

CN9001007

CNIC-00251

IAE-0063

中国核科技报告

CHINA NUCLEAR SCIENCE & TECHNOLOGY REPORT

硝酸中铌的溶剂萃取行为

A BEHAVIOUR OF SOLVENT EXTRACTION

OF NIOBIUM IN NITRIC ACID

(In Chinese)



原子能出版社

中国核情报中心

China Nuclear Information Centre

CNIC-00251

IAE-0063

硝酸中铌的溶剂萃取行为

A BEHAVIOUR OF SOLVENT EXTRACTION OF
NIOBIUM IN NITRIC ACID

(In Chinese)

林灿生 黄美新 张先梓 张崇海

(中国原子能科学研究院, 北京)

中国核情报中心

原子能出版社

北京, 1988

摘 要

本文论述了硝酸中溶剂萃取铌的行为。试验过的萃取剂包括 TBP、HDBP、H₂MBP 辐照的 TBP、HDEHP、TTA 以及 7402 季铵盐等。文章较详细地叙述了钼和锆对该萃取铌的特殊影响及辐照的 TBP 萃取铌的行为。同时提到水相中存在氟和铀对萃取铌的影响。实验观察到界面污物与 D_{Nb} 无直接关系,但对⁹⁴Nb有吸附。还讨论了可萃取铌的状态和萃取机理,以及⁹⁵Nb进入有机相的原因。最后,还就提高对⁹⁵Nb的去污系数提出了建议。

关键词: 铌 TBP HDBP 界面污物 溶剂萃取

A BEHAVIOUR OF SOLVENT EXTRACTION OF NIOBIUM IN NITRIC ACID

Lin Cansheng Huang Meixin Zhang Xianzi

Zhang Chonghai

(Institute of Atomic Energy, Beijing)

ABSTRACT

This paper deals with a behaviour of solvent extraction of niobium. The extractants, including TBP, HDBP, H, MBP, TBP irradiated, HDEHP, TTA and Aliquat-7402, are used. The paper describes mainly a special influence of molybdenum and zirconium on solvent extraction of niobium, and the extraction behaviour of niobium with TBP irradiated. The effect of fluorine and uranium in aqueous phase on extraction of niobium is mentioned. It is observed that the interfacial crud has not relevance to D_{Nb} , but niobium-95 can be absorbed on it. The species of extractable niobium, extraction mechanism, and the reason brought niobium into organic phase are discussed. Finally, the idea of increasing decontamination factor for niobium is suggested.

一、前 言

在核燃料后处理工艺过程中,最难去污的裂变产物是铈、铌和钽,钽和铈的研究工作已报道过许多,而对于铌在 Purex 中的过程化学,虽很早就引起人们的注意,但现在仍然了解得很少。铌离子的半径小、电荷高,在络合能力弱的硝酸溶液中易水解和形成胶体的倾向,使其状态和行为显得很复杂。在 Purex 过程中, ^{93}Nb 进入有机相的机理还很不清楚。用 TBP 从硝酸溶液中萃取铌与硝酸浓度的关系虽已有报道,但不同作者给出的数据差别较大,重现性差(1-6)。Hardy(1)指出,分别测定萃取分配比(D_{Nb})与氢离子和硝酸根浓度的关系,对于说明可萃取铌的性质在 1—6mol/L HNO_3 中 D_{Nb} 很小,而且低浓硝酸中铌更易水解。所以直到现在,系统地研究硝酸中铌的萃取行为的报道甚少。

我们对硝酸中铌的溶液萃取行为进行了较系统的研究。本文叙述了对可萃取铌状态的探讨;探讨了丁基磷酸、混合丁基磷酸酯和辐照的 TBP 萃取铌的行为;着重地介绍了钼和铈对萃取铌的特殊影响;并且对铌进入有机相的机理进行了讨论。实验中所用的 ^{93}Nb 指示剂含 ^{93}Zr 量小于 0.1%(7)。

二、硝酸中可萃取铌状态的探讨(8)

在硝酸中对于不同的萃取剂而言,可萃取铌的状态及其存在量很不相同,而且由于铌在硝酸中的溶解度低,如用一般化学分析方法鉴定不同状态的铌或萃取物组分极为困难。我们采用不同类型萃取剂通过从硝酸溶液中萃取铌的行为来探讨可萃取铌的状态。

研究了 TBP-正十二烷、TTA-二甲苯、HDEHP-二甲苯和 7402 季铵盐-二甲苯等萃取铌的行为,测定了铌的萃取分配比(D_{Nb})与氢离子、硝酸根、硝酸等浓度以及萃取剂浓度的关系。结果表明,在 0.5—2.0, 2.0—4.0, 4.0—6.0, 6.0—10mol/L HNO_3 等不同浓度范围内,铌的萃取行为有着明显的差别。其中可萃取铌状态大致可描述如下:

1. 在 0.1—2mol/L HNO_3 中,主要以阳离子(如 $\text{Nb}(\text{OH})_{(5-x)}^x$)形式存在。这种阳离子不易被典型的螯合萃取剂 TTA 萃取(D_{Nb} 很小),但它很容易被阳离子交换型萃取剂 HDEHP 萃取(D_{Nb} 足够高)。经过电渗析实验(9),在 1×10^{-4} mol/L $\text{Nb} - 0.5$ mol/L HNO_3 溶液中观察到 < 50% 的铌是可以渗析的阳离子存在的,几乎未观察到阴离子形式的铌。所以 7402 季铵盐萃取铌时, D_{Nb} 很小。TBP 萃取的 D_{Nb} 也很小。

2. 在 2—4 mol/L HNO_3 中,可萃取的铌仍然以阳离子状态为主,并且在铌络合物里, OH^- 部分地被 NO_3^- 代替。实验证明,铌的硝酸根络合物有利于 HDEHP、TTA 和 TBP 萃取。

3. 在 4—6 mol/L HNO_3 中,酸度提高使铌的水解趋势有所削弱,有利于生成 NO_3^- 的络合物(如 $(\text{Na}(\text{OH})_{(5-x)}(\text{NO}_3)_x)^{(x-5)}$, $6 \leq x < 5$),所以 H^+ 或 HNO_3 浓度增加, HDEHP、TTA 和 TBP 萃取铌都随之增加。但还不足形成阴离子, 7402 季铵盐萃取铌仍然很少。

4. 在6—10 mol/L HNO₃中, 可能以(Nb(OH)₅(NO₃)₅)⁻和H⁺(Nb(OH)₅(NO₃)₅)存在(n<g), 既有利于7402萃取阴离子, 也有利于TBP以溶化萃取。故随硝酸浓度的增加, D_{Nb}剧增。

由上可知, 硝酸溶液中的氢氧化铌不易被萃取, 含有硝酸根的铌络合物易于被萃取。硝酸浓度低时, 由于铌的强烈水解趋势, 铌与硝酸根不易形成络合物, 硝酸浓度高时, 铌水解趋势削弱, H⁺与氢氧化铌中的部分OH⁻中和, 较易形成硝酸根的络合物, 使可萃取状态的铌增加, 当<6 mol/L HNO₃时, 可能生成含多个硝酸根的络合物。

三. 丁基磷酸与混合丁基磷酸酯萃取铌⁽¹⁰⁾

探讨了HDBP、H₂MBP、及其与TBP的混合溶剂萃取铌的行为。发现TBP和HDBP混合萃取铌有反协同效应。并且对HDBP-正十二烷萃取铌, D_{Nb}随接触时间延长而下降的现象作了解释。

