

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2021.01.011

铌钽矿酸浸过程中表面微观结构表征

李秋菊¹, 王丹², 周仓², 张继新³

- (1. 上海大学 省部共建高品质特殊钢冶金与制备国家重点实验室, 上海 200444;
2. 上海大学 上海市钢铁冶金新技术开发应用重点实验室, 上海 200444;
3. 上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200444)

摘要:研究铌钽铁锰矿 $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$ 在酸浸过程中界面结构及组成变化。探索复杂铌钽矿物元素选择性浸出机理, 实现铌钽复合矿的高效资源化利用。通过金相显微镜结合 XRD 研究了铌、钽在矿中的赋存特性, 分析了酸浸前、后的铌钽铁锰矿相变化。利用 EDS 对微区元素含量进行分析, 获得矿物在酸浸前后表面宏观结构的变化以及表面元素含量的变化。XPS 结合 ICP 检测结果分析酸浸前后铌钽矿物表面各元素化学价态及其化学键合状态的变化, 确定了铌钽矿酸浸过程中各元素的选择性溶解。 H_2SO_4 酸浸时, 矿物表面结构发生了 $\text{Me}-\text{O}$ 转化为 $\text{Me}-\text{SO}_4$ 的变化, 结合不同 Me 元素的 $\text{Me}-\text{O}$ 和 $\text{Me}-\text{SO}_4$ 电子结合能大小以及 ICP 结果确定了不同化学状态元素在酸中溶解的由难到易的顺序为: $\text{Fe}^{3+}-\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{2+}-\text{O} \rightarrow \text{Mn}^{2+}-\text{O} \rightarrow \text{Ta}^{5+}-\text{O} \rightarrow \text{Nb}^{5+}-\text{O}$ 。

关键词: 铌钽铁锰矿; 酸浸; 表面结构; 表面化学状态; 溶解顺序

中图分类号: TF841.6 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-7545(2021)01-0061-06

Study on Surface Structure of Niobium-Tantalum Ore during Acid Leaching

LI Qiu-ju¹, WANG Dan², ZHOU Cang², ZHANG Ji-xin³

(1. State Key Laboratory of Advanced Special Steels, Shanghai University,
Shanghai 200444, China;

2. Key Laboratory of Modern Metallurgy and Material Preparation, Shanghai University,
Shanghai 200444, China;

3. School of Material Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$ were used as raw materials to study surface structure changes of niobium-tantalum ore under acid leaching conditions. Selective leaching of complex niobium-tantalum mineral was revealed which realized efficient resource utilization of niobium-tantalum ore. Structural modifications and elements distribution of columbite surfaces were studied by means of metallographic microscope, XRD and EDS. The change of chemical valence state and chemical bonding state of each element on surface of $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$ before and after acid leaching were analyzed by XPS. Combined with the results of ICP detection, selective dissolution of various elements in acid leaching process were obtained. The results before and after $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$ acid leaching indicate that change of $\text{Me}-\text{O}$ to $\text{Me}-\text{SO}_4$ occurred in surface structure of minerals. Combination of $\text{Me}-\text{O}$ and $\text{Me}-\text{SO}_4$

收稿日期: 2020-09-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51974185)

作者简介: 李秋菊(1973-), 女, 山西永济人, 博士, 副研究员

electron binding energy and ICP results can predict elements solution sequence, which sequence from difficulty to easiness is $\text{Fe}^{3+} - \text{O} \rightarrow \text{Fe}^{2+} - \text{O} \rightarrow \text{Mn}^{2+} - \text{O} \rightarrow \text{Ta}^{5+} - \text{O} \rightarrow \text{Nb}^{5+} - \text{O}$.

