

磷酸三丁酯萃取体系中两相的物性—— 密度、粘度和表面张力

郁建涵 李雪冰 王进玲 赵凤钦 王丽萍 沙清桂

(清华大学核能技术研究所)

根据 Purex 流程的萃取体系,较完整地测量了磷酸三丁酯-煤油溶液萃取硝酸铀酰和硝酸水溶液时,两相的密度、粘度和表面张力。测定范围为:平衡水相中铀浓度 0—450 克/升,硝酸浓度 0—3N,平衡有机相中铀浓度 0—135 克/升,硝酸浓度 0—1N;温度为 25—50°C。推导了各物性随组成和温度变化的经验公式。与文献资料比较表明,本文提出的经验公式能较好地反映各物性的变化规律。

前 言

磷酸三丁酯(TBP)在原子能的化工过程中已获得了广泛的应用。随着原子能事业的发展,萃取过程中流体力学的研究也日益深入。两相的各种物性参数(主要是密度、粘度和界面张力等)是研究流体力学必不可少的参数。同时研究物性的变化又是研究萃取热力学的一种手段^[1]。因此测量萃取体系中两相的物性参数是很必要的。过去有关这方面的报道甚少。虽在早期曾有一些报道^[2,3],但是除了密度外,其它数据不够齐全,过于简单。尤其是缺少各种物性参数的温度系数,不能满足流体力学研究的需要。为此,本文重点测量了 32% TBP*-煤油萃取硝酸铀酰水溶液时,两相的密度、粘度、表面张力(包括界面张力)以及各种物性的温度系数。

实 验 部 分

1. 实 验 内 容

(1) 测量 25—50°C 范围内 32% TBP-煤油萃取硝酸铀酰水溶液时,两相的密度、粘度、表面张力和两相间的界面张力。平衡后水相的铀浓度为 0—450 克/升、硝酸浓度为 0—3 N;平衡后有机相的铀浓度为 0—135 克/升、硝酸浓度为 0—1N。

1980年1月29日收到。

* 本应为 30% TBP-煤油溶液,但是在实验中用酸饱和法测定的实际浓度为 32% TBP。

(2) 测量 25—45℃ 范围内 0—32% TBP-煤油与水平衡时, 两相的密度、粘度、表面张力和两相间的界面张力。

2. 试剂与仪器

- (1) TBP 上海试剂厂, 三级。纯化方法见文献[4]。
- (2) 煤油 锦州 240 号加氢煤油。纯化方法见文献[4]。
- (3) 硝酸铀酰母液的配制 核纯 U_3O_8 用硝酸溶解、蒸浓成母液后储存备用。
- (4) 比重瓶 5 毫升。
- (5) 毛细管粘度计 毛细管直径为 0.6 毫米。

3. 测量方法

准确量取一定体积的 TBP 和煤油配制成 0—32% 的 TBP-煤油溶液, 在常温下与水平衡; 或者将硝酸铀酰母液和硝酸配制成不同浓度的水溶液, 在常温下与 32% TBP-煤油平衡。分相后分别取一部份溶液测量两相的密度和粘度, 用剩余的两相溶液测量表面张力和界面张力。

(1) 密度的测量 分别取平衡后的水相或有机相于比重瓶中, 在不同温度下恒温 15 分钟擦干后称重。密度的计算公式如下:

$$\rho_t = (\rho_1 - \rho_2) \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} + \rho_2 \quad (1)$$

式中 ρ_t 为不同温度 t 时溶液的密度, 克/厘米³; ρ_1 为水在该温度下的密度, 克/厘米³; ρ_2 为空气在该温度下的密度, 克/厘米³; m_1 为比重瓶的空瓶重, 克; m_2 为水与比重瓶的总重量, 克; m_3 为待测溶液与比重瓶的总重量, 克。

(2) 粘度的测量 分别取平衡后的水相或有机相于毛细管粘度计中, 在不同温度下恒温 15 分钟后测量流动时间。温度的控制精度为 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 。绝对粘度的计算公式如下:

$$\eta_t = \left(C\tau - \frac{B}{\tau} \right) \rho_t \quad (2)$$

式中 η_t 为绝对粘度, 厘泊; τ 为流动时间, 秒; C 和 B 分别为毛细管粘度计的常数, 均用水标定。

(3) 表面张力和界面张力的测量 液滴法(Drop Method)经修正后, 是测量表面张力和界面张力较方便又精确的一种方法。若一滴液体自毛细管中流出, 假设其形状为一圆柱, 其半径与毛细管外径相同, 则表面张力所能拉住的液体最大重量应是:

$$W = mg = 2\pi r \sigma$$

由于液滴的边很少是垂直的, 同时液滴并非全部落下, 所以应加以修正。实验证明, 修正值是 v/r^3 的函数^[5]。所以表面张力的计算公式如下:

$$\sigma_t = \frac{v \rho_t g}{r} F \quad (3)$$

式中 σ_t 为不同温度下的表面张力, 达因/厘米; g 为重力加速度 = 980 厘米/秒²; r 为毛细管外圆半径, 厘米; F 为修正系数^[5]。界面张力的计算公式如下:

$$\sigma_{1-2} = \frac{v(\rho_1 - \rho_2)g}{r} F. \quad (4)$$

式中 σ_{1-2} 为某温度下两相间的界面张力, 达因/厘米; ρ_1 和 ρ_2 分别为两相的密度, 克/厘米³。

测量装置如图1所示。滴头是用0.2毫升的移液管改制的。在中间有一个泡使总体积约为1毫升, 并用水标定实际体积。滴头的头部要求圆形度好、平滑, 因此要用金钢砂仔细磨平并用直读显微镜测量外径。测量时将平衡后的两相溶液一起放入试管2中, 滴头1插入试管2。恒温后用针筒4吸取一部份水相溶液到滴头1中, 并将滴头移到有机相的液面以上的空间, 让溶液缓慢落下, 读取总体积和滴数。根据公式(2)计算出水相的表面张力。若吸取有机相用相同的方法测量, 则可计算出有机相的表面张力。当滴头吸取水相后移入有机相内进行测量, 则可根据公式(4)计算出两相间的界面张力。

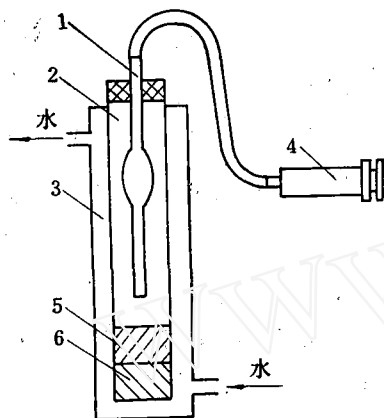


图1 表面张力和界面张力测定装置

1——滴头; 2——试管; 3——恒温夹套;
4——针筒; 5——有机相溶液;
6——水相溶液。

(4) 铀浓度的分析 两相的铀浓度均采用亚铁-重铬酸钾滴定法测定。我们根据文献[6]的分析方法, 作了部分修改。详细的分析原理和步骤见文献[7]。

(5) 酸浓度的分析 两相的酸浓度均采用硫酸铵为络合剂的碱滴定法测定^[8]。

测量结果

1. 不同铀、酸浓度水溶液与32% TBP-煤油平衡后各种物性的测量结果

(1) 密度 有机相的密度与铀、酸浓度呈线性关系, 其经验公式*为:

$$\rho_{25} = 0.819 + 1.34 \times 10^{-3} C_U + 0.027 C_H. \quad (5)$$

式中 ρ_{25} 为25℃下的密度, 克/厘米³; C_H 为酸浓度, N ; C_U 为铀浓度, 克/升。温度系数的经验公式为:

$$\rho_t = \rho_{25} [1 - 9.1 \times 10^{-4} (t - 25)]. \quad (6)$$

在25—50℃范围内, 根据公式(5)和(6)计算的结果与测量值之间的平均相对误差小于±0.11%。

水相密度与铀、酸浓度亦均呈线性关系, 但其斜率随铀、酸浓度的增加而逐渐变小; 而温度系数随铀、酸浓度的增加而增大。经验公式分别为:

$$\rho_{25} = 0.999 + 1.35 \times 10^{-3} C_U + 0.032 C_H - 8.3 \times 10^{-6} C_U C_H, \quad (7)$$

$$\rho_t = \rho_{25} - (3.3 + 0.66 C_H + 8.8 \times 10^{-3} C_U + 2 \times 10^{-3} C_U C_H) \times 10^{-4} (t - 25). \quad (8)$$

在25—50℃范围内, 根据公式(7)和(8)计算的值与测量值之间的平均相对误差小于

* 所有经验公式均根据图形的变化规律, 凭经验决定, 其常数用图解法求得。

±0.12%。

(2) 粘度 有机相的粘度与铀、酸浓度的关系如图2和3所示。图2表明有机相的粘度与铀浓度呈曲线关系, 随着有机相中铀浓度的增加, 其粘度增加得越来越大。图3表明有机相的粘度最初随酸浓度的增加而增大, 到酸浓度为0.56N左右时达到最大值, 以后又随酸浓度的增加而变小。同时图2还表明铀浓度的增加又能降低酸浓度对粘度的影响。因此, 绝对粘度的经验公式为:

$$\eta_{25} = 1.768 + 0.233(1 - e^{-3.32C_H})e^{-0.0293C_U} + 7.66 \times 10^{-3}C_U + 3.63 \times 10^{-5}C_U^2$$

($C_H = 0 - 0.6N$; $C_U = 0 - 135$ 克/升). (9)

$$\eta_{25} = 1.937 + 0.0324e^{-8.61(C_H - 0.60)} \quad (C_H = 0.6 - 0.9N; C_U = 0). \quad (10)$$

