

文章编号: 1004-0609(2004)02-0306-05

Nb₂O₅ 在 KOH 亚熔盐体系中的溶解行为^①

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: 对 Nb₂O₅ 在 KOH 亚熔盐体系中的溶解行为进行了研究, 通过正交实验和因素实验分析了 KOH 浓度、反应温度、反应时间、搅拌速率和碱矿比等因素对 Nb₂O₅ 在 KOH 亚熔盐体系中溶解行为的影响。结果表明: 反应温度和 KOH 浓度是最重要的影响因素; 在一定温度下, KOH 浓度越高越有利于得到可溶性的六铌酸钾; 而在一定 KOH 浓度下, 温度越高越容易得到不溶性的铌酸盐沉淀。不溶性沉淀经 ICP-AES 和 XRD 分析证明为偏铌酸钾(KNbO₃)。

关键词: Nb₂O₅; KOH; 溶解行为; 亚熔盐

中图分类号: TF 111.31; TG 146.4

文献标识码: A

Dissolution behavior of Nb₂O₅ in KOH sub-molten salt

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

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

Abstract: The dissolution behavior of Nb₂O₅ in KOH sub-molten salt was investigated. The effect of factors, such as KOH concentration, reaction temperature, reaction time, agitation speed and the mass ratio of alkali to ore, on the dissolution behavior of Nb₂O₅ in KOH sub-molten salt was investigated through orthogonal experiments and factorial experiments. The results show that, the more important factors among them are reaction temperature and KOH concentration, the high KOH concentration is beneficial to the formation of soluble niobate, but the high temperature leads to forming insoluble niobate. The insoluble niobate precipitates formed during Nb₂O₅ dissolving in KOH sub-molten salt were analyzed by ICP-AES and XRD, which was proved to be KNbO₃.

Key words: Nb₂O₅; KOH; dissolution behavior; sub-molten salt

氧化铌广泛应用于红外、激光技术、彩色电视机、录像机等领域^[1, 2]。目前, 国内外湿法冶金生产氧化铌全部采用氢氟酸浸出-萃取法^[3, 4]。该法只适于分解高品位钽铌精矿, 而且, 主介质 HF 有强腐蚀性, 不仅对设备材质要求高, 且在精矿分解过程中, HF 挥发损失 6%~7%^[5], 对人员和设备危害严重, 流程中大量难处理的含氟废水造成严重的环境污染, 越来越制约着钽铌工业的发展。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 HF 酸法。中国科学院过程工程研究所提出了钽铌亚熔盐冶金清洁生产新工艺, 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平台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。

亚熔盐法^[7, 8]分解精矿是利用在常压下流动的高浓介质中的拟均相反应分解矿石, 可极大地强化反应和质量、热量传递, 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, 急需开展大量的基础工作, 而有关 Nb₂O₅ 在 KOH 亚熔盐溶液中的溶解行为的研究尚未见报道。本文作者针对这一问题, 通过实验研究了 KOH 浓度、反应温度、反应时间、搅拌转速

① 基金项目: 国家“八六三”计划资助项目(2001AA647010); 国家自然科学基金重点资助项目(50234040)

收稿日期: 2003-06-03; 修订日期: 2003-10-23

作者简介: 周宏明(1974-), 男, 博士研究生。

通讯作者: 张 懿, 中国工程院院士; 电话: 010-82610244; E-mail: yizh@home.ipe.ac.cn

和碱矿比等因素对 Nb₂O₅ 在 KOH 亚熔盐体系中溶解行为的影响, 这对钽铌矿的亚熔盐冶金清洁生产新工艺的设计具有重要的理论意义和实际意义。

1 实验

1.1 主要原料与仪器

实验所用原料主要有: Nb₂O₅ (高纯), 由宁夏东方钽业股份有限公司提供, 杂质含量为 $Ta < 20 \times 10^{-6}$, $Fe < 3 \times 10^{-6}$, $Si < 10 \times 10^{-6}$, $F < 10 \times 10^{-6}$, $Ti < 3 \times 10^{-6}$; 分析纯 KOH; 去离子水。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 ± 2 °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。实验装置如图 1 所示。

