

硝酸溶液中铌的溶剂萃取研究

III. 辐照的 TBP 萃取铌

林灿生 黄美新

(中国原子能科学研究院, 北京)

研究了辐照的 TBP 从不同水相溶液中萃取铌的行为和对有机相中铌的洗涤效果。TBP 的辐照剂量为 $1 \times 10^3 \sim 7.5 \times 10^5 \text{ Gy}$ 。观测了钼、铀和 F⁻ 等对辐照的 TBP 萃取铌的影响。初步探讨了界面污物与 D_{Nb} 的关系及其对 ^{95}Nb 的吸附。结果表明: 辐照的 TBP 萃取铌时, D_{Nb} 增加的主要原因是 HDBP 的作用。TBP 和 HDBP 间的反协同效应使辐照的 TBP 萃取铌受到抑制。钼会明显地削弱 TBP 和 HDBP 的反协同效应, 因而使辐照的 TBP 萃取铌时 D_{Nb} 显著增加。

关键词 辐照的 TBP, 铌, 钼, 界面污物, 溶剂萃取, 反协同效应。

一、前 言

对降解的 TBP 萃取铌, 已有过研究^[1-4]。Maya^[5]报道了在 TBP 萃取铌时, 溶剂中次级降解产物丁基十二烷基磷酸(HBLP)浓度达到 $5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 时开始使 D_{Nb} 增大。TBP-煤油的降解产物使铌的萃取分配系数增加已为人所知。但实验数据并不多, 并且缺乏系统性。

我们用辐照不同剂量的 TBP-正十二烷和 TBP-煤油从不同水相介质中萃取铌。研究了铌的萃取行为, 有机相的洗涤效果以及钼和 F⁻ 等对辐照 TBP 萃取铌的影响。观察了钼对 TBP 和 HDBP 间的反协同效应, 初步探讨了界面污物与 D_{Nb} 的关系及对 ^{95}Nb 吸附的情况。

二、实 验

试剂和设备 磷酸三丁酯(TBP), 经减压蒸馏法精制, 折光率为 1.4243(25°C); 正十二烷, 三级; 锦西加氢煤油; ^{95}Nb 指示剂, 按文献[6]方法制备; 铌载体溶液, 按文献[7]配制和预处理; 康氏振荡器; NaI(Tl)低本底单道 γ 谱仪; Ge(Li)探测器; 钴-60 γ 射线源。

实验方法 将一定浓度的 TBP 萃取剂溶液用不同浓度硝酸预平衡后, 分别装入辐照管内, 于钴-60 γ 射线源上接受不同剂量的辐照, 取下放置一个半月后进行萃取铌的实验。水相铌载体浓度为 $1 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$, 相比 1:1, 混相时间 15 min, 温度 30°C。离心分相后, 取两相等体积的溶液分别测放射性, 计算 D_{Nb} 。转移已萃取 ^{95}Nb 的有机相到洁净的萃取管内, 第一次用 0.1 mol/l HNO₃ 洗涤, 混相时间 5 min, 其它操作同上。测放射性, 计算

有机相中残留的 ^{95}Nb 放射性。经 0.1 mol/l HNO_3 洗涤一次的有机相，再用 0.5 mol/l NaOH 进行第二次洗涤，操作方法同第一次，再测定有机相中残留的 ^{95}Nb 放射性。

三、结果与讨论

1. 辐照的 TBP 萃取铌

为了探索受不同辐照剂量的 TBP 从不同水相中萃取铌的行为，将 1.0 mol/l TBP -正十二烷用 1.0 mol/l HNO_3 预平衡和将 1.0 mol/l TBP -煤油用 $0.5, 1.0$ 及 10 mol/l HNO_3 分别预平衡的四种 TBP 溶液，于 $1 \times 10^3 \sim 7.5 \times 10^5 \text{ Gy}$ 范围内辐照不同的剂量 A ，然后以这些辐照过的 TBP 溶液为萃取剂，分别从 HNO_3 ， $\text{HNO}_3 + \text{KF}$ 以及 $\text{HNO}_3 + \text{KF} + \text{U}$ 等不同水相中萃取铌，结果示于图 1—4。未辐照的 TBP 萃取铌的数据列于表 1。

