

30% TBP-煤油中亚硝酸同铀(IV) 和硝酸的反应

徐向荣 胡景忻 黄怀安 邱孝熹

(中国原子能科学研究院, 北京)

文章研究了 TBP 相亚硝酸同铀(IV)和硝酸的反应, 通过实验, 求得亚硝酸氧化铀(IV)和亚硝酸与硝酸反应速率的经验式, 它们分别为:

$$-\frac{d[U(IV)]}{dt} = 0.14 \frac{[U(IV)][HNO_2]^{0.55}}{[HNO_3]^{1.45}}$$

$$\text{和} -\left(\frac{d[HNO_2]}{dt}\right)_{\text{消}} = 0.16[HNO_2][HNO_3]$$

亚硝酸的变化速率为:

$$\frac{d[HNO_2]}{dt} = 0.14 \frac{[U(IV)][HNO_2]^{0.55}}{[HNO_3]^{1.45}} - 0.16[HNO_2][HNO_3]$$

关键词 亚硝酸, 铀, TBP, 速率方程。

一、前言

近年来, 国内外不少学者发表了有关铀的光化还原的文章, 其主要目的是探讨光化还原应用于核燃料后处理的可能性。铀的光化还原分水相和 TBP 相两大类, 后者因不需还原剂, 同时对现有工艺不需作大的改动, 因而也引起了人们的注意。曾报道过: 在一定条件下, 光化还原会产生亚硝酸^[1-3], 因而影响铀(VI)还原的进行^[4,5]。但是铀(VI)-TBP 体系光化学过程中, HNO₂ 产生的原因, 以及 HNO₂ 与其它组份进行的反应, 都未作详细的研究。光化学过程中 HNO₂ 的产生, 我们已作过研究^[6]。本文着重研究 TBP 相中亚硝酸的化学行为, 得出了亚硝酸氧化铀(IV)和亚硝酸与硝酸反应的速率方程, 同时给出了亚硝酸总的反应速率方程。

二、实验

1. 试剂与仪器 硝酸铀酰: 分析纯; 硝酸铀(IV): 由含肼的硝酸铀酰溶液电解制得; 磷酸三丁酯(TBP): 化学纯, 经酸洗、碱洗、水洗, 然后减压蒸馏纯化; 煤油: 加氢煤油。

2. 分析方法 用分光光度法或重铬酸钾滴定法测定 TBP 相中铀(IV); 用分光光度法测定不含铀的 TBP 相中的亚硝酸^[7]。当 TBP 相有铀时, 先用碱将亚硝酸和铀反洗至水相, 并分出铀沉淀, 然后用利凡诺显色法, 测定其澄清液中的亚硝酸^[8]。

3. 实验方法 将含铀(IV)、亚硝酸和硝酸的 30% TBP-煤油溶液, 按一定比例配制成所需要组成的 TBP 溶液, 实验时每隔一定时间, 取样分析, 通过处理得其反应速率。本文所涉及各组分的浓度均为 30% TBP-煤油中的浓度。

三、结果与讨论

1. 亚硝酸与铀(IV)的反应 TBP 有机相内的 HNO_2 能与 U(IV) 进行反应, U(IV) 被氧化的速率, 随亚硝酸浓度增加而增加, U(IV) 被氧化的速率的对数和亚硝酸浓度对数呈线性关系 (图 1)。其斜率为 0.55, 这与文献报道的 0.52 相近^[9]。铀(IV) 被亚硝酸氧化的速率, 随铀(IV) 浓度增加而线性增加 (图 2), 亚硝酸氧化铀(IV) 还受到硝酸浓度的影响, 酸度高, 氧化速率小, 作对数处理, 得图 3, 其斜率为 0.43。由上面实验结果可知, 铀(IV) 的被氧化速度, 同硝酸铀(IV) 和亚硝酸的浓度有关, 可由下面经验式来表达:

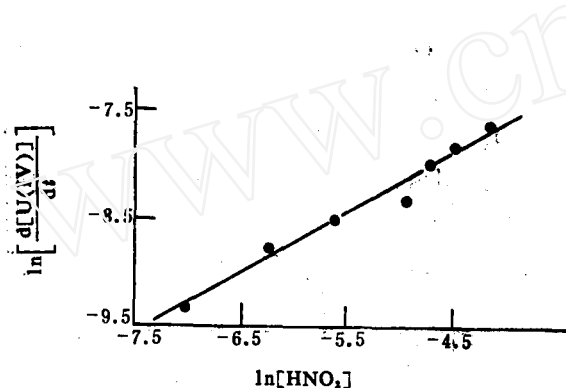


图 1 铀(IV)被氧化速度与亚硝酸浓度关系的对数图
Fig. 1 ln-ln plot of relation between oxidation rate of U(IV) and concentration of HNO_2
[U(IV)] = $2 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$; [HNO₃] = 0.20 mol/l ; 50°C.

