

TBP-正十二烷辐解对黏度影响的 分子动力学机制

刘佳鑫^{1, #}, 杨昕未^{1, #}, 董雪^{2, #}, 陈勤², 纪雷鸣¹, 李磊¹, 金相丞³, 刘毅^{3, *}, 马敬^{1, *}

(1. 中国核电工程有限公司, 北京 100089; 2. 中核四 0 四有限公司, 甘肃 嘉峪关 735100;
3. 大连理工大学, 辽宁 大连 116081)

摘要: 为了揭示 Purxe 流程溶剂辐解对黏度影响的分子机制, 本文对 TBP-正十二烷体系中不同聚合度的长链有机磷酸酯模型体系进行了分子动力学模拟, 并对 30%TBP-正十二烷混合溶剂进行了⁶⁰Co 辐照实验。模拟结果显示, 降解产物长链有机磷酸酯含量的提高将通过分子纠缠增强、范德华力接触面积扩展、P=O 键定向偶极作用来驱动黏度增长; 结合 P 元素径向分布函数分析证明, 分子拓扑结构中 TBP 基团的增加会通过焓驱动导致黏度非单调上升。⁶⁰Co 辐照实验结果解释了高剂量辐照会形成高极性拓扑结构, 进而造成熵-焓失衡、削弱烷基链柔性贡献, 导致黏度加速上升的现象。因此, 工程堵塞风险源于溶剂持续辐解形成三维交联网络(金属配位/P-O-P 交联/胶束自组装), 诱发水分吸附与泥状沉淀堵塞管道。因此, 防控时需结合辐照剂量控制、流变监测及分级化学处置(5% NaOH 洗涤→浓酸/氧化剂深度处理)。

关键词: 核燃料后处理; 溶剂辐解降解; 分子动力学; 黏度; 有机磷酸酯

中图分类号: TL241.1

文献标志码: A

文章编号: 1000-6931(2026)05-1027-11

doi: 10.7538/yzk.2025.youxian.0531

Molecular Dynamics Mechanisms of Effect of TBP-n-dodecane Radiolysis on Viscosity

LIU Jiaxin^{1, #}, YANG Xinwei^{1, #}, DONG Xue^{2, #}, CHEN Qin², JI Leiming¹,

LI Lei¹, JIN Xiangcheng³, LIU Yi^{3, *}, MA Jing^{1, *}

(1. China Nuclear Power Engineering Co., Ltd., Beijing 100089, China;

2. CNNC 404 Co., Ltd., Jiayuguan 735100, China;

3. Dalian University of Technology, Dalian 116081, China)

Abstract: To elucidate the molecular mechanism by which radiolysis affects the viscosity of solvents in the Purex process, this study employed molecular dynamics simulations on model systems of long-chain organophosphates with varying degrees of polymerization within TBP-n-dodecane systems, and conducted ⁶⁰Co gamma irradiation experiments on a 30vol% TBP-n-dodecane mixture solvent. The viscosities of NPT ensembles with different proportions of tributyl phosphate (TBP), n-dodecane, and

收稿日期: 2025-06-20; 修回日期: 2025-08-26

基金项目: 国家自然科学基金(22478056); 中国核电工程有限公司“青年人才”项目(KY24045); 中核集团“星原计划”(CNPE8208)

共同第一作者: 刘佳鑫, 杨昕未, 董雪

* 通信作者: 刘毅, 马敬

their long-chain compounds were systematically simulated. According to the theoretical study, the increase in the content of long-chain organophosphate ester degradation products will drive viscosity growth through enhanced molecular entanglement, expanded van der Waals contact area, and directional dipole interactions of P=O bonds. The viscosity shows a linear growth trend (1.86-3.44 mPa·s). The molecular topology exhibits non-monotonic regulation on viscosity: The pure-phase viscosity of the T-C-T structure jumps significantly to 10.06 mPa·s due to the doubling of polar sites; The “lubricant” effect of flexible alkyl chains in the T-C-T-C structure reduces the pure-phase viscosity to 7.74 mPa·s; The viscosity of the T-C-T-C-T pure-phase system rises to 12.78 mPa·s because more TBP groups are locked with each other. This confirms that the increase in the number of TBP groups dominates intermolecular locking and sliding inhibition, and thus determines viscosity behavior. Combined with P element radial distribution function analysis, it is demonstrated that the increase in TBP groups within the molecular topology induces the non-monotonic change in viscosity *via* an enthalpy-driven mechanism. Furthermore, ^{60}Co irradiation experiments reveal that high-dose irradiation forms highly polar topological structures, leading to entropy-enthalpy imbalance, reducing contribution of alkyl chain flexibility, and consequently accelerating viscosity increase. Based on the scientific findings, the engineering risk of pipeline blockage originates from the formation of persistent three-dimensional crosslinked networks during continuous solvent radiolysis *via* metal coordination, P-O-P crosslinking, and micellar self-assembly. This network formation triggers moisture adsorption and the generation of crud-like precipitates, ultimately obstructing pipelines. Consequently, effective risk mitigation necessitates an integrated approach combining strategies of irradiation dose control, rheological monitoring, and staged chemical treatment (initial washing with 5% NaOH followed by deep treatment with concentrated acid/oxidant).