Key words: (Fe, Mn)(Nb, Ta)₂O₆ mineral; acid leaching; surface structure; surface chemical state; solution sequence

稀有金属铌和钽是重要的战略资源,广泛应用于冶金、航天、核电等诸多领域^[1-2]。现阶段工业上主要利用70%~80%氢氟酸或者氢氟酸与硫酸的混合酸将铌和钽从富矿中分解浸出,但是会产生大量的含氟渣^[3-4]。近年来开始研究采用浓硫酸浸出铌钽矿。浓硫酸具有一定氧化性,在氧化条件下,铌的浸出率高达84%,酸液中添加少量氢氟酸后,铌的浸出率可达到94%^[5],钽的浸出率略低于铌。采用浓硫酸浸出埃及铌矿的试验结果表明,铌的浸出率达到76%,酸液中添加氢氟酸后,铌的浸出率可达到93%^[6]。针对我国攀西地区低品位铌矿,采用纯硫酸酸化焙烧—浸出工艺^[7],在最佳工艺参数条件下,铌的浸出率达到81%。利用浓硝酸为氧化剂,混合硫酸浸出铌钽矿,铌的浸出率可达到90%^[8]。无论采取何种方法浸出铌钽矿,有近10%的铌、钽进入渣中而未得到利用。如何高效浸出铌钽复合矿中有价元素,是当前铌钽工业需要解决的难题之一。矿物浸出反应发生在矿物界面,因而研究矿物浸出过程中表面结构变化及元素分布等信息,有助于研究铌钽物浸出机理。本文主要研究了铌钽铁锰矿(Fe, Mn)(Nb, Ta)₂O₆酸浸前后结构变化,探测了酸浸前后表面的化学组成和化学状态的变化,研究矿物酸浸前后表面元素电子结合能的变化,进一步确定矿物酸浸过程中的矿物表面元素选择性溶出顺序。

1 试验方法及过程

1.1 试验材料

试验选用宜春的天然铌钽铁锰矿,自然界中铌钽铁锰矿为多组分复杂矿,根据组分有铌铁矿、钽铁矿、钽铁矿、钽锰矿以及铌锰铁矿等多种矿,但其各项性质相似,铌和钽经常和锡、钨、钛、铁、锑等矿物共生,本研究采用铌钽矿在矿相显微镜下挑选含铌钽矿物(Fe, Mn)(Nb, Ta)₂O₆。

1.2 表征试验

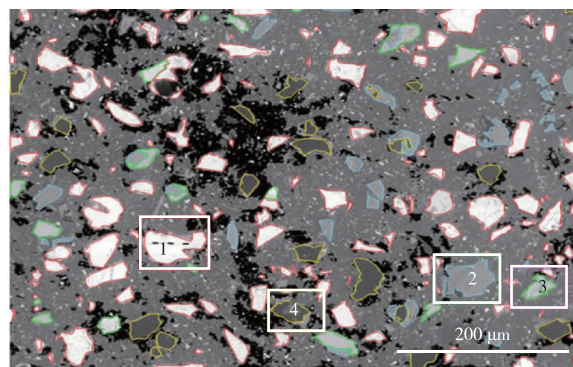
经挑选过后的原矿样品,用8 mol/L H₂SO₄浸出2 h处理。所有酸浸样品浸出2 h后,过滤出剩余的固体并烘干用于各种表征分析。通过金相显微镜观察原矿矿相以及原矿在酸浸之后的矿相,比较

矿相变化并结合XRD(D8 AdvanceX)表征结果,初步判断原矿的组成及变化,酸浸前后的矿相形貌分析是采用SEM(JSM-6700F)结合EDS能谱检测,以此来初步推导确定原矿在酸浸过程中不同矿相结构和成分所发生的变化。利用X射线光电子能谱仪(ESCALAB 250Xi)对比酸浸前后矿物表面元素组成及化学状态。用ICP(ICPMS-2030)检测浸出液中各个离子如Fe、Mn、Nb和Ta的含量。

2 结果与讨论

2.1 铌钽矿形貌及元素分布特性表征

图1是铌钽矿的矿相分布及矿相分析,发现含铌钽矿相是以独立矿相分布在石英、长石及锡石中间。图中框1圈起的白亮部分是铌钽矿相,主要矿相组成为(Fe, Mn)(Nb, Ta)₂O₆,颗粒尺寸分布在40~80 μm;框4圈起的为锡石,框2圈起的为石英,框3圈起的为长石。