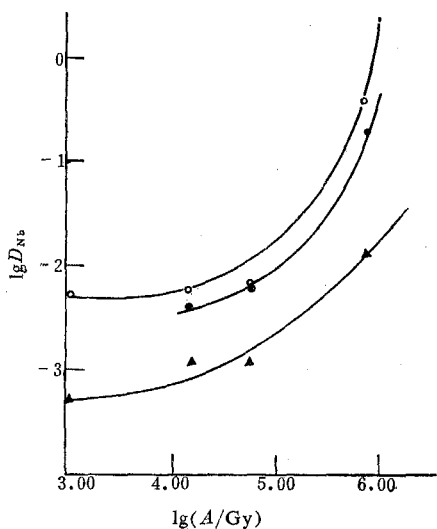


图 1 辐照的 1.0 mol/l TBP -正十二烷(经 1.0 mol/l HNO_3 预平衡)萃取铌
Fig.1 Extraction of niobium by 1.0 mol/l TBP -n-dodecane irradiated (pre-equilibrated with 1.0 mol/l HNO_3)
●——水相纯 HNO_3 ；○——水相 $\text{HNO}_3 + \text{KF}$ ；▲——水相 $\text{HNO}_3 + \text{KF} + \text{U}$ 。

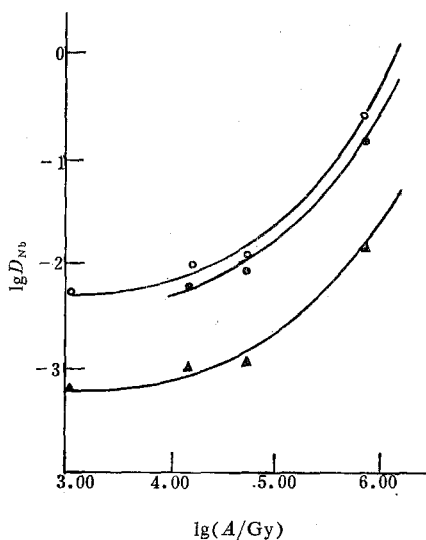


图 2 辐照的 1.0 mol/l TBP -煤油(经 1.0 mol/l HNO_3 预平衡)萃取铌
Fig.2 Extraction of niobium by 1.0 mol/l TBP -kerosene irradiated (pre-equilibrated with 1.0 mol/l HNO_3)
●——水相纯 HNO_3 ；○——水相 $\text{HNO}_3 + \text{KF}$ ；▲——水相 $\text{HNO}_3 + \text{KF} + \text{U}$ 。

辐照的 TBP 萃取铌， D_{Nb} 与辐照剂量有关，同时也与预平衡的水相硝酸浓度有关。总的是随着辐照剂量增大， D_{Nb} 增加。低浓硝酸预平衡时，辐照 10^4 Gy 以下与新鲜 TBP 萃取铌相比， D_{Nb} 增加不明显；大于 10^4 Gy 后， D_{Nb} 随辐照剂量的增大而显著增加；辐照 $7 \times 10^5 \text{ Gy}$ 后，从纯硝酸中萃取铌， D_{Nb} 比新鲜的 TBP 萃取铌情况下约增加 50 倍。用 10 mol/l HNO_3 预平衡的 TBP 辐照 10^3 Gy 后从 10 mol/l HNO_3 中萃取铌， D_{Nb} 增加达 10 倍多，而辐照剂量继续增大时， D_{Nb} 增加不显著，直到辐照 $7 \times 10^5 \text{ Gy}$ 时， D_{Nb} 比未辐照前仅增加 18 倍左右。这可能是高浓硝酸预平衡后，化学降解和辐射降解同时作用，使总的降解加快，在辐照较小的剂量时，就有足够量的 HDBP 生成，HDBP 对铌的萃取能力很

