doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2024.11.002

钽铌清洁冶金与纯化技术研究进展与探讨

韩桂洪,孙虎,车玉思,何季麟

(郑州大学 中原关键金属实验室,郑州 450001)

摘要:钽铌是至关重要的战略性金属。随着高端制造业对先进材料的需求不断增加,以及绿色发展理念的深刻践行,产品纯化精制和过程清洁循环已成为钽铌湿法冶金的重要转型目标。本文概述了我国钽铌原生资源及二次资源的特点与利用现状,系统介绍了钽铌原料绿色分解技术、钽铌溶液分离与纯化技术、钽铌冶金废水增值利用技术的新进展,结合工业实际对比分析了各技术优缺点,并从资源保障、技术发展方向及污染物全面治理等方面提出了展望和建议,以期为钽铌冶金工业的可持续高质量发展提供支持。

关键词:钽;铌;湿法冶金;分离纯化;清洁技术;研究进展

中图分类号:TF841.6　　**文献标志码**:A　　**文章编号**:1007-7545(2024)11-0005-14

Research Progress of and Discussion on Clean Metallurgy and Purification Techniques for Tantalum and Niobium

HAN Guihong, SUN Hu, CHE Yusi, HE Jilin

(Zhongyuan Critical Metals Laboratory, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Tantalum and niobium are crucial strategic metals. Amidst the escalating demand for advanced materials in high-end manufacturing industry and the profound implementation of the green development concept, the purification and refinement of products as well as the cleanliness and circularity of processes have emerged as pivotal transformation goals for the hydrometallurgy of tantalum and niobium. In this paper, an overview of the characteristics and current utilization status of primary and secondary tantalum and niobium resources in China was provided. The latest advancements in green decomposition technologies for tantalum and niobium raw materials, separation and purification techniques for tantalum and niobium solutions, and value-added utilization technologies for metallurgical wastewater were systematically introduced. The advantages and disadvantages of each technology were compared and analyzed according to industrial practice, and the prospects and suggestions were put forward from the aspects of resource security, technology development direction and comprehensive pollution control, so as to provide support for the sustainable and high-quality development of tantalum and niobium metallurgical industry.

Key words: tantalum; niobium; hydrometallurgy; separation and purification; clean technology; research progress

金属钽和铌的物理化学性质相近,具有熔点高、耐腐蚀性强、导电导热性能好、介电常数大等优异性能,在核能、电子信息、新能源、航空航天等领域发挥着举足轻重的作用[1]。目前,90%的铌用于生产高强

收稿日期:2024-10-07

基金项目:河南省高校科技创新团队支持计划项目(24IRTSTHN015);国家自然科学基金河南联合重点基金资助项目(U2004215);国家自然科学基金面上项目(52374280);中原关键金属实验室研究基金资助项目(GJJSGFYQ202306)

作者简介:韩桂洪(1981-),男,博士,博士生导师;**通信作者**:何季麟(1945-),男,中国工程院院士,博士生导师

度低合金钢和高温合金[2];79%的钽应用于电容器制造和加工材领域[3]。杂质对先进钽铌材料的性能有着显著的影响,高端电容器、靶材、光学玻璃等常要求钽铌原材料达到4N5及以上[4]。我国现行工业标准YS/T 547—2007和YS/T 548—2007要求高纯氧化钽、氧化铌分别不低4N5和4N8。然而,超高纯钽铌产品(5N~6N)长期由美国和日本公司垄断,为摆脱进口依赖,国内企业正加强对钽铌提纯技术的攻关[4]。

我国目前钽铌湿法冶金生产存在金属回收率低、污染负荷重和产品质量不稳定问题,难以满足先进钽铌材料制备的原材料要求,距离国家低碳环保战略目标仍有较大差距。工业主流的钽铌湿法冶金工艺主要包括氢氟酸-硫酸混酸分解、仲辛醇/MIBK萃取、洗涤除杂、循环萃取提纯、钾盐沉钽/氨中和沉铌—煅烧等工序,不可避免地产生大量强酸性、高氟、高氨氮、高COD废水[5],存在较大的污染风险。此外,由于本土钽铌资源禀赋差,而海外矿产供应不稳定,冶炼厂经常采用酸法大量处理多源的成分复杂的锡渣、钛渣、钽铁合金等低品位原料或废旧电容器等二次资源,造成氨氮废水量大、溶液杂质种类多、含量高,深度脱除困难[6-7]。综上,钽铌绿色高效分离提纯和废水清洁循环利用已成为工业实际的迫切需求。

1 中国钽铌资源概况

钽铌主要以钽铁矿、铌铁矿、钶钽铁矿、烧绿石等形式赋存于地壳中。我国钽铌矿山及控股海外矿山基本情况如表1所示。我国钽资源相对匮乏,2022年对外依存度接近93%。目前查明具有经济价值的钽资源量(按Ta_2O_5计)仅约5万t,主要分布在江西、广东、内蒙古等地(图1(a))[8]。其中,江西宜春的花岗岩型钽铌矿蕴含钽资源量1.8万t,是我国钽精矿年产量最大的矿床;福建南平花岗伟晶岩型钽铌矿是我国极少数富钽矿山,也是重要的钽精矿产区[9],但鉴于植被保护已禁止开采。我国铌资源储量丰富,95%以上集中在内蒙古和湖北(图1(b))[10]。内蒙白云鄂博矿是世界上最大的稀土矿床,同时也属于世界第二位超大规模的铌矿床,其已探明的铌资源量(按Nb_2O_5计)超过660万t[11];另外,湖北竹山庙垭稀土矿床伴生铌资源量超90万t[10]。虽然本土资源总量大,但我国铌的对外依存度仍超过99%[8]。究其原因,我国铌矿结构复杂并多伴生于多金属矿床,铌品位低、赋存条件复杂、嵌布粒度细,用于生产铌精矿存在含铌矿相复杂难解离、回收率低、经济性差等问题,因此长期未得到有效利用[12]。为稳固关键矿产的供应,国内企业也积极布局海外矿山。2011年中国铌业收购了世界最大的铌生产商——巴西CBMM公司15%股权;洛阳钼业于2016年收购了巴西NML铌矿100%权益,成为了世界第二大铌生产商,旗下Catalão矿区烧绿石型铌资源量超过3 240万t[13]。

表1 中国及海外控股钽铌矿山的基本情况[7,9,11,13]

Table 1 Basic information of tantalum and niobium mines in China and overseas holdings[7,9,11,13]

矿区	矿床类型	品位/%		储量/kt	
		Ta_2O_5	Nb_2O_5	Ta_2O_5	Nb_2O_5
江西宜春钽铌矿	花岗岩型	0.011	0.008	18.22	14.79
江西松树岗钽铌矿	花岗岩型	0.014	0.023	1.36	22.70
福建南平钽铌矿	花岗伟晶岩型	0.035	0.015	1.65	1.90
四川甲基卡矿	伟晶岩型	0.004	0.012	3.72	8.69
湖南茶陵矿	花岗岩型	0.012	0.011	2.59	2.30
湖南临武矿	气成热液型	0.013	0.012	4.09	3.90
广东博罗524铌铁矿	花岗岩型	0.004	0.021	6.13	36.41
广东博罗525铌铁矿	花岗岩型	0.008	0.013	11.10	17.99
广西栗木矿	花岗岩型	0.016	0.015	2.62	2.68
新疆可可托海矿	花岗伟晶岩型	0.049	0.006	1.05	0.50
湖北竹山县稀土矿	碳酸岩型	/	0.118	/	929.54
内蒙白云鄂博铁矿	高温热液型	/	0.141	/	909.01
内蒙白云鄂博都拉哈拉矿	含铌稀土白云岩型	/	0.202	/	669.95
Catalão铌矿(洛钼巴西)	碳酸岩型	/	1.08~1.67	/	>32 400

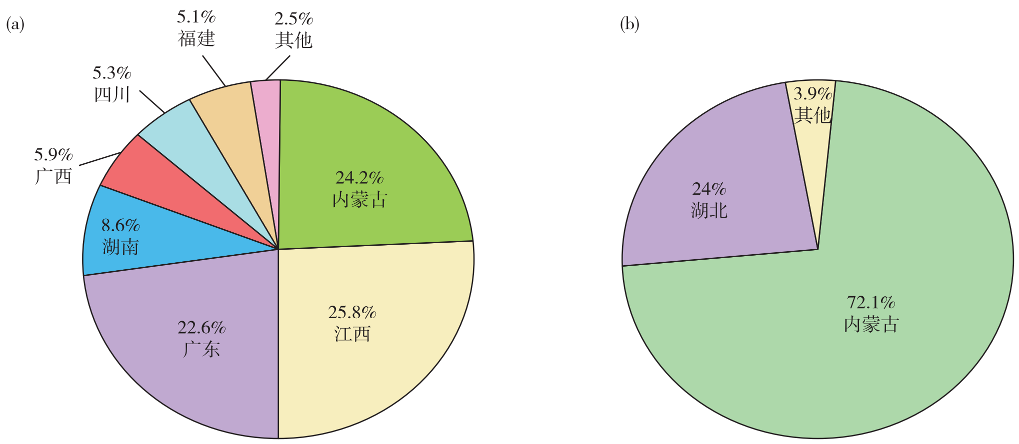

图 1　中国钽(a)和铌(b)一次资源的分布情况

Fig. 1　Distribution of primary resources of tantalum (a) and niobium (b) in China

