

窒酸溶液中의 Tributylphosphate (TBP), Dibutylphosphate (DBP)混合物에 의한 Nb의 抽出

金 永 國*

(1963. 1. 29受理)

The Extraction of Nb from Nitric Acid Solution by Mixture of Tributylphosphate(TBP) and Dibutylphosphate(DBP)

By Yung Kook Kim

Atomic Energy Research Institute, Korea

Nb is one of the trouble-some fission products in the reprocessing of nuclear fuels. In this paper, the extraction of Nb from 1, 2, 3, 4, 6 and 9N HNO₃ solution by mixtures of TBP and DBP in dodecane are reported. Sums of the concentration of TBP and DBP are kept to 20%. When the concentrations of DBP are lower the 2×10⁻²%, distribution ratios are almost same, and ratios increase abruptly and the slope is about 2.5 at between 2×10⁻² to 4×10⁻¹%, then slope falls down to about 0.5. There is aging effect on mixture of TBP and DBP.

序 論

Nb는 核燃料의 再處理에 있어서 가장 성가신 核分裂物質中의 하나이다. TBP에 의한 Nb抽出¹⁾과 TBP, DBP混合物에 의한 Zr抽出에 대한 많은 研究가 있으나 TBP, DBP混合物에 의한 Nb抽出은 別로 報文이 없다. Scaden과 Ballou²⁾는 DBP와 MBP의 混合物을 HNO₃溶液中에서 特殊한 境遇에 Zr와 Nb를 分離하는데 應用하였다.

이 報文에서는 1N乃至 9N HNO₃溶液中에서 TBP, DBP混合液의 dodecane溶液에 의한 Nb抽出을 報告한다. 이 實驗은 核燃料再處理中間工場의 基礎 data를 얻기 爲한것이고 熱力學的平衡은 얻어지지 아니하였다.

實 驗 條 件

모든 유리器具는 吸着을 막기 爲하여 Desiccate로 皮膜을 만들었다.

A) Nb⁹⁵와 擔體 Nb의 HNO₃溶液製造

I. Nb⁹⁵ Nb⁹⁵溶液은 Nb⁹⁵, Zr⁹⁵混合 窒酸溶液으로부터 Hardy等¹⁾의 方法으로 分離되었다. 窒酸溶液을 濃 HNO₃와 H₂O₂를 加하고 蒸發하여 窒酸鹽으로 한다음 2N HNO₃에서 0.5M TTA-Benzene으로 Zr을 抽出하여 水相의 Nb를 얻었다.

II. 擔體 Nb Nb全屬粉(99% Nb New Metal and Chemical Ltd. London製)을 熱 36N H₂SO₄에 溶解시키고 NH₄OH로 中和시키면 沈澱이 形成된다. 遠心分離後 上澄液을 傾瀉하고 沈澱을 NH₄NO₃溶液으로 씻은後 濃 窒酸溶液으로 沈澱을 溶解시켰다. Nb⁹⁵溶液과 混合기前에 이 용액을 上記方法(Hardy)으로 窒酸鹽으로 만들었다.

III. Nb⁹⁵와 擔體 Nb는 그 混合溶液이 [HNO₃]=11.5 [Nb]=5×10⁻⁶, Activity E_{Nb}=50 μc/ml가 되도록 混合했다. 콜로이드溶液이 되기위하기 때문에 Nb濃度は 10⁻⁵M을 넘어서는 안된다. 1時間 靜인 後는 이 溶液은 冰凍狀態로 오래 保存된다.

B) TBP, DBP 混合 Dodecane 溶液製造

I. TBP: 工業用 TBP를 105±1°C <1mmHg에서

*原子力研究所 化學研究室

蒸溜하였다.

I. DBP: DBP는 DBP, MBP 혼합액에서 Kennedy 등의 방법으로分離精製되었다. 混合液을 CCl_4 로 DBP를抽出하고 이를 물로 씻어 MBP, H_3PO_4 등을除去하고 20% NaOH를加하여中間層(DBP의 Na鹽의 CCl_4 相)을取하여氷點以下에서 5N HCl를加하여遊離된 DBP를 Ether로抽出하고 물로 씻고난 다음無水 Na_2SO_4 로脫水하여 TBP와 같은方法으로蒸溜하였다. 精製物은 $[H^+]=4.90M$ sp. gr=1.054이었다.

