

volume of $U(NO_3)_4$ are not available in literature.

In the present work, the molar volumes of $U(NO_3)_4$ and HNO_3 are calculated by linear fitting of the experimental data. The result of the molar volume of HNO_3 is consistent with those in literature.

Key words Uranous nitrate, Molar volume.

温度对 TBP 萃取 $U(NO_3)_4$ 的影响

陶 成 英

中国原子能科学研究院, 北京

关键词 $U(NO_3)_4$, 萃取平衡, 温度效应。

一、前 言

温度对 TBP 萃取 $U(NO_3)_4$ 的影响前人研究的不多^[1,2]。文献[1]表明, $U(NO_3)_4$ 在 30% TBP-煤油与 2 N HNO_3 之间的分配系数随平衡温度的上升而略有下降。然而文献[2]的结论则与此相反。

本文报告 $U(NO_3)_4$ 在 30% TBP-煤油与 1-4 N HNO_3 之间的分配系数和温度的关系, 以及平衡水相酸度为 1.12 m 和 2.20 m 时的萃取过程的热力学函数。

二、实验和分析方法

同文献[4]。

三、结果与讨论

1. 温度对 30% TBP-煤油萃取 $U(NO_3)_4$ 的影响

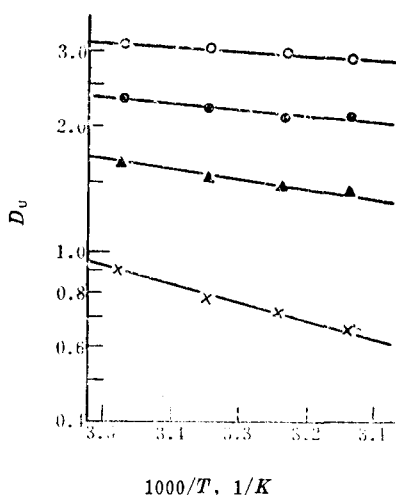


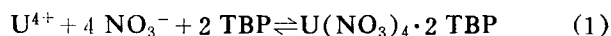
图 1 30% TBP 萃取 $U(NO_3)_4$ 时, D_u 与温度 T 的关系
平衡水相酸度: ×—1 N; ▲—2 N; ●—3 N; ○—4 N。原始水相 $U(IV)$ 浓度 ≤ 5 mg/ml。

温度对铀(IV)的分配比 D_u 的影响示于图 1。

从图 1 可知, 在所研究的范围内, 随着平衡温度的上升, D_u 略有下降。这与文献[1]的结果相符。此外, 由图 1 还可得知, 随着平衡酸度的增加, 萃取过程受温度的影响越小。

2. 萃取过程的热力学函数

一般说来, TBP 萃取 $U(NO_3)_4$ 可由下式表达:



其浓度平衡常数 K_c 为:

$$K_c = \frac{[U(NO_3)_4 \cdot 2 TBP]_o}{[U^{4+}]_a \cdot [NO_3^-]_a^4 \cdot [TBP]_a^2} \quad (2)$$

其中下标 a、o 分别表示水相和有机相。

考虑到 U^{4+} 与 NO_3^- 之间的络合度 Y_0 , 式(2)

取对数整理后得:

$$\lg D_U = \lg K_c + 4 \lg [\text{NO}_3^-]_a - \lg Y_0 + 2 \lg [\text{TBP}] \quad (3)$$

如果保持平衡水相的条件不变,在一定平衡温度下测量不同 TBP 浓度下 $\text{U}(\text{NO}_3)_4$ 的分配系数,由 $\lg D_U$ 和 $\lg [\text{TBP}]_0$ 的数据可拟合出一直线方程:

$$\lg D_U = A + B \lg [\text{TBP}]_0 \quad (4)$$

由于平衡水相中 $[\text{NO}_3^-]_a$ 是已知的, Y_0 可通过相应的实验计算出,从而由式 (4) 的 A 值就可计算出该温度下的 $\lg K_c$ 值。改变温度,重复上述过程,就可得到一系列温度下的 $\lg K_c$ 值。根据 Van't Hoff 方程。

$$-RT \ln K_c = \Delta H - T \Delta S \quad (5)$$

如果可以假设萃取体系中 $\text{U}(\text{NO}_3)_4$, HNO_3 , TBP 的活度与平衡温度的变化关系不大,则:

$$\frac{\partial \ln K_c}{\partial \frac{1}{T}} \approx \frac{\partial \ln K_c}{\partial \frac{1}{T}} = -\Delta H/R \quad (6)$$

