

盐酸法富集钨渣中的钽和铌

杨秀丽¹, 王晓辉², 向仕彪³, 孙青³, 魏昶¹, 郑诗礼²

- (1. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 昆明 650093;
2. 中国科学院 过程工程研究所 湿法冶金清洁生产技术国家工程实验室, 北京 100190;
3. 中国矿业大学 化学与环境工程学院, 北京 100083)

摘要: 采用 ICP-OES、XRD 和 SEM-EDS 分别对钨渣成分、物相及各元素分布状态进行分析。结果表明, 钨渣的主要物相为铁/锰氧化物、硅酸盐及石英, 钽和铌主要包裹于含硅、锰物相中。在此基础上, 提出了钨渣稀盐酸脱硅-浓盐酸深度脱铁、锰的钽铌酸法富集新方法。考察钨渣中硅、铁、锰、钙和铝等杂质元素的脱除规律, 获得最优工艺条件。在最优条件下, 钨渣脱硅率可达 70%以上, 铁和锰的脱除率可分别达到 98.01%和 98.71%, 钽和铌回收率分别为 86.57%和 82.48%, 富集渣中钽和铌的品位分别达到 2.81%和 9.23%, 可直接作为钽铌湿法冶炼工业原料。

关键词: 钨渣; 钽; 铌; 富集; 酸法

中国分类号: TF841.6

文献标志码: A

Enrichment of tantalum and niobium from tungsten residue by hydrochloric acid method

YANG Xiu-li¹, WANG Xiao-hui², XIANG Shi-biao³, SUN Qing³, WEI Chang¹, ZHENG Shi-li²

- (1. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
2. National Engineering Laboratory for Hydrometallurgical Cleaner Production Technology, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;
3. School of Chemistry and Environment, China University of Mining & Technology, Beijing 100083, China)

Abstract: The composition, phase and element distribution of tungsten slag were analyzed by ICP-OES, XRD and SEM-EDS, respectively. The results show that the main phases of tungsten slag are iron-manganese oxides, silicate and quartz. Tantalum and niobium are mainly encapsulated in silicon-manganese phases. Based on this analysis, a new method was proposed for tantalum and niobium enrichment which includes desilication with dilute hydrochloric acid and iron-manganese deeply removing with concentrated hydrochloric acid. The removal rules of silicon, iron, manganese, calcium and aluminum were investigated, and the optimum process conditions were obtained. Under the optimum process conditions, the desilication rate is over 70%, while the iron and manganese removal rates reach 98.01% and 98.71%, respectively. The recovery rates of tantalum and niobium reach 86.57% and 82.48%, respectively, and the tantalum and niobium grades in the enriched slag reach 2.81% and 9.23%, respectively. The enriched slag can be used as raw materials in tantalum and niobium hydrometallurgical industry.

Key words: tungsten slag; tantalum; niobium; enrichment; acid method

我国是钨储量大国, 美国地质调查局 2007 年公布的世界钨储量调查报告显示, 我国钨储量占世界钨储

量的 68%, 位居世界第一, 其中仅湖南郴州柿竹园矿床的钨资源就占世界已探明储量的 20.7%。2008 年,

基金项目: 国家高技术研究发展计划项目(2009AA06Z103); 国家自然科学基金资助项目(51004094)

收稿日期: 2011-11-28; 修订日期: 2012-09-25

通信作者: 王晓辉, 副研究员, 博士; 电话: 13552115469; E-mail: wangxh@home.ipe.ac.cn

我国钨精矿产量为 84 470 t, 钨消费量、钨品生产量和钨贸易量均居世界第一^[1]。

现行钨冶炼企业均采用碱法处理钨精矿, 在处理钨精矿的同时将产生大量钨渣, 一般情况下, 以标准钨精矿为原料, 生产 1 t WO₃ 初级制品同时产生 0.8 t 钨渣, 照此计算, 目前我国年产钨渣约 7 万 t^[2], 再加上历史遗留的钨渣, 我国目前钨渣总量达到 60 万 t 以上。目前, 我国钨渣均采用堆存处理, 不仅占用了大量土地, 而且钨渣粒度较细, 易产生扬尘, 且钨渣中含有少量残碱, 极易造成环境污染^[3]。另一方面, 我国钨矿床多为多金属共生矿床^[4-6], 钨矿中往往伴生或共生有钽、铌等有色金属^[7-8], 钨渣中钽、铌(分别按 Ta₂O₅ 和 Nb₂O₅ 计)总含量达到 0.54%~0.65%(质量分数)^[9-10]。钽和铌产品市场价值较高, 钨渣中的钽和铌已具备综合利用价值。随着现代电子工业及钢合金材料的快速发展, 钽和铌需求量急剧增加^[11-13], 而国内钽和铌资源日渐短缺, 亟需开拓新的钽和铌资源, 因此, 研究从钨渣中回收钽和铌的工艺, 具有重要的现实意义。