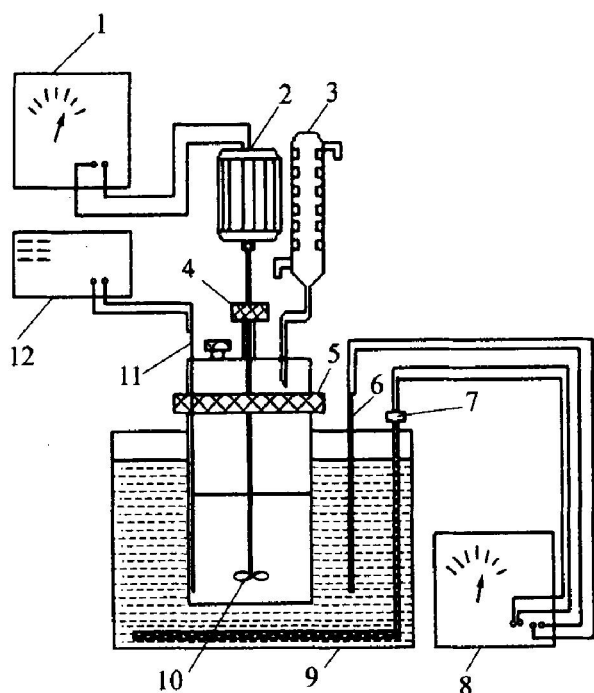


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic of experimental installation

1—AC adjustable voltage speed controller;

2—Agitator; 3—Reflux condenser;

4—Thief hatch; 5—Nipple;

6—Thermocouple; 7—Electrical bar;

8—Temperature controller;

9—Oil bath; 10—Stirrer;

11—Thermocouple; 12—Digital display device

1.2 实验步骤与分析方法

按碱矿比 R (KOH 与 Nb₂O₅ 的质量比) 称取一

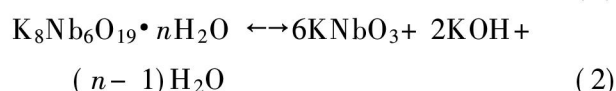
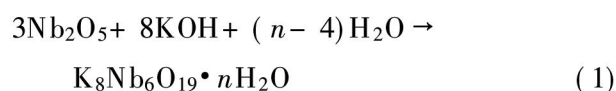
定质量的已知浓度的固体 KOH, 加入一定量的水至设定浓度。通入冷却水, 然后升温至设定温度, 开通搅拌, 使体系恒温 5 min, 从取样口加入 Nb₂O₅, 反应计时, 再定时取样分析液相中的 Nb 含量。

在设定的时间取样, 样品经骤冷、称重、溶解、过滤、洗涤, 滤液定容至 100 mL, 从中取 2 mL 稀释至 50 mL, 用 ICP-AES 分析其中 Nb 的含量。

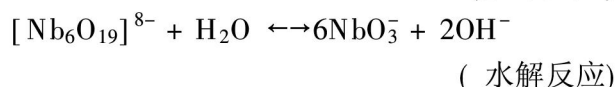
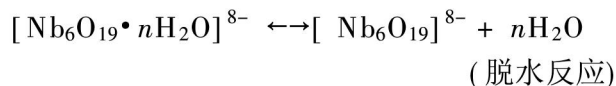
实验所得不溶性沉淀用水洗涤至中性后, 在 120 °C 下烘干, 用 ICP-AES 法^[9-11] 分析其中 Nb、K 的含量。水含量根据煅烧前后的质量差确定^[12], 根据分析结果确定其组成。

2 机理分析

根据文献[12-14]可知, Nb₂O₅ 在 KOH 溶液中的反应分两阶段进行, 在第一阶段生成易溶于水的六铌酸钾 ($K_8Nb_6O_{19} \cdot nH_2O$), 然后再转化成不溶于水的偏铌酸钾 ($KNbO_3$)。



反应式(2)可用以下方程式表示:



当温度为 150 °C 时, 反应(2)进行得很缓慢, 主要发生反应(1); 当温度高于 150 °C 时, Nb₂O₅ 的浸出率主要取决于脱水反应和水解反应的相对速率。