在0.5—10mol/L HNO₃范围内, 用HDBP-正十二烷萃取铌, 测定了D_{Nb}随HNO₃、H⁺、及NO₃⁻及HDBP浓度的变化关系。结果表明: 1×10⁻² mol/L HDBP对铌就有明显的萃取, NO₃⁻存在使D_{Nb}增加, 在1—4 mol/L HNO₃范围内, log D_{Nb}-log(HDBP)直线关系, 斜率为3.5, 见图1。

H₂MBP-正十二烷几乎不萃取铌, 在0.5—10mol/L HNO₃中, 0.001—0.01 mol/L

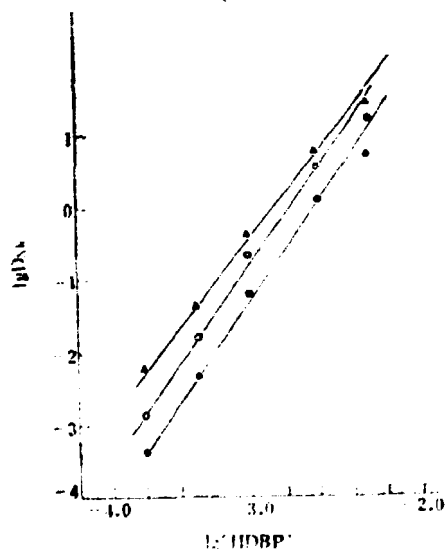


图1 D_{Nb}与HDBP浓度的关系

有机相: HDBP-正十二烷;

水相: 5×10⁻² mol/L Nb-HNO₃;

相比1: 1; 温度: 30℃; 混相时间: 25分钟。

●—水相1.0 mol/L HNO₃; —水相4.0 mol/L;
▲—水相10 mol/L。

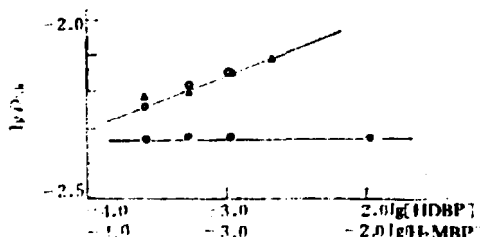


图2 H₂MBP、HDBP浓度对TBP萃取铌的影响

水相: 1 mol/L HNO₃-1×10⁻⁴ mol/L Nb

相比: 1:1 温度: 30℃ 混相时间: 15分钟

●—H₂MBP+1.0 mol/L TBP; ●—HDBP+1.0 mol/L TBP;
▲—HDBP+H₂MBP+1.0 mol/L TBP。

H₂MBP萃取铌的 D_{Nb} 都小于 1×10^{-4} 。

混合丁基磷酸酯从硝酸中萃取铌示于图2。在 1.0 mol/L TBP -正十二烷- 1 mol/L HNO_3 - $1 \times 10^{-6} \text{ mol/L Nb}$ 体系中, H₂MBP浓度由 $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 增到 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, D_{Nb} 不变。说明这样浓度的H₂MBP对TBP萃取铌无影响。HDBP浓度从 $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 增到 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时, D_{Nb} 由0.0057增到0.0071。在这范围内 $\log D_{Nb}$ - \log (HDBP)也成直线关系, 但其斜率远小于3.5。以后的实验表明, 当HDBP浓度继续增高时, 则直线向上弯曲, 即随HDBP增加, D_{Nb} 增加显著。但斜率仍小于3.5。H₂MBP、HDBP和TBP三者混合时, 结果与HDBP和TBP混合萃取的情况相同。可见HDBP和TBP混合萃取铌有反协同效应, 对Purex流程中TBP降解的HDBP萃取铌会有很大的抑制作用。

文献(11)提到HDBP萃取铌时, D_{Nb} 随萃取时间延长而减少。我们在实验中也观察到相似的现象。用HDBP-正十二烷从硝酸溶液中萃取铌时, 随混相时间的延长而 D_{Nb} 下降。在 $1 \times 10^{-6} \text{ mol/L Nb}$ - 1 mol/L HNO_3 - 0.001 mol/L HDBP 体系中, 混相时间从5分钟增加到160分钟, D_{Nb} 由0.250降到0.025。将HDBP萃取过的水相用二甲苯萃取, 则相当于HDBP有机相中60%左右的⁹³Nb进入二甲苯相中。对H₂MBP萃取过的水相进行相同的操作, 则二甲苯萃取相中没有放射性。可见造成 D_{Nb} 下降的原因是有机相中HDBP与Nb的络合物逐渐转移到水相。其转移速度与水相条件有关, 硝酸浓度低时转移得更快。

四. 辐照的TBP萃取铌的研究(12)

降解的TBP萃取铌, 已有人研究过(1, 2, 3, 13)。Maya(14)的工作报道了在TBP萃取溶剂中, 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增加, 已为人们所公认, 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, 观测了铌的萃取行为和对有机相的洗涤效果, 并且探讨了铂和铈存在所形成的界面污物与 D_{Nb} 的关系及其对⁹³Nb的吸附情况。

1. 辐照的TBP萃取铌

为了探索受不同辐照剂量的TBP从不同水相介质中萃取铌的行为, 将 1.0 mol/L TBP -正十二烷用 1.0 mol/L HNO_3 预平衡和 1.0 mol/L TBP -煤油分别用0.5、1.0及 10 mol/L HNO_3 预平衡的四种TBP溶液, 于 10^3 - $7.5 \times 10^5 \text{ Gy}$ 范围内辐照不同的剂量, 然后以这些辐照过的TBP溶液为萃取剂, 分别从纯HNO₃、HNO₃-KF, 以及HNO₃-KF-U等不同水相介质中萃取铌, 混相时间为15分钟, 相比1:1, 温度为30°C, 结果见图8到图6。未辐照的TBP萃取铌的数据列于表1。

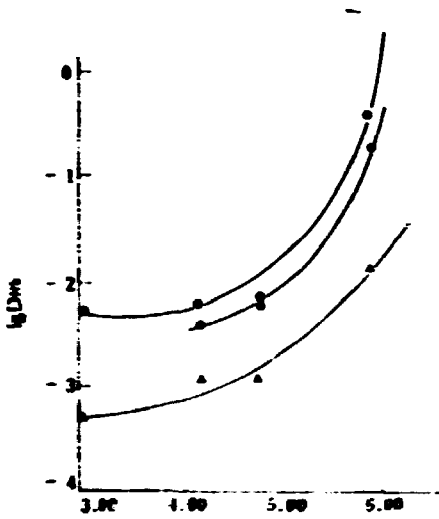


图3

图3. 辐照的1.0mol/L TBP-正二乙烷(1.0mol/L HNO₃预平衡)萃取铈, A为辐照剂量, 单位GY
 ●——水相纯HNO₃; ○——水相HNO₃+KF
 △——水相HNO₃+KF+U

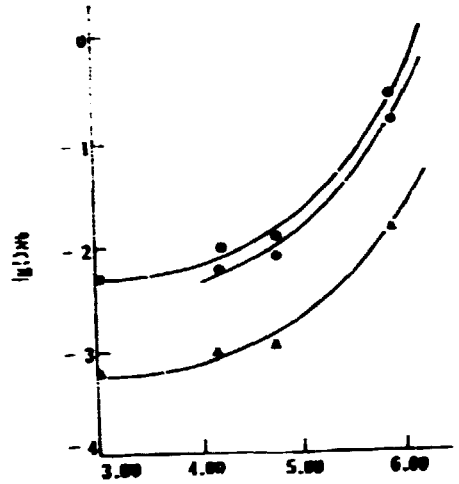


图4

图4. 辐照的1.0mol/L TBP-煤油(经1.0mol/L HNO₃预平衡)萃取铈, A为辐照剂量, 单位GY
 ●——水相纯HNO₃; ○——水相HNO₃+KF
 △——水相HNO₃+KF+U

