

UO₂(NO₃)₂-HNO₃-H₂O/30%(体积)TBP-240号

煤油体系萃取过程的数学模型

II. 萃取过程中相体积的变化

李光鸿 刘秋生 王仍陶

本文提出了硝酸铀酰和硝酸在水相和有机相的偏克分子体积。相体积变化关联为溶质浓度的函数。提出了溶液比重和硝酸铀酰与硝酸浓度的关系式。水相比重的计算值与实验值相比, 95.4%的点误差在±0.020以内, 有机相比重的计算值与实验值相比, 95.4%的点误差在±0.017以内。应用偏克分子体积值可以修正萃取过程中的体积变化。

核燃料后处理萃取过程藉助于萃取体系中有机相和水相之间的质量转移来实现铀、钚、镅和裂变产物及相互之间的分离。从热力学的观点看来, 体积V是一个具有广度性质的热力学变数^[1]。体系中某一相的体积可表示为该相的温度T, 压力P及各组分克分子数n_i的函数:

$$V = V(T, P, n_1, \dots, n_c). \quad (1)$$

在萃取器的每一个级上, 由于萃取过程的热效应小, 两相之间的质量转移可认为是在恒温、恒压下进行。质量转移的结果使两相组分的克分子数变化, 从而引起各相的体积在萃取过程中发生变化。

在实际的 UO₂(NO₃)₂-HNO₃-H₂O/30%TBP-煤油体系中, 相体积随质量转移发生变化。例如, 当水相组成从铀浓度 1.8M, 硝酸浓度0.95M 转变为铀浓度为 0, 硝酸浓度为1.05M 时, 水相溶液的体积减小约13.2%。当30%的 TBP 溶液萃取后有机相中铀浓度为0.5M时, 其体积比原始溶液的体积增大约4.5%, 此时自由 TBP 的浓度在考虑相体积变化时为0.049M, 若不考虑相体积变化则为 0.096M, 两者相差 1.96 倍, 而自由 TBP 浓度的平方相差达 3.84 倍。

可见, 相体积的变化, 特别是在浓度变化较大时, 对萃取平衡计算的影响是不容忽视的。从实验数据中求出组分的偏克分子体积, 便可建立计算相体积变化的公式。

偏克分子体积

由于体积V是一个具有广度性质的热力学变数, 它在一定条件下具有加和性, 可以写为:

$$V = \sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \cdot n_i \quad (2)$$

1978年10月23日收到。

$\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{V,P} = v_i$ 称为 i 组分的偏克分子体积，它是相体积变化 dV 对组分克分子数变化 dn_i 的偏导数，亦相当于恒温、恒压下，当溶液体积与 i 组分的克分子体积相比很大时，加入一克分子 i 组分引起的溶液体积的变化。

对于 $UO_2(NO_3)_2-HNO_3-H_2O/30\%TBP-240$ 号煤油体系，两相间的互溶性小，水的萃取，特别是在有机相中铀、酸浓度较大时亦可忽略。故可以认为水相由水、硝酸铀酰、硝酸三个组分组成，而有机相由溶剂（这里，为简化起见，将 TBP 和煤油看成一个整体）、硝酸铀酰和硝酸组成。这样，水相和有机相溶液的体积可以依据（2）式分别表示为：

$$V_A = V_{A0} + v_{xU}V_A x_U + v_{xH}V_A x_H, \quad (3)$$

$$V_O = V_{O0} + v_{yU}V_O y_U + v_{yH}V_O y_H. \quad (4)$$

其中， V_A 为水相溶液的体积； V_{A0} 为体积 V_A 的水相溶液中所含水的体积； v_{xU} 为水相溶液中硝酸铀酰的偏克分子体积； v_{xH} 为水相溶液中硝酸的偏克分子体积； x_U 为水相溶液中硝酸铀酰的体积克分子浓度； x_H 为水相溶液中硝酸的体积克分子浓度； V_O 为有机相溶液的体积； V_{O0} 为体积 V_O 的有机相溶液中所含溶剂的体积； v_{yU} 为有机相溶液中硝酸铀酰的偏克分子体积； v_{yH} 为有机相溶液中硝酸的偏克分子体积； y_U 为有机相溶液中硝酸铀酰的体积克分子浓度； y_H 为有机相溶液中硝酸的体积克分子浓度。

严格讲来，偏克分子体积是与溶液的组成有关的，但是在我们的具体情况下变化范围不大。因此，可以利用平均偏克分子体积的概念，并藉助于最小二乘法原理处理实验数据求出偏克分子体积。以水相溶液为例，对于一定量的溶剂（水）体积 V_{A0} 而言，在给定的 x_U 和 x_H 的条件下，溶液体积 V_A 是溶质的偏克分子体积值的函数：

$$V_A = f(v_{xU}, v_{xH}),$$

因此在 x_U 和 x_H 值的变化范围内，可以选择这样的 v_{xU} 和 v_{xH} ，使实测的 V_A 值 (V_{Ai}) 与计算所得的 V_A 值 [$f_i(v_{xU}, v_{xH})$] 之差的平方和最小，就是说，对于 n 组实验数据，要使：

$$\sum_{i=1}^n [V_{Ai} - f_i(v_{xU}, v_{xH})]^2 = \min,$$

而 f 函数可以根据加和性预先假定为二元线性函数。类似的方法亦可用于有机相溶液。此类问题可用二元回归法^[2]求解。

用二元回归法处理工作〔3〕中 $20^\circ C$ 下的 130 组实验数据求得的硝酸铀酰和硝酸在水相和有机相溶液的平均偏克分子体积列于表 1，表中还列出了文献报导的数值以便比较。