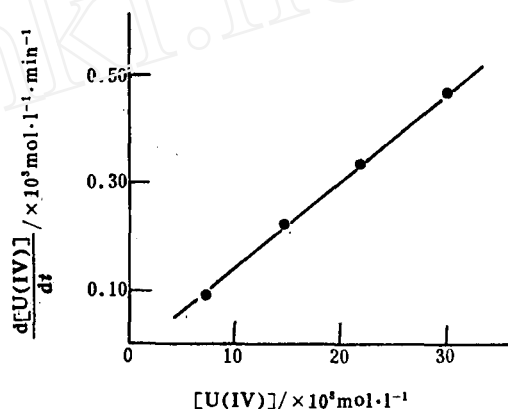


图 2 铀(IV)被氧化速度与铀(IV)浓度的关系
Fig. 2 The relation between oxidation rate of U(IV) and concentration of U(IV)
[HNO₃] = 0.24 mol/l ; [HNO₂] = $6 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$; 50°C.

$$\frac{d[U(IV)]}{dt} = K_1 \frac{[U(IV)][HNO_2]^{0.55}}{[HNO_3]^{0.43}}$$

经数据处理, 可得 $K_1 = 0.14$

2. 亚硝酸与硝酸反应 TBP 相中硝酸与亚硝酸反应, 使亚硝酸减少, 我们称它为消去反应。其浓度变化与时间关系如图 4 所示, 当其它条件不变, 直线斜率 k 是 HNO_3 浓度的函数, HNO_3 浓度愈大, 常数 k 的绝对值也愈大, 将 k 与 HNO_3 浓度作图, 得如图 5 的一条直线, 所以亚硝酸与硝酸反应速率符合下面方程:

$$\left(\frac{d[HNO_2]}{dt} \right)_m = K_2 [HNO_2][HNO_3]$$

由图 5 的直线斜率, 可得 $K_2 = -0.16$

3. 亚硝酸在铀(IV)和硝酸存在的 TBP 相中的反应速率 据文献报道 HNO_2 与铀(IV) 反应生成 NO, NO 与 HNO_3 反应再生成 HNO_2 , 其反应式如下:

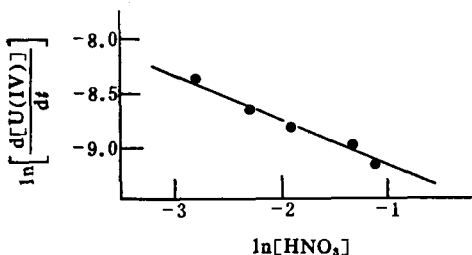


图 3 铀(IV)氧化速度与硝酸浓度关系的对数图

Fig. 3 ln-ln plot of relation between oxidation rate of U(IV) and concentration of HNO₃
[U(IV)]=1.8×10⁻²mol/l, [HNO₃]=6×10⁻²mol/l, 50°C.

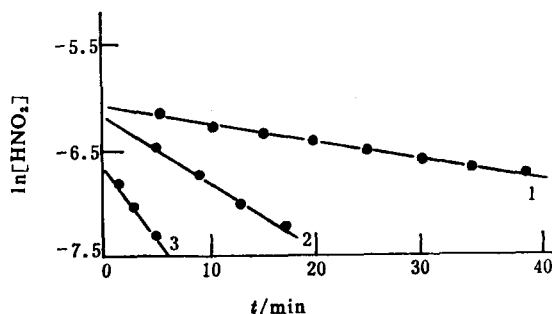
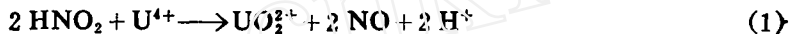


图 4 亚硝酸浓度与时间关系的对数图

Fig. 4 The relation between ln [HNO₂] and reaction time

1—[HNO₂]为0.1 mol/l, 2—[HNO₂]为0.4 mol/l, 3—[HNO₂]为0.8 mol/l, k₁=-0.016, k₂=-0.062, k₃=-0.14, 50°C.



由反应方程(1)和(2)可知,氧化 1 mol U(IV)需消耗 2 mol 的亚硝酸同时又生成 3 mol 亚硝酸,净结果为增加了 1 mol 亚硝酸,因此当体系达到稳态时,亚硝酸的增殖速率等于铀(IV)的被氧化速率即:

$$\left(\frac{d[\text{HNO}_2]}{dt}\right)_{\text{增}} = -\frac{d[\text{U(IV)}]}{dt} = K_1 \frac{[\text{U(IV)}][\text{HNO}_2]^{0.55}}{[\text{HNO}_3]^{0.43}}$$

由于含铀(IV)、硝酸和亚硝酸的 TBP 相中,亚硝酸增殖与消去反应是同时存在的,所以亚硝酸总的反应速率应为:

$$\left(\frac{d[\text{HNO}_2]}{dt}\right)_{\text{总}} = \left(\frac{d[\text{HNO}_2]}{dt}\right)_{\text{增}} + \left(\frac{d[\text{HNO}_2]}{dt}\right)_{\text{消}}$$

即
$$\left(\frac{d[\text{HNO}_2]}{dt}\right)_{\text{总}} = 0.14 \frac{[\text{U(IV)}][\text{HNO}_2]^{0.55}}{[\text{HNO}_3]^{0.43}} - 0.16[\text{HNO}_2][\text{HNO}_3]$$

