

KOH 亚熔盐浸出低品位难分解钽铌矿的实验

周宏明, 郑诗礼, 张懿

(中国科学院过程工程研究所, 北京 100080)

摘要: 研究了低品位难分解钽铌矿的 KOH 亚熔盐浸出条件. 探讨了反应温度、初始 KOH 浓度、浸出时间和碱矿比等因素对钽和铌的浸出率的影响. 结果表明, 钽和铌的浸出率分别可达 98% 和 96%, 较现行氢氟酸工艺提高 10% 以上, 提高了难处理钽铌资源的利用率. 用无毒的 KOH 亚熔盐取代现行工艺中高浓度高毒性的氢氟酸作为反应介质, 从生产源头消除了 F 的三废污染, 为钽、铌湿法冶金开辟了一条新的途径.

关键词: KOH; 亚熔盐; 钽铌矿; 浸出

中图分类号: TF111.31 文献标识码: A 文章编号: 1009-606X(2003)05-0459-05

1 前言

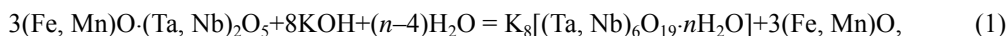
钽、铌属于稀有贵金属^[1,2]. 目前, 国内外钽铌湿法冶金全部采用氢氟酸法^[3,4], 该法一方面只适于分解高品位钽铌精矿, 对难处理钽铌矿的浸出率只有 85% 左右, 造成极大的资源浪费; 另一方面, 主介质氢氟酸有强腐蚀性, 不仅对设备材质要求高, 且在精矿分解过程中, 氢氟酸挥发损失 6%~7%^[5], 对人员和设备危害严重, 而每处理 1 t 钽铌矿会产生 10~15 t 的含氟残渣, 造成严重的环境污染, 已严重制约了钽铌工业的发展. 我国的钽铌资源虽然丰富, 但品位低, 属于难分解矿^[6], 不适于采用氢氟酸法. 近年来, 随钽、铌制品需求量的增加, 高品位的钽铌硬岩矿已远不能满足市场的需要, 因此, 急需开发能清洁利用低品位、难分解钽铌原料的新工艺. 为此, 中国科学院过程工程研究所提出了钽铌亚熔盐清洁冶金新工艺^[7,8], 该工艺是在成功开发的适于处理两性金属矿产资源的亚熔盐清洁生产技术上对钽铌冶金的具体应用, 可望解决现有工艺的难点, 实现钽、铌的清洁生产.

在常压下用流动高浓介质分解钽铌矿的亚熔盐冶金新过程可极大地强化反应和传递, 在相对较低的温度下获得高的钽铌矿分解率. 但亚熔盐法处理钽铌矿作为一个尚未开拓的领域, 急需开展大量的研究工作, 本文针对 KOH 亚熔盐浸出低品位难分解钽铌矿进行了实验, 得出了较好的浸出条件, 使钽、铌的浸出率在 96% 以上, 大大提高了钽铌资源的利用率, 为低品位钽铌矿的开发利用提供了依据.

2 实验

2.1 实验原理

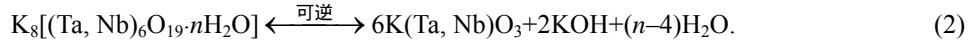
钽铌矿的组成十分复杂, 主要有钽铁矿、铌铁矿、云母、石英和锡石等, 钽铌矿用 KOH 溶液浸出时发生的主反应为^[9-11]



收稿日期: 2003-02-24, 修回日期: 2003-04-08

基金项目: 国家“十五” 863 资助项目(编号: 2001AA647010); 国家自然科学基金重点资助项目(编号: 50234040)

作者简介: 周宏明(1974-), 男, 湖南省株洲市人, 博士研究生, 化学工程专业; 张懿, 通讯联系人, E-mail: ipezhm@yahoo.com.cn.



钽铌矿在 KOH 溶液中的浸出过程分为两个阶段, 第一阶段生成可溶性的六钽(钽)酸钾, 而后六钽(钽)酸钾转化为不溶性的偏钽(钽)酸钾, 在一定条件下, 两者可互相转化。

基于六钽(钽)酸钾在水中的高溶解度和在浓 KOH 溶液中的低溶解度, 通过蒸发调碱结晶可以制备纯净的六钽(钽)酸钾, 而生成的偏钽(钽)酸钾不利于与后续钽铌分离工艺过程衔接, 因此, 应创造主要生成六钽(钽)酸钾的条件, 以可溶性的钽、钽含量作为本实验的考察目标。