原生资源选矿得到的精矿是钽铌冶金的主要原料,但由于自然资源有限,过度开发影响产业和生态的良性发展,钽铌二次资源的回收利用愈发受到重视。钽铌二次资源主要有两大类:冶金工业产出的废料和老化退役的废旧电容。表 2 简要汇总了二次资源预富集或提取钽铌的研究进展。冶金原料中伴生钽铌元素在提炼主金属后得到富集,形成含钽铌废料,如锡渣、钨渣、钛渣、锑渣等。锡渣作为钽冶金原料备受关注[14],大量研究证实化学选矿可将其中的钽铌富集 3～10 倍。由于铌与钛亲和性强,钛冶金原料往往伴生铌,钒钛磁铁矿冶炼和钛白粉生产过程均会产出含铌废料[15]。包钢含铌冶金渣产出量大,虽然铌品位较低,但金属总量大,具有重要的回收价值[12]。随着钽电容器生产和消费量的逐步提高,废旧电容器的再生利用成为缓解钽资源不足的重要途径[16]。废旧钽电容器经初步热解、机械剥离处理后,钽含量可达到 70%以上,是比钽精矿更为优质的冶金原料[17]。此外,城市化的逐步推进使得建筑、汽车等行业产出的废弃合金钢材持续增加,可作为回收铌资源的“城市矿产”[18]。

表 2　钽铌二次资源类型及富集或提取钽铌方法总结

Table 2　Summary of types of secondary tantalum and niobium resources and methods for their enrichment or extraction

二次资源	钽铌含量	预富集或提取方法	富集后品位或提取率
锡渣	0.29% Ta、0.58% Nb	焙烧—碱浸—酸浸预富集[19]	3.75% Ta、3.57% Nb
	0.23% Ta、0.47% Nb	$NaOH-HClO_4$ 浸出预富集[20]	0.79% Ta、1.28% Nb
	0.23% Ta、0.47% Nb	焙烧—$NaOH/H_3PO_4$ 浸出预富集[21]	0.85% Ta、1.45% Nb
	11% $(Ta,Nb)_2O_5$	磁场强化硫酸浸出富集钽铌[22]	34.69% $(Ta,Nb)_2O_5$
	4.0% Nb	NH_4F-HCl 混合浸出提取铌[23]	100%
钨渣	0.30% Ta、0.48% Nb	钠碱熔融—水浸富集钽铌[24]	1.5% Ta、3.72% Nb
转炉冶炼渣	6.1% Nb	硫酸焙烧—草酸浸出提取铌	92%
氯化钛白中和渣	2.4% Nb	盐酸浸出提取铌[25]	90%
$TiCl_4$ 料浆	0.23% Ta、2.23% Nb	蒸发—HCl 浸出富集钽铌[26]	5.57% Ta、53.4% Nb
铅细晶石	26.7% Ta、14.8% Nb	酸浸—萃取提取钽铌[27]	99%
废旧电容器	36.49% Ta	真空热解—机械分离富集钽[17]	72% Ta
	22% Ta	选择性浸出—氯化提取钽[28]	94%
	1.1% Ta	超声辅助消解—吸附提取钽[29]	98%

2　钽铌原料绿色分解技术

钽铌冶金第一步是破坏钽铌矿物结构,并使钽铌溶解进入溶液,实现与其他组分的初步分离。传统分解技术需消耗大量氢氟酸,给设备与环境带来严重负担,开发无氟硫酸、亚熔盐等分解技术更符合绿色环保要求,是钽铌工业值得发展的方向。

2.1　硫酸分解法

单一硫酸分解法适用于处理一些低品位钽铌原料。周仓等[30]确定了铌钽铁锰矿(含 Ta_2O_5 3.59%)硫酸浸出钽的最佳工艺参数为:矿物粒度 25 μm、H_2SO_4 浓度 10 mol/L、酸矿质量比 2.5∶1、焙烧温度 300 ℃、焙烧时间 4 h,此条件下钽浸出率可达 89%。杨帆西等[31]对硫酸分解钽铌铁锰矿的机理

进行了研究,发现 SnO_2、Al_2SiO_5 和 SiO_2 矿相不参与酸浸反应,MnO 和 Nb_2O_5 矿相与硫酸反应溶解;4 mol/L 的硫酸难以破坏矿物结构,稀硫酸也难以浸出钽铌矿物;Nb-SO_4 在 Nb 3d 轨道中的占比大于 Ta-SO_4 在 Ta 4f 轨道中的占比,说明铌相对于钽更易溶解。

由于铌在硫酸中的溶解度显著高于钽,且硫酸溶液中钽铌分离技术尚不成熟,所以硫酸分解法对单一铌资源适用性更好。郭青蔚等[32]针对包钢含铌转炉渣(含 Nb_2O_5 6.1%),开发了硫酸焙烧—草酸浸出—萃取—结晶的双提纯工艺,具体流程如图2所示。先通过硫酸焙烧、水洗除去可溶性硫酸盐;再采用草酸浸出、N235 萃取、硝酸-硝酸铵反萃得到富铌液;最后经蒸发结晶、煅烧制备出氧化铌产品。此工艺采用硫酸分解和预富集铌,再转草酸体系强化浸出和提纯过程,由此避免直接处理高杂质低浓度的铌液。考虑到草酸价格较高,可配套相应的回收系统。

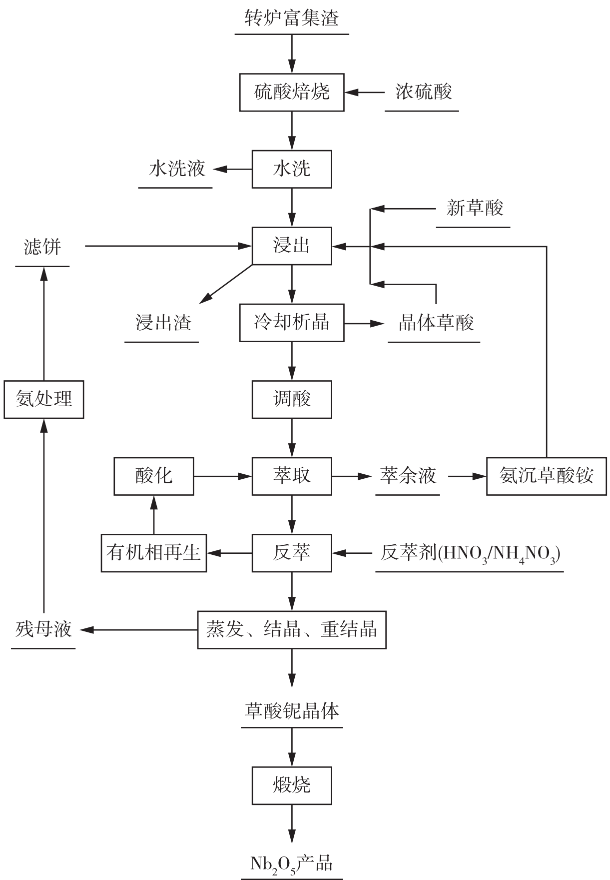

图2 转炉渣提铌工艺流程图

Fig. 2 Process flowchart for niobium extraction from converter slag

硫酸分解法具有药剂成本低的显著优势,但浓硫酸作用下大部分杂质会与钽铌协同浸出,初步只能得到低浓度钽铌溶液,后续钽铌富集和提纯难度高;且对于钽铌复合资源,仍需加强铌钽分离技术的攻关。

2.2 碱熔分解法

传统碱熔分解是将钽铌矿与 NaOH 或 KOH 混合焙烧至熔融态进行分解。为了降低高温体系的黏度和温度,可采用钾钠氢氧化物或碳酸盐混合试剂。以苛性钠为例,碱熔过程主要反应如式(1)、(2)所示。NaOH 分解后,多钽(铌)酸钠、氧化锰和氧化铁均转入沉淀中,钨、锡、铝等以硅酸盐形式进入溶液。后续用热盐酸选择性浸出沉淀物中的铁、锰,得到富集的钽铌混合氧化物。

$$Fe[(Ta,Nb)O_3]_2+6NaOH=2Na_3(Ta,Nb)O_4+FeO+3H_2O \quad (1)$$

$$Mn[(Ta,Nb)O_3]_2+6NaOH=2Na_3(Ta,Nb)O_4+MnO+3H_2O \quad (2)$$

在 KOH 分解工艺中,碱熔后钽铌能直接以多钽(铌)酸钾形式进入溶液,相比钠碱法冶金流程更短,不足之处是试剂成本更高。SHIKIKA 等[33]采用 KOH 熔融焙烧含 10.3% Ta_2O_5、58.6% Nb_2O_5 的钽铌精矿,在焙烧温度 450 ℃、焙烧时间 2 h、KOH 与钽铌氧化物摩尔比为 13.2 的最佳条件下,钽、铌水浸溶出率分别可达到 87% 和 92%。TANVAR 等提出了一种微波辅助 KOH 焙烧—溶剂萃取从铌铁矿中提取铌和钽的新方法[32]。微波场强化作用可使焙烧时间缩短至 5.6 min,产物水浸过程中钽、铌浸出率分别为 88.12%和 93.57%。

