

# TBP 从硫酸体系中萃取铌的基础研究

李天爽<sup>1,2</sup>, 顾珩<sup>2</sup>, 刘勇<sup>2</sup>

1.中南大学冶金与环境学院,湖南长沙 410083;

2.广州有色金属研究院稀有金属分离与综合利用国家重点实验室,广东广州 510650

**摘要:**探索了 TBP 在无氟硫酸体系中萃取铌的相关影响因素,并通过引入草酸改善 TBP 在低酸萃取效率低的问题.主要研究了硫酸浓度、硫酸盐浓度、混相时间及多级错流萃取对铌萃取率的影响.结果表明:铌萃取率随硫酸浓度升高而增加,并在酸度为 8~9 mol/L 时稳定在 70%左右;硫酸盐对萃取有抑制作用;在混相时间为 1 min 时,萃取反应即可完成;在多级错流萃取试验中,高酸度条件下三级错流萃取可萃取大部分铌,但是低酸度条件下效果不理想,引入草酸可改善 TBP 对铌的萃取低的问题;用草酸溶液反萃有机相中的铌,两级反萃可反萃 98%以上的铌.

**关键词:**TBP; 萃取; 铌; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

**中图分类号:**TF841.6

**文献标识码:**A

铌是一种稀有金属,在自然界中含量不高,地壳中丰度仅为百万分之二十,在所有元素中排名 33 位.国内外铌资源有着明显的差异.国外已开发利用的铌资源多为品位较高、储量大、矿物组成简单的烧绿石或者铌铁矿,其中钽铌品位均较高<sup>[1]</sup>.国内铌资源品位普遍偏低, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的矿床的最低工业品位在 0.016%~0.028%之间,平均品位超过 0.1%的矿山只有 2~3 座,超过 0.2%的矿山只有一座<sup>[2]</sup>.

对于钽铌矿石,氢氟酸分解—萃取工艺已经在工业中得到普遍化地应用,其几乎参与到了所有的钽铌萃取工业分离作业中<sup>[3]</sup>.但是氢氟酸价格昂贵,用其分解低品位矿石时将造成生产成本高,以及氢氟酸易挥发,对设备的耐腐蚀性要求极高,对环境和人类所带来的危害均不可忽视.所以,探索新的无氢氟酸体系的萃取工艺一直是铌新工艺开发的趋势.本文对磷酸三丁酯(TBP)在无氟的硫酸体系中萃取铌的影响因素进行了研究.

## 1 试验部分

### 1.1 试剂和仪器

**试剂:**TBP、硫酸、草酸、氨水、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、氢氧化钠,试验所用试剂均为分析纯,试验所用水为蒸馏水.

**仪器:**TTL-800 型萃取净化振荡器,北京同泰联科技发展有限公司生产;SX2-5-12 实验式电阻炉,佛山市石湾佛兴电炉厂生产;HK-8100 型 ICP 光谱仪,北京华科易通分析仪器有限公司生产.

### 1.2 铌溶液的配制

首先称取 30 g 的 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 将其加入 90 mL 的浓硫酸中,在马弗炉中 350 °C 下焙烧 3.5 h. 然后加入 90 g 的草酸,在 90 °C 下搅拌使其溶解,待溶液澄清后加入适量氨水沉淀溶液中的铌,将溶液过滤得到新鲜的氢氧化铌(Nb(OH)<sub>5</sub>)沉淀,再用 500 mL 的浓硫酸溶解氢氧化铌,待反应停止后缓慢加入 1 L 的

收稿日期:2015-05-08

作者简介:李天爽(1991-),男,山东菏泽人,硕士研究生.

