

文章编号 1000-5013(2000)03-0255-05

# 用液膜技术分离铌( )和钽( )

郑燕玉

(泉州师范学院化学系,泉州 362000)

**摘要** 探索用液膜技术提取铌( )的实验条件. 采用  $\text{HNO}_3\text{-HF}$  体系溶解  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  和  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , 经试验以仲辛醇为载体时, 铌( )的萃取受  $\text{H}^+$  浓度和  $\text{HF}$  浓度的控制; 以 TNOA 为载体时, 在  $6\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4\text{-}2\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HF}$  介质中能对铌( )进行有效的萃取. 根据铌( )和钽( )的萃取条件, 采用液膜技术对铌、钽进行分离. 结果表明, 以仲辛醇为载体, 在  $6\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4\text{-}0.5\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HF}$  介质中, 能对铌、钽进行有效的分离.

**关键词** 铌( ), 钽( ), 液膜技术, 萃取

**中图分类号** O 652. 62

**文献标识码** A

液膜技术具有高效、专一、经济等优点. 液膜技术发展至今, 已在化工、环保、湿法冶金等领域得到广泛应用<sup>[1,2]</sup>. 液膜技术对稀有金属铌( )的提取, 我们已有报道<sup>[3]</sup>. 由于铌、钽的性质相似, 可以预测在相同体系中铌、钽的萃取行为也是相似的. 本文参照用液膜技术提取铌( )的方法, 探索用液膜技术提取铌( )的条件, 以及采用液膜技术分离铌、钽的方法. 它为有效地提取铌、高效地分离铌和钽, 提供了一种新的途径.

## 1 实验部分

### 1.1 使用的试剂和仪器

1.1.1 试剂 仲辛醇(SOA),  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , 上胺( $\text{N}_{205}$ ),  $\text{H}_2\text{SO}_4$ (CP级),  $\text{HF}$ (AR级), 煤油(灯用), 磷酸三丁酯(TBP), 甲基异丁基酮(MIBK), 三正辛胺(TNOA), 三异辛胺(TIOA), 三正氧化膦(TOPO)等.

1.1.2 仪器 ZK 高速自动组织捣碎机, 721 分光光度计.

### 1.2 试样液的制备

采用  $\text{HNO}_3\text{-HF}$  体系溶解  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . 在约 20 mL 的加盖铂坩锅里, 称取氧化物 5 g, 加入  $22.5\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{HF}$  15 mL 和 10 滴浓  $\text{HNO}_3$  (约 0.3 mL), 加盖, 微热溶解. 待溶解完全后, 去掉坩埚盖, 小火蒸发至溶液剩下 2 mL 左右. 冷却后, 用水稀释至 500 mL, 盛于聚乙烯塑料瓶中, 再取出 50 mL 用所需要的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{HF}$  稀释. 最后, 用水定容至 1 L, 贮存于聚乙烯瓶中备用. 此时溶液中氧化物的质量分数为  $5 \times 10^{-4}$ . 此溶液在溶解氧化物时, 带进小于 1.5 mL 的

浓 HF 和小于 1.0 mL 的浓  $\text{HNO}_3$ . 这部分酸在以后计算料液酸度时, 可以不予考虑.

### 1.3 液膜提取分离

1.3.1 制乳 量取所需的有机试剂, 在制乳器中混合均匀. 然后, 与 NaOH 溶液一起经高速搅拌  $1 \text{ min}$  ( $167 \text{ r} \cdot \text{s}^{-1}$ ), 即得乳液.

1.3.2 分离 在分离器中, 将乳液按一定比例注入已调好酸度的料液中, 在慢速搅拌 ( $200 \sim 300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ) 下, 乳液以大量均匀的小球状形式分散在料液中. 每隔一定时间取料液分离出澄清液, 分析残留液中铌的含量. 取出的澄清液体盛于加盖的 25 mL 聚乙烯塑料瓶中.

1.3.3 破乳 经萃取分离后, 静置, 乳水分层. 乳液进入破乳器进行破乳, 油水分离而得到铌的纯化学品.

### 1.4 铌的测定

以氯代磺酚 S 为显色剂. 该显色剂在强酸性介质中与铌显色, 允许酸的浓度在  $0.5 \sim 3.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  之间. 选择性高,  $\epsilon$  最大等于  $5.2 \times 10^4$ . 铌含量在  $0.1 \sim 0.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时符合比尔定律. 钽在  $0.15 \text{ mg}$  以内对测定无影响. 取一定量的待分析试液和试剂空白液, 用  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  酒石酸稀释. 取已稀释的试液 2.5 mL 于 25 mL 容量瓶中, 依次加入  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{AlCl}_3$  2 mL,  $0.004 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的氯代磺酚(S) 2 mL. 最后, 用水稀释定容, 室温下放置 30 min, 以空白试剂为参比, 用 2.0 cm 比色皿, 于波长 650 nm 处测量吸光度.