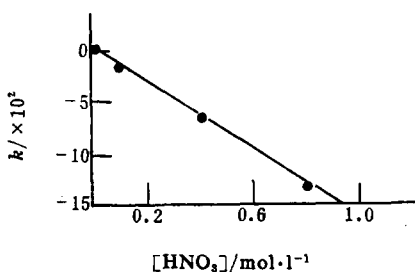


图 5 亚硝酸反应常数与硝酸浓度的关系

Fig. 5 The relation between rate constant of HNO₂ reacting with HNO₃ and concentration of HNO₃

在一定反应时间内,由上式计算的结果与实测结果列于表 1。

从上表可以看出,由 HNO₂ 变化速度的经验公式计算的结果判断体系中 HNO₂ 是增殖或消去,与实验结果是一致的。

表 1 亚硝酸生成量的实测值和计算值比较
Table 1 Yields of nitrous acid calculated and experimentally measured

序号	实验条件(浓度单位mol/l, 温度50°C)	实测值* / $\times 10^{-6} \text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	计算值* / $\times 10^{-6} \text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
1	[U(IV)]=0.0076, [HNO ₂]=0.0088, [HNO ₃]=0.20	-8.0	-12
2	[U(IV)]=0.0043, [HNO ₂]=0.00053, [HNO ₃]=0.24	-1.0	-0.3
3	[U(IV)]=0.0085, [HNO ₂]=0.0008, [HNO ₃]=0.48	-1.3	-2.9
4	[U(IV)]=0.0085, [HNO ₂]=0.0012, [HNO ₃]=0.48	-3.4	-5.2
5	[U(IV)]=0.0085, [HNO ₂]=0.0002, [HNO ₃]=0.24	+2.8	+1.2
6	[U(IV)]=0.024, [HNO ₂]=0.0071, [HNO ₃]=0.20	+19	+21
7	[U(IV)]=0.023, [HNO ₂]=0.0014, [HNO ₃]=0.30	+8.5	+7.9
8	[U(IV)]=0.0043, [HNO ₂]=0.00047, [HNO ₃]=0.12	+4.1	+1.3

* 所列结果如为正值, 表示体系中HNO₂的增殖反应大于HNO₂的消去反应, 负值表示HNO₂的消去反应大于HNO₂的增殖反应。

四、小 结

1. 在 TBP 相中, 亚硝酸氧化铀(IV)是一个复杂反应, 反应速率可表示为:

$$\frac{-d[U(IV)]}{dt} = 0.14 \frac{[U(IV)][HNO_2]^{0.55}}{[HNO_3]^{0.43}}$$

2. 在 TBP 相中, 亚硝酸同硝酸反应的速率方程为:

$$\left(\frac{-d[HNO_2]}{dt}\right)_{\text{消}} = 0.16[HNO_2][HNO_3]$$

3. 在含有 U(IV), HNO₃ 和 HNO₂ TBP 相中, 亚硝酸的变化速率在一定范围内, 可用式

$$\frac{d[HNO_2]}{dt} = 0.14 \frac{[U(IV)][HNO_2]^{0.55}}{[HNO_3]^{0.43}} - 0.16[HNO_2][HNO_3] \text{ 计算。}$$

参 考 文 献

- [1] Rofer-Depoorter. C. K. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 39, 631(1977).
 [2] Depoorter. G. L. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 40, 1895(1978).
 [3] Rofer-Depoorter. et al., *C. K. J. Inorg. Nucl. Chem.*, 41, 215(1979).
 [4] 王同生等, 核化学与放射化学, 6(2), 83(1984).
 [5] 康锡惠等, 核化学与放射化学, 6(1), 6(1984).
 [6] 徐向荣等, 核化学与放射化学, 10(4), 193(1988).
 [7] Woodhend. J., AERE-3432(1960).
 [8] 沈乃葵等, 分析化学, 5(5), 332(1977).
 [9] Slade, A. L., DP-554(1961).

(编辑部收到日期: 1987年8月6日)

REACTION OF NITROUS ACID WITH U(IV) AND NITRIC ACID IN 30% TBP- KEROSENE SOLUTION

XU XIANGRONG HU GINGXIN HUANG HUIAN QIU XIAOXI

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

ABSTRACT

Reaction of nitrous acid with U(IV) and nitric acid in 30% TBP-kerosene solution is investigated, the rate equations of oxidation of U(IV) by nitrous acid and that of nitrous acid reacting with nitric acid can be expressed as:

$$-d[U(IV)]/dt = 0.14[U(IV)] [HNO_2]^{0.55} / [HNO_3]^{0.43}$$

and

$$-d[HNO_2]/dt = 0.16[HNO_2] [HNO_3]$$

respectively, and the overall reaction rate equation for nitrous acid is:

$$d[HNO_2]/dt = 0.14[U(IV)][HNO_2]^{0.55} / [HNO_3]^{0.43} - 0.16[HNO_2][HNO_3]$$

Key words Nitrous acid, Uranium, TBP, Reaction rate equation.