2.2 实验原料与仪器

实验所用主要原料钽铌矿由宁夏东方钽业股份有限公司提供, 其化学成份如表 1 所示, KOH 为分析纯试剂。反应器由不锈钢制成, 采用油浴加热, 通过 KWT 型可控硅温度控制器控温, 用镍铬-镍硅热电偶测温, 温控精度为 $\pm 2^\circ\text{C}$, 反应器上装有回流冷凝管; 搅拌转速由 D-8401-WZ 型数显控速搅拌机控制, 实验装置见图 1。

表 1 钽铌矿化学成份
Table 1 Chemical composition of niobium-tantalum ore

Composition	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	SiO ₂	TiO ₂	WO ₃	P	Fe ₂ O ₃
Content (% ω)	28.12	28.25	1.61	5.73	0.83	0.077	11.85

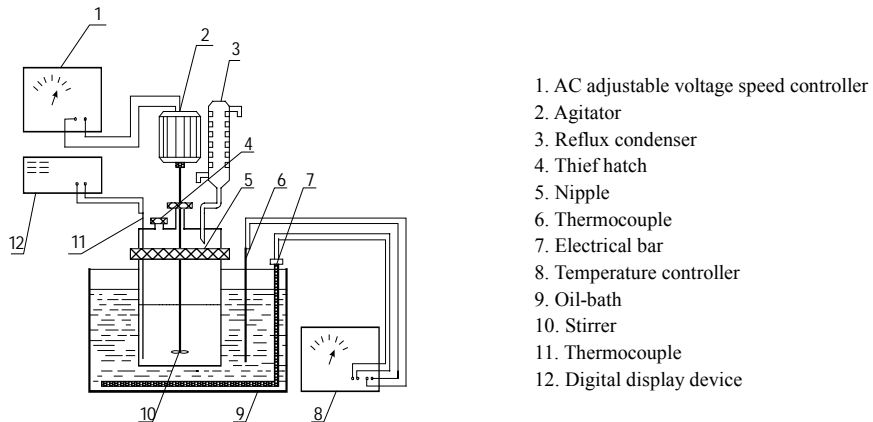


图 1 实验装置图

Fig.1 Experimental apparatus

2.3 实验步骤与分析方法

实验称取 200 g 固体分析纯氢氧化钾放入反应釜中, 加去离子水至设定浓度, 开通回流冷凝管中的冷却水, 然后将反应釜升温至设定温度, 开通搅拌, 使体系恒温 5 min, 按碱矿比(KOH 与矿的质量比)加入钽铌矿, 反应计时, 再定时取样分析可溶性的钽、钽含量。

设加入反应釜中的水和钽铌矿的质量为 W_{H_2O} 和 W_{ore} (g), 则料液的总质量 $W_{total}=200+W_{H_2O}+W_{ore}$ (g)。在设定的时间取样, 样品经骤冷、称重、溶解、过滤、洗涤, 所得滤液用 ICP-AES^[12,13]分析其中钽、钽的含量。设第 i 次所取的样品质量为 B_i (g), 所取的样品中可溶性的钽质量为 T_i (g), 所加入的总钽量为 T_{Nb} (g), 则钽的浸出率为

$$y_i = \frac{W_{total}}{T_{Nb}} \frac{T_i}{B_i} \times 100\% \quad (3)$$

钽浸出率的计算与上式类同。

3 实验结果与讨论

3.1 温度的影响

温度的影响通过速率常数 K 反映, K 与绝对温度的关系可由阿累尼乌斯方程表示: $K=A\exp(-E/RT)$, 其中 A 为频率因素. 随温度的提高, K 值增大, 因而加速反应的进行, 化学反应速度和扩散速度都随温度的升高而提高. 浸出温度对铌、钽浸出率的影响如图 2 所示. 由图可看出, 铌、钽的浸出率随温度的升高而升高, 在温度为 300°C 时达到最大值, 温度升至 340°C 时, 铌、钽的浸出率反而下降, 这是由于在一定的初始 KOH 浓度条件下, 温度过高使反应(2)的平衡向右移动, 生成不溶性的偏铌(钽)酸钾, 从而降低铌、钽的浸出率.

图 2 还表明, 在相同温度下, 铌的浸出率大于钽的浸出率, 且浸出温度越低, 铌和钽的浸出率的差值越大, 说明铌比钽更容易浸出, 且温度对钽浸出率的影响大于对铌浸出率的影响, 这与铌、钽氧化物的溶出特性有关. 因此, 浸出温度选 300°C 为宜.

