

Research Progress on Tantalum Niobium Extractants

Jianbo Wu Ruohui Huang* Yanzhou Luo Xiaoling Zhou Zhouqiang Tao

Jiangxi Sanshi Nonferrous Materials Co., Ltd., Xinyu, Jiangxi, 338000, China

Abstract

As a new type of strategic metal, tantalum and niobium have an irreplaceable role in energy, national defense, high technology, etc., and their use is also growing rapidly with the continuous expansion of the scale of use. Niobium and tantalum are a homogeneous matter, and the most common is niobium-tantalum concentrate. This paper reviews the basic characteristics and applications of tantalum and niobium, briefly introduces the commonly used extractants in the hydrometallurgical and extraction process of tantalum and niobium, and points out the future development trend.

Keywords

tantalum; niobium; extraction; catalyst; progress

钽铌萃取剂的研究进展

吴建波 黄若辉* 罗彦舟 周晓灵 陶周强

江西三石有色金属有限公司, 中国·江西 新余 338000

摘要

钽和铌作为一种新型的战略金属,在能源、国防、高科技等方面有着无可取代的作用,并且随着使用的规模不断扩大,其使用量也在迅速增长。钽和铌是一种同相物,目前最常见的是钽铌精矿。论文综述了钽铌的基本特性和应用,并简要介绍了钽铌湿法冶炼和提取工艺中常用的萃取剂,并指出了今后的发展趋势。

关键词

钽; 铌; 萃取; 催化剂; 进展

1 钽、铌元素的性质及用途

1.1 钽元素的基本性质

钽是一种元素符号为 Ta、原子序数为 73、密度约为 16.68g/cm^3 、VB 族的一种稀有金属元素,熔点可以达到 2980°C 。纯钽微蓝,韧性极好,无需进行中间热处理,可直接冷却加工成薄片状(小于 0.01mm)。钽的众多氧化物(Ta_2O_5 、 Ta_4O_{11} 、 Ta_2O_7 、 TaO 、 TaO_2 、 Ta_2O_3)中,低价氧化物具有还原性质,高价氧化物具有氧化性质, Ta_2O_5 是最稳定的氧化物。当温度超过 500°C 时,金属钽的氧化反应会加速 Ta_2O_5 的生成。钽熔点高,蒸汽压低,冷加工性能好,化学稳定性好,耐液体金属腐蚀能力强,表面氧化膜介电常数高,在高科技领域有广泛的应用^[1]。

1.2 钽的用途

钽的主要生产品种有:碳化钽、钽酸钽、氧化钽、钽铌、

钽板、钽棒、钽丝、钽粉等。由于碳化钽易于在温度下成形,不易形成纹路,因此经常用于加工刀具;钽酸钽能增强电子讯号,使声音及影像更为清楚,在表面声波、手机过滤器、高品质音响及电视机等方面均有优异的性能;由于氧化钽可以调整光学玻璃的折光率、降低 X 线曝光率、改善图像质量、提高机身电容器的耐磨性能,广泛应用于望远镜、相机、手机、X 光片、喷墨打印机等领域;钽粉末性能可靠,故障率低,能在 -55°C ~ $+200^\circ\text{C}$ 之间工作,能经受强烈的振动,具有很强的储存性能,广泛用于钽电容:医用电器、安全气囊活化、引擎控制模组、笔记本电脑、手机、平板电视、电池充电器、功率二极管、油井探针等;由于其优良的耐腐蚀性能,广泛应用于镀膜、阀门、内热交换器、阴极保护系统、水箱、耐腐蚀固件钽板材上;钽丝和钽棒由于其良好的生物相容性,可以用于髋关节的修复、骨骼的修复、缝合夹、支架的修复。钽铌在靶材、高温合金(如喷气式发动机叶片和叶片)、计算机硬件驱动光盘、TOW-2 成形子弹等方面有着重要的用途^[2]。

