

文章编号: 0253-9950(2003)04-0193-06

硝酸铝存在下稀 TBP/煤油对 低浓度 $UO_2(NO_3)_2$ 和 HNO_3 的萃取

朱兆武, 胡景焯, 何建玉, 郑卫芳

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要: 硝酸铝存在下, 测定了 $UO_2(NO_3)_2$ (初始质量浓度为 2.5 g/L) 和 HNO_3 (初始浓度为 0~2 mol/L) 在稀 TBP/煤油 (10%) 和水相溶液之间的分配比, 并采用非线性最小二乘法拟合了 $UO_2(NO_3)_2$ 和 HNO_3 的表现萃取平衡常数表达式。利用拟合得到的平衡常数计算得到的 $D(U)$ 和 $D(H^+)$ 与实验值符合较好, $D(U)$ 平均偏差约为 10%, $D(H^+)$ 的平均偏差小于 5%。

关键词: U ; 硝酸铝; 盐析; 稀 TBP/煤油; 分配比

中图分类号: O614.62 **文献标识码:** A

开发 PUREX 流程计算程序对流程新工艺的研究和应用具有重要意义, 而实验数据的积累是开发计算程序的基础。由于核临界的限制, 在对高浓铀元件的后处理中, 要求 PUREX 流程中铀的进料浓度较低 (一般小于 10 g/L), 而且采用稀 TBP 溶液 (体积分数一般小于 10%) 作萃取剂。由于 TBP 浓度低, 为了增大 U 的分配比, 流程常在大量盐析剂 (如硝酸铝) 存在下运行^[1~3]。目前, 对铀和硝酸在 30% TBP/煤油中的分配比已测得了大量的数据^[4], 并建立了许多分配比的经验模型^[5~7]。但是, 在大量硝酸铝存在下用这些模型计算时, 稀 TBP 萃取铀和硝酸的分配比会有较大的偏差。为了更精确地开发计算程序来模拟稀 TBP 萃取流程, 本文测定硝酸铝存在下 $UO_2(NO_3)_2$ 和 HNO_3 在稀 TBP/煤油和 HNO_3 水溶液中的分配比, 并采用最小二乘法拟合表现萃取平衡常数对 NO_3^- 浓度的经验关系式。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

磷酸三丁酯 (TBP), 分析纯, 北京化学试剂公司产品, 使用前分别用 25 g/L Na_2CO_3 和 0.1 mol/L HNO_3 溶液各洗两次后, 水洗到中性; 无色

加氢煤油, 兰州核燃料厂产品, 用 0.005 mol/L $KMnO_4$ 洗两次, 然后水洗两次; $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 分析纯, 兰州核燃料厂生产, 溶于去离子水制得 U 水溶液; 硝酸铝, 分析纯, 北京化学试剂公司产品; 其它试剂均为分析纯或试剂纯。

755B 型分光光度计, 上海分析仪器厂产品; 循环水超级恒温槽, 温度波动为 ± 0.1 , 重庆四达科仪公司产品。

1.2 实验方法

1.2.1 $Al(NO_3)_3$ 和 U 溶液中自由 HNO_3 浓度的测定 取一定量待测溶液于烧杯中, 以复合电极指示溶液的 pH, 然后用标准 NaOH 溶液滴定, 制作 NaOH 溶液消耗体积与 pH 关系曲线。作曲线的切线, 从切线交点的中点计算滴定终点消耗 NaOH 溶液的体积。滴定曲线如图 1 所示。对于酸浓度低的样品, 标准碱浓度适当降低。

1.2.2 U 浓度的测定 U 质量浓度大于 1 g/L 时采用重铬酸钾容量法测定: 在混合酸 (1 mol/L HNO_3 -1 mol/L H_2SO_4 -0.1 mol/L NH_2SO_3H) 中, 用过量的三氯化钛还原 U 到 U^{IV} ; 放置约 10 min, 使过量的钛被空气氧化到高价, 然后以硫酸铁和二苯胺碘酸钠为指示剂, 用

