

鋤 与 鋤

(内部参考文集)

2

长江技术通讯編輯委员会編

1963年12月

目 录

一、加拿大耐酸铀矿物及铌矿物的湿法冶金.....	(1)
二、钛和土酸分离方法之物理化学基础.....	(11)
三、铌钽磷酸化合物的物理化学特性研究及其分离.....	(15)
四、钽与铌的络合物组成及萃取分离条件.....	(21)
取纯氧化铌和氧化钽.....	(31)
以 8-羟基喹啉络合物的形式萃取铌和钽.....	(37)
——磷酸三丁酯系统中钽与铌的液-液萃取分离.....	(41)
余电流及阴极电流效率.....	(46)
铌时的电极过程和氧的影响.....	(49)
钽铌合金的生产.....	(53)
铌过程的研究.....	(56)
取塑性铌.....	(67)
研究.....	(73)
热力学函数.....	(80)

加拿大耐酸鈾礦物及鈮礦物的濕法冶金¹⁾

Питтан, фрайтаг, Лора

为了获得高品位精矿,含鈾及鈮的耐酸礦物曾經在 Королева 大学 (Kingston 城) 进行加工。加工包含有黑稀金矿, 褐钨钨矿, 钨钼钨矿和黃綠石等精矿的結果, 鈾和鈮的提取率超过了90%。

工艺过程包括了用氢氟酸瀝取鈮, 用硝酸和硫酸或者碳酸鈉溶液瀝取鈾。用有机溶剂从浸出液中进行萃取, 从有机溶剂中进行有用成份的反萃取和沉淀, 获取了含有45—55% Nb_2O_5 和60—70% U_3O_8 的最终产物。

(一) 緒 言

大部份現今加工加拿大放射性礦石的研究工作是矿山事业和技术研究部所属矿山局的放射性分局以及 «Эльдорадо Майнинг энд рефайнинг» (俄泰华城) 所完成的。依靠这些机构的帮助, 曾經审定了不同大学的研究計劃, 原子能管理委员会鼓励 Королева 大学首先按第11号計劃从事含鈾鈮钨礦物的选矿研究。

这些礦物的冶金加工曾經从选矿和瀝取的观点进行过研究。其中的某些选矿問題在文献[1]中已进行了研究。

瀝取試驗是使用箱浮选, 重力选矿和磁选而得到的精矿进行的。

試样№3和4(表1)含有30—35%的 CO_2 (呈方介石和白云石型)。因此在企图研究酸分解的經濟方法以前, 依靠排除需要耗酸的礦物来力求提高精矿品位就是很重要的了。但即使在这种条件下, 从試样№3所得到的高品位精矿还是含有相当数量的碳酸盐。

根据矿物学的观点, 礦物可以大致分为两组。試样№1和2主要由石英和帶有少量黑云母和其它脈石礦物的长石組成。試样№3和4相应地含有70—80%的方介石和白云石以及大約10%的磷灰石和少量其它礦物。

用于瀝取試驗的被研究的礦石和材料列于表1, 进入到瀝取产物組成的改变, 表明了可达到的預选率。含有其它礦物如鉬酸鈣矿和鈣鈦矿的礦石曾用类似的方法处理, 但它們未本文中敘述。

由于缺乏測定鈮所需的装备, 試样№1仅仅只研究了鈾矿的提取。

1. 分 析 方 法

全部試样用螢光測定法分析鈾。礦石和精矿同样箱平衡的 β - γ 計數器进行檢查。

原始試样中的鈮首先用比色法測定。此后为了分析固体产物的鈮, 曾經采用X光螢光法来測定, 並且利用0.5%硒和磷酸锂基体的混合物作为內标。沉淀是从全部溶液中进行; 經過干燥的沉淀进行称量和分析鈮。

2. 加 工 方 法 的 討 論

到目前为止, 提鈾的加拿大类礦石是含有不耐酸的氧化物, 矽酸盐和钨酸盐(它們能够容易用稀硫酸或碳酸鈉溶液来分介)的礦石。在加拿大有許多含有鈮酸盐, 钨酸盐以及某些数量鈾的矿藏, 它們不能用这种方法进行加工。以这些礦石所进行的研究表明, 为了取出其中的鈮和鈾, 需要有比較强有力的化学作用。曾經进行过預先試驗, 在該試驗中, 精矿在高溫下的气相中即在高温、高压下

的液相中遭受氧化。所得到的氯化残渣用稀硝酸瀝取。

被 研 究 矿 石 試 样 的 記 述 表 1

試 样 号	1	2	3	4
采 掘 地	馬塔华 奧塔里俄	馬尼福克 克威伯克	拜恩克罗夫特 奧塔里俄	俄卡， 克威伯克
1.原始含量	0.12%U ₃ O ₈	0.10%U ₃ O ₈ ,0.14%Nb ₂ O ₅	0.21%U ₃ O ₈ ,0.34%Nb ₂ O ₅	0.37%Nb ₂ O ₅
2.进入到瀝取 产品中的含量	6.4%U ₃ O ₈ 20.4%Nb ₂ O ₅	2.7—12.5%U ₃ O ₈ 4.7—15.2%Nb ₂ O ₅	8.0—94%U ₃ O ₈ 9.1—12.4%Nb ₂ O ₅	2.6—2.8%Nb ₂ O ₅
3.含鈾和鈮的 矿物	黑稀金矿，少 量瀝青鈾矿	黑稀金矿，褐鈮 矿，少量瀝青鈾矿	鈮鈦鈾矿	黃綠石
4.脈石矿物	石英，长石，黑云 母，磁鉄矿，螢英石	石英，长石，黑云 母，电气石	方解石，磷灰石， 黑云母，閃石	白云石，磷灰石， 磁鉄矿，黑云母

然而这个加工方法已經被人放棄，因为直接用酸进行分介的試驗表明是相当有成效的。
在本試驗中詳細考察了直接用酸处理来瀝取以及随后从此时所获得的溶液中提取有用成份的过
程。

3.瀝 取 研 究

全部被考查的矿物—鈦酸盐及鈮酸盐都是耐酸的矿物，为了从其中完全取出鈾和鈮，需要有激
烈的化学作用。例如，用碱液瀝取只能从3号試样（表1）取出30%的鈾。

- 曾經进行过鈾和鈮的选择性瀝取研究。
- 下面是所研究过的主要瀝取方法：
- 1.籍回流冷却器的帮助用濃硫酸加热。
 - 2.籍回流冷却器的帮助用浓盐酸加热。
 - 3.用不同濃度的氢氟酸溶液（达50%的HF）处理。
 - 4.用氢氟酸和硫酸的混合物处理。
 - 5.用氢氟酸和硝酸的混合物处理。
 - 6.和苛性鈉熔合，之后相应地用硫酸和氢氟酸瀝取鈾和鈮。

