

Research Progress of Tantalum-Niobium Hydrometallurgy Technology

Ruohui Huang Jianbo Wu* Yanzhou Luo Xiaoling Zhou Yi Liu

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

Abstract

Tantalum and niobium exhibit superior traits of high melting point, strong corrosion resistance and good cold working performance, which can be applied broadly in the fields of steel, electronics, aviation, etc. In recent years, with the rapid development of information industry and microelectronic equipment industry, the demand for tantalum and niobium is increasing. In this paper, the decomposition method of tantalum niobium concentrate and the separation method of tantalum niobium are summarized, and the future development direction of tantalum niobium metallurgy industry is pointed out. The methods of decomposition of low-grade tantalum niobium concentrate, recovery of tantalum-niobium resources and green tantalum niobium metallurgy technology are introduced, which realize the sustainable development of tantalum niobium resources and show a promising prospect.

Keywords

tantalum; niobium; separating; hydro-metallurgy

钽铌湿法冶金技术的研究进展

黄若辉 吴建波* 罗彦舟 周晓灵 刘逸

江西三石有色金属有限公司, 中国·江西 新余 338000

摘要

钽铌因具有高熔点、耐腐蚀性强、冷加工性能好等优势被广泛应用于钢铁、电子、航空等行业。近年来随着信息产业和微电子设备行业的飞速发展,对钽铌金属的需求也日趋增长。本文概述了钽铌精矿的分解方法和钽铌的分离方法,指出了目前钽铌冶金行业未来的发展方向,介绍了分解低品位钽铌精矿、回收钽铌资源和绿色钽铌冶金工艺的方法,实现了钽铌资源的可持续发展,展示出了良好的应用前景。

关键词

钽; 铌; 分离方法; 湿法冶金

1 概况

铌是一种稀有、柔软、灰色和延展性的过渡金属,钽是一种罕见的,坚硬,蓝灰色,有光泽的过渡金属。钽铌具有熔点高、蒸汽压低、冷加工性能好、化学稳定性高、抗液态金属和酸腐蚀能力强、表面氧化膜介电常数大等一系列优异性能;钽的碳化物添加到硬质合金中可使其硬度高、强度大、抗高温变形能力强。钽铌的性能相似,它们在许多领域可以相互替代。但二者性能也有差异,钽多用于电子、冶金、化工、硬质合金等工业领域,钽在化学性质上是惰性的,也用于电容器中作为铂的替代品,全世界65%左右的钽用于电容器制造。铌多用于钢铁、陶瓷等工业和超导技术等领域,全世界87%左右的铌用于钢铁添加剂,铌也常被用于超导磁体、光学透镜、超导体、电磁辐射探测器,它还被用

于镍、钴和铁基超级合金,这些合金用于喷气发动机组件、火箭组件、耐热和燃烧设备^[1]。

2 技术现状

2.1 钽铌精矿分解方法

钽铌矿物的分解在整个工艺流程中是比较困难的。从钽铌化合物的化学性质可知,钽酸铁和铌酸铁可溶于盐酸(HCl),细晶石可溶于氢氟酸(HF),钽酸铁也可被氢氧化钠(NaOH)、氢氧化钾(KOH)和氯气分解。因此,在工业上常用分解钽铌矿的方法为酸分解法。

由于钽铌具有耐腐蚀性的特点,用廉价的工业无机酸对钽铌矿进行分解是比较困难的。无机酸中能用于分解钽铌精矿的有氢氟酸、硫酸和硝酸,由于硝酸试剂价格昂贵,在工业上无法适用,因此分解钽铌精矿的酸分解法主要有氢氟酸法和硫酸法。硫酸法具体是指浓硫酸在120℃~200℃的条件下对于易分解的钽铌复合精矿进行反应,可以使复合精矿中的大部分组分转化成可溶性硫酸盐的一种分解方法。