收稿日期: 2002-12-02; 修订日期: 2003-01-06

作者简介: 朱兆武 (1966—), 男, 山东夏津人, 副研究员, 无机化学专业。

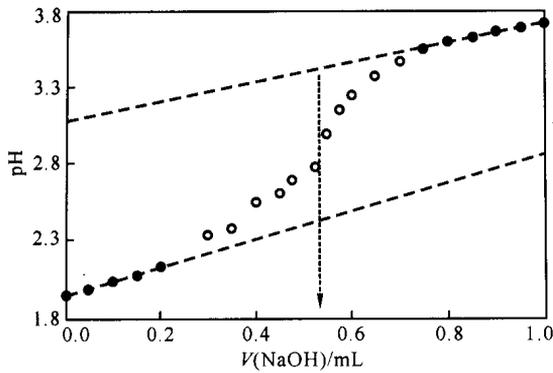


图 1 大量 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 存在下
自由 HNO_3 的滴定曲线

Fig. 1 Titration curve of free nitric acid
at the presence of large amount of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$
 $c(\text{Al}(\text{NO}_3)_3) = 0.6 \text{ mol/L}$, $c(\text{NaOH}) = 0.2000 \text{ mol/L}$

0.05 mol/L 的重铬酸钾标准溶液滴定。U() 质量浓度小于 1 g/L 时采用比色分析法^[8]测定。

1.2.3 分配比的测定 取等体积含 U()- HNO_3 - $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 的水相溶液和 TBP/煤油萃取剂于离心试管中,恒温振荡达到平衡。离心分相后分别测定水相和有机相中 U()和 HNO_3 的浓度,计算不同条件下 U()和 HNO_3 的分配比。

2 结果和讨论

2.1 U()和 HNO_3 在 3.5%和 5.0%TBP/煤油中的分配比

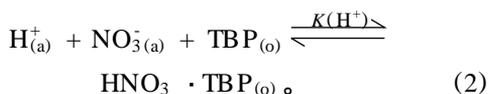
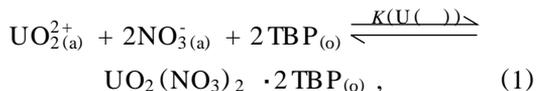
恒温 25 °C, HNO_3 起始浓度为 0.6 mol/L, U()的起始质量浓度为 2.5 g/L 时,在不同硝酸铝浓度下,用 3.5%和 5.0% TBP/煤油萃取,测得 U()和 H^+ 的分配比结果列入表 1。

表 1 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 存在下 U()及 H^+ 在稀 TBP/煤油和水相溶液中的分配比

Table 1 Distribution ratios of U() and H^+ between
dilute TBP/ kerosene and aqueous solution in the presence of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$

$c(\text{Al}(\text{NO}_3)_3)$ / (mol L^{-1})	3.5% TBP/煤油 (Kerosene)				5.0% TBP/煤油 (Kerosene)			
	$c(\text{H}^+)_{(\text{a},\text{eq})}$ / (mol L^{-1})	$c(\text{UO}_2^{2+})_{(\text{a},\text{eq})}$ / (mmol L^{-1})	$D(\text{H}^+)$	$D(\text{U}(\))$	$c(\text{H}^+)_{(\text{a},\text{eq})}$ / (mol L^{-1})	$c(\text{UO}_2^{2+})_{(\text{a},\text{eq})}$ / (mmol L^{-1})	$D(\text{H}^+)$	$D(\text{U}(\))$
0	0.100	10.45	-	0.0057	0.100	10.38	-	0.012
0.4	0.098	7.10	0.022	0.48	0.097	5.49	0.031	0.91
0.6	0.097	4.67	0.033	1.25	0.096	3.00	0.047	2.50
0.8	0.095	2.28	0.047	3.61	0.094	1.38	0.069	6.60
1.0	0.093	1.01	0.067	9.42	0.091	0.55	0.099	18.1
1.4	0.088	0.19	0.137	54.8	0.083	0.06	0.207	161
1.6	0.084	0.07	0.192	150	0.078	0.03	0.292	325
0	0.594	9.41	0.010	0.12	0.592	8.39	0.014	0.25
0.4	0.584	5.60	0.027	0.88	0.577	4.29	0.039	1.45
0.6	0.578	3.14	0.037	2.34	0.569	2.20	0.054	3.78
0.8	0.572	1.91	0.049	4.50	0.559	1.18	0.073	7.93
1.0	0.563	1.09	0.065	8.67	0.547	0.63	0.097	15.6
1.4	0.546	0.41	0.102	24.4	0.523	0.24	0.155	43.1
1.6	0.538	0.29	0.121	35.0	0.512	0.16	0.186	64.0
1.8	0.531	0.23	0.138	45.3	0.503	0.10	0.215	101
0	0.985	8.22	0.015	0.28	0.979	6.99	0.021	0.50
0.4	0.970	4.23	0.030	1.49	0.958	2.94	0.044	2.58
0.6	0.962	2.77	0.039	2.80	0.946	1.72	0.057	5.11
0.8	0.953	1.76	0.049	4.96	0.932	1.07	0.073	8.80
1.0	0.944	1.13	0.060	8.31	0.918	0.67	0.090	14.7
1.4	0.927	0.62	0.082	15.9	0.895	0.31	0.125	32.5
1.6	0.921	0.43	0.090	23.4	0.886	0.21	0.139	47.9
1.8	0.917	0.34	0.097	29.7	0.880	0.17	0.150	59.6
0	1.955	5.79	0.023	0.81	1.937	4.33	0.032	1.42
0.4	1.936	3.26	0.033	2.22	1.908	1.92	0.048	4.47
0.6	1.927	2.36	0.038	3.45	1.894	1.40	0.056	6.48
0.8	1.919	1.72	0.043	5.12	1.883	1.06	0.064	8.87
1.0	1.913	1.54	0.047	5.84	1.874	0.84	0.070	11.5
1.4	1.905	1.17	0.052	8.00	1.862	0.62	0.078	15.9
1.6	1.902	1.06	0.053	8.87	1.858	0.57	0.081	17.3