1—(Fe, Mn)(Nb, Ta)₂O₆; 2—SiO₂;
3—Al₂O₃ · 2SiO₂ · 2H₂O; 4—SnO₂

图1 铌钽矿的矿相形貌及结构表征
Fig. 1 Metallographic microscope and structure of mineral

图2是原矿和浸出后尾矿的XRD谱,该矿主要成分为SnO₂,其次含有SiO₂、高岭石,矿中还检测到Fe₂O₃和MnO₂相。Mn、Fe、Nb、Ta主要以氧化物形态MnO、FeO、Nb₂O₅、Ta₂O₅存在于铌铁矿(Fe, Mn)(Nb, Ta)₂O₆中。根据PDF卡片分析,原矿中的铌钽铁锰族矿(Fe, Mn)(Nb, Ta)₂O₆的晶体结构是斜方晶系,其晶体结构是AB₂O₆,A的位置

主要是 Fe 和 Mn 占据, B 的位置主要是 Nb 和 Ta, 氧原子沿着轴向排列^[9]。由于 Fe 和 Mn、Nb 和 Ta 具有完全类质同象关系^[68], 原矿中的化学键基本上为 A—O 和 B—O, A 类原子和 B 类原子不直接形成化学键。

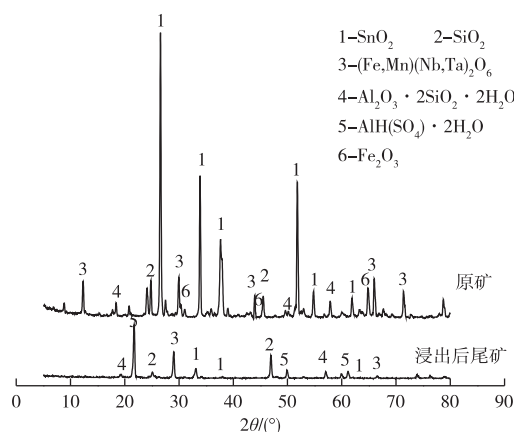


图2 矿物浸出前后的矿相分析

Fig. 2 Mineral phase change before and after acid leaching

通过显微镜下从自然矿中挑选含铌、钽矿相。结合形貌及能谱分析, 确定铌、钽主要分布在铌钽矿相 $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$ 。根据能谱分析框图(图3)中的铌钽矿, $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$ 中的元素含量分布为 Nb 31.5%、Ta 25%、Fe 9.2%、Mn 9.6%, 由此确定该矿的组成为 $(\text{Fe}_{0.4}, \text{Mn}_{0.6})(\text{Nb}_{1.2}, \text{Ta}_{0.8})_2\text{O}_6$ 。铌钽矿相 $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$ 中的 Nb 在矿粒中间含量较高, Ta 的含量相对较低, 可知 Nb、Ta 原子在结构中可类质同象置换。Fe、Mn 在矿中的分布亦相似, 如图4所示。各类原矿中 Fe/Mn 和 Nb/Ta 值不同。