表 1 硝酸铀酰和硝酸在水相和有机相溶液中的偏克分子体积 (厘米³/克分子)

偏克分子体积	求得值	文献值 ^[4]
v_{xU}	76.0	76
v_{xH}	27.2	31
v_{yU}	84.8	86
v_{yH}	36.7	46

已知溶液中溶质的平均偏克分子体积之后，即可根据（3），（4）式用两种方法来考

考虑相体积变化：或者是基于溶液的体积，考虑相体积的变化，或者是基于溶剂的体积，考虑相体积的变化。

基于溶液的体积考虑相体积的变化

基于溶液的体积，相体积的变化表现在1升溶液中所含溶剂体积的变化。以1升水相溶液为基准，萃取前后的浓度表示为 x'_U, x'_H 及 x''_U, x''_H ，溶剂在1升水相溶液中所占的体积表示为 V_{A0}' 及 V_{A0}'' ，则根据(3)式可以写出：

$$V_{A0}' = 1 - v_{xU}x'_U - v_{xH}x'_H, \quad (5)$$

$$V_{A0}'' = 1 - v_{xU}x''_U - v_{xH}x''_H. \quad (6)$$

用 V'_A 和 V''_A 表示萃取前后水相溶液的总容积，由于两种溶剂的互溶性小，可以认为溶剂本身的体积在萃取过程中保持不变，因而

$$V'_A \cdot V_{A0}' = V''_A \cdot V_{A0}''$$

所以，萃取前后的水溶液体积变化可表示为：

$$\frac{V'_A}{V_A} = \frac{V_{A0}'}{V_{A0}} = \frac{1 - v_{xU}x'_U - v_{xH}x'_H}{1 - v_{xU}x''_U - v_{xH}x''_H}. \quad (7)$$

同样，有机相的体积变化可表示为：

$$\frac{V'_O}{V_O} = \frac{V_{O0}'}{V_{O0}} = \frac{1 - v_{yU}y'_U - v_{yH}y'_H}{1 - v_{yU}y''_U - v_{yH}y''_H}. \quad (8)$$

当 $y'_U=0, y'_H=0$ 时，则

$$\frac{V_{O0}'}{V_{O0}} = \frac{1}{1 - v_{yU}y''_U - v_{yH}y''_H}.$$

未萃取时，纯30%TBP-煤油有机相溶液中 TBP 的总浓度为1.0961克分子/升(0.973×0.3/0.266)，萃取后相体积发生变化，其总浓度为：

$$T'_O = 1.0961 / (V_{O0}' / V_{O0}) = 1.0961(1 - v_{yU}y''_U - v_{yH}y''_H) \quad (10)$$

修正有机相中 TBP 的总浓度，可以较为准确地计算自由 TBP 的浓度，后者对于铀、酸的平衡分配及裂变产物的去除具有重要的意义。

基于溶剂的体积考虑相体积的变化

由于溶液体积在萃取过程中随溶质的质量转移逐级变化，基于溶液体积的克分子浓度在萃取过程中需逐级加以修正，这样计算较为复杂。若基于溶剂的体积，则相体积的变化表现在1升溶剂所对应的溶液体积的变化。以水相溶液为例，将(3)式两端同除以 V_{A0} ，得到：

$$\frac{V_A}{V_{A0}} = 1.0 + \frac{V_A x_U}{V_{A0}} v_{xU} + \frac{V_A x_H}{V_{A0}} v_{xH},$$

或者：

$$\frac{V_A}{V_{A0}} = 1.0 + X_U v_{xU} + X_H v_{xH}. \quad (11)$$

其中，

$$X_U = \frac{V_A X_{U0}}{V_{A0}}; \quad (12)$$

$$X_H = \frac{V_A X_{H0}}{V_{A0}}. \quad (13)$$

同理:

$$\frac{V_0}{V_{00}} = 1.0 + Y_U v_{yU} + Y_H v_{yH}. \quad (14)$$

其中,

$$Y_U = \frac{V_0 y_U}{V_{00}}; \quad (15)$$

$$Y_H = \frac{V_0 y_H}{V_{00}}. \quad (16)$$

这里, V_A/V_{A0} , V_0/V_{00} 表示对应于 1 升溶剂的溶液体积; X_U , X_H , Y_U , Y_H 表示 1 升溶剂中所含溶质的克分子数 (或称重量克分子浓度, 它与标准的以 1 公斤溶剂为基准的重量克分子浓度之间仅差一个系数)。

由于以溶剂体积为基准, 重量克分子浓度本身已经包括了相体积的变化 (可从 (11) — (16) 式看出), 所以采用基于溶剂体积的浓度在萃取计算中就无需逐级修正相体积变化了, 即只要在进行萃取计算之前将体积克分子浓度换算成基于溶剂体积的重量克分子浓度, 计算结束之后, 再转换成通常采用的体积克分子浓度。