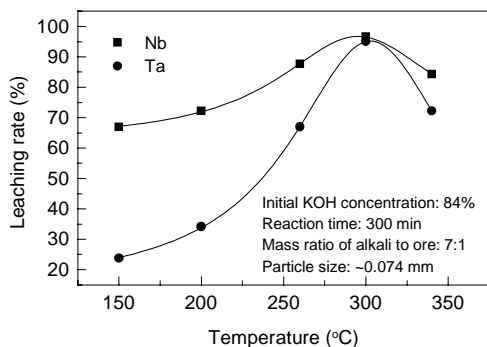


图 2 浸出温度对铌(钽)浸出率的影响

Fig.2 Effect of leaching temperature on niobium (tantalum) leaching rate

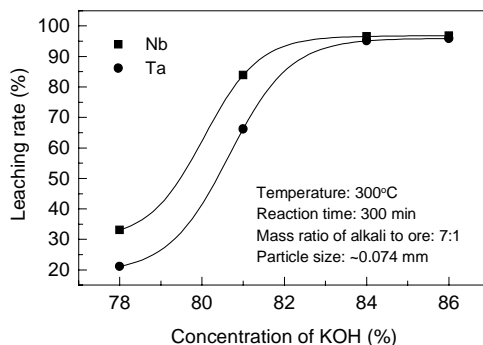


图 3 初始 KOH 浓度对铌(钽)浸出率的影响

Fig.3 Effect of initial concentration of KOH on niobium (tantalum) leaching rate

3.2 初始 KOH 浓度的影响

不同初始 KOH 浓度对铌、钽浸出率的影响见图 3. 由图可知, 在一定温度下, 铌和钽的浸出率随初始 KOH 浓度的升高而升高, 这是由于初始 KOH 浓度升高, 体系中 OH^- 离子的活度增大, 不仅加速了铌、钽的浸出速率, 更重要的是抑制了六铌(钽)酸钾分解成不溶性的偏铌(钽)酸钾, 从而提高了铌和钽的浸出率. 当初始 KOH 浓度大于 84% 后, 浸出率随初始 KOH 浓度的增大变化不大, 而初始 KOH 浓度的增大会增加碱循环量和操作难度. 故初始 KOH 浓度选 84% 为宜.

3.3 浸出时间的影响

图 4 为铌、钽浸出率与时间的关系. 图 4 表明, 在 30 min 以前, 铌和钽的浸出率随浸出时间的增加而迅速增加, 浸出时间进一步延长, 铌和钽的浸出率缓慢增加. 在浸出 60 min 时, 铌、钽的浸出率达到最大值, 分别为 98.65% 和 96.19%, 此后浸出率略有降低, 且几乎不随时间变化. 这是由于开始阶段, 钽铌矿与 KOH 在矿粒表面迅速反应得到可溶性的六铌(钽)酸钾, 随着反应的进行, 钽铌矿中的铁在颗粒表面形成了一层致密的氧化铁膜, 阻碍了浸出过程的进行, 而六铌(钽)酸钾随浸出时间的增加会部分转变成不溶性的偏铌(钽)酸钾沉淀. 综合考虑能耗和生产效率, 精矿分解时间控制在 60 min 为宜.

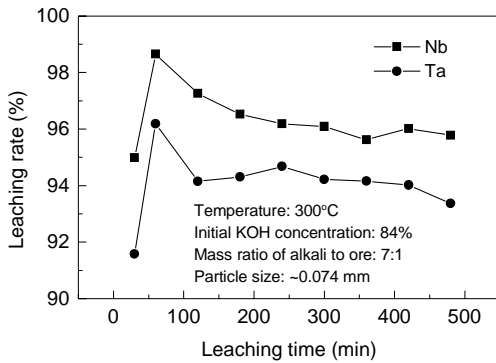


图4 浸出时间对铌(钽)浸出率的影响
Fig.4 Effect of reaction time on niobium (tantalum) leaching rate

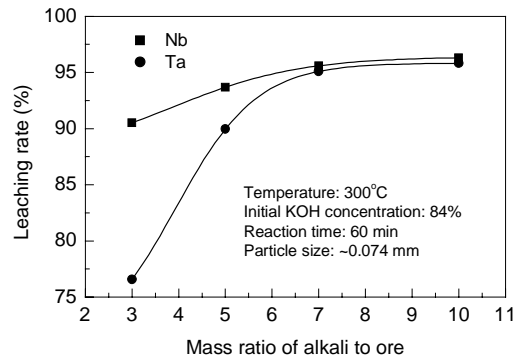


图5 碱矿比对铌(钽)浸出率的影响
Fig.5 Effect of mass ratio of alkali to ore on niobium (tantalum) leaching rate