水,最终得到铌溶液。

试验中为了尽量保持新鲜的  $\text{Nb}(\text{OH})_5$  沉淀的活性,过滤得到的  $\text{Nb}(\text{OH})_5$  没有经过冲洗,这会不可避免地带入部分草酸铌进入溶液中,所以在铌的硫酸溶液中会含有部分草酸根。在过滤过程中,不能每次都保证过滤后的氢氧化铌干湿程度完全一致,所以由氢氧化铌带入硫酸溶液中的草酸量也不完全一致。对几批铌溶液进行测定,其中草酸的浓度在  $0.17\sim 0.2\text{ mol/L}$  之间,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  浓度在  $15\sim 20\text{ g/L}$  之间。

### 1.3 试验原理

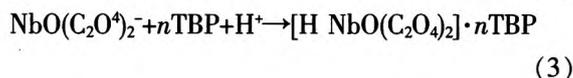
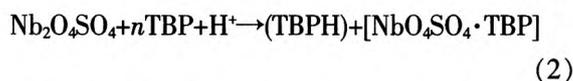
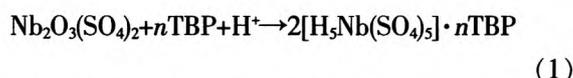
铌在硫酸溶液中有多种配合形态,铌可与硫酸根络合形成  $\text{Nb}_2\text{O}_x(\text{SO}_4)_{5-x}$  类型配合物,其中  $x=1\sim 4$  ( $x$  值与溶液的酸度有关)。在水溶液中只能观察到  $x=3\sim 4$  的配合物,  $\text{Nb}_2\text{O}_4\text{SO}_4$  相对  $\text{Nb}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)_2$  稳定的酸度较低,而  $x=1\sim 2$  的配合物只有在发烟硫酸中存在。

铌也可以与溶液中带入的草酸根络合。铌与草酸有多种配合物,如  $\text{NbO}(\text{OH})_2\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $[\text{NbO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$ ,  $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  和  $[\text{Nb}_2\text{O}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4]^{2-}$  等。无机酸酸度较高时,溶液中配合物的稳定形态为  $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{-[4]}$ 。草酸可以促进铌的溶解,铌在硫酸中的溶解度最高约为  $10\text{ g/L}$ ,而在本试验配制的含铌硫酸溶液中的  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  含量可以超过  $20\text{ g/L}$ ,试验中最高纪录的浓度约为  $40\text{ g/L}$ ,而在  $70\text{ }^\circ\text{C}$  时草酸铌的饱和浓度可达到  $220\sim 230\text{ g/L}^{[5]}$ 。

草酸铌的配合物在高无机酸浓度溶液中不能稳定存在,草酸铌配合物会分解成白色的水合五氧化二铌沉淀<sup>[6]</sup>。在试验中,当溶液  $\text{H}^+$  浓度约为  $10\text{ mol/L}$  或者更高的时候,草酸铌会部分分解,产生白色沉淀。试验配制溶液的酸度一般在  $10\text{ mol/L}$  以上,铌的草酸配合物大部分已经分解,溶液中除了含铌、硫酸和草酸外,还含有小部分由硫酸溶解新鲜沉淀的氢氧化铌时带入的铵根。由于铵根不与 Nb 形成络合物,所以溶液中主要含  $\text{Nb}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)_2$ , 以及少量的  $\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  和  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 。

### 1.4 试验方法

取  $25\text{ mL}$  铌溶液,加入  $25\text{ mL}$  的水或者稀硫酸,稀释成含铌约  $10\text{ g/L}$  的  $50\text{ mL}$  的试液。按照相比  $R=1:1$  加入 TBP,然后在振荡器上震荡  $10\text{ min}$ ,待试液静置澄清分层后,测量萃余液和有机相的体积,然后利用 ICP 分析萃余液中铌的浓度(以  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  计),以计算萃取率。萃取反应如下:



## 2 结果与讨论

### 2.1 TBP 单级萃取率与硫酸酸度的关系

进行四组试液的萃取试验,将配制的试液与不同浓度的硫酸溶液等比例混合,得到不同酸度的含铌溶液,按相比  $1:1$  加入 TBP 进行萃取。图 1 为水相不同酸度对 TBP 萃取铌的萃取率的影响结果。

