煤油萃取 Pu(IV)时,LOC 值随水相酸度增大而增大,随温度升高而增大,随稀释剂烷烃中碳原子数的增加而减少,维持水相平衡酸度在 3.5 mol/L,TP 中钚浓度随水相钚浓度增加而增加,DP 中钚浓度则稍有下降。

Horner<sup>[45]</sup>经过研究认为,TBP/正十二烷体系萃取 Pu(IV)时,其 LOC 值与平衡水相总离子强度相关,LOC 值随总离子强度的增加而增大。Plaue 等<sup>[46]</sup>使用光谱法对 1.1 mol/L TBP 直链烷烃体系 Pu(IV)的第三相形态进行了研究,认为平衡水相 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度对第三相的形成有很大的影响。

#### 1.4 第三相的应用研究

近些年来,研究者开始对人为制造第三相萃取展开研究,主要集中在三个方面:根据表面活性剂在中间相微乳液中富集的现象,进行有机膦酸萃取剂的提纯工作;使得负载金属有机相形成第三相,沉淀反萃制取超细纳米材料;利用萃取第三相能高度富集水中有机相的特点来处理废水<sup>[47]</sup>。

胡正水等<sup>[23]</sup>通过第三相萃取的方式提纯 P204、P507 等有机膦萃取剂。胡正水等<sup>[24]</sup>、杨传芳等<sup>[48]</sup>等使用 TBP/煤油-无机酸第三相萃取行为,使用沉淀反萃制备纳米级别的  $ZrO_2$  和  $TiO_2$  粉末,薛娟琴等<sup>[49]</sup>采用第三相萃取方法,处理含有镍、钴、铜和铁的多金属废水,萃取体系为正丁胺-正己烷/无机盐溶液。

## 2 TBP/煤油体系 $M(IV)$ 三相形成的数学模型

自 20 世纪 60 年代在后处理水法萃取中发现第三相现象以来,国内外科学家对 TBP/煤油体系萃取四价锕系元素  $M(IV)$  形成的第三相进行了大量的研究。20 世纪 80 年代以来,开始对第三相的形成展开计算机模拟研究,多集中在第三相形成的临界条件 LOC 值和 CAC 值的模拟计算上,并分别建立  $U(IV)$ 、 $Th(IV)$  和  $Pu(IV)$  硝酸盐的第三相数学模型。模型可分为两类:一类为使用大量的第三相数据依据三相形成反应拟合得到的半经验模型,模型中的参数有相应的物理意义,如 Kumar 等<sup>[26]</sup>所建立的  $Pu(IV)$  第三相形成模型;第二类为完全通过第三相数据拟合得到的经验模型,模型参数无物理意义。因平衡水相酸度、水相总离子强度、金属离子浓度以及萃取剂浓度等为影响 TBP/煤油体系萃取  $M(IV)$  第三相形成的因素,经验模型多将 LOC 或 CAC 值等关联成为平衡水相酸浓度、总硝酸根浓度或水相总离子强度等的函数,一些模型甚至还可以计算形成第三相时 TP 和 DP 的体积和密度等。

### 2.1 TBP/正十二烷- $HNO_3$ 体系 $Th(IV)$ 三相的数学模型

Nakashima 等<sup>[41]</sup>对 TBP- $M(NO_3)_4-UO_2(NO_3)_2$  体系( $M=Th(IV)$ 、 $Pu(IV)$ 、 $U(IV)$ )第三相的形成进行了研究,并使用最小二乘法对实验数据进行拟合,建立了  $Th(IV)$ 、 $Pu(IV)$ 、 $U(IV)$ 、 $U(VI)$  和  $HNO_3$  在 TP 和 DP 中浓度分布数学模型,模型计算公式如式(1)。

$$Y = a + bc_{TP}(H^+) + cc_{TP}(U(VI)) + dc_{TP}(M) \quad (1)$$

其中: $Y=c_{TP}(M)/c_{TP}(U(VI))$ ,第三相各组分浓度比, $M=Th(IV)$ 、 $Pu(IV)$ 、 $U(IV)$ ;  $c_{TP}(H^+)$  和  $c_{TP}(U(VI))$  分别为第三相中  $H^+$  和  $U(VI)$  的浓度; $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$  为经验系数。

