

钽铌湿法冶金技术概况及发展趋势探讨

周宏明¹, 郑诗礼², 张 懿²

(1. 厦门大学化学化工学院化学工程与生物工程系, 福建 厦门 361005;

2. 中国科学院过程工程研究所, 北京 100080)

摘要:介绍了钽铌湿法冶金技术的发展概况和现状。根据分解介质的不同, 钽铌湿法冶金技术可分为碱熔融法、酸法和氯化法, 碱熔融法可分为钠碱熔融法和钾碱熔融法, 酸法主要有氢氟酸法和硫酸法。分别介绍了以上各方法的工艺路线, 并对其优缺点进行了分析。针对现行氢氟酸工艺存在严重氟污染和对低品位钽铌矿分解率低的问题, 依据清洁冶金原理, 提出了钽铌亚熔盐清洁冶金新工艺, 从生产源头消除了氟污染, 可实现钽铌资源的高效清洁利用, 具有良好的应用前景。

关键词:钽铌; 湿法冶金; 亚熔盐; 氟污染

中图分类号: TF111.311; TG146.416

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2005)04-0016-04

Technology survey and development tendency investigation on tantalum-niobium hydrometallurgical extraction

ZHOU Hong-ming¹, ZHENG Shi-li², ZHANG Yi²

(1. Department of Chemical Engineering and Biological Engineering, School of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 2. Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: The developments and current situation of tantalum-niobium hydrometallurgical extraction are presented. According to different decompositive medium, the tantalum-niobium hydrometallurgical extraction process can be classified as alkali fusion decomposition process, which mainly involves the sodium alkali fusion decomposition process and potassium alkali fusion decomposition process, while the acid decomposition process involving the hydrofluoric acid process and sulfuric acid process, and chlorination process. The principle of these process mentioned above is introduced respectively, and its merits and demerits are analyzed. At present, most minerals containing niobium and tantalum are decomposed by the hydrofluoric acid process. However, such a treating approach brings serious fluorin pollution to human beings and environment, and it is hard to decompose the refractory niobium-tantalum ore. With an objective to eliminate the fluorin pollution at the source, a new process for leaching the low-grade niobium-tantalum ore with alkali metals sub-molten salt is proposed. In the new process, alkali metals sub-molten salt is used as reaction medium to substitute the highly concentrated and toxic hydrogen fluoride solution of the traditional hydrofluoric acid process. And the clean conversion of niobium-tantalum ore is expected to be achieved.

Key words: tantalum-niobium; hydrometallurgical extraction; sub-molten salt; fluorin pollution

钽、铌属于稀有贵金属, 从 20 世纪 20 年代末钽、铌工业化生产以来, 以其熔点高、耐腐蚀性好、良好的加工性能、热中子俘获截面小、导热性能好、高的发射性能和吸气性能等特点, 被广泛应用于钢铁、电子工业、航空、低温超导和核工业等领域^[1-3]。

国内早在 1958 年, 北京有色金属研究总院率先开始钽铌湿法冶金的研究, 40 多年来我国钽铌湿法冶金行业发展迅速, 技术水平有了很大的提高, 并已成为世界第三大钽粉、钽丝供应基地^[4-6]。

近年来, 信息产业和微电子技术的迅速发展及对高值钢铁制品需求的持续增长, 为钽铌湿法冶金

的发展提供了极好的机遇。但同时现行工艺存在严重的氟污染以及低品位钽铌矿的分解率低等问题, 越来越制约着钽铌湿法冶金的发展。因此, 了解钽铌湿法冶金技术的概况和探讨其发展趋势是十分必要的。

1 技术概况

从钽、铌化合物的化学性质^[7-8]可知, 钽、铌化合物可溶于氢氟酸、浓硫酸, 也可被氢氧化钾、氢氧化钠和氯气分解。因此, 钽铌湿法冶金的方法主要分为: 碱分解法、酸分解法和氯化法。还有一些方

收稿日期: 2004-11-26; 修回日期: 2005-02-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20306031)

作者简介: 周宏明(1974-), 男, 博士, 讲师, 主要从事清洁生产方面的研究, 0592-2186195, ipezhm@yahoo.com.cn; 张懿(1939-), 女, 中国工程院院士, 博士生导师, 现主要从事绿色过程工程方向的基础与应用开发研究。