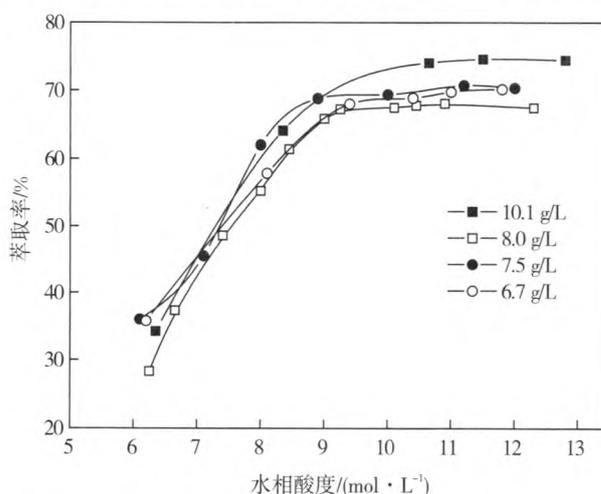


图 1 水相不同酸度对 TBP 萃取铌的萃取率的影响

Fig.1 Relationship between  $\text{H}^+$  concentration in aqueous phase and niobium extraction by TBP

图 1 中四条曲线分别对应不同批次配制的试液,由于操作误差,试液中各组分含量稍有差别,但基本相同。每条曲线代表的都是在不同酸度下,TBP 对铌的萃取率。从图 1 可以看出,随着溶液酸度提高,TBP 对溶液中铌的萃取率也随之相应升高,当酸度约在  $8\sim 9\text{ mol/L}$  时,铌的萃取率会达到一个平台。随着酸度继续升高,萃取率基本不再提高。对于不同的铌溶液,平台有所不同,但萃取率基本稳定在  $70\%$  左右。表明,TBP 萃取铌适宜在高酸条件下进行,但是当酸度超过  $9\text{ mol/L}$  时,随着酸度的提高基本对萃取率无明显影响。

## 2.2 硫酸钠、硫酸铵浓度对 TBP 萃取率的影响

研究了硫酸钠及硫酸铵加入溶液中后, 它们对 TBP 萃取铌的萃取率的影响. 在配制的试液中加入不同量的硫酸钠, 按相比 1:1 加入 TBP 对试液进行萃取. 图 2 为硫酸钠浓度对铌萃取率的影响结果.

图 2 中 5 条曲线分别代表溶液初始酸度分别为 6.35, 8.35, 10.65, 11.5 和 12.8 mol/L 的萃取率. 从图 2 可以看出, 在酸度为 6.35~12.8 mol/L 范围内, TBP 随着溶液中添加硫酸钠量的增加, 萃取率下降.

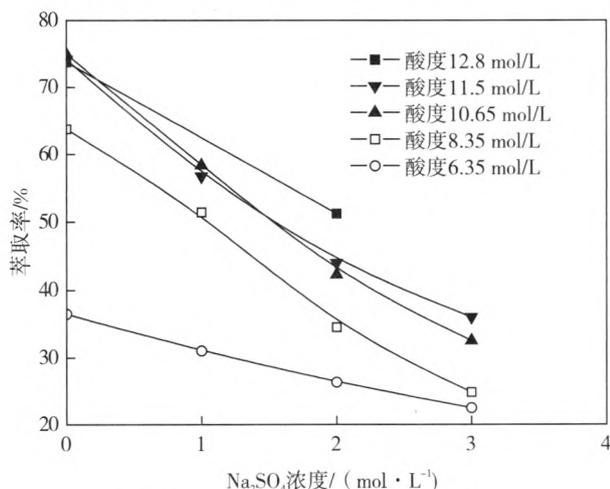


图 2 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度对铌萃取率的影响

Fig.2 Relationship between Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentration in aqueous phase and niobium extraction by TBP

在含铌为 8 mol/L 的 50 mL 溶液中分别加入 0, 10, 20 g 的硫酸铵, 观察加入硫酸铵后 TBP 萃取率的变化. 试验结果列于表 1. 由表 1 可知, 当加入硫酸铵时, TBP 随着溶液中添加硫酸铵量的增加, 萃取率下降. 表明, 硫酸钠或硫酸铵等盐类会抑制 TBP 萃取铌.