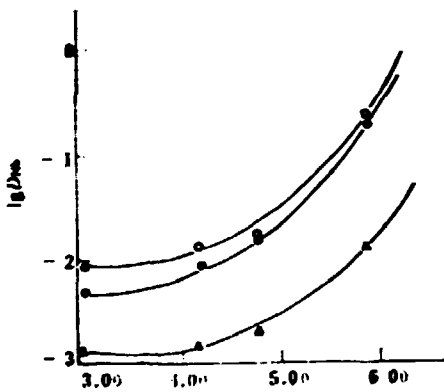


图5

图5. 辐照的1.0mol/L TBP-煤油(经0.5mol/L HNO₃预平衡)萃取铈, A为辐照剂量, 单位GY
 ●——水相纯HNO₃; ○——水相HNO₃+KF
 △——HNO₃+KF+U

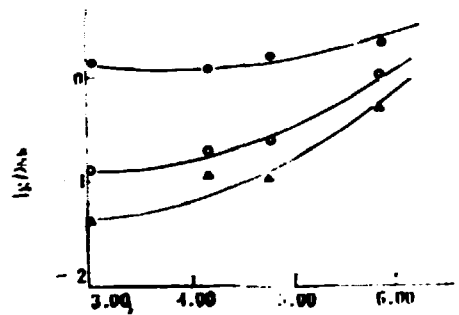


图6

图6. 辐照的1.0mol/L TBP-煤油(经11mol/L HNO₃预平衡)萃取铈, A为辐照剂量, 单位GY
 ●——水相纯HNO₃; ○——HNO₃+KF
 △——水相HNO₃+KF+U

辐照的 TBP 萃取铈, D_M 与辐照剂量有关系, 同时也与预平衡的水相硝酸浓度有关。总是随着辐照剂量增大, D_M 增加。低浓硝酸预平衡时, 辐照 10^4 Gy 以下, D_M 增加不明显, 一般不超过一倍, 大于 10^4 Gy 后, D_M 随辐照剂量的增大而显著增加。辐照 7×10^5 Gy 后, 从纯硝酸中萃取铈, D_M 可增加到 50 倍。用 10mol/L HNO₃ 预平衡的 TBP

表1.未辐照的TBP萃取铀的分配系数

序 号	水相介质浓度 (mol/L)			有机相体系和分配系数 D_{M_0}	
	HNO ₃	KF	U	1.0mol/LTBP-正十二烷	1.0mol/LTBP-煤油
1	0.5				2.6×10^{-3}
2	0.5	0.005			0.0270
3	0.5	0.005	0.42		0.4×10^{-4}
4	1.0			3.0×10^{-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			0.107
8	10	0.005			0.0270
9	10	0.005	0.42		4.0×10^{-3}

辐照 10^3 Gy后,从10mol/LHNO₃中萃取铀, D_{M_0} 增加到10倍多,而辐照剂量继续增大时, D_{M_0} 增加不显著,直到辐照 7×10^3 Gy时, D_{M_0} 比未辐照前仅增加18倍左右,这可能是高浓度硝酸预平衡后,化学降解和辐照降解同时作用,使总的降解速度加快。在辐照较小的剂量时,就有足量的HDBP生成,HDBP对铀有很强的萃取能力, D_{M_0} 明显增加。随着辐照剂量增大,一方面HDBP在继续生成的同时也降解为H₂MBP几乎不萃取铀;另一方面,HDBP在10mol/LHNO₃中有络合倾向,随着HDBP浓度的增加,络合也越多。这两方面的因素都影响了HDBP的有效浓度。

萃取水相介质不同, D_{M_0} 也不同。在0.5和1.0mol/LHNO₃中,辐照的TBP萃取铀时,水相含有 5×10^{-3} mol/LKF时 D_{M_0} 最高,其次是纯硝酸中,水相含有0.42mol/LU时 D_{M_0} 最低。在这六种水相中, D_{M_0} 随辐照剂量的变化规律总本一致。在10mol/LHNO₃中萃取铀时,则是纯硝酸中的 D_{M_0} 最高,含 5×10^{-3} mol/LKF时 D_{M_0} 较低,含0.42mol/LU时 D_{M_0} 也较低。 F^- 离子的这些影响与未辐照的TBP萃取铀的规律一致(见表1)。从表1看出,水相中没有铀而存在 F^- 时,TBP萃取铀的 D_{M_0} 不受硝酸浓度影响,这时可萃取铀的状态是中性氟化物。由于氟与铀在溶液中主要以络合阴离子存在,所以中性氟化铀即可萃取的铀仅以“定比例”存在,在低浓硝酸溶液中,这一“定比例”较无 F^- 时要大,故 D_{M_0} 增加。在高浓硝酸中,这一“定比例”较无 F^- 时小,所以 D_{M_0} 减小。由图3到图5和表1还可看出,在低浓硝酸溶液中存在 F^- 时,用辐照 10^3 — 10^4 Gy的TBP萃取铀的 D_{M_0} (约 5×10^{-3})反而比未辐照前得到的 D_{M_0} (0.027)还小。这可能是由于生成的HDBP与 F^- 离子相互竞争,结果既不利于HDBP萃取,又不利于生成中性氟化物被TBP萃取,因而 D_{M_0} 减小。当辐照剂量大时,生成的HDBP浓度高,超过了 F^- 的作用,故使 D_{M_0} 增加。

0.5—10mol/LHNO₃范围内, 5×10^{-3} mol/LHDBP萃取铀的 D_{M_0} 要比1.0mol/LTBP萃取的 D_{M_0} 大几百到一千多倍⁽¹⁵⁾,而辐照 7×10^3 Gy的1.0mol/LTBP降解生成的HDBP浓度高于 5×10^{-3} mol/L,可是 D_{M_0} 只增加几十倍。这正如上文指出,HDBP与TBP混合萃取铀时有反协同效应,使铀的萃取受到抑制。但这种反协同效应受铀的

影响很大, 实验证明(12), 在 1.0mol/LHNO_3 中, 存在 $5 \times 10^{-3}\text{mol/LMo}$ 时, 会使 TBP 和 HDBP 间的反协同效应明显削弱而显著地增加对铀的萃取。因此, 受辐照剂量 $> 6 \times 10^4\text{Gy}$ 的 TBP 萃取铀时, 仅由于水相中存在 $5 \times 10^{-3}\text{mol/LMo}$ 会使 D_{U} 增加几十倍。由此可见, 在 Purex 流程中, TBP 受辐照降解和水相中存在一定浓度的钼, 是造成 ^{95}Nb 被萃取到有机相的重要原因之一。

2. 有机相中铀的洗涤行为

已萃取铀的有机相, 用 0.1mol/L HNO_3 洗涤一次, 第二次用 0.5mol/L NaOH 洗涤, 现测有机相中残留的铀放射性份额, 结果见表 2 和表 3。有机相中放射性份额按下式计

表 2 第一次用 0.1mol/L HNO_3 洗涤有机相

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 Y_1	
		1mol/L HNO_3	$1\text{mol/L HNO}_3-0.005\text{mol/L KF}$
1.0mol/L TBP -正十二烷 (经 1mol/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
	0	51	7
1.0mol/L TBP -煤油 (经 1mol/L HNO_3 预平衡)	1×10^3	45	20
	1.44×10^4	81	19
	5.92×10^4	83	36
	7.37×10^5	98	91
	0	54	7
1.0mol/L TBP -煤油 (经 0.5mol/L HNO_3 预平衡)	1×10^3	46	11
	1.44×10^4	76	21
	6.06×10^4	81	40
	7.51×10^5	100	/
	0	15	9
1.0mol/L TBP -煤油 (经 10mol/L HNO_3 预平衡)	1×10^3	28	33
	1.48×10^4	43	35
	6.01×10^4	45	33
	7.48×10^5	100	100
	0	15	9