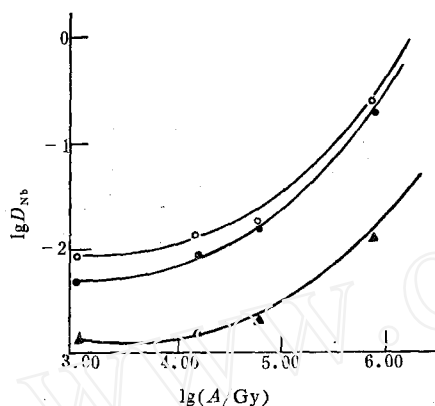


图 3 辐照的 1.0 mol/l TBP-煤油(经 0.5 mol/l HNO₃预平衡)萃取铌
Fig.3 Extraction of niobium by 1.0 mol/l TBP-kerosene irradiated (pre-equilibrated with 0.5 mol/l HNO₃)

•——水相纯 HNO₃; ○——水相 HNO₃+KF; ▲——水相 HNO₃+KF+U。

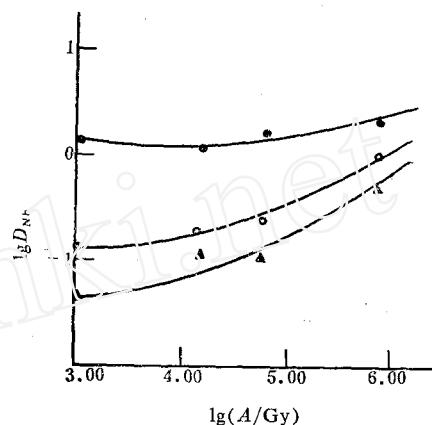


图 4 辐照的 1.0 mol/l TBP-煤油(经 10 mol/l HNO₃预平衡)萃取铌
Fig.4 Extraction of niobium by 1.0 mol/l TBP-kerosene irradiated(pre-equilibrated with 10 mol/l HNO₃)

•——水相纯 HNO₃; ○——水相 HNO₃+KF; ▲——水相 HNO₃+KF+U。

表 1 未辐照的 TBP 萃取铌的分配系数

Table 1 Distribution coefficient of extraction of niobium with fresh TBP

序 号	水相介质浓度/mol·l ⁻¹			有机相体系和铌分配系数 D _{Nb}	
	HNO ₃	KF	U	1.0mol/l TBP-正十二烷	1.0mol/l TBP-煤油
1	0.5				2.6 × 10 ⁻³
2	0.5	0.005			0.0270
3	0.5	0.005	0.42		8.4 × 10 ⁻⁴
4	1.0			3.8 × 10 ⁻³	2.1 × 10 ⁻³
5	1.0	0.005			0.0285
6	1.0	0.005	0.42		1.2 × 10 ⁻³
7	10				0.107
8	10	0.005			0.0278
9	10	0.005	0.42		4.0 × 10 ⁻³

强,使 D_{Nb} 明显增加。随着辐照剂量增大, HDBP 在继续生成的同时也降解为 H₂MBP, 而 H₂MBP 几乎不萃取铌; 此外, 在 10 mol/l HNO₃ 中 HDBP 有自相缔合的倾向, 随其浓度的增加, 缔合也增加。这两种因素都影响了 HDBP 的有效浓度。

D_{Nb} 也随萃取水相介质的改变而不同。在 0.5 和 1.0 mol/l HNO₃ 中用辐照的 TBP 萃取铌时, 水相含有 0.05 mol/l KF 时 D_{Nb} 最高; 水相为纯硝酸的 D_{Nb} 居中; 含有 0.42 mol/l U 的则 D_{Nb} 最低。在这六种水相的条件下, D_{Nb} 随辐照剂量的变化规律基本一致。在 10 mol/l HNO₃ 中萃取铌, 则纯硝酸中的 D_{Nb} 最高; 含有 0.005 mol/l KF 时较低; 含 0.42 mol/l U 时 D_{Nb} 最低。F⁻ 的这些影响与新鲜 TBP 萃取铌的规律一致(表 1)。从表 1 看出, 水相中没有铀而存在 F⁻ 时, D_{Nb} 不受硝酸浓度影响。由于 F⁻ 的络合能力强, 掩盖了硝酸根的作用, 溶液中氟与铌主要以络合阴离子存在, 可被萃取的中性氟化铌只有少部分, 并且在高、中、低硝酸溶液中, F⁻ 浓度一样时, 中性氟化铌的量也大致相同, 故使 D_{Nb} 大