由于钨渣中钽和铌含量较低, 且被杂质元素包裹, 所以, 从钨渣中直接提取钽、铌难度较大, 首先需要钨渣中的钽、铌进行富集^[9]。从钨渣中富集钽、铌的传统方法如下: 高压釜苏打浸出-碱浸脱硅-硫酸焙烧-过氧化氢浸出。钨渣经高压釜苏打浸出后, 钽和铌进入浸出渣中, 这种渣再通过碱浸脱硅、在 200~300 ℃下用硫酸焙烧 1~2 h、10~30 g/L 过氧化氢浸出 1 h 进一步富集钽和铌, 获得含 40%~60%(Ta, Nb)₂O₅(质量分数)的富集渣, 钽和铌回收率达 70%~80%。但此方法需高温、高压操作, 对设备要求较高, 耗时较长, 且过氧化氢消耗量大, 工业意义不大^[14]。戴艳阳等^[8-9]提出了采用苏打焙烧-酸浸方法富集钨渣中的钽和铌的工艺, 得到含 4.06%Ta₂O₅(质量分数)和 11.83%Nb₂O₅(质量分数)的富集渣, 钽和铌总回收率为 79.46%, 需要高温焙烧操作, 能耗较高, 而且回收率较低。张立等^[10]提出了酸浸-钠碱焙烧-水浸回收钨渣中的钽和铌的工艺, 得到含 0.48%Ta₂O₅(质量分数)和 2.74%Nb₂O₅(质量分数)的富集渣, 钽和铌总回收率分别为 76.4%和 63.3%, 钽和铌的品位较低, 且仍需高温操作。上述两种方法均需在 800~950 ℃高温下进行焙烧, 对设备要求较高, 流程较复杂, 而且焙烧后的产物结块较严重, 需经破碎才能进入浸出工序, 工业应用前景有限。随后, 戴艳阳等^[15]提出了单独采用盐酸或硫酸浸出方法从钨渣中回收钽和铌的工艺, 采用盐酸浸出富集钽和铌后, 得到含 4.0%Ta₂O₅(质量分数)和 0.64%Nb₂O₅(质量分数)的富集渣, 钽和铌总回收率

分别为 86.1%和 73.9%, 钽和铌品位较低, 与盐酸浸出相比, 使用硫酸浸出时, 钨渣中钽和铌的富集效果更差。

针对上述钨渣富集钽、铌方法中存在的高温、高压操作及经济性差等问题, 本文作者通过分析钨渣中钽、铌、铁、锰和硅等主要组元赋存状态, 提出稀盐酸脱硅-浓盐酸深度脱铁、锰的钽铌酸法富集新方法。此法可在常压、低温条件下实现钨渣中钽和铌的化学富集, 无需高温、高压操作, 反应条件温和, 并可获得较好的钽和铌富集效果, 有望为钨渣中钽和铌综合利用提供新途径。

1 钨渣成分及组元赋存状态

钨渣原料取自湖南某冶炼厂, 该钨渣经高速万能粉碎机粉碎至粒径小于 150 μm, 经 ICP-AES 分析, 得到其主要化学成分如表 1 所列, 物相分析结果如图 1 所示。

表 1 钨渣的化学成分
Table 1 Chemical composition of tungsten slag (mass fraction, %)

Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	MnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	MgO
0.16	0.50	24.37	17.51	14.90	5.61	6.64	4.93	1.90

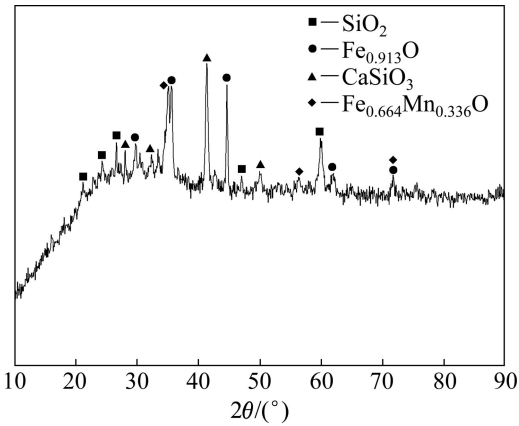


图 1 钨渣的 XRD 谱
Fig. 1 XRD pattern of tungsten slag

从表 1 可知, 钨渣中钽和铌含量(质量分数)较低, 以氧化物计其含量分别为 0.16%和 0.50%; 而铁、锰和硅的含量(质量分数)较高, 以氧化物计其含量分别为 24.37%、17.51%和 14.90%, 总量达到 56.78%, 因

此, 要实现钽和铌富集的关键是要分离钨渣中的铁、锰和硅。

图 1 所示的 XRD 谱表明, 钨渣中主要晶体物相为铁锰氧化物、硅酸盐及二氧化硅等。在 $2\theta=20^{\circ}\sim 30^{\circ}$ 时, 出现弥散峰, 说明钨渣中还有无定形物质。由于