根据(11)–(16)式, 基于溶剂体积的克分子浓度 (或重量克分子浓度) 与溶液体积克分子浓度之间的换算公式如下:

$$X_U = \frac{x_U}{1.0 - v_{xU} x_U - v_{xH} x_H}, \quad (17)$$

$$X_H = \frac{x_H}{1.0 - v_{xU} x_U - v_{xH} x_H}, \quad (18)$$

$$Y_U = \frac{y_U}{1.0 - v_{yU} y_U - v_{yH} y_H}, \quad (19)$$

$$Y_H = \frac{y_H}{1.0 - v_{yU} y_U - v_{yH} y_H}, \quad (20)$$

$$x_U = \frac{X_U}{1.0 + v_{xU} X_U + v_{xH} X_H}, \quad (21)$$

$$x_H = \frac{X_H}{1.0 + v_{xU} X_U + v_{xH} X_H}, \quad (22)$$

$$y_U = \frac{Y_U}{1.0 + v_{yU} Y_U + v_{yH} Y_H}, \quad (23)$$

$$y_H = \frac{Y_H}{1.0 + v_{yU}Y_U + v_{yH}Y_H} \quad (24)$$

溶液比重和溶质浓度的关系

从偏克分子体积的数据可以导出水相及有机相溶液的比重与溶质浓度之间的关系。1升水相溶液中溶剂的体积可以表示为:

$$V_{A0} = \frac{D_A - 0.394x_U - 0.063x_H}{d_{A0}} \quad (24)$$

式中, D_A 为水溶液的比重; d_{A0} 为水溶液溶剂的比重, 20°C 下取 0.998。

将(24)式代入(5)式得:

$$D_A = 0.998 + (0.394 - v_{xU})x_U + (0.063 - v_{xH})x_H = 0.998 + 0.318x_U + 0.036x_H \quad (25)$$

工作〔3〕实测的30%TBP-240号煤油溶液的比重为0.824公斤/升,类似方法可得:

$$D_o = 0.824 + 0.309y_U + 0.026y_H \quad (26)$$

工作〔3〕在 20°C 下测得的130组实验数据,以及实测的比重值和按(25), (26)式计算所得的比重值皆列于表2。按(25)式计算水相溶液的比重值与实测值相比,130组数据的相对误差绝对值的平均值为0.0094;按(26)式计算有机相溶液的比重值与实测值相比,130组数据的相对误差绝对值的平均值为0.0079。

本文报导了 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}/30\%\text{TBP-240}$ 号煤油体系在 20°C 下, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 和 HNO_3 在水相及有相机中的偏克分子体积。根据这些数据导出了关联水相及有机相溶质浓度和比重的计算公式。利用偏克分子体积数据,可按两种方式考虑萃取过程中相体积的变化,及其对萃取分配的影响,从而为萃取过程的计算打下基础。

参 考 文 献

- [1] 傅鹰, 化学热力学导论, 科学出版社, 1964.
- [2] 中国科学院数学研究所统计组编, 常用数理统计方法, 科学出版社, 1974.
- [3] 王祥云等, 核化学与放射化学, 1, 29(1979).
- [4] J. W. Coddling et al., Ind. Eng. Chem., 50(2), 145(1958).