表 1 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度对铌萃取率的影响

Table 1 Relationship between (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentration in aqueous phase and niobium extraction by TBP

(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 浓度 / (mol · L <sup>-1</sup> )	萃取率 / %
0	53.17
1.5	28.03
3	11.85

## 2.3 TBP 萃取率与混相时间的关系

在 9 mol/L 的酸度、混相时间分别为 1, 2, 3, 4, 15 min 的条件下, TBP 对 5 组相同的溶液进行萃取, 萃取后静置 12 h 以保证有机相和水相达到最终平衡. 试液的编号分别按混相时间标为 1 号, 2 号, 3 号, 4 号和 5 号. 试验结果列于表 2.

表 2 混相时间对铌萃取率的影响

Table 2 Relationship between mixing time and niobium extraction by TBP

编号	萃取率 / %
1	66.53
2	66.29
3	66.41
4	66.06

由表 2 可知, TBP 与溶液混相时间分别为 1, 2, 3 和 4 min 时, 其萃取率基本无差异, 并且与最终平衡也基本无差异. 可以认为, 在混相时间 1 min 内, TBP 已经完成了对溶液中铌的萃取并且达到了平衡状态.

## 2.4 TBP 对硫酸的萃取

TBP 除了可以萃取溶液中铌外, 还会萃取一部分硫酸, 每次萃取都会造成溶液中酸度降低. 因此, 对不同酸度的含铌溶液进行萃取, 测定了 TBP 与水相的平衡酸度. 图 3 为水相酸度对 TBP 有机相平衡酸度的影响.

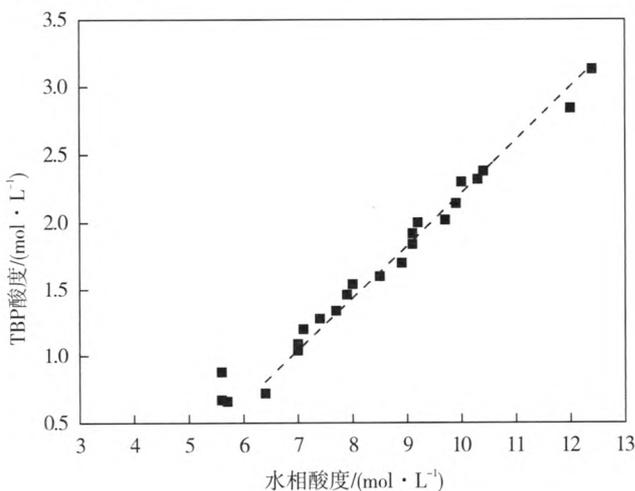


图 3 水相酸度对 TBP 有机相平衡酸度的影响

Fig. 3 The acidity relationship between aqueous phase and organic phase

对图3的试验结果进行线性回归分析,可得到水相酸度与之平衡的有机相酸度拟合线性方程: $Y=0.3484X-1.302$ .其中Y代表有机相TBP的酸度,X代表与之平衡的水相中溶液的酸度.结果表明,TBP从溶液中萃取硫酸,并且随着硫酸溶液酸度的提高,TBP的酸度也会变大,两者基本存在线性关系.

### 2.5 TBP萃取率与萃取次数

对含铌溶液进行三次错流萃取,以初始溶液的酸度作为横坐标,萃余液中铌的浓度作为纵坐标作图.图4为对含铌硫酸溶液进行三级错流萃取后,萃余液(水相)中含 $Nb_2O_5$ 浓度,其中初始溶液中 $Nb_2O_5$ 浓度为7.53 g/L.

