

仲胺7203萃取铌的性能 及其机理研究

余建民

(昆明贵金属研究所, 650031)

杨子超 王秀山

(陕西师范大学, 西安, 710062)

研究了仲胺7203(简称为7203)萃取铌硫氰酸盐络合物的性能及其机理。讨论了稀释剂性质、添加剂用量对铌分配比的影响及反萃取条件的选择, 应用斜率法、饱和法、UV-VIS 和 IR 光谱分析法确定了萃合物组成, 提出了可能的萃取机理。

关键词 铌, 硫氰酸盐, 仲胺, 萃取性能, 萃取机理。

一、引言

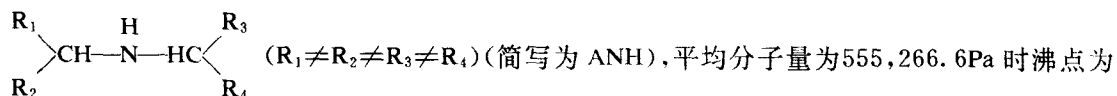
目前, 国内外工业生产中普遍采用甲基异丁基酮(MiBK)、仲辛醇(OctOH-2)、磷酸三丁酯(TBP)、N,N-二正混合基乙酰胺(A_{101})等从氢氟酸或氢氟酸-无机酸体系中分离铌钽。但该体系对设备材料要求严格、生产成本低、操作不便、环境污染严重等, 因此寻找非氟体系分离提取铌钽就成为冶金工作者最为关注的问题之一。

在酸性溶液中, 铌与硫氰酸盐可形成络阴离子, 能被环己酮^[1]、磷酸三丁酯^[2]、N,N-二烷基苯胺^[3]等所萃取, 有关脂肪族胺类萃取铌硫氰酸盐络合物的研究尚未见报道。本文作者系统地研究了国产胺类萃取剂对铌硫氰酸络合物的萃取。结果表明, 仲胺7203可从盐酸溶液中有效地萃取铌硫氰酸盐络合物, 进而详细研究了体系 0.01mol/l Nb(V)/1.5mol/l HCl, 2.0mol/l NH_4SCN /0.05mol/l 7203-4% A_{1416} -煤油的基本萃取性能和机理。

二、实验部分

1. 试剂与溶液

(1) **主要试剂** Nb_2O_5 , 99.95%; NH_4SCN , KOH, HCl 均为分析纯; 仲胺7203, 其分子式为



1990年1月22日收到, 1991年6月29日收到修改稿。

240—280℃,其中仲胺>90%,叔胺<10%,伯胺,痕量,含氮量3.21%,由核工业总公司北京化工冶金研究院提供; A_{1416} ,分子式 $\text{R}-\underset{\text{R}}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{OH}$,平均分子量240—270,666.5Pa时沸点为

120—200℃,含量>95%,由上海有机所提供;煤油(大庆)经碱洗、酸洗、水洗至中性备用。

(2)溶液配制 铌载体溶液用分析纯 Nb_2O_5 与 KOH 熔融,水浸取,配成1mol/l KOH 溶液^[4],用水解重量法标定^[5],保存于塑料瓶中备用。 ^{95}Nb 指示剂按文献^[6]提取分离,其中 ^{95}Zr <0.1%。实验中所用的酸用标准碱标定,硫氰酸铵用佛尔哈特法标定;萃取剂溶液用准确称量法配制,使用前用等体积同酸度的酸性溶液平衡。

2. 实验方法

依次将铌载体溶液、 ^{95}Nb 指示剂、络合剂、酸加入涂过硅烷的萃取管内,配成实验所要求的水相介质,将配好的水相摇匀后放在20℃的恒温箱中保温30min,使同位素交换完全(预实验表明,同位素已交换完全),然后加入等体积的萃