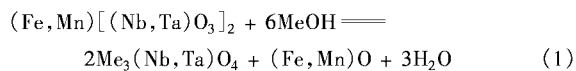
法,如 KHSO_4 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 或 KHF_2 熔融法,一般用于化学分析,不具有工业价值,在此不作介绍,只着重对前3种方法的工艺特点进行分析和比较。

1.1 碱分解法

碱分解法分为碱熔融分解法和碱性水热法。

1.1.1 碱熔融分解法^[9]

碱熔融分解法是20世纪50年代前,国内外钽铌湿法冶金采用的分解钽铌精矿的基本方法。将钽铌精矿与过量的碱 MeOH (NaOH 或 KOH) 在 $500 \sim 800^\circ\text{C}$ 熔融分解,矿物按式(1)反应分解并生成正钽(铌)酸盐。



反应结束后,将熔体用水浸出,正钽(铌)酸盐水解生成一系列的多钽铌酸盐: $\text{Me}_8(\text{Ta}, \text{Nb})_6\text{O}_{19} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Me}_7(\text{Ta}, \text{Nb})_5\text{O}_{16} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Me}_{14}(\text{Ta}, \text{Nb})_{12}\text{O}_{37} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 等。

用 NaOH 作熔剂时,多钽(铌)酸钠与氧化铁(锰)均转入沉淀物中,而大部分硅、锡、钨、铝作为杂质进入溶液而与钽铌分离,水浸后的固相用盐酸分解,氧化铁(锰)溶解,多钽(铌)酸钠转为钽(铌)的氢氧化物,经水洗、烘干得到最终产品钽(铌)的氢氧化物。

用 KOH 作熔剂时,大部分钽和铌以可溶性的多钽(铌)酸钾的形式进入溶液,氧化铁(锰)及钛酸钾留于固相,大部分硅、锡、钨、铝也进入溶液,向溶液中加入氯化钠或氢氧化钠,则钽和铌以难溶的多钽(铌)酸钠全部沉淀出来,实现与杂质的分离,再用盐酸处理沉淀即可得到钽和铌的混合氢氧化物。 KOH 熔融法适于制取纯度较高的钽铌混合氢氧化物,但流程较长。

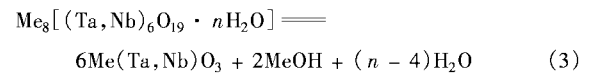
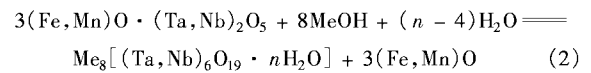
碱熔法是钽铌湿法冶金工业上最早采用的方法,存在的主要缺点是:碱耗量大,碱矿比(质量比)为3:1,碱耗量为理论量的6~8倍;坩埚报废快,碱性熔体操作困难;钽、铌的单程收率低(小于80%);流程复杂。目前,该法已被淘汰。

1.1.2 碱性水热法^[7,10-11]

针对碱熔融分解法的上述不足之处,前苏联 A. H. 泽利克曼及 M. A. 奥列霍夫等在20世纪60年代开发出了碱性水热法处理钽铌矿,可使钽、铌的提取率在90%以上。

在 $150 \sim 200^\circ\text{C}$ 下,钽铌矿在35%~45%的 MeOH (NaOH 或 KOH) 溶液中的反应分两阶段进行。第一阶段生成可溶性的六钽(铌)酸盐,随后转化为

不溶性的偏钽(铌)酸盐,控制反应条件可以使分解产物主要为六钽(铌)酸盐或偏钽(铌)酸盐:



用 NaOH 水热法处理钽铌矿时,应使反应生成偏钽(铌)酸钠沉淀,沉淀经盐酸溶浸后,得到的不溶性偏钽(铌)酸钠可轻易溶于10%~15%的氢氟酸溶液中,实现钽、铌的萃取分离。过剩的 NaOH 溶液中的杂质较少,可返回进行循环利用。

用 KOH 水热法处理钽铌矿时,应控制反应生成易溶的六钽(铌)酸钾。利用六钽(铌)酸钾在浓 KOH 溶液中和稀溶液中的溶解度差异,可制取纯净的六钽(铌)酸钾,经盐酸分解,制得纯钽和铌的混合氧化物,可直接用于生产钽铌合金。