从表 1 可以看出,随着 $Al(NO_3)_3$ 浓度增大, $D(U)$ 和 $D(H^+)$ 迅速增大,特别是在低酸度条件下, $D(U)$ 随 $Al(NO_3)_3$ 浓度增大非常迅速。这是由于 $Al(NO_3)_3$ 提供的大量 NO_3^- 促使萃取平衡向有利于 U 和 H^+ 萃取的方向移动。同时,由于 Al^{3+} 离子势较大,结合水的作用强,使 U 和 H^+ 在水相中的有效浓度增大,也有利于 U 和 H^+ 的萃取。 U 和 HNO_3 在 TBP/煤油和 HNO_3 溶液中的分配服从下列平衡:



由式(1),(2)可得:

$$D(U) = K(U) c^2(NO_3^-) c^2(TBP) \quad (3)$$

$$D(H^+) = K(H^+) c(NO_3^-) c(TBP) \quad (4)$$

式中, $K(U)$ 和 $K(H^+)$ 分别为 U 和 HNO_3 的萃取表观平衡常数。

根据表 1 中的数据,由式(3)和式(4)计算不同条件下的表观平衡常数 $K(U)$ 和 $K(H^+)$,并用最小二乘法拟合出 $K(U)$ 和 $K(H^+)$ 对 $c(NO_3^-)$ 的非线性关系,结果示于图 2 和图 3。图 2,3 中,当 $c(NO_3^-)$ 为 1.3~6.7 mol/L 时, U 和 H^+ 在 TBP/煤油- HNO_3 溶液中分配的经验关系式和相关系数分别为:

$$K(U) = 4.5963 e^{0.9290c(NO_3^-)}, r = 0.9960;$$

$$K(H^+) = 0.0697 e^{0.3712c(NO_3^-)}, r = 0.9931。$$

铀酸共萃时有下列关系:

$$c(TBP)_T = c(TBP)_{(o)} + 2c(U)_{(o)} + c(HNO_3)_{(o)} \quad (5)$$

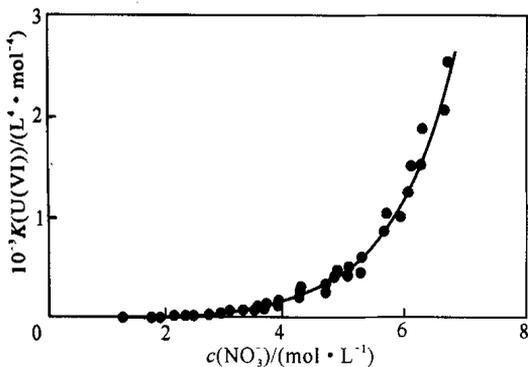


图 2 25 时 $K(U)$ 和水相中 NO_3^- 浓度的关系

Fig. 2 Relationship of $K(U)$ and NO_3^- concentration in aqueous phase at 25

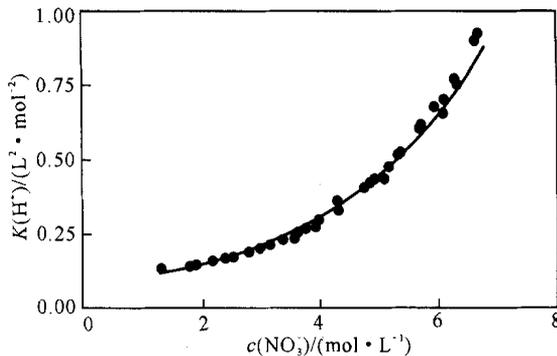


图 3 25 时 $K(H^+)$ 和水相中 NO_3^- 浓度的关系

Fig. 3 Relationship of $K(H^+)$ and NO_3^- concentration in aqueous phase at 25

其中, $c(TBP)_T$ 为 TBP 的总浓度, $c(U)_{(o)}$ 和 $c(HNO_3)_{(o)}$ 分别为有机相中 U 和 HNO_3 的浓度。联立(3),(4)和(5)式可以求得在水相组成一定时的铀酸分配比^[9]:

$$\sqrt{D(U)} = -\frac{g}{4} \left[1 - \sqrt{1 + \frac{8c(TBP)_T}{g^2 c(U)}} \right],$$

$$D(H^+) = -\frac{4}{2} \left[1 - \sqrt{1 + \frac{2K^2(H^+)c(TBP)_T}{K(U)c(U) \cdot q^2}} \right].$$

其中:

$$g = \frac{1 + K(H^+)c(H^+)_{(a)}c(NO_3^-)_{(a)}}{\sqrt{K(U)c(NO_3^-)_{(a)}c(U)_{(a)}}},$$

$$q = \frac{K(H^+)/1 + K(H^+)c(H^+)_{(a)}c(NO_3^-)_{(a)}}{2K(U)c(NO_3^-)_{(a)}c(U)_{(a)}}.$$

利用拟合得到的关系式,对 3.5% 和 5% TBP/煤油萃取 2.5 g/L U 时的 $D(U)$ 和 $D(H^+)$ 进行计算,计算值和实验值的比较结果示于图 4,5。由图 4,5 看出,计算值与实验观察值

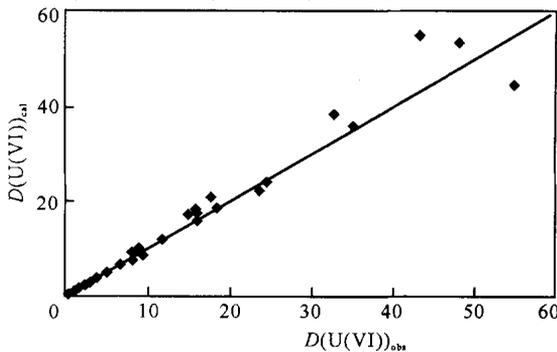


图 4 $D(U)$ 的计算值与观察值所作的图

Fig. 4 Plot of calculated value of $D(U)$ versus its observed value
3.5%, 5% TBP/煤油(Kerosene),
 $(U)_{(a,0)} = 2.5 \text{ g/L}, T = 298 \text{ K}$

符合较好。由于实验准确性的原因,在图 4 中舍弃了 $D(U())$ 大于 100 的值。其中, $D(U())$ 的平均相对误差为 10.1%, $D(H^+)$ 的平均相对误差为 4.1%。

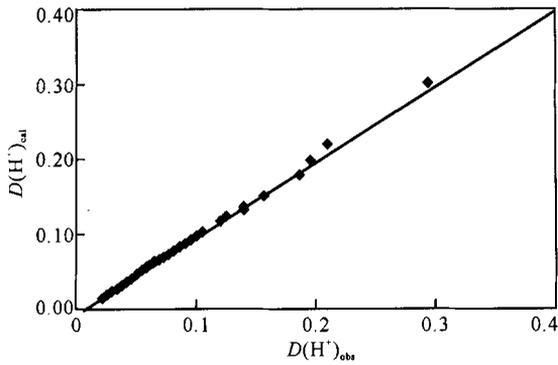


图 5 $D(H^+)$ 的计算值与观察值所作的图

Fig. 5 Plot of calculated value of $D(H^+)$ versus its observed value
3.5% TBP/煤油(Kerosene),
 $(U())_{(a,0)} = 2.5 \text{ g/L}, T = 298 \text{ K}$

