



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105331811 A

(43) 申请公布日 2016. 02. 17

(21) 申请号 201410384195. 4

G22B 34/24(2006. 01)

(22) 申请日 2014. 08. 06

(71) 申请人 北京有色金属研究总院

地址 100088 北京市西城区新街口外大街 2 号

(72) 发明人 高文成 温建康 武彪 尚鹤

(74) 专利代理机构 北京北新智诚知识产权代理有限公司 11100

代理人 刘茵

(51) Int. Cl.

G22B 3/04(2006. 01)

G22B 3/16(2006. 01)

G22B 1/02(2006. 01)

G22B 59/00(2006. 01)

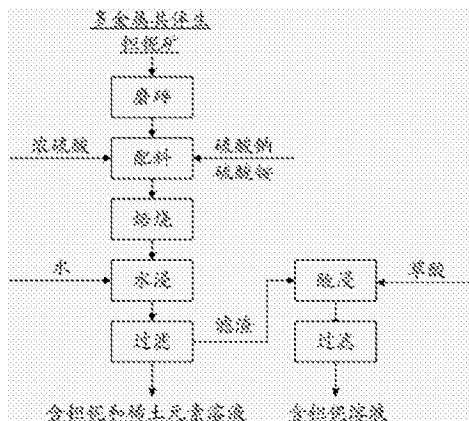
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种提取多金属共伴生钽铌矿中钽铌及稀土元素的方法

(57) 摘要

一种提取多金属共伴生钽铌矿中钽铌及稀土元素的方法,包括以下步骤:将多金属共伴生钽铌矿磨碎,并按钽铌矿:浓硫酸:硫酸钠:硫酸铵=1:0.1~4:0.1~4:0.1~4的质量比配料;将配料混合均匀,在200~400℃下焙烧0.5~5h;将焙烧好的物料在30~100℃下进行水浸,浸取时间为0.5~4h,过滤,钽铌和稀土元素进入溶液;滤渣在30~100℃下利用草酸溶液进行酸浸,草酸溶液浓度为5~100g·L⁻¹,浸取时间为0.5~4h,过滤并洗涤,滤渣中的钽和铌进入溶液。本发明能同时高效提取多金属共伴生钽铌矿中钽铌及稀土元素,钽和铌的浸出率均>95%,稀土元素的浸出率接近100%。



1. 一种提取多金属共伴生钽铌矿中钽铌及稀土元素的方法,其特征在于,该方法包括以下步骤:

1) 将多金属共伴生钽铌矿磨碎,至粒度为-200目~-500目,并按钽铌矿:浓硫酸:硫酸钠:硫酸铵=1:0.1~4:0.1~4:0.1~4的质量比配料;

2) 将步骤1)中的配料混合均匀,在200~400℃下焙烧0.5~5h,得到焙烧好的物料;

3) 将步骤2)中焙烧好的物料在30~100℃下进行水浸,水浸时间为0.5~4h;过滤得到滤渣及含有钽铌和稀土元素的滤液;

4) 将过滤之后得到的滤渣在30~100℃下利用草酸进行酸浸,草酸溶液浓度为5~100g·L⁻¹,浸取时间为0.5~4h,过滤并洗涤;得到含有钽和铌的滤液。

2. 根据权利要求1所述的提取多金属共伴生钽铌矿中钽铌及稀土元素的方法,其特征在于,所述的步骤1)中的钽铌矿、浓硫酸、硫酸钠和硫酸铵的质量比为1:0.5~2:0.5~2:0.5~2。

3. 根据权利要求1所述的提取多金属共伴生钽铌矿中钽铌及稀土元素的方法,其特征在于,所述步骤2)中的焙烧为在200~330℃下焙烧1~3h。

4. 根据权利要求1所述的提取多金属共伴生钽铌矿中钽铌及稀土元素的方法,其特征在于,所述的步骤3)中进行水浸时固液比(g/mL)为1:4~1:5,温度为50~90℃,浸取时间为0.5~2.5h。

5. 根据权利要求1所述的提取多金属共伴生钽铌矿中钽铌及稀土元素的方法,其特征在于,所述的步骤4)中进行酸浸时固液比(g/mL)为1:4~1:5,草酸浓度为10~50g·L⁻¹,温度为70~90℃,浸取时间为0.5~2h。