3.4 碱矿比的影响

碱矿比(质量比)对铌、钽浸出率的影响见图5。由图可知,铌、钽的浸出率随碱矿比的增大而增加。这是由于碱矿比低时,溶液中固含量增加,粘度增大,阻碍了浸出过程的进行;并且由于碱矿比低,体系中的六铌(钽)酸根离子 $[(Ta, Nb)_6O_{19}]^{8-}$ 的浓度增大,容易生成不溶性的偏铌(钽)酸钾沉淀。当碱矿比大于7:1时,铌、钽浸出率随碱矿比的增大几乎不再增加,且会增加碱循环量。因此,碱矿比选7:1为宜。

4 结论

(1) 通过浸出实验得到了KOH亚熔盐浸出低品位难分解钽铌矿的优化条件为:浸出温度300°C, KOH浓度84%,浸出时间60 min,碱矿比7:1,铌、钽的浸出率分别在98%和96%以上。

(2) 实验结果表明钽比铌难浸出,对铌、钽浸出率影响最显著的因素为反应温度和初始KOH浓度。

(3) 用KOH亚熔盐浸出低品位难分解钽铌矿在技术上是可行的,钽、铌浸出率较现行氢氟酸工艺提高10%以上,提高了难处理钽铌资源的利用率,实现了从生产源头消除现行工艺中的F⁻污染,为钽、铌湿法冶金开辟了一条新的途径。

参考文献:

- [1] Miller G L. Tantalum and Niobium [M]. London: Butterworths Scientific Publications, 1959. 17-66.
- [2] 屈乃琴. 钽铌及其合金与应用 [J]. 稀有金属与硬质合金, 1998, 133: 48-54.
- [3] Omneya M E, Mohamed A E M. Extraction of Niobium and Tantalum from Nitrate and Sulfate Media by Using MIBK [J]. Min. Pro. Ex. Rev., 2001, 22: 633-650.
- [4] 何季林, 张宗国, 徐忠亭. 中国钽铌湿法冶金 [J]. 稀有金属材料与工程, 1998, 1: 9-14.
- [5] 何长仪, 刘志明, 张浩军. 钽铌矿湿法冶炼含氟废气的治理 [J]. 有色金属, 1998, 4: 141-142.
- [6] 刘建中. 我国钽铌资源的现状与开发建议 [J]. 湖南有色金属, 1999, 5: 60-62.
- [7] 张懿, 范秀英, 张微, 等. 环保产业与高新技术 [M]. 北京: 中国科学技术出版社, 2001. 134-135.
- [8] Zhang Y, Li Z H, Qi T, et al. Green Chemistry of Chromate Cleaner Production [J]. Chinese Journal of Chemistry, 1999, 17(3): 258-266.
- [9] Орехов М А, Зепикман А Н. Исследование Взаимодействия Пятиокисей Ниобия И Тантала С Растворами Едкого Кали При Температурах Выше 100° [J]. Изв. Вузов. Цветная Металлургия, 1963, 5: 99-107.

- [10] Зепикман А Н, Орехов М А. Разложение Танталитовых Концентратв Растворами Едких Кали И Натра При Повышенных Темперрах И Давлениях [J]. Изв. АНСССР. Металлы, 1965, 6: 38–45.
- [11] Дюнов П В, Чухпанцев В Г. Поведение Гексаниобата Калия В Растворах КОН При Повшенных Темперрах [J]. Изв. АНСССР. Неорганические Материалы. 1972, 8: 1451–1454.
- [12] 伊丽莹. 矿物分析化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1994. 101–104.
- [13] 不破敬一郎. ICP 发射光谱分析 [M]. 王小如, 李玉珍, 译. 北京: 化学工业出版社, 1987. 84–90.

Leaching of a Low-grade Refractory Tantalum–Niobium Ore by KOH Sub-molten Salt

ZHOU Hong-ming, ZHENG Shi-li, ZHANG Yi

(Institute of Processing Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: A new leaching process for a low-grade refractory tantalum–niobium ore by KOH sub-molten salt was studied. The effects of leaching temperature, initial KOH concentration, leaching time and mass ratio of alkali to ore on the leaching rate of Nb and Ta were investigated. The results show that the leaching rates of Nb and Ta can be raised as high as 98% and 96% respectively, 10% higher than those of the hydrofluoric acid process. Thus, the utilization rate of the refractory tantalum–niobium resource was greatly improved. In the process, KOH sub-molten salt was used as reaction medium to substitute the highly concentrated and toxic HF solution of the traditional process. Consequently, the pollution of F⁻ was eliminated at the source. This provides a new way for extracting Nb–Ta from the tantalum–niobium ore.

Key words: KOH; sub-molten salt; niobium–tantalum ore; leaching