### 1.5 钽的测定<sup>[6]</sup>

用结晶紫做显色剂, 钽氟络离子与结晶紫形成离子缔合物. 在苯中的萃取率为 87%,  $\epsilon$  最大等于  $10^5$ . 一定量的 Fe, Ni, Nb, Mn, V, Al, Si, Cr 元素的存在, 对钽的萃取无影响. 取一定量的待分析试样和空白试样, 用  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  酒石酸稀释. 再取已稀释的试样 10 mL 于 200 mL 聚乙烯瓶中, 加氢氟酸(体积比为 6 : 100) 4 mL,  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的结晶紫 2 mL, 苯 10 mL, 加盖, 在振荡器上振荡 2 min. 待静置分层后, 迅速倾出苯层于比色皿, 用空白试剂的苯萃取液为参比, 在分光光度计上于波长 550 nm 处测量有机相的吸光度.

### 1.6 液膜技术分离铌和钽的工艺流程图

采用液膜技术进行分离铌和钽, 其工艺流程如图 1 所示.

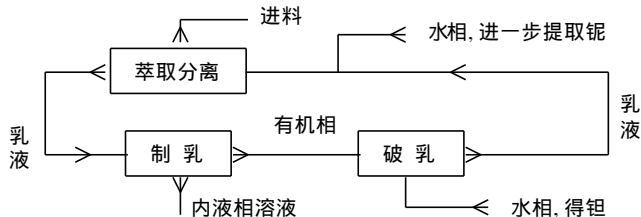


图1 液膜技术分离铌、钽工艺流程图

## 2 结果与讨论

### 2.1 以仲辛醇为载体时, 料液相介质对铌( ) 萃取的影响

2.1.1  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浓度对 Nb(V) 萃取的影响 料液相为含有  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HF 和不同  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浓度 ( $\text{CH}_2\text{SO}_4$ ) 的  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  溶液. 有机相由 4 mL 仲辛醇、4 mL 上胺和 52 mL 煤油组成, 内液相为  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 溶液 40 mL (用 NaCl 补足溶液的离子强度为  $4.0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ), 水乳比为 10

1. 实验结果如图 2 所示. 由图可知, Nb( ) 的萃取率随  $\text{H}^+$  浓度的增大而升高.

2.1.2 HF 浓度对 Nb(V) 萃取的影响 在其它试验条件与 2.1.1 节所述相同时, 料液相为含有  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  及不同 HF 浓度的  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  溶液. 实验结果如图 3 所示. 由图可知, Nb

( ) 的萃取率随 HF 浓度增大而升高.

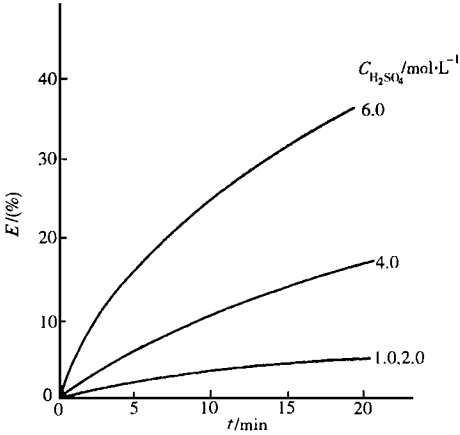


图 2 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度对铌萃取的影响

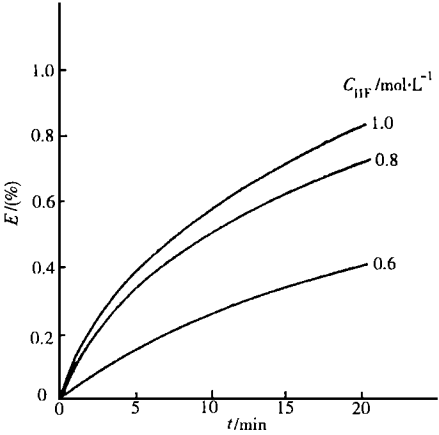


图 3 HF 浓度对铌萃取的影响

从节 2. 1. 1 和 2. 1. 2 的实验可以看出, Nb( ) 的萃取同时受 H<sup>+</sup> 浓度和 HF 浓度的控制.

2. 2 不同载体在较低和较高酸度的料液相介质中对铌萃取的影响

在较低和较高的酸度下, 不同萃取剂对铌萃取的影响如图 4, 5 所示 .