1.3 铌元素的基本性质

铌为 VB 族的一种元素,原子序数为 41。密度 8.57g/cm^3 ,熔点是 2477°C ,沸点达到 4744°C 。铌是一种高熔点的银灰

【作者简介】吴建波(1990-),男,中国江西抚州人,硕士,工程师,从事化学工程与工艺研究。

【通讯作者】黄若辉(1987-),男,中国江西赣州人,本科,工程师,从事特种能源工程与烟火技术研究。

色稀有金属，它的结构很软，而且很有弹性铌在常温条件下几乎不能直接和氧空气中进行还原化学反应，在纯氧空气中呈棕红色热焰时，铌也不会被完全氧化。铌能与硫、氮、碳反应。铌在王水中不溶于无机酸和碱，但在氢氟酸中溶解。铌含量高达 20ppm，铌资源分布较为集中^[1]。铌具有良好的导电性、高熔点、耐腐蚀、耐磨等特性，在钢铁、超导、航天、原子能等领域得到了广泛的应用。

1.4 铌的用途

铌是铁基、镍基、锆基等超级复合材料中的一类添加剂。铌应用于核能行业的反应堆内部材料、核燃料外壳材料、宇航行业的热保护复合材料等结构材料。铌容量和钽电容类似，不过由于铌密度较低，单尺寸电容量也很大。铌钛、铌锆合金、铌锡、铌铝锆等高超导性的金属材料，除用作输电、发电、超导磁体、核融合材料以外，还可以用作宇宙飞船、高速潜水艇、超导列车。但是，铌的抗酸蚀能力优于钽，但它可以作为换热器、冷凝器、空气滤清器、搅拌器。碳化铌可以单独使用，也可以与碳化钨、碳化钼配合使用，适用于热锻造模具、金属切削刀具、喷气引擎的涡轮叶片、气门、机尾围裙、火箭喷嘴等。在石油管道输送管道中，铌钢具有强度高、韧性高、抗冷淬性好等特点。用于彩电的单晶体铌酸锂^[4]。

铌钽冶金工艺的重要组成部分，是通过从浓缩物的溶剂中分离铌钽，从而生产出单一铌和单一钽的中间产物。铌与钽的分离阶段，同时也是将铌钽和杂质分离及纯化的最后过程。选择了适当的分离方法后，将能够更加高效地分离铌钽。主要分离的方法包括有机溶剂萃取法、氟化物分步结晶法、离子交换法、氯化物精馏法以及化学选择性还原法，现在有机溶剂萃取法运用得比较广泛^[5]。

2 有机溶剂萃取法

有机溶剂萃取是一种高效、高效地萃取分离技术，在稀有金属中得到了广泛的应用。萃取是一种通过有机溶剂将各种混合液相中的物质分离出来的一种工艺，它是利用物质从一种溶液到另一种溶液中的溶解性或分布因子的差异。在重复的过程中，大部分的成分都被提炼了出去。在工业上，用有机溶剂提取技术对钽铌矿进行了精炼，其具有较好的分离和脱杂作用，能得到高纯度的钽铌类金属。该工艺共分 4 个阶段，第 1 阶段是钨 - 铌分离段，也就是俗称的酸洗段。采用有机相原料，分馏法提取，用酸性溶液冲洗出含杂质的有机相中的钨，再用有机相进行萃取，以确保更高的产率。第 2 部分为钽铌分离段，通常称作反铌精钽分段。在有机相中，仍然是分馏法，通常使用试剂纯硫酸来配制反铌剂，通过精炼的有机溶剂进行萃取，使钽铌的分离得到最大程度的保障。第 3 阶段为反钽段，采用反向萃取法，采用纯水反萃取的方法对钽进行反萃取。第 4 阶段为精洗部分，也就是所谓的有机相再生部分，采用逆流法，用特定的洗涤剂清洗掉

金属中的杂质，以防止钽铌分离部分的有机相进入杂质，从而影响铌产品的质量^[6]。

国内使用的钽铌萃取剂主要有 MIBK（甲基异丁基甲酮）、TBP（磷酸三丁酯）、乙酰胺、仲辛醇四种。

2.1 MIBK（甲基异丁基甲酮）

MIBK（甲基异丁基甲酮）是一种透明的、无色的液体。有一股芬芳的香气。能与乙醇，乙醚，丙酮，苯等相混合，在水中溶解（1%~91%）。其蒸汽与大气发生爆炸，遇明火或高热，可发生爆炸。能和氧化剂产生强烈的反应。在高温下，罐体内部压力增加，有破裂、爆炸的风险。可溶解某些塑料，树脂和橡胶。