(二)研究工作的細节

1.用硫酸和盐酸来瀝取

瀝取試驗是在溫度稍低于沸点的情况下，籍回流冷却器的帮助用加热6—12小时的方法，以硫
酸和盐酸进行的。在鈾和鈮分离不完全的情况下仅仅达到局部的提取。例如在使用含1000克/升
H₂SO₄的溶液进行处理时，只取出了达94%的鈾和27%的鈮。

2.用氢氟酸瀝取

用氢氟酸瀝取曾經作为分介矿物的方法来进行过試驗。首先在固定溫度80°时籍回流冷却器进
行加热。以后的試驗在开口容器中于70—80°下进行，並且允許非控制的溫度降低至80°以下。

鈾主要是呈四价状态存在于矿物內。用氢氟酸处理会导至呈瀝取残渣形式的綠色不溶四氟化鈾
（UF₄）的形成。鈮呈可溶的五氟化鈮（NbF₅）形式轉入溶液。所存在的稀土和鈰呈不溶氟化物形

式被殘留于用氢氟酸处理的殘渣中。

鈦的溶介度随着氢氟酸浓度的降低而增高。氢氟酸的浓度愈大，則鈦的溶介度愈高。如果酸的浓度太小，鈦就会被水介並且会在放置以后从溶液中析出。闡明这个現象的典型数据引于表 2 中。

氢 氟 酸 浓 度 的 影 响

表 2

試样号	氢氟酸在瀝取后 溶液中的百分数	瀝取延續时 間 小 时	瀝取时提取到溶液中的程度，%	
			U ₃ O ₈	Nb ₂ O ₅
1	20	1.5	11.5	—
1	52	1.5	9.0	—
2	5	1.5	88.7	—
2	15	2.0	9.0	—
2	20	2.0	7.0	—
3	25	1.75	—	87.3
3	52	1.0	2.0	97.6
4	25	1.0	0.2	92.2
4	40	1.0	0.01	95.7

鈦在稀酸溶液中大的溶介度能够解釋为四氯化鈦和水之間所进行的水介反应並形成氟化鈦鹽 UO₂F₂。在氢氟酸浓度比較高时，这个水介反应被抑制。

虽然在鈦存在时，希望把鈦抑制在瀝取殘渣中以及这样来实现分离，在利用适当的氧化剂时，鈦能够轉入溶液。例如，以氢氧化铁作为氧化剂时，在用 5% 的氢氟酸溶液瀝取 3 小时以后，有 96.6% 的鈦轉入到所获得的溶液中。

試样 3 号和 4 号是从碳酸盐含量高的矿石中所获得的精矿，因此包含了相当数量的需要耗酸的矿物，为了降低价值比較昂貴的氢氟酸的消耗，曾采用盐酸或硫酸預先进行处理。盐酸将方介石和白云石轉为可溶氯化物，該可溶氯化物可经过滤而被排除。可是用硫酸加工則导至不溶硫酸鈣的形成。

在这样預先处理以后，用 20—30% 的氢氟酸溶液浸出鈦。

3. 从用氢氟酸瀝取的不溶殘渣中提取鈦

用氢氟酸瀝取的结果，鈦轉入溶液，而鈦則以四氯化物的形式殘留于沉淀中。为了使鈦轉为对以后的瀝取比較有利的形式，殘渣和碱液进行搅拌达 1 小时长的时间，此时发生氟化物向水合物 UO₂·H₂O 的轉变。此后所获得的沉淀遭受碱或酸的瀝取。

常用的碳酸盐瀝取法：利用碳酸鈉溶液的方法是提取鈦所采用的方法之一，瀝取在籍回流冷却器加热到温度 75° 和在大气压力下进行。为保证鈦的氧化和在溶液中形成重碳酸盐，需通过矿浆吹送空气和碳酸气。

这样加工的结果，鈦自氟化物殘渣中的提取率达到了 93%。此后用苛性鈉沉淀的方法从碳酸盐瀝取出的溶液中取出鈦。所得到的沉淀含有 60—70% 的 U₃O₈。

酸瀝取：和碳酸盐瀝取相比，氟化物殘渣用 20% 的硝酸进行瀝取能保证鈦較好的提取。用 20% 的硝酸在 80—90° 时一次瀝取 2 小时可以取出 84.5% 的鈦。在 50° 时用 20% 的硝酸瀝取 2 小时，随后过滤和重复瀝取 1.5 小时后，鈦的提取率为 98.7%。

下面是瀝取这些精矿的典型条件：

从試样 3 号和 4 号中排除碳酸盐：矿浆浓度—20% 固体物质，酸的浓度：10%（体积百分数）H₂SO₄ 或 50%（体积百分数）的 HCl；室温；处理延續时间为 1 小时。

用氢氟酸瀝取：矿浆浓度 33% 固体物质；酸的浓度 31%（体积百分数）HF；温度 60—90°；

处理延續時間 1 小时；首先用 0.5NHF 洗，然后用水洗。

1 号試样的金属平衡

表 3

产 品	U ₃ O ₈ 含量	U ₃ O ₈ 的分布, %
原材料	6.4%	100.0
氢氟酸处理后的溶液	2.1克/升	10.8
苛性钠处理后的碱液	0.1克/升	0.2
碳酸钠处理后的碱液	11.0克/升	81.8
碳酸钠洗涤后的溶液	0.25克/升	0.7
碳酸钠处理出的残渣	0.8%	6.5
总 計		100.0

2 号試样的金属平衡

表 4

产 品	含 量		分 布 , %	
	U ₃ O ₈	Nb ₂ O ₅	U ₃ O ₈	Nb ₂ O ₅
原材料	10.4%	24.3%	100.0	100.0
HF 处理后的溶液	0.13克/升	13.0克/升	2.3	97.7
NaOH 处理后的碱液	0.007克/升	—	0.1	—
Na ₂ CO ₃ 处理后的碱液	1.91克/升	—	86.3	—
Na ₂ CO ₃ 处理后的残渣	2.16%	0.95	11.3	2.3
总 計			100.0	100.0

3 号試样的金属平衡

表 5

产 品	含 量		分 布 , %	
	U ₃ O ₈	Nb ₂ O ₅	U ₃ O ₈	Nb ₂ O ₅
原材料	8.2%	9.4%	100.0	100.0
HF 处理出的溶液	0.006克/升	12.7克/升	0.1	96.0
NaOH 处理后的碱液	0.016克/升	—	0.1	—
HNO ₃ 处理后的溶液	16.6克/升	—	94.4	—
HNO ₃ 处理出的残渣	1.62%	1.35%	5.4	3.9
总 計			100.0	100.0