Key words: nuclear fuel reprocessing; solvent irradiation degradation; molecular dynamics; viscosity; organic phosphate ester

核能凭借其超高能量密度、稳定基荷供电能力及显著较低的全生命周期碳排放^[1-2],在全球能源结构中占据重要地位。随着全球核能部署的持续深入,高效回收乏燃料中铀、钚等可裂变核素的后处理技术已成为保障核能可持续发展的关键环节^[3]。然而,乏燃料后处理中广泛使用的溶剂萃取工艺(如 Purex 流程)面临着一项区别于常规化工分离的核心挑战:高放射性环境会引发萃取溶剂(TBP/稀释剂)发生降解。这主要是由于辐照和强酸会导致磷酸三丁酯(TBP)及其稀释剂(如加氢煤油)发生复杂的辐射化学与化学反应,生成多种降解产物。这些产物不仅会促进乳化、阻碍传质、干扰工艺稳定性,更严重的是可形成黏稠物质,引发关键设备堵塞等重大运行风险^[4-6]。

在 Purex 工艺中,此类由溶剂降解导致的堵塞问题已有广泛报道^[7]。其中极具代表性的案例是英国塞拉菲尔德后处理厂,因降解产物在关键设

备内大量堆积造成严重堵塞,不仅迫使工厂长期停产,还耗费了巨额清理成本^[8]。有研究^[9-12]进一步证实,这些堵塞物中包含多种关键降解产物,如醇、酮、羧酸、硝基烷烃、硝酸烷基酯等。

值得注意的是,稀释剂(如加氢煤油)的降解行为对溶剂整体稳定性至关重要。在高燃耗乏燃料处理带来的强辐照场下,煤油组分中 C-H 键断裂生成的高活性自由基,成为驱动复杂交联反应(如 TBP 与煤油降解片段之间、煤油降解产物自身之间)的核心驱动力。上述反应最终导致超大分子量、高黏度网络结构——TBP-煤油交联产物的形成^[13-14]。这类交联产物因其难溶性、高黏度和强聚集倾向,危害远超其他小分子降解产物。

然而,针对 TBP-煤油交联产物(特别是其微观网络结构)的形成与演化机制,当前理论研究仍显不足。实验上直接表征真实辐解/酸解溶剂中

的反应中间体及动态路径极具挑战,导致关键动力学和结构演变数据匮乏。分子动力学(MD)模拟凭借其在原子尺度追踪动态过程和揭示体系结构演变的独特优势,为解析此类复杂机制提供了强有力的工具^[15-18]。本研究拟基于文献与前期研究识别出的关键长链有机磷酸酯降解产物,构建包含不同种类和数量该产物的模型溶剂体系,利用MD系统研究这些特定结构降解产物的浓度及分子复杂性对TBP-正十二烷(C12)溶剂体系宏观黏度的影响机制。通过定量分析模拟轨迹中分子间的相互作用(如氢键网络、范德华力)及分子构象变化,揭示不同降解产物导致黏度显著差异的微观根源。在此基础上,开展辐照剂量效应实验(0.12~500 W·h/dm³),系统测定实际辐照下TBP-正十二烷溶剂体系的密度与黏度变化,以深入阐明长链有机磷酸酯类降解产物(特别是其分子结构复杂性)在驱动后处理溶剂黏度升高乃至潜在

堵塞风险中的核心作用,为理解溶剂性能劣化提供关键结构-性能关系模型与微观机制解释。

1 实验及计算方法

1.1 分子动力学模拟体系构建

考虑到现实反应体系中可能同时存在反应底物和简单长链分子,本研究选用乏燃料后处理溶解阶段有代表性的6种分子进行分子动力学模拟: C12、TBP、TBP与C12按1:1形成的长链有机磷酸酯(T-C)、2:1形成的长链分子(T-C-T)、2:2形成的长链分子(T-C-T-C),以及3:2形成的长链分子(T-C-T-C-T),其化学结构如图1所示。其中,T-C结构本质上是TBP丁基末端的氢原子被C12自由基取代的产物(取代反应);而T-C-T、T-C-T-C等结构则通过多个TBP与C12分子间的C-O-P/O-P-C键合形成(交联反应),可构成拓扑网络。

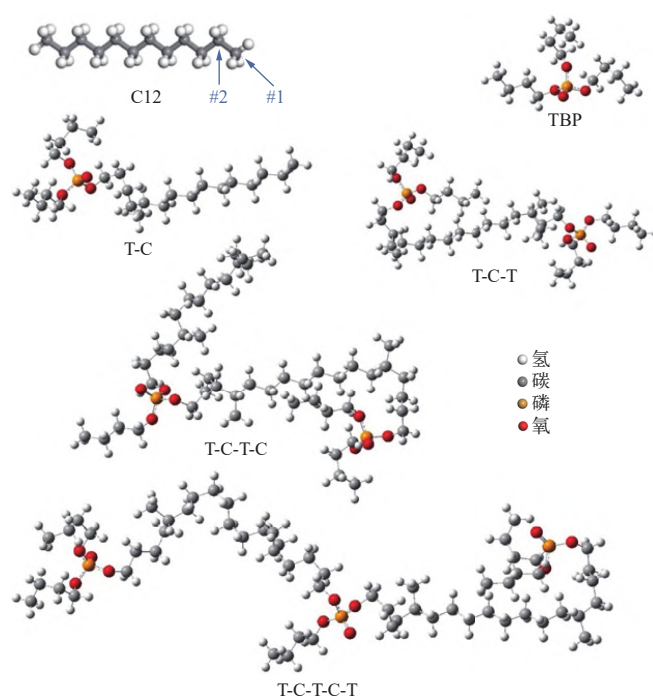


图1 相关分子的化学结构

Fig. 1 Chemical structures of related molecules

为使分子链长度达到极限,凸显分子间的显著相互作用,将C12自由基连接在TBP丁基的1级碳上。这种连接方式对TBP的极性影响可忽略不计,且能降低黏度变化的自由度,便于实验结果的分析。此外,由于C12长链上的2级碳自由

基比1级碳自由基更稳定,因此TBP自由基连接在C12一侧的2级碳上。

为便于执行分子动力学模拟,构建了满足 $x=y<z$ 且具有周期性边界条件的长方形盒子(具体尺寸因等温等压(NPT)系综模拟结果而有所不

同)。除特定纯相体系外,模拟体系中根据聚合程度的差异,共添加 1 400 个 TBP 分子/基团和 600 个 C12 分子/基团,以方便系统调整长链分子的聚合程度。例如,当体系中存在 100 个 T-C 长链分子、1 300 个 TBP 分子和 500 个 C12 分子时,结合工况条件下 TBP 超量的实际情况,体系的转化率由长链分子 T-C 的数量与 C12 分子/基团总量的比值确定,此时体系的转化率为 $100/600 \approx 16.67\%$ 。