算:

$$Y_n = \frac{\alpha}{\alpha_n} \times 100\%$$

其中:

Y_n 为第 n 次洗涤后有机相中残留的 ^{95}Nb 放射性百分数,

- a_n 为第 n 次洗涤后有机相中残留的 ^{95}Nb 放射性;
 a_0 为未经洗涤前有机相的放射性。

表 3 第二次用 0.5mol/L NaOH 洗涤有机相

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 Y_2 :	
		1mol/L HNO ₃	1mol/L HNO ₃ -0.005mol/L KF
1.0mol/L TBP	1×10^5	2.5	3.2
-正二十烷	1.44×10^4	3	2
(经 1mol/L HNO ₃	5.78×10^4	3	2
预平衡)	7.20×10^5	/	2
1.0mol/L TBP	1×10^5	4.3	2
-煤油	1.44×10^4	3	1
(经 1mol/L HNO ₃	5.92×10^4	3	2
预平衡)	7.37×10^5	3	1

从表 2 和表 3 看出, 0.1mol/L HNO₃ 洗涤的效果较差, 对辐照剂量大的 TBP 相洗涤效果更差。水相介质含有 F⁻ 离子时, 萃取到有机相中的铈较容易洗去。0.5mol/L NaOH 对有机相的洗涤效果较好, 对实验中各种不同水相萃取的有机相, 经过 0.5mol/L NaOH 洗涤后, 有机相中残留的 ^{95}Nb 很少, 并且趋于同一水平。

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

3. 辐照的 TBP 和相及铈在萃取中形成的界面污物与 D_{Nb} 的关系及其对 ^{95}Nb 的吸附
 受辐照的 1.0mol/L TBP-煤油, 用新鲜煤油稀释成 0.5mol/L TBP-煤油。水相含有铈、铪、铀和钍。经萃取操作后, 测得 D_{Nb} 并观察界面污物形成的情况列于表 4 中。

表 4 辐照的 TBP 萃取铈、铈、铀和钍时形成的界面污物与 D_{Nb} 的关系

水相金属浓度, mol/L	辐照剂量 (Gy) D_{Nb} 及界面污物			
	5.90×10^4		7.44×10^5	
	D_{Nb}	界面污物	D_{Nb}	界面污物
Mo, Zr 各 0.005	0.0400	未见(a)	0.265	未见
Mo, Zr 各 0.005	0.0769	少量(b)	0.451	未见(c)
Mo, Zr 各 0.005, U 0.42	0.0066	少量	0.122	多(d)

有机相: 0.5mol/L TBP-煤油; 水相: Zr, Mo, U. 1×10^{-3} mol/L Nb. 1mol/L HNO₃; 相比: 1:1. 萃取 15 分钟, 30℃。

从表4中可以看出,萃取界面污物的形成与钼、铌和铀浓度及辐照剂量等有关。钼和铌浓度高时易形成界面污物。对含 0.005mol/L 钼和铌而没有铀的水相,用辐照 $5.98 \times 10^4\text{Gy}$ 的TBP萃取时,形成少量界面污物(b),而用辐照 $7.44 \times 10^4\text{Gy}$ 的TBP萃取时,却未见界面污物(c),这很象Gue(16)描述HDBP与铌作用的情况,当HDBP浓度低时,与铌形成凝胶物, HDBP度高时,凝胶物被溶解到有机相中,我们在实验中所用铌尚未达到与HDBP形成凝胶物的浓度,但是铌与HDBP的作用可能存在象Gue描述情况。辐照剂量不太高时,HDBP和 H_2MBP 与Zr形成凝胶物(b),辐照剂量较高时,HDBP浓度高,将凝胶物溶入有机相(c)。当有铀萃取到有机相时,又在界面处析出污物(d)。取出界面污物(d)的平行样品进行了分析,其数据列于表5。

表5 界面污物中金属元素的分析数据

序 号	界面污物中各核元放射性 占相应核素总放射性的 百分数, %			界面污物中各元素的 含量, 克原子数			各元素的克原子数比值		
	^{95}Zr	^{95}Nb	^{99}Mo	Zr	Nb	Mo	Nb/Zr	Nb/Mo	Zr/Mo
1	26.7	18.0	16	1.24×10^{-3}	1.8×10^{-3}	8.0×10^{-4}	1.5×10^{-4}	2.0×10^{-4}	1.55
2	30.6	28.1	19.1	1.53×10^{-3}	2.01×10^{-3}	9.55×10^{-4}	1.31×10^{-4}	2.11×10^{-4}	1.60

由表4和表5看出,水相中存在钼、铌、铌和铀时,用辐照一定剂量的TBP萃取,会有界面污物形成。在一定条件下,污物中Mo、Zr和Nb的含量是个定值,所以界面污物中有相应量的 ^{95}Nb ,通常认为是被吸附的。

根据Wallace(17)等的观点,有固体存在会吸附 ^{95}Nb 并分散到有机相中使 D_{Nb} 增加。由此可判断界面污物存在时会使 D_{Nb} 增加,但表4数据中看不到这样现象,其中(a)和(b)之间, D_{Nb} 略有变化,这是因为钼浓度增加使 D_{Nb} 略有增加(详见下文),(b)和(c)之间,(c)无界面污物,但 D_{Nb} 明显偏高,(c)和(d)之间,(d)界面污物多,但 D_{Nb} 却较小。

五. 钼和铌对溶剂萃取铌的特殊影响

溶剂萃取中金属元素间的互相影响,得到公认的是金属离子的盐析效应使萃取分配比 D 增加和相互竞争萃取使 D 下降。除此以外的特殊影响的研究很少。Healy(18,19)指出:用TTA萃取铌,当加入其它金属(如 Li^+ 或 Ca^{2+})时可使萃取分配比增加;在 $2-8\text{mol/LHNO}_3$ 中,随铌浓度的增加,DBBP萃取铌的分配比也增加;在 8mol/LHNO_3 中铌浓度增加,TBP萃取 ^{95}Nb 也增加。Zolotov(20)认为:用低极性的醚萃取微量Ti(III)和Zn时,常量 Fe(III) 的存在会导致微量元素的萃取增加;用高极性的溶剂,则常量 Fe(III) 存在会使微量元素的萃取下降。

我们研究了硝酸中钼和铌对溶剂萃取铌的特殊影响,发现在较低浓度的硝酸中,钼

存在会显著地引起 TBP、HDBP 和 7402 季铵盐等萃取铌增加,而在高浓度的硝酸中则没有这个现象。铕的影响是:在高浓硝酸中与文献(19)的结果一致,但在低浓硝酸中则相反。

还探讨了钼和铈同时存在时对 TBP 萃取铌的影响。

1. 相对溶剂萃取铌的影响

实验了 TBP、HDBP 和 7402 季铵盐等萃取铌的过程中 D_{Nb} 与钼、硝酸、硝酸根以及溶剂浓度的关系,并与水相没有钼时进行了比较。结果如图 7 到图 12 所示。还从含有

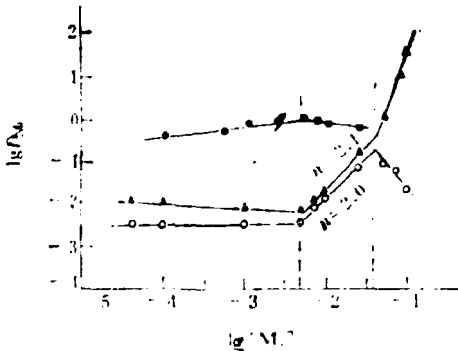


图7 钼浓度与 D_{Nb} 的关系

水相: 1mol/LHNO₃, 1×10⁻⁶mol/LNb; 混相: 15分钟; 30℃; (Mo)单位为: mol/L;
○—1mol/L TBP-煤油; ●—0.002mol/L HDBP-油煤; ▲—0.1 mol/L 7402-二甲苯.