3 结果与讨论

3.1 正交实验

为分析 Nb₂O₅ 在 KOH 亚熔盐体系中的溶解行为, 采用正交实验确定影响 Nb₂O₅ 浸出率的主要因素。影响 Nb₂O₅ 浸出率的因素有: 反应温度、KOH 浓度、反应时间、搅拌转速、碱矿比等。由于在亚熔盐条件下, 反应体系为常压操作, 反应温度升高时, KOH 浓度也相应升高。因此, 首先考察反应温度 θ_r 、碱矿比 R 、搅拌转速 N 、反应时间 t 4 个因素对 Nb₂O₅ 浸出率(γ)的影响。选择正交表 $L_9(3^4)$

进行实验, 因素及水平如表 1 所示。实验结果如表 2 所示, 实验结果的正交方差分析如表 3 所示。

表 1 实验因素及水平

Table 1 Experimental factors and levels

Level	$\theta_r / ^\circ\text{C}$	R	$N / (\text{r} \cdot \text{min}^{-1})$	t / min
1	150	3: 1	500	60
2	225	5: 1	900	180
3	300	7: 1	1 100	240

表 2 $L_9(3^4)$ 正交实验结果

Table 2 Results of $L_9(3^4)$ orthogonal experiments

No.	θ_r	R	N	t	$y / \%$
1	1	1	3	2	92.8
2	2	1	1	1	0
3	3	1	2	3	33.49
4	1	2	2	1	67.93
5	2	2	3	3	0
6	3	2	1	2	33.87
7	1	3	1	3	83.65
8	2	3	2	2	0
9	3	3	3	1	35.62
K_1	244.38	126.29	117.52	103.55	
K_2	0	101.80	101.42	126.67	
K_3	102.98	119.27	128.42	117.14	
$K_1/3$	81.46	42.10	39.17	34.52	
$K_2/3$	0	33.93	33.81	42.22	
$K_3/3$	34.33	39.76	42.81	39.05	Order of factors
R	81.46	8.17	9.00	7.70	$\theta_r \gg N > R > t$

表 3 正交实验方差分析

Table 3 Variance analysis of orthogonal experiment results

Source of variation	Sum of square, s	Degree of freedom, f	F
θ_r	10 035.60	2	94.37
R	106.03	2	0.997
N	123.00	2	1.16
t	90.00	2	0.85

$F_{0.01}(2, 2) = 99.00$, $F_{0.05}(2, 2) = 19.00$

从以上数据可知, 4 个因素中对 Nb_2O_5 在 KOH 亚熔盐体系中的浸出率影响最大的因素为反应温度, 搅拌转速、碱矿比和反应时间对 Nb_2O_5 浸

出率的影响远小于温度的影响, 其最佳工艺条件为: $\theta_r R_1 N_3 t_2$ 。

3.2 因素实验

由正交实验结果可知, 反应温度对 Nb_2O_5 在 KOH 亚熔盐体系中浸出率的影响远大于搅拌转速、碱矿比和反应时间的影响, 而反应温度变化的同时, 体系中 KOH 浓度也发生变化, 因此, 需分析 KOH 浓度对 Nb_2O_5 浸出率的影响。由于在反应过程中会消耗部分 KOH, 导致反应过程中 KOH 浓度降低, 考虑这一点和反应体系操作的方便性, 宜选择较大的碱矿比。为此, 在碱矿比为 7: 1、搅拌转速为 1 100 r/min、浸出时间为 3 h 的条件下, 通过因素试验考察了不同反应温度、KOH 浓度对 Nb_2O_5 浸出率的影响。

3.2.1 KOH 浓度的影响

在搅拌转速 1100 r/min、碱矿比 7: 1、浸出时间 3 h 的条件下, 考察了不同反应温度下, 不同初始 KOH 浓度对 Nb_2O_5 浸出率的影响, 结果如图 2 所示。

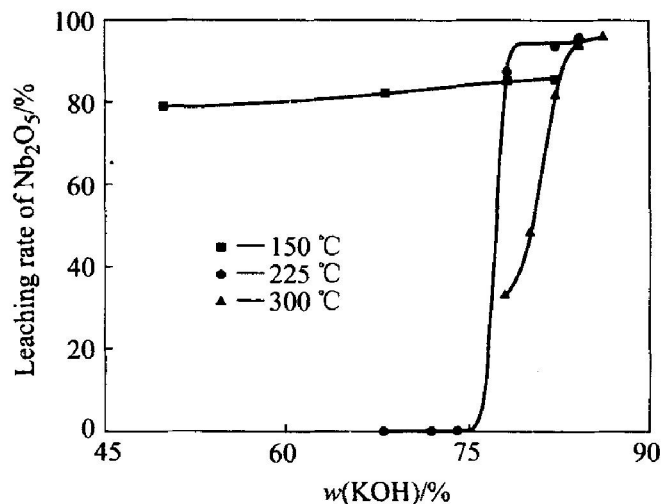


图 2 KOH 浓度对 Nb_2O_5 在 KOH 亚熔盐中浸出率的影响

Fig. 2 Effect of KOH concentration on leaching rate of Nb_2O_5 in KOH sub-molten salt