Nakashima 等<sup>[41]</sup>同时使用最小二乘法拟合得到了 298 K 时 TBP- $Th(NO_3)_4-UO_2(NO_3)_2$  体系的 LOC 值经验计算模型,LOC 计算式使用平衡水相硝酸浓度和 DP 中  $U(VI)$  浓度关联得到:

$$LOC = \frac{0.167c^{-0.325}(H^+)}{1 + 295c_{DP}(U(VI))} \quad (2)$$

其中: $c(H^+)$  为平衡水相中  $H^+$  浓度,  $c_{DP}(U(VI))$  为  $U(VI)$  在 DP 中的浓度。

Suresh 等<sup>[25]</sup>则对单一  $M(IV)$  萃取过程的第三相形成进行了研究,建立了  $Th(NO_3)_4-HNO_3-TBP$ /正十二烷体系第三相模型,模型为半经验模型,可以计算第三相形成时的 LOC 值和 CAC 值,二者均用平衡水相酸浓度, TBP 浓度关联得到,模型适用于 TBP 的体积分数为 1%~30%,平衡水相硝酸浓度为 0~6 mol/L。

Suresh 等<sup>[25]</sup>对数据分析后发现:303 K 时 TBP/正十二烷萃取  $Th(NO_3)_4$  的 LOC 值与平衡水相酸度呈一定的函数关系,LOC 值随着平衡水相酸度的降低而降低,二者呈线性关系(式(3))。

$$LOC = m_1c(H^+) + c_1 \quad (3)$$

其中: $m_1$ ,斜率; $c_1$ ,y 轴截距,即酸度为 0 时的 LOC 值; $m_1$  和  $c_1$  均为 TBP 浓度的函数,使用 TBP 浓度关联计算。研究还发现三相形成时 LOC 和 CAC 值二者线性相关,并得到二者关系式(式(4))。

$$LOC = m_2CAC + c_2 \quad (4)$$

其中: $m_2$ ,斜率; $c_2$ ,y 轴截距。 $m_2$  和  $c_2$  使用 TBP 浓度关联计算得到。其中,  $m_1c(H^+) + c_1 = m_2CAC + c_2$ ,最终得到 CAC 的计算公式(式(5))。

$$CAC = \frac{m_1c(H^+) + c_1 - c_2}{m_2} \quad (5)$$

Suresh<sup>[25]</sup>使用文献数据对 LOC 和 CAC 计算模型进行了验证,结果发现 LOC 的计算值和实测值符合良好,但是 CAC 的计算值和实测值部分数据偏差较大。

### 2.2 TBP/正十二烷体系中 $Pu(IV)$ 形成三相的经验模型

Nakashima 等<sup>[41]</sup>研究得到了 TBP- $Pu(NO_3)_4-UO_2(NO_3)_2$  体系形成第三相时, $Pu(IV)$ 、 $U(IV)$  在

TP和DP中浓度分布计算经验模型,模型的数学表达式使用最小二乘法拟合得到,具体如式(1)。

Kumar等<sup>[26]</sup>使用与Th(IV)第三相经验模型类似的方法建立了30%TBP/正十二烷体系中Pu(IV)形成三相的经验模型,模型计算公式使用温度和水相共存金属离子浓度、水相总硝酸根浓度等关联得到,具体如下:首先得到了303K时Pu(IV)的溶剂化物的LOC值计算公式(式(6)),其中, $c_{org}(Pu)$ 为LOC值,使用Srinivasan<sup>[39]</sup>的实验数据对计算模型进行了检验,模型计算平均误差和相对标准偏差分别为0.21%和6.62%。

$$c_{org,303K}(Pu) = 0.1421c_{aq}^{-0.0788}(Pu) \left[ \sum c(NO_3^-) \right]^{-0.2729} e^{-0.7703c_{aq}(U)} \quad (6)$$