表 2 实验数据及两相比重的实测值和计算值比较

№	水				相				有机相						
	组分浓度, M		比		重		比		M		比		重		
	x _u	x _H	实测值	计算值	实测值-计算值 实测值	y _D	y _H	实测值	计算值	实测值-计算值 实测值	y _D	y _H	实测值	计算值	实测值-计算值 实测值
1	0.0000154	0.6366000	1.0000000	1.0210381	-0.0210381	0.0000916	0.1208000	0.8235000	0.8274973	-0.0048541	0.0000916	0.1208000	0.8235000	0.8274973	-0.0048541
2	0.0000618	0.6460000	1.0369997	1.0213900	0.0156097	0.0003555	0.1253000	0.8356000	0.8277307	0.0094175	0.0003555	0.1253000	0.8356000	0.8277307	0.0094175
3	0.0000248	1.2514000	1.0542002	1.0430918	0.0111084	0.0003849	0.2789000	0.8413000	0.8327851	0.0101211	0.0003849	0.2789000	0.8413000	0.8327851	0.0101211
4	0.0000168	1.6448002	1.0663996	1.0571995	0.0091999	0.0004118	0.3618000	0.8397000	0.8355168	0.0049818	0.0004118	0.3618000	0.8397000	0.8355168	0.0049818
5	0.0003920	0.6539000	1.0000000	1.0217781	-0.0217781	0.0016990	0.1248000	0.8235000	0.8281478	-0.0056440	0.0016990	0.1248000	0.8235000	0.8281478	-0.0056440
6	0.0001617	1.2444000	1.0469999	1.0428848	0.0041151	0.0019240	0.2826000	0.8206000	0.8334056	-0.0156052	0.0019240	0.2826000	0.8206000	0.8334056	-0.0156052
7	0.0001155	1.6352997	1.0594997	1.0568905	0.0026092	0.0020000	0.3468000	0.8212000	0.8355415	-0.0148636	0.0020000	0.3468000	0.8212000	0.8355415	-0.0148636
8	0.0000903	2.1101999	1.0890999	1.0739155	0.0151844	0.0020500	0.4544000	0.8268000	0.8390892	-0.0122212	0.0020500	0.4544000	0.8268000	0.8390892	-0.0122212
9	0.0000739	2.5340004	1.0900002	1.0891113	0.0008889	0.0020500	0.5258000	0.8300000	0.8414344	-0.0137764	0.0020500	0.5258000	0.8300000	0.8414344	-0.0137764
10	0.0000621	2.9671001	1.1084003	1.1046410	0.0037593	0.0020170	0.6117000	0.8314000	0.8442450	-0.0128450	0.0020170	0.6117000	0.8314000	0.8442450	-0.0128450
11	0.0000504	3.4008999	1.1147003	1.1201963	-0.0054960	0.0020990	0.6658000	0.8370000	0.8460325	-0.0090325	0.0020990	0.6658000	0.8370000	0.8460325	-0.0090325
12	0.0000300	0.5303000	1.0372000	1.0174608	0.0197392	0.0020990	0.0884000	0.8314000	0.8275475	0.0046337	0.0020990	0.0884000	0.8314000	0.8275475	0.0046337
13	0.0005483	0.7304000	1.0390997	1.0245714	0.0145183	0.0038440	0.1396000	0.8320000	0.8293313	0.0032076	0.0038440	0.1396000	0.8320000	0.8293313	0.0032076
14	0.0002689	1.3444004	1.0571003	1.0465050	0.0105953	0.0038860	0.2977000	0.8400000	0.837462	0.0065028	0.0038860	0.2977000	0.8400000	0.837462	0.0065028
15	0.0002252	1.6889997	1.0646000	1.0588408	0.0057592	0.0041150	0.3931000	0.8413000	0.8430311	-0.0024151	0.0041150	0.3931000	0.8413000	0.8430311	-0.0024151
16	0.0001705	2.1887999	1.0909996	1.0767603	0.0140393	0.0040970	0.4768000	0.8408000	0.8494886	-0.0086886	0.0040970	0.4768000	0.8408000	0.8494886	-0.0086886
17	0.0001407	2.6088003	1.0952997	1.0918512	0.0034484	0.0041590	0.5538000	0.8410000	0.8430311	-0.0024151	0.0041590	0.5538000	0.8410000	0.8430311	-0.0024151