6. 根据权利要求1所述的提取多金属共伴生钽铌矿中钽铌及稀土元素的方法,其特征在于,该方法包括以下步骤:

1) 将多金属共伴生钽铌矿磨碎,至粒度为-200目~-500目,并按钽铌矿:浓硫酸:硫酸钠:硫酸铵=1:0.5~2:0.5~2:0.5~2的质量比配料;

2) 将步骤1)中的配料混合均匀,在200~330℃下焙烧1~3h,得到焙烧好的物料;

3) 将步骤2)中焙烧好的物料在30~100℃下进行水浸,固液比(g/mL)为1:4~1:5,温度为50~90℃,浸取时间为0.5~2.5h;过滤得到滤渣及含有钽铌和稀土元素的滤液;

4) 将过滤之后得到的滤渣在70~90℃下利用草酸进行酸浸,固液比(g/mL)为1:4~1:5,草酸浓度为10~50g·L⁻¹,浸取时间为0.5~2h,过滤并洗涤;得到含有钽和铌的滤液。

7. 根据权利要求1-6中任一项所述的提取多金属共伴生钽铌矿中钽铌及稀土元素的方法,其特征在于,所述多金属共伴生钽铌矿中(Nb, Ta)₂O₅含量大于0.028wt%。

一种提取多金属共伴生钽铌矿中钽铌及稀土元素的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及多金属共伴生钽铌矿的分解提取,具体地,本发明涉及一种提取多金属共伴生钽铌矿中钽铌及稀土元素的方法。

背景技术

[0002] 稀有金属钽和铌是一种重要的战略资源,钽铌及其化合物在钢铁冶金、电子技术、航空航天、低温超导及核工业领域一直有着广泛的应用。近些年来,随着经济的发展及科技的进步,市场对钽铌产品的需求量逐年增加。

[0003] 我国钽铌资源较为丰富,多分布于内蒙古,江西,新疆,广西,四川,湖南等省份,钽的工业储量近 4 万吨,铌的储量约为 12 万吨。不过,我国的钽铌资源多为多金属共伴生矿,矿物组成多以钛铁金红石、铌铁矿等形态存在,嵌布粒度为 20 μm ,大部分原矿品位 $< 0.02\text{wt}\%$,属于低品位难分解矿。我国是钽铌资源大国,更是钽铌需求大国。如何从我国现有的多金属共伴生钽铌矿中高效提取钽铌资源,一直是稀有金属冶金领域的研究热点。

[0004] 处理钽铌矿主要方法有酸法,碱法和氯化法等。目前国内外工业最常用的是酸法,主要包括氢氟酸法和氢氟酸-硫酸法。利用氢氟酸及氢氟酸-硫酸混合酸分解钽铌矿,操作主要在 90 ~ 100 $^{\circ}\text{C}$ 温度下进行。该工艺流程简单,钽铌的浸取率高 ($> 85\%$)。不过在操作过程中,氢氟酸的挥发 (约 10%) 容易造成操作环境的危害,并且该法对实验器材的材质有着高的要求,这使得无氟化工工艺的开发成为今后分解钽铌矿的主要研究方向。酸法中硫酸法可以分为硫酸溶液浸出和硫酸化焙烧两种方法,不过采用硫酸法钽铌的浸取率都不高 (一般 $< 80\%$)。碱法主要以氢氧化钾和氢氧化钠为原料,利用钽铌的两性性质将其熔 (溶) 到碱溶液中,该法对于钽铌矿中硅的含量有着较高的要求。氯化法主要是利用各元素氯化衍生物的蒸汽压的差别,对钽铌矿中的主要组分加以分离。

[0005] 值得注意的是,前述的方法大部分都只适用于钽铌精矿,对于低品位的钽铌矿来说并不适用。我国的钽铌资源多为低品位难处理多金属共伴生矿,而且较难富集。因此,寻求一种较为经济且对环境友好的处理多金属共伴生钽铌矿的方法势在必行。

发明内容

[0006] 针对现有多金属共伴生钽铌矿分解提取钽铌工艺技术的不足,本发明提供一种提取多金属共伴生钽铌矿中有价金属元素的方法,如钽铌和稀土元素 (钇、铈等)。该法既可以高效的提取多金属共伴生钽铌矿中有价金属元素,又可以有效地降低成本的无氟化工艺流程,所需原料浓硫酸、硫酸钠和硫酸铵来源广泛且成本低,实验易于操作,而且对设备要求低,对环境友好,满足绿色冶金对清洁生产的要求。