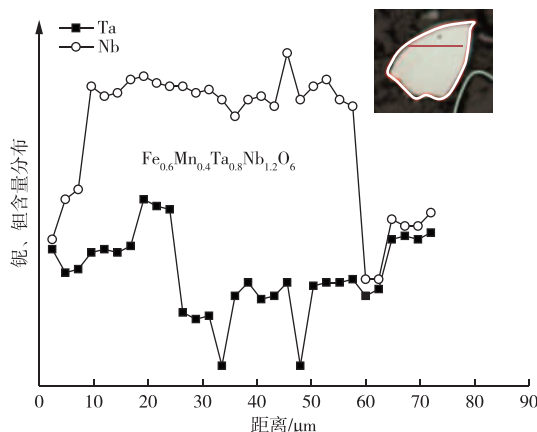


图3 铌钽矿中铌、钽分布图

Fig. 3 Nb and Ta distributions in mineral

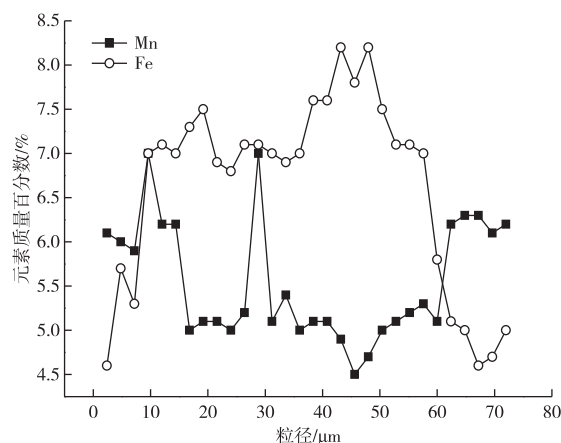


图4 铌钽矿中 Fe、Mn 分布图

Fig. 4 Fe and Mn distributions in mineral

2.2 铌钽矿浸出前后矿物界面元素分布及变化

采用浓硫酸溶解铌矿, 打破铌钽铁矿稳定结构, 使 Nb、Ta 转化为易溶的化合物。根据图2硫酸浸出后尾矿的 XRD 表征结果可以看出, 原矿经过溶解之后, 矿相峰强降低, 剩余的物相主要是 SnO_2 、 SiO_2 、 $\text{AlH}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及未溶解的铌钽铁锰矿相 $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$, 说明未能浸出的 Nb、Ta 在矿渣中仍然主要以铌钽铁矿的形式存在。

图5是铌钽原矿在酸浸前后的形貌及微区元素含量。图5a为 H_2SO_4 酸浸之前的金相照片, 可以观察到原矿大致有3种不同的矿相, 分别为灰色、灰白色和亮白色, 选取不同矿相, 结合 EDS 检测微区元素含量。图5a中点1对应的是亮白色矿相, 在矿中的粒度分布 $40\ \mu\text{m}$ 以上, 结合能谱分析, 亮白色的矿相中 Nb 和 Ta 的含量分别为 14.76% 及 8.85%, 矿相组成为铁锰铌钽矿相 $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$ 。点2和点3对应的灰白色矿相, 结合能谱分析为 SiO_2 和 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 相。点4和点5灰暗色矿相对应的是锡石。图5b为相对应区域 H_2SO_4 酸浸之后的矿相金相图, 可以看到点1亮白色矿相变为黑色点1', 矿物表面 Nb、Ta 的含量分别从 14.76%、8.85% 降低到 7.42%、5.43%。Fe 及 Mn 的含量也降低。说明该矿相可以被硫酸溶解。点2和点3灰色和灰白色矿相在酸浸前、后矿相颜色基本上没什么变化, 结合能谱分析, 其矿相元素含量与原矿的成分含量基本一致, 可知 SiO_2 和 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与硫酸基本上不反应。点4和点5处的矿相在浸出前、后基本没有变化, 结合 EDS 能谱分析结果, 其主要成分也是基本上没有变化, SnO_2 矿相与硫酸不反应。结合酸浸后溶液 ICP 分析, SiO_2 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 SnO_2 矿相在此酸性条件下没有溶解。

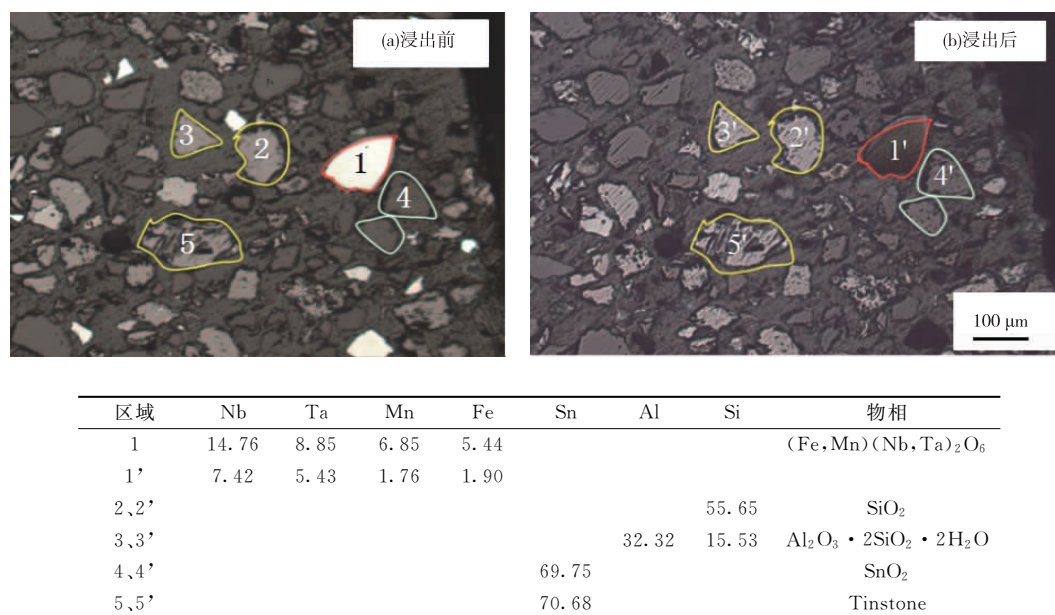
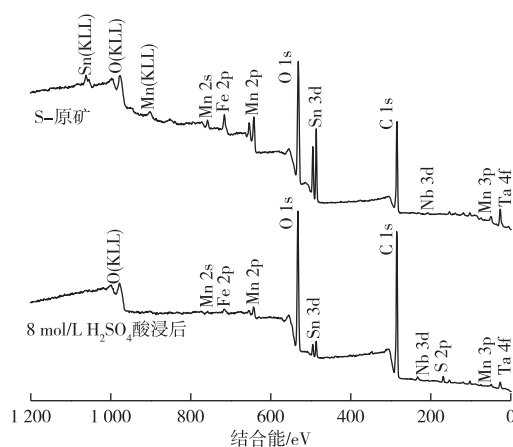