钨渣中钽和铌含量较低, 低于仪器的检测限, 因此, XRD 分析无法确定钨渣中钽和铌的存在形态。

为进一步考察钨渣中钽、铌、铁、锰、硅等元素的分布规律, 对钨渣进行电镜扫描分析, 结果如图 2 和 3 所示。

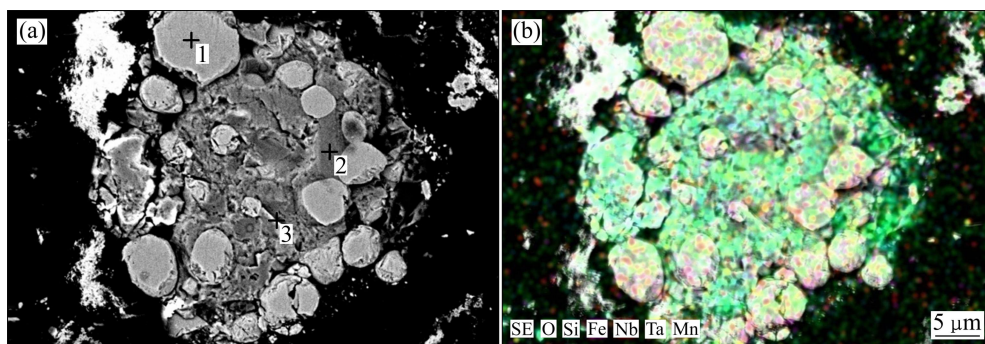


图 2 钨渣的 SEM 像及 EDS 面扫描元素分布图

Fig. 2 SEM image (a) and EDS element distribution map (b) of tungsten slag

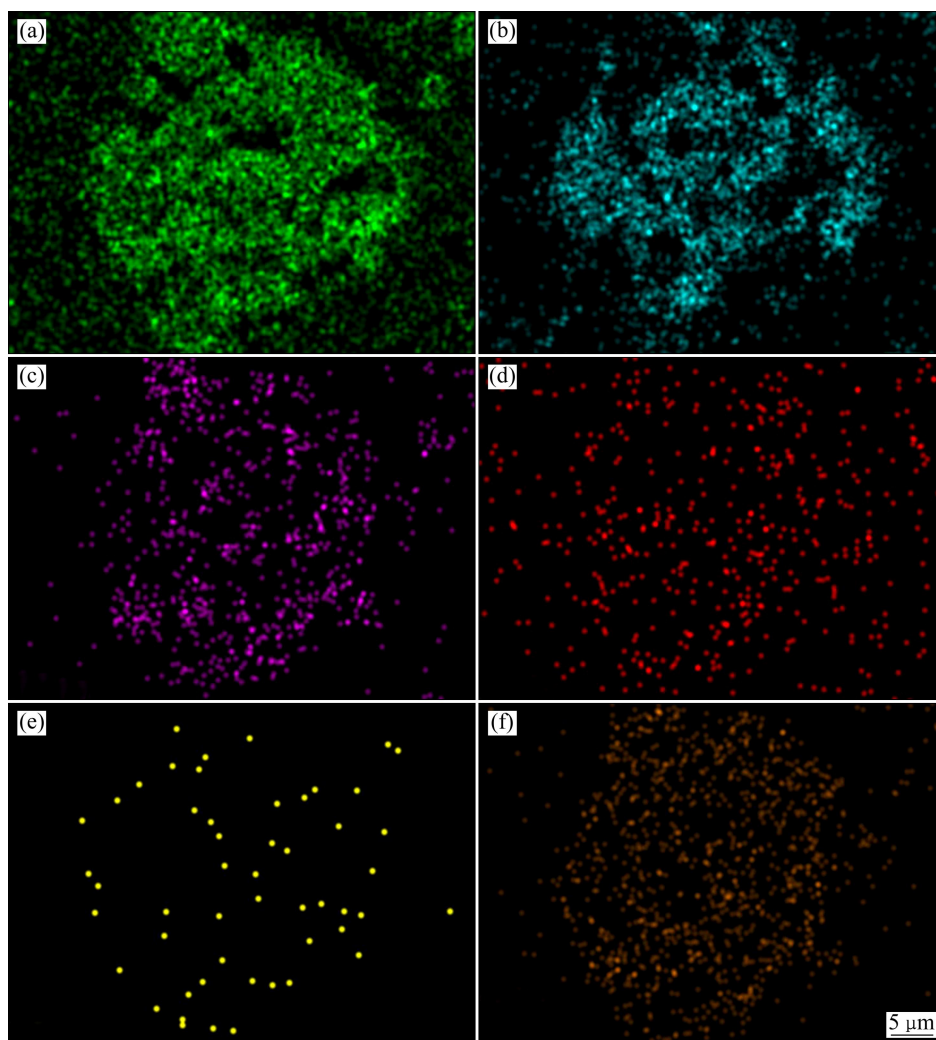


图 3 钨渣 SEM-EDS 面扫描元素分布图

Fig. 3 SEM-EDS patterns of tungsten slag: (a) O; (b) Si; (c) Fe; (d) Nb; (e) Ta; (f) Mn

结合图 2 和 3 可以看出, 钨渣中主要存在两种不同形貌的物质: 一种为形状较为规则、近球形的小颗粒(如图 2(a)中的区域 1); 另一种为形状不规则的胶状物质(如图 2(a)中的区域 2 和 3), 将近球形小颗粒包裹其中。通过 EDS 面扫描分析(图 3)可知, 近球形小颗粒的主要成分为铁、锰和氧, 基本不含硅; 而不规则胶状物质主要成分是硅、锰和氧; 钽和铌主要分布在不规则胶状物质上。

为进一步探讨钽、铌和硅等元素在钨渣中的分布, 在图 2(a)中选取 3 个不同区域的点进行 EDS 点扫描分析, 位置 1、2 和 3 的元素分析数据见表 2。

表 2 图 2(a)中点 1、2 和 3 处钨渣的 EDS 分析结果

Table 2 EDS analysis results of tungsten slag at points 1, 2 and 3 in Fig. 2(a)

Point in Fig. 2(a)	Mass fraction/%						
	O	Fe	Mn	Si	Ca	Nb	Ta
1	39.54	9.31	7.82	—	—	0.03	0.00
2	41.46	—	3.17	5.88	0.75	0.10	0.09
3	43.95	—	7.13	7.33	4.06	0.23	0.14

表 2 所列的 EDS 扫描分析结果进一步验证了近球形颗粒的主要成分为铁、锰和氧, 即铁锰氧化物; 在近球形颗粒上几乎无钽和铌, 且也未测出硅组分。在包裹近球形颗粒的不规则胶状区域中, 硅、锰和氧为主要分布元素, 未检测出铁元素, 并且在此区域内钽和铌含量相对较高, 说明钽铌主要包裹在含硅和锰的物相中。

上述结果表明, 钨渣的主要组分为铁/锰氧化物、硅酸盐及二氧化硅, 几种组分在微米级尺度相互混杂、包裹, 钽和铌则被包裹在含硅和锰组分中, 因此, 难以通过物理分选方法对钽和铌进行富集, 需采取化学方法去除钨渣中的硅、铁和锰组分才能实现钽和铌的富集。

2 钨渣中钽和铌化学富集方法设计

2.1 钨渣中含硅组分的脱除方法

如上所述, 钨渣中含硅组分主要为硅酸盐及石英, 由于碱法存在高温、高压等问题, 在本实验中, 拟采用酸法实现钨渣中含硅组分的脱除。传统方法所指的酸法不能脱硅, 是指不能脱除二氧化硅, 而硅酸盐易被酸溶解^[16]。当 pH 值低于 9 时, 硅酸盐溶解后首先