体相同。由图 1—3 和表 1 还可以看出, 在低浓硝酸中存在 F⁻时, 用辐照 10³~10⁴Gy 的 TBP 萃取铌的 D_{Nb}(约 5×10⁻³) 反而比未辐照前得到的 D_{Nb}(0.027) 小。这可能是由于生成的 HDBP 与 F⁻ 相互竞争的结果。当辐照剂量大时, 生成的 HDBP 浓度高, 超过了 F⁻ 的作用, 故使 D_{Nb} 又增加。

在 0.5—10 mol/l HNO₃ 范围内, 5×10⁻³ mol/l HDBP 萃取铌的 D_{Nb} 要比 1.0 mol/l TBP 萃取的 D_{Nb} 大几百到一千多倍^[7], 辐照 7×10⁵Gy 的 1.0 mol/l TBP 中降解生成的 HDBP 浓度高于 5×10⁻³ mol/l, 可是 D_{Nb} 只增加几十倍。这是因为 HDBP 和 TBP 混合萃取铌时有反协同效应, 使铌的萃取受到抑制^[8]。

2. 有机相中铌的洗涤行为

将萃取了铌的 TBP 有机相用 0.1 mol/l HNO₃ 和 0.5 mol/l NaOH 洗涤两次, 观测有机相中残留的 ⁹⁵Nb 放射性份额, 结果列于表 2 和 3。有机相中放射性份额按下式计算:

$$Y_n = \frac{a_n}{a_0} \times 100\%$$

其中 Y_n 为第 n 次洗涤后有机相中残留的 ⁹⁵Nb 放射性百分数; a_n 为第 n 次洗涤后单位体积

表 2 第一次洗涤有机相, 用 0.1 mol/l HNO₃

Table 2 The first washing organic phase with 0.1 mol/l HNO₃

有机相	辐照剂量/Gy	从不同水相中萃取后的有机相洗涤后的放射性百分数 Y ₁	
		1 mol/l HNO ₃	1 mol/l HNO ₃ +0.005 mol/l KF
1.0 mol/l TBP-正十二烷 (经 1 mol/l HNO ₃ 预平衡)	1×10 ³	53	13
	1.44×10 ⁴	62	23
	5.78×10 ⁴	78	33
	7.2×10 ⁵	100	100
1.0 mol/l TBP-煤油 (经 1 mol/l HNO ₃ 预平衡)	0	51	7
	1×10 ³	45	20
	1.44×10 ⁴	81	19
	5.92×10 ⁴	83	36
	7.37×10 ⁵	90	91
		0.5 mol/l HNO ₃	0.5 mol/l HNO ₃ +0.005 mol/l KF
1.0 mol/l TBP-煤油 (经 0.5 mol/l HNO ₃ 预平衡)	0	54	7
	1×10 ³	46	11
	1.44×10 ⁴	76	21
	6.06×10 ⁴	81	40
	7.51×10 ⁵	100	
		10 mol/l HNO ₃	10 mol/l HNO ₃ +0.005 mol/l KF
1.0 mol/l TBP-煤油 (经 10 mol/l HNO ₃ 预平衡)	0	15	9
	1×10 ³	28	33
	1.48×10 ⁴	48	35
	6.01×10 ⁴	45	33
	7.48×10 ⁵	100	100

表 3 第二次洗涤有机相, 用0.5mol/l NaOH
Table 3 The second washing organic phase with 0.5mol/l NaOH