为评估体系黏度的理论上限,针对全长链有机磷脂分子 T-C、T-C-T、T-C-T-C 和 T-C-T-C-T 建立了纯相体系(体系中不包含未发生聚合的 TBP 和 C12 分子),其中长链分子的数量分别为 1 000、770、538 和 375。

1.2 分子动力学模拟参数与流程

分子动力学模拟借助开源软件 Gromacs^[19-23]完成。模拟体系中,原子间相互作用的势函数采用 CHARMM36 全原子力场^[24]描述,该力场涵盖成键相互作用与非键相互作用,可对有机分子体系进行定量化表征。其中,成键相互作用包括键伸缩、键角弯曲、二面角变化等,键伸缩和键角弯曲采用弹性振动模型描述,二面角变化则以余弦函数表示;非键相互作用包括范德华力(通常用 Lennard-Jones 势表示)和库仑力(用静电力表示)。

在向体系内逐步添加相关分子后,需对得到的初始结构进行能量最小化处理,以消除初始体系中可能存在的大位阻及不合理接触,将体系能量降至局部极小值,为后续动力学积分提供合理起始点。能量最小化阶段采用最速下降法,初始最大移动距离设为 0.01 nm。根据 C-H 键的谐振频率粗略估计其谐振子的均方根力后,将力的收敛阈值设定为 1 000 kJ/(mol·nm),即当体系能量波动小于该阈值时,认为体系内不合理的空间位阻等因素已消除。

完成能量最小化后,通过对体系的 NPT 系综进行一定时长平衡,将体系调整到合理的密度和体积,最终达到在相应温度压力条件下的热力学平衡状态。本研究中,压力设定为 1 atm,温度设为常温(298 K)。将上述 NPT 模拟分为两部分:第一部分,使用 Berendsen 算法^[25],温度耦合时间常数与压力耦合时间常数均设为 1 ps,进行 5 ns 的初期弛豫,快速将体系从能量最小化后的状态弛

豫到目标温度和压力条件附近;第二部分,使用更精细的 C-rescale 方法^[26],仍保持温度与压力耦合时间常数均为 1 ps,运行 5 ns 以得到更精确可靠的结果。二者联用综合考虑了性能和准度的平衡。此外,在 NPT 系综模拟中,压缩率设定为 $4.5 \times 10^{-5} \text{ bar}^{-1}$ 。对经 NPT 系综模拟得到的平衡体系,继续在 298 K 条件下进行 20 ns 的正则(NVT)系综模拟。NVT 模拟阶段采用 Gromacs 中的 V-rescale 算法^[27]实现结构弛豫。

NVT 系综平衡后,使用非平衡分子动力学(NEMD)方法在 NVT 系综中进行 20 ns 黏度计算,将温度耦合时间常数设置为 0.2 ps。由于黏度属于输运性质,本文选用适于输运性质计算的 Nosé-Hoover 恒温器计算,将温度耦合常数设置为 0.2 ps。根据周期性微扰方法^[28],使体系内沿 z 轴产生速度梯度,进而获取体系的剪切黏度(η),其计算公式如式(1)所示。

$$a_x(z) + \frac{\eta}{\rho} \frac{\partial^2 v_x(z)}{\partial z^2} = 0 \quad (1)$$

其中: $a_x(z)$ 为沿 z 轴变化的 x 方向上的微扰加速度,本文统一设定为 0.025 pm/ns^2 ; $v_x(z)$ 为位置 z 处 x 方向上的速度; ρ 为体系密度。

余弦函数是式(1)的一个解:

$$a_x(z) = A \cos \frac{2\pi z}{l_z} \quad (2)$$

其中, l_z 为动力学模拟盒子在 z 方向的长度。

通过统计体系对扰动在 z 方向上所产生的响应的时演化数据,根据线性响应理论关系即可得到相应的剪切黏度数据。

1.3 分析与验证

为验证分子动力学模拟的可靠性,首先对纯 C12 和纯 TBP 体系进行基准测试。经 NPT 系综(298 K, 1 atm)平衡后的体系构型如图 2 所示,其中含 2 000 个 C12 分子的模拟盒子尺寸为 $7.19 \text{ nm} \times 7.19 \text{ nm} \times 14.38 \text{ nm}$ (图 2a),含 2 000 个 TBP 分子的盒子尺寸为 $7.59 \text{ nm} \times 7.59 \text{ nm} \times 15.17 \text{ nm}$ (图 2b),箭头指示黏度计算时沿 z 轴施加的速度梯度方向。

模拟过程数据如图 3、4 所示。能量最小化阶段(图 3a、图 4a)显示,柔性 C12 体系仅需 75 步即收敛(力阈值小于 $1 000 \text{ kJ}/(\text{mol} \cdot \text{nm})$),而 TBP 体系因空间位阻及极性基团作用需 400 步收敛。在 NPT 体积弛豫过程(图 3b、图 4b)中, C12 体系于 0.25 ns 内快速达到平衡(密度 750 kg/m^3),