II. Dodecane: The British Drug House Ltd製 Laboratory Reagent.

III. 混合溶液은 恒常 Dodecane 溶媒中 TBP+DBP가 容積으로 20%가 되도록 하였다. 混合液의 老化現象 때문에抽出하는 날 아침마다 混合하였다.

C) 抽出과 放射能測定

모든抽出은 5ml Nb- HNO_3 溶液(250 λ Nb溶液+4.75 ml HNO_3)와 5ml 有機溶液을 $25^\circ \pm 1^\circ C$ 에서 30分間攪拌하여 주었다. 1分間 遠心分離後 各相에서 1ml씩取하고 放射能을測定하였다. 또한 有機相에서 3ml를取하여 上記方法으로 逆抽出하고測定하였다. 모든放射能測定은 γ -Scintillation Counter로 Nb⁹⁵ peak(0.765 Mev)에서 하였다

D) 水相의 HNO_3 濃度

이 모든抽出實驗에서抽出前의 HNO_3 濃度는 各各 1, 2, 3, 4, 6, 9N로維持하였다. 그러나逆抽出에 있어서는 이미 有機相이 HNO_3 을包含하고 있으므로 다음 HNO_3 濃度의 水相을使用하였다.

抽出時	1N	2	3	4	6	9
逆抽出時	N6.0	1.75	2.60	3.5	5.4	8.3

結果

A) 有機相에 依한 HNO_3 抽出

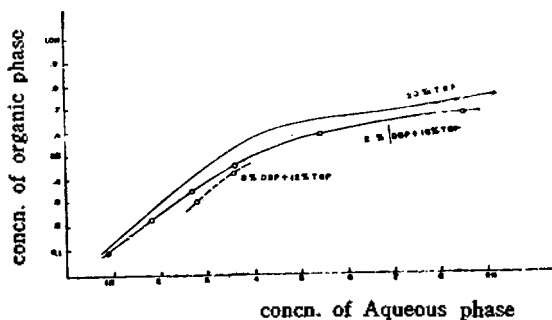


Fig. 1 HNO_3 concn. after extraction

抽出後의 酸濃度는 Fig. 1과 같다. 여기서 보는 바와 같이 DBP 濃度가 增加할수록 HNO_3 抽出은 減少한다. 20% TBP dodecane 용액의 값은 燈油²⁾ 용액때 보다 約 5% 높다.

B) Nb 抽出

E_o/E_A 値는 Fig 2, 3, 4와 같다(E_o, E_A 는 各各 有機相과 水相 1ml의 2分間의 放射能測定値이다). 20% DBP 中의 一部는 不確實하다. 20% DBP dodecane 溶液은 均一하게 維持하기 困難하고 特히 遠心分離後 그러하다. 故로 dodecane을 $CHCl_3$ 같은 다른 適當한 溶媒로 代置하여야한다.

C) 老化現象

3N HNO_3 的의 E_o/E_A 를 Fig. 6에 表示한다. 오래된 溶液이란 TBP, DBP를 混合한後 約 2個月 放置한것이다.

討論

A) 酸濃度의 影響

Nb 抽出은 다음 두가지로 即 $[DBP] \leq 2 \times 10^{-2} \%$ 와 $[DBP] > 2 \times 10^{-2} \%$ 로 分類할 수 있다.

1. $[DBP] \leq 2 \times 10^{-2} \%$ (Fig. 2)

이 部分에서는 E_o/E_A 가 2N 酸에서 極小值를 가지며

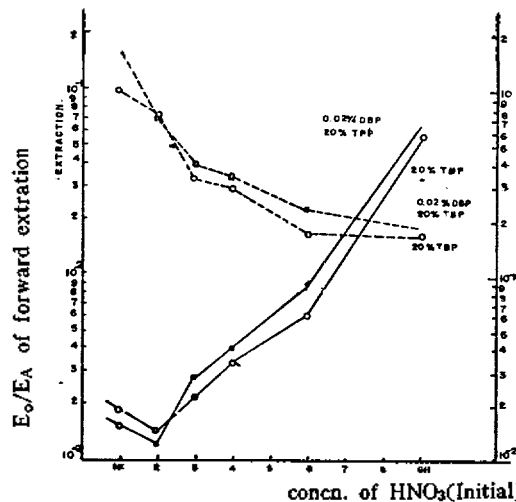


Fig. 2 E_o/E_A of the mixture of TBP and DBP (Dilute part)