4 号試样的金属平衡

表 6

产 品	Nb ₂ O ₅ 含量	Nb ₂ O ₅ 的分布, %
原材料	2.8%	100
HF 酸处理后的溶液	4.77克/升	98.8
HF 处理出的残渣	0.052%	1.2
总 計		100.0

氟化物殘渣的碱处理: 矿漿濃度—25% 固体物質, 碱液濃度20% 溫度20—22°; 作业延續時間1小时。

碱处理殘渣的碳酸盐瀝取: 矿漿濃度—25% 固体物質; 碳酸盐濃度163克/升; 空气的供給量为每立升溶液300 cm^3 /分钟; 溫度75°; 用回流冷却器加热; 作业延續時間为17小时。

碱处理殘渣的酸瀝取: 矿漿濃度—20% 固体物質; 酸的濃度: 20% (体积百分数) HNO_3 ; 溫度80—90°; 作业延續時間为2小时。

上述試样試驗的典型結果引在所附的1号—4号試样的金属平衡表內(相应于表3—6)。

在試样1号和2号的試驗中是采用碳酸盐瀝取鈾, 然而, 对3号試样則是利用硝酸。这两个方法就其对所有三个試样都給出了相同的結果來說, 是可以相互取代的。既然4号試样不含明显数量的鈾, 因此只注意鈾的提取。对于1号試样, 仅有鈾的分析結果, 但是正如以后的試驗所表明的一样, 90%以上的鈾应当轉入氢氟酸溶液。

4. 氢氟酸和硫酸的混合物

瀝取試驗是用其中加入了迭增数量硫酸的氢氟酸溶液进行的。和在同一条件下仅仅利用氢氟酸时所达到的指标相比較, 沒有观察到任何瀝取速度或提取率的提高。

5. 氢氟酸和硝酸的混合物

硝酸添加到瀝取用的氢氟酸溶液中不导致鈾的瀝取速度或鈾提取率的提高。然而在此时发生鈾的氧化, 比如在添加氢氧化鉄的情况下。

6. 与苛性鈉熔合随后用酸选择性的瀝取

鈾在这些耐酸矿物中一般是呈四价状态存在。3号試样的一批精矿是局部的氧化了並且含有若干数量的六价鈾。用氢氟酸瀝取这个精矿的方法不能达到鈾和鈮的良好分离。六价鈾呈六氟化鈾溶解, 这样, 50%的鈾轉入氢氟酸溶液。

为了不消耗氢氟酸来分介含鈾鈮的矿物, 曾采用与碱一道熔合的办法。如此分介的精矿含有9.4% U_3O_8 和12.4% Nb_2O_5 。显然, 苛性鈉作用于矿物並形成不溶于水的鈾酸鈉和能够溶于稀无机酸中的鈾酸盐。

曾經确定, 不过分消耗碱所具有的足够流动性是在碱与精矿熔合, 其比例相应为3:1时达到的。

熔合溫度为700°, 延續時間为10—15分钟。苛性鈉的消耗大約是1公斤 U_3O_8 为3.2公斤。

为了排除过剩的碱, 熔合时所得到的熔块在砾石粉碎机中破碎並用水浸出。全部鈾和95%以上的鈾都包含在殘渣中。在用稀硫酸处理时, 全部鈾呈可溶的硫酸鈾鹽被排除。最高的提取率是在 $P=1$, 固体物質的含量为15%和过程延續時間为8小时的条件下, 用瀝取的方法以及随后用硫酸在相似的条件下重复瀝取1小时的方法达到的。在1公斤 U_3O_8 消耗10.9公斤硫酸的条件下应用这个方法允許达到98.1%的提取率。鈾从硫酸瀝取殘渣中用氢氟酸来提取。在氢氟酸濃度为10%或更小时, 鈾被水介並在放置时析出为沉淀。因此采用氢氟酸濃度不小于20%的溶液。維持两小时的結果, 有98%的鈾和鈮轉入溶液; 对于1公斤 Nb_2O_5 說来要消耗0.5公斤 HF 。

这些試驗中的一个結果被引在3号試样的平衡表內(表7)。

(三) 瀝取后溶液的处理

一 般 的 意 見

在所闡述过的瀝取試驗的結果中曾經得到了四种主要形式的溶液。試驗是为了估价用于从这些溶液中提取鈾和鈮的四个方法的适宜性而进行的。曾經試驗了下列試样的溶液和提取方法。

1. 碳酸鈉处理后的碱液

这个富集有鈾的碱液用苛性鈉使其遭受直接处理, 結果发生鈾的沉澱。

3 号試样的金属平衡

表 7

产 品	含 量		分 布 , %	
	U ₃ O ₈	Nb ₂ O ₅	U ₃ O ₈	Nb ₂ O ₅
原材料	9.4%	12.4%	100.0	100.0
NaOH处理后的碱液	0.14克/升	—	5.7	—
H ₂ SO ₄ 处理后的溶液	6.35克/升	—	74.0	—
H ₂ SO ₄ 处理出的拌浆溶液	1.36克/升	—	15.6	—
HF处理后的溶液	0.47克/升	12.8克/升	4.3	99.4
HF处理出的残渣	0.052%	0.09%	0.4	0.6
总 計			100.0	100.0

2. 用硫酸萃取后的溶液

铀从該溶液中用胺进行溶液萃取，随后用碳酸鈉溶液反萃取并用苛性鈉沉澱重鉍酸鈉来进行提取。

3. 用硝酸萃取后的溶液

为了从这个溶液中提取铀系采用22%的磷酸三丁脂在煤油中的溶液进行萃取。所得到的有机相用碳酸鈉溶液处理，重鉍酸鈉从碳酸盐溶液中进行沉澱。

4. 用氢氟酸萃取后的溶液

这是一个富集有铌並含有大量钽的溶液。首先用氨液处理从中进行直接沉澱铀和铌的試驗。然后用不同有机溶剂来研究溶液萃取。采用磷酸三丁脂和甲基异丁酮是最有希望的。富集有铌的有机相用稀氢氟酸处理，铌用氨液进行沉澱。

(四)提取方法的細节

1. 用碳酸鈉处理出的碱液

这些含有将近百分之10克/升U₂O₈的碱液是用苛性鈉进行处理，苛性鈉的加入，不仅为造成NaOH濃度为5克/升，而且还需超过PH=11.5所需的数量。沉澱下来的重鉍酸鈉精矿含有60%的U₃O₈。