取剂溶液,放在30℃的恒温箱中预热30min,在振荡机上振荡10min(预实验表明,振荡5min已达萃取平衡),用800型离心机离心分相,分别取1ml有机相和水相样于 γ 测量管中,在低本底单道 γ 谱仪上测量放射性,由此计算铌的分配系数 D_{Nb} 和萃取率 E_{Nb} 。

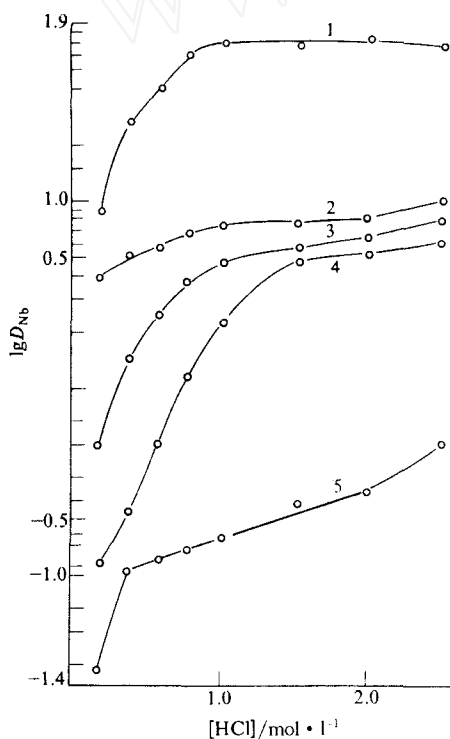


图1 胺型萃取剂从盐酸溶液中萃取铌

图1—3的实验条件均为:0.05mol/l 萃取剂-稀释剂(N_{1923} -二甲苯、7203-8% A_{1416} -煤油、7301-二甲苯、7402-二甲苯、 N_{503} -甲苯),0.01mol/l Nb ,2.0mol/l NH_4SCN ,相比为1:1。

1——7203;2——7402;3——7301;4—— N_{1923} ;
5—— N_{503} 。

3. 主要仪器

$\text{NaI}(\text{TI})$ 井型晶体-GP-I型单道 γ 能谱仪,电动定时振荡机,800型离心沉淀器,磨口玻璃萃取管(使用时用二氯二甲基硅烷处理),恒温萃取箱,60SXR傅里叶变换红外分光光度计,岛津UV-260型紫外-可见分光光度计。

三、结果与讨论

1. 基本性能研究

(1)萃取剂的筛选 为了考察各类胺型萃取剂在不同种类酸溶液中对铌硫氰酸盐络合物的萃取性能,分别以伯胺 N_{1923} 、仲胺7203、叔胺7301、季胺盐7402、酰胺 N_{503} 为代表进行了实验(见图1—3)。结果表明:①各类胺型萃取剂在不同种类酸溶液中萃取铌硫氰酸盐络合物的次序

为: $\text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HNO}_3$ 。这三种无机酸对铌的络合能力为 $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HCl} > \text{HNO}_3$,因而在较高浓度的硫酸溶液中,除有铌硫氰酸盐络合物外,还存在稳定性较高的铌硫酸络合物。实验结果发

现(图2),季铵盐7402在较高浓度的硫酸溶液中萃取铌的分配比较高,可能就是上述原因所致。在硝酸溶液中,当硝酸浓度较高时,硝酸与硫氰酸盐可发生反应: $3\text{SCN}^- + 10\text{H}^+ + 13\text{NO}_3^- = 16\text{NO} \uparrow + 3\text{CO}_2 \uparrow + 3\text{SO}_4^{2-} + 5\text{H}_2\text{O}$,这样就使 SCN^- 失去了络合能力,萃取就难以进行了。盐酸的络合物能力较弱,且无氧化性,因而以盐酸为最佳。②在各类酸溶液中,胺型萃取剂萃取铌硫氰酸盐络合物的次序为:仲胺7203>季铵盐7402>叔胺7301>伯胺 N_{1923} >酰胺 N_{503} 。这一次序恰好与它们的平均分子量大小次序相同。文献[7]报道,在煤油中,直链仲胺易借氢键缔合,不利于金属离子萃取,而具有支链(特别是支链靠近氮原子)的仲胺,由于支链妨碍氢键的形成,不易缔合,故有利于萃取。本实验所用的仲胺7203是高度支链化的,因而该萃取剂对铌具有较高的萃取率和较强的选择性。