生成单体硅酸进入溶液, 但进入溶液的单体硅酸在溶液中不稳定, 可通过聚合作用生成溶胶和不溶性的凝胶, 酸法脱硅的关键在于控制条件使硅酸生成溶胶而不转变为凝胶。

图 4 所示为 SiO_2 存在状态与酸度的关系^[16]。由图 4 可以看出, 溶液酸度对硅酸溶胶-凝胶转变过程影响显著。在酸性溶液中, H_4SiO_4 溶胶带负电荷, 而 H_2SiO_3 溶胶带正电荷, 它们的等电点在 $\text{pH}=2\sim 3$ 的范围内。当体系 pH 值升高时, OH^- 离子的聚合作用将使 H_4SiO_4 溶胶的破坏速度增大; 当体系 pH 值降低时, H_3O^+ 的缩聚作用加强, 使 H_2SiO_3 溶胶的破坏速度增大; 而当 H_4SiO_4 和 H_2SiO_3 溶胶遭到破坏时即生成不溶性的凝胶和聚凝胶。因此, 调节体系酸度、避免不溶性凝胶的生成是建立钨渣酸法脱硅方法的有效手段。

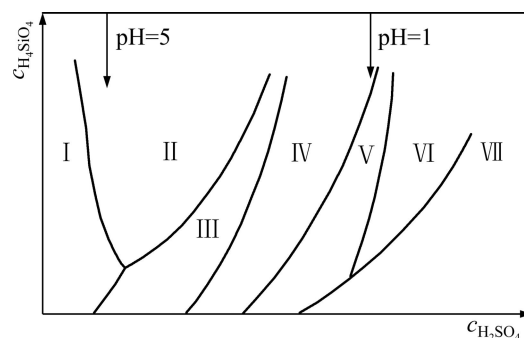


图 4 SiO_2 存在状态与酸度的关系^[16]

Fig. 4 Relationship between existing state of SiO_2 and pH ^[16]:

I—Coagel H_4SiO_4 ; II—Gel H_4SiO_4 ; III—Sol H_4SiO_4 ; IV—Sol $\text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{H}_2\text{SiO}_3$; V—Sol H_2SiO_3 ; VI—Gel H_2SiO_3 ; VII—Coagel H_2SiO_3

2.2 钨渣中铁、锰组分的脱除方法

钨渣中铁、锰组分主要以氧化物的形式存在。根据预实验结果, 部分反应活性较高的铁/锰氧化物在稀酸脱硅阶段可被脱除, 其他反应活性较低的铁/锰氧化物可采用浓酸在相对较高温度下脱除。

钨渣经过低酸脱硅和高酸脱铁、锰处理后, 钨渣中的钽、铌即可得到有效富集与回收, 成为钽和铌工业原料。含硅、铁和锰的酸液经资源化利用, 可制成硅产品或铁氧体材料。

3 结果与讨论

3.1 钨渣稀盐酸脱硅规律

采用盐酸和硫酸均可实现钨渣中硅酸盐的脱除, 但由于钽和铌在硫酸中的溶解度较大, 采用硫酸脱硅

将增大钽和铌的损失, 因此, 在本实验中采用盐酸对钨渣进行脱硅, 考察盐酸浓度、液固比(液体体积与固体质量之比, mL/g)和反应时间对脱硅效果的影响以及对铁、锰、钽和铌等元素浸出的影响规律。

3.1.1 初始盐酸浓度对脱硅效果的影响

当液固比为 6:1 时, 在 25 °C 下反应 15 min, 考察盐酸初始浓度对脱硅率的影响, 结果如图 5 所示。从图 5 可以看出, 当盐酸初始浓度低于 6%(质量分数)时, 脱硅率随着盐酸浓度的增加而显著提高, 当盐酸初始浓度达到 6%以后, 脱硅率基本稳定在 70%左右。这是由于初始酸度处于 6%~10%时, 钨渣中的硅酸盐几乎全部被盐酸溶解, 反应后溶液体系 pH 值处于 2~3 之间, 硅以 H_4SiO_4 和 H_2SiO_3 溶胶形式进入溶液, 并且在此 pH 范围内, 溶胶较稳定, 不易通过聚合作用形成凝胶。由图 5 还可知, 铌的损失随着盐酸浓度增大而增大, 钽的损失则随着盐酸浓度增大而减小。当盐酸浓度为 6%时, 铁和锰的浸出率分别为 40%和 60%, 综合考虑脱硅效率及铌和钽损失, 盐酸初始浓度选择 6%为宜。

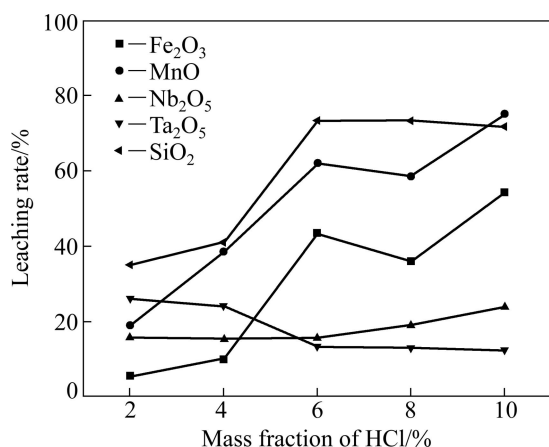


图 5 盐酸初始浓度对脱硅效果及其他元素浸出率的影响

Fig. 5 Effect of initial hydrochloric acid concentration on desilication efficiency and leaching rates of other elements

3.1.2 液固比对脱硅效果的影响

当盐酸初始浓度为 6%时, 在 25 °C 下反应 15 min, 考察液固比对脱硅率的影响, 结果如图 6 所示。由图 6 可见, 当液固比小于 6:1 时, 脱硅率随着液固比的增大而增大, 当液固比大于 6:1 时, 脱硅率稳定在 70%左右。钽和铌损失率维持在 10%左右时, 液固比对其影响不大。故确定反应最佳液固比为 6:1。