【作者简介】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。

用硫酸浸出后，过滤除去残渣，用少量水稀释滤液，使碱土金属元素的硫酸盐发生水解从而产生沉淀，对沉淀进行分离后，通过加入氨水来控制溶液不同的 pH 值，可分别沉淀出铈、铟、钽的氢氧化物。硫酸分解法的缺点在于只适用于处理易分解的复合矿和一些低品位铈矿，适用范围窄，操作复杂且得到的产品纯度比较低，消耗硫酸量大，因此在工业上应用较少。

氢氟酸法是目前国外工厂分解铈铟精矿常用的方法，也是世界上生产纯铈的主要冶金基础。具体方法为在 100℃~120℃ 的温度下，采用质量分数为 60%~70% 的氢氟酸分解铈铟精矿，在此过程中除主体金属铈、铟外，伴生矿物中的其他元素如铁、锰、锡、钽、硅、钨等以络合物的形式进入到溶液中，而稀土、碱土金属元素转化成难溶的氟化物和硫酸盐保留在渣中。铈、铟及部分杂质进入溶液后由萃取工艺分离，其能够分离的主要原因是铈、铟络合酸在一定酸度下能被有机溶剂选择性地萃取，从而达到分离的效果。萃取有机相经酸洗段、反铈段、反铟段、水洗段即可得到铈液和铟液，再通入氨水中和得到纯铈、铈氢氧化物，氢氧化物经烘干、煅烧后可得到氧化铈和氧化铟。此方法适合高品位铈铟矿的处理，分解率高，可达 98%~99% 以上，且分解温度低，操作流程简单，但是氢氟酸具有高毒性、易挥发性和强腐蚀性，分解过程中需要消耗大量氢氟酸，产生的含氟三废会对人身体健康和环境造成严重的伤害和污染，且对分解作业的设备材质要求较高，需要具备良好的通风装置和回收系统。

国内铈铟生产厂家采用氢氟酸-硫酸混合酸分解法，在体系中引入硫酸降低了溶液的沸点和氢氟酸的消耗量，减少了氢氟酸的挥发损失，并有利于改善工作环境。此外硫酸的引入加快了反应速率，使不易分解的原料变得容易分解，提高了铈铟精矿分解的完全程度，而且分解时生成稳定的硫酸盐不容易被萃取，也有利于后续萃取分离铈铟与杂质元素。

2.2 铈铟分离方法

铈铟属于伴生元素，在铈铟精矿分解后得到的是铈和铟混合化合物，同时还有部分杂质，为了获得纯的铈、铟合格产品，不但要使铈与铟高效分离，同时还要达到除杂净化的目的。铈铟的分离方法主要有离子交换法、溶剂萃取法、氟化物分步结晶法。

2.2.1 离子交换法

离子交换过程包括两个阶段，第一阶段是吸附，第二阶段是解吸。在第一阶段中，当金属离子溶液流过离子交换树脂时，其中水相会进入到树脂相中，当金属离子溶液负载到离子交换树脂上并饱和时，便进入到第二阶段，往离子交换树脂通入某种淋洗液时，被吸附的金属离子从树脂上洗脱下来并回收用来提取金属，树脂再生后可重复使用。采用离子交换法分离铈和铟时一般是在酸性溶液中进行的，当铈铟精矿经酸性溶液（比如氢氟酸）分解后，铈、铟在酸性介质

中主要以络阴离子形式（ TaF_7^{2-} 和 NbF_7^{2-} ）存在^[2]。因此可以利用吸附能力强的碱性阴离子交换树脂选择性地吸附络阴离子，再用不同浓度的酸对交换树脂进行淋洗，从而使铈、铟分离出来并获得纯产品。离子交换法是一种有效的分离方法，具有生产成本低，操作工艺和设备简单，节约有机溶剂等优势，但其存在的缺点是生产周期长，环境污染严重，而且此方法仅适用于微量铈铟的分离，因为铈铟在酸液淋洗过程易发生水解，因此在工业生产中应用较少。

2.2.2 氟化物分布结晶法

氟化物分布结晶法是 20 世纪 50 年代以前工业上分离铈和铟唯一方法，此方法是基于铈盐（ K_2TaF_7 ）和铟盐（ K_2NbF_5 ）在弱酸溶液（低氢氟酸浓度）中溶解度不同，