碱熔分解法存在碱消耗量过高、操作强度大、设备寿命短等不足,目前优化工艺的主要方向是减少碱消耗和多金属综合回收。GHAMBI 等[34]提出了一种基于钠碱还原焙烧的钽铌提取新工艺,具体流程如图3所示。在 800~950 ℃高温下,原料中的钽铌组分与配入的碳酸钠、固体钽反应,生成钽酸钠和铌酸钠(式3);同时铁氧化物组分被还原为金属铁(式4)。高温过程中,钠碱形成的液相可强化铁氧化物还原,而铁氧化物还原后能降低碱消耗(减少铁酸钠生成)[35]。焙烧产物中的金属铁通过磁选分离;非磁性物通过水浸、碳化回收过剩碱,余下富钽/铌酸钠渣利用草酸提纯、$NaHSO_4$ 转型为氧化物(式5~6)。该法在钽铌的碱熔分解基础上,联合了铁还原—磁选与过剩碱回收,在低碱耗条件下同时实现了钽、铌、铁三种金属的综合利用,对于处理我国丰富铌铁矿资源具有重要的借鉴价值。

$$Nb_2O_5+Ta_2O_5+2Na_2CO_3+2C=2NaNbO_3+2NaTaO_3+4CO(g) \quad (3)$$

$$Fe_3O_4+4C=3Fe+4CO(g) \quad (4)$$

$$2NaHSO_4(a)+2NaTaO_3=2Na_2SO_4(a)+H_2O(l)+Ta_2O_5 \quad (5)$$

$$2NaHSO_4(a)+2NaNbO_3=2Na_2SO_4(a)+H_2O(l)+Nb_2O_5 \quad (6)$$

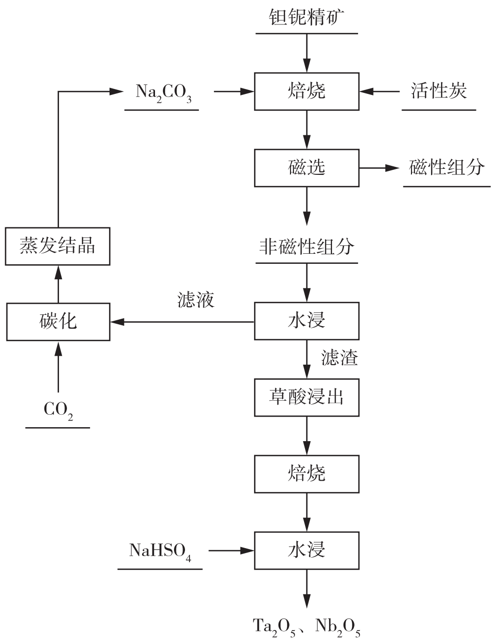

图 3　基于碱熔还原焙烧的钽铌精矿提取钽铌工艺流程图

Fig. 3　Process flowchart for tantalum and niobium extraction from concentrates based on alkaline fusion and reduction roasting

2.3　碱压煮分解法

碱压煮分解法通常是将钽铌原料与质量浓度 35%～45% NaOH 或 KOH 溶液加入高压釜中,在 150～200 ℃下反应 2～3 h。碱压煮过程中钽铌组分先是生成多钽(铌)酸盐,然后转化为偏钽(铌)酸盐,如式 7～9 所示。分解完成后,沉淀物用盐酸浸洗除去铁、锰等杂质,而后过滤得到偏钽(铌)酸盐滤饼,滤液补充碱液再返回高压釜。

$$3Fe[(Ta,Nb)O_3]_2+8NaOH(a)+(n-1)H_2O(l)=Na_8(Ta,Nb)_6O_{19}\cdot nH_2O+3Fe(OH)_2 \quad (7)$$

$$3Mn[(Ta,Nb)O_3]_2+8NaOH(a)+(n-1)H_2O(l)=Na_8(Ta,Nb)_6O_{19}\cdot nH_2O+3Mn(OH)_2 \quad (8)$$

$$Na_8(Ta,Nb)_6O_{19}\cdot nH_2O=6Na(Ta,Nb)O_3+2NaOH(a)+(n-1)H_2O(l) \quad (9)$$

碱压煮温度远低于碱熔焙烧,热化学作用力偏弱。为提高钽铌分解效率,XIE 等[36]利用高压溶解氧强化钽渣的碱煮分解,在氧分压 2.5 MPa、温度 200 ℃、NaOH 质量浓度 40%、液固比 4∶1、反应时间 2 h 的最佳条件下,钽、铌分解率分别高达 93.62%和 95.42%,压煮后的沉淀物采用低浓度氢氟酸即可充分浸出。

相比碱熔分解法,碱压煮法能耗更低、碱消耗量更少,但处理一些低品位难分解钽铌矿效果一般[37],因此未在工业上取得广泛应用。此外,碱分解法存在后处理工序长、试剂成本高的共性问题。如果能攻克碱液直接分离和提纯钽铌的技术难题,碱分解法的竞争力将得到显著提升。

2.4　熔融磷酸盐分解法

经典的酸分解法利用氢氟酸的强腐蚀性和氟离子配位作用实现铌钽矿分解和浸出,而高温熔融态磷酸盐也有类似的作用[38]。NETE 等[39]按照 $Na_2HPO_4/(Ta,Nb)_2O_5=16$(质量比)配制了钽铌矿-磷酸盐混合物,再加热混合物至 800 ℃,冷却后对焙烧产物进行水浸。研究证实,浸出液中的钽、铌分别以 $Ta(PO_4)_2^-$ 和 $Nb(PO_4)_2^-$ 的形式存在,且铌和钽的浸出率都接近 100%。该方法为钽铌无氟高效分解提供了新思路,但也存在磷酸盐添加量多、焙烧能耗高的问题。

3　钽铌溶液分离与纯化技术

沉淀或结晶单一钽/铌产品前要进行钽铌分离和除杂。工业上主要通过萃取法实现钽铌分离与纯化,其他潜在的方法包括离子交换法、化学沉淀法、分步结晶法等。

3.1　萃取法

萃取法成本低、处理量大、自动化程度高,是工业钽铌湿法冶金流程中最主要的工序[37]。钽铌混合浸出液经历矿浆/清液萃取、有机洗涤(杂质洗脱)、反铌提钽、反钽等工序,得到洁净的高浓度铌液和钽液,用于制备氟钽酸钾、氧化铌、氧化钽等产品。生产冶金级钽铌产品(99%～99.6%纯度)时,萃取、反萃取总级数为 70～90 级;生产高纯钽、铌产品(≥4N5)时,提纯级数还要各增加 50 级以上。在萃取剂的选择上,研究人员进行了许多尝试,目前有甲基异丁基酮(MIBK)、磷酸三丁酯(TBP)、乙酰胺和仲辛醇等得到工业应用。常用钽铌冶金萃取剂对比如表 3 所示。为克服传统萃取剂的不足或针对不同的浸出体系,一些新型萃取剂也被开发出来。

表 3 常用钽铌冶金萃取剂的对比

Table 3 Comparisons among common extractants for tantalum and niobium metallurgy

萃取剂	类型	优势	不足
MIBK	酮类	容量大、选择性好、黏度小	水溶性大、挥发性强
仲辛醇	醇类	容量大、价格低、水溶性小	黏度大、易乳化、气味重
TBP	脂类	反应性强、挥发性弱、水溶性小	选择性较差、密度大、易乳化
乙酰胺	胺类	水溶性小、挥发性弱	萃钽容量小、选择性较差

3.1.1 酮类萃取剂

因寒冷气候下仲辛醇黏度大,我国北方企业多采用黏度较小的 MIBK 从氢氟酸—硫酸浸出液中提取钽铌。MIBK 在含氢氟酸体系中对钽铌的萃取属于佯盐萃取类型。在强酸溶液中,MIBK 氧原子上的孤对电子吸引 H^+ 或水合氢离子形成佯盐离子,然后依靠静电引力结合水相中氟钽/铌阴离子。MIBK 选择性萃取、反萃钽或铌主要靠调整水相中氢氟酸和硫酸的浓度来实现。钽铌在高酸度下都能被萃取,但在低酸度时只有钽可以被萃取。此外,硫酸的酸度对杂质分离也有较大影响。

TOURE 等[40] 比较了 MIBK 和 4-甲基苯乙酮(4-MAcPh)在不同 H_2SO_4 浓度下萃取钽铌的效率。结果表明,两种溶剂对铌的萃取效果相似,但 4-MAcPh 对钽的萃取效率比 MIBK 提高了 1.3 倍,并在 Ag、Fe、Ni、Mn 等杂质共存情况下展现出了良好的萃钽选择性。此外,4-MAcPh 在 6 mol/L 硫酸中仅损失 0.14%~4%,较少的溶解损失有望弥补其价格昂贵的缺点。综合来看,4-MAcPh 可作为高钽电容器废料提钽的萃取剂选择。