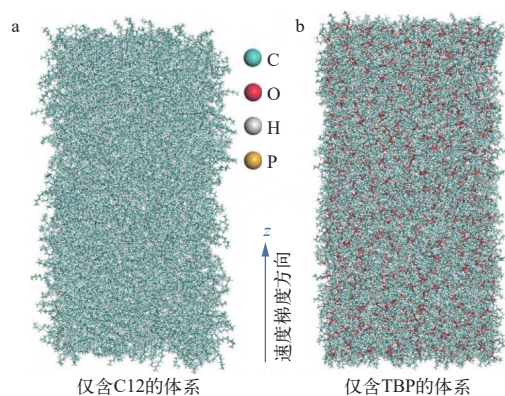
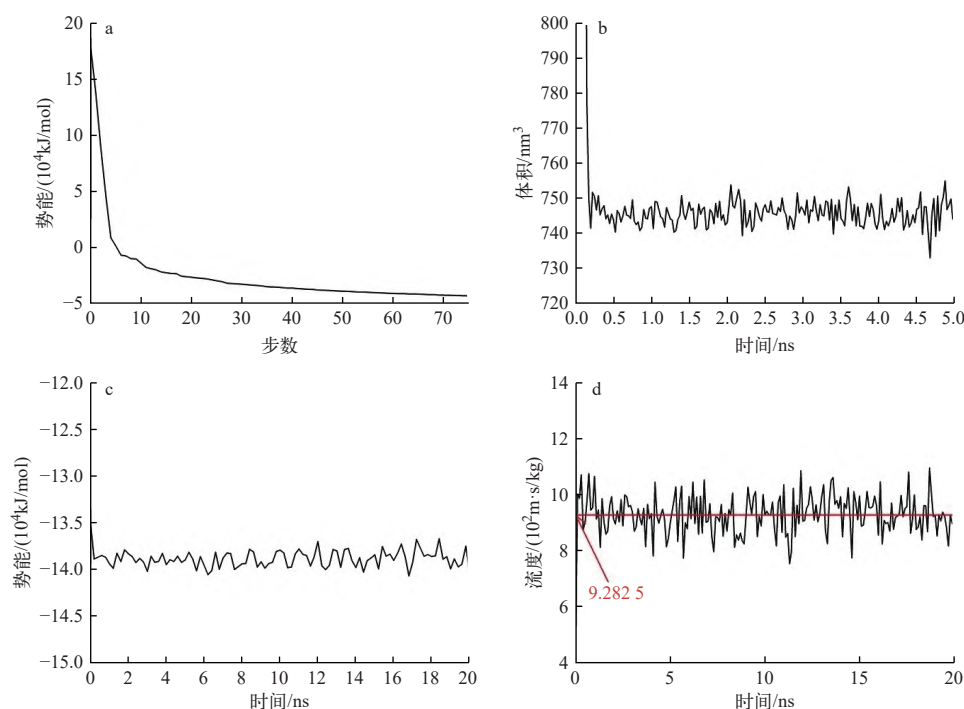


图2 分子动力学模拟的平衡体系示意图

Fig. 2 Snapshots of equilibrium systems during molecular dynamics simulations

TBP 体系因分子刚性需 1.5 ns 完成弛豫(密度 973 kg/m³)。随后进行的 NVT 系综能量平衡模拟



a——能量最小化过程; b——NPT 系综优化体积过程; c——NVT 系综能量平衡过程; d——利用周期性微扰方法模拟的体系黏度

图3 包含 2 000 个正十二烷分子体系常温常压下黏度的分子动力学模拟历程

Fig. 3 Molecular dynamics simulation process of viscosity of system containing 2 000 C12 molecules at room temperature and pressure

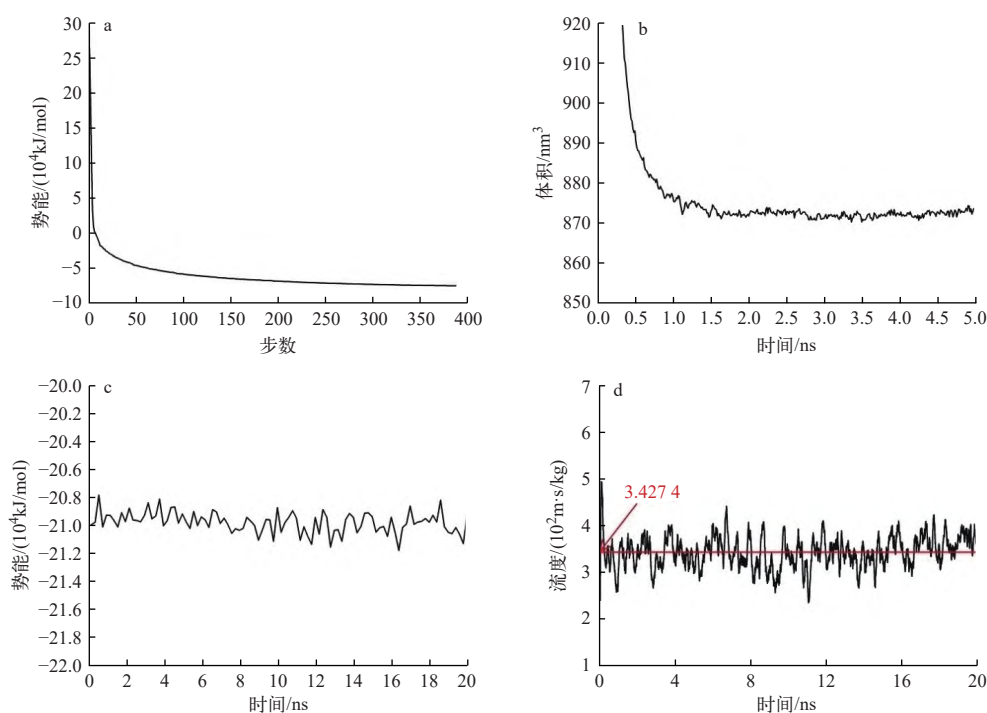
1.4 模拟辐照实验

将新鲜配制的 30%TBP-正十二烷混合溶剂(无特殊处理)置于 1 L 玻璃烧瓶中(敞口),于⁶⁰Co γ 辐射源下进行静态辐照。实验条件如下:温度(25 $\pm$ 1) $^{\circ}$ C、空气环境、吸收剂量范围 10~240 W·h/L(本文采用能量密度单位 W·h/L(1 W·h/L=3.6 kGy)

(图 3c、图 4c)表明,两体系在 5 ns 内能量波动趋于稳定(波动幅度<5%)。由于黏度 η 的倒数为流度(ϕ),即 $\phi=1/\eta$,本文用流度的变化来反映黏度的变化,如图 3d、图 4d 所示。计算结果表明:纯 C12 体系模拟黏度为 1.08 mPa·s,较 293.67 K 下实验值 1.46 mPa·s^[29] 偏低;纯 TBP 体系模拟黏度为 2.92 mPa·s,亦低于 298 K 下的实验值 3.43 mPa·s^[30]。

文献值与本文模拟值的偏差($\Delta\eta\approx 0.4$ mPa·s)主要源于实验测量中固-液界面效应(如黏度计壁面剪切力)的引入,而模拟采用周期性边界条件未考虑此类作用。鉴于两体系偏差相近且机制一致,模型对黏度变化趋势的预测具有可靠性,可为后续降解机制研究提供基础。

