

UO₂(NO₃)₂-U(NO₃)₄-HNO₃ / 30% TBP-煤油体系萃取 平衡分配数据的测定

陶成英* 费洪澄

(中国原子能科学研究院, 北京)

在下列条件下, 系统地测定了U(VI)-U(IV)-HNO₃/30% TBP-煤油体系中各溶质的萃取平衡数据 187 组。条件为: 25±0.5°C; 原始水相中U(IV)浓度为5—50 g/l; U(VI)浓度为15—150 g/l; 肼浓度为0.1 mol/l; HNO₃ 0.4—4 mol/l。经物料衡算检验, 数据基本可靠, 可用于萃取平衡的数学描述。

关键词 萃取平衡, Purex, U(IV), U(VI)。

一、前言

Purex 流程中使用肼稳定的U(IV)作为Pu(IV)的还原剂已有多年的经验了^[1-3], 但对这个萃取体系中各溶质的分配行为则研究得不够。近年虽有人整理汇编了一些数据^[4,5], 然而有关这个体系的数据不仅浓度范围较窄, 而且也不完整。仅用这些数据还难以估算U(IV), U(VI)和HNO₃在分配柱中的行为。本文在较大浓度范围内测定了这三种溶质在萃取体系中的平衡分配数据, 以便更好地估算它们在分配柱中的行为。

二、实验和分析方法

仪器、试剂、实验方法和U(NO₃)₄的分析方法同以前的报告^[6]。

U(VI)的分析: 含量大于5 mg时, 用1 mol/l H₂SO₄-1 mol/l HNO₃-0.1 mol/l 氨基磺酸为底液, TiCl₃还原后, 用K₂Cr₂O₇滴定出总铀, 然后用差减法计算出U(VI)量。U(VI)含量小于5 mg, 且U(IV)含量也小于5 mg时, 用同样的分析底液, 在TiCl₃还原后, 以偏钒酸铵法测定, 差减法计算。而样品中U(IV)量大于5 mg时, 差减法会使U(VI)量的计算值具有较大的偏差。因此, 要先用H₂C₂O₄沉淀出其中的U(IV), 然后分析上层清液中的U(VI)。

HNO₃和肼的分析同以前的报告^[6]。

本工作各分析浓度范围下的分析精度如表1所示。

* 现通讯地址: 中国同位素公司北方免疫试剂研究所, 北京。

表 1 各浓度范围下的分析精度

分析项目	浓度范围	分析精度/%*
U(IV)	$\geq 0.5\text{g/l}$	<1—2
	<0.5g/l	≥ 5
U(VI)	实验范围内	≥ 2
HNO ₃	<0.1mol/l	5—10
	$\geq 0.1\text{mol/l}$	<1

* 指 $\sigma_{n-1}/\bar{X} \times 100\%$ 。

三、实验结果

表 2 列出了以原始水相中 U(IV) 浓度为列表基准的 U(IV), U(VI) 和 HNO₃ 平衡分配数据 187 组。平衡温度为 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 。在同一 U(IV) 浓度范围内, 列表以 U(VI) 浓度为基准, 而当 U(VI) 浓度相近时, 按 HNO₃ 浓度从低到高依次排列。

由于实验中, 样品振荡 30 分钟, 溶质的萃取已充分平衡, 所以可以用物料衡算的方法来检验数据的可靠性。

我们利用萃取过程中相体积要发生变化这一概念^[7], 用各溶质的偏摩尔体积数据计算了每组数据的物料衡算百分数, 列于表 2 的右边三列。计算中, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 和 HNO₃ 在两相中的偏摩尔体积数值引自文献^[8,9], 而 $\text{U}(\text{NO}_3)_4$ 的数据则引用我们前一阶段的实验结果^[10]。