从而由 $\ln K_c \sim \frac{1}{T}$ 标绘出的直线的斜率得到 $-\Delta H/R$,进而计算出 TBP 从 $\text{U}(\text{NO}_3)_4$ - HNO_3 溶液中萃取 $\text{U}(\text{NO}_3)_4$ 这一过程的焓变 ΔH 。

利用 TTA 萃取法^[3]测定了平衡水相离子强度为 1 M 和 2 M 时 14 至 45°C 下的 Y_0 值,由 $Y_0 \sim T$ 拟合出的经验关系如式 (7) 所示:

$$\left. \begin{aligned} I=1 \text{ M}, Y_0 &= 0.449 e^{0.654\tau} \\ I=2 \text{ M}, Y_0 &= 0.738 e^{0.748\tau} \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

其中 $\tau = 1000/T$, T 为平衡时的绝对温度 (K)。

将 5.1%—100% TBP, 在温度 14—45°C 和平衡水相酸度为 1 M 和 2 M 条件下,萃取 $\text{U}(\text{NO}_3)_4$ 所得到的分配系数数据,拟合出的方程簇如表 1 所示。

表 1 不同 TBP 浓度下 D_U 与平衡温度的关系*

平衡水相酸度	$\lg D_U = A + B \lg [\text{TBP}]$	14°C	25°C	35°C	45°C
1N ($[\text{NO}_3^-] = 1.12m$)	方程 (4) 的 A	.0773	.0208	-.0141	-.0544
	方程 (4) 的 B	1.945	1.924	1.915	1.998
	$\ln K_c$	1.197	.987	.833	.675
2N ($[\text{NO}_3^-] = 2.20m$)	方程 (4) 的 A	.567	.592	.579	.552
	方程 (4) 的 B	1.705	1.900	1.910	1.930
	$\ln K_c$.451	.405	.307	.166

* 计算中 HNO_3 摩尔体积及纯 TBP 的质量摩尔数引自 [6], $\text{U}(\text{NO}_3)_4$ 摩尔体积引自 [5]。

图 2 显示了 $K_c \sim T$ 的关系。根据 (6) 式计算出的 ΔH 和 K_c 计算出的 ΔS 与 ΔG 列于表 2。

由表 2 数据, $\ln K_c \sim T$ 的关系可表达成:

$$\ln K_c = 1352 \frac{1}{T} - 4.13 \quad (\text{平衡水相} [\text{NO}_3^-] \text{ 为 } 1.12m)$$

表 2 TBP 从 $U(NO_3)_4$ - HNO_3 中萃取 $U(NO_3)_4$ 的热力学函数(25°C)

平衡水相 $[NO_3^-]$, m	K_c	$-\Delta G$, kJ/m	ΔH , kJ/m	ΔS , $J/m \cdot K$
1.12	2.71	2.47	-12.7	-34.3
2.20	1.45	.921	-6.97	-20.2

$$\ln K_c = 832 \frac{1}{T} - 2.42 \quad (\text{平衡水相} [NO_3^-] \text{ 为 } 2.20 m)$$

用同样的方法处理了 TBP 萃取 HNO_3 的数据, 图 3 显示了 TBP 萃取 HNO_3 过程的浓度平衡常数 K_H 与 T 的关系。表 3 列出了 TBP 萃取 HNO_3 过程的热力学函数