从图3可见:在低酸条件下,当溶液酸度低于10 mol/L时,TBP对铌的萃取效果并不理想,二级和三级萃取率不高;当溶液酸度超过13 mol/L时,TBP对溶液三次萃取可萃取溶液中90%以上的铌.

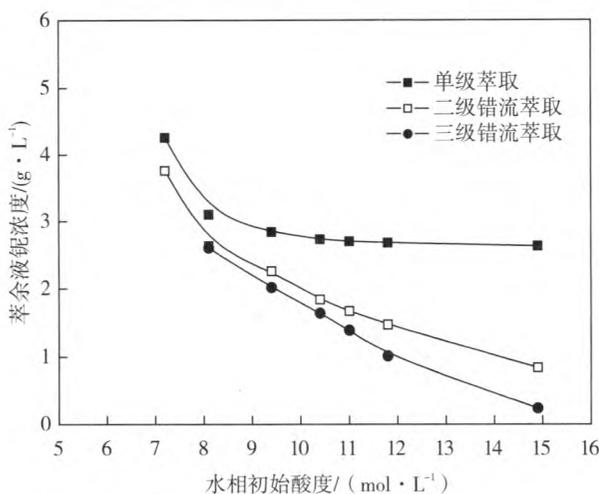


图4 TBP三次错流萃取与萃余液中铌浓度的关系

Fig.4 Relationship between 3 times cross current solvent extraction and niobium concentration in extracted aqueous phase

通常情况下硫酸浸出液溶液中的酸度达不到13 mol/L,需要加入大量硫酸调节酸度.调节溶液酸度到13 mol/L或者更高以后,由于水相酸度高,导致萃取铌的有机相酸度高,反萃液的酸度也会升高,会对后续反萃和反萃液沉淀铌带来不小的麻烦.

在低酸度下TBP一级萃取后继续萃取,效率低的主要原因是TBP萃取了溶液中的硫酸,使萃余液中的酸度降低,因此简单地增加萃取级数对提高萃取效率作用有限.

### 2.6 TBP对草酸铌的萃取效果

草酸和铌的配合物是铌有机酸配合物中是最稳定的,草酸和铌的配合物在酸度低于10 mol/L的溶液中可以稳定存在.而当溶液的酸度超过10 mol/L时,溶液中的草酸铌会分解析出白色的水合五氧化二铌沉淀.为了提高TBP在低浓度硫酸体系中萃取铌的效率,拟在溶液体系中进一步引入草酸.目前并无文献表明TBP对草酸铌的萃取效果如何,本实验主要研究TBP在不同酸度下对草酸铌的萃取效果.图5为草酸体系中铌的分配比与酸度的关系.

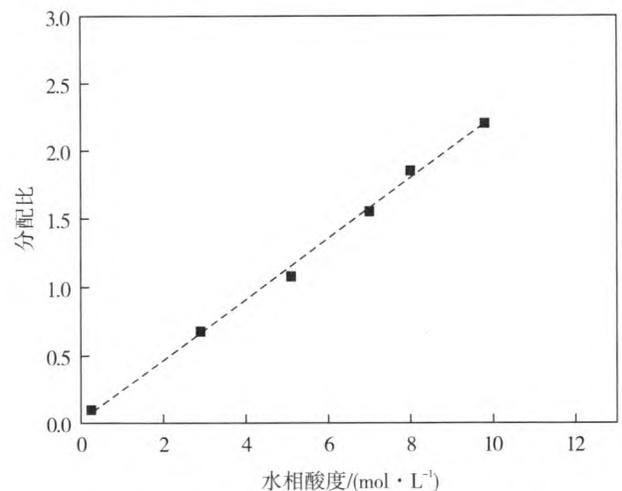


图5 草酸体系中铌的分配比与酸度的关系

Fig.5 Relationship between H<sup>+</sup> concentration in aqueous phase and niobium distribution coefficient

从图5可知:对于不含硫酸的溶液,TBP对铌几乎不萃取;当溶液中H<sup>+</sup>浓度在3 mol/L时,草酸铌在两相中的分配比仅有0.7左右;当溶液酸度在6 mol/L左右时,分配比在1.5左右,即使溶液中H<sup>+</sup>升高到9 mol/L,分配比也仅有2.