由图 2 可知, 当温度为 150 °C 时, Nb_2O_5 的浸出率随 KOH 浓度的升高而缓慢升高。因为温度较低时, 六铌酸钾在 KOH 溶液中的分解速率缓慢, 而浓度升高会提高 Nb_2O_5 的溶解速率, 因此, 浸出率随 KOH 浓度的升高而上升。当温度高于 225 °C 且 KOH 浓度超过一定值时, 提高 KOH 浓度, 浸出率迅速增大。这是由于 KOH 浓度提高, OH^- 离子的活度增大, 抑制了 $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ 发生水解反应而

生成偏铌酸钾沉淀。从图 2 也可看出, 反应温度越高, 获得高浸出率的 KOH 浓度范围越窄。

3.2.2 温度的影响

在搅拌转速 1 100 r/min、碱矿比 7:1、浸出时间 3 h 的条件下, 考察了一定 KOH 浓度下, 反应温度对 Nb₂O₅ 浸出率的影响, 结果如图 3 所示。

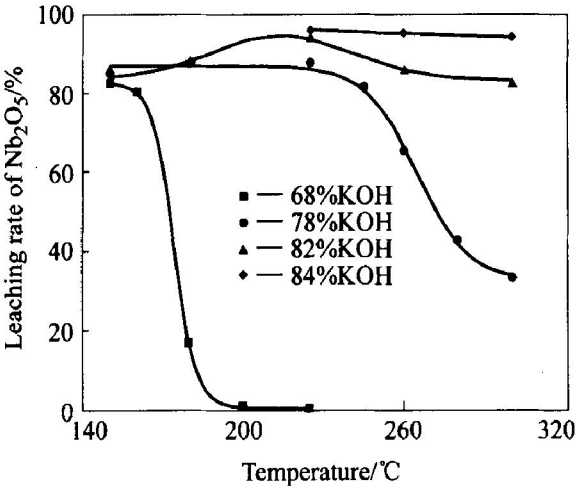


图 3 反应温度对 Nb₂O₅ 在 KOH 亚熔盐中浸出率的影响

Fig. 3 Effect of reaction temperature on leaching rate of Nb₂O₅ in KOH sub-molten salt

图 3 表明, 在一定的 KOH 浓度下, 温度超过一定值时, Nb₂O₅ 的浸出率随反应温度的升高迅速降低, 且 KOH 浓度越高, 获得高浸出率的温度范围越宽。例如 KOH 浓度为 68%, 温度超过 200 °C 时, 六铌酸钾的分解速率远大于 Nb₂O₅ 的溶解速率, 迅速转为偏铌酸钾沉淀, 致使浸出率为 0; 而 KOH 浓度大于 82% 时, 在 150~300 °C 间都保持较高的浸出率, 随反应温度的变化较小。

3.3 不溶性沉淀的分析

得到的不溶性铌酸盐沉淀经分析得到其成分含量如表 4 所示。可见, 不溶性沉淀为偏铌酸钾。其 XRD 分析结果如图 4 所示。

表 4 不溶性沉淀的分析结果

Table 4 Analytical result of insoluble niobate precipitates

Sample	w (K ₂ O) / %	w (Nb ₂ O ₅) / %	w (H ₂ O) / %
Precipitate (Washed by water)	26.31	74.29	0
Precipitate (Washed by absolute alcohol)	26.40	73.60	0
Theoretical composition of KNbO ₃	26.16	73.84	0