图5 不同矿相在酸浸前后的金相形貌图及元素变化

Fig. 5 Metallographic microscope and element content on surface before and after acid leaching

2.3 铌钽矿浸出前后矿物表面原子化学状态及其变化

为了确定原矿以及 H₂SO₄ 酸浸原矿后矿物表面膜层的主要组成及元素价态,对铌钽原矿样品和 8 mol/L H₂SO₄ 浸出 2 h 的铌钽原矿样品进行了 XPS 全谱扫描,并进行了对比分析,铌钽矿酸浸前后 XPS 全谱见图 6。从图 6 可见,原矿的表面主要含有 O、Mn、Fe、Nb、Ta 和 Sn 元素,这与上述 XRF 和 XRD 检测结果基本一致,S-原矿中不仅含有铌钽铁锰相(Fe, Mn)(Nb, Ta)₂O₆,还含有其他的物相。其中, Si 和 Al 可能因为含量比较少,在全谱中对应结合能位置的能峰并不明显。出现的 C 元素为标样。

图6 矿物在 H₂SO₄ 酸浸前后的 XPS 全谱图Fig. 6 XPS survey spectra of S-raw ore before and after H₂SO₄ acid leaching

H₂SO₄ 浸出后矿物表面除了 O、Mn、Fe、Nb、Ta 和 Sn 等元素外,还多出了 S 元素,说明在 H₂SO₄ 酸浸条件下,原矿与 H₂SO₄ 发生反应被溶解,矿物的表面结构被破坏,生成了含 S 的新物质吸附在矿物表面。且通过谱图对比可发现,酸浸后 Fe 和 Mn 元素含量明显减少,这是矿中 Fe 和 Mn 的简单氧化物被酸溶解导致的。

为研究 Nb 和 Ta 元素所在的铌钽铁锰相在酸浸下的溶解机制,根据 XPS 分析了 Nb 3d 和 Ta 4f 轨道。矿物表面 Nb 的化学键只存在 Nb—O。且只存在 Nb⁵⁺—O,仅来源于 (Mn, Fe)(Nb, Ta)₂O₆, Nb 3d_{3/2} 轨道的 Nb—O 结合能为 210.0 eV,与 Nb₂O₅ 化学状态相对应,即认为矿中 Nb 是以 Nb₂O₅ 形式存在。Ta 的化学键只存在 Ta—O。且只存在 Ta⁵⁺—O,仅来源于 (Mn, Fe)(Nb, Ta)₂O₆, Ta 4f_{5/2} 轨道上 Ta—O 结合能为 27.7 eV,与 Ta₂O₅ 相对应,即认为 Ta 是以 Ta₂O₅ 形式存在于原矿中。