之后,Kumar<sup>[26]</sup>将LOC与温度进行关联,得到了其他温度下的LOC计算模型(式(7)),并使用文献数据对相应的模型做了验证,平均误差和相对标准偏差分别为3.03%和8.54%。

$$c_{org,t}(Pu) = c_{org,303K}(Pu) e^{-D\left(\frac{1}{t} - \frac{1}{303.15}\right)} \quad (7)$$

其中: $D$ 为金属M在TP和DP两相中的分配比,计算如式(8)。

$$D = \sum_{i=1}^3 g_i e^{-h_i c_{aq}(H^+)} \quad (8)$$

$g_i, h_i$ 为经验系数。Kumar<sup>[26]</sup>还得到了30%TBP/正十二烷体系所形成的第三相中Pu(IV)的浓度计算模型,模型为半经验模型,在式(9)化学反应基础之上建立了Pu(IV)、U(IV)和Th(IV)的第三相模型。



则在忽略轻相中的金属浓度和硝酸浓度后,拟合得到M(IV)反应平衡常数( $K_P$ )经验公式(10)、(11)。

$$K_P(U(IV)) = 19.7527e^{-2.2039c_{org,gross}(HNO_3)} \quad (10)$$

$$K_P(Pu(IV)) = 5.6910e^{-1.5103c_{org,gross}(HNO_3)} \quad (11)$$

### 2.3 TBP/正十二烷体系中U(IV)形成第三相的经验模型

Shinichi等<sup>[42]</sup>研究得到了30%TBP/正十二烷体系U(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>的第三相经验模型为多项式形式,可计算相应体系形成的第三相和轻相的体积以及其中各组分的浓度,其模型表达式为式(12)。

$$V_3, V_L, c_i = A_0 + A_1 c(H^+) + A_2 c(U(IV)) + A_3 c(H^+)c(U(IV)) + A_4 c^2(H^+) + A_5 c^2(U(IV)) + A_6 c(H^+)c^2(U(IV)) \quad (12)$$

其中: $V_3, V_L$ 分别表示第三相、轻相的体积; $c_i, i$ 组分的浓度; $c(H^+), c(U(IV))$ ,分别表示水相中硝酸和U(IV)的浓度; $A_i$ ,经验系数。

Tachimori等<sup>[34]</sup>建立的模型与Shinichi等<sup>[42]</sup>的模型相类似,二者共同点为:为了判断给定操作条件是否生成第三相,使用计算得到的第三相和轻相的参数U(IV)的LOC值,与有机相中U(IV)的浓度进行对比。

Kumar等<sup>[26]</sup>使用与Pu(IV)、Th(IV)第三相经验模型类似的方法建立了U(IV)第三相经验模型,模型可以定量计算第三相中的各组分浓度等,使用平衡水相U(IV)和总硝酸根摩尔浓度关联得到U(IV)的LOC计算公式(式(13))。

$$c_{org,298.15K}(U(IV)) = 0.3948c_{aq}^{0.6821}(U(IV)) \left[ \sum c(NO_3^-) \right]^{0.6450} \quad (13)$$

其他温度下LOC的计算如式(14)、(15)。

$$c_{org,t}(U(IV)) = c_{org,298.15K}(U(IV)) e^{-D\left(\frac{1}{t} - \frac{1}{298.15}\right)} \quad (14)$$

$$D = 306.60 + 2.4010c_{aq}(H^+) - 599.30c_{aq}^2(H^+) + 46.50c_{aq}^3(H^+) \quad (15)$$

使用与Pu(IV)类似的方法,拟合得到了U(IV)平衡常数 $K_P(U(IV))$ 经验式(16)。

$$K_P(U(IV)) = 19.7527e^{-2.2039c_{org,gross}(HNO_3)} \quad (16)$$

Kumar等<sup>[26]</sup>所建立的模型还可以计算第三相的体积和TBP浓度等,计算如式(17)、(18),且计算平均误差和相对标准偏差分别低于1%和10%。

$$V_3 = a_0 + \sum_{i=1}^3 a_i x_i + \sum_{i=1}^3 b_i x_i^2 + \sum_{\substack{i=1, j=1, \\ i \neq j}}^3 c_{ij} x_i y_j \quad (17)$$

$$\frac{c_{TP}(TBP)}{c_{TP}(U(IV))} = 10.1535e^{-1.4548c_{TP}(U(IV))} \quad (18)$$