图6为硫酸酸度对TBP萃取草酸铌的影响.从图6可以看出,在一个比较广泛的酸度范围内,随着酸度的提高,TBP对草酸铌的萃取率提高.与图1相比,在低酸度下TBP对草酸铌有更好的萃取效果,在酸度为6 mol/L的时候,萃取率可达到70%左右,表明硫酸溶液体系对萃取有良好补充作用.

### 2.7 草酸改进TBP萃取率

由于草酸价格昂贵,单独体系萃取铌生产成本高,难以工业应用,在上述实验的基础上,采用添加草酸改进TBP萃取硫酸体系中铌的效果.

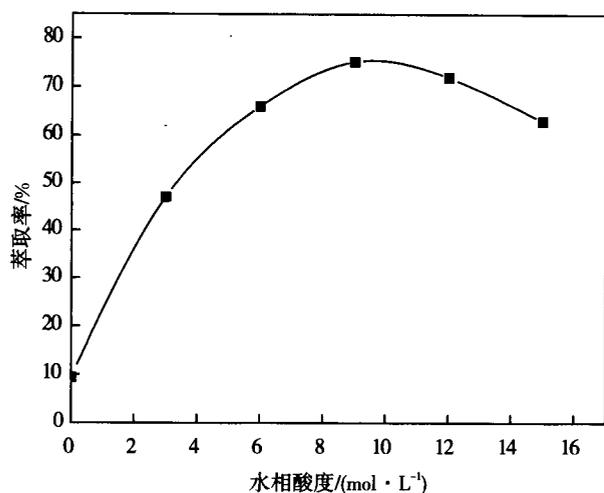


图6 硫酸酸度对TBP萃取草酸铌的影响

Fig.6 Relationship between Niobium oxalate extraction and H<sup>+</sup> concentration in aqueous phase

在试验溶液初始 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含量为 9.38 g/L, 酸度分别为 8.5 和 12.5 mol/L 的条件下, 用 TBP 分别对两个溶液进行一级萃取, 然后在萃余液中加入适量草酸, 再用 TBP 对溶液进行二级萃取. 试验结果显示, 最终萃余液中含铌分别为 0.41 g/L 和 0.46 g/L, 萃取率超过 96%. 表明, 通过添加草酸可有效地解决硫酸体系中 TBP 萃取铌萃取效率低的难题.

## 2.8 反萃

可用草酸溶液反萃有机相中的铌. 草酸反萃有机相中的铌可分为两步: (1) 加入草酸后, 有机相和水相的酸度会再分配, 使有机相的酸度减弱, 萃取到有机相中的铌会水解沉淀; (2) 水解的铌与溶液中的草酸络合反应, 生成可溶的草酸铌, 溶解进入水相.

提高反萃试剂的温度和反萃试剂中草酸的浓度, 有助于加快草酸和铌之间的配位反应, 减少有机相澄清时间. 草酸反萃的效果和有机相的酸度有关, 当有机相酸度超过 2 mol/L 时, 至少需要两次相比为 1:1 的反萃操作才可将铌反萃完全. 反萃液中的草酸浓度由有机相中铌含量决定, 一般采用理论用量的 2~3 倍. 反萃得到的草酸铌溶液, 需要加入碱性试剂 (如 NaOH、氨水等试剂) 调节酸度以便沉淀铌, 再

经过滤可得到氢氧化铌.