四、讨论

1. 根据表 2 部份数据绘制成图 1。由图 1 可以看出如下两点。

(1) 在 $\text{U}(\text{NO}_3)_4\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}/30\%\text{TBP-煤油}$ 萃取体系中, 曲线 A, B, C, D 呈现了 $D_{\text{U(IV)}}$ 与原始水相酸度的关系。原始水相酸度增加时, $D_{\text{U(IV)}}$ 随着上升。原始水相酸度相同时, $D_{\text{U(IV)}}$ 与水相中 U(IV) 浓度的关系如下: 水相酸度大于 $1-1.2\text{ mol/l}$ 时, $D_{\text{U(IV)}}$ 随 U(IV) 浓度的增加而降低; 而酸度小于 $1-1.20\text{ mol/l}$ 时, 则 $D_{\text{U(IV)}}$ 随 U(IV) 浓度的增加而增加。高酸度部份的萃取特性可以归因于有机相自由 TBP 浓度的变化, 而低酸度下呈现的特性除了 $\text{U}(\text{NO}_3)_4$ 自盐析效应之外, U(IV)-NO_3^- 络合物组成也可能发生变化。而在 $1-1.2\text{ mol/l}$ 这个酸度区域, 各种因素达到平衡, 所以 $D_{\text{U(IV)}}$ 与 U(IV) 浓度的关系不大。 $\text{U}(\text{NO}_3)_4$ 的这种萃取特性与 $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4\text{-TBP}$ 体系的萃取特性相似^[11]。

(2) 由于 U(VI) 的萃取竞争, 当原始水相中酸度和 U(IV) 浓度相同时, $D_{\text{U(IV)}}$ 随 U(VI) 浓度的增加而下降。这特性由曲线 E, F, G 所表现。

2. 根据表 2 数据, 在所研究的 U(IV) 浓度范围内, U(IV) 浓度的变化对 $D_{\text{U(VI)}}$ 的影响不明显。酸度对 U(VI) 分配的影响与 U(VI)-HNO₃ 体系^[4] 相似。

U(IV) 和 U(VI) 浓度变化对 D_{HNO_3} 的影响也与 U(VI)-HNO₃ 体系^[4] 相似。

3. 平衡水相酸度低时 ($\sim 0.26\text{ mol/l}$), U(IV) 浓度也低 (5 g/l), 平衡数据的 U(IV) 物料衡算偏低。

表 2 U(NO₃)₄-UO₂(NO₃)₂-HNO₃/30%TBP-煤油萃取体系平衡分配数据(25±0.5°C)