3.1.3 反应时间对脱硅效果的影响

当盐酸初始浓度为 6%、液固比为 6:1 时, 考察 25 °C 下反应时间对脱硅率的影响, 结果如图 7 所示。

从图 7 可以看出, 当反应时间超过 5 min 时, 反应时间对脱硅率基本没有影响, 但钽铌损失随着反应时间延长而增大, 最终选定反应时间为 5 min。

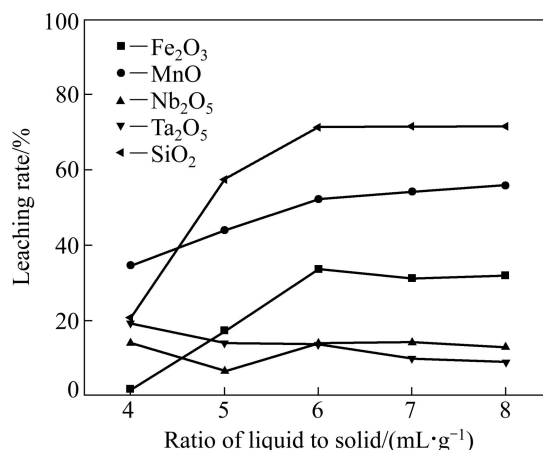


图 6 液固比对脱硅效果及其他元素浸出率的影响

Fig. 6 Effect of ratio of liquid to solid on desilication efficiency and leaching rate of other elements

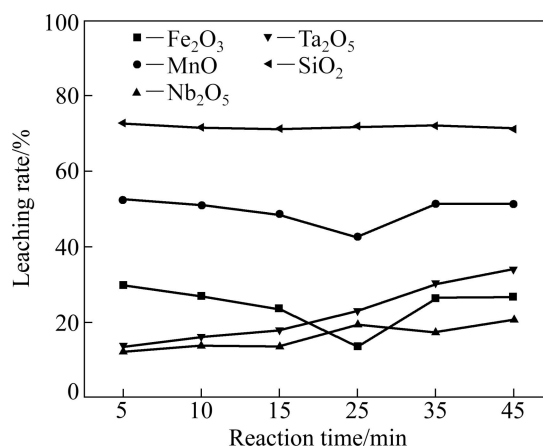


图 7 反应时间对脱硅效果及其他元素浸出率的影响

Fig. 7 Effect of reaction time on desilication efficiency and leaching rates of other elements

3.1.4 最佳工艺条件验证实验

根据上述实验结果, 可确定钨渣稀盐酸脱硅的优化条件如下: 盐酸初始浓度 6%、反应时间 5 min、液固比 6:1、常温。在优化工艺条件下进行重复实验, 得到钽、铌回收率和铁、锰、硅的浸出率, 结果见表 3。

在优化工艺条件下, 脱硅率达到 70%以上, 钽、铌损失率则控制在 10%以下, 但是铁、锰的脱除率较低, 后续需采用浓盐酸深度脱除铁和锰, 以进一步提高钨渣中钽和铌的品位。

对上述重复实验得到的脱硅渣进行 XRD 和 SEM 分析, 结果分别见图 8 和 9。从图 8 可以看出, 钨渣

表 3 稀酸脱硅最佳工艺条件下钽和铌的回收率及铁、锰和硅的浸出率

Table 3 Recovery rates of tantalum, niobium and leaching rates of iron, manganese and silicon under optimum conditions in desilication process with dilute hydrochloric acid

Sample	Recovery rate/%		Leaching rate/%		
	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	MnO	SiO ₂
Group 1	93.11	91.74	20.69	43.97	71.74
Group 2	93.72	91.28	22.86	46.32	73.23
Average value	93.42	91.51	21.78	45.15	72.49

经稀盐酸脱硅后，石英的衍射峰依然存在，而硅酸盐的衍射峰则完全消失，这证明了稀盐酸主要是脱除了钨渣的硅酸盐组分，验证了前面的理论分析，同时也说明钨渣中约 70% 的硅以硅酸盐形态存在。图 9 表明，原钨渣中的硅分布比较均匀，而脱硅渣中的硅则集中在少量颗粒中，此少量颗粒的主要组分为石英。

3.2 脱硅渣浓盐酸脱铁锰规律

在用稀盐酸脱硅的过程中，因所使用的盐酸浓度、反应温度及酸用量均较低，因此，铁和锰脱除率较低。为进一步富集钽和铌，需采用较高浓度盐酸处理脱硅渣，深度脱除其中的铁和锰组分。在本实验中考察盐

酸浓度、反应时间、反应温度以及酸用量对铁和锰脱除及钽和铌损失的影响。

3.2.1 初始酸浓度对铁和锰脱除效果的影响

采用 1.2 倍理论酸用量，在 95 °C 下反应 30 min，考察初始酸浓度对铁和锰脱除效果的影响，结果如图 10 所示。从图 10 可以看出，铁和锰的浸出率均达到 98% 以上，钙和铝浸出率最高分别可达 90% 和 68%。在初始酸浓度为 22% 时，铌的损失约为 15%，钽基本

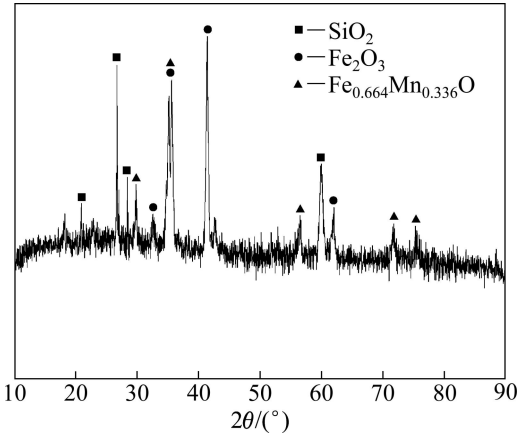


图 8 重复实验所得脱硅渣 XRD 分析结果
Fig. 8 XRD pattern of desiliconization slag obtained by repeated experiments