2. 用硫酸萃取后的溶液

从这些溶液中进行直接沉澱需要过多的試剂消耗，且不能获得高质量的精矿。这些溶液对于用带有长鏈的仲胺和叔胺或烷基磷酸盐来进行溶液萃取是适宜的。在全部試驗中都是采用 POM 和 Xaac 9D—178的0.1M的仲胺溶液。反萃取用5%的碳酸鈉溶液进行。

試驗在間歇式逆流装置中进行，並在处理每一批装料时，向三个級供給被萃取溶液，而在其它三个級中进行反萃取。对于在其中进行萃取和反萃取的級來說，有机相和水相的体积比相应地等于1:2和1:5。相接触的延緩時間每次为5分钟。

用苛性鈉从反萃取液中沉澱铀。溶液的PH控制到11.5，此后添加过量的为足以造成5克/升的濃度所需要的碱。当铀在原始溶液的濃度为5.2克/升U₃O₈时，有98.8%的铀被萃取到三个級中。这个数量的99.9%的铀反萃取到三个反萃取級中，有99.6%的铀从三个反萃取級中呈高质量的重鉍酸鈉形式被沉澱下来。铀自溶液中的总提取率为98.3%。

3. 用硝酸瀝取后的溶液

用硝酸瀝取后的溶液含有7.4—16.8克/升 U_3O_8 和5—20克/升 HNO_3 。22%的磷酸三丁脂在煤油中的溶液用作从这个溶液中进行萃取的溶剂。萃取在有机相和水相的体积比为1:1时进行。它們接触的延續时间为5分钟。所形成的乳浊液经过1—2分钟后很快地分层和汇合。按逆流原理工作的分配系数 $K_{\text{有机相/水相}}$ 平均等于15.3的三个萃取級，允許从溶液中提取99.9%的鈾。經硝酸瀝取所得的一份矿浆會不經預先过滤而进行萃取。此时对于沉澱的沉降沒有发生困难。在分配系数上也沒有发现明显的差別。

采用5%的碳酸鈉溶液来从有机萃出液中进行反萃取。有机相和水相的体积比为1:1。三級反萃取能够提取出99.9%以上的鈾。

如上所述，重鈾酸鈉的沉澱是在苛性鈉的作用下从碳酸鈾鹽溶液中进行的

4. 用氢氟酸瀝取后的溶液

用氢氟酸瀝取后的溶液含有大約15克/升 Nb_2O_5 ，7克/升 TiO_2 和不多量的 U_3O_8 。为了防止鈮水解析出，溶液中氢氟酸的濃度要維持在3N以上。用氨直接沉淀以后，提取率为99.9%，而五氧化二鈮在干透殘渣中的含量等于35%。考虑到大量氨的消耗（1公斤 Nb_2O_5 需要8.2公斤 NH_4OH ），在沉澱以前萃取鈮予期是比較經濟的。

从各种試驗的有机溶剂中，应用100%的磷酸三丁脂和甲基异丁酮給出了最好的結果。其中磷酸三丁脂是比較安定的且在进行萃取以前不需要用醚来饱和，而这在应用醚的場合下是必需要做的。

通常的萃取过程包括原始溶液和等体积的有机溶剂（有机相和水相的体积比等于1:1）的7分钟的接触。所得到的相分层，随后水层汇合。

添加硫酸到用氢氟酸瀝取后的液液中能够提高溶剂萃取时的分配系数。这一点在使用磷酸三丁脂的場合下表現得最明显。随着 H_2SO_4 当量濃度和HF当量濃度比例的提高，分配系数在使用磷酸三丁脂的場合下会降低，然而对于甲基异丁酮說来观察到了相反的现象。在不同酸濃度下兩溶剂的效果数据示于表8。

不同酸濃度下两种有机溶剂的效果

表 8

溶 剂	在溶液中的濃度, N		Nb_2O_5 的萃取%	分配系数 $K_{\text{有机相/水相}}$
	HF	H_2SO_4		
磷酸三丁脂	5.0	—	36.3	0.57
	7.0	—	41.0	.70
	10.0	—	49.0	0.36
	10.0	5.0	98.3	58
	5.0	3.0	97.9	46
	5.0	5.0	96.9	31
	5.0	7.0	96.3	27
甲基异丁酮	5.0	—	48.5	0.94
	5.0	3.0	57.1	1.3
	5.0	5.0	72.4	2.6
	5.0	7.0	81.3	4.4

在平均分配系数等于17的情况下用磷酸三丁脂进行兩級萃取允許从瀝取后的液液中提取99.6%的鈮。

将近有20—25%的鈦同样轉入萃取液，这个元素是最終精矿的主要貧化者之一。

在有机相和水相的体积比为1:1时，有机萃取液与0.5N.的氢氟酸溶液振盪7分钟。沉淀鈮从反萃取液中用濃氨液进行。最終干燥出的精矿平均含有近50% Nb_2O_5 和4% TiO_2 。氨液的消耗为1公斤 Nb_2O_5 需要1.4公斤 NH_3 。