2.2 经验公式对铀浓度和 TBP 浓度的适用性

在 25 下,当起始铀浓度不同时,以 5.0% TBP/煤油为萃取剂, $U()$ 和 HNO_3 的分配比测定结果列入表 2;当 TBP 浓度不同,铀起始浓度为 2.5 g/L 时,测得 $U()$ 和 HNO_3 的分配比列入表 3。由表 2 和表 3 可以看出,当铀浓度增大时, $D(U())$ 和 $D(H^+)$ 都有所减小,而当 TBP 体积分数增大时, $D(U())$ 和 $D(H^+)$ 都增大。利用上面的关系式计算不同起始铀浓度和不同 TBP 浓度时的 $D(U())$ 和 $D(H^+)$,计算值与实验观察值示于图 6 和图 7。从图 6 和图 7 看出,两者符合较好, $D(U())$ 计算值的平均相对误差为 11.3%, $D(H^+)$ 的平均相对误差为 3.9%。说明在硝酸铝的盐析条件下拟合的经验关系式对起始铀浓度小于 10 g/L, TBP 体积分数小于 10% 时都有好的适用性。

表 2 不同起始铀浓度下 HNO_3 和 $U()$ 的分配比

Table 2 Distribution ratios of HNO_3 and $U()$ at various initial uranium concentrations

$(U())_{(a,0)}$ / (g L ⁻¹)	0.8 mol/L $Al(NO_3)_3$				1.6 mol/L $Al(NO_3)_3$			
	$c(H^+)_{(a,eq)}$ / (mol L ⁻¹)	$c(U())_{(a,eq)}$ / (mmol L ⁻¹)	$D(H^+)$	$D(U())$	$c(H^+)_{(a,eq)}$ / (mol L ⁻¹)	$c(U())_{(a,eq)}$ / (mmol L ⁻¹)	$D(H^+)$	$D(U())$
0.5	0.556	0.20	0.080	9.55	-	-	-	-
1.0	0.557	0.41	0.078	9.29	0.506	0.05	0.201	90.5
5.0	0.563	2.76	0.065	6.60	0.521	0.31	0.161	66.6
7.5	0.567	4.80	0.058	5.57	0.532	0.53	0.137	58.4
10.0	0.571	7.75	0.051	4.42	0.542	1.00	0.113	40.9

注(Note): $c(HNO_3)_{(a,0)} = 0.6 \text{ mol/L}$

表 3 不同 TBP 浓度下 HNO_3 和 $U()$ 的分配比

Table 3 Distribution ratios of HNO_3 and $U()$ at various TBP concentrations

(TBP)/%	0.8 mol/L $Al(NO_3)_3$				1.6 mol/L $Al(NO_3)_3$			
	$c(H^+)_{(a,eq)}$ / (mol L ⁻¹)	$c(U())_{(a,eq)}$ / (mmol L ⁻¹)	$D(H^+)$	$D(U())$	$c(H^+)_{(a,eq)}$ / (mol L ⁻¹)	$c(U())_{(a,eq)}$ / (mmol L ⁻¹)	$D(H^+)$	$D(U())$
1.0	0.592	7.43	0.014	0.41	0.586	3.46	0.024	2.04
2.0	0.584	4.17	0.027	1.52	0.567	0.89	0.059	10.8
3.5	0.572	1.91	0.049	4.50	0.538	0.29	0.121	35.0
5.0	0.559	1.18	0.073	7.93	0.512	0.14	0.186	74.0
7.5	0.539	0.53	0.113	19.0	0.473	0.05	0.301	202
10.0	0.520	0.38	0.153	26.4	0.439	0.03	0.422	417