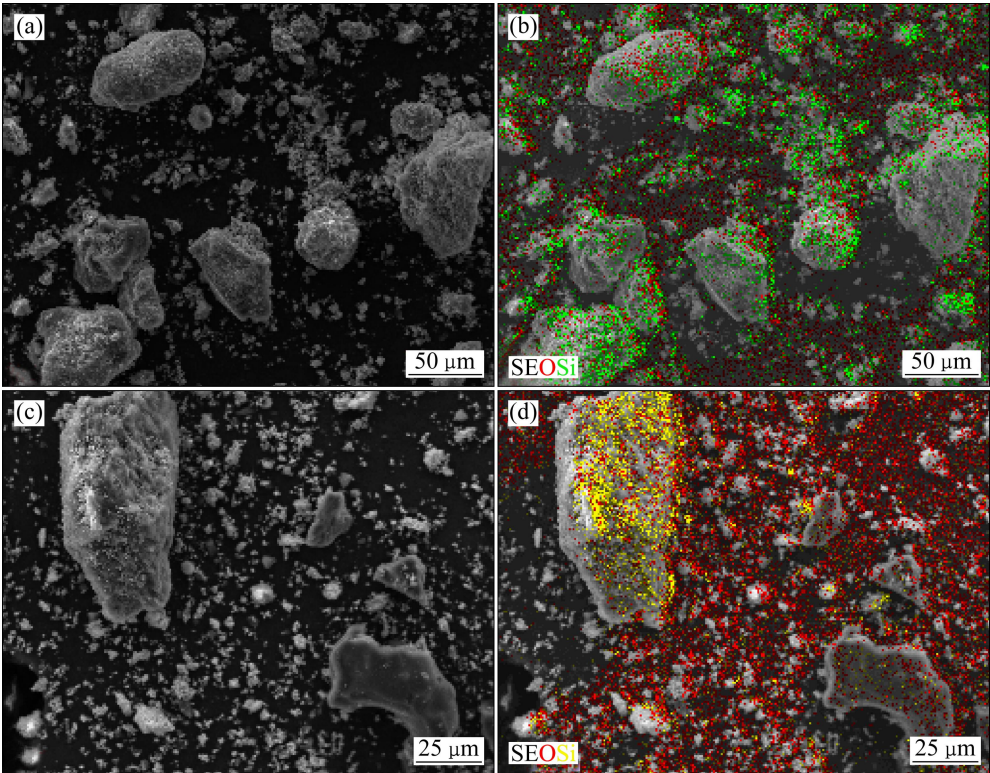


图 9 钨渣和脱硅渣的 SEM 像
Fig. 9 SEM images ((a), (c)) and element distribution ((b), (d)) of tungsten slag ((a), (b)) and desilication slag ((c), (d))

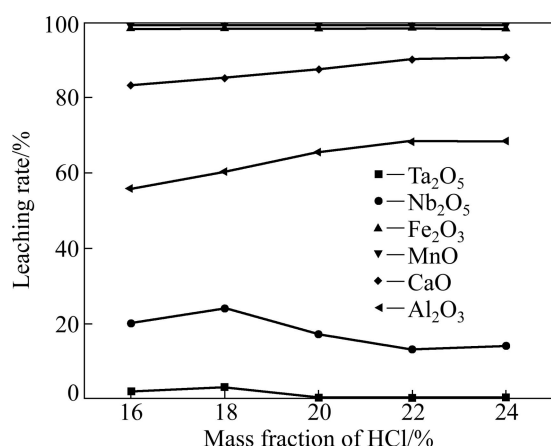


图 10 盐酸浓度对铁和锰脱除效果的影响

Fig. 10 Effect of hydrochloric acid concentration on iron and manganese removal efficiency

不损失, 说明可能有部分钽夹杂在钙铝化合物中, 钙铝化合物被盐酸溶解的同时, 部分钽也被溶解进入溶液。考虑到钽和铌损失以及除杂效果, 最终选定盐酸浓度为 22%。

3.2.2 反应时间对铁和锰脱除效果的影响

在酸初始浓度为 22%、1.2 倍理论酸用量及 95 °C 的条件下, 考察反应时间对铁和锰脱除效果的影响, 结果如图 11 所示。由图 11 可以看出, 铁和锰的浸出率均在 98% 以上, 钙的浸出率在 90% 以上, 铝的浸出率约为 70% 左右, 大部分铁、锰、铝和钙均以可溶性氯化物形式进入溶液中。当反应时间超过 15 min, 各杂质浸出基本不受反应时间的影响。但反应时间越长, 钽和铌的损失越大, 综合考虑, 确定 15 min 为最佳反应时间。

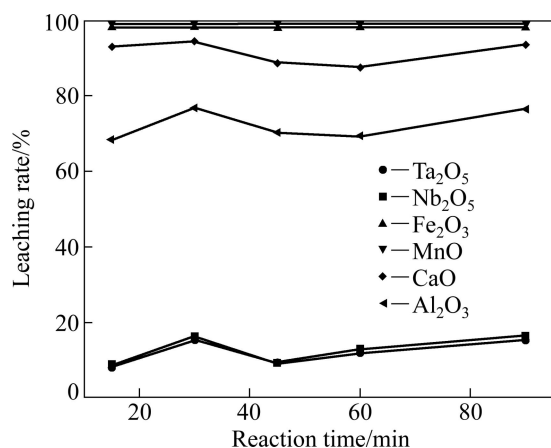


图 11 反应时间对铁和锰脱除效果的影响

Fig. 11 Effect of reaction time on removal efficiencies of iron and manganese

3.2.3 反应温度对铁和锰脱除效果的影响

在酸浓度为 22%、1.2 倍理论酸用量条件下反应 15 min, 考察反应温度对铁和锰脱除效果的影响, 结果如图 12 所示。由图 12 可以看出, 铁和锰的浸出率都在 98% 以上, 钙的浸出率在 90% 以上, 基本不受反应温度的影响。铝的浸出受温度影响较大, 温度越高, 铝的浸出率越高, 当温度达到 90 °C 以上时, 铝浸出率约为 70%, 趋于稳定。当反应温度高于 70 °C 时, 钽和铌的浸出率变化不大, 约为 15%。综合以上分析, 选择反应温度为 90 °C。