MIBK 作为最早用于工业生产的钽铌浸出剂，在世界范围内也得到了广泛的使用。MIBK 具有高选择性、高分离率、高纯度、高质量、高密度、低粘度、高操作稳定性等优点。利用 HF-H₂SO₄-MIBK 系统，国内已成功进行了矿浆的提取。然而，MIBK 是一种很高的可溶性物质，在常温下溶解度为 16~20g/L，它的溶解率很高，而且它的沸点仅为 116.5℃，而且它的挥发损耗也很大，MIBK 的成本比较高，因此会造成很大的损失。MIBK 的闪点仅为 87℃，很容易引起自燃。

自 20 世纪 90 年代中期起，国内 MIBK 的消费增长迅速，在中国 MIBK 消费中，溶剂类产品占据了 50.30% 的市场份额；在其他行业中，橡胶添加剂和其他行业分别占 18.30%。中国 MIBK 的快速发展主要是由于涂料行业的快速发展以及橡胶防老剂 4020 的发展。2008 年 MIBK 的实际消耗量为 61,700t，2012 年为 100,000t，2008—2012 年年均增长 13% 左右。中国 MIBK 的生产能力发展较慢，不能满足市场的需求，仍然需要大量的进口产品来弥补国内的不足。因此，MIBK 不能广泛应用于提取液，而且 MIBK 在南方也不适合^[7]。

2.2 TBP（磷酸三丁酯）

磷酸三丁酯是一种无色、几乎无味的有机化合物，其化学结构为 C₁₂H₂₇O₄P。它是一种主要的溶剂，也是常用的硝基纤维素、醋酸纤维素、氯化橡胶、PVC、稀有金属提取物等。它具有较低的表面张力和微溶性，可以在工业上用作消泡剂，能有效地消除泡沫薄膜的不稳定性和快速消泡。不可在食物 / 化妆品中使用。

TBP 在 60 年代首次用于提取钽铌矿，由于其挥发性低、操作条件好，所得产物纯度高达 99%。然而，由于原料液的熔点和闪点比较高，不容易发生爆炸危险，在水中溶解度比较小，损失小；但是其所占比重加大，粘度较高，必须使用稀释剂稀释，但是其选择性较差，当料液成分过于复杂的时候，有时需要二次萃取才能合格，会造成产品质量不稳定^[8]。

2.3 乙酰胺

乙酰胺一种无色的结晶，它含有一种羟基，用氨基代替了醋酸。沸点 221.2℃，熔点 82.3℃。超纯乙酰胺无异味，

而商品中含有少量的杂质,则会发出刺鼻的味道。具有普通的酰胺性质。在工业生产中,用150℃~200℃的高温干燥醋酸乙烯。它是一类无机化合物,被广泛应用于各种有机溶剂。该产品为一种弱碱性的防酸剂,适用于油漆和化妆品。还可用作染料润湿剂、塑胶塑化剂、药物及消毒剂。由氯化法或溴法得到的一种N-卤代乙酰胺。

中国最早用于钽铌提取的乙酰胺,包括N,N-二烷基乙酰胺,N,N-二甲庚基乙酰胺等,也是中国合成成功的萃取剂。由于乙酰胺的可溶性很低,所以在提取时,溶剂的损耗很低。由于胺类萃取液的粘度较高,需要用二乙苯进行稀释,约为40%。二乙苯因水相中的水解反应,使萃取液失去,并且具有一定的毒性。由于乙酰胺的选择性较低,不能用纯水进行反萃取,会造成很大的损耗^[9]。

2.4 仲辛醇

仲辛醇又称2-辛醇,又称己基甲基乙酰丙基酰胺、1-甲基庚醇、2-羟基辛烷醇。它的分子式是C₈H₁₈O,不溶于水,能与各种有机溶剂如乙醇、乙醚、氯仿等进行充分的反应。本品有毒,对皮肤、黏膜有刺激作用,可用作塑料、乳化剂、溶剂等。

仲辛醇是一种较为新型的钽铌萃取剂,也是现在南方运用得比较广泛的萃取剂。仲辛醇是在蓖麻油生产癸二酸时的副产品,通过回收得到仲辛醇,因此,仲辛醇的成本较低。同时仲辛醇有着水溶性小,选择性好的优点,可以更加有效地进行萃取,同时在萃取过程中的消耗低。仲辛醇的粘度大,在反萃取时会出现乳化现象,使操作难以控制的缺点。同时,仲辛醇也存在着气味难闻,不利于操作的缺点^[10]。