注(Note): $c(HNO_3)_{(a,0)} = 0.6 \text{ mol/L}$

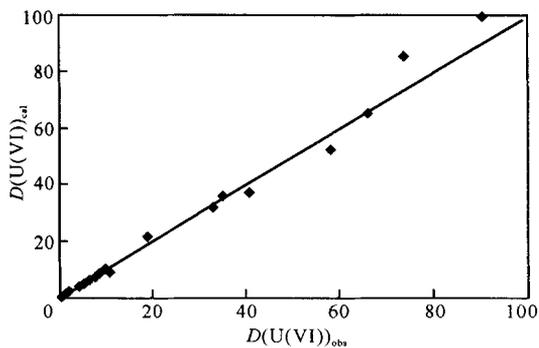


图 6 铀起始浓度和 TBP 浓度不同时 $D(U(VI))$ 计算值对实验值作图

Fig. 6 Calculated values of $D(U(VI))$ versus corresponded observed values

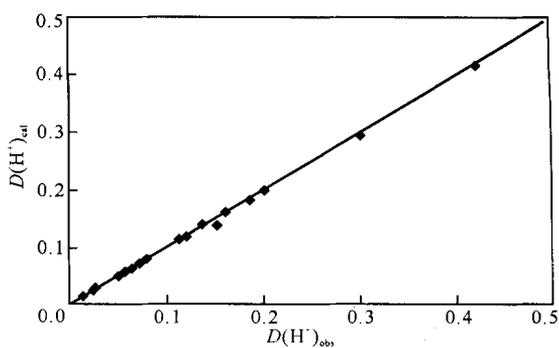


图 7 铀起始浓度和 TBP 浓度不同时 $D(H^+)$ 计算值对实验值作图

Fig. 7 Calculated values of $D(H^+)$ versus corresponded observed values

2.3 温度影响的校正

当铀起始浓度为 2.5 g/L 时,在不同温度下,以 5.0% TBP/煤油为萃取剂,测得 $D(U())$ 的结果列入表 4。从表 4 可以看出,随温度升高, $D(U())$ 减小,说明 $U()$ 在 TBP/煤油和 HNO_3 溶液中的分配是放热过程。

按文献[10]方法,以 $\ln K(U())_T$ 对 $1/T$ 作图结果示于图 8。由图 8 看出, $\ln K(U())_T$ 对 $1/T$ 作图可以得到斜率约为 3 500 的直线。所以在稀 TBP/煤油萃取低浓度 $U()$ 时, $K(U())_T$ 可按下式进行温度校正: $K(U())_T = K(U())_{298} \times e^{3500(1/T - 1/298)}$ 。应用温度校正后的经验公式计算不同温度下的 $D(U())$,结果也列入表 4。从表 4 看出,计算值与实验值符合较好,计算值对实验值的平均相对误差为 9.3%。

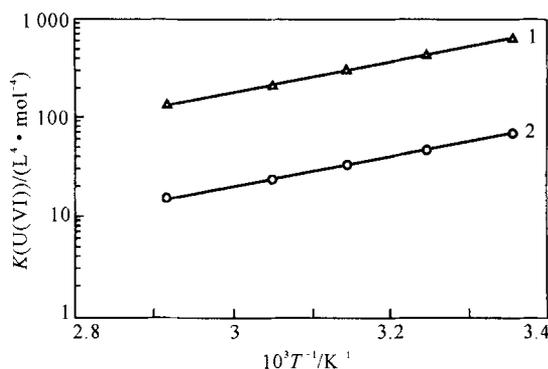


图 8 $K(U())$ 与 $1/T$ 的经验关系

Fig. 8 Relationship of $K(U())$ and $1/T$

1 — $c(Al(NO_3)_3) = 1.6 \text{ mol/L}, c(HNO_3)_0 = 0.6 \text{ mol/L}$;
2 — $c(Al(NO_3)_3) = 0.8 \text{ mol/L}, c(HNO_3)_0 = 0.6 \text{ mol/L}$

表 4 不同温度下 $D(U())$ 的计算结果和实验结果
Table 4 Calculated results of $D(U())$ and its experimented values

T/ K	0.8 mol/L $Al(NO_3)_3$		1.6 mol/L $Al(NO_3)_3$	
	$D(U())_{obs}$	$D(U())_{cal}$	$D(U())_{obs}$	$D(U())_{cal}$
298	7.93	9.18	74.0	83.4
308	5.68	6.49	61.9	61.2
318	4.69	4.77	40.9	43.9
328	3.74	3.55	27.7	31.8
343	2.66	2.34	18.0	21.0

注 (Notes): $c(HNO_3)_{(a,0)} = 0.6 \text{ mol/L}, (TBP) = 5\%, U() = 2.5 \text{ g/L}$