为确定 H₂SO₄ 酸浸 (Fe, Mn)(Nb, Ta)₂O₆ 时各元素选择性优先浸出顺序,探究硫酸溶解铌钽铁锰相 (Fe, Mn)(Nb, Ta)₂O₆ 的溶解机理。对酸浸前矿物的 O 1s 轨道和酸浸后矿物的 S 2p 轨道进行 XPS 高分辨光谱分析,分析 (Fe, Mn)(Nb, Ta)₂O₆ 中各元素 Me—O 和 Me—SO₄ 的电子结合能及其大小,判断 (Fe, Mn)(Nb, Ta)₂O₆ 中 Me—O 结构被破坏的难易程度以及生成的 Me—SO₄ 结构的稳定性,从而分析 (Fe, Mn)(Nb, Ta)₂O₆ 在 H₂SO₄ 酸浸

下的溶解机理。图7是矿中O 1s轨道的高分辨光谱分峰示意图,从图中分析各元素价态,并根据各价态元素电子结合能来分析各元素与氧的结合状态。按照电子结合能从大到小排序,依次为 $\text{Fe}^{3+}-\text{O}$ (532.6 eV)、 $\text{Fe}^{2+}-\text{O}$ (531.6 eV)、 MnO_2 (530.9 eV)、 $\text{Mn}^{2+}-\text{O}$ (530.6 eV)、 $\text{Nb}^{5+}-\text{O}$ (529.7 eV)及 $\text{Ta}^{5+}-\text{O}$ (529.6 eV);按照各化学价态元素与O的结合能大小排序为 $\text{Fe}^{3+}-\text{O} > \text{Fe}^{2+}-\text{O} > \text{Mn}^{2+}-\text{O} > \text{Nb}^{5+}-\text{O} > \text{Ta}^{5+}-\text{O}$ 。电子结合能越大,在酸浸过程中越难断裂,因此,按电子结合能从小到大的顺序,即为溶出顺序。

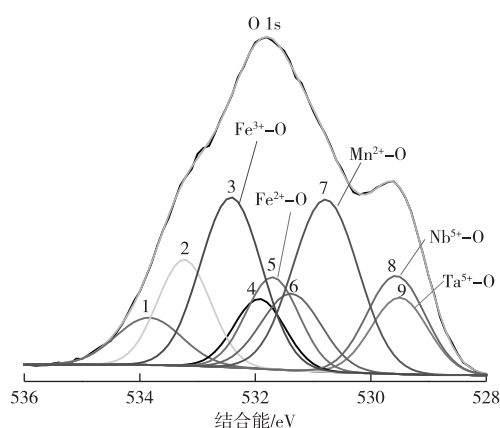


图7 原矿O 1s轨道的各元素电子结合能变化

Fig. 7 Binding energy of Me—O in O 1s of mineral

图8为 H_2SO_4 浸出后矿物表面中的S 2p轨道高分辨光谱分峰示意图。酸浸出后,矿物表面发生了 $\text{Me}-\text{O}$ 转化为 $\text{Me}-\text{SO}_4$ 的变化。矿物表面生成了 $\text{Fe}^{2+}-\text{SO}_4$ (对应电子结合能为168.9 eV)、 $\text{Fe}^{3+}-\text{SO}_4$ (169.6 eV)、 $\text{Mn}^{2+}-\text{SO}_4$ (168.4 eV)、 $\text{Ta}^{5+}-\text{SO}_4$ (170.2 eV)和 $\text{Nb}^{5+}-\text{SO}_4$ (170.6 eV)结构,这些结构对应的电子结合能大小排序为: $\text{Nb}^{5+}-\text{SO}_4 > \text{Ta}^{5+}-\text{SO}_4 > \text{Fe}^{3+}-\text{SO}_4 > \text{Fe}^{2+}-\text{SO}_4 > \text{Mn}^{2+}-\text{SO}_4$,电子结合能越大,生成物越稳定,更加有利于反应进行。综上可得出,(Fe, Mn)(Nb, Ta) $_2\text{O}_6$ 中Nb、Ta的溶出比Fe、Mn容易。

铌钽铁锰矿在8 mol/L H_2SO_4 酸浸后,滤液中Fe、Mn、Nb和Ta含量的ICP检测结果为(mg/L): Fe 114.01、Mn 201.60、Nb 31.16、Ta 18.61。ICP结果表明, H_2SO_4 浸出时Fe、Mn、Nb和Ta元素溶解,Nb和Ta元素溶解较少,这是由于Nb和Ta元素都束缚在于(Fe, Mn)(Nb, Ta) $_2\text{O}_6$ 中。浸出液中