之后Nakashima等<sup>[41]</sup>对M(IV)和N(VI)共存体系,即TBP-U(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>体系中第三相模型进行了研究,使用最小二乘法拟合建立的数学模型可以计算U(IV)、U(VI)在TP和DP中浓度分布,计算如式(1)。并同时使用最小二乘法拟合得到了298K时TBP-U(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>体系中U(VI)LOC值的经验模型,模型使用平衡水相硝酸浓度和DP中U(VI)摩尔浓度关联得到。

Kumar等<sup>[50]</sup>在溶液盐析模型的基础上建立20%TBP-HNO<sub>3</sub>体系Pu(IV)三相计算模型,溶液盐析模型为式(19)。

$$\ln \frac{S_0}{S} = \sum_{i=1}^4 k_i c^i (\text{H}^+) \quad (19)$$

其中:  $S$ , 金属溶剂化物形成三相临界浓度, 即为 LOC 值; 293.15 K 时,  $S_0$  的估算值为 0.16318 mol/L;  $k_i$ , 经验系数。并得到了其他温度下的  $S(\text{LOC})$  数学计算模型式(20)、(21)。

$$\ln \left[ \frac{S_0(t)}{S} \right] = \sum_{i=1}^{\infty} \left[ k_i \left( \sum_{j=0}^{\infty} \beta_{ij} \right) c (\text{H}^+) \right] \quad (20)$$

$$S_0(t) = S_0 [1 + 0.0369(t - 293.15) + 0.0008(t - 293.15)^2] \quad (21)$$

式中:  $S_0(t)$ ,  $\text{Pu}(\text{IV})$  在温度为  $t$  时、平衡水相  $\text{HNO}_3$  浓度为 0.2 mol/L 时的 LOC 值;  $S$  值为其他酸度下的 LOC 值, 使用温度和平衡水相酸度关联得到。

### 3 结论与展望

对于 TBP 为主的磷酸酯类萃取四价锕系元素硝酸盐形成第三相的问题已经开展了大量的研究工作, 主要针对  $\text{Th}(\text{IV})$ 、 $\text{U}(\text{IV})$  和  $\text{Pu}(\text{IV})$  等几种元素, 早期研究多集中在萃取体系的反应机理和三相化学组成以及影响因素等, 20 世纪 80 年代后, 随着计算机技术的发展和第三相形成的深入研究, 开展了一部分第三相形成的计算机模拟研究, 并建立相应的第三相 LOC 和 CAC 计算模型, 部分第三相计算模型还可以对第三相 TP 和轻相 DP 中的组分浓度和体积等进行模拟计算, 研究具体情况如下:

(1) 早期研究者受条件限制, 认为  $\text{M}(\text{IV})$  和  $\text{M}(\text{VI})$  萃取过程中形成的第三相化学组成与正常溶剂化物结构相同, 为  $\text{M}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TBP} \cdot \text{HNO}_3 \cdot \text{TBP}$ 、 $\text{MO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$ , 之后通过光谱分析等方法进一步研究发现, 第三相溶剂化物的结构应为:  $\text{M}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TBP} \cdot \text{HNO}_3$  和  $\text{MO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP} \cdot \text{HNO}_3$ ;

(2) 通过实验研究发现, 四价锕系元素萃取过程第三相形成的影响因素为: 萃取剂结构与浓度、稀释剂结构与浓度、萃取温度和平衡水相酸度和共存金属离子浓度等。LOC 值随萃取剂磷酸酯类烷基取代基支链的增长而降低; 随稀释剂碳链增长而降低; 受温度影响较大, 随温度的增高而增大; 随平衡水相酸度和金属离子浓度增大而降低, 这些研究可以为避免第三相形成和消除第三相等提供帮助;

(3) 在第三相的形成、组成结构以及影响因

素的基础上所建立的第三相数学模型, 多为单一金属的 LOC 计算和 CAC 模型, 部分模型可以对第三相的组成以及浓度等进行预测, 也有少数研究者建立  $\text{M}(\text{IV})$ - $\text{N}(\text{VI})$  混合体系的第三相数学模型, 这些模型多为半经验模型和经验模型。