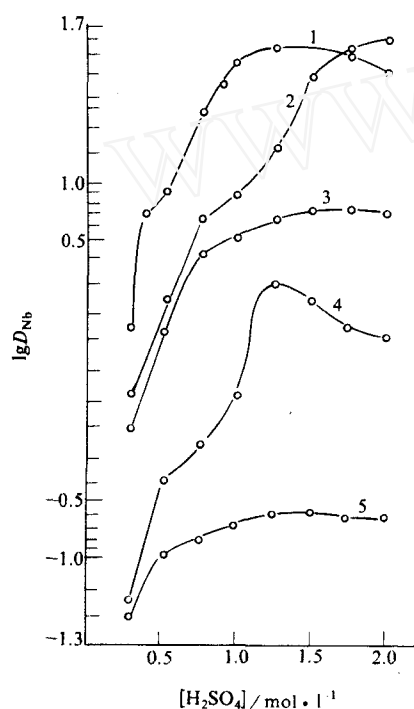


图2 胺型萃取剂从硫酸溶液中萃取铌
实验条件同图1

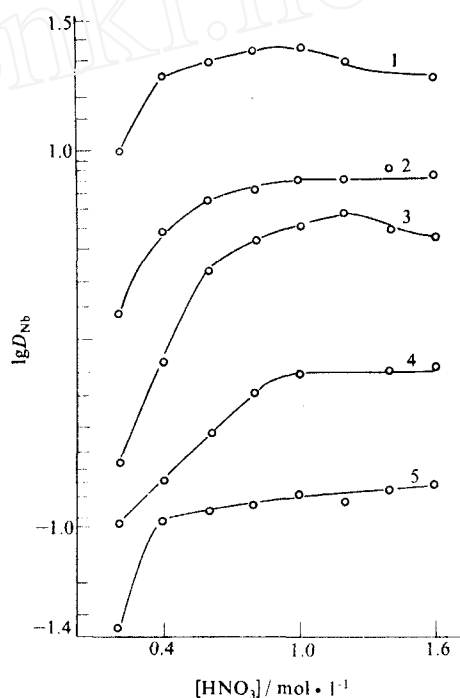


图3 胺型萃取剂从硝酸溶液中萃取铌
实验条件同图1

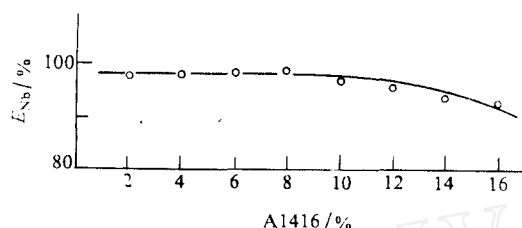
综上所述,以仲胺7203从盐酸溶液中萃取铌硫氰酸盐络合物的分配比最高,并且仲胺7203来源容易,可工业生产、粘度小、无特殊气味等,因而对其基本萃取性能和机理作了深入的研究。

(2) 稀释剂对铌萃取效率的影响 稀释剂对铌萃取效率的影响列入表1。从表1可见,以8% A_{1416} -煤油混合溶剂为最佳。这不仅因为 E_{Nb} 最大,而且因为煤油具有沸点高、粘度小、价廉易得等优点。

表1 稀释剂对 E_{Nb} 的影响

稀释剂	氯仿	四氯化碳	苯	甲苯	二甲苯	8% A_{1416} -煤油
D_{Nb}	0.51	2.28	9.87	12.5	16.8	53.1
$E_{Nb}/\%$	3.36	6.91	90.8	92.6	94.4	98.2

有机相: 0.05mol/l 7203-稀释剂; 水相: 0.01mol/l $Nb(V)$ -2.0mol/l NH_4SCN -1.5mol/l HCl ;
相比=1:1; 温度: $30 \pm 1^\circ C$; 时间: 10min.