(1) 料液相为含有 3 mol · L<sup>-1</sup>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0. 5 mol · L<sup>-1</sup>HF 的 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 溶液, 有机相由 52 mL

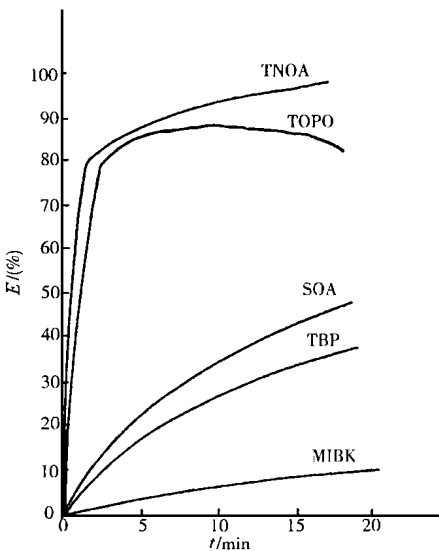
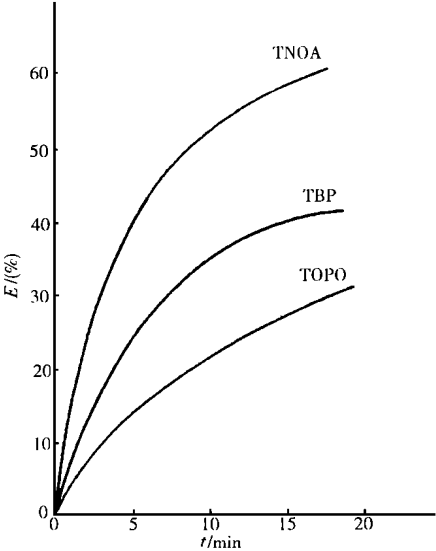


图 4 在较低酸度下不同萃取剂对铌的萃取      图 5 在较高酸度下不同萃取剂对铌的萃取

煤油, 4 mL 上胺, 4 mL 不同萃取剂组成. 内液相用 0. 5 mol · L<sup>-1</sup>NaOH 溶液 40 mL (用 NaCl 补足溶液的离子强度为 4. 0 mol · kg<sup>-1</sup>), 水乳比为 10 : 1. 实验结果如图 4 所示. 从图 4 中可知, 在较低酸度介质中无论是含氧萃取剂、中性膦类萃取剂, 还是胺类萃取剂, 它们对铌的萃取能力都较低. 因此, 要提高铌的萃取率, 必须提高料液相酸度及 HF 浓度.

(2) 料液相为含有 6 mol · L<sup>-1</sup>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2 mol · L<sup>-1</sup>HF 的 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 溶液, 有机相由 30 mL 煤

油, 20 mL 石蜡, 5 mL 上胺, 5 mL 不同萃取剂组成, 内液相与 2.2(1) 的试验条件相同. 从图 5 可知, 料液的酸度提高, 铈的萃取率也提高, 其中 TNOA 的萃取能力最强, 而 MIBK 的萃取能力最差. 因此, 只要选择适当的酸度及 HF 浓度, 并采用 TNOA 为载体, 就能对铈进行有效的萃取.

3 仲辛醇载体对铈和钽的分离

据报道<sup>[3]</sup>, 在以仲辛醇为载体时, 钽的萃取率随着 H<sup>+</sup> 浓度的升高而增大(图 6), 而与 HF 浓度无关. 在 6 mol · L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.6 mol · L<sup>-1</sup> HF 介质中, 萃取率可达 98.8% (表 1). 以上实验结果表明, 在以仲辛醇为载体时, 铈的萃取率随着 H<sup>+</sup> 的浓度和 HF 的浓度的增大而升高. 在 6 mol · L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.6 mol · L<sup>-1</sup> HF 介质中, 铈萃取率只有 3.0% (图 3). 因此, 只要选择适当的酸度及 HF 的浓度, 就能对铈、钽进行有效的分离.