多年以来, 国内外对于后处理流程中的第三相组成、结构以及影响因素等开展了广泛的研究并取得了一定研究成果, 水法后处理流程的计算机模拟研究也已开展多年, 已开发得到多个流程模拟软件。但同时发现对于后处理流程中第三相形成的计算机模拟研究迄今为止还停留在第三相的数学模型的建立上, 尚未见到可以预测、模拟第三相的后处理模拟软件, 并且国内后处理模拟软件的开发尚处于起步阶段, 并未开展流程的第三相模型及模拟研究, 因此无论是出于第三相形成、预测、预防还是利用第三相进行其他生产的目的, 开展第三相模拟研究都有极大的必要性和现实应用意义。

#### 参考文献:

- [1] 于恩江, 刘黎明, 黄怀安. 磷酸三丁酯萃取  $\text{Pu}(\text{IV})$  时生成第三相的研究[J]. 核化学与放射化学, 1986, 8(3): 134-138.
- [2] Kolarik Z. The formation of a third phase in the extraction of  $\text{Pu}(\text{IV})$ ,  $\text{U}(\text{IV})$  and  $\text{Th}(\text{IV})$  nitrates with tributyl phosphate in alkane diluents[C]// Lucas B H, Ritcey G M, Smith H W, Eds. Proceedings of the International Solvent Extraction Conference (ISEC-77). The Canadian Institute of Mining and Metallurgy, 1979, 21: 178-182.
- [3] Kumar S, Koganti S B. Speciation studies in third phase formation:  $\text{U}(\text{IV})$ ,  $\text{Pu}(\text{IV})$ , and  $\text{Th}(\text{IV})$  third phases in TBP systems[J]. Solvent Extr Ion Exch, 2003, 21: 547-557.
- [4] Mills A L, Logan W R. Third phase formation between some actinide nitrates and 20% tri-n-butyl phosphate/odourless kerosene[J]. Annals of Nutrition and Metabolism, 1997, 41(4): 203-234.
- [5] Nakashima T, Kolarik Z. The formation of a third phase in the simulation extraction of actinide(IV) and uranyl nitrates by tributyl phosphate in dodecane[J]. Solvent Extr Ion Exch, 1983, 1: 497-513.
- [6] Healy T V, McKay H A C. The extraction of nitrates by tri-n-butyl phosphate (TBP), Part 2: the nature of the TBP phase[M]. Trans Faraday Soc, 1956, 52: 633-635.