(五) 估 价

曾对3号試样的处理計算了全部試剂的消耗量。虽然对于1号和2号試样来进行这样的計算，但它們所消耗的試剂量可以大致等于3号試样的消耗量。

碳酸盐在4号試样中的含量极高，由于酸的耗量同样很高，因而是經济的。在3号試样的場合下所消耗試剂的大致耗量和价值引于表9中。

这个包括用氢氟酸萃取鈮和用硝酸萃取鈰以及从所得到的两种形式的溶液中进行溶液萃取过程的工艺流程示于图1。

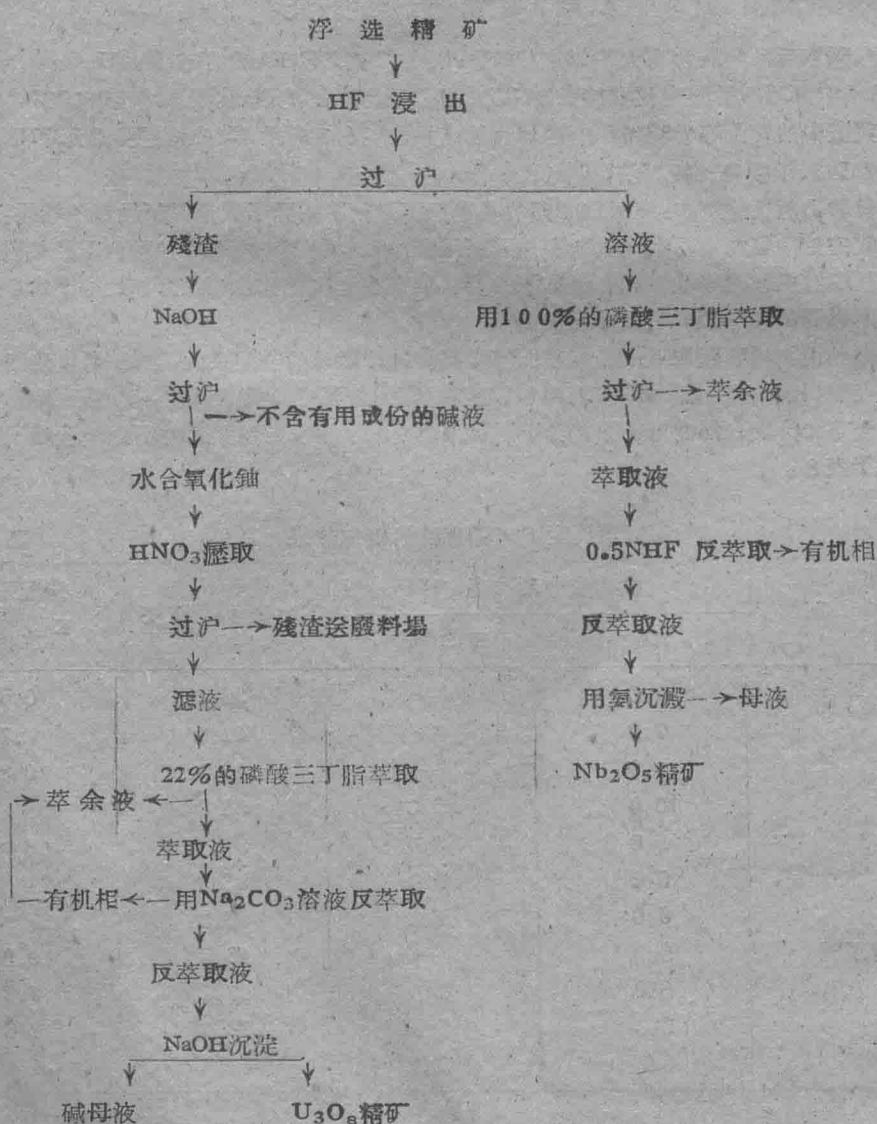


图1.对鈰鈮精矿3号(試样)用HF, HNO_3 萃取和溶液萃取的工艺流程

对于 3 号试样处理的大致试剂消耗及其价值

表 9

试 剂 名 称	1 公斤 U_3O_8 的试剂 消耗, 公斤	1 公斤 U_3O_8 的试剂 总价值, 一分*
NaOH	3.0	33.1
H ₂ SO ₄	7	22.1
有机溶剂和 Na ₂ CO ₃	—	22.1
总 计		77.3

试 剂 名 称	1 公斤 Nb ₂ O ₅ 的试剂 消耗, 公斤	1 公斤 Nb ₂ O ₅ 的试剂 价值, 一分*
NH ₄ OH	1.4	33.1
HF	2.8	150
磷酸三丁脂	—	6.5
总 计		196.6

*校者註: 美国, 加拿大等国的辅币, 各等于其本单位币的百分之一。

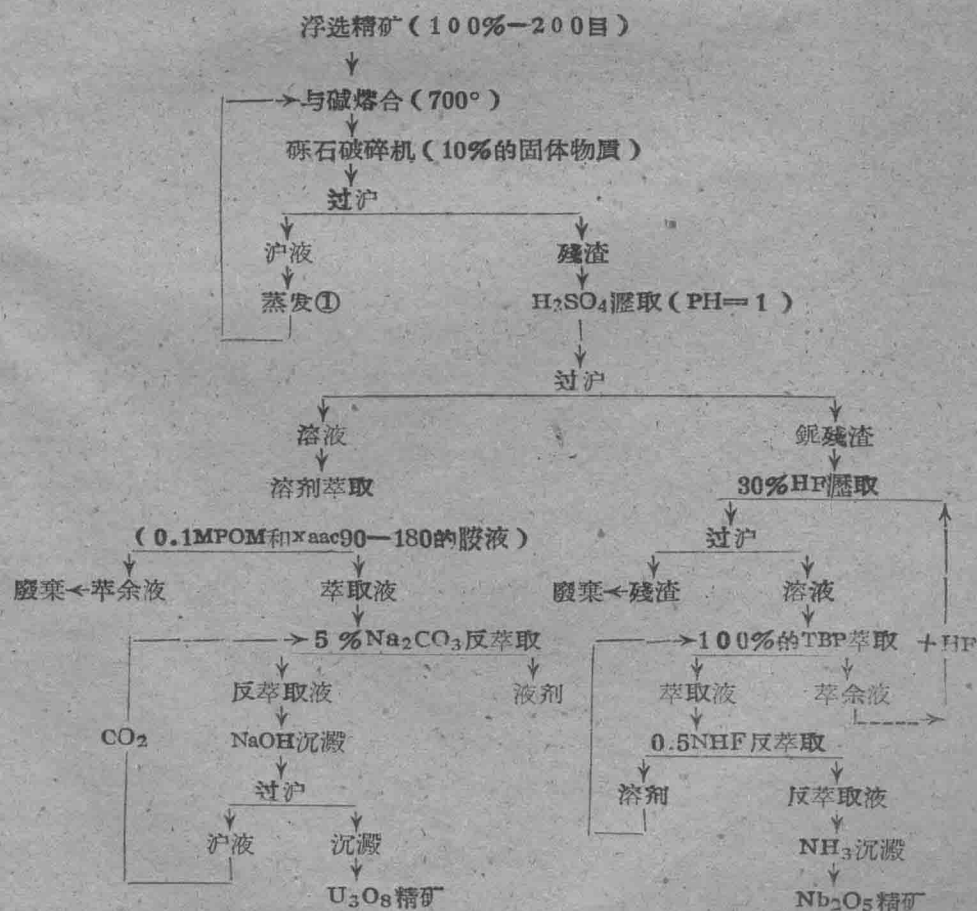


图 2, 建议采用碱熔的工艺流程 (3 号试样)

参 考 文 献 略

陶正己 翻譯

郭 佐 校对

譯自 “Ниобий и тантал” Сборник статей, Москва

1960 СТР.171—183

鈦和土酸分离方法之物理化学基础

A. H. 莎諾娃, H. B. 捷米列夫, B. M. 巴尔亚柯娃, M. И. 米留基拉

И. В. 达拉拉耶夫 (И. В. Таланцев) 及其学派完成了氟化絡合物化学方面的基本工作⁽¹⁾, 这成为分离稀有金属及制取其純化合物一系列方法的理論基础。