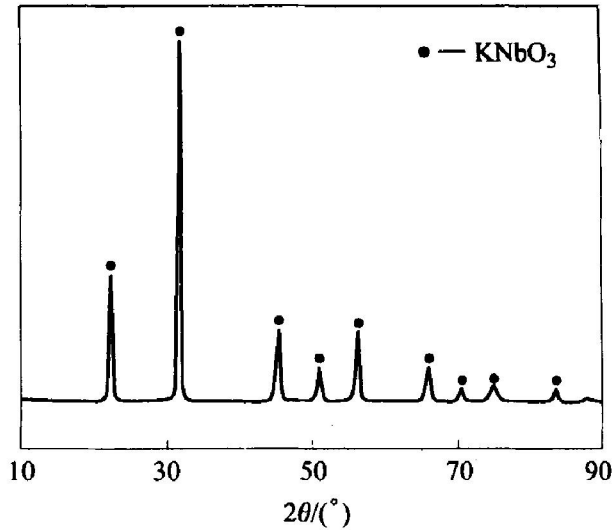


图 4 不溶性沉淀的 XRD 分析结果
Fig. 4 XRD analytical result of insoluble niobate precipitates

4 结论

- 1) 通过正交实验和因素实验确定了影响 Nb₂O₅ 在 KOH 亚熔盐中溶解行为的主要因素为反应温度和初始 KOH 浓度, 而搅拌转速、碱矿比和反应时间的影响较小。
- 2) 在一定温度下, 提高 KOH 浓度可增加 Nb₂O₅ 的浸出率, 且温度越高, 获得高浸出率的 KOH 浓度范围越窄。
- 3) 在一定 KOH 浓度下, Nb₂O₅ 的浸出率随反应温度的提高而降低, 且 KOH 浓度越高, 获得高浸出率的温度范围越宽。
- 4) 实验中得到的不溶性铌酸盐沉淀经 ICP-AES 和 XRD 分析证明为 KNbO₃。

REFERENCES

[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.
QU Na'qin. Properties and applications of Ta/Nb and their alloys[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 1998, 133: 48~54.
[3] El-Hussaini O M, Mahdy M A E. 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.
HE Ji-lin, ZHANG Zong-guo, XU Zhong-ting. Hy-

- drometallurgy extraction of Ta/Nb in China[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 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.
- HE Chang-yi, LIU Zhi-ming, ZHANG Hao-jun. Treatment of fluorine-containing waste gas from hydrometallurgy of tantalum and niobium ore[J]. Nonferrous Metals, 1998(4): 141 - 142.
- [6] 刘建中, 李梅仙. 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.
- LIU Jian-zhong, LI Mei-xian. Status and development advices on China's tantalum and niobium resources[J]. Hunan Nonferrous Metals, 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.
- ZHANG Yi, FAN Xi-ying, ZHANG Wei, et al. Environmental Industry and High Technology[M]. Beijing: China Science and Technology Press, 2001. 134 - 135.
- [8] ZHANG Yi, LI Zuohu, QI Tao, et al. Green chemistry of chromate cleaner production[J]. Chinese Journal of Chemistry, 1999, 17(3): 258 - 266.
- [9] 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.
- XU Li-xian. Study on the Extraction of Niobium and Tantalum Compound by Alkaline Hydrothermal Solution[D]. Shenyang: Northeastern University, 1995.
- [10] 伊丽莹. 矿物分析化学[M]. 北京: 科学出版社, 1994. 101 - 104.
- YI Li-ying. Mineral Analytical Chemistry[M]. Beijing: Science Press, 1994. 101 - 104.
- [11] 汤姆逊 M, 沃尔升 J. ICP 光谱分析指南[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1991. 105 - 112.
- Thompson M, Walsh J N. A Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1991. 105 - 112.
- [12] Orekhov M A, Zelikman A N. A study of the interaction between Nb_2O_5 , Ta_2O_5 and alkali solution upon 100 °C[J]. Nonferrous Metallurgy, 1963, 5: 99 - 107. (in Russian)
- [13] Zelikman A N, Orekhov M A. Under the conditions of increased temperature and pressure, tantalite decomposition by NaOH and KOH solutions[J]. Journal of Nonferrous Metals, 1965, 6: 38 - 45. (in Russian)
- [14] Zelikman A N, et al. A study of the dissolution behaviour of $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ in KOH solutions under high temperature[J]. Inorganic Materials, 1972, 8: 1451 - 1454. (in Russian)

(编辑 袁赛前)