在 85 °C 下, 用浓度为 25 g/L 的草酸溶液对负载铌的有机相按照相比 1:1 进行反萃, 有机相中含 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 为 7.12 g/L, 进行三次反萃. 第一次反萃率为 93%, 水相中含 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 为 6.67 g/L, 第二次反萃水相中含 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 仅有 0.44 g/L, 第三次反萃水相中含 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 为 0.029 g/L, 最终反萃率达到 98%.

## 3 结论

(1) TBP 在硫酸溶液中萃取铌受酸度影响大, 随着溶液初始酸度的提高, 铌的萃取率增加, 并且在初始酸度为 8~9 mol/L 时, 铌的萃取率基本达到一个平台, 铌萃取率稳定在 70% 左右. 硫酸钠、硫酸铵等盐类会抑制铌的萃取.

(2) TBP 萃取铌的同时萃取硫酸, 导致萃余液酸度降低, 影响铌的萃取效率. 添加草酸可有效改善 TBP 在硫酸溶液中萃取铌的效率.

(3) 在多级错流萃取试验中, 高酸度条件下, 三级错流萃取可萃取大部分铌, 但是低酸度条件下效果不理想, 引入草酸可改善 TBP 对铌的萃取低的问题. 用草酸溶液反萃有机相中的铌, 两级反萃可反萃 98% 以上的铌.

## 参考文献:

- [1] 王花花. 铌矿资源及其选矿工艺[J]. 有色矿冶, 2011, 27(6): 21-23.
- [2] 何季麟, 张宗国. 中国钽铌工业的现状与发展[J]. 中国金属通报, 2006(48): 2-7.
- [3] ZHU Zhaowu, CHENG Chuyong. Solvent extraction technology for the separation and purification of niobium and tantalum: A review[J]. Hydrometallurgy, 2011, 107: 1-12.
- [4] 郭青蔚, 王肇信. 现代钽铌冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009: 122-123.
- [5] 郭青蔚, 李月南, 华志强, 等. 草酸体系萃取自炉渣中提铌[J]. 有色金属: 冶炼部分, 1996 (5): 38-41.
- [6] 郭青蔚, 王肇信. 现代钽铌冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009: 250-251.

## Fundamental study of niobium extraction from sulfuric acid system by TBP

LI Tianshuang<sup>1,2</sup>, GU Heng<sup>2</sup>, LIU Yong<sup>2</sup>

1. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China; 2. State Key Laboratory of Rare Metal Separation and Comprehensive Utilization (Guangzhou Research Institute of Non-ferrous metal), Guangzhou 510650, China

**Abstract:** Sulphuric extraction process is suitable for niobium ores which are at low grade or associated with many other metals. But the research focused on the niobium extraction in sulfuric acid (without fluorine) system was incomplete. So, we studied the factors affected the extraction of niobium by TBP, adding oxalic into solution to get a better extraction of niobium. TBP and the solution containing niobium was mixed and shaken for several minutes, analysed the niobium concentration in the solution. It was found that the extraction of niobium by 100% TBP in the sulfuric solution is getting better when the  $H_2SO_4$  concentration increase. When the acid concentration reached 8–9 mol/L, the extraction nearly remain stable. Sodium sulfate has a negative effect on the extraction. The extraction can accomplish within one minute. There was little niobium in the solution after repeated extraction using TBP three times at high sulphuric acid concentration. However, the niobium concentration in the second and the third extracted organic phase is relatively low. TBP can also extract the niobium complex formed with oxalic acid, the extraction increase when the  $H_2SO_4$  concentration increase. So, by adding oxalic acid into the solution to transform niobium into oxalic complex, the extraction at low sulphuric acid concentration is improved. The niobium extracted in the organic phase can be stripped by oxalic acid. After stripped by oxalic acid twice, the concentration in the organic phase is negligible.

**Key words:** TBP; extraction; niobium; sulphuric acid