表 1 氢氟酸浓度对钽萃取率(%) 的影响

$C_{\text{HF}}/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$t/\text{min}$			
	5	10	15	20
0.0	84.2	96.5	97.1	97.4
0.2	82.6	96.7	98.8	99.4
0.4	73.8	90.3	94.9	97.7
0.6	73.1	95.0	97.5	98.8
0.8	55.6	83.7	91.7	94.9

SOA 载体对铈、钽的分离, 如图 7 所示. 料液相为含有 6 mol · L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.5 mol · L<sup>-1</sup>

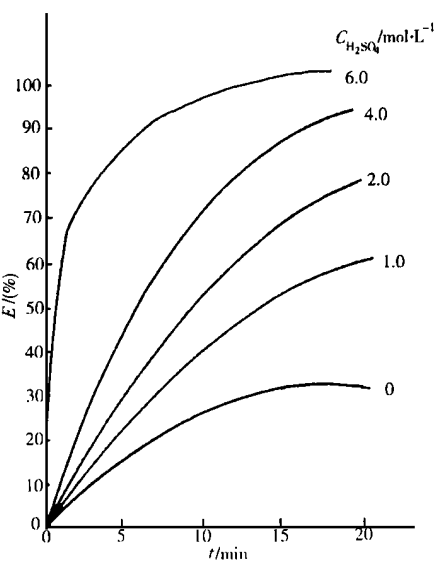


图 6 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度对钽萃取的影响

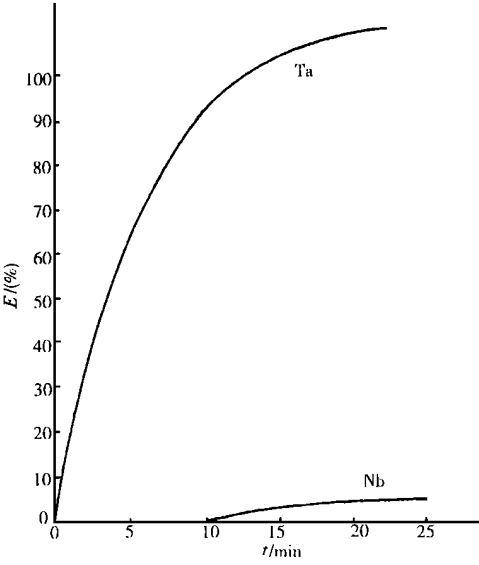


图 7 SOA 载体对铈、钽的分离

HF 的 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 及 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 溶液, 有机相由 4 mL 仲辛醇, 4 mL 上胺和 52 mL 煤油组成. 内液相是 0.5 mol · L<sup>-1</sup> NaOH 溶液 40 mL (用 NaCl 调到溶液的离子强度为 4.0 mol · kg<sup>-1</sup>), 水乳比为 10 : 1. 由图 7 可知, 在此条件下, 钽几乎完全被萃取, 而铈的萃取率低于 5%.

## 4 结束语

(1) 以仲辛醇为载体时, 铌的萃取率随着  $H^+$  浓度和  $HF$  浓度的增大而增大。(2) 只要选择适当的酸度及  $HF$  浓度, 以  $TNOA$  为载体, 就能对铌进行有效的提取。(3) 在  $6\text{ mol} \cdot L^{-1} H_2SO_4-0.5\text{ mol} \cdot L^{-1} HF$  介质中, 以仲辛醇为载体, 能对铌、钽进行有效的分离。

### 参 考 文 献

- 1 张秀娟, 范琼嘉. 液膜分离技术[J]. 化学世界, 1981, (1): 19~21
- 2 张 颖. 液膜分离技术[M]. 北京: 原子能出版社, 1983. 10~17
- 3 郑燕玉. 用液膜技术提取钽( )的研究[J]. 泉州师专学报, 1999, 17(6): 10~12

## Separation of Niobium( ) and Tantalum( ) by Applying Liquid-Film Technique

Zheng Yanyu

(Dept. of Chem., Quanzhou Normal College, Fujian Quanzhou 362000, China)

**Abstract** For separating niobium( ) and tantalum( ) by applying liquid-film technique, the authors probe into experimental condition under which  $Nb( )$  will be extracted and adopt nitric acid-hydrogen fluoride system to dissolve niobium oxide and tantalum oxide. As shown by the experiment, the extraction of  $Nb( )$  is controlled by the concentration of hydrogen ions and hydrogen fluoride in case para-octyl alcohol is taken as carrier; and  $Nb( )$  can be effectively extracted in the medium of  $6\text{ mol} \cdot L^{-1}$  sulfuric acid- $2\text{ mol} \cdot L^{-1}$  hydrogen fluoride in case tri-n-octyl amine( $TNOA$ ) is taken as carrier. Based on the condition of  $Nb( )$  and  $Ta( )$  extraction by applying liquid-film technique, they are separated. The results indicate that  $Nb( )$  and  $Ta( )$  can be effectively separated in the medium of  $6\text{ mol} \cdot L^{-1}$  sulfuric acid- $0.5\text{ mol} \cdot L^{-1}$  hydrogen fluoride in case para-octyl alcohol is taken as carrier.

**Keywords**  $Nb( )$ ,  $Ta( )$ , liquid-film technique, extraction