图4 A_{1416} 添加量对 E_{Nb} 的影响

有机相: 0.05 mol/l 7203- A_{1416} -煤油;
水相: 0.01 mol/l $Nb(V)$ -2.0mol/l NH_4SCN -
1.5mol/l HCl ;
相比=1:1; 温度: $30 \pm 1^\circ C$; 时间: 10min.

(3) A_{1416} 添加量对铌萃取率的影响 为了改善7203在煤油中的溶解度并防止第三相的生成,需加入添加剂 A_{1416} , A_{1416} 添加量对铌萃取率的影响示于图4。由图4可见,当 $A_{1416} < 8\%$ (V/V) 时, E_{Nb} 与 A_{1416} 的添加量基本无关。当 $A_{1416} > 8\%$ 时, E_{Nb} 随添加量的增大而减小,这是由于 A_{1416} 与7203通过氢键形成离子缔合物,降低了7203的有效浓度,因而导致 E_{Nb} 的减小。盖会法等^[8]在用 N_{263} 从盐酸介质中萃取钼(Ⅱ)时也出现过类似的现象。在以后的实验中均以4% A_{1416} -煤油混合溶剂作为稀释剂,相比=1:1,温度为 $30 \pm 1^\circ C$,时间为10min。

(4) 反萃取条件的选择 作了 $NH_4C_2O_4$, $NH_3 \cdot H_2O$, HCl , HNO_3 , $NaAc$, K_2CO_3 , KOH , HNO_3 - NH_4NO_3 , $Tar-HCl$, H_2O 10种反萃剂对铌反萃率的影响(表2)。由表2可见,氢氧化钾溶液是理想的反萃剂,具有界面清晰、反萃率高、所需试剂浓度低(见表3)等优点。

表2 反萃剂的选择

反萃剂	4% (NH_4) ₂ C_2O_4	2mol/l $NH_3 \cdot H_2O$	2mol/l $NaAc$	2mol/l K_2CO_3	1 mol/l KOH	2mol/l Tar- 2.5mol/l HCl	5.5 mol/l HCl	5.5 mol/l HNO_3	0.5mol/l HNO_3 2mol/l NH_4NO_3	H_2O
反萃率/%	49.6	88.3	0.18	88.6	98.7	62.5	8.9	99.7	25.9	8.9

有机相: 0.05mol/l Nb -4% A_{1416} -煤油负载有机相; 水相: 反萃剂; 相比=1:1; 温度: $30 \pm 1^\circ C$; 时间: 10min。

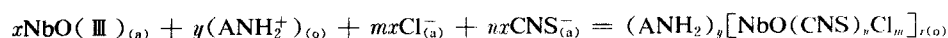
表3 KOH 浓度对反萃率的影响

$KOH/mol \cdot l^{-1}$	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
反萃率/%	98.3	98.4	98.5	98.7	98.7

实验条件: 同表2。

2. 萃取机理研究

(1) 萃合物组成的确定 假设萃合物组成为 $(ANH_2)_y[NbO(CNS)_nCl_m]_z$, 或 $(ANH_2)_y[Nb(OH)_2(CNS)_nCl_m]_z$, 以前一种萃合物为例(后一种萃合物的数据处理方法与前一种相同), 则整个萃取过程可表示为:



$$K_{\text{萃取}} = \frac{(ANH_2)_y[NbO(CNS)_nCl_m]_{z(o)}}{[NbO(III)]_{(a)} \cdot (ANH_2^+)_{(o)}^y \cdot (Cl^-)_{(a)}^{mx} \cdot (CNS^-)_{(a)}^{nx}}$$

$$D_{Nb} = \frac{T_{Nb(o)}}{T_{Nb(a)}} = \frac{x \cdot \{ (ANH_2)_y [NbO(CNS)_n Cl_m]_{x(o)} \}}{[NbO(III)] \cdot Y}$$