碱性水热法处理钽铌矿的主要优点是:反应温度比碱熔法大大降低;碱耗量大大减少,仅为碱熔法的1/6。但因过程为带压操作,操作难度较大,碱性水热法一直未工业化。

1.2 酸分解法

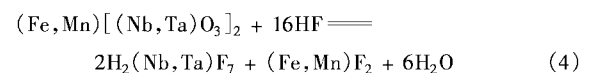
1.2.1 硫酸法^[12]

硫酸法主要用于易分解的复合矿,有较高的金属分解转化率,可综合回收矿石中的有价成分。在 $120 \sim 200^\circ\text{C}$ 下,用浓硫酸处理易分解的钽铌复合精矿,可使精矿中的大部分组分都转化成可溶性硫酸盐。滤除残渣后,用少量水稀释溶液,碱土金属元素的硫酸盐水解产生沉淀,分离沉淀后,控制不同的 pH 值,可分别沉淀析出铌、钽、钛的氢氧化物纯液。

硫酸法只能用于易分解的钽铌复合精矿,原料适应面窄,且操作复杂,产品纯度低,硫酸耗量大,在工业上应用较少。

1.2.2 氢氟酸法^[7,13-14]

用质量分数为60%~70%的氢氟酸在 $90 \sim 100^\circ\text{C}$ 下分解钽铌矿,其主要反应如下:

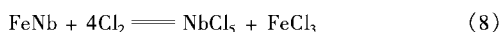
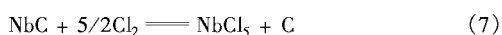
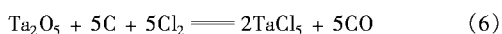
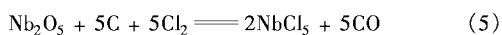


除钽、铌、铁、锰外,其他元素如锡、钛、硅、钨也以络合酸的形式进入溶液,而稀土、碱土金属元素生成难溶的氟化物或硫酸盐残留在渣中。钽、铌氟络合酸在一定酸度下能被有机溶剂(如甲基异丁基酮)选择性地萃取,而与杂质分离,萃取有机相经酸洗、反萃铌、反萃钽、氨水中和等步骤可得到纯钽、铌氢氧化物,再经烘干、煅烧后得到氧化钽和氧化铌。

氢氟酸法的主要优点是:流程简单,精矿分解温度低(90~100℃),对高品位精矿的分解率高(98%~99%)。而其主要缺点是:不适于处理低品位钽铌矿,分解率只有85%左右;精矿分解过程中,HF挥发损失6%~7%;处理1t钽铌原料约产生含氟残渣10~15t;氢氟酸耗量大,处理1t钽铌矿平均耗酸4t左右;由于氢氟酸的高毒性和强腐蚀性,对设备材质要求高,并要求有良好的通风装置和回收系统。

1.3 氯化法^[7]

氯化法最早的研究工作是在1936—1940年期间由前苏联乌拉佐夫及马洛佐夫进行的,二战后氯化法得以研究成功并实现工业化,在工业上一般用氯化法处理复杂的钽铌精矿或锡渣。其工艺流程为精矿在有还原剂(木炭、石油焦)的情况下在400~800℃进行氯化,生成的钽、铌氯化物因其沸点较低(一般比杂质元素氯化物的沸点低70℃以上)在氯化过程中可被气体带走,并在冷凝器中吸收,而高沸点的氯化物,包括稀土、钠、钙及其他氯化物则存留于氯化器中形成氯化物熔盐。由冷凝物制取的钽、铌五氯化物的混合物[Nb(Ta)Cl₅]经精馏分离得到五氯化铌和五氯化钽。钽铌精矿的氯化反应如下:



氯化法虽然适于处理复杂的钽铌精矿或锡渣,但由于在处理过程中存在设备腐蚀和环境污染严重,操作条件差,操作温度高等不足之处,目前工业上应用很少。

2 技术现状

目前国内外钽铌湿法冶金均采用高浓度氢氟酸(质量分数为60%~70%)或高浓度氢氟酸-浓硫酸的极端化学条件来分解矿石。由于近年来钽电容器和超合金行业对钽铌需求的急剧增加,高品位的钽铌硬岩矿已远不能满足社会的需求。尤为重要的是,我国拥有丰富的钽铌原料,铌的储量位居世界前列,但钽铌品位低,属于难分解矿^[15-16]。应用现行氢氟酸法,难处理钽铌矿的分解率仅为85%。其次,在钽铌精矿用浓氢氟酸分解的过程中,不仅由于HF的挥发严重污染大气环境,而且在生产流程中会产生大量含NH₄⁺、HF和H₂SO₄的废液,经处理后,