温度系数与铀、酸浓度有关, 但酸浓度的影响较小, 所以经验公式为:

$$\eta_t/\eta_{25} = A - 2 \times 10^{-3}C_U$$

$$\lg A = \frac{785.8}{T} - 2.637. \quad (11)$$

在25—50℃范围内, 根据公式(9), (10)和(11)计算的值与测量值之间的平均相对误差小于±0.6%。水相粘度与铀、酸浓度的关系如图4和5所示。从图上可以看到水相的相对粘度随铀、酸浓度的增加而增大, 呈曲线关系。经验公式为:

$$(\eta/\eta_{H_2O})_{25} = 1.006 + 9.2 \times 10^{-3}C_H + 9.8 \times 10^{-3}C_H^2 + 1.75 \times 10^{-3}C_U + 6.7 \times 10^{-6}C_U^2 + 1.2 \times 10^{-4}C_UC_H. \quad (12)$$

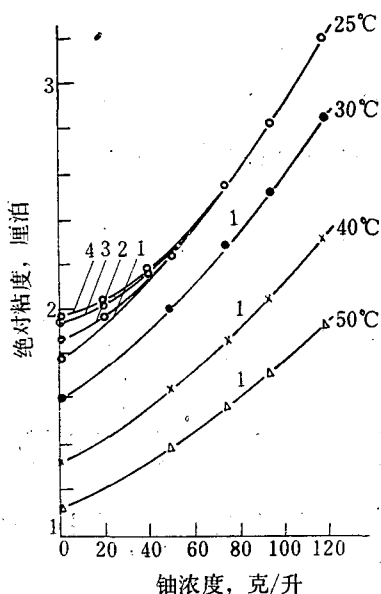


图2 $UO_2(NO_3)_2-HNO_3-H_2O-32\%TBP$ 体系中有机相粘度与铀、酸浓度和温度的关系

1 — $C_H = 0$; 2 — $C_H = 0.18N$;
3 — $C_H = 0.39N$; 4 — $C_H = 0.60N$.

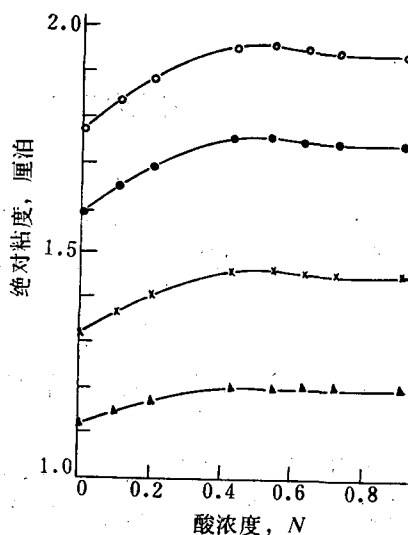


图3 $HNO_3-H_2O-32\%TBP$ 体系中有机相粘度与酸浓度和温度的关系

○ — 25℃; ● — 30℃;
× — 40℃; ▲ — 50℃.

上式中 $(\eta/\eta_{H_2O})_{25}$ 为 25℃ 时的相对粘度。相对粘度与温度呈线性关系, 其斜率与铀、酸浓度有关, 经验公式为:

$$(\eta/\eta_{H_2O})_t = (\eta/\eta_{H_2O})_{25} + [9 \times 10^{-4} C_H - 3 \times 10^{-4} + 5.5 \times 10^{-6} C_U - (5.6 + 0.47 C_H) \times 10^{-8} C_U^2](t - 25). \quad (13)$$

在 25—50℃ 范围内, 根据公式(12)和(13)计算的值与测量值之间的平均相对误差小于 $\pm 0.9\%$ 。

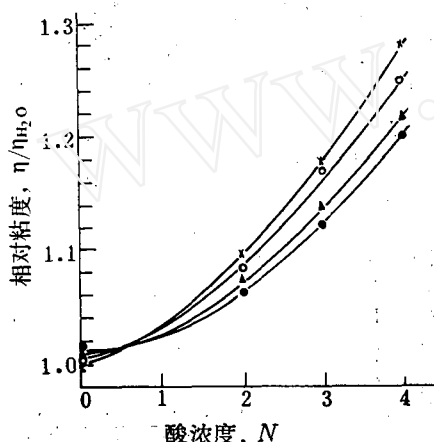


图4 $HNO_3-H_2O-32\%TBP$ 体系中水相的相对粘度与酸浓度和温度的关系

●—25℃; ▲—30℃; ○—40℃; ×—50℃。

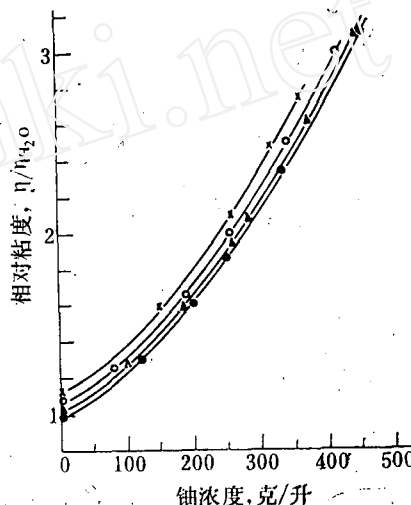


图5 $UO_2(NO_3)_2-HNO_3-H_2O-32\%TBP$ 体系中水相的相对粘度与铀、酸浓度的关系 ($t=25^\circ C$)