平衡水相			平衡有机相			物料衡算/%		
U(IV)/ g·l ⁻¹	U(VI)/ g·l ⁻¹	HNO ₃ / mol·l ⁻¹	U(IV)/ g·l ⁻¹	U(VI)/ g·l ⁻¹	HNO ₃ / mol·l ⁻¹	U(IV)	U(VI)	HNO ₃
33.0	3.14	0.374	11.3	15.2	0.058	-1.1	-9.0	-1.8
34.7	2.53	0.466	13.8	16.6	0.079	0.8	6.2	3.3
31.9	2.84	0.483	11.8	15.1	0.078	-0.1	-10.0	0.6
35.4	2.14	0.830	16.5	19.0	0.130	-1.2	6.9	2.4
35.5	1.71	1.39	20.5	17.1	0.202	-5.5	-10.6	-2.3
31.4	1.72	1.43	18.6	18.1	0.198	-1.2	3.2	0.6
26.2	1.22	2.42	30.5**	18.0	0.314	-1.9	-8.3	0.3
25.9	1.25	2.73	27.3	19.3	0.336	-2.3	-5.0	1.1
38.2	5.50	0.385	9.82	29.0	0.050	-1.0	-1.6	-1.0
37.3	5.62	0.539	11.0	30.4	0.078	-1.1	0.7	2.6
33.4	3.99	1.23	14.5	31.9	0.173	0.4	1.4	1.7
28.3	2.69	2.26	19.8**	33.0	0.288	-1.1	-0.6	0.5
40.5	9.73	0.463	8.52	44.1	0.056	1.0	0.4	1.8
39.4	8.89	0.615	8.99	42.8	0.073	-0.4	-0.2	-0.7
37.3	6.40	1.17	11.0	47.8	0.140	-1.6	-2.5	0.6
33.1	4.40	2.15	15.2	47.5	0.246	0.0	1.5	2.9
29.1	3.71	2.95	18.3**	47.4	0.304	-1.7	0.8	0.2
44.7	21.7	0.391	5.24	63.0	0.035	-1.5	3.3	0.7
42.8	18.4	0.651	5.82	65.0	0.050	-1.3	1.4	-2.5
42.8	13.5	1.08	6.86	68.1	0.100	-0.3	-1.7	0.3
41.6	9.20	2.24	9.90	72.3	0.190	-1.2	0.2	-2.7
38.2	7.96	3.33	11.6	74.6	0.252	-0.6	2.0	-0.8
34.6	7.61	4.44	14.7	71.7	0.297	-0.4	-0.4	1.0
34.8	8.01	5.03	16.1	73.7	0.307	-2.1	3.1	0.7
45.7	39.0	0.378	3.70	74.0	0.027	-1.8	-0.7	-1.7
43.6	26.8	0.660	3.98	75.9	0.052	-0.8	1.6	-1.2
42.1	20.0	1.10	4.85	76.6	0.087	-1.3	0.6	2.5
43.4	15.7	2.05	6.07	82.3	0.152	-1.7	-3.3	0.4
42.3	13.0	3.03	7.14	88.0	0.195	-0.8	0.6	-0.0