描述溶剂整体辐照水平)。辐照后静置 10 min,使用 2 mL 移液管精确取样,通过电子天平(精度 0.000 1 g)测量质量并计算密度;采用坎农-芬斯克毛细管黏度计测定动力黏度,在(25.0 $\pm$ 0.1) $^{\circ}$ C 恒温水浴中平衡 10 min 后测量流动时间。每组样品重复 3 次,取平均值,相对标准偏差均低于 2%。



a——能量最小化过程; b——NPT 系综优化体积过程; c——NVT 系综能量平衡过程; d——利用周期性微扰方法模拟的体系黏度

图4 包含2 000个TBP分子体系常温常压下黏度的分子动力学模拟历程

Fig. 4 Molecular dynamics simulation process of viscosity of system containing 2 000 TBP molecules at room temperature and pressure

2 结果与讨论

2.1 产物浓度对黏度的调控作用

TBP与正十二烷1:1反应转化生成成长链有机磷酸酯(产物),转化率越高,产物浓度越高,因此用转化率来反映产物浓度。TBP:C12=1:1体系黏度随转化率的变化如图5所示,对应参数如表1所列。可见转化率从16.67%增至100%时,黏度由1.86 mPa·s升至3.44 mPa·s(增幅85%)。由表1可见,在转化率较低时(0~16.67%)系统的体积几乎没有变化,且黏度的变化处于统计误差范围内。虽然部分TBP与C12发生聚合后分子链有一定程度的增大,但由于数量较少,且分散均匀,相互之间并不容易发生几何纠缠,导致黏度变化不显著。当转化率>16.67%后,黏度随转化率的升高呈近似线性增长(转化率由50%升高至100%时,黏度由2.50 mPa·s升高至3.44 mPa·s),增幅达37.6%。此时,长链分子在体系内的数量增多,而系统体积略有缩小,导致长链分子密度升高,相互之间距离缩短,因此容易发生纠缠等相互作用。在转化率达83.33%时,开始超过纯TBP体系的黏度。即虽然体系内仍含有部分黏度较低的

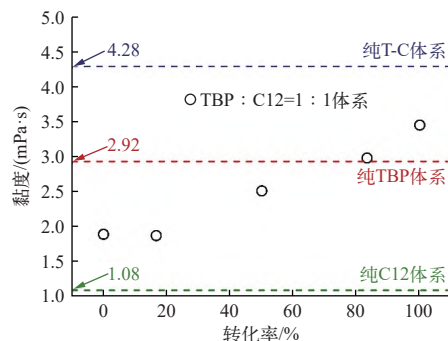


图5 体系中C12形成长链T-C的转化率与黏度的关系

Fig. 5 Relationship between C12 conversion to long-chain T-C and viscosity in system

C12分子在起润滑作用,但长链T-C分子间及对其他分子的作用对黏度的贡献起主导作用,此时纯T-C长链分子体系黏度达4.28 mPa·s。

分子链增长与纠缠会增大空间位阻,限制链段运动。体系中C12形成长链T-C的转化率与黏度的关系如图5所示。由图5可见,转化率>16.67%时,长链分子密度升高,纠缠概率增加,黏度显著上升。从作用机制来看,转化率的提高会扩大分子间弱相互作用的有效接触面积,最终促进黏度升高。

表 1 长链有机磷脂分子 T-C 体系的参数与理论黏度
Table 1 Parameters and theoretical viscosity of long-chain organophospholipid molecule T-C system

体系编号	x/nm	z/nm	体系分子数			转化率/%	$\eta/(\text{mPa}\cdot\text{s})$
			C12	TBP	T-C		
1	7.19	14.38	2 000	0	0	0	1.08
2	7.59	15.17	0	2 000	0	0	2.92
3	7.47	14.95	600	1 400	0	0	1.88
4	7.47	14.95	500	1 300	100	16.67	1.86
5	7.43	14.86	300	1 100	300	50.00	2.50
6	7.41	14.81	100	900	500	83.33	2.97
7	7.24	14.49	0	800	600	100	3.44
8	7.39	14.78	0	0	1 000	100	4.28

此外, TBP 分子和长链 T-C 分子中 TBP 基团上的极性 P=O 键通过偶极-偶极相互作用, 促使体系形成局部准有序结构抑制分子相对滑动, 该机制与磷酸酯类分子中 P=O 键驱动自组装的行为一致^[31]。为了判断 TBP 基团在相应体系中的分布, 本文统计了不同体系中 TBP 基团的径向分布函数, 结果如图 6 所示。对比图 6 中纯 TBP 和纯 T-C 体系相对应的曲线可以看出, 径向分布函数上第 2 个峰的高度和宽度显著不同: 纯 T-C 体系峰高显著低于纯 TBP 体系, 这主要是由于 P 原子密度(或 TBP 密度)因 TBP 基团数量较纯 TBP 体系少 50% 所致; 纯 T-C 体系峰宽显著低于纯 TBP 体系, 说明纯 T-C 体系中分子间相互作用因 C12 基团的参与而导致复杂度进一步增加。此外, 与纯 TBP 体系相比, 纯 T-C 体系的径向分布函数出现了规整的第 3 个峰, 相邻峰间的距离分别为 0.384 nm 和 0.392 nm, 说明纯 T-C 体系的局部 TBP 基团排列较纯 TBP 体系更为规整。以上结果证实了此前对 P=O 极性键作用的猜想。鉴

于实际工程中稀释剂煤油组分复杂(含支链烷烃、环烷烃等), 本研究采用正十二烷作为模型体系以聚焦核心机制。需指出, 支链烷烃的空间位阻可能削弱链缠结, 使实际黏度增幅低于本模型预测值, 但 TBP 极性基团富集的本质风险仍存在。