3.1.2 醇类萃取剂

由于仲辛醇相对 MIBK 具有低成本的优势,我国南方企业多采用仲辛醇从氢氟酸-硫酸浸出液中提取钽铌。仲辛醇萃取钽铌的机理也是佯盐萃取,萃取反应如式 10~11 所示。含氢氟酸体系中各金属离子与仲辛醇结合的先后顺序为 Ta>Nb>W>Ti>Fe>Mn,其中钨杂质的分离具有边界指标性质,只要钨残余量达标,其他杂质均可合格。酸度对仲辛醇萃取的影响与 MIBK 相似,随着硫酸酸度增加,钽、铌、钨萃取率呈增长趋势,但即使低酸度条件下也有一定量钨被萃取。

$$H^+ + TaF_6^- + 2ROH = HTaF_6 \cdot 2ROH \quad (10)$$

$$H^+ + NbF_6^- + 2ROH = HNbF_6 \cdot 2ROH \quad (11)$$

正辛醇也具备选择性萃取氟钽酸根离子的能力。MASLOBOEVA 等[27] 以含钽氢氟酸-硫酸和氢氟酸-硝酸两种溶液为对象,在有机相/水相=2(体积比)的条件下,钽的一级萃取率均达到 80%~84%;通过 5~6 级萃取,钽几乎可以完全回收,反萃阶段采用纯水即可,最终生产的钽产品杂质含量符合工业要求。正辛醇萃取钽级数较少,价格相对不高,值得进一步探究其在钽铌共存溶液中的萃取效果。

3.1.3 脂类萃取剂

TBP 萃取时是先结合水合质子形成大的阳离子,然后再与钽铌阴离子缔合。TBP 与钽铌离子的结合能力要强于仲辛醇和 MIBK,所以其更加适合钽铌稀溶液。钽的萃取在弱酸性和强酸性溶液中都可以进行,但铌只能从 HF 浓度大于 4 mol/L 的溶液中萃取。TBP 因其密度和黏度较大的因素,常与稀释剂混合进行萃取操作[41]。

MICHEAU 等[42] 合成了一系列膦酸酯官能化离子液体萃取剂,用于从硫酸介质中选择性萃取氟钽酸根。研究发现,合成的双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺 N-(4-(二丁氧基膦酰基)丁基)-N-乙基哌啶鎓用于处理钽稀溶液(7 g/L)时,钽萃取率达到 99.1%,分配系数为 107.1。即使存在较多的 Nb、Fe、Ni、Ag、Mn 等杂质金属离子,新型离子液体萃取剂仍对钽离子体现出了高选择性。该萃取剂有望取代 TBP,用于稀溶液中钽的富集与纯化。

3.1.4 其他萃取剂

针对钽铌矿氢氟酸-硫酸浸出体系,RODRÍGUEZ 等[43] 以 Cyanex 923 为萃取剂,成功将 97.7% 的铌和 99.6% 的钽分离到有机相中,再依次用低、高浓度氟化铵-氨水溶液洗涤有机相,70% 的铌和 91% 的钽先后反萃出来。尽管 Cyanex 923 萃取钽铌的效率较高,但铌反萃较为困难,且钽铌反萃液为高氟、高氨氮溶液,后处理难度高。

针对单一氢氟酸浸出体系,DUTTA[44] 以三辛胺(TOA)为萃取剂,在有机相(含 25% TOA)/水相=2(体积比)的条件下,铌和钽的单级萃取率约为 98% 和 99%;随后依次用 1 mol/L 和 10 mol/L 的硝酸溶液,在油水比为 3 的条件下梯级反萃铌和钽。在氢氟酸浸出、硝酸反萃的水冶体系中,废渣主要为单一氟化物,便于处理,但试剂成本显著高于氢氟酸-硫酸体系。

针对钽铌矿 KOH 碱熔分解浸出产生的含铌钽

酸钾溶液，TANVAR 等[45]以甲基三辛基氯化铵(Aliquat 336)为萃取剂，在有机相与水相体积比为2∶1、萃取剂浓度为0.29 mol/L条件下，通过两级逆流萃取将93.6%的铌和88.1%的钽一并分离到有机相中；进而用0.3 mol/L硝酸＋0.5 mol/L草酸反萃铌，再用1 mol/L硝酸反萃钽。由于梯级反萃只能初步分离钽和铌，最终制得的氧化钽、氧化铌产品未达标。

针对磷酸盐熔融分解浸出产生的含 $Ta(PO_4)_2^-$ 和 $Nb(PO_4)_2^-$ 溶液，GUIRGUIS[46]以0.1 mol/L月桂醇(混合煤油)为萃取剂进行钽铌提取。研究发现，将pH调整至0.25后，铌单级萃取率接近55%，而钽萃取率仅约5%；将pH调整至2.0后，钽的单级萃取率提升至40%左右。因此，采用月桂醇在高酸度萃铌、低酸度萃钽，可以实现钽铌分离，后续分别采用纯水和硫酸溶液反萃铌和钽。该方法钽铌浸出和分离过程中的水相均以磷酸/硫酸介质为主，所用药剂类型较少，方便设备材料选择和废水处理；且通过选择性萃取分离钽铌，整体流程较短。可进一步优化萃取过程，提高钽和铌的萃取率。

对比经典的氢氟酸＋硫酸分解—仲辛醇/MIBK萃取技术体系，无氟分解/浸出—萃取技术尚不成熟，目前也缺乏系统深入的研究。此外，无氟体系为了强化钽铌浸出和萃取分离，经常要进一步引入草酸、盐酸、硝酸等介质，造成工序冗长、药剂交替消耗、废水处理难度高。

3.2　吸附法

针对酸分解液中氟铌酸根、氟钽酸根离子，选用合适的碱性阴离子交换树脂进行共吸附，随后利用不同酸度的溶液洗涤树脂，可达到分离和提纯钽铌的目的。BARNEY 等[47]评估了商业Dowex-1树脂吸附分离钽铌的经济性，即便基于乐观的估算，树脂吸附的成本依然高于萃取法。考虑到工业钽铌浸出液具有强腐蚀性，且溶解态杂质在冷却和调酸过程中不断析晶，采用树脂去处理这类复杂溶液，极易中毒、堵塞，乃至结构崩塌。因此，离子交换树脂这类价格较高的吸附剂更适合去处理杂质较少的溶液，以实现深度的分离提纯。

NETE[48]联合了萃取法和离子交换法分离钽铌，先采用甲基异戊基酮在4 mol/L硫酸介质中选择性萃取氟钽酸根，再使用Dowex Marathon树脂在4～6 mol/L盐酸中吸附铌。但是，部分锰、钍、铀等杂质也与树脂结合，铌液质量对标高纯级产品仍有显著差距。NETE 等[39]还发现Dowex Marathon和Dowex 66树脂能同时吸附 $Ta(PO_4)_2^-$ 和 $Nb(PO_4)_2^-$，且它们与钽的结合能力更强。在解吸阶段，使用8.0 mol/L和10.0 mol/L磷酸可依次洗脱铌和钽，但大部分钛杂质也会洗脱进入铌液；相对而言，Dowex 66树脂解吸铌钽具有更高的分离系数。

TURKOWSKA 等[49]以浸渍MIBK的活性炭固定床柱为吸附剂，用于提纯低钽铌液(铌和钽质量比＝1000∶1)。动态吸附试验结果表明，铌液中钽含量可降低至 0.027×10^{-6}(相对于铌)，同时铌的回收率达到88.4%。此吸附剂制备简单、价格低廉，且除钽效果和铌回收率指标均优于工业萃取法，非常适合铌液中痕量钽的去除，具有较好的工业应用前景。

受限于吸附剂制备成本高、寿命短、适用浓度范围小，吸附法在钽铌湿法冶金主流程中未得到实际应用。长期以来，离子交换法这类经典的分离技术在钽铌湿法冶金领域也仅有零星的研究，但不可否认的是这类技术具有更大的分离极限，可作为制取高纯产品的重要手段。

3.3　化学沉淀法

部分难分离的杂质在萃取分离后仍然超标，可考虑采用沉淀法脱除。锑是反钽液和反铌液中典型的顽固杂质，对先进钽铌材料的危害极大。通过向反铌液中加入铝粉，可将锑离子还原为金属锑沉降分离，但该法难以制备出锑含量小于 100×10^{-6} 的 Nb_2O_5 产品。张耀华等[50]采取硫化沉淀法除锑。实践表明，向反铌液中加入硫化氢、硫化铵或硫化钠，在温度为80 ℃左右的条件下，锑杂质能以 Sb_2S_3 的形式充分沉淀，制得的 Nb_2O_5 中锑含量不高于 5×10^{-6}；为防止 Sb_2S_3 形成胶体，硫化时需加入电解质或载体。硫化沉淀法操作简单、除锑效果显著，但由于硫离子在强酸性溶液中稳定性差，硫化剂消耗量较大。