其中 $Y = 1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [CNS^-]^i$ 。

(i) x 值的确定

固定 NH_4SCN, HCl, ANH_2^+ 的浓度, 由于 $[Nb(V)]^0 \ll [ANH_2^+]^0, [CNS^-]^0$, 故认为在萃取过程中, ANH_2^+, CNS^- 的浓度下随铌浓度而改变, 则 $\lg D_{Nb} = (x-1) \lg [Nb(V)] + C_1$, 其中 $C_1 = \lg(x \cdot K_{sym} [CNS^-]^n \cdot [Cl^-]^m \cdot (ANH_2^+)_{(o)}^y) - \lg Y$ 。以 $\lg D_{Nb}$ 对 $\lg [Nb(V)]$ 作图, 示于图5, 直线斜率为零, 即 $x-1=0$, 则 $x=1$ 。这说明在实验条件下有机相中的铌没有发生聚合, 形成的萃合物是单核的。

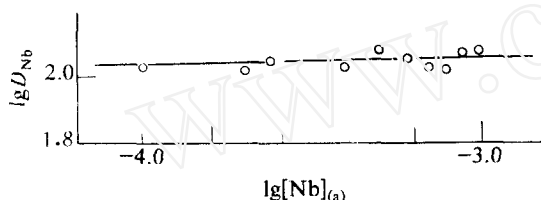


图5 $Nb(V)_{(a)}$ 对 D_{Nb} 的影响

有机相: 0.05 mol/l 7203-4% A₁₄₁₆-煤油;

水相: $NbO(III) \cdot 2.0$ mol/l NH_4SCN -1.5 mol/l HCl 。

(ii) y 值的确定

(a) 斜率法 固定 $Nb(V), NH_4SCN, HCl$ 的浓度, 则 $\lg D_{Nb} = y \lg [ANH_2^+]_{(o)} + C_2$, 其中 $C_2 = \lg(K_{sym} \cdot [CNS^-]^n \cdot [Cl^-]^m) - \lg Y$ 。以 $\lg D_{Nb}$ 对 $\lg [ANH_2^+]_{(o)}$ 作图, 示于图6, 直线斜率为1.18, 近似 $y=1$, 说明1mol 萃合物中含有1mol 的萃取剂。

(b) 饱和法 用0.02 mol/l 和0.05 mol/l 的7203-4% A₁₄₁₆-煤油溶液分别和一定浓度的铌溶液平衡, 直至有机相被饱和。由表4可见, 饱和有机相中仲胺与铌的摩尔比接近1:1, 即 $y=1$ 。

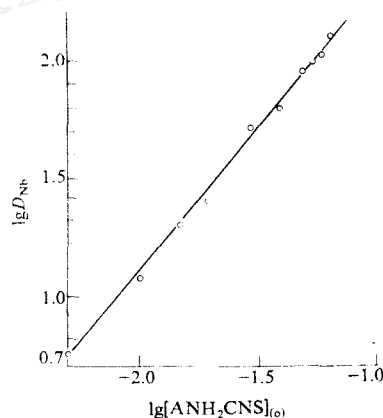


图6 $(ANH_2^+)_{(o)}$ 与 D_{Nb} 的关系

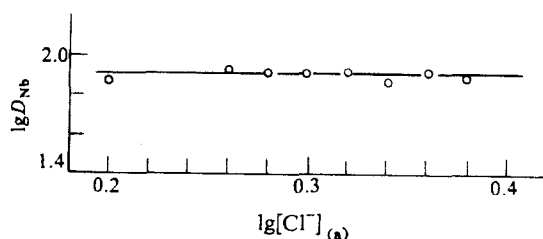
有机相: 7203-4% A₁₄₁₆-煤油;