3 结论

硝酸铝对稀 TBP/煤油萃取低浓度 $U()$ 具

有较大的盐析作用。特别是在低酸度条件下, $D(U())$ 随硝酸铝浓度增加显著增大。在硝酸铝存在下,可以用指数形式拟合稀 TBP/煤油萃取 $U()$ 和 HNO_3 的表现平衡常数对 NO_3^- 的关系。在硝酸铝存在下,当 TBP 体积分数小于 10%, $U()$ 起始质量浓度小于 2.5 g/L, HNO_3 起始浓度为 0.1~2 mol/L 时,利用拟合的经验关系可以较准确地计算 $D(U())$ 和 $D(H^+)$ 值。舍弃 $D(U())$ 大于 100 的值, $D(U())$ 计算值对实验值的平均相对误差约为 10%,而 $D(H^+)$ 的平均相对误差小于 5%。

参考文献:

[1] 胡景妍,林壁鉴,赵沪根,等. 493 元件后处理溶剂萃取串级实验[A]. 乏燃料后处理工艺[C]. 北京:原子能出版社,1978. 64~78.

- [2] ORTH D A, MARTIN W H, PICKETT C E. Enriched Uranium Processing With 7-1/2 % TBP[R]: DP-MS-83-1. Denver, Co (USA): International Solvent Extraction Conference, 1983. 1~16.
- [3] GOODE J H, FLANARY J R. Laboratory Development of a Tributyl Phosphated Solvent Extraction Process for 20 % Enriched Uranium Alloy Fuel [R]: ORNL-2855. Tennessee (USA): Oak Ridge National Laboratory, 1960. 10~25.
- [4] PETRICH G, KOLARIK Z. The 1981 Purex Distribution Data Index[R]: KFK 3080. Germany: Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1981.
- [5] KOLARIK Z, PETRICH G. A Mathematic Model of Distribution Equilibria in the Extraction of U() Pu(), Np(), Np(), and Nitric Acid by 30 % Tributyl Phosphate (TBP) in Aliphatic Diluents[J]. Ber Bunsenges Phys Chem, 1979, 83:110~113.
- [6] CULLER F L, JURY S H, WHATLEY E. Equilibrium Calculation in the System: Uranyl Nitrate, Nitric Acid, Water, TBP, and Kerosene. Dilute Using the ORACLE Digital Computer [R]: CF 59-8-122. Tennessee(USA): ORNL Central Film. Oak Ridge National Laboratory, 1959. 1~28.
- [7] MITCHELL A D. Use of the SEPHIS-MOD4 Program for Modeling the Purex and Thorex Solvent Extraction Process[J]. Sep Sci Technol, 1981, 16(10):1299~1319.
- [8] 朱兆武, 胡景焯, 叶国安. U()在稀 TBP 煤油-硝酸水溶液中的分配[J]. 核化学与放射化学, 2000, 22(3):166~171.
- [9] 吴华武, 崔秉懿. 核燃料化学工艺学[M]. 北京: 原子能出版社, 1987. 216~217.
- [10] FORT L A. Plutonium-uranium Partitioning Alternate Flowsheet [R]: ARH-CD-510. Richland, Washington: Atlantic Richfield Hanford Company, 1975. 1~13.

THE EXTRACTION OF LOW-CONCENTRATION URANYL NITRATE AND NITRIC ACID BY DILUTE TBP/ KEROSENE IN THE PRESENCE OF $Al(NO_3)_3$

ZHU Zhao-wu, HU Jing-xin, HE Jian-yu, ZHENG Wei-fang

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(26), Beijing 102413, China

Abstract: The distribution ratios of low concentration $UO_2(NO_3)_2$ (initial mass concentration lower than 10 g/L) and HNO_3 (initial concentration 0~2 mol/L) between dilute TBP/kerosene (lower than 10%) and aqueous solution in the presence of $Al(NO_3)_3$ are determined. Based on these data, the empirical functions of extraction equilibrium concentration quotients $K(U())$ and $K(H^+)$ are founded by non-linear least square fitting method. According to these functions, $D(U())$ and $D(H^+)$ can be calculated out and they are in good agreement with observed values. The mean error of calculated $D(U())$ is about 10%; and the mean error of calculated $D(H^+)$ is less than 5%.

Key words: U(); $Al(NO_3)_3$; salting-out; dilute TBP/kerosene; distribution ratio