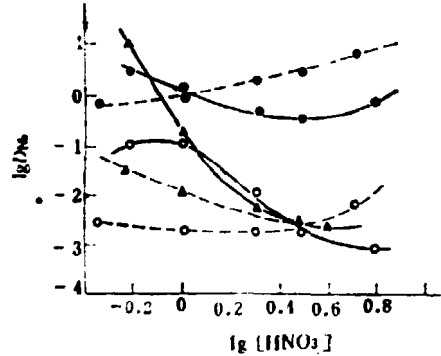


图8 硝酸浓度与 D_{Nb} 的关系

水相铌浓度为1×10⁻⁶mol/L, 硝酸浓度单位 mol/L;
○—1.0mol/L TBP-煤油, 水相3×10⁻³mol/L Mo; ●—0.002mol/L HDBP-煤油, 水相5×10⁻³mol/L Mo; ▲0.1 mol/L 7402-二甲苯, 水相2.5×10⁻³mol/L Mo; ……水相无 Mo, 有机相同上.

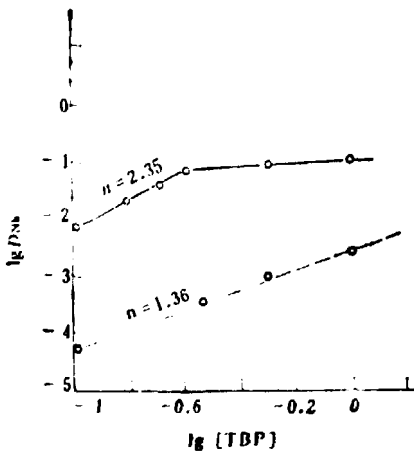


图9 TBP浓度与 D_{Nb} 的关系

水相: 1mol/LHNO₃, 1×10⁻⁶mol/LNb;
有机相: TBP-煤油; 混相: 15分钟; 30℃;
—水相含有2.5×10⁻³ mol/L Mo, ---水相无 Mo

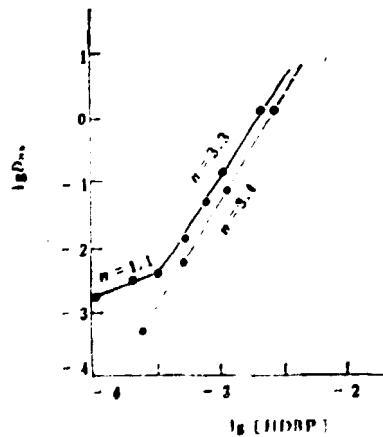


图10 HDBP浓度与 D_{Nb} 的关系

水相: 1mol/L HNO₃, 1×10⁻⁶mol/L Nb;
有机相: HDBP-煤油; 混相15分钟; 30℃;
—水相含有5×10⁻³mol/L Mo; ---水相无 Mo.

不同的铈和钼的 1 mol/L HNO_3 中分别测定了 TBP、HDBP 和 7402 萃取钼的分配比 D_{Mo} 。水相铈浓度为 $2.5 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ，钼的浓度为 $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 等条件时， 1.0 mol/L TBP 萃取， D_{Mo} 约为 2×10^{-2} ； 0.1 mol/L 7402 季铵盐萃取， D_{Mo} 约为 0.1； 0.002 mol/L HDBP 萃取， $D_{Mo} \leq 1 \times 10^{-5}$ 。可见 TBP 和 742 季铵盐萃取非缔合状的钼，HDBP 不萃取钼。

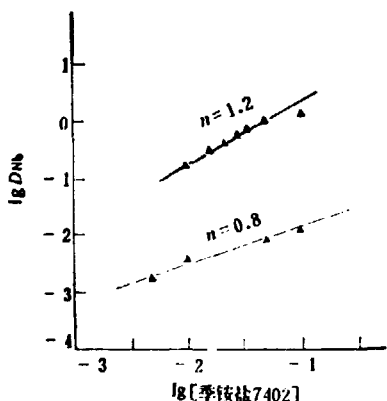


图11 7402季铵盐浓度与 D_{Nb} 的关系

水相: 1 mol/L HNO_3 , $1 \times 10^{-6} \text{ mol/L Nb}$;
有机相: 7402-二甲苯; 混相 15分钟
 20°C : — 水相含 $5 \times 10^{-2} \text{ mol/L Mo}$;
--- 水相无钼。

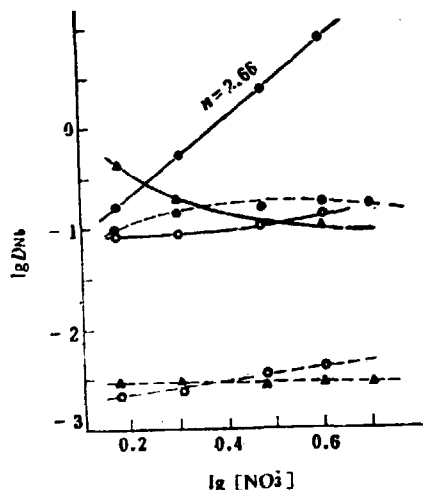


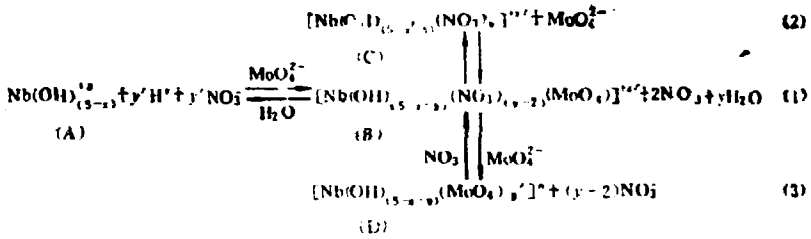
图12 硝酸根浓度与 D_{Nb} 的关系

水相: 1 Mol/L HNO_3 , $1 \times 10^{-6} \text{ Mol/L Nb}$; 混相时间15分钟;
 30°C (NO_3^-) 的单位 mol/L ;
○— 0.5 mol/L TBP -煤油, 水相含 $2.5 \times 10^{-2} \text{ mol/L Mo}$;
●— 0.001 mol/L HDBP -煤油, 水相含 $3.5 \times 10^{-2} \text{ mol/L Mo}$;
▲— 0.05 mol/L 7402 -二甲苯, 水相含
 $2.5 \times 10^{-2} \text{ Mo}$ --- 水相无 Mo , 有机相同上。

图7中, 对三种不同萃取剂实验得到 $\log D_{Nb} - \log(\text{Mo})$ 关系转折点的相应位置重复得很好, 反映出水相中可萃取铈的状态随钼浓度的变化关系。在 1 mol/L HNO_3 溶液中, 钼浓度在 $5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 范围内, TBP 和 7402 萃取铈变化很小, HDBP 萃取, D_{Nb} 随钼而增加; 在 $5 \times 10^{-3} \sim 3.8 \times 10^{-2} \text{ mol/L Mo}$ 范围内, TBP 和 7402 萃取的 D_{Nb} 随钼浓度增加, 而 HDBP 则相反; 当钼浓度大于 $3.8 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 时, 7402 萃取的 D_{Nb} 随钼浓度的增加而剧增, TBP 萃取铈则随之下降。