利用配位和还原沉淀反应可实现钽铌的选择性分离。NETE 等[51]将对苯二胺(PPDA)加入到 NbF_5 和 TaF_5 质量比为1∶1的混合液(乙醇介质)中，发现80%的铌以沉淀物的形式优先析出，而钽的沉淀率仅为4%，这是因为 NbF_5 易与PPDA发生配位反应生成 $Nb_2(C_6H_4N_2H_3)_3F_9$ 或 $Nb_2(C_6H_4N_2H_2)_3F_8$ 沉淀。YANG 等[52]针对 $Ta^{V}Cl_5/Nb^{V}Cl_5$ 混合体系，提出了还原配位沉淀和光化学还原沉淀分离钽铌的新方法，基本原理如图4所示。还原配位沉淀法是向 $Ta^{V}Cl_5/Nb^{V}Cl_5$ 混合液(乙醚介质)中加入二茂铁，使五价铌还原为四价并发生配位反应形

成$[Fe^{Ⅲ}Cp_2]\cdot[Nb^{Ⅳ}Cl_5(Et_2O)]$沉淀，而$TaCl_5$保留在液相中，该法钽铌分离系数为13.1左右。光化学还原沉淀法是利用525 nm光催化灯照射$Ta^{Ⅴ}Cl_5/Nb^{Ⅴ}Cl_5$-甲苯混合液，选择性地将铌还原为$NbCl_4$沉淀，该法钽铌分离系数达到16.1左右，但需要光照时间很长，还原效率偏低。

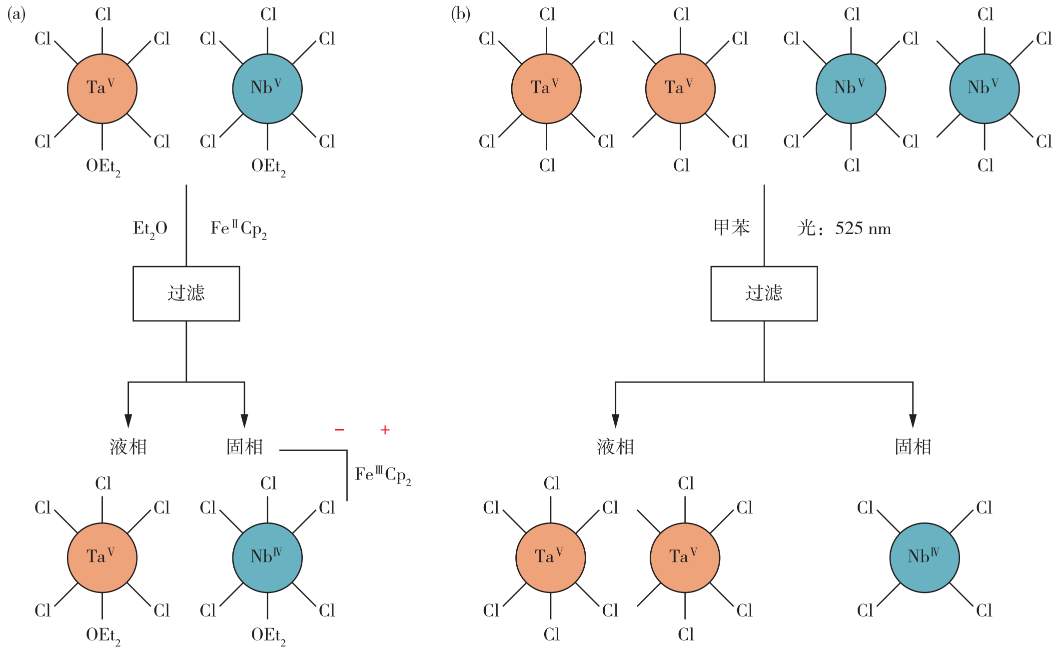

图4　还原配位(a)和光化学还原(b)分离钽铌示意图

Fig. 4　Schematic diagram of tantalum-niobium separation via reductive coordination (a) and photochemical reduction (b)

3.4　结晶法

低酸度下向反铌液和反钽液中加入钾盐，钽和铌分别形成K_2TaF_7和$K_2NbOF_5\cdot H_2O$，两种化合物溶解度相差9～11倍，采用沉淀结晶、蒸发结晶的分步结晶法可使钽铌先后从溶液中析出，获得的钽铌产品可根据纯度要求进行多次溶解再结晶。此方法生产的K_2TaF_7晶体一般较纯，可用于制备钽粉，但难以获得高纯度的铌产品，Nb_2O_5纯度一般低于99.5%[37]。主要原因是氟钛酸钾的溶解度远低于铌盐，当铌盐析出时，钛盐也同时析出，铌钛难以彻底分离。

对于低钽铌液或粗铌产品，通过草酸结晶法可制备高纯的氧化铌产品。主要原理是利用草酸铌铵配合物在常温和高温下溶解度的差异，采用溶解—结晶—重结晶提纯草酸铌，提纯后的草酸铌通过热分解制备氧化铌[53]。钙、镁、稀土等杂质与草酸反应形成不溶化合物，过滤后与草酸铌溶液分离。铁、钛等杂质形成可溶性草酸化合物，但在结晶过程达不到饱和溶解度，故残留在母液中。考虑到结晶法消耗草酸多且草酸废水具有毒性，DEBLONDE等[54]提出了一种沉淀$Nb_2O_5\cdot nH_2O$与草酸盐、硝酸盐循环利用的方法，能显著提高草酸利用率。由于草酸钽配合物稳定性差，草酸结晶法对钽提纯无法适用。

上述提及溶液杂质多为金属离子，事实上氟、碳(油相)等非金属杂质也大量存在于铌液和钽液中。这些杂质在钽铌结晶过程会吸附在沉淀物中，常规的处理方法是用清水或氨水反复洗涤，但难以实现深度除杂。联合气浮、活性炭吸附等手段，有望强化有机污染物的脱除。

4　钽铌冶金废水增值利用技术

钽铌湿法冶金产生大量废水、废渣及废气，废弃物的资源化利用是钽铌工业绿色转型发展的重要途径。钽铌矿浸出渣中常含有少量铀和钍，当比放射性大于7.4×10^4 Bq/kg时，须建立专用的存放处储存[55]；放射性达标的中和渣可作为水泥生产中的添加剂[56]；渣中含量较高的有价金属(如锡)，可通过重选富集分离。湿法冶金产生的废气处理较为简单：含氟酸性废气通过冷凝、清水淋洗处理；碱性废气采用酸液淋洗；有机废气采用活性炭吸附。钽铌湿法冶金废水种类多、总量大、处理成本高，其高效增值利用已成为产学界共同关注的焦点。这些废水可合并为综合性废水统一处理，也可根据废水的类

型与特点进行分类处理。主要废水特点与增值利用方法如图 5 所示。

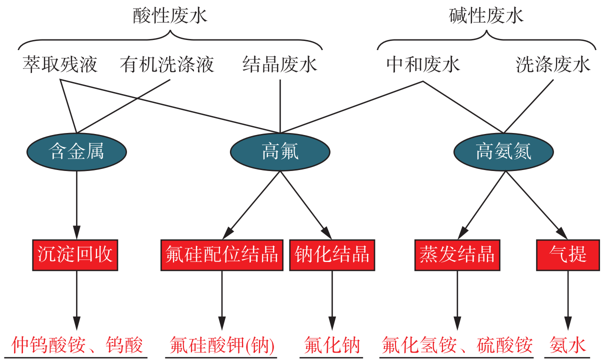

图 5　钽铌冶金废水特点和资源化利用方法

Fig. 5　Characteristics and resourceful utilization methods of tantalum-niobium metallurgical wastewater

4.1　综合废水处理

针对合并后的含氟氨氮废水，工业上主要采用中和—压缩空气搅拌—曝气工艺处理。通过加入石灰乳起到中和废酸、吸附有机、沉淀金属和氟离子、固化核素等多重作用。在压缩空气搅拌下，NH_3 被吹出，回用至钽铌中和沉淀工序。曝气后经过一段时间澄清，废水变得清澈透明且氟、氨氮、COD 均易达到合格排放标准。如果单一石灰乳沉淀氟离子效果较差，可将可溶性钙盐与石灰乳联用来提高氟离子的去除率。该方法操作简单，对于铀超标的废水更加适用，不足之处是产生废渣多、水回收率低、废酸及有价元素浪费。

考虑固废减量和降低成本，电石渣代替石灰乳作为沉淀剂液是可行的[57]。在氨氮吹脱方面，传统吹脱工艺较为成熟，但仍存在能耗高、吹脱塔结垢、二次污染等问题。研究人员对此提出了改进措施，包括超声波吹脱法、汽提法和溶气吹脱法等[58]。研究还发现，通过加入碱和促脱剂能强化氨氮吹脱[59]。

4.2　酸性含氟废水处理

钽铌湿法冶金产生的酸性含氟废水主要包括萃取残液、负载有机酸洗液和氟钽酸钾结晶废水，这类废水高氟、高盐、高酸度，且常携带重金属，是重点处理对象。

酸性废水中的氟可增值为氟化钠、氟硅酸钾等产品。王学文等[60]向萃取残液中通入一定量氨气，将氟离子先转化为氟化铵，再往氟化铵溶液中加入过量碳酸钠，接着蒸发结晶、过滤、洗涤滤饼，制备出了高纯度的氟化钠产品。胡松等[61]通过酸性含氟液中加入硅粉使氟离子转变为氟硅酸，过滤多余的硅粉后得到滤液；再将氯化钾溶液与滤液缓慢混合，即可沉淀出氟硅酸钾产品。氟硅酸钾产品价格高、市场需求量大，且制备过程能耗低，因此氟硅酸钾法处理废水正在钽铌工业逐步应用。