41.2	12.0	3.93	9.04	83.0	0.225	-0.3	-5.5	1.4
39.0	15.8	4.95	11.0	84.2	0.245	0.9	2.8	0.3
47.4	51.9	0.497	1.74	93.8	0.027	0.4	0.6	-0.4
48.0	50.9	0.701	1.81	96.6	0.031	0.6	1.5	1.4
47.7	45.1	1.21	2.01	99.9	0.061	-0.4	-0.1	0.0
48.0	43.5	2.01	2.12	05.4	0.092	-0.5	1.8	0.7
62.2	34.0	3.01	4.20	03.8	0.112	-1.3	3.1	-1.7
46.1	43.1	4.09	3.49	08.5	0.143	-1.2	1.5	-0.8
45.4	41.4	5.14	5.51	04.5	0.162	0.6	0.1	0.5
23.0	3.87	0.328	5.88	15.2	0.053	-0.8	2.8	2.2
21.8	3.36	0.484	6.93	15.6	0.075	-1.3	4.6	5.4
22.3	2.43	0.769	9.24	15.9	0.118	2.1	8.9	4.6
20.7	2.33	1.01	10.7	16.9	0.172	-2.3	8.8	5.6
20.5	1.49	1.58	13.5	17.7	0.242	6.0	5.7	0.0
16.5	1.54	1.88	14.3	16.7	0.319	-1.8	2.4	1.0
12.5	1.11	3.19	16.0	15.8	0.456	-0.3	2.9	-0.9
12.4	0.855	3.84	18.7	16.0	0.524	3.2	1.4	-0.0
11.2	0.936	4.10	17.9	17.0	0.547	-2.0	6.1	-0.1
25.6	6.27	0.351	5.84	25.6	0.051	-1.1	-1.4	1.5
24.0	5.24	0.535	6.86	25.7	0.074	-0.4	-3.2	1.6
21.6	6.72	1.03	9.49	26.2	0.162	-1.4	-3.5	2.5
17.6	2.29	1.87	12.1	26.6	0.286	-0.9	-3.9	1.2
15.7	2.04	2.52	14.1	27.6	0.369	0.2	-1.5	-1.7
13.2	1.62	3.275	15.6	27.5	0.458	0.4	-0.0	-0.7
26.8	14.0	0.395	14.00	45.2	0.044	-2.5	-1.6	10.5
26.4	12.0	0.555	4.51	47.2	0.066	0.0	-2.0	9.5
22.0	7.19	1.09	6.24	46.5	0.135	-0.9	-1.1	1.3
20.2	4.51	1.94	9.00	48.9	0.243	-0.7	-1.9	1.4
19.8	3.81	2.55	0.4	51.4	0.296	1.2	-2.8	0.1
17.1	3.14	3.22	11.6	50.2	0.365	-0.7	-0.6	0.5
16.2	2.75	4.04	13.3	51.1	0.413	0.0	-0.9	1.3
29.8	24.1	0.379	3.06	63.6	0.033	-1.6	2.4	0.0