- [7] Benadict R K, Suresha A, Vasudeva Rao P R. Third phase formation in the extraction of Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> by tri-n-butyl phosphate and tri-iso-amyl phosphate in n-dodecane and n-tetradecane from nitric acid media[J]. Solvent Extr Ion Exch, 2014, 32: 249-266.
- [8] Zilberman B Y, Fedorov Y S, Borovikov E A, et al. Extraction of uranium into a third phase of thorium nitrate tributyl phosphate[J]. J Radioanal Nucl Chem, 1991, 150: 363-367.
- [9] Suresh A, Srinivasan T G, Vasudeva Rao P R, et al. Parameters influencing third phase formation in the extraction of Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> by some trialkyl phosphates[J]. Solvent Extr Ion Exch, 2009, 27: 132-158.
- [10] Swayam M, Suresh A, Srinivasan T G, et al. Comparative studies on third-phase formation in the extraction of thorium nitrate by tri-n-butyl phosphate and tri-n-amyl phosphate in straight chain alkane diluents[J]. Solvent Extr Ion Exch, 2010, 28: 459-481.
- [11] 胡景妍, 丛晓红, 卢瑛, 等. TBP萃取U(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>和HNO<sub>3</sub>的平衡研究 I: 第三相的形成[J]. 核化学与放射化学, 1999, 21(2): 65-75.
- [12] Burton W R, Mills A L. Computer calculation of flowsheets for reprocessing nuclear fuels[J]. Nuclear Engineering Absorbed Nucl Power Changed to Nucl Eng Int, 1963, 8: 248.
- [13] Scotten W C. SOLVEX: a computer program for simulation of solvent extraction processes, DP-1391[R]. Aiken, SC, USA: Du Pont De Nemours and Company, 1975.
- [14] Richardson G L. Effect of high solvent irradiation exposures on TBP processing of spent LMFBR fuels, HEDL-TME 73-51[R]. USA: OAK Ridge National Laboratory, 1973.
- [15] Richardson G L, Swanson J L. Plutonium partitioning in the PUREX process with hydrazine-stabilized hydroxylamine nitrate, HEDL-TME 75-31[R]. USA: OAK Ridge National Laboratory, 1975.
- [16] Watson S B, Rainey R H. Modification of the SEPHIS computer code for calculating the PUREX solvent extraction system, ORNL/TM-5123[R]. USA: OAK Ridge National Laboratory, 1975.
- [17] Petrich G. The PUREX process computer model "VISCO" and its application[C]. Proc Int Solvent Extraction Conf, Dechema, Munich, West Germany, Vol. 1, 1986: 427.
- [18] Gonda K, Matsuda T. Calculation code PULCO for PUREX processes in a pulsed column, PNCT-841-82-19[R]. Japan: Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation, 1982.
- [19] Schoichi T. EXTRA M: a computing code system for analysis of the PUREX process with mixer settler for reprocessing, JAERI-1331[R]. Japan: Japan Atomic Energy Research Institute, 1993.
- [20] Geldard J F, Beyerlein A L. CUSEP: a new mathematical model of pulsed column contactors using the PUREX process[J]. Nucl Technol, 1989, 85(2): 172-186.
- [21] Tsubata Y, Asaura T, Morita Y. Development of a computer code, PARC, for simulation of liquid-liquid extraction process in reprocessing, JAEA-2008-010[R]. Japan: Japan Atomic Energy Agency, 2008.
- [22] 何辉, 李高亮, 陈辉, 等. PUREX流程共去污工艺计算机稳态模拟[J]. 原子能科学技术, 2008, 42(9): 784-789.
- [23] Hu Z S, Pan Y, Ma W. Purification of organophosphorus acid extractants[J]. Solvent Extr Ion Exch, 1995, 13(5): 965-976.
- [24] Hu Z S, Hu X, Cui W, et al. Three phase extraction study II: TBP-kerosene H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-TiOSO<sub>4</sub> system and the preparation of ultrafine powder of TiO<sub>2</sub>[J]. Colloids Surf, 1999, 155(2-3): 383-393.
- [25] Suresh A, Srinivasan T G, Vasudeva Rao P R. Parameters influencing third-phase formation in the extraction of Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> by some trialkyl phosphates[J]. Solvent Extr Ion Exch, 2009, 27(2): 132-158.
- [26] 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: 1003-1005.
- [27] Kumar S, Koganti S B. Empirical modelling of U(IV) third phase formation in 30% TBP n-dodecane system[J]. Indian Journal of Chemical Technology, 1997, 34: 303-307.
- [28] Vasudeva Rao P R, denek Kolarik Z. A review of third phase formation in extraction of actinides by neutral organophosphorus extractants[J]. Solvent Extr Ion Exch, 1996, 14: 955-993.
- [29] Chiarizia R, Jensen M P, Borkowski M, et al. SANS study of third phase formation in the U(VI), HNO<sub>3</sub>/TBP, n-dodecane system[J]. Sep Sci Technol, 2003, 38: 3313-3331.
- [30] Borkowski M, Ferraro J R, Chiarizia R, et al. FT-IR study of third phase formation in the U(VI) or