应用于实际的分离鉬鈦的馬林尼亚克 (Мариньяк) 法, 是众所周知的; 它是基于鉬与鈦絡合氟化物溶介度的不同。鉬鹽比鈦鹽的溶介度小得多, 並在一定条件下可析出鉬沉澱而鈦鹽存留于溶液中。

与馬林尼亚克提出的方案^(1,2)相比較, 由于苏联学者的研究, 使得大大簡化了这个过程, 並科学的論証了鉬鈦分离的最合理条件。

企图应用氟化法来分离鈦和鉬, 长期以来沒有成效。早就知道, 鈦几乎总是伴随着鉬形成与鉬鹽类质同象的鹽 $K_2TiF_6 \cdot H_2O$ 。在 20° 时鈦鹽在水中的溶介度等于 12g/l, 这大大的低于鉬鹽的溶介度 (大約 100g/l)。

因为鉬鹽和鈦鹽类质同象, 故鉬氟酸鉀与鈦氟酸鉀同时結晶。由于这个原因鉬鹽总是含有杂质鈦, 它在再結晶时仅有部份分离。鈦和鉬的絡合氟化物的許多重要性質, 其中包括它們在各种无机酸中的溶介度在内还不曾研究。

因此 K. A. 莎諾娃 (A. B. Жарова) 和 M. C. 別札也夫, (M. C. Бежаев) 对鉬, 鈦与鉀的氟絡鹽, 不仅单独而且它們共同存在时, 在无机酸 (H_2SO_4 ; HCl , HF) 中的溶介度进行了系統的研究。

研究了 $K_2TiF_6-H_2SO_4-H_2O$, $K_2TiF_6-HCl-H_2O$, $K_2TiF_6-HF-H_2O$, $K_2NbOF_5-H_2SO_4-H_2O$, $K_2NbOF_5-HCl-H_2O$, $K_2NbOF_5-HF-H_2O$ 系統, 以及在含两种鹽 ($K_2TiF_6 \cdot H_2O$, $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$) 的較复杂系統中的溶介度。

因鈦氟酸鉀和鉬氟酸鉀在硫酸, 氢氟酸和盐酸中溶介度研究数据的比較可以得出結論, 經鉀的复氟化物分离这些元素最有利介質是: 含有近 1% HF 和 10% KCl 的 10% H_2SO_4 溶液, 添加氯化鉀时。鈦氟酸鉀的溶介度与鉬氟酸鉀的溶介度相比它被激烈的降低。当用氯化鉀从氢氟酸—硫酸溶液中盐析鈦氟酸鉀时, $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$ 的溶介度为 5.26%。而 $K_2TiF_6 \cdot H_2O$ 为 0.065%; 其溶介度之比值 $\frac{K_2NbOF_5 \cdot H_2O}{K_2TiF_6 \cdot H_2O} = 81$ 。

根据鉬和鈦的氟絡鹽溶介度所得的数据, 可以拟定出用氯化鉀从氢氟酸—硫酸溶液中盐析鈦氟酸鉀来分离这两个元素的工艺方法。这个方法曾用于由硫酸分介含鉬和鈦的复合原料所得到的溶液中。从分离鈦氟酸鉀之后的溶液中得到了工业純的五氧化二鉬。

基于在鈦鉬氟絡鹽范圍内进行研究的数据, 有可能拟定分介各种形态的稀有金属原料 (鈦鉬酸鉀鈣, 黄綠石, 稍石及其他) 的硅氟化物法。在该作业 (根据 И. Г. 史捷巴諾夫) 中为代替稀缺的氢氟酸曾采用生产过磷酸鈣的廢料—硅氟酸鈉及氯化鉀。

B. C. 塞罗柯姆斯基 (B. C. Сырокомский) 和 H. Г. 克里明柯 (H. Г. Клименко) 拟定了以氢氧化物形态分离鈦和鉬的分步分离法^(3,4)。基于这个方法确定了五价鉬和三价鈦的氢氧化物沉澱时的不同 pH 值。鉬 (V) 和鈦 (IX) 的氢氧化物沉澱在 pH=1.5 时开始, 而三价鈦則在 pH=4 时沉澱。

这个原理广泛地被作为有鈦存在时测定鉬的分析方法的实际基础, 然而在工业上尚未应用。

在生产实际中这个方法对于从鉬中分离鈦沒有得到成功的应用, 这主要是由于必須在极稀溶液

中进行分步水介及鈦(Ⅲ)存在有氧化趋势。

在用空气中的氧进行鈦(Ⅲ)氧化的动力学的研究时确定。甚至在室温下没有搅拌时所获得的溶液中也观察到鈦的氧化。在搅拌并加热至70°时鈦(Ⅲ)相当强烈的氧化。在该情况下经12小时后, 94%以上的鈦被氧化。

本文作者在硫酸介质中进行的分离鈦的研究, 是基于鈦鈮与不定的鉀和鈹盐的变价原理。研究表明, 这些元素的分离可以在适中酸度和强浓度的硫酸溶液中进行。

在实验室完成的在硫酸溶液中鈦鈮与硫酸鉀相互作用的研究⁽⁵⁾, 是作为对于在适中酸度的硫酸溶液中分离鈦(Ⅲ)和鈮(Ⅴ)的先决条件。进行的实验表明, 在向含有200—250g/lH₂SO₄和40—50g/lTiO₂, 鈦的热硫酸溶液中添加硫酸鉀时, 则形成难溶的复盐2K₂SO₄·5H₂O。

在溶液中有鈮存在时, 随之与鈦一道沉澱并形成类质同象晶体2K₂SO₄·2TiOSO₄·5H₂O和K₂SO₄(NbO)₂(SO₄)₃·4H₂O。

如果鈦也转变为三价状态, 则在所指出的条件下在溶液中加入盐时不形成鈦(Ⅲ)的难溶化合物, 同时鈮在沉澱中析出, 其沉澱较水合物五氧化二鈮易过沪。鈮的提取率达90%, 而鈦仅为5%(表1)。

鈦还原后用添加鉀盐的方法从酸液中沉澱土酸

表 1

溶液组成, g/l: 48.0TiO₂, 12.4Nb₂O₅, 181.0H₂SO₄

实验编号	添加试剂量, g/l	(沉澱中土酸对二 氧化鈦之比)	沉 澱 率, %	
			Nb ₂ O ₅	TiO ₂
1	50	4.3:1	36.7	2.8
2	100	3.6:1	85.3	4.1
3	150	4.8:1	90.7	5.5
4	200	3.9:1	90.6	5.0
5	300	6.6:1	89.3	3.9