续表

平衡水相			平衡有机相			物料衡算/%		
U(IV)/ g·l ⁻¹	U(VI)/ g·l ⁻¹	HNO ₃ / mol·l ⁻¹	U(IV)/ g·l ⁻¹	U(VI)* g·l ⁻¹	HNO ₃ / mol·l ⁻¹	U(IV)	U(VI)	HNO ₃
30.5	21.5	0.592	3.42	68.1	0.054	-1.0	6.6	-1.3
32.1	14.2	1.20	5.29	70.2	0.113	-0.2	-2.1	-1.3
24.3	9.02	2.24	5.84	74.1	0.191	0.3	-1.9	1.3
25.6	8.81	3.14	6.52	78.7	0.229	0.4	-2.6	0.9
23.8	7.60	3.98	7.63	79.2	0.273	-0.9	-2.0	-0.6
29.4	29.0	0.421	2.27	68.2	0.043	0.6	0.0	8.8
29.4	27.9	0.565	2.37	73.1	0.050	-0.7	-1.7	5.2
29.1	20.1	1.18	3.13	79.6	0.090	-0.4	-2.0	-1.8
28.1	13.3	2.03	4.13	83.5	0.167	-0.8	-1.5	-0.3
28.1	12.8	2.24	5.03	84.3	0.197	-0.4	-3.0	-1.5
26.7	10.9	3.74	6.00	85.3	0.226	-0.3	-2.6	-1.1
32.5	73.9	0.402	0.830	93.8	0.027	-2.4	-2.0	-1.2
31.6	69.8	0.646	0.850	99.0	0.033	-2.5	-0.7	-1.3
30.8	59.1	1.13	1.00	102.1	0.063	-2.8	-0.3	-0.5
31.5	52.0	1.99	1.23	102.0	0.085	-1.5	-3.4	-1.7
28.8	40.9	2.47	1.56	105.6	0.100	-0.3	-1.1	0.3
28.0	38.0	3.23	1.72	106.6	0.119	-0.7	-2.3	-0.8
25.9	31.5	3.70	2.18	105.0	0.142	-2.0	-1.3	-0.8
14.8	3.79	0.347	3.58	13.5	0.051	-0.5	5.5	1.0
11.8	2.83	0.536	4.02	12.8	0.094	-2.0	9.5	1.4
9.53	1.83	1.23	5.27	14.7	0.201	1.2	4.9	-2.1
7.94	1.30	2.37	7.55	16.3	0.390	1.7	5.7	-1.3
5.85	1.10	3.17	8.63	15.2	0.501	-1.1	2.6	-1.5
5.10	0.900	4.10	9.52	15.6	0.607	-2.8	2.4	-1.3
12.4	6.61	0.321	2.10	21.7	0.048	-2.0	1.8	1.6
11.9	4.83	0.521	2.96	23.5	0.079	-0.8	3.0	1.8
9.59	3.72	1.03	4.23	23.1	0.155	1.3	3.1	-0.5
8.14	2.25	2.41	6.86	28.1	0.318	-0.4	-2.6	-1.6
7.45	1.86	3.48	8.22	29.9	0.480	-2.5	1.8	-2.0
7.05	1.50	4.34	9.35	29.3	0.563	4.4	-5.4	-2.3
14.8	14.3	0.359	1.97	40.4	0.041	-2.4	-0.2	1.1
13.5	11.6	0.552	2.24	42.7	0.066	-2.7	-0.4	1.7
12.5	7.32	1.04	3.88	39.5	0.132	-0.9	0.7	-2.0
9.86	4.25	2.03	5.47	39.8	0.259	-0.2	-2.1	0.0
11.0	3.11	3.51	7.88	50.6	0.376	0.4	-1.4	-1.7
6.14	2.70	4.37	7.60	49.9	0.448	0.8	-3.2	-2.0
13.2	29.5	0.285	0.900	58.6	0.025	-4.4	-1.8	0.3
14.0	26.1	0.551	1.08	65.5	0.044	-1.4	-2.4	2.4
14.6	23.3	1.30	1.39	80.1	0.080	-0.6	2.0	-1.1
13.1	15.2	2.37	2.05	82.6	0.158	0.7	2.7	0.2
13.8	13.6	3.43	2.30	91.7	0.196	1.2	-1.4	-1.8
13.0	11.3	4.06	2.62	89.1	0.220	-0.9	-2.4	-1.0
15.1	59.0	0.490	0.38	89.5	0.020	-3.0	0.3	3.1
14.8	52.0	0.900	0.43	94.5	0.047	-6.6	0.8	-0.3
14.8	53.3	1.41	0.50	99.7	0.065	-7.5	-2.7	0.5
15.6	37.2	2.81	0.744	107.5	0.107	-3.3	-0.0	-0.0
15.2	47.9	3.74	0.822	106.7	0.119	-2.8	-4.4	-0.9
15.2	44.7	4.82	0.900	108.4	0.126	-3.6	-2.7	-0.0
3.59	4.19	0.333	0.56	11.9	0.054	-8.5	4.2	1.9
3.63	3.33	0.559	0.989	13.4	0.106	-2.7	4.0	4.9
3.02	1.69	1.13	1.68	14.4	0.193	-5.2	1.2	-1.3
2.42	0.913	2.26	2.42	15.7	0.405	-9.5	0.5	-2.1
4.12	0.4	0.295	0.51	20.7	0.033	-7.4	2.0	-1.8
4.10	7.92	0.457	0.785	24.6	0.063	-7.2	4.7	0.2
3.75	5.59	0.828	1.24	25.7	0.112	-5.1	3.7	0.2
3.12	2.00	1.96	2.41	29.3	0.291	-0.3	-0.2	-0.4
2.51	1.68	2.83	2.58	29.6	0.427	-0.3	0.0	-2.7
2.16	1.29	3.80	2.78	31.2	0.535	-3.2	0.2	-4.1
2.92	2.30	2.36	2.49	36.7	0.325	-2.0	3.3	0.0
2.65	1.75	3.23	2.66	38.8	0.421	-2.5	1.0	-0.6