水相: 0.01 mol/l $Nb(V)$ -2.0 mol/l NH_4SCN -1.5 mol/l HCl 。

表4 饱和有机相的组成分析

萃取剂浓度/mol·l ⁻¹	铌浓度 × 10 ² /mol·l ⁻¹	平衡次数	饱和度 × 10 ² /mol·l ⁻¹	7203/Nb	7203/Nb (平均值)
0.02	1.0	4	1.78	1.13	1.21
	2.0	2	1.82	1.10	
0.05	1.0	6	3.83	1.30	1.32
	2.0	3	3.78	1.32	

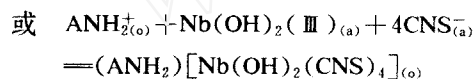
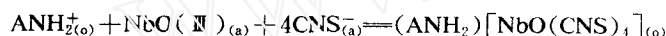
(iii) m 值的确定 固定 $Nb(V), NH_4SCN, ANH_2^+$ 的浓度, 则 $\lg D_{Nb} = m \lg [Cl^-]_{(a)} + C_3$, 其中, $C_3 = \lg(K_{sym} [CNS^-]^n \cdot [ANH_2^+]_{(o)}^y) - \lg Y$ 。以 $\lg D_{Nb}$ 对 $\lg [Cl^-]_{(a)}$ 作图, 示于图7。直线斜率为零, 即

图7 $[\text{Cl}^-]_{\text{a}}$ 对 D_{Nb} 的影响

有机相: 同图5;

水相: 0.01 mol/l Nb(V) -2.0 mol/l NH_4SCN -1.5 mol/l $\text{HCl-NH}_4\text{Cl}$.

综上所述, 萃合物组成为 $(\text{ANH}_2)[\text{NbO}(\text{CNS})_4]$ 或 $(\text{ANH}_2)[\text{Nb}(\text{OH})_2(\text{CNS})_4]$, 萃取反应可表示为



(2) 萃合物的光谱分析

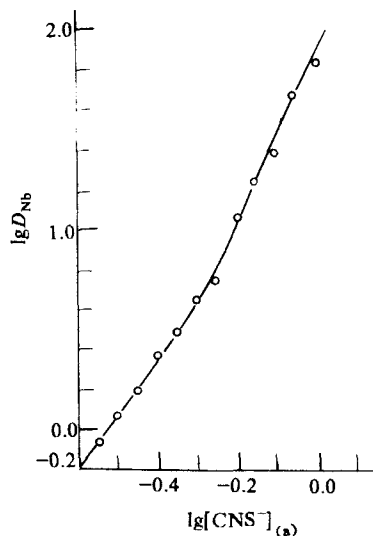
(i) 紫外-可见吸收光谱 在盐酸溶液中, 铌硫氰酸盐络合物呈深黄色, 该络合物在303nm, 376nm 各有一个吸收峰(图9, 曲线1), 前者很强, 后者较弱, 该吸收谱带是由配体的电子跃迁到金属离子上产生的^[10]。萃取剂的煤油溶液在329nm, 338nm, 343nm, 385nm 有一组吸收峰(图9, 曲线2), 而萃合物只有333nm 出现一很强的吸收峰(图9, 曲线3), 且不随萃取剂浓度的变化而位移, 该吸收峰和铌在水相中的吸收峰相比红移了30nm, 说明形成了更加稳定的萃合物。

(ii) 红外光谱 红外光谱图示于图10。由图可见, 萃取剂煤油溶液红外光谱和仲胺盐的相近, 萃合物红外光谱与萃取剂煤油溶液的相比, 在2079 cm^{-1} , 2054 cm^{-1} 出现新的吸收峰, 其强度随萃取剂浓度不同而有所变化, 该吸收峰归属为 CNS^- 的 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$, 且 $\nu_{\text{C}=\text{N}} < 2100\text{cm}^{-1}$, 说明 CNS^- 是以氮原子与金属离子配位的^[11]。在1060 cm^{-1} 附近较弱的吸收峰可能为 $\text{Nb}=\text{O}$ 的特征吸收峰, 而在3500~3200 cm^{-1} 范围内未发现水的 ν_{OH} , 说明萃合物中不含有水。其它吸收峰未发生变化。