[0007] 为实现上述目的,本发明采用以下技术方案:

[0008] 一种提取多金属共伴生钽铌矿中钽铌及稀土元素的方法,该方法包括以下步骤:

[0009] 1) 将多金属共伴生钽铌矿磨碎,至粒度为 -200 目 ~ -500 目,并按钽铌矿:浓硫酸:硫酸钠:硫酸铵 = 1 : 0.1 ~ 4 : 0.1 ~ 4 : 0.1 ~ 4 的质量比配料;

[0010] 2) 将步骤 1) 中的配料混合均匀, 在 200 ~ 400℃ 下焙烧 0.5 ~ 5h, 得到焙烧好的物料;

[0011] 3) 将步骤 2) 中焙烧好的物料在 30 ~ 100℃ 下进行水浸, 水浸时间为 0.5 ~ 4h; 过滤得到滤渣及含有钽铌和稀土元素的滤液;

[0012] 4) 将过滤之后得到的滤渣在 30 ~ 100℃ 下利用草酸进行酸浸, 草酸溶液浓度为 5 ~ 100g · L⁻¹, 浸取时间为 0.5 ~ 4h, 过滤并洗涤; 得到含有钽和铌的滤液。

[0013] 如上所述的提取多金属共伴生钽铌矿中钽铌及稀土元素的方法, 优选地, 所述的步骤 1) 中的钽铌矿、浓硫酸、硫酸钠和硫酸铵的质量比为 1 : 0.5 ~ 2 : 0.5 ~ 2 : 0.5 ~ 2。

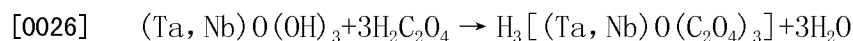
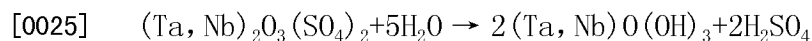
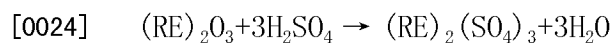
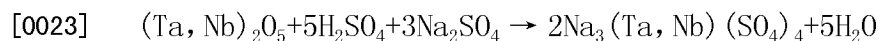
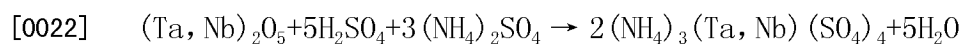
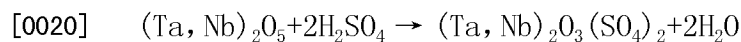
[0014] 如上所述的提取多金属共伴生钽铌矿中钽铌及稀土元素的方法, 优选地, 所述步骤 2) 中的焙烧为在 200 ~ 330℃ 下焙烧 1 ~ 3h。

[0015] 如上所述的提取多金属共伴生钽铌矿中钽铌及稀土元素的方法, 优选地, 所述的步骤 3) 中进行水浸时固液比 (g/mL) 为 1 : 4 ~ 1 : 5, 温度为 50 ~ 90℃, 浸取时间为 0.5 ~ 2.5h。

[0016] 如上所述的提取多金属共伴生钽铌矿中钽铌及稀土元素的方法, 优选地, 所述的步骤 4) 中进行酸浸时固液比 (g/mL) 为 1 : 4 ~ 1 : 5, 草酸浓度为 10 ~ 50g · L⁻¹, 温度为 70 ~ 90℃, 浸取时间为 0.5 ~ 2h。

[0017] 如上所述的提取多金属共伴生钽铌矿中钽铌及稀土元素的方法, 优选地, 所述多金属共伴生钽铌矿中 (Nb, Ta)₂O₅ 含量大于 0.028wt%。

[0018] 本发明所涉及的可能的主要反应机理如下:



[0027] 本发明方法中影响钽铌及稀土元素浸出率的关键参数有钽铌矿: 浓硫酸: 硫酸钠: 硫酸铵的质量比、煅烧温度、煅烧时间、酸浸浓度、酸浸温度、酸浸时间及固液比等。特别的, 钽铌矿: 浓硫酸: 硫酸钠: 硫酸铵的质量比、煅烧温度和煅烧时间在参数限定范围内变化时能对浸出率有着先增大后略微降低的影响; 酸浸浓度、酸浸温度、酸浸时间及固液比各参数的优选配合能起到增大钽铌及稀土元素浸出率的作用。