18	0.0001134	3.0659996	1.1015997	1.1081944	-0.0065947	0.0033920	0.6280000	0.8496000	0.8454206	-0.0058206	0.0033920	0.6280000	0.8496000	0.8454206	-0.0058206
19	0.0001050	3.4912996	1.1380997	1.1234560	0.0146437	0.0041900	0.7094000	0.8470000	0.8481584	-0.0013676	0.0041900	0.7094000	0.8470000	0.8481584	-0.0013676
20	0.0030250	0.6175000	1.0332003	1.0213099	0.0118904	0.0168190	0.1105000	0.8307000	0.8325788	-0.0022617	0.0168190	0.1105000	0.8307000	0.8325788	-0.0022617
21	0.0015460	1.2496004	1.0586004	1.0435114	0.0150890	0.0179000	0.2621000	0.8461000	0.8379115	0.0081885	0.0179000	0.2621000	0.8461000	0.8379115	0.0081885
22	0.0011470	1.6503000	1.0707998	1.0577564	0.0130434	0.0186190	0.3442000	0.8404000	0.8408381	-0.0004381	0.0186190	0.3442000	0.8404000	0.8408381	-0.0004381
23	0.0007689	2.1004000	1.0889997	1.0737801	0.0152196	0.0190800	0.4478000	0.8532000	0.8443983	0.0088017	0.0190800	0.4478000	0.8532000	0.8443983	0.0088017
24	0.0005840	2.6034002	1.1061001	1.0917625	0.0143376	0.0195000	0.5149000	0.8392000	0.8497037	-0.0085037	0.0195000	0.5149000	0.8392000	0.8497037	-0.0085037
25	0.0004831	3.0323000	1.1285000	1.1071138	0.0213862	0.0200000	0.6117000	0.8518000	0.8500747	0.0017453	0.0200000	0.6117000	0.8518000	0.8500747	0.0017453
26	0.0003571	3.4611998	1.1245003	1.1224575	0.0020428	0.0199200	0.6877000	0.8484000	0.8519210	-0.0035210	0.0199200	0.6877000	0.8484000	0.8519210	-0.0035210
27	0.0002016	4.8360996	1.1742001	1.1717215	0.0024786	0.0196600	0.8315000	0.8581000	0.8571838	0.0009162	0.0196600	0.8315000	0.8581000	0.8571838	0.0009162
28	0.0009510	0.5968000	1.0282001	1.0226526	0.0055475	0.0419600	0.1923000	0.8553000	0.8494691	0.0058309	0.0419600	0.1923000	0.8553000	0.8494691	0.0058309
29	0.0050800	1.1169996	1.0417004	1.0398798	0.0018206	0.0458000	0.1783000	0.8286000	0.8442037	-0.0156037	0.0458000	0.1783000	0.8286000	0.8442037	-0.0156037
30	0.0033600	1.5419998	1.0681000	1.0545759	0.0135241	0.0482400	0.3094000	0.8507000	0.8493007	0.0013993	0.0482400	0.3094000	0.8507000	0.8493007	0.0013993
31	0.0024790	1.9779997	1.0869999	1.0699339	0.0170660	0.0485300	0.3698000	0.8589000	0.8520354	0.0068646	0.0485300	0.3698000	0.8589000	0.8520354	0.0068646
32	0.0021400	2.3628998	1.0955000	1.0836315	0.0118685	0.0486100	0.4677000	0.8634000	0.8546199	0.0087801	0.0486100	0.4677000	0.8634000	0.8546199	0.0087801
33	0.0017600	2.8135996	1.1174002	1.0996761	0.0177241	0.0487400	0.5140000	0.8228000	0.8561828	-0.0333828	0.0487400	0.5140000	0.8228000	0.8561828	-0.0333828
34	0.0015100	3.1935997	1.1230001	1.1132259	0.0097742	0.0492400	0.5871000	0.8674000	0.8587459	0.0086541	0.0492400	0.5871000	0.8674000	0.8587459	0.0086541
35	0.0011300	4.5119004	1.1534996	1.1603746	-0.0068750	0.0496200	0.7649000	0.8757000	0.8647088	0.0110912	0.0496200	0.7649000	0.8757000	0.8647088	0.0110912