由斜率法、饱和法、UV-VIS、IR 光谱分析法确证萃合物组成为 $(\text{ANH}_2)[\text{NbO}(\text{CNS})_4]$ 或 $(\text{ANH}_2)[\text{Nb}(\text{OH})_2(\text{CNS})_4]$ 。萃取反应为 $\text{ANH}_2^+_{\text{(o)}} + \text{NbO}(\text{CNS})_4^-_{\text{(a)}} = (\text{ANH}_2)[\text{NbO}(\text{CNS})_4]_{\text{(o)}}$ 或 $\text{ANH}_2^+_{\text{(o)}} + \text{Nb}(\text{OH})_2(\text{CNS})_4^-_{\text{(a)}} = (\text{ANH}_2)[\text{Nb}(\text{OH})_2(\text{CNS})_4]_{\text{(o)}}$, 可能的反应机制(离子交换机理)为:

$m=0$, 说明 Cl^- 没有参与络合物的形成。

(iv) n 值的确定 固定 Nb(V) , HCl , ANH_2^+ 浓度, 由于 $[\text{Nb(V)}]^0 \ll [\text{NH}_4\text{SCN}]^0$, 可认为 $[\text{CNS}^-] = [\text{CNS}^-]^0$, 则 $\lg D_{\text{Nb}} = n \lg [\text{CNS}^-]_{\text{(a)}} + C_4$, 其中 $C_4 = \lg(K_4[\text{ANH}_2^+]_{\text{(o)}}) - \lg Y$, 以 $\lg D_{\text{Nb}}$ 对 $\lg [\text{CNS}^-]_{\text{(a)}}$ 作图, 示于图8。由图8可知, 随 NH_4SCN 浓度不同, 铌可形成不同组成的络合物。斜率数据表明, $[\text{CNS}^-]$ 高时, CNS^- 配位体数目为4, 即 $n=4$ 。这与多数文献报道一致^[2,9]。

图8 $[\text{CNS}^-]_{\text{(a)}}$ 对 D_{Nb} 的关系

有机相: 同图5;

水相: 0.01 mol/l Nb(V) - NH_4SCN -1.5 mol/l HCl .

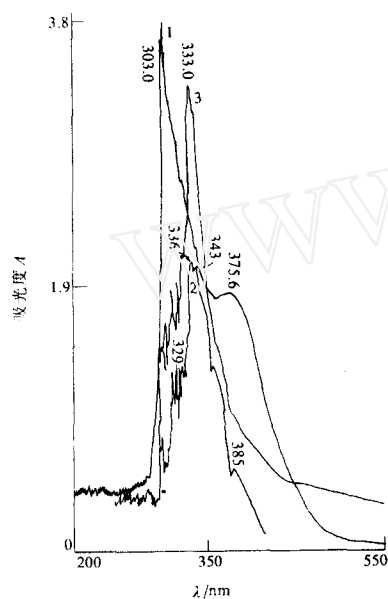
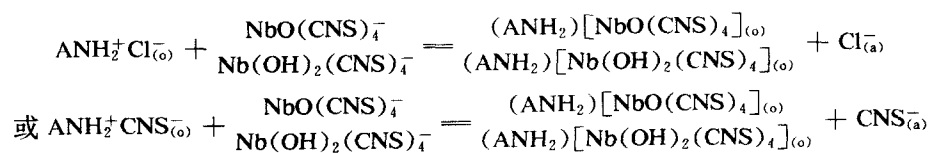