通过控制酸度、温度等条件，使 K_2TaF_7 和 K_2NbF_5 先后结晶出来，从而使铈铟得到分离^[3]。氟化物分布结晶法的工艺流程包括：溶解、沉淀结晶和蒸发结晶。此方法的缺点在于操作烦琐，一般可以获得纯的铈产品，铟产品的纯度和质量难以保证，主要是因为铈铟中有伴生元素钽，杂质钽也容易生成钽盐络合物，因此在铈盐析出的同时，钽盐也会随之析出。目前此方法主要用于从铈液中生成氟铈酸钾晶体，用于铈粉的加工和生产。

2.2.3 溶剂萃取法

有机溶剂萃取法是一个被广泛应用于铈铟湿法冶金工业生产中用来分离提纯铈和铟最重要的方法。萃取的基本原理是利用有机溶剂把某种物质从混合溶液中提取出的一种方法，其本质是利用某种物质在两种互不相溶的溶剂中溶解度或分配系数的不同，使溶质物质从一种溶剂转移到另一种溶剂中，由于物质在两种液相中交换，所以也叫液-液萃取法。目前萃取剂种类很多，主要应用较多的是甲基异丁基酮（MIBK）、磷酸三丁酯（TBP）和仲辛醇，表一为它们的优缺点对比^[4]。萃取剂的种类及优缺点如表 1 所示。

表 1 萃取剂的种类及优缺点

名称	优点	缺点
MIBK	选择性高、密度小、粘度小、操作稳定，易于控制	挥发性大、损耗大、价格昂贵
TBP	熔点和闪点高，在水中溶解度较小	比重大、粘度大、流程复杂
仲辛醇	选择性好、水溶性小、成本低	粘度大、操作难以控制

铈铟萃取分离过程包括铈铟与杂质的分离以及铈与铟的分离，其工艺流程主要包括 5 个阶段^[5]：第一阶段为清液萃取（铈铟共萃取），使铈铟富集在有机相中，使铈铟与大部分杂质分离；第二阶段为酸洗段，铈铟进入有机相的过程中也有部分杂质被有机相萃取，用酸把杂质从负载有机相中洗下来，以保证铈铟有较高的回收率；第三阶段为反铈提铈段，含铈铟的有机相与稀硫酸充分混合，使其中的铈重新进入到水相的过程称为反铈，此时也有部分铈也跟着进入到水

相,再用仲辛醇把这部分钽重新萃取到有机相的过程称为提钽。通常采用稀硫酸溶液作为反钽剂,用反钽剂从有机相中反萃取钽,经提钽后使钽铌互相分离;第四阶段反钽段,含钽的有机相再与纯水充分混合,使钽回到水相的过程称为反钽,用纯水作为反钽剂,用反钽剂从有机相中反萃取钽;第五阶段精洗有机段,采用纯水清洗除去有机相中的残余杂质。MIBK 是国内外工业生产中采用最多的萃取剂,但由于我国南方气温较高,不适合用闪点低的萃取剂,因此南方一般采用仲辛醇来进行分离提纯,形成了具有特色的 HF-H₂SO₄-仲辛醇工艺体系。

3 未来发展趋势

3.1 低品位原料、废渣的充分利用

随着科学技术的飞速发展,对钽铌产品的需求也在不断增加,但钽铌属于稀有贵金属,全世界钽铌矿的储量有限,高品位钽铌原料越来越稀少,因此低品位钽铌矿和钽铌废渣的回收利用变得尤为重要。汪加军等人^[6]研究了新型工艺路线:低碱分解-水浸、稀酸预处理、氢氟酸转型浸出,用来从钽铌废渣中回收钽和铌,多次试验确定了最佳的工艺条件,使钽、铌的回收率可达 98.37% 和 99.15%,具有明显的社会效益。王伟等人^[7]研究了低品位钽铌原料的湿法冶金新工艺,用新型分解试剂代替传统的氢氟酸和硫酸来分解低品位钽铌矿,分解率为 99.95%,经一系列工序后即可得到粒径小、高纯度的氧化钽、氧化铌和针状的氟钽酸钾晶体。