[0028] 本发明的有益效果在于: 该方法实现了对多金属共伴生钽铌矿中钽铌及稀土元素的高效浸出, 尤其是针对低品位的难分解矿, 铌和钽的浸出率在 95% 以上, 稀土元素的浸出率接近 100%, 极大提高了资源的利用率。工艺过程流程简单, 操作简便, 原料成本低且对环境无污染, 有效的避免了氢氟酸法分解钽铌矿带来的环境危害, 具有巨大的环境效益和经济效益, 满足当前绿色冶金对清洁化生产的要求。

附图说明

[0029] 图 1 为本发明的提取多金属共伴生钽铌矿中钽铌及稀土元素的工艺流程图。

具体实施方式

[0030] 下面结合附图及具体实施例详细介绍本发明。但以下的实施例仅限于解释本发明，本发明的保护范围应包括权利要求的全部内容，不仅仅限于本实施例。

[0031] 实施例 1

[0032] 工艺流程如图 1 所示，将四川攀西地区某钽铌原矿 100g（主要化学成分如表 1 所示），磨碎至粒度为 -200 目～-500 目，与浓硫酸（含量 98wt%）50g、硫酸钠 50g 和硫酸铵 50g 进行配料并混合均匀，放入马弗炉中进行焙烧，控制焙烧温度为 330℃，焙烧时间为 1h。焙烧后将得到的物料加入到水中，固液比（g/mL）为 1：4，在 90℃下搅拌 0.5h 后进行过滤，得到含有钽铌和稀土元素的滤液。将滤渣置于浓度为 $10\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 草酸溶液中进行酸浸，固液比（g/mL）为 1：5，在 70℃下搅拌 1h，过滤并洗涤，得到含有钽铌的滤液。将得到的两份滤液分别移至容量瓶中进行定容，并对其中钽铌和稀土元素的含量进行检测。此外还需要对滤渣中的钽铌及稀土元素进行检测。

[0033] 经计算，钽的浸出率为 96.8%，铌的浸出率为 96.1%，稀土元素的浸出率为 98.7%。

[0034] 表 1. 四川攀西地区某钽铌原矿成分，wt%

[0035]

成分	wt%	成分	wt%
TR ₂ O ₃	0.30	S	0.014
Nb ₂ O ₅	0.056	K ₂ O	3.89
Ta ₂ O ₅	0.030	Na ₂ O	0.62
ZrO ₂	1.36	Al ₂ O ₃	7.18
HfO ₂	0.022	SiO ₂	73.36
TFe	8.76	TiO ₂	0.60

[0036] 实施例 2

[0037] 将四川攀西地区某钽铌原矿 100g（主要化学成分如表 1 所示），磨碎至粒度为 -200 目～-500 目，与浓硫酸（含量 98wt%）50g、硫酸钠 100g 和硫酸铵 100g 进行配料并混合均匀，放入马弗炉中进行焙烧，控制焙烧温度为 300℃，焙烧时间为 2h。焙烧后将得到的物料加入到水中，固液比（g/mL）为 1：4，在 90℃下搅拌 1h 后进行过滤，得到含有钽铌和稀土元素的滤液。将滤渣置于浓度为 $20\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 草酸溶液中进行酸浸，固液比（g/mL）为 1：4，在 70℃下搅拌 1.5h，过滤并洗涤，得到含有钽铌的滤液。将得到的两份滤液分别移至容量瓶中进行定容，并对其中钽铌和稀土元素的含量进行检测。此外还需要对滤渣中的钽铌及稀土元素进行检测。

[0038] 经计算，钽的浸出率为 98.2%，铌的浸出率为 96.7%，稀土元素的浸出率为 99.0%。

[0039] 实施例 3

[0040] 将四川攀西地区某钽铌原矿（主要化学成分如表 1 所示）100g 磨碎至粒度为 -200 目～-500 目，与浓硫酸（含量 98%）100g、硫酸钠 50g 和硫酸铵 50g 进行配料并混合均匀，放入马弗炉中进行焙烧，控制焙烧温度为 300℃，焙烧时间为 2 h。焙烧后将得到的物料加入到水中，固液比（g/mL）为 1：4，在 90℃下搅拌 2h 后进行过滤，得到含有钽铌和稀土元素的滤液。将滤渣置于浓度为 30g·L⁻¹ 草酸溶液中进行酸浸，固液比（g/mL）为 1：4，在 80℃下搅拌 2h，过滤并洗涤，得到含有钽铌的滤液。将得到的两份滤液分别移至容量瓶中进行定容，并对其中钽铌和稀土元素的含量进行检测。此外还需要对滤渣中的钽铌及稀土元素进行检测。