●— $C_H=0$; ▲— $C_H=1N$;
○— $C_H=2N$; ×— $C_H=3N$ 。

(3) 表面张力与界面张力 有机相的表面张力与铀、酸浓度无关, 仅是温度的函数。经验公式为:

$$\log \sigma_t = 0.8948 + \frac{154}{T}. \quad (14)$$

根据公式(14)计算的值与测量值之间的平均相对误差小于 $\pm 0.8\%$ 。

水相的表面张力与铀、酸浓度之间的关系如图6所示。从图上可以看到最初随铀浓度的增加, 表面张力增大得很快, 以后就逐渐变慢。酸浓度越大, 开始时增加的速度也越大。经验公式为:

$$\sigma_{25} = (11 + 0.3 C_H) \left(\frac{C_U}{238} \right)^{\frac{1}{1.3 + 0.5 C_H}} + 35.5 + 0.8 C_H. \quad (15)$$

其温度系数的经验公式为:

$$\sigma_t = \sigma_{25} - (1 + 0.16 C_H^2) \times 10^{-6} C_U^2 (t - 25). \quad (16)$$

公式(15)和(16)的计算值与测量值之间的平均相对误差小于 $\pm 1.5\%$ 。

有机相与水相之间的界面张力与水相铀、酸浓度的关系如图7所示。从图上可以看到,最初界面张力随铀、酸浓度的增加而增大,达到最高值后,界面张力又随铀、酸浓度增加而逐渐下降。而且酸浓度越大,界面张力增加或下降的变化趋势也越大。 25°C 时界面张力的经验公式没有推导,可从图上查得。温度系数的经验公式为:

$$\sigma_t = \sigma_{25} - (0.088e^{-0.02C_U} - 0.02)(t - 25). \quad (17)$$

公式(17)的计算值与测量值之间的平均相对误差小于 $\pm 1.5\%$ 。

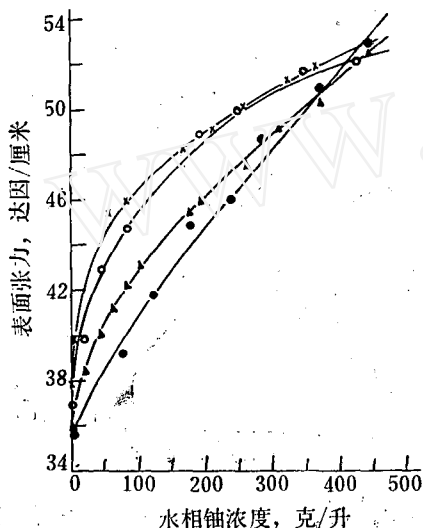


图6 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O-32\%TBP}$ 体系中水相表面张力与铀、酸浓度的关系($t=25^\circ\text{C}$)

●— $C_H=0$; ▲— $C_H=1\text{ N}$;
○— $C_H=2\text{ N}$; ×— $C_H=3\text{ N}$ 。

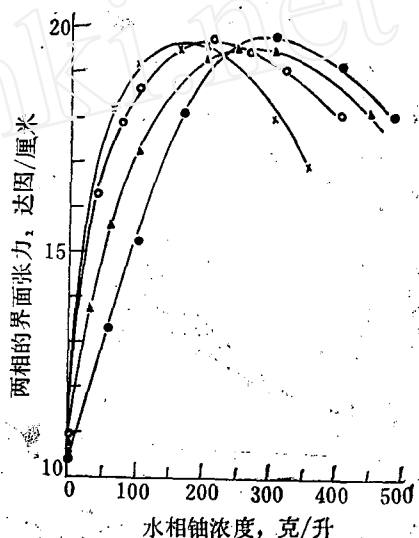


图7 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O-32\%TBP}$ 体系中两相之间的界面张力与水相铀、酸浓度的关系($t=25^\circ\text{C}$)