由图8可知, 硝酸浓度增加, 钼对 D_{Nb} 的影响变小, 这是因为浓酸中钼缔合, 使 MoO_4^{2-} 大大地减少。在 1 mol/L HNO_3 中, 硝酸根对 TBP 和 7402 萃取铈影响较少。这两种萃取剂萃取铈时, D_{Nb} 增大是由于钼与铈形成可萃取的络合物。但是硝酸根对 HDBP 萃取铈的 D_{Nb} 影响很大, $\log D_{Nb} - \log(\text{NO}_3^-)$ 成为很好的直线关系, 斜率为 2.66 (见图12), 说明 HDBP 萃取铈的络合物中含 NO_3^- 而不含 MoO_4^{2-} 。

从上述实验结果进行推论, 可认为硝酸中钼存在时, 铈的萃取过程存在如下反应平



$$n = x + y - 2y \leq 0$$

带正电荷的络合物(C)比(A)更容易被 HDBP 萃取，络合物(D)中，如果 $n = 0$ ，即中性铌-钼络合物，有利于 TBP 萃取， $n < 0$ ，负电性铌-钼络合物有利于 7402 萃取。当钼浓度 $< 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时，可能存在着反应式(1)和(2)之间的平衡，(B)随钼浓度增加而增加，同时(B)的平衡产物(C)也增加，使 HDBP 萃取的 D_{Nb} 上升。而这时对 TBP 和 7402 的影响不大，而且 D_{Nb} 很小(见图7)。钼浓度在 $5 \times 10^{-3} - 3.8 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 之间，存在着反应式(1)和(3)的平衡，主要生成络合物(D)，有利于 TBP 和 7402 萃取。这时(C)相应减少，HDBP 萃取铌趋于下降。钼浓度 $> 3.8 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 时，中性铌-钼络合物向负电络合物转化，更有利于 7402 萃取，而 TBP 萃取下降。

由反应平衡(1)、(2)和(3)看出， NO_3^- 引入有利于络合物(C)形成，而不利(D)形成，并且 NO_3^- 有可能与(B)或(C)形成中性络合物。因此当加入 NO_3^- 时，HDBP 萃取铌迅速上升，7402 萃取铌则略有下降，对 TBP 萃取铌几乎不影响(见图12)。

MoO_4^{2-} 对铌络合能力比 NO_3^- 强。前者一定程度上抑制了铌的水解，使(1)有可能趋于(2)和(3)，使溶液可被萃取的铌增加。体系中酸度增高， MoO_4^{2-} 络合也增加，参加络合的 MoO_4^{2-} 减少，则铌水解，反应(1)向左边进行，可被萃取的铌减少， D_{Nb} 随酸度增加而下降。达到一定酸度后，钼的存在比无钼时 D_{Nb} 更低，其机理还有待研究。

在测定 TBP 和 7402 萃取钼的分配比的实验中表明，钼以非缔合状态被萃取，但是在反应平衡式(3)中 $y > 1$ 。这两者似乎矛盾，其实不然，以非缔合的钼酸或钼酸根被萃取的钼浓度比络合物(D)的浓度要高 10^3 倍以上，故络合物(D)的存在对 D_{Mo} 的影响难于观测到。

由上述可知，硝酸溶液中钼存在对 TBP、HDBP 和 7402 萃取铌均有影响，并且各不相同。硝酸浓度低时，钼的存在使这些萃取剂萃取铌增加，其中 7402 萃取时， D_{Nb} 增加最显著，最高到 10^3 倍以上。但硝酸浓度高时，则使 TBP 和 HDBP 萃取铌减少，而对 7402 萃取的影响不大。在 1 mol/L HNO_3 中，不同浓度的钼与铌形成不同的络合物，相应浓度的络合物分别被 TBP 和 7402 萃取，从而使 D_{Nb} 增加，HDBP 不萃取铌-钼络合物，但一定浓度的钼与铌形成络合物后，其相应的平衡产物——铌的硝酸根络合物增加，可被 HDBP 萃取，故 D_{Nb} 也增加。

2. 锆对 TBP 萃取铌的影响(22)

在 $1.0 - 8.0 \text{ mol/L HNO}_3$ 中，采用了不同浓度的锆做了对 TBP 萃取铌的影响，实验结果示于图 13 到图 17 中。结果表明，在硝酸溶液中，锆对 TBP 萃取铌有明显而复

杂的影响。实验中的有机相均为1.0mol/LTBP-正十二烷。

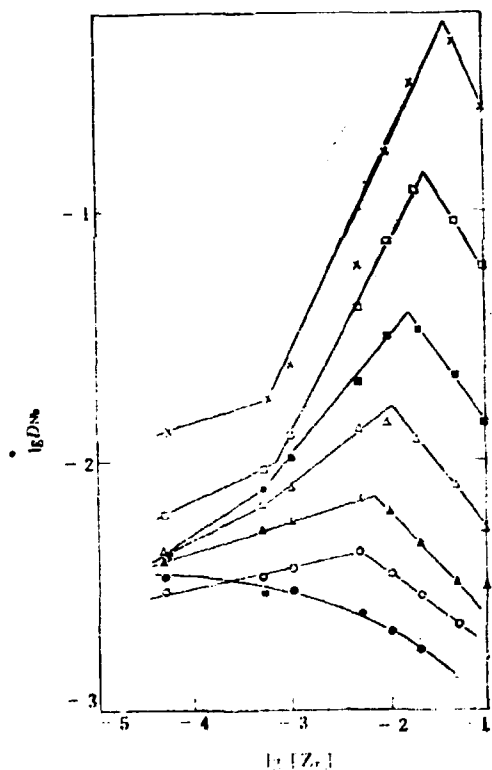


图13 硝酸中 TBP 萃取铈与铈浓度的关系

相比: 1:1; 混相15分钟; 30℃

●1.0mol/LHNO₃; ○2.0mol/LHNO₃; ▲3.0mol/LHNO₃;
△4.0mol/LHNO₃; ■5.0mol/LHNO₃; □6.0mol/LHNO₃;
×8.0mol/LHNO₃.

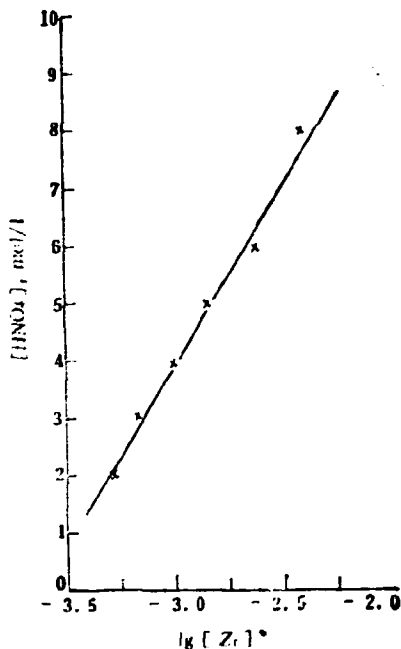


图14 在不同浓度的硝酸中使

D_{Nb} 最大时相应的铈浓度(Zr)^{*}

图13中(Zr)表示水相初始铈浓度。 $(Zr) > 5 \times 10^{-4}$ mol/L就明显地影响着 D_{Nb} 的变化。硝酸浓度在 2.0mol/L 以上时, $\log D_{Nb} - \log(Zr)$ 曲线中均出现最高点。亦即铈浓度从 5×10^{-5} mol/L 开始, D_{Nb} 随(Zr)而增加, D_{Nb} 的最大增加为 20 多倍, 当达到一定的(Zr)值时, D_{Nb} 随(Zr)的增加而下降。各曲线最高点的位置随硝酸浓度的增加而向(Zr)大的方向偏移。连接各曲线的最高点, 则是一条相当好的直线, 即各最高 D_{Nb} 值相应的硝酸浓度与铈浓度的对数成线性关系, 如图14所示。其直线方程为:

$$[HNO_3] = 16.7 + 6.40 \log(Zr)^* \quad (4)$$

$$\log(Zr)^* = 0.156(HNO_3) - 2.61 \quad (5)$$

式中(Zr)^{*}表示 D_{Nb} 最大时的铈浓度。这完全是个经验公式, (Zr)^{*}和(HNO_3)的单位为 mol/L。式(5)中系数 0.156 有量纲 $(\text{mol/L})^{-1}$ 。由此我们可以在 2—8 mol/LHNO₃ 范围内任何硝酸浓度时找到使 D_{Nb} 最大所相应的铈浓度。但这个式子不适合于更低的硝酸浓度。由图13知, 1mol/LHNO₃ 中, D_{Nb} 随着(Zr)的增加而单调下降。将实验中