3.2.4 酸用量对铁和锰脱除效果的影响

当酸浓度为 22% 时, 在 90 °C 下反应 15 min, 考察酸用量对铁和锰脱除效果的影响, 结果如图 13 所示。

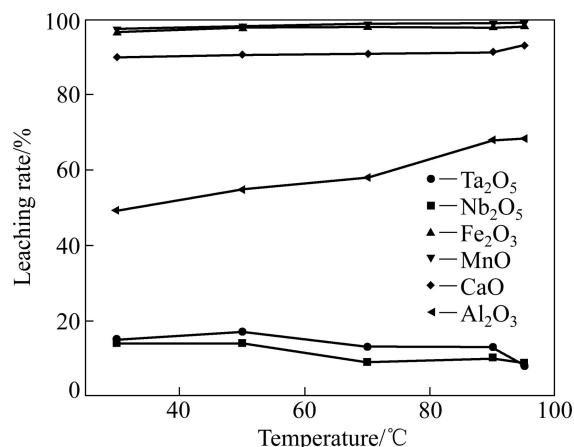


图 12 反应温度对铁和锰脱除效果的影响

Fig. 12 Effect of reaction temperature on iron and manganese removal efficiency

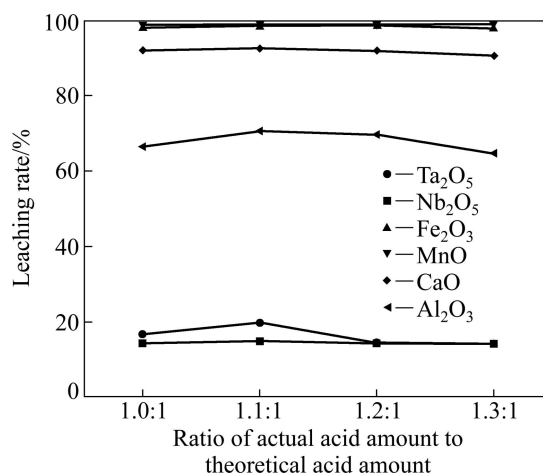


图 13 酸用量对铁和锰脱除效果的影响

Fig. 13 Effect of hydrochloric acid amount on removal efficiencies of iron and manganese

由图 13 可以看出,当酸用量为理论用量时,铁和锰的浸出均达到 98%以上,钙的浸出率在 90%以上。铝的浸出率随酸用量增加变化不大;钽和铌的损失率变化也不大,约为 10%,综合考虑,确定最佳酸用量为其理论用量。

3.2.5 最佳工艺条件验证实验

根据上述实验结果,确定脱铁和锰的最佳工艺条件如下:酸浓度为 22%、反应时间为 15 min、反应温度为 90 ℃、酸用量为理论用量。

在最佳工艺条件下进行重复实验,得到渣相中各物质的回收率,结果如表 4 所列。由表 4 可见,在最优工艺条件下,钽和铌的平均回收率分别为 92.67%和 90.13%,达到了较好的钽和铌富集效果。富集渣经 XRD 分析结果见图 14,其晶相主要为 SiO₂。

表 4 浓酸脱铁和锰的最佳工艺条件重复实验所得钽和铌的回收率及铁、锰和硅的回收率

Table 4 Recovery rates of tantalum, niobium and leaching rates of iron, manganese and silicon under optimum conditions in iron-manganese removing with concentrated hydrochloric acid

Sample	Recovery rate/%		Leaching rate/%			
	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	Al ₂ O ₃
Group 1	92.71	91.02	97.94	98.62	88.34	70.06
Group 2	92.63	89.23	98.27	98.79	90.03	68.45
Average value	92.67	90.13	98.01	98.71	89.19	69.26

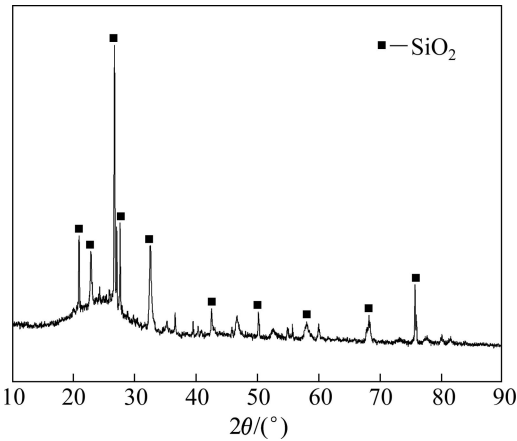


图 14 富集渣的 XRD 谱

Fig. 14 XRD pattern of enrichment slag

3.3 钨渣两段酸浸后的实验结果

钨渣经稀盐酸脱硅、浓盐酸脱铁锰后,得到的富集渣的化学成分如表 5 所列。由表 5 可见,富集渣中

主要晶相为 SiO₂,钽和铌总回收率分别为 86.57%和 82.48%,钽和铌含量可达到 2.81%和 9.23%。钽、铌富集渣经现行氢氟酸法处理后,可与现行钽和铌的萃取分离工艺衔接,制得钽和铌产品。

表 5 富集渣的化学成分

Table 5 Chemical composition of enrichment slag (mass fraction, %)

Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO
2.81	9.23	26.31	1.93	0.38
CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Organic compound	
1.76	6.22	0.26	—	