将产生大量的硫酸钙/氟石残渣,处理每吨钽铌原料约产生含氟残渣10~15t^[17-18],对水体、土壤产生巨大的污染,已严重制约了钽铌冶金工业的可持续发展。

近年,针对氢氟酸法所产生的巨大环境污染,德国Hermann C. Starck公司^[18-19]通过集中研究改进湿法工艺内部循环途径,来减少H₂SO₄等化学原材料的消耗和渣的数量,并且回收各种废料液中HF、NH₃和甲基异丁基酮(MIBK)。在分解工艺中,不使用H₂SO₄或者严格控制HF和H₂SO₄的使用,而用分解所产生的残渣来生产CaSO₄、CaF₂或作为其他化学原材料,以减少原料投入和渣的产生。H. C. Starck公司还进行了在分解和萃取工序中只用一种无机酸的工艺研究,并回收残液中的HF用作分解工艺的原材料,但该工艺还不能单独用于处理低品位矿。美国卡博特(Cabot)公司^[20]提出了真空蒸发回收残液中游离HF方法,但以上这些方法均属于末端治理,代价较大。

3 我国钽铌工业的发展趋势

3.1 研究新工艺,提高回收率,加强环境保护

钽铌湿法冶金过程中产生大量的废酸气、废酸液、废渣等,严重影响了生态环境,如何有效地回收利用“三废”,技术创新是十分重要的。其次,如何提高矿石中伴生有价元素的综合利用率,解决采矿、选矿、冶炼和深加工技术问题,从而达到既降低生产成本,提高效益,节省和保护钽铌资源,又加强环境保护的目的,这是发展我国钽铌工业的一项具有战略意义的课题。

针对目前国内外钽铌湿法冶金的技术现状,中国科学院过程工程研究所依据清洁冶金原理,提出以无毒无害碱金属亚熔盐液相法^[21-22]处理低品位、难处理钽铌矿的新工艺。该工艺是在成功开发的适于处理两性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,有望解决现有工艺上的难点,实现钽、铌的清洁生产。

该新工艺运用高浓介质沸点上升的原理,在常压下可使体系在较高温度下操作,强化了反应和传递过程,得以大幅度提高低品位、难处理钽铌矿的资源利用率。探索研究表明,难处理钽铌矿的分解率和回收率均在95%以上,较现行氢氟酸工艺提高了10%以上^[23]。新工艺使用无氟原料,从源头消除了氟污染,且碱金属介质在体系中进行内循环,从而大幅度削减碱金属原料的工艺消耗,具有广阔的应用

前景。其原则工艺流程示意图如图1所示。

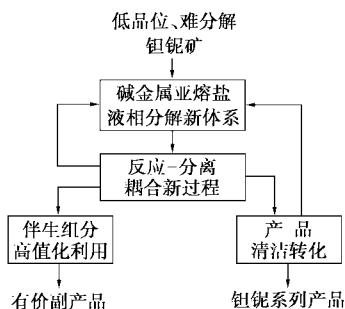


图1 钽铌湿法冶金清洁工艺原则流程图

3.2 加大钽铌原料生产

目前,高比容钽粉生产与使用的普及,以及片式钽电容器的迅速发展,促使了钽工业的发展,铌工业也呈现了强劲的需求,同样保持稳定的增长势头,但钽铌的储量有限,全球总储量仅为30.98万t(Ta_2O_5)。目前,我国各钽铌矿山年产钽铌精矿200~300t^[17],原料缺口很大,已远不能满足冶炼生产的需求,钽原料供给的严重不足制约着我国钽铌工业的发展。因此,首先我们应加强研究低品位钽原料(锡渣、钨渣、钛渣)的综合利用;其次,加大我国最大钽铌原料基地——江西钽铌矿的开发力度,扩大生产规模;其三,开展钽铌制品的回收利用,提高产品回收率,从而增加一部分钽原料来源,来解决原料供应不足的问题。