Fe、Mn离子含量高,是因为铌钽矿物相中嵌布有氧化铁矿相、二氧化锰矿相,而氧化铁及二氧化锰矿相易于在硫酸中溶解。目前没有行之有效的方法分离(Fe, Mn)(Nb, Ta) $_2\text{O}_6$ 相、氧化铁矿相和二氧化锰矿相。 H_2SO_4 浸出(Fe, Mn)(Nb, Ta) $_2\text{O}_6$ 时,溶解第一步是与 H^+ 反应,该步反应比较慢、比较难,而Fe和Mn元素溶出比较多的原因是原矿中Fe和Mn的简单氧化物在酸浸时容易溶解, H_2SO_4 浸出条件下Mn相对溶出更多,这可能是由于 MnO_2 也参与了反应,使得有更多的Mn元素溶出。Ta元素比Nb元素浸出得少,反应难度更大。

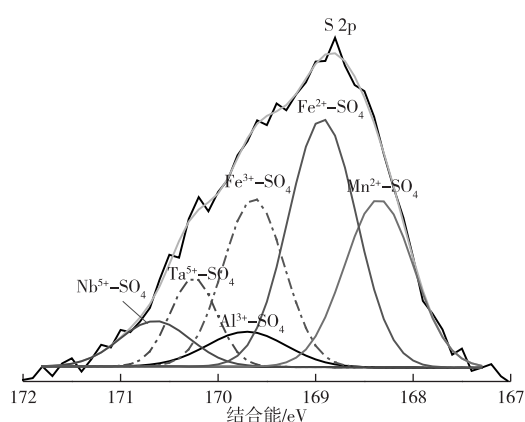


图8 浸出后矿物S 2p轨道的各元素电子结合能变化

Fig. 8 Binding energy of Me—SO₄ in S 2p of leached mineral

综上,在 H_2SO_4 酸浸原矿时,矿物表面生成了 $\text{Fe}^{2+}-\text{SO}_4$ 、 $\text{Fe}^{3+}-\text{SO}_4$ 、 $\text{Mn}^{2+}-\text{SO}_4$ 、 $\text{Al}^{3+}-\text{SO}_4$ 、 $\text{Ta}^{5+}-\text{SO}_4$ 和 $\text{Nb}^{5+}-\text{SO}_4$ 结构,在矿物表面发生了 $\text{Me}-\text{O}$ 转化为 $\text{Me}-\text{SO}_4$ 的变化。再结合(Fe, Mn)(Nb, Ta) $_2\text{O}_6$ 中不同Me元素的 $\text{Me}-\text{O}$ 和 $\text{Me}-\text{SO}_4$ 电子结合能大小以及ICP结果,可确定原矿中Fe、Mn浸出率较高是因为Fe和Mn的简单氧化物参与了反应,反应比较容易进行。而(Fe, Mn)(Nb, Ta) $_2\text{O}_6$ 中的元素比较难溶解出,溶解机理同 FeNb_2O_6 在 H_2SO_4 中的溶解,反应难度比较大。且 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 与 H_2SO_4 反应存在差异,Ta的反应难度更大,浸出率比Nb低,因为浸出过程中Nb、Ta与 SO_4^{2-} 形成配位而促使铌、钽的溶解^[10],Ta离子的原子半径比Nb大,形成的配位键弱,因而Nb相对浸出率高。 H_2SO_4 酸浸条件下(Fe, Mn)(Nb, Ta) $_2\text{O}_6$ 中的结构溶解过程由难到易的顺序为: $\text{Fe}^{3+}-\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{2+}-\text{O} \rightarrow \text{Mn}^{2+}-\text{O} \rightarrow \text{Ta}^{5+}-\text{O} \rightarrow \text{Nb}^{5+}-\text{O}$ 。

3 结论

1) 宜春某富含锡石的天然铌钽铁锰矿($\text{Fe, Mn}(\text{Nb, Ta})_2\text{O}_6$)原矿中含铌钽矿相是相对比较独立的矿相, 大多粒径较小, 基本上矿相长度在 $40\ \mu\text{m}$ 左右。该矿主要组成为铌钽铁锰族矿($\text{Fe, Mn}(\text{Nb, Ta})_2\text{O}_6$)。Nb、Ta 原子在结构中可以类质同相置换。Fe、Mn 在矿中的同相置换。