●— $C_H=0$; ▲— $C_H=1\text{ N}$;
○— $C_H=2\text{ N}$; ×— $C_H=3\text{ N}$ 。

2. 不同浓度的TBP-煤油与水平衡后各种物性的测量结果

(1) 密度 有机相的密度与TBP的浓度呈线性关系,温度系数与TBP浓度关系不大,所以经验公式为:

$$\rho_t = 0.744 + 0.234C - 7.8 \times 10^{-4}(t - 25). \quad (18)$$

式中 C 为TBP的体积百分浓度。公式(18)的计算值与测量值的平均相对误差小于 $\pm 0.1\%$ 。平衡后水相的密度与纯水的密度相同。

(2) 粘度 有机相的粘度与TBP浓度的关系如图8所示。图8表明有机相的粘度随TBP浓度增加而增大,呈曲线关系。绝对粘度的经验公式为:

$$\eta_{25} = 1.260 + 0.15C + 4.38C^2. \quad (19)$$

温度系数的经验公式为:

$$\eta_t/\eta_{25} = A - 0.0065(t - 25)C,$$

$$\log A = \frac{618}{T} - 2.074. \quad (20)$$

公式(19)和(20)的计算值与测量值之间的平均相对误差小于 $\pm 0.9\%$ 。

平衡后水相的粘度与纯水的粘度相同。

(3) 表面张力与界面张力 有机相的表面张力

与 TBP 浓度呈线性关系, 温度系数与浓度无关。

所以经验公式为:

$$\sigma_t = 24.5 + C - 0.093(t - 25). \quad (21)$$

公式(21)的计算值与测量值之间的平均相对误差小于 $\pm 0.2\%$ 。

水相的表面张力与 TBP 浓度的关系如图 9 所示。纯煤油对表面张力的影响较小, 但是当含有一定量的 TBP 之后, 表面张力就很快下降。经验公式为:

$$\sigma_{25} = 33.6 + \frac{0.358}{C + 0.011}. \quad (22)$$

温度系数的经验公式为:

$$\sigma_t = \sigma_{25} + (0.13 - 0.33C)(t - 25) \quad (C = 0.05 - 0.30). \quad (23)$$

$$\sigma_t = \sigma_{25} - 0.03(t - 25) \quad (C = 0). \quad (24)$$

根据公式(22)、(23) 和(24)计算的值与测量值之间

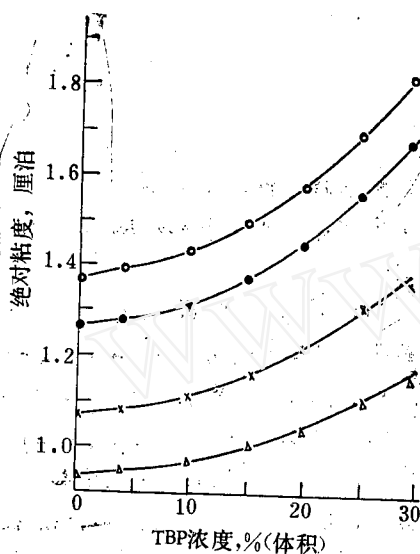


图8 TBP与水平平衡后有机相的粘度与TBP浓度和温度的关系

○ — 20°C; ● — 25°C;
× — 35°C; ▲ — 45°C.

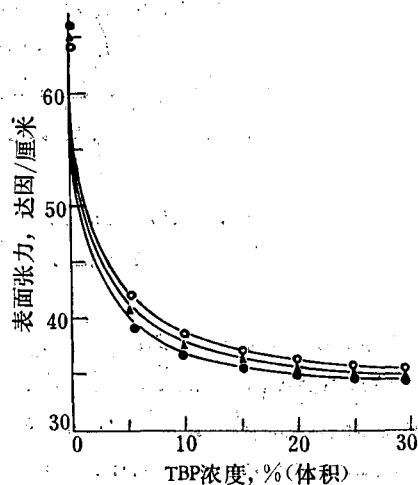


图9 TBP与水平平衡后水相的表面张力与TBP浓度和温度的关系

● — 25°C; ▲ — 35°C; ○ — 45°C.

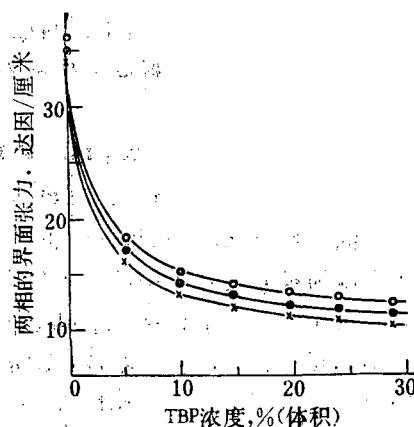


图10 TBP与水平平衡后两相之间的界面张力与TBP浓度和温度的关系

× — 25°C; ● — 35°C; ○ — 45°C.