对于钨含量较高的萃余液，则需优先回收钨。罗岚等[62]用氨水中和萃取余液至 pH 7～8，在常温下静置，钨以仲钨酸铵形式逐步沉淀分离；滤液用硫酸调节 pH 至 5～6，加入硫酸铝和硫酸钠制备冰晶石；冰晶石结晶母液加入氢氧化钙调节 pH 至 9～10，除去过量的铝，再蒸发结晶获得硫酸铵产品。此外，在含氟液制备氟硅酸钠工艺中，加入硅料破坏氟钨配位形态，通过酸沉也可使钨以钨酸的形式沉淀分离[63]。

对于萃取残液也可先进行预处理，采用半透膜等进行扩散渗析处理分离除去酸清液，再对剩余液体进行离子回收操作。预处理的目的是对萃取残液进行浓缩获得高浓盐水，以降低废水的处理量[64]。废水中的硫酸根可通过加入添加剂结晶硫酸盐进行回收。此外，膜分离技术、阴树脂(201×7、201×4、D201)吸附技术[65]、电渗析技术[66]等液能实现废水中氟离子和硫酸根离子的脱除。其中，膜分离技术已用于钽铌冶金废水中硫酸根的脱除。

4.3　高氨氮废水处理

反铌液、反钽液沉淀铌酸和钽酸的过程需要消耗大量液氨和氨水，用于中和酸性溶液和沉淀物洗涤脱氟，由此产生两种高氨氮废水：中和沉淀废水、洗涤废水[67]。传统氨氮废水主要采用吹脱法、化学沉淀法($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ 沉淀)、吸附法、生物降解法等处理[68]。钽铌冶金废水氨氮浓度高，且含有较多的氟离子，资源化利用具有经济可行性。

氟化氢铵是钽铌湿法冶金常见的副产品。陈尚军等[69]提出了一种由钽铌中和沉淀废水制备氟化氢铵的工艺，主要工序包括：向氨氮废水中加入氢氟酸调酸至 pH 2～3，进行一次蒸发结晶，得到氟化氢铵和硫酸铵混合物；用纯水溶解一次结晶产物，进行二次蒸发结晶，利用溶解度差异分离出氟化氢铵。该工艺生产的氟化氢铵可用于钽铌废料的分解。

石波等[70]以硫酸锂为除氟剂，利用氟化锂微溶的特性先将废水中大部分氟沉淀下来，再向滤液中加入氢氧化钙深度脱氟；除氟后的溶液通过蒸发结晶制备硫酸铵，蒸发过程产生的蒸气经冷凝得到稀氨水。氟化锂沉淀物采用浓硫酸浸出，转化为氢氟酸和硫酸锂，硫酸锂作为除氟剂循环使用。该法巧妙地将废水中的氟回用于钽铌冶金体系，并兼顾了

氨氮、硫酸根增值利用,不过少量锂盐可能会损失在溶液中。

此外,因 MIBK、仲辛醇等萃取剂在水相中乳化、溶解,上述废水常含有少量的油份,这些有机污染物的资源化利用途径仍需积极探索;废水中微量金属元素众多,其中不乏有价金属,稀溶液中有价金属的超常富集也是亟待解决的难题。

5 探讨与展望

随着国际关键金属产业政策收紧、高纯钽铌产品需求增加,以及国内环保要求不断提高,钽铌冶金行业面临绿色转型和提质发展的重大机遇和挑战。基于对近些年生产实践和科研进展的总结和分析,对我国钽铌冶金现存问题、举措及未来发展方向归纳如下:

1)优质的钽铌资源几乎被国外垄断,我国可从三个方面加强钽铌资源的保障和供给:①加强本土难处理资源的开发利用,特别是针对白云鄂博矿,需要立足模拟地球化学成矿机理,研究难处理含铌矿向易解离烧绿石定向转化的矿相重构技术,实现铌元素的超常富集;开发基于多金属综合利用的选冶联合、原矿或粗精矿直接冶金等铌提取新技术,发挥我国铌资源总量大的优势;②有色冶金和消费电子行业产生的含钽铌废渣、废旧设备众多,可为其建立合理的流通渠道和入市标准,并完善市场定价机制;同时,加快加强对难处理二次资源利用的攻关,扩大钽铌二次资源的可利用范围,例如大量堆存的含钽铌氯化钛白废渣和伴生钽铌的铀冶金渣亟待消纳利用;③放眼于未来,加强对海外矿山和跨国冶炼企业的布局。

2)钽铌的高效分离与深度纯化是钽铌冶金长期面临的难题,需要从理论和技术层面齐力突破。钽铌湿法冶金基础理论研究尚不够系统,通过完善钽铌溶液热力学、配位化学基础数据库,有望构建高效的配位溶解体系,实现对钽铌离子及杂质形态的精准调控;综合量子化学、溶液化学等理论,从原子/分子层面揭示钽铌及杂质在不同化学环境下与药剂作用机制,以此遴选/设计具有强选择性或高筛分效率的萃取剂、吸附剂、沉淀剂等。高纯产品的制备不应局限于传统萃取法,还可结合离子交换、印迹型吸附剂、膜分离等多种技术手段;一些顽固杂质可能需要资源到材料全流程的优化调控。

3)钽铌湿法冶金溶液腐蚀性强、废水废渣多、污染风险大,一方面立足现有主流工艺,以废弃物全面无害化为目标,进一步解决放射性固废处置、废水中有机污染物和高毒性铊去除等问题;同时提升污染物的资源化利用程度,如浸出渣中锡和稀土的分离富集、废水中低浓度锑和钨的富集提取。另一方面要从根源着手,开发无氟、无氨的钽铌清洁冶金新工艺,减少污染物排放。对于现有的无氟分解浸出体系,如全硫酸分解浸出液、KOH 熔融—水浸液等,特别要加强后端钽铌分离与纯化技术的研究,尽量在水相介质(酸、碱或盐组分)基本一致的条件下完成原料分解、浸出和钽铌分离过程,以缩短工艺流程和减少化学试剂的消耗。

4)泡沫提取技术兼具泡沫浮选过程的界面分离、提取冶金过程的体相分离、化工过程的速率分离等多重属性,具有药剂消耗少、分离效率高和极限大的优势。相较于传统方法,微泡浮游萃取、沉淀浮选、载体吸附浮选等泡沫提取方法特别适用于稀溶液中金属离子分离或污染物去除,可实现反铌液和反钽液中痕量金属离子杂质(锑、铜、铁等)的深度脱除和废水中低浓度有价金属离子(铀、钨、钒等)的超常富集,在低品位钽铌资源提取冶金与高纯钽铌产品制备领域具有良好的工业应用前景。

参考文献

[1] SHIKIKA A, SETHURAJAN M, MUVUNDJA F, et al. A review on extractive metallurgy of tantalum and niobium[J]. Hydrometallurgy, 2020, 198: 105496. DOI: 10.1016/j.hydromet.2020.105496.

[2] DE OLIVEIRA T F, TENÓRIO J A S, ESPINOSA D C R. An overview on recent separation and purification strategies for recovery of Nb and Ta from primary and secondary ore sources[J]. Minerals Engineering, 2023, 201: 108224. DOI: 10.1016/j.mineng.2023.108224.

[3] 何季麟. 钽铌电子材料新进展[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(增刊1): 291-300.
HE J L. New development of tantalum and niobium electronic materials[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(Suppl. 1): 291-300.

[4] 何金江, 吕保国, 贾倩, 等. 集成电路用高纯金属溅射靶材发展研究[J]. 中国工程科学, 2023, 25(1): 79-87.
HE J J, LYU B G, JIA Q, et al. Development of high-purity metal sputtering targets for integrated circuits[J]. Strategic Study of CAE, 2023, 25(1): 79-87.

[5] 崔佳娜, 吴班. 钽铌精矿湿法冶炼过程"三废"综合治理工艺设计[J]. 稀有金属与硬质合金, 2023, 51(6): 23-28, 32.
CUI J N, WU B. Process design on comprehensive treatment of three wastes during tantalum-niobium

hydrometallurgical process[J]. Rare Metals and Cemented Carbides,2023,51(6):23-28,32.

[6] 李奇超,戴和平,杨世盛.清洁生产在钽铌行业中的实践[J].中国金属通报,2018(8):1-4.
LI Q C, DAI H P, YANG S S. Practice of cleaner production in tantalum niobium industry[J]. China Metal Bulletin,2018(8):1-4.

[7] 程征,伍喜庆,杨平伟.我国钽铌矿物资源概况及选矿技术现状与发展[C]//第六届全国尾矿库安全运行与尾矿综合利用技术高峰论坛.安徽黄山,2013:151-157.
CHENG Z, WU X Q, YANG P W. General situation of tantalum niobium mineral resources in China and present situation and development of mineral processing technology[C]//Proceedings of the 6th National Tailings Pond Safe Operation and Comprehensive Utilization Technology Summit Forum. Huangshan, Anhui, 2013: 151-157.