图9 紫外-可见吸收光谱

1——铌硫氰酸盐络合物；2——萃取剂-煤油溶液；
3——萃合物。

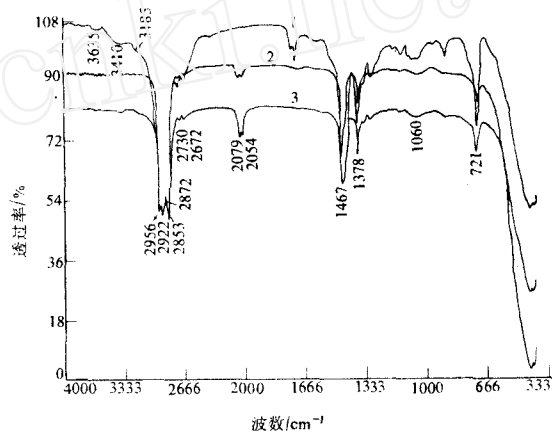


图10 红外光谱

1——萃取剂煤油溶液；2——0.02mol/l 7203萃合物；
3——0.05mol/l 7203萃合物。

四、结 论

1. 仲胺7203可从盐酸溶液中有效地萃取铌硫氰酸盐络合物,适宜的稀释剂是4%A₁₄₁₆-煤油,KOH溶液是铌的理想反萃剂。

2. 萃取机理研究表明,萃合物为 $\text{ANH}_2[\text{NbO}(\text{CNS})_4]$ 或 $\text{ANH}_2[\text{Nb}(\text{OH})_2(\text{CNS})_4]$,萃取按离子交换机制进行。

本研究工作是在中国原子能科学研究院放射化学所完成,得到了林灿生副研究员,王效荣工程师等同志的指导和帮助,在此深表谢意。

参 考 文 献

- [1] Сыч А М, Страдомская Е Н. Ж Неорган Хим, 1976, 21(9):2479.
 [2] Сыч А М, Алексеев А ф, Страдомская Е Н. Ж Неорган Хим, 1974, 19(4):1046.
 [3] Chem Abstr. 87:207301r, 88:12568w.
 [4] 林灿生, 黄美新. 原子能科学技术, 1985, (2):198.
 [5] USAEC. NAS-NA3039.
 [6] 林灿生, 朱国辉. 原子能科学技术, 1977, (4):383.
 [7] 徐光亮, 王文清, 吴瑾光等著, 萃取化学原理. 上海: 上海科学技术出版社, 1984.
 [8] 盖会法等, 应用化学, 1986, 3(4):30.
 [9] Голуб А М, Сыч А М. Ж Прикл Хим, 1966, 39(11):2400.
 [10] 王国平等. 无机化学, 1987, 3(2):108.
 [11] 戴安邦等. 配位化学. 北京: 科学出版社, 1987.

STUDIES ON THE EXTRACTION PROPERTIES AND MECHANISM OF NIOBIUM WITH SECONDARY AMINE 7203

YU JIANMIN

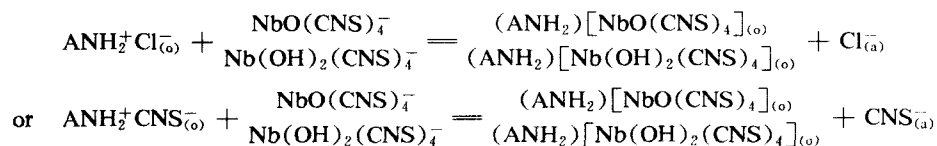
YANG ZICHAO WANG XIUSHAN

(Institute of Precious Metals, Kunming, 650031)

(Shanxi Normal University, Xi'an, 710062)

ABSTRACT

The extraction properties and mechanism of niobium thiocyanate complex with secondary amine 7203 are studied. The extraction dependency of niobium on the properties of diluent, the amounts of additive and the stripping condition is also discussed. The compositions of the extractive species, $(\text{ANH}_2)[\text{NbO}(\text{CNS})_4]$ or $(\text{ANH}_2)[\text{Nb}(\text{OH})_2(\text{CNS})_4]$, are determined by the slope method, saturation method, etc. The extraction reaction can be expressed as follows:



The possible extraction mechanism is proposed.

Key words Niobium, Thiocyanate, Secondary amine, Extractive properties, Extraction mechanism.