3.3 注重高比容钽粉的生产

钽的主要应用领域是钽电容器、硬质合金等。电容器用钽粉随移动电话和个人电脑的需求量大增而有所增加,但电容器的小型化、片型化又使钽粉用量明显减少,同时电容器生产厂家向钽粉生产厂家提出Fe+Ni+Cr的质量分数 $\leq 0.003\%$ 的要求^[18],因此,我们应注重高比容钽粉的研制与生产,而控制钽粉生产规模处于适当水平。

参考文献

[1] 屈乃琴.[J].世界有色金属,1998,(11):16-19.

- [2] 王永跃.[J].稀有金属与硬质合金,1996,124:41-43.
- [3] 屈乃琴.[J].稀有金属与硬质合金,1998,133:48-54.
- [4] 曾芳屏.[J].世界有色金属,1994,(12):34-35.
- [5] 何季林,张宗国,徐忠亭.[J].稀有金属材料与工程,1998,27(1):9-14.
- [6] 殷为宏.[J].稀有金属材料与工程,1998,27(1):1-8.
- [7] Елютин А В, Коршунов В Т. 铌和钽[M]. 马福康,邱向东,贾厚生,等译.长沙:中南工业大学出版社,1997.
- [8] 辛良佐.钽铌冶金[M].北京:冶金工业出版社,1982.
- [9] 《有色金属提取冶金手册》编辑委员会.有色金属提取冶金手册:稀有高熔点金属下册[M].北京:冶金工业出版社,1999. 16-68.
- [10] Зепикман А Н, Орехов М А.[J].Изв АН СССР Металлы,1965, 6:38-45.
- [11] Cardon P B. Process for recovering columbium and tantalum from ores and ore concentrates containing same[P]. US 3058825, 1962-10-16.
- [12] 许力贤.碱性水热法提取铌钽化合物的研究[D].沈阳:东北大学,1995.1-36.
- [13] He Jilin, Zhang Zongguo, Xu Zhongjin. Hydrometallurgical extraction of tantalum and niobium in China[R]. Bulletin N93. Berlin: Tantalum-Niobium International Study Centre(T.I.C),1998.1-6.
- [14] Miller G L. Tantalum and Niobium[M]. London: Butterworths Scientific Publications, 1959. 17-66.
- [15] 吴瑞荣.[J].稀有金属材料与工程,1998,27(1):21-25.
- [16] 刘建中,李梅仙.[J].湖南有色金属,1999,15(3):60-62.
- [17] 何长仪.[J].有色金属,1998,(4):141-142.
- [18] Hermann C. Starck GmbH & Co. KG. Process for the recovery and separation of tantalum and niobium[P]. US 5209910, 1993-05-11.
- [19] Hermann C. Starck Berlin. Process for the recovery of hydrofluoric acid and depositable residues during treatment of niobium-and /or tantalum-containing raw materials[P]. US 4309389, 1982-01-05.
- [20] Cabot Corporation. Process for producing niobium and tantalum compounds[P]. US 6338832B1, 2002-01-15.
- [21] 张懿,李佐虎,王志宽,等.[J].化学进展,1998,10(2):172-178.
- [22] Zhang Yi, Li Zuo-hu, Qi Tao.[J]. Chinese Journal of Chemistry, 1999, 17(3):258-266.
- [23] 周宏明,郑诗礼,张懿.[J].过程工程学报,2003,3(5):459-463.

陶氏化学宣布在中国成立陶氏中心

陶氏化学公司(Dow Chemical Company)日前宣布将在中国成立陶氏中心(Dow Center),进一步显示陶氏对中国市场的承诺以及在中国作长远发展的信心。新的陶氏中心将包括一个先进的研发中心以及信息技术中心,今后还计划增设其他服务和支援设施。有关的评估研究正在进行中,中心的信息技术设施估计会在12个月之内准备完毕,整个中心将在3年内全面启用,到2007年底将创造600个新增职位。即将成立的信息技术中心会为陶氏全球提供系统和 workflows 支援服务;研发中心将配合市场需求研发科学及技术新方案,扩大目前及日后的产品应用平台,巩固陶氏的业务增长。(邱嘉仪)