[0041] 经计算，钽的浸出率为 95.8%，铌的浸出率为 97.1%，稀土元素的浸出率为 98.9%。

[0042] 实施例 4

[0043] 将四川攀西地区某钽铌原矿 100g（主要化学成分如表 1 所示），磨碎至粒度为 -200 目～-500 目，与浓硫酸（含量 98wt%）100g、硫酸钠 100g 和硫酸铵 100g 进行配料并混合均匀，放入马弗炉中进行焙烧，控制焙烧温度为 250℃，焙烧时间为 1.5h。焙烧后将得到的物料加入到水中，固液比（g/mL）为 1：5，在 70℃下搅拌 2.5h 后进行过滤，得到含有钽铌和稀土元素的滤液。将滤渣置于浓度为 40g·L⁻¹ 草酸溶液中进行酸浸，固液比（g/mL）为 1：5，在 80℃下搅拌 0.5h，过滤并洗涤，得到含有钽铌的滤液。将得到的两份滤液分别移至容量瓶中进行定容，并对其中钽铌和稀土元素的含量进行检测。此外还需要对滤渣中的钽铌及稀土元素进行检测。

[0044] 经计算，钽的浸出率为 97.9%，铌的浸出率为 95.6%，稀土元素的浸出率为 99.3%。

[0045] 实施例 5

[0046] 将内蒙古白云鄂博某钽铌原矿 100g（主要化学成分如表 2 所示），磨碎至粒度为 -200 目～-500 目，与浓硫酸（含量 98wt%）200g、硫酸钠 50g 和硫酸铵 50g 进行配料并混合均匀，放入马弗炉中进行焙烧，控制焙烧温度为 250℃，焙烧时间为 1.5h。焙烧后将得到的物料加入到水中，固液比（g/mL）为 1：5，在 70℃下搅拌 2h 后进行过滤，得到含有钽铌和稀土元素的滤液。将滤渣置于浓度为 40g·L⁻¹ 草酸溶液中进行酸浸，固液比（g/mL）为 1：5，在 90℃下搅拌 1.5h，过滤并洗涤，得到含有钽铌的滤液。将得到的两份滤液分别移至容量瓶中进行定容，并对其中钽铌和稀土元素的含量进行检测。此外还需要对滤渣中的钽铌及稀土元素进行检测。

[0047] 经计算，钽的浸出率为 97.1%，铌的浸出率为 96.4%，稀土元素的浸出率为 98.5%。

[0048] 表 2. 内蒙古白云鄂博某钽铌原矿成分，wt%

[0049]

成分	wt%	成分	wt%
TR ₂ O ₃	0.30	S	0.08
Nb ₂ O ₅	0.65	K ₂ O	3.41
Ta ₂ O ₅	0.42	Na ₂ O	0.03
ZrO ₂	2.98	Al ₂ O ₃	6.27
HfO ₂	0.02	SiO ₂	76.18
TFe	8.76	TiO ₂	0.90

[0050] 实施例 6

[0051] 将内蒙古白云鄂博某钽铌原矿 100g(主要化学成分如表 2 所示),磨碎至粒度为 -200 目~ -500 目,与浓硫酸(含量 98wt%)200g、硫酸钠 100g 和硫酸铵 100g 进行配料并混合均匀,放入马弗炉中进行焙烧,控制焙烧温度为 200℃,焙烧时间为 3h。焙烧后将得到的物料加入到水中,固液比(g/mL)为 1 : 5,在 50℃下搅拌 2.5h 后进行过滤,得到含有钽铌和稀土元素的滤液。将滤渣置于浓度为 50g · L⁻¹草酸溶液中进行酸浸,固液比(g/mL)为 1 : 5,在 90℃下搅拌 2h,过滤并洗涤,得到含有钽铌的滤液。将得到的两份滤液分别移至容量瓶中进行定容,并对其中钽铌和稀土元素的含量进行检测。此外还需要对滤渣中的钽铌及稀土元素进行检测。