2) 通过表面硫酸溶解研究发现, 硫酸溶解铁锰铌钽矿相($\text{Fe, Mn}(\text{Nb, Ta})_2\text{O}_6$), 不溶解 SnO_2 、 SiO_2 和 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 相。

3) H_2SO_4 酸浸($\text{Fe, Mn}(\text{Nb, Ta})_2\text{O}_6$)时, 矿物表面生成了 $\text{Fe}^{2+}-\text{SO}_4$ 、 $\text{Fe}^{3+}-\text{SO}_4$ 、 $\text{Mn}^{2+}-\text{SO}_4$ 、 $\text{Al}^{3+}-\text{SO}_4$ 、 $\text{Ta}^{5+}-\text{SO}_4$ 和 $\text{Nb}^{5+}-\text{SO}_4$ 结构, 在矿物表面发生了 $\text{Me}-\text{O}$ 转化为 $\text{Me}-\text{SO}_4$ 的变化。电子结合能结合 ICP 结果, H_2SO_4 酸浸条件下($\text{Fe, Mn}(\text{Nb, Ta})_2\text{O}_6$)中结构溶解过程由难到易顺序为: $\text{Fe}^{3+}-\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{2+}-\text{O} \rightarrow \text{Mn}^{2+}-\text{O} \rightarrow \text{Ta}^{5+}-\text{O} \rightarrow \text{Nb}^{5+}-\text{O}$ 。

参考文献

- [1] MARIO H, RODRIGUEZ G, ROSALES E. Extraction of niobium and tantalum from ferrocolumbite by hydrofluoric acid pressure leaching[J]. Hydrometallurgy, 2015, 156: 17-20.
- [2] HASHI K, ISHIKAWA K, MATSUDA T, et al. Hydrogen permeation characteristics of multi-phase Ni-Ti-Nb alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 368(1/2): 215-220.
- [3] 何季麟, 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, 27(1): 9-14.
HE J L, ZHANG Z G, XU Z T, Hydrometallurgical extraction of Ta & Nb in China [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 1998, 27(1): 9-14.
- [4] 韩建设, 张劲. 钽铌水冶分解提取工艺及设备的进展[J]. 稀有金属与硬质合金, 2003, 31(4): 27-31.
HAN J S, ZHANG J. Development of technology and equipment of Ta and Nb hydrometallurgical separation and extraction[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2003, 31(4): 27-31.
- [5] 孙映, 何起, 李秋菊, 从铌矿中直接制备铌镍合金粉前驱体试验研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2017(2): 40-43.
SUN Y, HE Q, LI Q J, Preparation of nickel niobium alloy powder precursor from niobium ore [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2017(2): 40-43.
- [6] OMNEYAM E H, MOHAMED A M. Sulfuric acid leaching of KabAmiri niobium tantalum bearing minerals, Central Eastern Desert, Egypt[J]. Hydrometallurgy, 2002, 64: 219-229.
- [7] 武彪, 尚鹤, 温健康, 低品位难处理钽铌矿中铌的浸出试验研究[J]. 稀有金属, 2013, 37(5): 791-797.
WU B, SANG H, WEN J K, Leaching of niobium from low-graderefractory tantalum-niobium bearing minerals[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2013, 37(5): 791-797.
- [8] OLUSHOLA S A, FOLAHAN A A, OLALEKAN S F. Dissolution kinetics of columbite in nitric acid [J]. Asian Journal of Chemistry, 2012, 23(3): 1087-1090.
- [9] SANTOS C A, ZAWISLAK L I, KINAST E J, et al. Crystal chemistry and structure of the orthorhombic ($\text{Fe, Mn, (Ta, Nb)}_2\text{O}_6$) family of compounds [J]. Brazilian Journal of Physics, 2001, 31(4): 616-631.
- [10] 刘松岩, 何起, 李秋菊, 等. 氧化铌的硫酸溶解机理研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2018(7): 35-39.
LIU S Y, HE Q, LI Q J, et al. Research on sulfate dissolution mechanism of niobium oxide [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2018(7): 35-39.