[8] 左更.我国稀缺性战略金属资源保供稳供问题的思考:以钽、铌、铬、钴为例[J].中国国土资源经济,2023,36(9):4-13,23.
ZUO G. Thinking on the problem of stable supply of scarce strategic metal resources in China: take tantalum, niobium, chromium and cobalt for example[J]. Natural Resource Economics of China,2023,36(9):4-13,23.

[9] 徐健,刘长淼,程宏伟.江西松树岗、福建南平和四川甲基卡钽铌矿分选行为的工艺矿物学因素分析[J].矿产保护与利用,2021,41(5):1-6.
XU J, LIU C M, CHENG H W. Analysis of process mineralogical factors in the separation behaviour of tantalum-niobium ores from Songshugang (Jiangxi), Nanping (Fujian) and Jiajika (Sichuan)[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2021,41(5):1-6.

[10] 邓攀,陈玉明,叶锦华,等.全球铌钽资源分布概况及产业发展形势分析[J].中国矿业,2019,28(4):63-68.
DENG P, CHEN Y M, YE J H, et al. Study on the resource distribution and industry development of global niobium and tantalum[J]. China Mining Magazine, 2019,28(4):63-68.

[11] 王汝成,车旭东,邬斌,等.中国铌钽锆铪资源[J].科学通报,2020,65(33):3763-3777.
WANG R C, CHE X D, WU B, et al. Critical mineral resources of Nb, Ta, Zr, and Hf in China[J]. Chinese Science Bulletin,2020,65(33):3763-3777.

[12] 冉孟杰,任国兴,肖松文,等.白云鄂博铌资源提取研究进展[J].稀有金属与硬质合金,2022,50(5):12-18.
RAN M J, REN G X, XIAO S W, et al. Research progress on the extraction of niobium resources in Bayan Obo[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2022,50(5):12-18.

[13] DE O CORDEIRO P F, BROD J A, PALMIERI M, et al. The Catalão I niobium deposit, central Brazil: resources, geology and pyrochlore chemistry[J]. Ore Geology Reviews,2011,41(1):112-121.

[14] DE OLIVEIRA J M, ANES I A, COLETI J L, et al. Niobium and tantalum recovery from the primary source and from tin slag, an industrial challenge: a review[J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2023, 101(4):1743-1761.

[15] 张红英,王光惠.钛白粉的生产工艺研究与发展概况[J].粉末冶金工业,2022,32(5):124-129.
ZHANG H Y, WANG G H. The research and development of titanium dioxide production technology[J]. Powder Metallurgy Industry,2022,32(5):124-129.

[16] UEBERSCHAAR M, DARIUSCH JALALPOOR D, KORF N, et al. Potentials and barriers for tantalum recovery from waste electric and electronic equipment[J]. Journal of Industrial Ecology,2017,21(3):700-714.

[17] NIU B, CHEN Z Y, XU Z M. Recovery of valuable materials from waste tantalum capacitors by vacuum pyrolysis combined with mechanical-physical separation[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(3): 2639-2647.

[18] 曾现来,Moisés Gómez,Mahmoud Bakry,等."城市矿产"资源产生及其供给潜力:以金属铌为例[J].中国科学:地球科学,2024(8):1-8.
ZENG X L, GÓMEZ M, BAKRY M, et al. Anthropogenic mineral generation and its potential resource supply: the case of niobium[J]. Scientia Sinica(Terrae),2024(8): 1-8.

[19] PERMANA S, MAJID R A, SOEDARSONO J W. Hydrochloric acid leaching approaches for tantalum and niobium pentoxides enrichment in 1st tin slag from Bangka island[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2020, 924(1): 012025. DOI 10.1088/1757-899X/924/1/012025.

[20] VINCIA S F, PERMANA S, MAKSUM A, et al. Study to enhance tantalum and niobium contents in Bangka tin slag by NaOH and $HClO_4$ leaching[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2019, 547(1): 012049. DOI 10.1088/1757-899X/924/1/012049.

[21] AKLI H F, PERMANA S, MAKSUM A, et al. Enrichment of tantalum and niobium contents in Bangka tin slag by NaOH and H_3PO_4 leaching[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2019, 547(1):

012050. DOI 10.1088/1757-899X/924/1/012050.

[22] 陈向,廖德华.磁处理对酸浸锡渣回收钽铌矿的影响[J].化工矿物与加工,2020,49(8):37-39,42.
CHEN X,LIAO D H. Effect of magnetic treatment on recovery of tantalum-niobium from acid leaching of tin slag[J]. Industrial Minerals & Processing,2020,49(8):37-39,42.

[23] ANES I A,GARJULLI F,SIQUEIRA DE CARVALHO M,et al. Extraction of niobium in one step from tin slag by NH_4F-HCl leaching process[J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering,2024,102(1):168-176.

[24] 陈平.黑钨渣熔炼合金中钨锡钽铌的分离提取[D].长沙:中南大学,2022.
CHEN P. Separation and extraction of tungsten,tin,tantalum,and niobium from wolframite smelting alloy[D]. Changsha:Central South University,2022.

[25] MAKANYIRE T,JHA A,SUTCLIFFE S. Kinetics of hydrochloric acid leaching of niobium from TiO_2 residues[J]. International Journal of Mineral Processing,2016,157:1-6.

[26] XIANG X. Metal recovery from $TiCl_4$ slurry by evaporation and acid leaching[J]. Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy,2019,119(5). DOI:10.17159/2411-9717/85-192-1/2019.

[27] MASLOBOEVA S M, ARUTYUNYAN L G, PALATNIKOV M N,et al. Separation and purification of tantalum from plumbomicrolite of amazonite deposit in Kola Peninsula by acid leaching and solvent extraction[J]. Journal of Central South University,2021,28(1):72-88.

[28] CHEN W S, HSIAO C Y, LEE C H. Recovery of tantalum and manganese from epoxy-coated solid electrolyte tantalum capacitors through selective leaching and chlorination processes[J]. Materials,2022,15(2):656. DOI:10.1016/j.mtla.2022.101656.

[29] KOSKINEN J,FRIMODIG J,SAMULINEN M,et al. Optimization of selective hydrometallurgical tantalum recovery from E-waste using zeolites[J]. ACS Omega,2024,9(13):14947-14954.

[30] 周仓,郭笑,李秋菊,等.铌钽矿硫酸浸出钽试验的研究[J].上海金属,2023,45(6):63-67.
ZHOU C,GUO X,LI Q J,et al. Study on sulfuric acid leaching of tantalum from niobium-tantalum ore[J]. Shanghai Metals,2023,45(6):63-67.

[31] 杨帆西,何起,李秋菊,等.硫酸酸浸铌钽矿的浸出机理研究[J].有色金属(冶炼部分),2021(5):79-85.
YANG F X,HE Q,LI Q J,et al. Study on leaching mechanism of columbite by sulfuric acid[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2021(5):79-85.

[32] 郭青蔚,李月南,华志强,等.草酸体系萃取自炉渣中提铌[J].有色金属(冶炼部分),1996(5):38-41.
GUO Q W,LI Y N,HUA Z Q,et al. Extraction of niobium from slag by oxalic acid system[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),1996(5):38-41.

[33] SHIKIKA A,ZABENE F,MUVUNDJA F A,et al. Efficient extraction of Ta and Nb from a coltan ore through alkaline roasting,water leaching,precipitation,and oxalic acid leaching[J]. Journal of Sustainable Metallurgy,2022,8(4):1932-1947.

[34] GHAMBI S,SANCHEZ-SEGADO S,CHIPAKWE V,et al. An investigation on hydrofluoric (HF) acid-free extraction for niobium oxide (Nb_2O_5) and tantalum oxide (Ta_2O_5) from columbite/tantalite concentrates using alkali reductive roasting[J]. Minerals Engineering,2021,173:107183. DOI:10.1016/j.mineng.2021.107183.

[35] EL-TAWIL S Z,MORSI I M,YEHIA A,et al. Alkali reductive roasting of ilmenite ore[J]. Canadian Metallurgical Quarterly,1996,35(1):31-37.

[36] XIE K D,WEI X Y,YE L G,et al. Recovery and preparation of potassium fluorotantalate from high-tantalum-bearing waste slag by pressure alkaline decomposition[J]. Metals,2022,12(4):648. DOI:10.3390/met12040648.

[37] 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(1):29-32.
HU G H. Review of tantalum-niobium hydrometallurgical separation processes[J]. Rare Metals and Cemented Carbides,2015,43(1):29-32.

[38] RADHAMANI R,MAHANTA P L,MURUGESAN P,et al. Novel fusion method for direct determination of uranium in ilmenite,rutile,columbite,tantalite,and xenotime minerals by laser induced fluorimetry[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry,2010,285(2):287-292.

[39] NETE M,PURCELL W,NEL J T. Non-fluoride dissolution of tantalum and niobium oxides and their separation using ion exchange[J]. Hydrometallurgy,2017,173:192-198.

[40] TOURE M,ARRACHART G,DUHAMET J,et al. Tantalum and niobium selective extraction by alkyl-acetophenone[J]. Metals,2018,8(9):654. DOI:10.3390/met08090654.