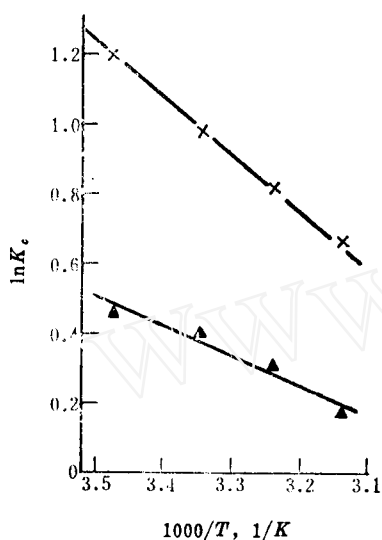


图 2 TBP 萃取 $U(NO_3)_4$ 过程的 K_c 与 T 的关系
平衡水相 $[NO_3^-]$: ×——1.12 m ; ▲——2.20 m 。

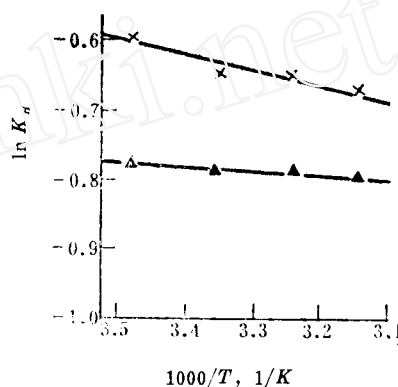


图 3 TBP 萃取 HNO_3 过程的 K_H 与 T 的关系
平衡水相硝酸根浓度: ×——1.12 m ; ▲——2.20 m 。

根据数据, $\ln K_H$ 与 T 的关系可表达成:

$$\ln K_H = 421 \frac{1}{T} - 2.86 \quad (\text{平衡水相} [NO_3^-] \text{ 为 } 1.12 m)$$

$$\ln K_H = 128 \frac{1}{T} - 2.22 \quad (\text{平衡水相} [NO_3^-] \text{ 为 } 2.20 m)$$

表 3 TBP 萃取 HNO_3 过程的热力学函数(25°C)

平衡水相中 $[NO_3^-]$, m	K_H	$-\Delta G$, kJ/m	ΔH , kJ/m	ΔS , $J/m \cdot K$
1.12	.227	-3.67	-3.50	-23.8
2.20	.166	-4.48	-1.06	-18.5

测得的热力学函数值表明, TBP 萃取 $U(NO_3)_4$ 过程的焓变 ΔH 为负值, 即伴随萃取过程的发生, 要释放出热量。随着平衡水相酸度的增加, ΔH 增大, 过程的释热减小。所以平衡温度上升后, $U(IV)$ 分配系数下降, 酸度越高, 下降的趋势越小。

TBP 萃取 HNO_3 过程的温度效应与 TBP 萃取 $\text{U}(\text{NO}_3)_4$ 的过程相似。

本文报告的 HNO_3 萃取过程的热力学函数值与文献[7]的结果相近。 $\text{U}(\text{NO}_3)_4$ 的数据与文献[8]可以比较。

由于不知道萃取体系各组分的活度系数,计算出萃取过程的热力学平衡常数 K ,比较困难,只能以浓度平衡常数 K_c 计算各热力学函数值。这样得出的结果具有很大的近似性。

本工作曾得到周金中同志有益的帮助,在此表示谢意。

参 考 文 献

- [1] 中国科学院应用化学研究所报告, I-003(1965).
- [2] Patil, S. K. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**(7), 2537-2545(1973).
- [3] Ramaniam, A. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **40**(6), 1167(1978).
- [4] 陶成英, 原子能科学技术, **20**(1), 13 (1986).
- [5] 陶成英, 原子能科学技术, 本期 351 页。
- [6] Richardson, G. L. et al., HEDK-TME-75-31(1975).
- [7] Marcus, Y. et al., 液-液分配反应的平衡常数——有机磷萃取剂和烷基铵盐萃取剂(青石译), 原子能出版社, 1978 年 25 页。
- [8] *Ibid.*, 32 页。

(编辑部收到日期: 1984 年 6 月 25 日)

THE TEMPERATURE EFFECT ON THE EXTRACTION OF URANOUS NITRATE BY TBP

TAO CHENGYING

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

ABSTRACT

The temperature effect on the extraction of uranous nitrate by TBP was not thoroughly investigated and there is inconsistency in the published data. The temperature effect on the distribution coefficient of $\text{U}(\text{NO}_3)_4$ between 30% TBP-kerosene and 1-4 *N* HNO_3 is studied in this work and the thermodynamic functions of the extraction equilibrium are reported when the acidity of the aqueous phase is 1.12*m* and 2.20*m* respectively.

Key words Temperature effect, Uranous nitrate, Extraction.