3 钽铌矿的分布

在大自然中生存的钽是一种稀有的金属,在整个地球地壳结构中它的平均含量仅约为0.0002%,在整个自然界地壳中常与金属铌共存,铌金属在整个地球地壳结构中它的相对平均的含量仅约为0.002%。主要伴生矿物主要为铌铁矿、烧绿岩、黑钨稀金矿、褐钇铌矿、钽铁矿和铌钙铈矿等。从全世界范围内考虑,目前世界上的已发现钽资源主要分布于澳洲和巴西,两个地区的资源储备都能够满足预测需要。仅澳大利亚一国就占全球钽储量近62%之多,其次是巴西,占总量36%。世界铌资源储量的分布都比较的集中,仅在巴西这一国铌资源储量就已经占比超过了整个世界铌总资源储量比例的约95%左右。从全中国分布范围上分析,中国的钽铁矿资源主要分布集中于中国江西省、内蒙古自治区、广东省、湖南省、广西、四川、福建、湖北、新疆、河南、辽宁、黑龙江、山东等共约13个省区,其中江西省、内蒙古自治区、广东三个省就占了72.6%。中国的铌钽矿床一般均表现为一种多元素金属共生矿床,江西省的

宜春等地区发现的是钽、铌、锂、铷、铯、钾共生矿床;广西麻栗木地区钽、铌、锡、钨共生矿床、内蒙古及包头地区铁矿、稀土、钽铌矿^[11]。

钽铌是很难溶解的矿石,它分为两个步骤:一是将钽铌精矿分解成溶解的化合物,二是将铌和钽从溶液中分离出来。酸分解法和溶剂萃取法技术已经比较成熟,但酸分解污染严重,设备腐蚀严重,对低品位钽铌矿石的分解效率很低,存在着废气问题。因此,探索一种新的分解途径,并发展一种对环境友好的钽铌分离技术,将成为钽铌冶金领域的一个重要课题。

4 结尾与展望

从1956开始,到2022年,经过60多年的发展,从小到大,从军到民,从内到外的转型。尽管国内钽、铌工业取得了长足的发展,但仍存在诸多问题。首先是资源紧缺,中国是钽、铌的主要消费国,但由于中国的钽、铌矿品位较低,生产规模较小,因此必须大量进口。同时,由于中国钽、铌类的高科技产品研发水平较低,缺乏行业发展的引导与调节。同时,要加强科技创新,加快新技术的研究和推广。同时,还要加强对钽、铌企业的改革与改造,以提高公司的经济效益,推动中国钽、铌产业的健康、快速发展。

参考文献

- [1] 何季麟,王向东,刘卫国.钽铌资源及中国钽铌工业的发展[J].稀有金属快报,2005,24(6):1-5.
- [2] 陈家镛.湿法冶金手册(精)[M].冶金工业出版社,2008.
- [3] 何季麟,王向东,刘卫国.钽铌资源及中国钽铌工业的发展[J].稀有金属快报,2005.
- [4] 刘建迪,王静静,李伟,等.钽的提取研究进展[J].矿产保护与利用,2021.
- [5] 何季麟.中国钽铌工业的进步与展望[J].中国工程科学,2003,5(5):7.
- [6] 张向楠,张宇.钽铌冶金生产流程及其提升措施探究[J].中国金属通报,2020(20):2.
- [7] 谢凯汁.钽铌萃取分离工艺与设备进展[J].工程技术(文摘版)·建筑.
- [8] 张耀华,陈既明.不同浓度的仲辛醇对钽铌的萃取与反萃取性能的影响[J].稀有金属与硬质合金,1996(2):4.
- [9] 潘万成.溶剂萃取法从钽铌废料中回收钽、铌[J].化学世界,1991,32(6):3.
- [10] Kunming University of Science and Technology, Kunming, Kunming, et al. Separating Methods and Resource Present Situation of Tantalum and Niobium[J]. Hydrometallurgy of China, 2006.
- [11] Joachim E, ヨアヒムエツケルト, Walter B, et al. METHOD FOR ISOLATION OF TANTALUM AND NIOBIUM, JP特開平6-10074A[P]. 1994.