沉澱鈮的试验进行如下:

在不断搅拌和加热下, 向加热至70°还原后的硫酸液溶逐渐添加少量磨碎的鉀盐(K₂SO₄或KCl)。盐溶介之后停止加热, 溶液进行冷却, 含有土酸的沉澱伴隨析出。沉清之后, 沉澱过沪并用煮沸的5%的硫酸溶液处理。过沪的沉澱用热水再調浆, 然后重新过沪, 烘干和煨燒。

由于鈦(Ⅲ)的易氧化性, 从溶液中沉澱鈮在惰性气氛中进行。用鉄屑将四价鈦还原至三价。这时观察到, 在研究的条件下鈦不能被鉄屑完全还原。同时溶液中存在1—2g/l鈦(Ⅲ)时不能得到标准的五氧化二鈮, 因为这时, 产生了形态为2K₂SO₄·2TiOSO₄·5H₂O的鈦鉀硫酸复盐沉澱。

較純的五氧化二鈮在用鋅汞齐法或电解法进行鈦的再次还原时被得到。

与分步水介法相比較, 除了稀溶液的可能性之外, 采用鉀盐沉澱鈮时在較大的酸性介质中可保証鈮和鈦(Ⅲ)的分离, 並能够得到較純的不含鈦的五氧化二鈮。

因而, 采用鉀盐发现了分离鈮除三价鈦的新的可能性。

在强硫酸溶液中研究分离鈮和鈦的問題时, 鈦用电介法还原到三价状态。还原在硫酸濃度200—250g/l时进行, 而还原的鈦在添加的硫酸至濃度800—900g/l时以硫酸形态沉澱。

在研究Ti₂O₃—SO₃—H₂O系时曾发现三价鈦的硫酸盐的溶介度是很小的。

在Ti₂O₃—SO₃—H₂O分子中鈦(Ⅲ)的溶介度列于表2。

在SO₃濃度18—75%的范围内观察到两个固相的形成, 其組成按洗列依列馬克尔斯(шрейне-Макекс)所遺留的方法(图1)确定。

具有最低溶介度的最有利的化合物是三价的鈦盐—Ti₂(SO₄)₃·H₂SO₄·8H₂O[6]。在硫酸濃

在 $\text{Ti}_2\text{O}_3-\text{SO}_3-\text{H}_2\text{O}$ 系中20°时的溶解度

表 2

液相成份, % (重量)		“沉淀”成份, % (重量)		固 相 的 組 成
TiO_2	SO_3	TiO_2	SO_3	
2.52	18.20			
2.45	11.96			
2.39	27.17			
2.34	31.04			
1.10	31.32	19.10	47.74	}
0.43	33.32	18.14	47.20	
0.14	36.66			
0.07	39.81	16.26	47.77	
0.05	42.25			} $\text{TiO}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
0.03	45.22	16.94	49.95	
0.02	47.97			
0.02	49.41	15.37	50.52	
0.02	53.01			}
0.02	55.21	16.02	52.77	
0.07	60.90	15.26	61.16	
0.17	62.83			
0.43	64.46	12.41	63.56	}
0.53	66.08	11.28	64.75	
0.58	67.84	11.55	65.64	
0.63	70.79	10.94	67.30	
0.72	72.99	10.50	69.24	} $\text{TiO}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
0.68	74.89	10.11	70.14	
0.46	76.79	12.59	70.75	

附註：盐的成分是用图表法和化学分析法确定的

度为700—900g/l (或40—55% SO_3)时, 鈦(III)的硫酸盐的溶解度是0.02—0.07% Ti_2O_3 。盐以紫色的粗斜方結晶形态下沉, 它易于进行过滤。

甚至在此硫酸浓度范围内, $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ 絡盐与鉍和鉍的硫酸絡盐一起析出。被得到的这些盐是呈浅兰色的高度分散的粉末状。三价鈦与鉍和鉍的絡盐同样很少溶介于高浓度的硫酸中, 这对在硫酸溶液中分离鈦(III)和鉍时能有很大意义。

为了进行分离鈦(III)和鉍的实验, 采用了含有47g/l TiO_2 , 9g/l Nb_2O_5 和235g/l H_2SO_4 的溶液。还原鈦至三价状态是在带有鉛阴极和鉍阳极的电介槽中阴极电流密度0.02—0.015A/ cm^2 时进行的。鈦还原后向溶液添加引起溶液发热的硫酸。

在随后冷却时析出鈦(III)的硫酸盐, 而鉍則留在溶液中。所得的分离鈦(III)和鉍的结果引于图2。从图2可見, 鈦(III)和鉍最好的分离是在硫酸浓度700—900g/l下进行。

鉍(V)鈦(III)的分离是在 $\text{TiO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$ 的比例分别为3:1, 4:1, 2:1, 1:1的溶液中試驗的。在所有的情况下观察到鈦和鉍較好的分离: 98%以上的鈦轉入沉淀而近95%的鉍留在溶液中。

分离鈦之后从硫酸溶液中析出鉍是按哥拉依別尔沙齐(Голамберсая)和英格(Юнг)提議的方法进行的[7]。根据他們的資料, 从75%的硫酸中鉍可以呈帶有鉍或鉍的硫酸絡盐形态析出,

其中铌被氧化的程度为3.67。这个盐所含三价和五价铌之比为2:1。

按照克雷洛夫(Крылов)前不久发表的基于磁化学研究的资料,这个盐根本不含五价铌

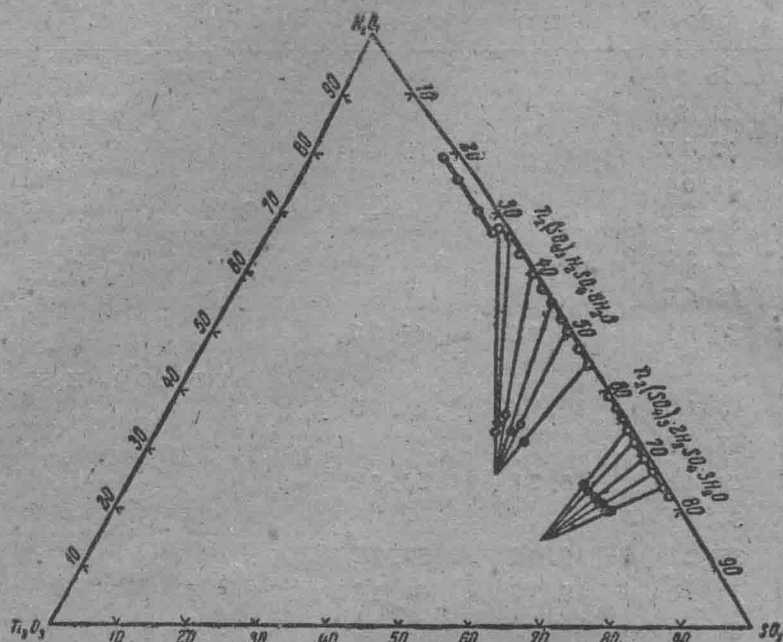


图1.在 $\text{Ti}_2\text{O}_3-\text{SO}_3-\text{H}_2\text{O}$ 系中 20°C 时的溶介度等温线

[8],其组成以 $(\text{NH}_4)_8[\text{Nb}_6\text{O}_3(\text{SO}_4)_{12}] \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ 式表示[9]。铌在盐中处于三价和四价状态,而 $\text{Nb}^{3+}:\text{Nb}^{4+}=1:2$ 。