다음은 酸濃度가 增加함에 따라 急激히 增加한다. 또한 1N, 2N 酸濃度때 20% TBP 쪽이 $2 \times 10^{-2} \%$ DBP+20% TBP 보다 높은 E_o/E_A 를 가지나 3N 以上에서는 逆轉되는 것이 注目된다. 逆抽出에 있어서 E_o/E_A 가 酸濃度가 增加함에 따라 減少한다. 同時에 이는 30分間

의 攪拌抽出이 抽出, 逆抽出間의 差가 가장 작은 9N 일류에도 平衡을 일기에는 너무나 쉽다는것을 表示한다.

I. $[DBP] > 2 \times 10^{-1}\%$ (Fig. 3, 4)

이 部分에서는 E_o/E_A 는 酸과 DBP 濃도가 增加함에 따라 增加한다. 3N 酸때 屈折이 있다. DBP 濃도가 $2 \times 10^{-1}\%$, $4 \times 10^{-1}\%$ 일때는 抽出, 逆抽出의 E_o/E_A 가 같아 一致하고 이는 30分間 攪拌이 平衡을 일는데 充分함을 意味한다.

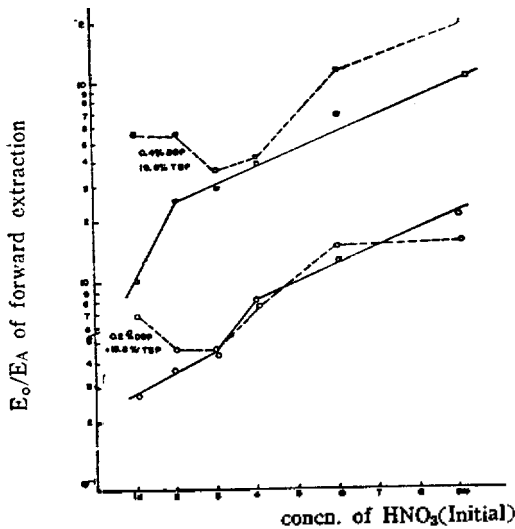


Fig. 3 E_o/E_A of the mixture of TBP and DBP (Middle part)

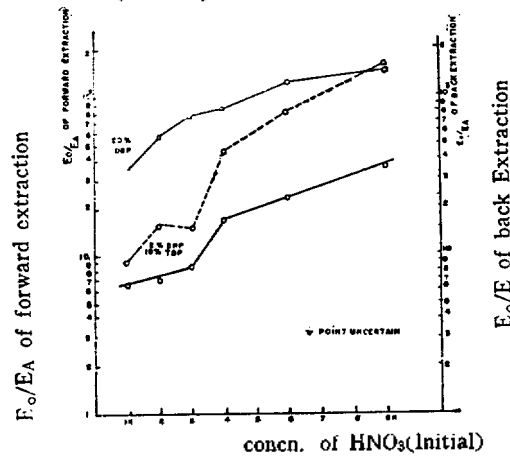


Fig. 4 E_o/E_A of the mixture of TBP and DBP (Higher part)

B) 3N HNO_3 때의 DBP 濃도의 影響 (Fig. 5)

이 그림에서 抽出曲線은 3 部分으로 나누어 생각할 수 있다. I $[DBP] < 2 \times 10^{-2}\%$ II $4 \times 10^{-1}\% > [DBP] > 2 \times 10^{-2}\%$ III $[DBP] > 4 \times 10^{-1}\%$