续表

平衡水相			平衡有机相			物料衡算/%		
U(IV)/ g·l ⁻¹	U(VI)/ g·l ⁻¹	HNO ₃ / mol·l ⁻¹	U(IV)/ g·l ⁻¹	U(VI)/ g·l ⁻¹	HNO ₃ / mol·l ⁻¹	U(IV)	U(VI)	HNO ₃
4.32	14.6	0.351	0.52	36.7	0.031	-4.0	-1.0	0.5
4.33	11.7	0.589	0.783	41.8	0.065	-0.4	-2.6	0.3
3.69	7.78	1.17	1.25	41.8	0.134	-1.6	-1.0	-1.1
3.73	7.26	1.22	1.32	43.3	0.139	-0.4	-0.9	-1.5
3.30	4.51	2.23	1.65	46.0	0.270	-5.0	-1.0	-2.2
3.24	3.94	2.40	1.71	46.2	0.280	-4.7	-0.3	-1.5
2.71	2.33	3.19	2.17	45.5	0.376	-1.9	-0.9	1.8
2.72	2.60	3.32	2.11	47.9	0.391	-1.6	-0.8	-1.6
2.54	1.89	4.41	2.67	47.4	0.491	1.0	4.5	0.2
2.57	2.22	4.47	2.49	50.9	0.484	-0.3	-2.6	-2.9
4.68	24.5	0.374	0.330	52.6	0.028	-3.3	-0.3	-3.5
4.36	19.1	0.524	0.420	53.1	0.045	-3.1	-3.6	-2.1
4.78	14.1	1.10	0.819	58.8	0.090	-2.0	-0.5	0.7
4.45	7.84	2.37	1.35	65.9	0.214	-0.7	-1.3	-1.8
4.02	5.75	2.98	1.53	66.4	0.272	-0.3	1.4	-0.0
3.95	4.65	4.09	1.79	70.2	0.335	-2.5	0.0	-1.2
4.75	31.8	0.490	0.285	62.0	0.025	-5.7	-0.0	0.5
4.62	28.1	0.583	0.363	63.4	0.036	-6.5	-1.5	2.6
4.68	19.6	1.16	0.525	70.4	0.076	-1.9	0.2	-0.1
4.49	11.9	2.51	0.836	79.4	0.180	-1.8	-0.4	-0.9
4.20	10.6	3.15	0.963	80.8	0.216	-3.0	3.2	-0.0
3.92	9.82	4.18	1.22	78.3	0.275	-4.8	-5.3	-0.0
5.03	67.9	0.286	0.18	84.8	0.020	3.6	0.9	-0.5
6.00	76.8	0.791	0.17	97.6	0.023	-2.6	-2.2	-1.7
4.80	53.0	1.10	0.12	91.2	0.032	-1.9	-0.8	-1.9
4.89	46.5	2.27	0.17	100.7	0.073	-1.3	-1.2	-0.2
34.77	26.5	3.10	0.39	100.0	0.122	0.7	-0.8	-0.6
34.95	28.7	4.45	0.40	100.9	0.145	1.3	-2.0	0.7
35.4	0.00	0.246	13.9	0.0	0.031	0.2	0.0	2.7
34.5	0.00	0.440	16.0	0.0	0.074	2.2	0.0	-0.2
20.8	0.00	0.699	18.5	0.0	0.137	1.6	0.0	2.6
21.3	0.00	0.893	20.5	0.0	0.159	1.0	0.0	0.6
17.8	0.00	1.30	22.8	0.0	0.229	0.7	0.0	1.2
25.3	0.00	1.72	25.5	0.0	0.299	1.4	0.0	1.0
29.8	0.00	2.47	30.3**	0.0	0.391	1.0	0.0	0.2
22.5	0.00	0.242	7.13	0.0	0.636	0.4	0.0	2.8
11.6	0.00	0.423	7.98	0.0	0.076	0.2	0.0	-1.8
10.0	0.00	0.450	8.31	0.0	0.089	0.3	0.0	1.4
18.0	0.00	0.872	12.1	0.0	0.176	1.5	0.0	2.3
16.3	0.00	1.29	14.2	0.0	0.254	2.0	0.0	0.3
14.5	0.00	1.68	15.5	0.0	0.336	2.0	0.0	1.0
11.3	0.00	2.52	18.0	0.0	0.478	0.7	0.0	0.8
9.20	0.00	3.43	20.2	0.0	0.597	2.5	0.0	-0.1
7.50	0.00	4.33	21.3	0.0	0.693	0.7	0.0	0.4
12.5	0.00	0.204	1.88	0.0	0.033	-2.3	0.0	3.4
11.2	0.00	0.448	3.52	0.0	0.082	-1.3	0.0	0.7
10.7	0.00	0.462	3.54	0.0	0.088	-3.9	0.0	0.7
8.94	0.00	0.857	5.60	0.0	0.177	-0.4	0.0	0.0
8.71	0.00	0.834	5.50	0.0	0.177	1.5	0.0	-0.3
7.70	0.00	1.23	6.91	0.0	0.269	-1.0	0.0	-0.6
6.64	0.00	1.69	7.90	0.0	0.363	-1.2	0.0	0.4
5.39	0.00	2.49	9.16	0.0	0.517	-1.2	0.0	0.5
4.42	0.00	3.34	10.0	0.0	0.665	-1.5	0.0	0.5
3.59	0.00	4.22	10.7	0.0	0.778	-1.0	0.0	0.5
4.09	0.00	0.224	0.34	0.0	0.031	-10.0	0.0	5.3
4.17	0.00	0.260	0.35	0.0	0.034	-9.0	0.0	4.5
3.81	0.00	0.514	0.970	0.0	0.089	-5.1	0.0	0.5
3.30	0.00	0.802	1.76	0.0	0.163	-2.0	0.0	0.8
2.95	0.00	0.990	2.08	0.0	0.211	-0.8	0.0	-1.1
2.79	0.00	1.01	2.18	0.0	0.222	-1.7	0.0	0.6