续表

№	水			相			有			机			相					
	组分浓度, M			比			重			组分浓度, M			比			重		
	x_u	x_H		实测值	计算值	$\frac{\text{实测值}-\text{计算值}}{\text{实测值}}$	y_u	y_H		实测值	计算值	$\frac{\text{实测值}-\text{计算值}}{\text{实测值}}$	z_u	z_H		实测值	计算值	$\frac{\text{实测值}-\text{计算值}}{\text{实测值}}$
36	0.0192000	0.6198000		1.0445004	1.0265379	0.0171972	0.0770200	0.0912000		0.8482000	0.8514639	-0.0038479				0.8482000	0.8514639	-0.0038479
37	0.0094320	1.2058001		1.0590000	1.0444489	0.0137405	0.0656300	0.2089000		0.8451000	0.8581209	-0.0154076				0.8451000	0.8581209	-0.0154076
38	0.0074030	1.6700001		1.0627003	1.0604534	0.0021143	0.0975700	0.2929000		0.8734000	0.8647506	0.0099031				0.8734000	0.8647506	0.0099031
39	0.0047600	2.0330000		1.0867004	1.0726318	0.0129462	0.0925200	0.3482000		0.8680000	0.8649298	0.0035371				0.8680000	0.8649298	0.0035371
40	0.0038080	2.4300003		1.0918999	1.0865668	0.0048824	0.0925700	0.4397000		0.8715000	0.8679610	0.0040608				0.8715000	0.8679610	0.0040608
41	0.0034400	2.8310003		1.1077003	1.1008339	0.0061988	0.0924700	0.5026000		0.8769000	0.8699849	0.0078859				0.8769000	0.8699849	0.0078859
42	0.0025340	3.3009996		1.1099997	1.1174040	-0.0066706	0.0929400	0.5606000		0.8720422	0.8720422	0.0022401				0.8720422	0.8720422	0.0022401
43	0.0017920	4.5480003		1.1637001	1.1618938	0.0015522	0.0925000	0.7063000		0.8815000	0.8766850	0.0054623				0.8815000	0.8766850	0.0054623
44	0.0561800	0.6773000		1.0556002	1.0403643	0.0144334	0.1994000	0.0426600		0.9046000	0.8895429	0.0166450				0.9046000	0.8895429	0.0166450
45	0.0362200	1.4104996		1.0850000	1.0603123	0.0227537	0.2254000	0.1576000		0.9102000	0.9017468	0.0092872				0.9102000	0.9017468	0.0092872
46	0.0287800	1.7454996		1.0862999	1.0699615	0.0150404	0.2286000	0.2029000		0.9074000	0.9078150	0.0030076				0.9074000	0.9078150	0.0030076
47	0.0223700	2.1839000		1.1032000	1.0838251	0.0175624	0.2350000	0.2476000		0.9084000	0.9078150	0.0006440				0.9084000	0.9078150	0.0006440
48	0.0185700	2.5795002		1.1106005	1.0966272	0.0125817	0.2380000	0.3121000		0.9182000	0.9109060	0.0079438				0.9182000	0.9109060	0.0079438
49	0.0149200	2.9436998		1.1108999	1.1085281	0.0021350	0.2392000	0.3232000		0.9210000	0.9116596	0.0101416				0.9210000	0.9116596	0.0101416
50	0.0204900	0.5949000		1.0867004	1.0847197	0.0018227	0.3063000	0.0176950		0.9256000	0.9233780	0.0024006				0.9256000	0.9233780	0.0024006
51	0.0130700	3.3776999		1.1288996	1.1235056	0.0047781	0.3331000	0.3837000		0.9193000	0.9134544	0.0063588				0.9193000	0.9134544	0.0063588
52	0.1566000	1.2625999		1.1047001	1.0933027	0.0103172	0.3530000	0.0453400		0.9407000	0.9400735	0.0006659				0.9407000	0.9400735	0.0006659
53	0.0093280	4.5570002		1.1591997	1.1646137	-0.0046705	0.2380000	0.3907000		0.9264000	0.9134876	0.0139382				0.9264000	0.9134876	0.0139382
54	0.1397000	0.5878000		1.0943003	1.1296120	-0.0025499	0.4042000	0.0311000		0.9504000	0.9482000	0.0026432				0.9504000	0.9482000	0.0026432
55	0.3332000	0.7086000		1.1324997	1.1296120	-0.0025499	0.3603000	0.6328600		0.9482000	0.9421854	0.0063432				0.9482000	0.9421854	0.0063432
56	0.1195000	2.0852003		1.1146002	1.1110048	0.0032257	0.3855000	0.0838000		0.9590000	0.9513748	0.0079512				0.9590000	0.9513748	0.0079512
57	0.3886000	0.6344000		1.1824999	1.1445732	0.0320733	0.3882000	0.6328600		0.9509000	0.9504265	0.0004979				0.9509000	0.9504265	0.0004979
58	0.1079000	2.5059996		1.1195002	1.1224079	-0.0025974	0.3912000	0.1014000		0.9515000	0.9515000	0.0000000				0.9515000	0.9515000	0.0000000
59	0.1043000	2.8676004		1.1106997	1.1342325	-0.0211874	0.3908000	0.1159000		0.9550000	0.9540297	0.0010160				0.9550000	0.9540297	0.0010160
60	0.0911000	3.3340002		1.1385002	1.1467762	-0.0072692	0.4113000	0.1324000		0.9564000	0.9611844	-0.0050026				0.9564000	0.9611844	-0.0050026
61	0.3286000	1.4700003		1.1681995	1.1554575	0.0109074	0.4470000	0.0851100		0.9637000	0.9712045	-0.0077872				0.9637000	0.9712045	-0.0077872
62	0.5303000	1.5935001		1.2265997	1.2240515	0.0020775	0.4824000	0.0220000		0.9695000	0.9806077	-0.0114572				0.9695000	0.9806077	-0.0114572
63	0.3273000	1.8959999		1.1777000	1.1703243	0.0062628	0.4580000	0.0575400		0.9708000	0.9738650	-0.0035990				0.9708000	0.9738650	-0.0035990
64	0.0846200	4.5185003		1.1824999	1.1871843	-0.0039615	0.4076000	0.1660000		0.9665000	0.9610885	0.0055990				0.9665000	0.9610885	0.0055990
65	0.7080000	0.7742000		1.2613001	1.2511940	0.0080124	0.4784000	0.0200000		0.9807000	0.9794424	0.0012824				0.9807000	0.9794424	0.0012824
66	0.3067000	2.9399996		1.2090998	1.2012157	0.0065206	0.4706000	0.1096000		0.9863000	0.9796596	0.0066327				0.9863000	0.9796596	0.0066327
67	0.3084000	1.6269999		1.2023001	1.1905298	0.0097908	0.4454000	0.0753000		0.9510000	0.9703820	-0.0203807				0.9510000	0.9703820	-0.0203807
68	0.2647000	3.4090004		1.2054005	1.2046766	0.0006005	0.4836000	0.1230000		0.9829000	0.9843140	-0.0014386				0.9829000	0.9843140	-0.0014386
69	0.1029000	5.4668999		1.2133999	1.2270164	-0.0112218	0.3798000	0.1932100		0.9467000	0.9529700	-0.006231				0.9467000	0.9529700	-0.006231
70	0.6874000	1.6486998		1.2833004	1.2760067	0.0056885	0.4924000	0.0426600		0.9870000	0.9845281	0.0025044				0.9870000	0.9845281	0.0025044