3.2 研发新工艺,加强环境保护

钽铌湿法冶金过程中会产生大量的废气、废水和废渣,除此之外还有其他污染源比如氟化物和放射性物质,严重破坏了生态环境,因此如何有效处理三废以及研发新工艺降低三废含量的问题也迫在眉睫。王晓辉等人^[7]依据清洁冶金原理,首次采用新工艺氢氧化钾熔盐法来处理低品位、难分解的钽铌矿,实验结果表明在最佳的条件下,钽和铌的分解率达到 95% 和 93%,此工艺的优势在于用没有毒性的氢氧化钾熔盐替代了高毒性的氢氟酸作为反应介质,从源头上遏制了三废的污染。关于如何有效地处理三废,防治措施以内部循环使用为主,开发新工艺流程,减少污染物的使用与产生,对不得不排放的废弃物应采取针对性措施进行治理,做到达标排放^[8]。综合资源回收和高效循环利用是钽铌湿法冶金行业未来发展的方向之一。

3.3 实现自动化生产

钽铌湿法冶金行业中会接触到大量的酸性和碱性物质

以及放射性物质,这些物质具有强腐蚀性、高毒性等特点,会危及长期在生产一线工作人员的身心健康,因此实现自动化生产是该行业未来的发展趋势。将自动控制技术运用到湿法冶金行业中,通过智能生产系统及相应监控软件平台,实现生产过程中实时监控、生产报表管理、工艺参数、检测信号、操作过程、报警事件数据可储存查询等功能,与此同时能够实时在线采集数据以稳定生产指标、降低成本和提高产品质量。智能化水平大幅度提高,将原本更加复杂烦琐的生产操作变得简单可靠易操作,并在很大程度上减少了工作人员的劳动强度,提高了生产操作的效率。

4 结语

本论文综述了钽铌精矿的分解方法以及钽铌的分离方法,目前酸分解法和有机溶剂萃取法在工业生产中占据主导地位。近年来,随着信息产业和微电子设备行业的快速发展,以及对钢铁制品需求量的日益增长,为 21 世纪钽铌湿法冶金行业的发展提供了良好的机遇,同时也面临着巨大的挑战。目前亟须解决的难题如下:一是设计研究出新型分解方法处理难以分解的低品位钽铌精矿,以及从低品位钽铌原料和废渣中综合回收钽铌资源工艺的研究;二是寻找无氟化的绿色钽铌湿法冶金工艺,开发无污染的化学工艺方法是钽铌冶金方向科研工作者应该努力的目标。

参考文献

- [1] Snehasis D, Pavitra P, Sulekha M, et al. Separation of niobium and tantalum using continuous multistage counter-current solvent extraction with trioctyl amine[J]. *Hydrometallurgy*, 2022, 207: 105773.
- [2] 任卿,张锦柱,赵春红.钽、铌资源现状及其分离方法[J].*湿法冶金*,2006,25(2):65-69.
- [3] 李洪桂.稀有金属冶金学[M].北京:冶金工业出版社,2001.
- [4] 胡根火.钽铌湿法冶金分离方法评述[J].*稀有金属与硬质合金*, 2015(43):29-32.
- [5] 汪加军,王晓辉,张盈,等.含钽铌废渣中钽铌资源的综合回收工艺研究[J].*稀有金属*,2015,39(3):251-261.
- [6] 王伟,李辉,郑培生.低品位钽铌原料的湿法冶金新工艺研究[J].*稀有金属快报*,2008(27):31-36.
- [7] 王晓辉,郑诗礼,徐红彬,等.KOH熔盐法处理低品位难分解钽铌矿的实验研究[J].*中国稀土学报*,2008(26):512-516.
- [8] 薛梅.钽铌湿法冶金中环境污染与治理措施[J].*稀有金属与硬质合金*,2005,33(4):55-59.