基于上述研究可以确认, 相关体系黏度的线性增长主要源于分子尺度的三重协同机制: 1) 分子链的增长提高了长链分子间在空间内的纠缠; 2) 转化率升高使系统体积减小, 进而提高了烷基链密度, 扩展了范德华力作用的有效接触面积, 增强了分子间摩擦; 3) TBP 分子及长链分子上 TBP 基团中极性 P=O 键通过定向偶极作用诱导可能形成局部有序结构, 抑制分子滑移。上述 3 种机制相互协同强化了流体内部阻力, 并且因分子刚性增加而造成的构象自由度下降进一步限制了链段运动, 最终导致驱动黏度增长 45.93%。

2.2 分子拓扑结构对黏度的非单调影响

当基础产物经逐步修饰形成复杂拓扑结构时, 黏度呈非线性变化。为深入考察分子链的长度与组分对黏度的影响, 本文进一步对另外 3 种可能出现的长链有机磷分子进行分子动力学模拟, 结果如表 2 所列。

由表 2 可见, 即使此时体系中仍存在 200 个过剩的 TBP 分子, 双 TBP-单 C12 结构(T-C-T)仍使黏度跃升至 7.78 mPa·s。需要注意的是, 虽然系统中 TBP 基团的总量与此前 T-C 研究体系相当, 但纯 T-C-T 体系黏度进一步增至 10 mPa·s 以上, 黏度超过纯 T-C 体系黏度的 1 倍, 其本质原因是新增 TBP 基团为长链分子的另一端引入了更多的空间位阻, 以及双 P=O 键带来的强极性位点倍增

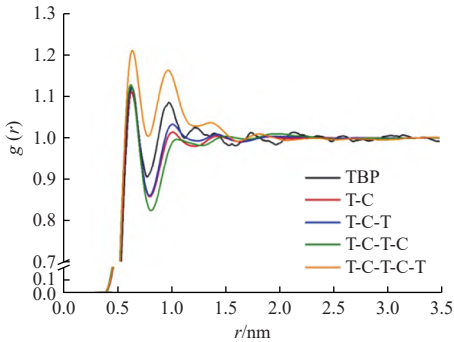


图 6 不同相关分子体系中 TBP 的径向分布函数曲线
Fig. 6 Radial distribution function curves of TBP in different relevant molecular systems

表 2 按不同比例聚合的长链有机磷脂分子体系的参数与理论黏度
Table 2 Parameters and theoretical viscosity of long-chain organophospholipid molecule systems polymerized at varying ratios

体系编号	x/nm	z/nm	体系分子数				$\eta/(\text{mPa}\cdot\text{s})$
			TBP	T-C-T	T-C-T-C	T-C-T-C-T	
1	7.31	14.62	200	600			7.78
2	7.74	14.78	0	770			10.06
3	7.34	14.68	800		300		5.09
4	7.49	14.29	0		538		7.74
5	7.43	14.18	500			300	7.60
6	7.18	13.70	0			375	12.78

效应,这使得双 P=O 键通过增强静电相互作用与氢键网络大幅提升分子间结合能,同时扩大了空间位阻,最终阻碍流体层流动。

在双 TBP-双 C12 结构(T-C-T-C)的纯相体系中,黏度反而下降了 23.06%。因 TBP 与 C12 基团比例达到 1 : 1, TBP 基团局部密度降低(图 6)。新增的柔性十二烷链发挥了“分子润滑剂”的作用,使其构象熵增加从而扩大了自由体积,削弱了极性基团的有序排列。同时,其烷基链的润滑特性降低了局部剪切阻力。然而,与表 1 中体系 7(具有相同 TBP 和 C12 基团比例的 TBP 混合系统)相比, T-C-T-C 结构的黏度仍达到 5.09 mPa·s,增大了约 47.96%。

为深入探究 TBP 基团对黏度的贡献,新增 TBP 分子连接至 T-C-T-C 分子末端,构建了 TBP-双 C12 结构(T-C-T-C-T)。此时体系在保留 500 个 TBP 分子的条件,黏度恢复至 7.60 mPa·s;而在纯 T-C-T-C-T 体系中,黏度甚至高达 12.78 mPa·s。图 6 中相应的径向分布函数曲线进一步佐证了长链分子间 TBP 基团相互聚集导致局部 P=O 分布

密度升高,并阻碍分子间的相互滑动。由此可知, TBP 基团的刚性效应压倒了烷基链的柔顺性贡献,导致长链分子间空间位阻显著增大,使其在受力状态下难以解缠并发生相对滑动。T-C-T-C-T 较 T-C-T 拓扑复杂度的提升体现在两方面:极性 P=O 键数量增加、分子横截面积扩大。二者协同作用,增强了流体阻力。

2.3 辐照后溶剂的密度与黏度

^{60}Co 辐照后测量的溶剂密度与黏度如图 7 所示。由图 7 可见,随着辐照剂量从 0 W·h/L 升高至 240 W·h/L,溶剂密度由 810 kg/m³ 增大至 837 kg/m³ (增幅 3.3%),黏度由 1.45 mPa·s 增大至 1.92 mPa·s (增幅 32.4%)。值得注意的是,当剂量超过 10 W·h/L 时,二者增长速率显著加快。使用 ^{60}Co 为辐照源时,低于 10 W·h/L 的剂量区间处于分子交联主导期,低剂量辐照诱导溶剂分子生成自由基,促使 TBP-烷烃形成长链有机磷酸酯(对应于表 1 中模拟的 TBP-C₁₂ 类产物),其浓度随剂量线性增加,与图 5 的模拟结果趋势一致。