续表

No	水				相				有				机				相			
	组分浓度, M		比		重		比		组分浓度, M		比		重		比		重			
	x_u	x_H	实测值	计算值	实测值	计算值	实测值	计算值	y_u	y_H	实测值	计算值	实测值	计算值	实测值	计算值	实测值	计算值		
71	0.2836000	4.0249996	1.2189999	1.2327833	-0.0113072	0.4784000	0.1175000	0.9858000	0.9824477	0.0034006										
72	0.5290000	2.6278000	1.2602997	1.2607346	-0.0003451	0.4893000	0.0937000	0.9658000	0.9840803	-0.0189276										
73	0.7076000	2.2334995	1.3121004	1.3034086	0.0066243	0.5076000	0.0512900	0.9865000	0.9897391	-0.0032834										
74	0.6779000	2.3231998	1.2890997	1.2971420	-0.0062387	0.4876000	0.0562300	0.9745000	0.9834177	-0.0091511										
75	0.5235000	3.1403999	1.2702999	1.2773714	-0.0055668	0.5021000	0.0660700	0.9722000	0.9884415	-0.0167060										
76	0.9832000	1.4329996	1.3740997	1.3623686	0.0085373	0.5009000	0.0300000	0.9876000	0.9868354	0.0007742										
77	0.5214000	3.4193001	1.2711000	1.2867060	-0.0122775	0.4950000	0.0891300	0.9784000	0.9868973	-0.0086849										
78	0.6826000	3.0246000	1.3224001	1.3238297	-0.0010810	0.5027000	0.0741300	0.9838000	0.9889008	-0.0051848										
79	0.2731000	5.6479998	1.2875996	1.2876549	-0.0000430	0.4936000	0.1479000	0.9803000	0.9768328	0.0035369										
80	1.0120001	1.8579998	1.3944998	1.3867741	0.0055401	0.5084000	0.0340000	0.9862000	0.9894305	0.0032758										
81	0.9605000	2.2150002	1.3753996	1.3831959	-0.0056684	0.5042000	0.0350000	0.9861000	0.9881019	-0.0020301										
82	0.5197000	4.2521000	1.2978001	1.3160353	-0.0140509	0.4845000	0.0933300	0.9893000	0.9834692	0.0058938										
83	0.5210000	4.5091000	1.3177996	1.3256674	-0.0059704	0.4995000	0.1000000	0.9860000	0.9854712	0.0005363										
84	0.6618000	3.8269997	1.3339996	1.3459921	-0.0089898	0.5021000	0.0758600	0.9848000	0.9887631	-0.0040243										
85	0.5004000	5.3655996	1.3493996	1.3498335	-0.0053895	0.4811000	0.1096000	0.9871000	0.9830635	0.0040893										
86	0.9908000	3.2110004	1.4209003	1.4285583	-0.0053895	0.5126000	0.0380000	1.0040998	0.9909235	0.0131225										
87	0.7363000	4.5594997	1.3811998	1.3959646	-0.0081787	0.4897000	0.0891300	0.9823000	0.9851791	-0.0029310										
88	0.9790000	3.7550001	1.4326000	1.4443169	-0.0106898	0.5126000	0.0700000	0.9825000	0.9919745	0.0136478										
89	0.9830000	4.4200001	1.4336996	1.4694405	-0.0249291	0.5000000	0.0400000	0.9761000	0.9869046	-0.0110691										
90	0.7552000	6.1341000	1.4303999	1.4584532	-0.0196122	0.5025000	0.1349000	0.9888000	0.9908320	-0.0020550										
91	0.0000242	0.4367000	1.0000000	1.0138712	-0.0138712	0.0000074	0.0688000	0.8235000	0.8257880	-0.0027784										
92	0.0015550	0.0709700	1.0000000	1.0012398	-0.0012398	0.0006512	0.0104900	0.8235000	0.8240556	-0.0006747										
93	0.0014290	0.1175000	1.0000000	1.0028687	-0.0028687	0.0006848	0.0027000	0.8235000	0.8238107	-0.0003773										
94	0.0012100	0.1622000	1.0000000	1.0044022	-0.0044022	0.0009003	0.0076000	0.8235000	0.8240424	-0.0006587										
95	0.0018700	0.2089000	1.0123997	1.0062876	0.0060372	0.0020907	0.0257000	0.8292000	0.8250216	0.0050391										
96	0.0002689	0.0935000	1.0130997	1.0017109	0.0112415	0.0001471	0.0000000	0.8290000	0.8235477	0.0065770										
97	0.0317200	0.1000000	1.0179996	1.0118771	0.0060143	0.0201300	0.0000000	0.8454000	0.8300257	0.0181858										
98	0.0021760	0.1660000	1.0193996	1.0048466	0.0142761	0.0019120	0.0169400	0.8309000	0.8246762	0.0074904										
99	0.0000866	0.4421000	1.0194998	1.0140848	0.0053114	0.0003151	0.0302000	0.8326000	0.8255794	0.0084321										
100	0.0143700	0.4093000	1.0214005	1.0174532	0.0038655	0.0373500	0.0660000	0.8383000	0.8374475	0.0010170										
101	0.0688200	0.0058000	1.0230999	1.0203009	0.0027358	0.0307100	0.0660000	0.8138000	0.8334556	-0.0241529										
102	0.0410900	0.0058000	1.0118503	1.0114794	0.0068934	0.0112200	0.0000000	0.8369000	0.8271373	0.0116653										
103	0.5483000	0.7781000	1.2151003	1.2005310	0.0119802	0.4542000	0.0000000	0.9630000	0.9707432	-0.0080407										
104	0.5702000	0.1453000	1.1976004	1.1848011	0.0106874	0.4181000	0.0000000	0.9603000	0.9590403	0.0013118										
105	0.5286000	0.0803500	1.1876001	1.1692381	0.0154615	0.4176000	0.0000000	0.9580000	0.9588782	-0.0009167										