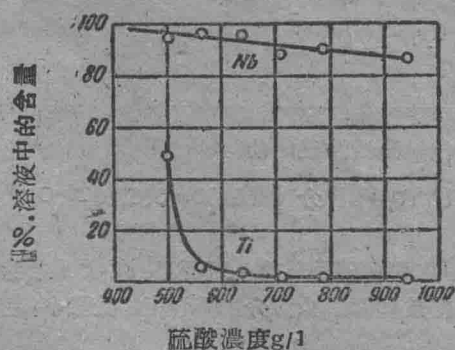


图2, 硫酸溶液中铌与钛(Ⅲ)的分离。原液组成: 47g/l TiO_2 ; $9\text{g/l Nb}_2\text{O}_5$; $235\text{g/l H}_2\text{SO}_4$ 。

在我们以三价硫酸盐形态析出钛之后的溶液的研究中,对于硫酸的浓度来说是接近于以低络盐形态最大的析出铌的条件。因而,从浓的强酸溶液中析出先后的合理性被查明首先是三价钛的硫酸盐,然后是铌(Ⅲ、Ⅳ)的硫酸盐是合乎逻辑的。为了从分离钛(Ⅲ)后的溶液中析出铌,铌用电介法还原并在添加7.5% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 时沉淀。对于沉淀铌而选取的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 浓度是經試驗的。析出的紅棕色的铌络盐 $(\text{NH}_4)_8[\text{Nb}_6\text{O}_3(\text{SO}_4)_{12}] \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ 溶于水,氧化並使其水介。用3—5%的盐酸溶液洗滌所得铌的氢氧化物並以 Nb_2O_5 形态称重。方法保証得到含有98.26—98.80% Nb_2O_5 和0.3—0.5% TiO_2 的五氧化铌。

結 論

1. 根据铌、钛氧络盐它們单独或者共同存在时在各种无机酸中的溶介度的系統研究,确立了铌钛

的高的条件。

从硫酸溶液中分离铌和钽最好的条件是：硫酸浓度10%，氢氟酸1%和氯化钾10%。

2.按照在硫酸溶液中钾盐与铌钽相互作用的结果，利用铌的变价原理拟定了从适中酸度和强酸溶液中分离铌钽的方法。

向含铌的硫酸溶液（180—250g/l H_2SO_4 ）中加入钾盐时，则沉淀出铌和钽的硫酸复盐。铌和钽在溶液中存在时，它们以类质同象化合物进行沉淀。已经确定，三价铌在这些条件中用钾盐不被沉淀，而钽则呈 $\text{K}_2\text{SO}_4(\text{NbO})_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 形态析出，因而能达到钽与铌的分离。

3.按照在 $\text{TiO}_2-\text{SO}_3-\text{H}_2\text{O}$ 系中在很大的硫酸浓度范围内（180—1000g/l H_2SO_4 ）的溶剂度的研究数据，能够找到铌和钽的分离条件。

在酸度800—900g/l时，借助于铌以 $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 盐形态，而后钽以硫酸络盐 $(\text{NH}_4)_8[\text{Nb}_6\text{O}_{13}(\text{SO}_4)_2] \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ 形态的依次分步沉淀法，能达到钽中分离除铌的目的。对五氧化二铌进一步加工能以得到含量达98.26—98.80% Nb_2O_5 和0.3—0.5% TiO_2 的产品。

根据所试验的物理的研究，当用硫酸或硅氟化物法处理铌钽复合原料时，从硫酸液溶中分离铌和钽可以推荐为工业方法。

参 考 文 献 略

译自苏“性质相近稀有金属之分离”62年莫斯科出版 P.116.

郭佐译

高灿华校

铌钽磷酸化合物 的物理化学特性研究及其分离

A. П. ШТИН A. К. ШАРОВА

复杂的铌钽—钽原料照例含有磷。在化学分介过程中，最重要地是要懂得磷对铌、钽钽行为的影响。应用磷酸化合物能够简化和加速某些作业。这是由金属氧化物能与磷酸给出去水和酸中溶解度不同的复磷酸盐的特性所决定的。但是关于铌、钽、钽的磷酸化合物性质的文献报导却很稀少[1—3]。因此我们开始了铌和钽的磷酸化合物析出条件和它们的物理化学特性的研究[4—6]。

铌和钽在磷酸盐离子的作用下从硫酸溶液中以盐的形式沉淀出来，盐的组成可以用 $2\text{Me}_2\text{O}_5 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ （式中 $\text{Me} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ）的形式表示。新沉淀出来的盐是无定形的水化性能很强的沉淀。干燥时，它们转为雪白的粉末。

为了解决中间水化物的组成和数量的问题以及盐中水的性质的问题，曾经在连续升温的情况下研究了脱水过程。磷酸盐脱水过程籍 $\text{Mau}-\text{Ben}$ 型和 Bau 型的弹簧天秤来进行研究。铌钽磷酸盐之重量随温度而改变的曲线示于图1和2。从图1和2可看出，盐的脱水是从大于100°的温度开始分阶段进行的；最初是失去3个水分子。对钽的磷酸盐来说，脱水是发生在215—235°的温度，而铌盐则是在245—270°。随着温度的升高，发生盐的更迅速的脱水以及在370—390°时钽盐两个水分子的再度排除和在400—420°时铌盐两个水分子的再度排除。以后曲线的倾斜被改变，而盐的脱水缓慢地发生。最后的水分子是随着温度升高到900—1000°逐渐被排除。脱水的结果获得了 $2\text{Me}_2\text{O}_5 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ （式中 $\text{Me} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ）产品。表1和2示出了铌钽磷酸盐脱水的实验结果。图1图2所列最重要的曲线点。

铌钽磷酸盐的脱水过程表明，包含在化合物组成中的一水分子维持得特别牢固。因此可以取