的平均相对误差小于 $\pm 1\%$ 。

平衡后水相和有机相之间的界面张力和 TBP 浓度的关系如图 10 所示。界面张力的变化趋势与表面张力的变化趋势相同。温度系数与 TBP 浓度无关。经验公式为:

$$\sigma_i = 9.2 + 0.48 \frac{1}{C + 0.019} + 0.085(t - 25). \quad (25)$$

公式(25)的计算值与测量值之间的平均相对误差小于 $\pm 1.2\%$ 。

讨 论

1. 各种物性数据的误差决定于铀、酸浓度的分析误差和各种物性的测量误差。

铀浓度分析方法的精度很高,通常测定时的相对算术平均误差小于 $\pm 0.4\%$ 。酸浓度的分析误差与浓度有关。当 $C_H = 2N$ 时,相对算术平均误差小于 $\pm 1\%$ 。

各种物性的测量精度,由于测量方法的不同相差很大。测量密度时的称量误差小于 $\pm 0.1\%$,所以经验公式计算值与测量值之间的相对误差也较小。粘度的测量误差来源于流动时间的测量、粘度计常数的标定和温度的控制。通常测量时间的相对算术平均误差为 $\pm 0.2\%$,毛细管粘度计常数的标定误差为 $\pm 0.5\%$ 。温度的控制精度为 $\pm 0.1^\circ\text{C}$,引起粘度的变化约为 $\pm 0.3\%$ 。所以粘度测量的相对算术平均误差小于 $\pm 1\%$ 。表面张力和界面张力的测量误差较大,其误差来源于温度的控制、滴头半径和体积的标定、滴头的圆形程度和平滑程度、液滴的下落速度等(密度越大,影响越大);另外在测定水相表面张力时,滴头的头部如沾有少量 TBP 也会造成很大的误差。通常在测量中表面张力和界面张力的误差小于 $\pm 2\%$ 。

上述误差分析表明,密度、粘度和表面张力(包括界面张力)的测量精度与经验公式计算值和测量值之间的相对误差基本上是一致的。其中粘度和表面张力的测量精度还应进一步提高。

2. 有关密度、粘度和表面张力的数据曾有些报道,现与我们的经验公式作一比较。

(1)不同浓度的 TBP-煤油溶液与水平衡后,有机相密度的经验公式(18),在 20°C 时计算值与文献[2]的计算值是一致的。有机相粘度的经验公式(19)和(20),在 20°C 时的计算值也与文献[2]的计算值相吻合。对于表面张力和界面张力,文献[2]没有经验公式,但是从图形上来看,两者在 20°C 时的数据也是相近的。从以上分析说明,我们的经验公式能更好地反映不同温度下的物性。

(2)32% TBP-煤油与硝酸铀酰水溶液平衡后有机相密度的经验公式中,铀浓度一项的系数比文献[3]稍低一些,当 $C_U = 130$ 克/升时,我们的计算值比文献[3]的计算值小 0.3% 。酸浓度一项的系数与文献[3]和[10]相一致。

水相密度的经验公式中引进了铀浓度和酸浓度对密度的相互影响的一项,其计算值与文献[3]和[9]基本一致。水相密度的温度系数与文献[11]的计算值相近。但是我们以铀、酸浓度和温度来关联,这样便于了解铀、酸浓度对温度系数的影响。根据经验公式(7)和(8)计算 60°C 时的密度,比文献[12]的测量值小 0.3% 。因此我们的公式较好地反映了不同温度下的水相密度。

有机相的粘度没有相同条件的文献可比较(文献[2]中的 TBP 浓度为 20%)。从铀浓度对粘度影响的一项来看,我们的计算值比文献[2]要大一些。从酸浓度对粘度影响的一项来看,

文献[2]的作者认为可以忽略；但是从我们的测量结果来看，32% TBP 中酸浓度对有机相粘度的影响是不能忽略的。文献[1]的实验也证明，在纯 TBP 中酸浓度对粘度的影响更大。

水相粘度的经验公式，由于各种文献中温度不同，不能直接比较。现将我们经验公式(12)和(13)在20℃和25℃时的计算值与文献[2]和[11]的计算值列于表1。从表中可以看到，我们的计算值均与文献[2]和[11]一致。但是文献[11]的公式在酸浓度大于1N时就不适用了；当铀浓度大于400克/升时，文献[2]的数据明显地偏大。从以上分析说明，我们的经验公式是正确的。

表1 水相粘度计算值的比较

C_U , 克/升	C_H , N	η_{20} , 厘泊		η_{25} , 厘泊	
		本文	文献[2]	本文	文献[11]
0	0	1.008	0.997	0.895	0.897
119	0	1.312	1.297	1.165	1.193
238	0	1.795	1.749	1.604	1.604
357	0	2.462	2.428	2.211	2.183
476	0	3.312	3.448	2.988	3.005
0	1	1.030	1.017	0.912	1.011
0	2	1.073	1.056		
0	3	1.136	1.108		

文献[2]对表面张力和界面张力作了比较详细的测量，但是没有给出经验公式，所以不能与我们的结果直接比较。不过从图形上可以看到，有机相的表面张力基本上相同，而水相的表面张力和两相的界面张力，文献[2]的结果偏高。从我们的经验来分析，如果液滴落下的速度过快，则测量结果往往偏大。