续表

No	水				相				有机相					
	组分浓度, M		比		重		比		M		比		重	
	x _u	x _H	实测值	计算值	实测值-计算值	实测值	计算值	实测值-计算值	yu	yu	实测值	计算值	实测值-计算值	实测值
106	0.5328000	0.0562300	1.1831999	1.1697092	0.0114019	0.3953000	0.0000000	0.9551000	0.9510000	0.0000000	0.9515517	0.0037151		
107	0.4370000	0.1445000	1.1590996	1.1423998	0.0144076	0.3413000	0.0000000	0.9452000	0.9452000	0.0000000	0.9341107	0.0117323		
108	0.4034000	0.0562300	1.1304998	1.1285448	0.0017294	0.3660000	0.0000000	0.9539000	0.9539000	0.0000000	0.9372228	0.0174831		
109	0.2239000	0.3866000	1.0825996	1.0832930	-0.0006404	0.2892000	0.0044000	0.9283000	0.9283000	0.0000000	0.9173978	0.0117443		
110	0.1345000	0.0010000	1.0565004	1.0410233	0.0146495	0.1027000	0.0000000	0.8917000	0.8567934	0.0000000	0.8567934	0.0391462		
111	0.1261000	0.0489800	1.0546999	1.0400715	0.0138697	0.1061000	0.0000000	0.8843000	0.8578956	0.0000000	0.8578956	0.0298591		
112	0.0273100	0.4223000	1.0417004	1.0220337	0.0188794	0.0706700	0.0524800	0.8436000	0.8481336	0.0000000	0.8481336	0.0053741		
113	0.0558000	0.1072000	1.0494003	1.0197964	0.0282104	0.0459100	0.0000000	0.8277000	0.8377348	0.0000000	0.8377348	-0.0121237		
114	0.0613900	0.0512900	1.0408001	1.0195684	0.0203994	0.0575200	0.0000000	0.8179000	0.8179000	0.0000000	0.8356633	-0.0217181		
115	0.0089500	0.3795000	1.0348997	1.0146589	0.0195582	0.0114700	0.0674500	0.8258000	0.8258000	0.0000000	0.8294337	-0.0044003		
116	0.0024680	0.1318000	1.0263996	1.0037127	0.0221034	0.0016230	0.0125600	0.8533000	0.8244386	0.0000000	0.8244386	0.0130030		
117	0.1031000	0.2510000	1.0493002	1.0400000	0.0088633	0.1603000	0.0239900	0.8860000	0.8860000	0.0000000	0.8764163	0.0108168		
118	0.0698100	0.4340000	1.0530005	1.0359745	0.0161690	0.1918000	0.0213800	0.8935000	0.8935000	0.0000000	0.8863802	0.0079684		
119	0.4034000	0.4449000	1.1485004	1.1424847	0.0052379	0.3713000	0.0218800	0.9431000	0.9431000	0.0000000	0.9447493	-0.0017488		
120	0.7630000	0.0407400	1.2487996	1.2423830	0.0019414	0.4700000	0.0000000	0.9794000	0.9794000	0.0000000	0.9786533	0.0007624		
121	0.7826000	0.0645700	1.2594004	1.2494726	0.0078829	0.4624000	0.0000000	0.9799000	0.9799000	0.0000000	0.9734015	0.0066318		
122	0.7105000	0.4996000	1.2482004	1.2421408	0.0048547	0.4723000	0.0120000	0.9706000	0.9706000	0.0000000	0.9771996	-0.0067994		
123	0.0003109	0.0562300	0.9988000	1.0003157	-0.0015175	0.0000979	0.3000000	0.8310000	0.8310000	0.0000000	0.8235317	0.0089871		
124	0.0000819	0.0562300	1.0000000	1.0002432	-0.0002432	0.0000133	0.0000000	0.8235000	0.8235000	0.0000000	0.8235062	-0.0000076		
125	0.0000625	0.0977200	1.0000000	1.0017252	-0.0017252	0.0000302	0.0022800	0.8335000	0.8335000	0.0000000	0.8235847	-0.0001029		
126	0.5672000	0.5349000	1.1978998	1.1978207	0.0006661	0.4202000	0.0000000	0.9609000	0.9609000	0.0000000	0.9597210	0.0012270		
127	0.9613000	0.1070000	1.3175001	1.3078423	0.0006661	0.4890000	0.0300000	0.9861000	0.9861000	0.0000000	0.9820247	0.0041327		
128	0.5692000	0.0158600	1.1751003	1.1798401	-0.0040335	0.4118000	0.0000000	0.9531000	0.9531000	0.0000000	0.9569979	-0.0040897		
129	0.2475000	0.0010000	1.0913000	1.0769701	0.0131310	0.2273000	0.0000000	0.8899000	0.8899000	0.0000000	0.8971864	-0.0081879		
130	0.1803000	0.0010000	1.0148001	1.0555525	-0.0401975	0.0010180	0.9000000	0.8313000	0.8313000	0.0000000	0.8240245	-0.0087520		

MATHEMATICAL MODELING OF THE SYSTEM OF $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}/30\%$ (Vol.)TBP- KEROSENE IN SOLVENT EXTRACTION PROCESS

II. THE CHANGE OF PHASE VOLUME IN THE EXTRACTION PROCESS

LI GUANGHONG LIU QIUSHENG WANG RENGTAO

ABSTRACT

In this paper are recommended the values of partial molar volumes of uranyl nitrate and nitric acid in aqueous phase and organic phase, and the change of phase volume was correlated as a function of the solute concentrations. Thus the relations between densities of the solution and concentrations of uranyl nitrate and nitric acid are provided for. The difference between the calculated and experimental values of densities for 95.4% is within ± 0.020 and ± 0.017 for the aqueous phase and organic phase respectively. Using the values of partial molar volume changes of volume can be corrected in the course of the extraction process.

核放消息 1 美国橡树岭气体扩散工厂的研究人员研制成功了一种从核电站废气中去除放射性废气的系统,并可以将这一系统运送到出事故的反应堆现场进行处理。这一放射性废气净化系统方法的原理是根据各种放射性惰性气体(例如氙和氙)在氟烃中溶解度的差别。中间工厂规模的试验已进行了十多年,据称能从模拟核电站废气中除去99.9%的氙、99.99%的氙和碳-14(CO_2)。原来是三柱流程,现在简化为一柱流程,从而成为可移动式放射性废气净化装置。[Chem. Eng. News, 12, 13(1979)]

核放消息 2 日本原子能学会海水提铀研究专门委员会在1977—1979年两年工作后写出报告综述该技术现状和问题。要点如下:根据核动力发展计划,对铀的需求紧迫。重点研究了吸附剂:水合氧化钛、活性炭复合吸附剂、金属氢氧化物复合吸附剂、亲水性多孔树脂吸附剂、琼胶凝胶状吸附剂等以及冠醚的应用(18-冠醚-6与四价和六价铀、硝酸铀酰、醋酸铀酰等的结合,可用萃取法或吸附法)和螯合配位体的应用。还讨论了离子浮选和沉淀浮选回收铀,各种分析方法及有关技术(与海洋温差发电、波力发电、海流发电等相结合的技术),铀溶液的二次浓缩(离子交换),海水提铀的成本等问题。各国不同时期对海水提铀成本的估算值不同,最高达1180美元/磅 U_3O_8 。还给出了年产10公斤铀的海水提铀试验工厂的概念图。[日本原子力学会志, 22(1), 31(1980)]