4 结论

1) 钨渣中主要物相为铁/锰氧化物、硅酸盐和二氧化硅等,并含有部分无定形物质,钽和铌主要包裹于含硅和锰物相中。

2) 钨渣中的硅酸盐可采用稀盐酸脱除。在盐酸初始浓度为 6%、液固比为 6:1、温度为 25 ℃和反应时间为 5 min 的条件下,脱硅率可达 70%以上,铁和锰的脱除率分别为 40%和 60%,钽和铌的损失率约为 10%,脱硅渣中残留的硅以石英状态存在。

3) 钨渣中的铁和锰组分可采用浓盐酸深度脱除,温度和反应时间对钽和铌损失率有较大影响。在盐酸浓度为 22%、反应时间为 15 min、反应温度为 90 ℃、酸用量为理论用量的条件下,铁和锰的脱除率可分别达到 98.01%和 98.71%,钽和铌的回收率分别为 92.67%和 90.13%,达到了较好的钽和铌富集效果。富集渣主要成分为 SiO₂。

4) 钨渣经过稀盐酸脱硅和浓盐酸深度脱铁和锰后,钽和铌回收率分别为 86.57%和 82.48%,钽和铌含量分别达到 2.81%和 9.23%,可直接用于现有钽和铌的氢氟酸工艺作原料。

REFERENCES

[1] 孔昭庆. 新中国钨工业 60 年[J]. 中国钨业, 2009, 24(5): 1-10.
KONG Zhao-qing. On the development of China's tungsten industry in the past 60 years[J]. China Tungsten Industry, 2009, 24(5): 1-10.
[2] 朱海玲, 邓海波, 吴承松, 何小民. 钨渣的综合回收利用技术研究进展[J]. 中国钨业, 2010, 25(4): 15-18.
ZHU Hai-ling, DENG Hai-bo, WU Cheng-hui, HE Xiao-ming.

- The current comprehensive recovery technology of tungsten slag[J]. *China Tungsten Industry*, 2010, 25(4): 15-18.
- [3] 国家环境保护总局. 环境服务业发展报告[R]. 北京: 国家环境保护总局, 2006: 74.
- State Environment Protection Administration. *Environment services development report*[R]. Beijing: State Environment Protection Administration, 2006: 74.
- [4] LUO L, LIU K, SHIBAYAMA A. Recovery of tungsten and vanadium from tungsten alloy scrap[J]. *Hydrometallurgy*, 2004, 72(1/2): 1-8.
- [5] LUO L, MIYAZAKI T, SHIBAYAMA A. A novel process for recovery of tungsten and vanadium from a leach solution of tungsten alloy scrap[J]. *Minerals Engineering*, 2003, 16(7): 665-670.
- [6] HAIRUNNISHA S, SENDIL G, RETHINARAJ J. Studies on the preparation of pure ammonium para tungsten from tungsten alloy scape[J]. *Hydrometallurgy*, 2007, 85(2/4): 67-71.
- [7] 戴艳阳, 钟 晖, 钟海云. 酸浸法从钨渣中回收铌、钽、钨[J]. 桂林工学院学报, 2008, 28(2): 193-195.
- DAI Yan-yang, ZHONG Hui, ZHONG Hai-yun. Recovery of Nb, Ta, W from tungsten residue by acid leaching[J]. *Journal of Guilin University of Technology*, 2008, 28(2): 193-195.
- [8] 戴艳阳, 钟海云, 李 荐, 钟 晖. 钨渣中有色金属综合回收利用[J]. 中南工业大学学报: 自然科学版, 2003, 34(1): 36-39.
- DAI Yan-yang, ZHONG Hai-yun, LI Jian, ZHONG Hui. Valuable metalsmith recovery from tungsten residue[J]. *Journal of Central South University of Technology: Natural Science*, 2003, 34(1): 36-39.
- [9] DAI Y, ZHONG H, ZHONG H. Recovery leaching of niobium from metallurgical residues[J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 236/238: 2554-2559.
- [10] 张 立, 钟 晖, 戴艳阳. 钨渣酸浸与钠碱熔融回收钽铌的研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2008, 36(2): 6-14.
- ZHANG Li, ZHONG Hui, DAI Yan-yang. Study on tantalum and niobium recovery by acid leaching and sodium alkali fusing from tungsten residue[J]. *Rare Metals and Cemented Carbides*, 2008, 36(2): 6-14.
- [11] 何季麟. 钽铌电子材料新进展[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(1): 291-300.
- HE Ji-lin. New development of tantalum and niobium electronic materials[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2004, 14(1): 291-300.
- [12] ZHU Z, CHENG C. Solvent extraction technology for the separation and purification of niobium and tantalum: A review[J]. *Hydrometallurgy*, 2011, 107: 1-12.
- [13] 北京华经视点信息咨询有限公司. 2007—2008 年中国行业市场调查与投资前景分析报告[R]. 北京: 北京华经视点信息咨询有限公司, 2007: 5-6.
- The Beijing Hua-jing Shi-dian Information Consulting Limited Company. *The analysis report of market survey and investment prospect*[R]. Beijing: The Beijing Hua-jing Shi-dian Information Consulting Limited Company, 2007: 5-6.
- [14] 郭青蔚, 王肇信. 现代钽铌冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009: 202.
- GUO Qing-wei, WANG Zhao-xin. *Modern tantalum and niobium metallurgy*[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2009: 202.
- [15] 戴艳阳, 钟 晖, 钟海云. 钨渣中钽铌回收研究[J]. 有色金属, 2009, 61(3): 87-89.
- DAI Yan-yang, ZHONG Hui, ZHONG Hai-yun. Recovery of tantalum and niobium from tungsten residue by alkali fusing[J]. *Nonferrous Metals*, 2009, 61(3): 87-89.
- [16] 马荣骏. 湿法冶金原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007: 450-452.
- MA Rong-jun. *Hydrometallurgy principle*[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007: 450-452.

(编辑 陈卫萍)