3. 不少作者对有机溶液和电解质溶液的粘度作了研究，从粘度的变化规律中来了解溶质的行为。文献[1]研究了TBP与硝酸平衡后的粘度变化，表明当酸浓度为0.6N左右时，有机相的粘度达到最大值。这种变化规律与我们的测量结果是一致的。因为TBP·H₂O与TBP·HNO₃之间存在着较强的氢键作用力，所以当TBP·HNO₃的浓度发生变化时就必然会影响到这种作用力的变化，从而影响到有机相粘度的变化。另外从我们的测量结果来分析，有机相中铀浓度的增加会降低酸浓度对粘度的影响。这可能是2TBP·UO₂(NO₃)₂的增加能减弱TBP·H₂O和TBP·HNO₃之间的作用。因此在研究有机相的粘度时，不仅不能忽略酸浓度的影响，而且也不能忽略铀、酸浓度之间相互影响。

同理，在研究水相粘度时也必需考虑到不同离子或分子间的相互影响。文献[2]将纯铀和纯酸溶液的粘度之和作为混合体系的粘度。我们的测量结果表明，混合体系的粘度要比纯铀和纯酸的粘度之和大。这就是不同分子或离子间的相互作用引起的，文献[11]也考虑了这种影响。

4. 温度对物性的影响在不少文献中都有过报道，但是经常简单地将纯液体的温度系数来代替溶液的温度系数。我们的实验证明，纯液体的物性温度系数往往不同于溶液的温度系

数。在这方面我们进行了较详细的研究,并推导了各种物性温度系数的经验公式。从经验公式中,也可以看到,不同铀、酸浓度下各种物性的温度系数是不同的。例如水相的相对粘度与温度呈线性关系,但是在不同铀、酸浓度下的斜率,不仅大小不同,而且符号也可能相反。

5. TBP 对与之平衡的水相密度和粘度的影响很小,但是对表面张力的影响却很大。因为 TBP 是极性分子,具有一定的表面活性作用,所以随着煤油中 TBP 浓度的增加使平衡水相的表面张力很快下降。当 TBP 浓度大于 10 时,下降的趋势就缓慢了。同时 TBP 还能改变溶质对水溶液表面张力的影响。例如纯硝酸水溶液的表面张力是随酸浓度增加而逐渐下降的,但是当硝酸水溶液与 32% TBP 平衡后,水相的表面张力比纯硝酸下降了一半多,而水相的表面张力却随硝酸浓度的增加而逐渐增大。这与文献[2]的测量结果是一致的。

6. 我们工作的重点是测量不同条件下的各种物性,对其中的机理尚未进行仔细探讨。有的经验公式计算不太方便,界面张力尚缺经验公式,表面张力的精度也不够理想,这些都待于今后改进。

参 考 文 献

- [1] D.G. Tuck, *Transactions of the Faraday Society*, 57, 1297(1961).
- [2] A. П. 泽菲罗夫著,孙彦昕等译,萃取论文集(下),中国工业出版社,1965年,408页。
- [3] B.F. Rider et al., U.S.A.E.C. Report KAPL-572 (1951).
- [4] 清华大学工程化学系 120 教研组,第一萃取循环工艺条件研究(I)——铀、钚共去污槽的串级实验,内部资料,1964年。
- [5] E.W. Washburn, *International Critical Tables*, Vol. IV, New York, McGraw-Hill Book Co., 1928, p.435.
- [6] A.R. Eberle et al., U.S.A.E.C. Report NBL-252(1970).
- [7] 沙清桂等,亚铁-重铬酸钾电位滴定法测定水溶液和 TBP 中的铀,内部资料,1979年。
- [8] Kenji Motojima et al., *Anal. Chem.*, 36(4), 733(1964).
- [9] Charles D. Hodgman, *Handbook Chemistry and Physics*, 41st, part. I, Chemical Rubble Publishing Co., 1959, p.2021.
- [10] Wallace Davis Jr., *Nucl. Sci. Eng.*, 14, 159(1962).
- [11] L.L. Burger et al., U.S.A.E.C. Report HW-11276(1949).
- [12] 流线分析编辑组,流线分析(1974年流线分析会议资料选编),原子能出版社,1976年,第1页。

PHYSICAL PROPERTIES OF THE TWO PHASES IN TRIBUTYL PHOSPHATE EXTRACTION SYSTEM —DENSITY, VISCOSITY AND SURFACE TENSION

YU JIANHAN LI XUEBING WANG JINLING ZHAO FENGQIN
WANG LIPING SHA QINGGUI

(Institute of Nuclear Energy Technology, Qinghua University, Beijing)

ABSTRACT

Density, viscosity and surface tension of the two phases in $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}/32\%$ (Vol) TBP-kerosene system and $\text{H}_2\text{O}/0\text{-}32\%$ (Vol) TBP-kerosene system were measured systematically and the temperature coefficient of these physical properties were measured between 25 to 50°C. The methods of measurement are described in details. The results are shown graphically and the empirical formulas derived are given as follows:

In $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}/32\%$ (Vol) TBP-kerosene system:

Density of organic phase at 25°C and $t^\circ\text{C}$

$$\rho_{25} = 0.819 + 1.34 \times 10^{-3} C_U + 0.027 C_H.$$

(C_U : uranium concentration, in g/l, C_H : nitric acid concentration in N)

$$\rho_t = \rho_{25} [1 - 9.1 \times 10^{-4} (t - 25)].$$

Density of aqueous phase at 25°C and $t^\circ\text{C}$

$$\rho_{25} = 0.999 + 1.35 \times 10^{-3} C_U + 0.032 C_H - 8.3 \times 10^{-6} C_U C_H.$$

$$\rho_{25} - \rho_t = (3.3 + 0.66 C_H + 8.8 \times 10^{-3} C_U + 2 \times 10^{-3} C_U C_H) \times 10^{-4} (t - 25).$$

Viscosity of organic phase at 25°C and $t^\circ\text{C}$

$$\eta_{25} = 1.768 + 0.233(1 - e^{-3.32 C_H}) e^{-0.0293 C_U} + 7.66 \times 10^{-3} C_U + 3.63 \times 10^{-5} C_U^2$$

$$(C_H \sim 0 - 0.6 N, C_U \sim 0 - 135 \text{ g/l}).$$

$$\eta_{25} = 1.937 + 0.0324 e^{-8.61(C_H - 0.6)} \quad (C_H \sim 0.6 - 0.9 N, C_U = 0).$$

$$\frac{\eta_t}{\eta_{25}} = A - 2 \times 10^{-4} C_U, \quad \log A = \frac{785.8}{T} - 2.637.$$

Viscosity of aqueous phase at 25°C and $t^\circ\text{C}$

$$\left(\frac{\eta}{\eta_{\text{H}_2\text{O}}} \right)_{25} = 1.006 + 9.2 \times 10^{-3} C_H + 9.8 \times 10^{-3} C_H^2 + 1.75 \times 10^{-3} C_U$$

$$+ 6.7 \times 10^{-6} C_U^2 + 1.2 \times 10^{-4} C_U C_H.$$

$$\left(\frac{\eta}{\eta_{\text{H}_2\text{O}}} \right)_t - \left(\frac{\eta}{\eta_{\text{H}_2\text{O}}} \right)_{25} = [9 \times 10^{-4} C_H - 3 \times 10^{-4} + 5.5 \times 10^{-6} C_U - (5.6 + 0.47 C_H)$$

$$\times 10^{-8} C_U^2] (t - 25).$$

Surface tension of organic phase is independent of uranium and nitric acid concentrations and is a function of temperature only.

$$\log \sigma_t = 0.8948 + \frac{154}{T}.$$

Surface tension of aqueous phase at 25°C and t°C

$$\sigma_{25} = (11.0 + 0.3C_H) \left(\frac{C_U}{238} \right)^{\frac{1}{1.3 + 0.5C_H}} + 35.5 + 0.8C_H.$$

$$\sigma_{25} - \sigma_t = (1 + 0.16C_H^2) \times 10^{-6} C_U^2 (t - 25).$$

Interfacial tension between organic and aqueous phase is shown in fig. 7 and its temperature dependence is given by

$$\sigma_t - \sigma_{25} = (0.088e^{-0.02C_U} - 0.02)(t - 25).$$

In H₂O/0-32% (Vol) TBP-kerosene system:

Density of organic phase

$$\rho_t = 0.744 + 0.234C - 7.8 \times 10^{-4}(t - 25).$$

(C: volume fraction of TBP in kerosene, t ~ 25-45°C)

Viscosity of organic phase at 25°C and t°C

$$\eta_{25} = 1.260 + 0.15C + 4.38C^2.$$

$$\frac{\eta_t}{\eta_{25}} = A - 0.0065(t - 25)C.$$

$$\log A = \frac{618}{T} - 2.074.$$

Surface tension of organic phase at t°C

$$\sigma_t = 24.5 + C - 0.093(t - 25).$$

Surface tension of aqueous phase at 25°C and t°C

$$\sigma_{25} = 33.6 + \frac{0.358}{C + 0.011}.$$

$$\sigma_t - \sigma_{25} = (0.13 - 0.33C)(t - 25) \quad (C \sim 0.05 - 0.3).$$

$$\sigma_t - \sigma_{25} = -0.03(t - 25) \quad (C = 0).$$

Interfacial tension between organic and aqueous phase

$$\sigma_t = 9.2 + 0.48 \frac{1}{C + 0.019} + 0.085(t - 25).$$

The accuracy of data and availability of empirical formulas is discussed. These empirical formulas can describe better the physical properties of two phases under various compositions and temperatures than those given in the literature.