有机相	辐照剂量/Gy	从不同水相萃取后的有机相第二次洗涤后的放射性百分数 Y_2	
		1 mol/l HNO ₃	1 mol/l HNO ₃ +0.005mol/l KF
1.0mol/l TBP-正十二烷 (经 1 mol/l HNO ₃ 预平衡)	1×10 ³	2.5	3.2
	1.44×10 ⁴	3	2
	5.78×10 ⁴	3	2
	7.20×10 ⁵		2
1.0mol/l TBP-煤油 (经 1 mol/l HNO ₃ 预平衡)	1×10 ³	4.3	2
	1.44×10 ⁴	3	1
	5.32×10 ⁴	3	2
	7.37×10 ⁵	3	1

有机相中残留的⁹⁵Nb放射性; α_0 为未经洗涤前单位体积有机相的放射性。

从表 2 和 3 看出, 0.1 mol/l HNO₃洗涤的效果差, 对辐照剂量大的 TBP 有机相洗涤效果更差。经过 0.5 mol/l NaOH 洗涤后, 有机相中残留的⁹⁵Nb 很少, 并且趋于同一水。

由不同辐照条件下 D_{Nb} 的变化规律, F⁻对 D_{Nb} 的影响以及洗涤行为等, 可认为辐照的 TBP 萃取铌时 D_{Nb} 增加的主要原因是 TBP 的降解产物之一 HDBP 引起的。关于次级降解产物(如 HBLP), 其生成量甚微, 对 D_{Nb} 影响可能不大。但是长链磷酸不易被碱洗去, 可能是导致有机相中最后仍然残留少量⁹⁵Nb 的原因之一。

3. 钼对辐照的 TBP 萃取铌的影响

研究了钼、锆和铀对辐照 7×10^5 Gy 的 TBP-煤油从 1 mol/l HNO₃中萃取铌的影响, 结果列于表 4。

表 4 钼、锆和铀对辐照的TBP从1mol/l HNO₃中萃取铌的影响
Table 4 The effect of molybdenum, zirconium and uranium on the extraction of niobium from 1 mol/l HNO₃ with irradiated TBP

辐照前TBP的预处理	辐照剂量/Gy	萃取前萃取剂的预处理及其浓度	水相中金属的浓度/mol·l ⁻¹			D_{Nb}
			U	Zr	Mo	
1.0mol/l TBP-煤油 (经0.5 mol/l HNO ₃ 预处理)	7×10 ⁵	辐照后直接用, 1.0mol/l TBP-煤油	0	0	0	0.273
			0.42	0	0	0.013
			0	5×10 ⁻³	5×10 ⁻³	5.10
	6×10 ⁴	同上	0	0	0	0.0129
			0	5×10 ⁻³	5×10 ⁻³	0.537
			0.42	5×10 ⁻³	5×10 ⁻³	0.122

* 因当时辐照条件所限, 辐照大剂量的TBP较少,故稀释使用。

从实验结果看出: 辐照过 7×10^5 Gy 的 TBP-煤油从 1 mol/l HNO₃中萃取铌时, 铀使 D_{Nb} 下降; 水相含有 5×10^{-3} mol/l Mo、 5×10^{-3} mol/l Zr 和 0.42 mol/l U时, D_{Nb} 比单

有铀时高 10 倍以上。在我们过去的工作^[7]中表明, $\leq 5 \times 10^{-3} \text{ mol/l Mo}$ 对 TBP 萃取铌影响不大, 而 $> 5 \times 10^{-3} \text{ mol/l Mo}$ 则使 TBP 萃取铌增加, 与表 4 的结果也不相符。为此, 我们实验了钼对混合丁基磷酸酯萃取铌的影响。结果示于图 5。用 1.0 mol/l TBP-煤油的有机相中含有不同浓度的 HDBP 从 1 mol/l HNO_3 中萃取铌, 当水相中没有钼和有机相中 $c(\text{HDBP}) \leq 1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 时, $\lg D_{\text{Nb}} - \lg c(\text{HDBP})$ 近似地成直线关系, 斜率很小, 说明 TBP 与 HDBP 之间反协同效应显著, 与过去的实验结果完全相符^[8]。当 HDBP 大于 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 时, 反协同效应逐渐变弱。而当水相中存在 $5 \times 10^{-3} \text{ mol/l Mo}$ 时, 使 TBP 和 HDBP 间的反协同效应很明显地削弱, 随 HDBP 浓度的增加, D_{Nb} 的增加幅度大。所以可认为, 这是钼使辐照的 TBP 萃取铌增加的主要原因。