续表

平衡水相			平衡有机相			物料衡算/%		
U(IV)/ g·l ⁻¹	U(VI)/ g·l ⁻¹	HNO ₃ / mol·l ⁻¹	U(IV)/ g·l ⁻¹	U(VI)/ g·l ⁻¹	HNO ₃ / mol·l ⁻¹	U(IV)	U(VI)	HNO ₃
1.98	0.0	2.01	3.00	0.0	0.445	0.3	0.0	-0.2
2.03	0.0	1.97	2.94	0.0	0.439	-0.3	0.0	-0.9
1.64	0.0	2.83	3.32	0.0	0.600	-0.1	0.0	-0.9
1.64	0.0	2.98	3.39	0.0	0.624	0.7	0.0	0.9
1.30	0.0	3.97	3.66	0.0	0.773	0.8	0.0	0.2
1.00	0.0	5.08	3.91	0.0	0.917	0.6	0.0	0.4

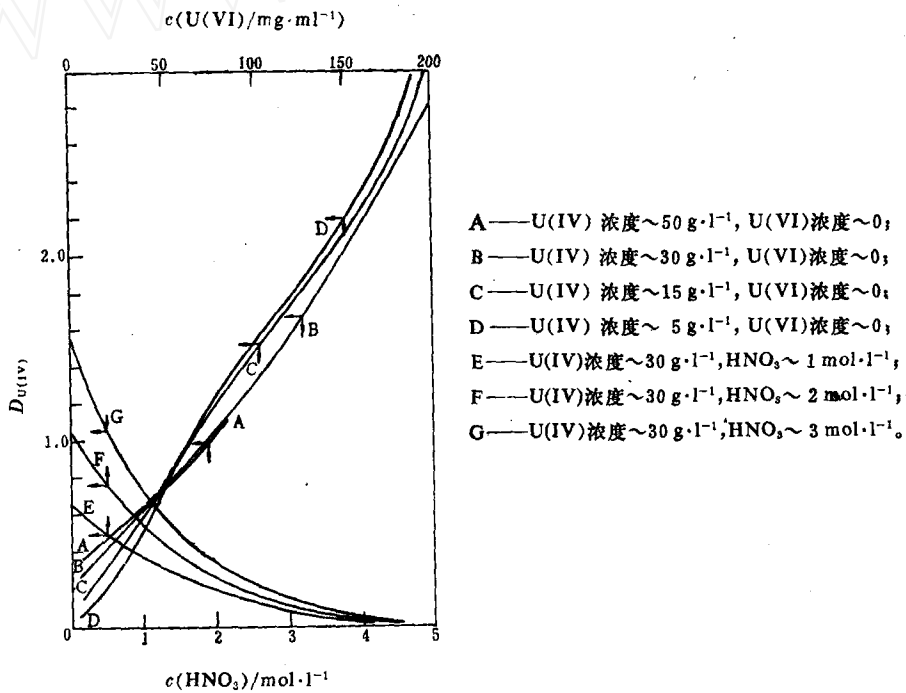


图 1 原始水相中硝酸和铀酰浓度对 U(NO₃)₄ 分酸的影响

表 3 出现第二有机相的平衡数据(25±0.5℃)

原始水相浓度			平衡水相浓度			平衡有机相浓度		
U(IV)/ g·l ⁻¹	U(VI)/ g·l ⁻¹	HNO ₃ / mol·l ⁻¹	U(IV)/ g·l ⁻¹	U(VI)/ g·l ⁻¹	HNO ₃ / mol·l ⁻¹	U(IV)/ g·l ⁻¹	U(VI)/ g·l ⁻¹	HNO ₃ / mol·l ⁻¹
50.4	—	2.82	19.8		2.47	30.3		0.931
58.5	21.8	2.68	26.2	1.22	2.42	30.5	18.0	0.314
48.7	20.9	3.71	20.4	1.08	3.37	27.5	18.2	0.408
48.8	22.3	4.58	12.9	1.02	4.25	30.5	19.1	0.455
48.7	37.2	2.49	28.3	2.69	2.26	19.8	33.0	0.288
46.9	33.8	3.51	24.2	1.81	3.22	23.4	29.0	0.355
50.7	35.6	4.63	22.1	1.66	4.30	27.5	32.0	0.405
48.2	52.8	3.17	29.1	3.71	2.95	18.3	47.4	0.304
51.5	54.6	4.70	28.9	2.75	4.40	21.5	52.6	0.343