[41] 钟岳联,邓朝勇,石波,等.TBP-仲辛醇协同萃取钽铌萃余液中低浓度钽、铌和钨[J].中国有色金属学报,2021,31(3):775-784.

ZHONG Y L, DENG C Y, SHI B, et al. Synergistic solvent extraction of Ta/Nb/W from Ta/Nb extraction raffinate by using TBP and 2-octanol as extractants[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(3): 775-784.

[42] MICHEAU C, LEJEUNE M, ARRACHART G, et al. Recovery of tantalum from synthetic sulfuric leach solutions by solvent extraction with phosphonate functionalized ionic liquids[J]. Hydrometallurgy, 2019, 189: 105107. DOI: 10.1016/j.hydromet.2019.105107.

[43] RODRÍGUEZ O, ALGUACIL F J, BAQUERO E E, et al. Recovery of niobium and tantalum by solvent extraction from Sn-Ta-Nb mining tailings[J]. RSC Advances, 2020, 10(36): 21406-21412.

[44] DUTTA S, MUKHOPADHYAY S, GADDAM S, et al. Process development for the separation of niobium and tantalum from fluoride medium using trioctyl amine and application of Taguchi's method to optimize solvent extraction parameters[J]. Hydrometallurgy, 2021, 199: 105522. DOI: 10.1016/j.hydromet.2021.105522.

[45] TANVAR H, SINHA M K, HABINSHUTI J B, et al. Extraction of niobium and tantalum oxides from columbite concentrate using microwave processing and solvent extraction[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2023, 54(2): 621-634.

[46] GUIRGUIS L A, FALILA N A, SALEM H M. An efficient solvent extraction method for niobium and tantalum by lauryl alcohol in kerosene[J]. International Journal of Advanced Research, 2019, 7(5): 760-775.

[47] BARNEY D L, KENT C E. Ion exchange separation processes for niobium and tantalum[J]. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 1968, 7(1): 1-5.

[48] NETE M, PURCELL W, NEL J T. Separation and isolation of tantalum and niobium from tantalite using solvent extraction and ion exchange[J]. Hydrometallurgy, 2014, 149: 31-40.

[49] TURKOWSKA M, KAROŃ K, MILEWSKI A, et al. Solvent-impregnated sorbents for tantalum from niobium separation using a fixed-bed column[J]. Materials, 2022, 15(4): 1513. DOI: 10.3390/ma15041513.

[50] 张耀华,陈既明.用硫化沉淀法从钽铌萃取的反铌水相中除锑[J].稀有金属与硬质合金,1994,32(2):54-57.
ZHANG Y H, CHEN J M. Antimony removal from antiniobium aqueous phase of tantalum-niobium extraction by vulcanization precipitation method[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 1994, 32(2): 54-57.

[51] NETE M, PURCELL W, NEL J T. Separation of niobium and tantalum pentafluoride by selective precipitation using p-phenylenediamine[J]. JOM, 2016, 68(11): 2817-2823.

[52] YANG Q, FURIGAY M H, CHAUDHURI S, et al. Toward redox-and photoredox-based niobium/tantalum separations[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2024, 12(22): 8503-8511.

[53] 傅小明,杨在志,孙虎.空气中热分解草酸铌制备多孔结构 Nb_2O_5 试验研究[J].湿法冶金,2017,36(6):507-510.
FU X M, YANG Z Z, SUN H. Preparation of porous structured Nb_2O_5 by thermal decomposition of niobium oxalate in air[J]. Hydrometallurgy of China, 2017, 36(6): 507-510.

[54] DEBLONDE G J P, BENGIO D, BELTRAMI D, et al. Niobium and tantalum processing in oxalic-nitric media: $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ and $Ta_2O_5 \cdot nH_2O$ precipitation with oxalates and nitrates recycling[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 226: 209-217.

[55] 黄膑.钽铌矿冶炼中的放射性污染及活度计算方法[J].能源研究与管理,2020(3):91-95.
HUANG B. Radioactive pollution and activity calculation method in tantalum niobium ore smelting[J]. Energy Research and Management, 2020(3): 91-95.

[56] 陈志东.钽铌矿冶炼废渣的资源化利用[J].有色金属(冶炼部分),2021(11):122-127.
CHEN Z D. Resource utilization of Ta-Nb ore smelting[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2021(11): 122-127.

[57] 邵岚,马丽萍,杨杰,等.电石渣的资源化利用现状[J].现代化工,2024,44(3):79-83.
SHAO L, MA L P, YANG J, et al. Re-utilization status of carbide slag[J]. Modern Chemical Industry, 2024, 44(3): 79-83.

[58] 蒋艺林,霍利利,李翔,等.环保督察背景下钽铌湿法冶炼企业的"三废"管控探讨[J].稀有金属与硬质合金,2021,49(6):20-25.
JIANG Y L, HUO L L, LI X, et al. Discussion on the management and control of "three wastes" in tantalum-niobium hydrometallurgy industry under the background of environmental protection supervision[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2021, 49(6): 20-25.

[59] 刘恒嵩.高浓度氨氮废水处理技术改造[J].中国金属通报,2021(2):107-108.
LIU H S. Technical improvement of high concentration ammonia nitrogen wastewater treatment[J]. China Metal Bulletin, 2021(2): 107-108.

[60] 王学文,王明玉,葛奇,等.一种以含氟废水为原料生产高

品质氟化钠的方法:CN201710109272.9[P].2021-04-06.
WANG X W,WANG M Y,GE Q,et al. A method for producing high quality sodium fluoride using fluorine-containing wastewater as raw material:CN201710109272.9[P].2021-04-06.

[61] 胡松,张和鹏,卓小芳,等.一种钽铌湿法冶炼酸性废水回收制备氟硅酸钾的方法:CN202211184342.4[P].2022-11-25.
HU S,ZHANG H P,ZHUO X F,et al. A method for preparing potassium fluosilicate by recovering acidic wastewater from tantalum niobium wet smelting process:CN202211184342.4[P].2022-11-25.

[62] 罗岚,罗会秋,周浪,等.从钽铌矿冶炼萃取残液制取氟硅酸钠的工艺:CN200510071547.1[P].2005-10-26.
LUO L,LUO H Q,ZHOU L,et al. A process for preparing sodium fluosilicate from tantalum niobium ore smelting and extracting residual liquid:CN200510071547.1[P].2005-10-26.

[63] 罗岚,罗会秋,周浪,等.利用钽铌矿冶炼萃取残液制取氟铝酸钠的工艺:CN200510071546.7[P].2005-10-26.
LUO L,ZHOU H Q,ZHOU L,et al. A process for preparing sodium fluoroaluminate from tantalum niobium ore smelting and extracting residual liquid:CN200510071546.7[P].2005-10-26.

[64] 易争明,马立成.钽铌湿法冶炼萃取残液及综合废水的处理方法:CN201710190682.0[P].2017-06-20.
YI Z M,MA L C. A treatment method of tantalum niobium wet smelting extraction residual liquid and comprehensive wastewater:CN201710190682.0[P].2017-06-20.

[65] 郭永忠,胡根火,宋金华.一种钽铌湿法冶炼废水处理和再利用的方法:CN201410788647.5[P].2016-05-25.
GUO Y Z,HU G H,SONG J H. A method for treating and reusing tantalum niobium wet smelting wastewater:CN201410788647.5[P].2016-05-25.

[66] 杜璞欣,宋卫锋,刘勇,等.钽铌冶炼厂含氟废水资源化治理技术[J].化工环保,2020,40(5):487-493.
DU P X,SONG W F,LIU Y,et al. Resource recovery technology of fluorine-containing wastewater intantalum and niobium smelting plant[J]. Environmental Protection of Chemical Industry,2020,40(5):487-493.

[67] 赵培培,陶莉,刘晨明,等.钽铌冶炼“三废”治理技术研究现状[J].有色金属(冶炼部分),2020(5):93-99.
ZHAO P P,TAO L,LIU C M,et al. Research status of three wastes treatment technology in tantalum-niobium hydrometallurgy[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2020(5):93-99.

[68] XIANG S Y,LIU Y H,ZHANG G M,et al. New progress of ammonia recovery during ammonia nitrogen removal from various wastewaters[J]. World Journal of Microbiology and Biotechnology,2020,36(10):144. DOI:10.1007/s11274-020-02921-3.

[69] 陈尚军,钟磊,昌春玉.一种用钽铌冶炼氟氨氮废水制备氟化氢铵的方法:CN201510443240.3[P],2015-10-28.
CHEN S J,ZHONG L,CHANG C Y. A method for preparing ammonium hydrogen fluoride from tantalum niobium smelting fluorinated ammonia nitrogen wastewater:CN201510443240.3[P].2015-10-28.

[70] 石波,马昆鹏,钟岳联.一种钽铌湿法冶炼含氟碱性废水的资源化治理方法:CN201811630859.5[P].2019-07-16.
SHI B,MA K P,ZHONG Y L. A resource treatment method for fluorine-containing alkaline wastewater from tantalum niobium wet smelting process:CN201811630859.5[P].2019-07-16.