图 6 显示,模拟体系的 TBP 径向分布函数在

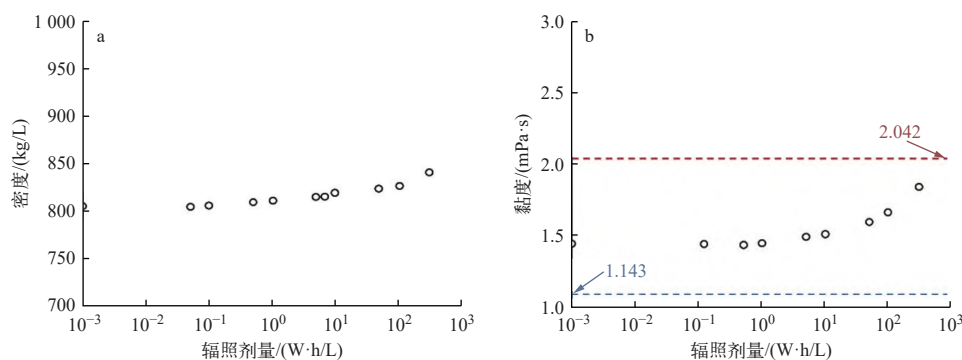


图 7 辐照剂量对溶剂密度和溶剂黏度的影响

Fig. 7 Effects of irradiation dose on solvent density and solvent viscosity

较长链结构体系中显现出显著的等间距3峰值特征,表明此阶段黏度缓增源于烷基链密度提升扩展了范德华力作用面积及P=O键定向偶极作用形成了局部有序结构;当剂量升高至10 W·h/L以上时,临界剂量触发分子裂解-重组,生成高极性拓扑结构(表2中更大分子量降解产物体系的模拟结果)。活性碎片重组形成的多TBP核心结构通过双P=O键增强氢键网络与静电作用(驱动密度加速增长),同时支化拓扑导致分子刚性激增,链缠结阻力非线性上升。黏度增幅(32.4%)远大于密度增幅(3.3%)的现象揭示了熵-焓竞争失衡:高极性拓扑(焓驱动)抑制了烷基链柔性的熵驱动效应,使长链有机磷酸酯的“分子润滑剂”作用失效。此时TBP基团富集成极性微区(类同模拟情况4的多TBP结构),当辐射产物溶解度逼近饱和时,乳化风险显著升高。这一差异的本质是焓驱动(ΔH 为负)与熵损失($-T\Delta S$ 为正)的竞争结果:交联作用提升分子间作用能(ΔH 降低)但牺牲链柔性(ΔS 降低),后者通过指数放大效应主导了体系的流变行为。

2.4 溶剂降解机制与工程风险

在乏燃料后处理过程中,溶剂因持续接触放射性金属硝酸盐及承受 α 、 β 、 γ 射线辐照,降解情况更复杂。如金属离子可通过配位键桥接多个磷酸酯降解产物,形成“有机-无机杂化网络”,此网络兼具共价交联的强度与离子键的方向性,其黏度进一步提高。

由图7b可见,240 W·h/L辐照后溶剂的黏度升高32.4%。由表2可知,分子动力学模拟预测的高拓扑复杂度产物(如T-C-T-C-T)黏度达12.78 mPa·s,结合塞拉菲尔德厂因同类降解产物积聚引发设备堵塞的案例^[8]可知,三维交联网络具有工程风险。其形成机制源于3个方面:1)低分子量降解产物通过P-O-P/C-P-O键交联形成网状高分子,增加了分子量;2)金属离子与磷酸酯配位构建了刚性复合物;3)两亲性降解产物(同时具有亲水性和疏水性基团)自组装胶束通过氢键及微孔毛细效应吸附水分。上述网络通过物理缠结(范德华力/氢键)与金属配位协同驱动黏度非线性跃升,促使水分在极性微区持续富集,最终在交联度大于临界值时形成难溶泥状沉淀,造成管道与分离设备的胶状堵塞。防控实践中需及时处理不合格

有机相以避免金属离子持续破坏,建议每24 h监测黏度,当黏度>2.0 mPa·s或出现絮状物时立即分级处理。目前,工程上可采用的措施包括以80℃的5% NaOH+1 mol/L HNO₃交替清洗2 h溶解金属-磷酸酯复合物,在独立离线设备中使用60℃的65% HNO₃+10% H₂O₂(体积比)混合液氧化4 h,处理顽固沉积物。此外,对于高燃耗乏燃料后处理,采用氢化四丙烯作为稀释剂代替煤油,有望降低产生高黏度降解产物带来的一系列风险。

3 结论

本文通过分子动力学模拟与⁶⁰Co辐照实验相结合的方法,对TBP-正十二烷溶剂体系在辐照条件下的黏度变化机制进行了系统研究,得到如下主要结论。

1) 在TBP-正十二烷溶剂体系中,长链有机磷酸酯(T-C)转化率从16.67%增至100%时,体系黏度呈线性增长(从1.86 mPa·s增至3.44 mPa·s)。该现象归因于以下3方面因素的协同作用,这些因素共同抑制分子滑移并提升流体阻力:烷基链密度增大,扩展了分子间范德华力的有效接触面积,增强了分子间吸引力;TBP基团自身的空间位阻效应,从结构上限制了分子链段的自由运动能力;P=O键通过定向偶极作用,诱导体系在局部形成准有序构型,进一步阻碍分子的无序滑移。

2) 分子拓扑结构对体系黏度具有非单调调控效应:T-C-T结构因双P=O键使极性位点倍增,黏度达10.06 mPa·s;T-C-T-C结构中柔性烷基链起“润滑”作用,黏度降至7.74 mPa·s;T-C-T-C-T结构因更多TBP基团相互锁定,黏度回升至12.78 mPa·s。径向分布函数分析进一步证实,TBP基团密度升高会强化局部结构的有序性,可解释这一黏度变化规律。

3) ⁶⁰Co辐照实验进一步揭示了溶剂黏度随辐照剂量升高的变化规律:剂量增至240 W·h/L时,溶剂密度上升3.3%(由810 kg/m³增加至837 kg/m³),黏度增长32.4%(由1.45 mPa·s增加至1.92 mPa·s)。当剂量大于10 W·h/L后,黏度增速显著加快,此阶段高极性拓扑结构(如T-C-T-C-T)导致熵-焓失衡——焓驱动(极性键强化分子作用)压制熵贡献(烷基链柔性),引发溶剂流变性能的剂量依赖性劣化。

4) 针对工程风险,本研究揭示三维交联网络通过金属配位强化、胶束吸水及交联度激增,可能引发黏度非线性剧增与泥状沉淀。建议实际应用中严格监控溶剂黏度,采用分级化学清洗。