大于 2mol/LHNO_3 的各酸度减去 2mol/L 得硝酸浓度变化值 $\Delta(\text{HNO}_3)$, 将各酸度中出现 D_{Nb} 最大时相应的 $(\text{Zr})^*$ 减去 2mol/LHNO_3 时的 $(\text{Zr})^*$ 而得到锆浓度变化值 $\Delta(\text{Zr})^*$, 经作图, $\log \Delta(\text{Zr})^* - \log \Delta(\text{HNO}_3)$ 关系线也是一条直线, 如图15所示。

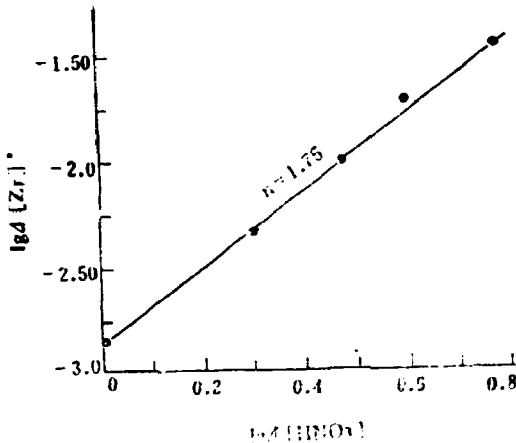


图15 出现 D_{Nb} 极大时锆浓度变化值与硝酸浓度变化值的关系

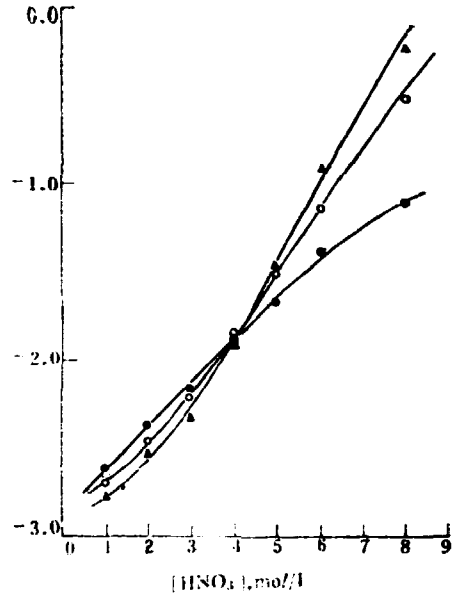


图16 锆浓度为 $5 \times 10^{-3} - 2 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ 时 TBP 萃取铈与硝酸浓度关系
 ● $5 \times 10^{-3} \text{mol/LZr}$; ○ $1 \times 10^{-2} \text{mol/LZr}$;
 ▲ $2 \times 10^{-2} \text{mol/LZr}$.

水相中存在锆时, D_{Nb} 与水相初始硝酸浓度 (HNO_3) 的关系, 也相当复杂。水相中锆浓度不同, D_{Nb} 随硝酸浓度的变化亦不同。当锆浓度低, 如 $5 \times 10^{-4} \text{mol/L} \leq (\text{Zr}) < 5 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ 时, 锆和硝酸二者同时影响着 D_{Nb} , 随 (HNO_3) 的增高, D_{Nb} 单调递增, 如图17所示。锆浓度在 $5 \times 10^{-3} - 2 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ 范围内, 硝酸浓度约为 4mol/L 处各曲线相交, 如图16所示。当锆浓度更高(如 $> 5 \times 10^{-2} \text{mol/L}$)时, D_{Nb} 随 (HNO_3) 而增加的速率变慢, 如图17中曲线 1 和 2, 并且曲线 1 和 2 不相交。这说明在实验的各种酸度中, 锆浓度过高 ($1 \times 10^{-1} \text{mol/L}$) 时比锆浓度较低些 ($5 \times 10^{-3} \text{mol/L}$) 所得的 D_{Nb} 还小, 图17中曲线 3 和 4 表示锆浓度低时 D_{Nb} 与 (HNO_3) 的关系, 这两条曲线也不相交。与曲线 1 和 2 的差别在于锆浓度高则 D_{Nb} 大, 并且 D_{Nb} 随着 (HNO_3) 的增加速率更慢些。还可从图 17 中看出, $\log D_{Nb} - \log(\text{HNO}_3)$ 关系中, 曲线 1 和 2 与曲线 3 和 4 相交处对应的 (HNO_3) 也是 4mol/L 左右。当水相锆的浓度很低(如 $5 \times 10^{-5} \text{mol/L}$)时, D_{Nb} 随 (HNO_3) 的变化规律与纯硝酸时相似^[15], 只是在 (HNO_3) 高时, D_{Nb} 的增加速率慢些。

由图16可看出, 硝酸浓度为 4mol/L 左右时是个转折点。 $(\text{HNO}_3) < 4 \text{mol/L}$, 随 (Zr) 的增加, D_{Nb} 总的变化趋势是下降, 尽管一定浓度范围的 锆使 D_{Nb} 略有增加。当 $(\text{HNO}_3) > 4 \text{mol/L}$ 时, 虽然锆浓度大到某一定值时使 D_{Nb} 下降, 但是随 (Zr) 的增加, D_{Nb} 总的变化趋势是增加的。

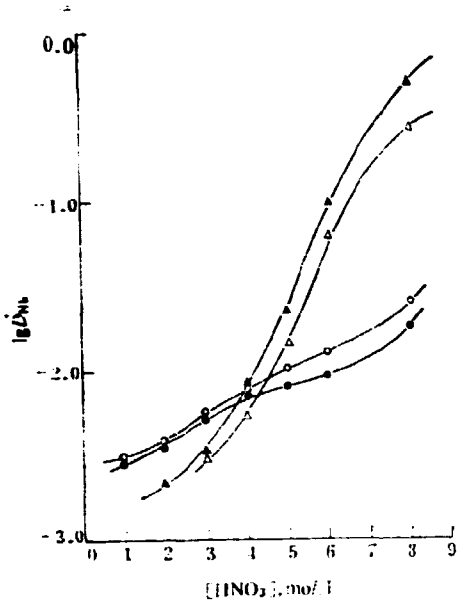


图17 铈浓度较低或较高时 TBP 萃取铈与硝酸浓度的关系
 ● 5×10^{-3} mol/L Zr; ○ 1×10^{-3} mol/L Zr;
 ▲ 5×10^{-2} mol/L Zr; △ 1×10^{-1} mol/L Zr.