4. 虽然对 U(IV)/U(VI) 比值高的样品采取了分离程序, 改善了 U(VI) 浓度的分析精度, 但结果仍不够理想, 还须改进分析方法。

5. TBP-煤油萃取 $U(NO_3)_4$ 时, 与 $Pu(NO_3)_4$ 和 $Th(NO_3)_4$ 等四价金属离子的 TBP 萃取行为相似, 也有可能出现第二有机相。富 TBP 的重有机相呈墨绿色, 沉积在轻有机相和水相之间。贫 TBP 的轻有机相呈淡绿色。

原始水相中 U(IV) 浓度为 45—50 g/l 时, U(VI) 浓度越高, 出现第二有机相的最低酸度有升高的趋势。这是因为, U(VI) 浓度越高, 排挤 U(IV) 进入有机相的能力越强, 增加水相酸度从而提高了 U(IV) 的分配系数, 才有可能使有机相中 U(IV) 浓度达到在此条件下形成第二有机相的临界浓度。

表 3 列出了一些出现第二有机相的样品中, 平衡两组中溶质的浓度(摇匀后取样)。

该萃取体系形成第二有机相的条件, 二个有机相的化学组成以及 U(IV)- NO_3^- 络合物的构成等规律, 有待进一步研究。

参 考 文 献

- [1] Joseph, C. J., Proceeding of the 4th. UN International Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy. Geneva, 8, 349(1970).
- [2] Geel, J. van, Proceeding of the IESC/71, Vol. 1, 579(1971).
- [3] Koch, G., *Kerntechnik*, 20, 367(1978).
- [4] Petrich, G. et al., KFK-3080, (1981).
- [5] Tachimori, S. et al., KFK-3637, (1983).
- [6] 陶成英, 原子能科学技术, 20(1), 13(1986).
- [7] Richardson, G. L., HEDL-TME-75-31, (1975).
- [8] Coddling, J. W. et al., *Ind. Eng. Chem.*, 50, 145(1958).
- [9] Davis, Jr. W., *Nucl. sci. eng.*, 14, 174(1962).
- [10] 陶成英, 原子能科学技术, 20(3), 351(1986).
- [11] 克利夫兰, A. S., “铀化学”翻译组译, 铀化学, 科学出版社, 167(1974).
- [12] Kolarik, Z., Proceeding of the IESC/77, CIM Special, 21, 178(1978).
- [13] Kertes, A. S., Solvent Extraction Chemistry of Metals London, Macmillan, 377(1965).

(编辑部收到日期: 1986 年 6 月 20 日)

DETERMINATIONS OF THE EXTRACTION EQUILIBRIUM DATA OF U(VI), U(IV) AND HNO_3 IN $UO_2(NO_3)_2-U(NO_3)_4-HNO_3$ / 30% TBP KEROSENE SYSTEM

TAO CHENGYING FEI HONGCHENG

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

ABSTRACT

The distribution data of uranous nitrate, uranyl nitrate and nitric acid in U(IV)-U(VI)- HNO_3 /30% TBP kerosene system are systematically determined at $25 \pm 0.5^\circ C$. A total of 187 sets of experimental data is collected under various concentrations of species in the system. The concentrations of different species are as follows: 5—50g/l in U(IV), 10—150g/l in U(VI) and 0.4—4 mol/l in HNO_3 . The calculation of material balances indicated that those data are credible.

Key words Extraction equilibrium, Uranous nitrate, Uranyl nitrate.