4. 界面污物与 D_{Nb} 的关系及其对 ^{95}Nb 的吸附

将受辐照的 1.0 mol/l TBP-煤油, 用新鲜煤油稀释成 0.5 mol/l TBP-煤油。水相含有钼、锆、铀和铌。经萃取操作后, 测得 D_{Nb} 并观察界面污物形成情况, 结果列于表 5。萃取界面污物的形成与 TBP 受辐照剂量有关, 也与钼、锆和铀等浓度有关。取出界面污物(a) 的样品进行分析, 数据列于表 6。

表 5 在硝酸溶液中辐照的 TBP 萃取铌、钼、锆和铀时形成的界面污物

Table 5 The interfacial crud forming of extraction of niobium, molybdenum, zirconium and uranium in nitric acid solution with irradiated TBP

水相金属浓度/ $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	辐照剂量/Gy			
	5.98×10^4		7.44×10^5	
	D_{Nb}	界面污物	D_{Nb}	界面污物
Mo 5×10^{-4} , Zr 5×10^{-4}	0.0480	未见	0.265	未见
Mo 5×10^{-3} , Zr 5×10^{-3}	0.0769	少量	0.451	未见
Mo 5×10^{-3} , Zr 5×10^{-3} , U 0.42	8.66×10^{-3}	少量	0.122	多(a)

* 有机相: 0.5 mol/l TBP-煤油, 水相: Mo, Zr, U, $1 \times 10^{-6} \text{ mol/l Nb}$, 1 mol/l HNO_3 。

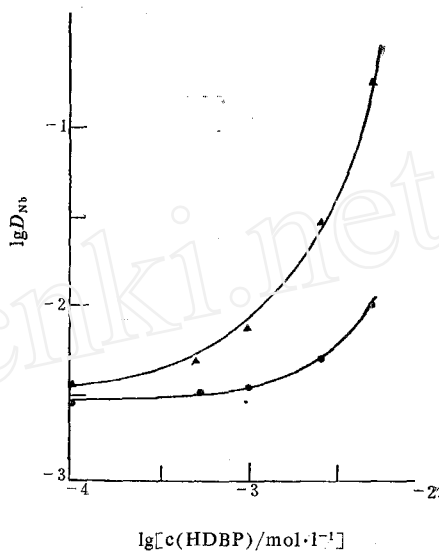


图 5 钼对混合的 TBP 和 HDBP 萃取铌的影响

Fig.5 The effect of molybdenum on the extraction of niobium with mixture of TBP and HDBP

有机相: 1.0 mol/l TBP-[HDBP]-煤油;
水相: 1 mol/l HNO_3 - $1 \times 10^{-6} \text{ mol/l Nb}$ - $[\text{Mo}]$ 。

●——水相为 1 mol/l HNO_3 - $1 \times 10^{-6} \text{ mol/l Nb}$;
▲——水相为 1 mol/l HNO_3 - $1 \times 10^{-6} \text{ mol/l Nb}$ - $5 \times 10^{-3} \text{ mol/l Mo}$ 。