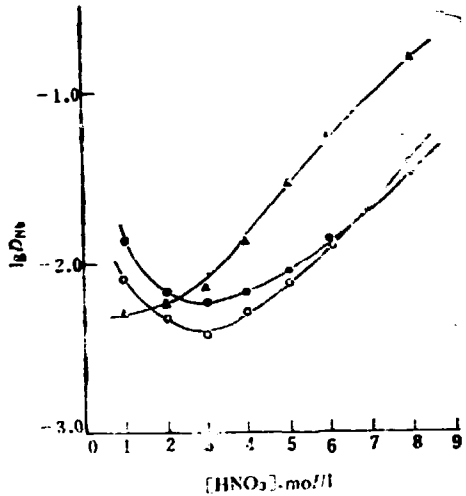


图18 水相中存在一定浓度钼和铈时 TBP 萃取铈与硝酸浓度的关系
 ● 1×10^{-3} mol/L Mo, 1×10^{-3} mol/L Zr;
 ○ 5×10^{-3} mol/L Mo, 5×10^{-2} mol/L Zr;
 ▲ 1×10^{-2} mol/L Mo, 1×10^{-2} mol/L Zr

由上可知, 硝酸中铈对 TBP 萃取铈的影响是显然的, 且实验中观察到的这种影响是有规律的。其萃取机理则有待更深入的研究。

3. 硝酸中钼和铈并存时对 TBP 萃取铈的影响

辐照过的核燃料中, 铈和钼是并存的高产额裂变产物元素。为探明钼和铈同时存在对 TBP 萃取铈的影响, 实验了钼和铈的浓度均为 1×10^{-3} 、 5×10^{-3} 和 1×10^{-2} mol/L 三种情况中 TBP 萃取铈和硝酸浓度的关系, 结果示由图 18。从图中可看出, 曲线的转折点都出现在 3 mol/L HNO_3 处。由此可知, 当水相中钼和铈的浓度大于 1×10^{-3} mol/L 和硝酸浓度为 3 mol/L 时, D_{Nb} 最小。当 $(\text{HNO}_3) < 3$ mol/L 时, 主要是钼使 D_{Nb} 增加, 但随铈浓度的增加使钼的影响减弱; 当 $(\text{HNO}_3) > 3$ mol/L 时主要是铈和硝酸使 D_{Nb} 增加。图 18 中曲线的形状与单有钼者铈时不一样, 可见钼和铈相互作用的结果。

六、Purex 流程中铈进入有机相之机理的讨论

水相中硝酸浓度小于 6 mol/L 时, TBP 萃取铈的 D_{Nb} 很小, 但在 Purex 流程中实际进入有机相的 ^{93}Nb 的量大多。为寻找这个原因所进行的研究工作已有一些报道。从所得结果看来, 原因比较复杂, 大致可从下面三方面来考虑。

1. 固体吸附和分散 认为 ^{93}Nb 吸附在象 SiO_2 这样的固体(载体)上再分散到有机相中。这观点提出比较早, 是由 Wallace⁽¹⁷⁾ 首先描述的, 后来为许多作者所接受^(22, 24)。

Maya⁽¹⁴⁾为了弄清楚这观点而进行了验证。他选择二氧化硅和一丁基磷酸锆(Zr-MBP)作为固体,加入到有机相为TBP和水相为硝酸的萃取体系中进行实验。结果表明,二氧化硅和Zr-MBP都不增加铈的萃取。但是他认为,尽管如此,二氧化硅和Zr-MBP的存在会造成乳化或分散而引起铈进入有机相的表现增加。在我们的实验中未观察到这种现象。

2. 降解产物萃取铈 TBP的降解产物使萃取铈的增加,这在比较早的时候就得到公认了。后来文献⁽¹⁴⁾指出,次级降解产物HBLP也可能是增加萃取的因素。

我们的实验结果看出,降解产物会使萃取铈增加,其中起主要作用的是HDBP。当辐照剂量不太高($<1 \times 10^5$ GY)时,由于TBP与HDBP的反协同效应,会使HDBP萃取铈受到抑制。但是,当水相中存在一定浓度(如 5×10^{-2} mol/L)的时,会使这种反协同效应明显削弱而使萃取铈明显增加。高辐照剂量时,由于HDBP浓度增加, D_{Nb} 增加就更显著。

3. 金属元素的共萃取 Healy⁽¹⁹⁾发现从8 mol/LHNO₃中TBP萃取铈随着锆浓度增加而 D_{Nb} 也增加时,他提出,在TBP萃取流程中,锆和铈对铀和钚的沾污并非由于直接萃取TBP-Nb络合物,而是由于锆-铈两者或金属-铈络合物的共萃取,至少这是部分原因。

我们的实验结果表明在硝酸浓度低于3 mol/L时,铈的存在使TBP和HDBP萃取增加,其中既有金属共萃取过程,又有非共萃取过程。在高于3 mol/LHNO₃时,铈存在使TBP萃取铈增加。当溶液中一定浓度的铈和锆存在时,由于铈和锆的综合作用,硝酸浓度为3 mol/L时 D_{Nb} 最小。

由上述可知,为提高对⁹⁵Nb的去污系数,没有简单方法可循。必须有多方面的措施结合起来,如:料液的预处理,减少铈等浓度,除去相当部分的⁹⁵Nb,选择合适的水相硝酸浓度,控制萃取剂降解产物的浓度等等,才能有效地减少⁹⁵Nb的沾污。

参 考 文 献

- (1) Hardy, C. J. et. al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **10**, 174(1960)
- (2) Moore, J. G. et. al., ORNL—3285 (1962)
- (3) 复旦大学内部资料, 萃取流程中放射性铈的化学(1966)
- (4) Dettleux, E. et. al., NP—7888 (1959)
- (5) Scadden, E. M. et. al., *Anal. Chem.*, **25**, 1602(1953)
- (6) 中国原子能科学研究院内部资料, 裂片元素过程化学研究小结(1974)
- (7) 林灿生 等, 原子能科学技术, **11**(4), 383(1977)
- (8) 林灿生 等, 原子能科学技术, **10**(2), 198(1985)
- (9) 林灿生 等, 用电渗析法研究硝酸中铈胶体的行为(待发表)
- (10) 林灿生 等, 原子能科学技术, **10**(1), 114(1985)
- (11) Brown, P. G. M. et. al., *Proc. U. N. Int. Conf. Peaceful Uses at Geneva* **17**, 118(1958)
- (12) 林灿生 等, 辐照的TBP萃取铈的研究(待发表)(1988)
- (13) Cviler, F. L. et. al., ORNL—3153(1961)
- (14) Maya, L., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **41**, 1193(1979)

- (15) 林灿生 等, 中国原子能科学研究院内部资料, 硝酸溶液中铀的溶剂萃取研究 (1982)
- (16) Gue, J. P., CEA-R-4905 (1977)
- (17) Wallace, R. M. et. al, DP-608 (1956)
- (18) Healy, T. V, *Proc. Inter. Conf. S. E, Gothenbury*, P. 119 (1966)
- (19) Healy, T. V, et. al, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 39, 2941-44 (1977)
- (20) Zolotov, Yu, et. al., *Proc. Inter. Conf. S. E, the Hayze, V. I, P. 626*, Soc. Chem. Ind, London (1971)
- (21) 林灿生 等, 核化学与放射化学, 10(2), 101(1988)
- (22) 林灿生 等, 某些金属对TBP从硝酸中萃取铀的影响(待发表)(1988)
- (23) Orth, D. A, et. al, *Proce. I. S. E. C, Hayze*, 1, 514(1971)
- (24) Holder, J. V, *Radiochimica Acta*, 25(3/4), 171(1978)

书号: 15175-00251

P.O.Box 2103

Beijing, China

China Nuclear Information Centre