[0052] 经计算,钽的浸出率为 96.9%,铌的浸出率为 97.4%,稀土元素的浸出率为 99.1%。

[0053] 实施例 7

[0054] 将内蒙古白云鄂博某钽铌原矿 100g(主要化学成分如表 2 所示),磨碎至粒度为 -200 目~ -500 目,与浓硫酸(含量 98wt%)200g、硫酸钠 200g 和硫酸铵 200g 进行配料并混合均匀,放入马弗炉中进行焙烧,控制焙烧温度为 200℃,焙烧时间为 3h。焙烧后将得到的物料加入到水中,固液比(g/mL)为 1 : 5,在 50℃下搅拌 2.5 h 后进行过滤,得到含有钽铌和稀土元素的滤液。将滤渣置于浓度为 50g · L⁻¹草酸溶液中进行酸浸,固液比(g/mL)为 1 : 5,在 90℃下搅拌 1h,过滤并洗涤,得到含有钽铌的滤液。将得到的两份滤液分别移至容量瓶中进行定容,并对其中钽铌和稀土元素的含量进行检测。此外还需要对滤渣中的钽铌及稀土元素进行检测。

[0055] 经计算,钽的浸出率为 98.5%,铌的浸出率为 98.0%,稀土元素的浸出率为 99.5%。

[0056] 综上所述,本发明提出的提取多金属伴生矿中钽铌及稀土元素的方法,实现了对多金属伴生矿中钽铌及稀土元素的高效浸出,尤其是针对低品位的难分解矿,钽和铌的浸出率均在 95%以上,稀土元素的浸出率接近 100%,极大提高了资源的利用率。工艺工程操作简单,对环境无污染,有效的避免了氢氟酸法分解多金属伴生矿带来的环境危害,具有巨大的环境效益,满足当前绿色冶金对清洁化生产的要求。

[0057] 本发明未详细阐述部分属于本领域技术人员的公知技术。

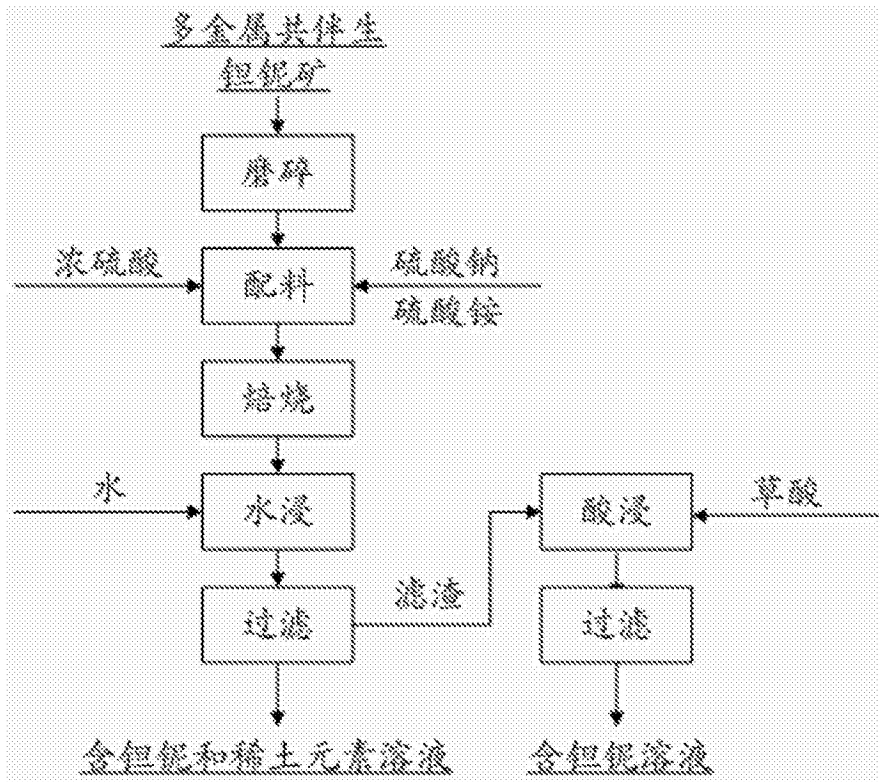


图 1