表 6 界面污物中金属元素的分析数据

Table 6 Analytical data about metal elements in the interfacial crud

序 号	界面污物中各核素放射性占相应核素总放射性的百分数/%			界面污物中各金属元素的含量/mol·l ⁻¹			各金属元素浓度(mol·l ⁻¹)的比值		
	⁹⁵ Zr	⁹⁵ Nb	⁹⁹ Mo	Zr	Nb	Mo	Nb/Zr	Nb/Mo	Zr/Mo
1	24.7	18.0	16	1.24×10 ⁻³	1.8×10 ⁻⁷	8.0×10 ⁻⁴	1.5×10 ⁻⁴	2.3×10 ⁻⁴	1.55
2	30.6	20.1	19.1	1.53×10 ⁻³	2.0×10 ⁻⁷	3.6×10 ⁻⁴	1.3×10 ⁻⁴	2.1×10 ⁻⁴	1.60

四、小 结

1. 辐照的 TBP 萃取铌时, D_{Nb} 取决于受辐照剂量和有机相的预平衡酸度。低浓硝酸预平衡的 TBP, 受辐照剂量在 10^4 Gy 以下时, D_{Nb} 变化不大; 在 $1 \times 10^4 \sim 7 \times 10^5$ Gy 范围内, D_{Nb} 随剂量而显著增加。经 10 mol/l HNO_3 预平衡的 TBP, 受辐照 10^3 Gy 时, D_{Nb} 就明显增加, 但剂量继续增大, D_{Nb} 增加较缓慢。

2. 辐照的 TBP 萃取铌, D_{Nb} 增加的主要原因是降解产物 HDBP 造成的。由于 TBP 和 HDBP 间有反协同效应, 使得 D_{Nb} 的增加受到抑制。当水相中存在钼时, 反协同效应削弱而使 D_{Nb} 增加, 即使在萃取了铀的 TBP 中, 对 ⁹⁵Nb 的萃取也可观。

3. 萃取到 TBP 有机相中的铌, 难于被稀硝酸洗涤去除, 但是很容易被碱溶液洗去。

4. 水相中存在 F^- , 对未辐照和辐照的 TBP 萃取铌以及对有机相中铌的洗涤行为均有影响。

5. 萃取界面污物的形成与 TBP 受辐照剂量、水相中钼和锆的浓度以及铀的萃取等因素有关。在一定条件下, 界面污物中的钼、锆和铌以一定的比值存在。

参 考 文 献

- [1] Hardy, C.J., et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **13**, 174 (1960).
- [2] Moore, J.G., et al., ORNL-3285, 1962.
- [3] 复旦大学内部资料, 萃取流程中放射性铌的化学, 1966.
- [4] Culler, F. L., et al., ORNL-3153, 1961.
- [5] Maya, L., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **41**, 1193(1979).
- [6] 林灿生等, 原子能科学技术, **11**(4), 383(1977).
- [7] 林灿生等, 硝酸溶液中铌的溶剂萃取研究, 中国原子能科学研究院资料, 1982.
- [8] 林灿生等, 原子能科学技术, **19**(1), 114(1985).

(编辑部收到日期: 1988年12月5日)

A STUDY OF SOLVENT EXTRACTION OF NIOBIUM FROM NITRIC ACID SOLUTION

III. THE EXTRACTION OF NIOBIUM WITH IRRADIATED TBP

LIN CANSHENG HUANG MEIXIN

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

ABSTRACT

The paper describes the behaviour of extraction of niobium with irradiated TBP from different aqueous solutions, and washing of niobium in loading organic phase. The irradiated TBP bore the doses at $1 \times 10^3 \sim 7.5 \times 10^5$ Gy. The effect of molybdenum and uranium and flourine on the extraction of niobum with irradiated TBP is shown. It was observed that an interfacial crud has not relevance to D_{Nb} but niobium-95 adsorbs on the interfacial crud. HDBP causes increasing D_{Nb} in the extraction of niobium with irradiated TBP. There is an antisynergism between TBP and HDBP in extraction, it limits extraction of niobium with TBP irradiated. Molybdenum in aqueous phase weakens the antisynergism between TBP and HDBP in extraction, so that molybdenum can promote that D_{Nb} increases with irradiated dose of TBP.

Key words Irradiated TBP, Niobium, Molybdenum, Interfacial crud, Solvent extraction, Antisynergism.