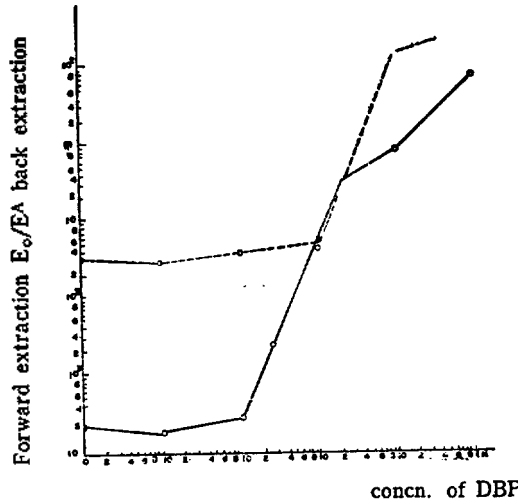


Fig. 5 E_o/E_A at 3N HNO_3 (Initial)

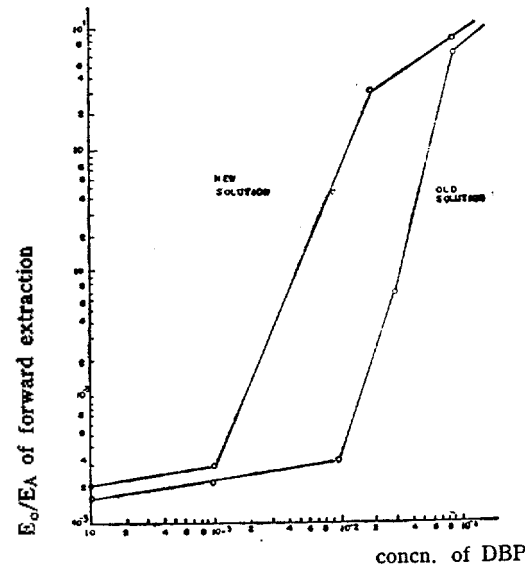


Fig. 6 Effect of Aging

I. $[DBP] < 2 \times 10^{-2}\%$

이 部分에서는 E_o/E_A 는 거의 一定하고 주로 TBP-Nb 錯鹽에서 온다.

II. $4 \times 10^{-1}\% > [DBP] > 2 \times 10^{-2}\%$

이 部分에서는 E_o/E_A 는 急激히 增加하고 傾斜는 約 2.5이다. 이 部分의 機構는 더 研究할 必要가 있다.

III. $[DBP] > 4 \times 10^{-1}\%$

이 部分에서는 E_o/E_A 의 傾斜는 約 0.5로 떨어진다. 이 效果는 DBP 의 二重體形成 DBP 의 水相中으로 분

布 等에서도 왔을것이다.

Hardy 等에 依하면 燈油中の DBP 二重體의 解離定數와 TBP, DBP 의 配合定數는 다음과 같다.

$$K_D = \frac{[DBP]^2}{[(DBP)_2]} \sim 1.6 \times 10^{-6}$$

$$K_A = \frac{[DBP \cdot TBP]}{[DBP][TBP]} \sim 6.8 \times 10^2$$

C) 老化現象

복은 溶液과 抽出直前に 製造된 溶液間에는 Eo/EA 에 顯著的한 差가 있다. 이 現象은 $2 \times 10^{-1}\%$ DBP 近傍에서 特히 顯著하고 이보다 낮은 濃도와 높은 濃度에서는 덜 顯著하다. TBP, DBP 錯體形成反應速度研究는 이 現象을 說明하는데 大端히 有用할것이다.

參 考 文 獻

- 1) D.F.C. Morris, A.G. Wain and J.M. Fletcher: Outline of a solvent extraction process for the separation of Nb from ores or from ferroniobium. *AERE C/R* 1391(1954).
- 2) C.J. Hardy and D. Scargill: The extraction of Nb (V) from HNO_3 by TBP., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **13**, 174(1960); C.J. Hardy and D. Scargill: Studies on MBP and DBP I., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **17**, 337(1961)
- 3) E.M. Scadden and N.E. Ballou: Solvent extraction separation of Zr and Nb. *Anal. Chem.*, **25**, 1602 (1953)
- 4) C.J. Hardy and D. Scargill: The Preparation of solutions of radiochemistry pure Nb^{95} and Zr^{95} , *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **11** 322(1959)
- 5) J. Kennedy and S.S. Grimly: TBP studies., *AERE CE/R* 968
- 6) N.R. Geary: Collected partition data for TBP., *AERE(Windscale work)* 8142
- 7) C.J. Hardy and D. Scargill: Studies on MBP and DBP I., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **11**, 128(1959)