- Th(IV)/HNO<sub>3</sub>, TBP/alkane systems[J]. Solvent Extr Ion Exch, 2002, 20(3): 313-330.
- [31] Chiarizia R, Jensen M P, Chiarizia R, et al. Interpretation of third phase formation in the Th(IV)-HNO<sub>3</sub>, TBP-n-octane system with baxter's sticky spheres model[J]. Solvent Extr Ion Exch, 2004, 22: 325-351.
- [32] 陆柱,游锦鲜,苏元复. 钍的萃取化学 I: Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O-TBP-煤油系统第三相的形成[J]. 原子能科学技术, 1964, 6(6): 656-661.
- [33] Boukis N, Kanellakopoulos B. Extractive phase distribution of uranyl nitrate with tri-n-butyl phosphate; Part II: the formation of a third phase in the system UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-TBP-HNO<sub>3</sub>, technical report KfK-3352[R]. Karlsruhe, 1983.
- [34] Tachimori S, Suzuki S, Ami N. Study of the third phase in U(IV)-HNO<sub>3</sub> and tri-n-butyl phosphate dodecane extraction system[C]//Logsdail D H, Slater M J, Eds. Proceedings of International Solvent Extraction Conference (ISEC-93). London: SCI&Elsevier, 1993: 1546-1553.
- [35] Jensen M P, Chiarizia R, Ferraro J R. New insights in third phase formation in the U(VI)-HNO<sub>3</sub>-TBP-alkane system [C] // Borkowski M, Nash K L, Thiyagarajan P, et al. Proceedings of the International Solvent Extraction Conference 2002 (ISEC-2002). Cape Town, March 17-21, 2002.
- [36] 克利夫兰 J M. 钍化学[M]. 北京: 科学出版社, 1974.
- [37] Siddoll T H. Extraction of thorium nitrate from nitric acid by TBP-"ultrasene", DP-181[R]. USA: U. S. Atomic Energy Commission, 1956.
- [38] Vasudeva Rao P R, 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: 645-662.
- [39] Srinivasan T G, Vijayasradhi S, Dhamodaran R, et al. Third phase formation in extraction of thorium nitrate by mixtures of trialkyl phosphates[J]. Solvent Extr Ion Exch, 1998, 16: 1001-1011.
- [40] Swayam M, Suresh A, Srinivasan T G, et al. Comparative studies on third-phase formation in the extraction of thorium nitrate by tri-n-butyl phosphate and tri-n-amyl phosphate in straight chain alkane diluents[J]. Solvent Extr Ion Exch, 2010, 28: 459-481.
- [41] Nakashima T, Kolarik Z. The formation of a third phase in the simulation extraction of actinide(IV) and uranyl nitrates by tributyl phosphate in dodecane[J]. Solvent Extr Ion Exch, 1983, 1: 497-513.
- [42] Shinichi S, Hitoshi A, Schoichi T. Formation characteristics and its numerical models of the third phase in the U(IV)-HNO<sub>3</sub>-TBP-n-dodecane system, JAERI-M 93-014[R]. Japan: Japan Atomic Energy Research Institute, 1993.
- [43] Ozawa M, Nemoto S, Togashi A, et al. Partitioning of actinides and fission products in highly-active raffinate from purex process by mixer-settlers[J]. Solvent Extr Ion Exch, 1992, 10(5): 829-846.
- [44] Mills A L, Logan W R. Third phase formation between some actinide nitrates and 20 percent tri-n-butyl phosphate/odourless kerosene[J]. Ann Nutr Metab, 1997, 41(4): 203-34.
- [45] Horner D E. Formation of third phases and effect of temperature on the distribution of plutonium and uranium in extraction by tri-n-butyl phosphate, ORNL-4724[R]. USA: OAK Ridge National Laboratory, 1971.
- [46] Plaué J, Gelis A, Czerwinski K. Actinide third phase formation in 1.1 M TBP/nitric acid/alkane diluent systems[J]. Sep Sci Technol, 2006, 41: 2065-2074.
- [47] 谭显东,常志东,梁向峰,等. 液-液-液三相萃取研究进展及其在生化分离中的应用[J]. 化工进展, 2003, 22: 244-249.
- [48] Yang C F, Chen J. Preparation and characterization of ultrafine ZrO<sub>2</sub> powders from solvent extraction of Zr(IV) with tri-n-butyl phosphate in kerosene from nitric acid solutions[J]. J Mater Sci Technol, 1996, 12(6): 439-444.
- [49] 薛娟琴,王兴,沈彬彬,等. 三相萃取法处理含镍废水[J]. 有色金属, 2008(4): 2-5.
- [50] Kumar S, Kogant S B. An extended sets chenow 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.