参考文献:

- [1] WU M, YAN J, JI T, et al. Synthesis of (222)-oriented defect-rich MOF-808 membranes towards high-efficiency uranium rejection[J]. *Journal of Membrane Science*, 2025, 717: 123570.
- [2] NORMILE D. Japan's nuclear renaissance dogged by waste challenge[J]. *Science*, 2015, 347: 361.
- [3] BUSQUIMÉ, SILVA R, KAZIMI M S, et al. Nuclear fuel recycling: National and regional options for the US nuclear energy system[J]. *Energy & Environmental Science*, 2010, 3(8): 996-1010.
- [4] SMITH D N, EDWARDS H G M, HUGHES M A, et al. Odorless kerosene degradation and the formation of interfacial deposits during the alkaline solvent wash in the PUREX process[J]. *Separation Science and Technology*, 1997, 32(17): 2821-2849.
- [5] LIU J, TIAN Y, YANG S, et al. Analysis of explosion incidents in nuclear fuel reprocessing facilities and recommendations for their prevention[J]. *International Journal of Advanced Nuclear Reactor Design and Technology*, 2024, 6(2): 108-116.
- [6] BELOVA M M, PONOMAREV A V, SMIRNOV A V, et al. Influence of isopar-M on radiation and thermal degradation of tri-n-butyl phosphate in solutions[J]. *Radiochemistry*, 2022, 64(6): 705-712.
- [7] RITCEY G M. Crud in solvent extraction processing—A review of causes and treatment[J]. *Hydrometallurgy*, 1980, 5(2/3): 97-107.
- [8] SMITH D N. Interfacial deposits formed during nuclear fuel reprocessing[D]. USA: Department of Chemical Engineering, University of Bradford, 1991.
- [9] EDWARDS H G M, HUGHES M A, SMITH D N. Raman microscopic studies of the liquid-liquid interface between an organic layer and an aqueous solution containing metal ions[J]. *Vibrational Spectroscopy*, 1996, 10(2): 281-289.
- [10] ZILBERMAN B Y, CHISTYAKOV V M. α -radiolysis of the tributyl phosphate-hydrocarbon diluent-nitric acid system[J]. *Radiochemistry*, 2016, 58(2): 188-202.
- [11] MISHRA S, SODA A K, SRIDHAR M, et al. Identification of diluent degradation products in radiolyzed PUREX solvent[J]. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2018, 36(1): 54-65.
- [12] LEVITSKAIA T G, PETERSON J M, CAMPBELL E L, et al. Fourier transform infrared spectroscopy and multivariate analysis for online monitoring of dibutyl phosphate degradation product in tributyl phosphate/*n*-dodecane/nitric acid solvent[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(49): 17607-17617.
- [13] 姜圣阶, 任凤仪. 核燃料后处理工学[M]. 北京: 原子能出版社, 1995.
- [14] 核燃料后处理研究进展[M]//译文集. 邵德荣, 等译. 北京: 原子能出版社, 1989.
- [15] HOU Y C, WANG J, GUO Y R, et al. On the origin of selectivity in extracting and separating lanthanide ions by alkyl-nitrioltriacetamide[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 485: 150138.
- [16] CHOPRA M, CHOUDHURY N. Structural and dynamical aspects of uranyl ions in supercritical water: A molecular dynamics simulation study[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, 224: 599-606.
- [17] VO Q N, HAWKINS C A, DANG L X, et al. Computational study of molecular structure and self-association of tri-n-butyl phosphates in *n*-dodecane[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2015, 119(4): 1588-1597.
- [18] VO Q N, DANG L X, NILSSON M, et al. Quantifying dimer and trimer formation by tri-n-butyl phosphates in *n*-dodecane: Molecular dynamics simulations[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2016, 120(28): 6985-6994.
- [19] HESS B, KUTZNER C, van der SPOEL D, et al. GROMACS 4: Algorithms for highly efficient, load-balanced, and scalable molecular simulation[J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2008, 4(3): 435-447.
- [20] LEMKUL J A. Introductory tutorials for simulating protein dynamics with GROMACS[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2024, 128(39): 9418-9435.
- [21] KERRIGAN J E. GROMACS introductory tutorial[J]. *Biochemistry*, 1993, 32: 13123.
- [22] ABRAHAM M J, MURTOLA T, SCHULZ R, et al. GROMACS: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers[J]. *SoftwareX*, 2015, 1: 19-25.
- [23] van der SPOEL D, LINDAHL E, HESS B, et al. GROMACS: Fast, flexible, and free[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2005, 26(16): 1701-1718.
- [24] YU Y, KLAUDA J B. Update of the CHARMM36 united atom chain model for hydrocarbons and phospholipids[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2020,

- 124(31): 6797-6812.
- [25] BERENDSEN H J C, POSTMA J P M, van GUNSTEREN W F, et al. Molecular dynamics with coupling to an external bath[J]. The Journal of Chemical Physics, 1984, 81(8): 3684-3690.
- [26] QUOIK A P K, ZACHARIAS M. Liquid-vapor coexistence and spontaneous evaporation at atmospheric pressure of common rigid three-point water models in molecular simulations[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2024, 128(10): 2457-2468.
- [27] BUSSI G, DONADIO D, PARRINELLO M. Canonical sampling through velocity rescaling[J]. The Journal of Chemical Physics, 2007, 126(1): 014101.
- [28] HESS B. Determining the shear viscosity of model liquids from molecular dynamics simulations[J]. The Journal of Chemical Physics, 2002, 116(1): 209-217.
- [29] KNAPSTAD B, SKJOELSVIK P A, OEYE H A. Viscosity of pure hydrocarbons[J]. The Journal of Chemical & Engineering Data, 1989, 34(1): 37-43.
- [30] KANNAN S, KISHORE K. Absolute viscosity and density of trisubstituted phosphoric esters[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 1999, 44(4): 649-655.
- [31] YOKOYAMA Y, MAKINO K, TERADA H, et al. Phosphoric acid triester micelles: Characterization and self-assembly[J]. Journal of Oleo Science, 2023, 72(10): 969-977.