

矿冶技术

铜丝除钒精制四氯化钛废弃物中铌钽资源研究

王宁¹ 顾汉念^{1,2} 蒋颜³ 傅宇虹^{1,2} 田元江¹

(中国科学院地球化学研究所地球深部物质与流体作用地球化学研究室¹, 贵阳 550002;
中国科学院研究生院², 北京 100049; 遵义盛钛机械设备制造有限公司³, 遵义 563004)

摘要 铜丝除钒精制四氯化钛所排废弃物中含有丰富的钒、铜、钛等资源。进一步研究结果表明,该废弃物中铌、钽含量也很高。其中铌含量可达到2.66%,钽含量可达到0.29%,远高于铌钽的工业品位,是一种新型的铌钽资源。该废弃物中的铌钽应为钛铁矿伴生稀有元素,在四氯化钛制备过程中,经过钛铁矿选冶、富钛料高温氯化、粗四氯化钛精制等工艺过程富集而形成。

关键词 铌 钽 四氯化钛 废弃物

中图分类号 TF841.6 TF801.3 X758

文献标志码 A

海绵钛是钛工业的基础原料,其生产是以钛铁矿、金红石等富钛矿物为原料,通过选冶制备成富钛料,再经过高温氯化成粗四氯化钛($TiCl_4$),最后由精四氯化钛还原蒸馏制成。在海绵钛生产过程中,会产生各种废弃物,如富钛料氯化过程中产生的氯化炉渣,铜丝除钒精制四氯化钛过程中的酸性废弃物。钛铁矿等原料中常伴生多种有价金属元素,这些元素在海绵钛生产过程中,转移并富集到不同的废弃物中,其中有的可形成具有经济价值的二次资源。余代权^[1]对富钛料氯化过程中产生的氯化炉渣、收尘渣等废渣进行了分析研究,提出将废渣作配料返回钛渣电炉熔炼,是综合利用其中钛及碳等成分的有效途径。孙莹^[2]对四氯化钛铜丝除钒废弃物的成分及物相进行了研究,表明该废弃物是一种新型的铜钒资源。刘邦煜^[3],张力萍^[4], Wang X.^[5]等分别对该类铜钒资源的综合回收利用途径进行了研究,采用不同的方法,从中回收得到五氧化二钒、硫酸铜、电解铜等产品。

铌(Nb)、钽(Ta)均具有高强度、高熔点、耐腐蚀、吸气性好、超导性等独特性能,是重要的战略资源,在钢铁工业、航天航空工业、原子能技术、电子工业,以及石油化工、交通运输、大型建筑、船舶制造等行业有着广泛的应用^[6,7]。钛铁矿中除了含有主要组分钛和铁的氧化物外,还含有稀有元素和稀散元素,其含量与形成钛铁矿的地质背景有关。Л. В. Деинсова^[8]对苏联的钛铁精矿中铌钽含量分析表明,其中伴生元素铌的含量最高可达0.12%,钽可达0.005—0.01%。在钛渣冶炼和富钛料生产过程中,94%以上的铌和钽均进入到富钛料中。但是对于铌钽在富钛料氯化及后续精制工艺中的迁移富集规律研究较少。

在前期对铜丝除钒废弃物中铜、钒、钛资源综合利用的研究基础上,对其中铌钽的富集情况进行进一步研究。

1 样品的采集与分析测试

1.1 样品的采集与处理

实验样品采自国内某海绵钛生产企业。该企业四氯化钛除钒工艺是将铜丝卷成球状装入除钒塔中,气相四氯化钛连续通过除钒塔与铜丝球接

2010年8月17日收到

贵州省科技计划(黔科合GY字

[2010]3027)资助

第一作者简介:王宁(1964—),男,博士,副研究员,研究方向:环境矿物学。E-mail: nwang@vip.gyig.ac.cn。

触,使钒杂质沉淀在铜丝的表面上。当铜表面失效后,从塔中取出铜丝球,用水洗、酸洗方法将铜表面净化,经干燥后可返回塔中重新使用。根据铜丝冲洗过程,分为冲洗初始、冲洗中间、冲洗末尾等三个时段。

为保证样品的代表性,采集了上述不同时段的水冲洗样品各 50 升。等量混合后样品为泥浆状悬浊液,呈强酸性,pH 为 0.5—2.0。过滤分离出混合料中的固相,(105—110)℃烘干,得到酸性渣。同时,参照回收该废弃物中铜、钒、钛的处理条件,在氧化条件下,通过添加碱等方法处理上述混合料,pH 为 10.0—10.5,充分反应后过滤分离出固相,(105—110)℃烘干,得到碱性渣。

1.2 样品的分析

对处理得到的酸性渣与碱性渣,用过氧化钠熔融法处理后,在澳实分析检测集团—澳实矿物实验室采用电感耦合等离子体光谱(ICP—AES)分析技术,对其中主要金属元素进行分析。

2 分析与讨论

2.1 废弃物中铌钽含量分析

铜丝除钒废弃物的酸性渣与碱性渣中主要金属元素分析数据如表 1 所示。结果表明,铜丝除钒精制四氯化钛所排的酸性渣除含大量的钛、铜、钒外,还富集铌和钽,含量分别达到 2.66%,0.29%。碱性渣沉淀了溶液中的铜、钒等金属,因此铜、钒的含量相对酸性渣升高,而铌和钽含量则相对降低。

2.2 废弃物中铌钽来源分析

如前所述,钛铁矿中伴生一定的铌、钽,钛铁矿熔炼过程中大部分铌钽转移到富钛料中。铌钽的氧化物与五氧化二钒的性质相似,其还原条件的热力学和动力学条件也相差不大^[9]。在富钛料高温氯化制备四氯化钛的过程中,铌、钽应主要生成 NbOCl₃、NbCl₅、TaCl₅ 等产物。上述产物极易水解,铜丝再生处理过程中,与水发生水解反应,产生沉淀进入废弃物中。

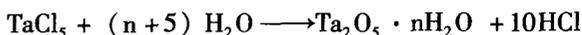
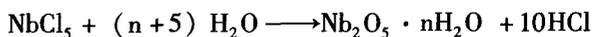


表 1 钒铜渣料的主要物质组成(%)

金属元素含量	酸性渣	碱性渣
Cu	7.68	16.85
V	3.63	4.58
Ti	>30.0	10.6
Nb	2.66	1.25
Ta	0.29	0.08
Al	0.42	4.2
Fe	0.2	0.6
W	0.01	0.01
Sn	0.01	<0.01
Cr	<0.01	0.04
Mn	<0.01	0.03
Sb	<0.01	<0.01

因此,铜丝除钒废弃物中的铌钽应为钛铁矿伴生稀有元素,在四氯化钛制备过程中,经过钛铁矿选冶、富钛料高温氯化、粗四氯化钛精制等工艺,最后在铜丝再生处理过程中,与水发生水解反应,在固体沉淀中富集而形成。

2.3 铜丝除钒废弃物中铌钽资源评价

世界已探明铌的储量约 1 150 万吨,钽的储量约 36.4 万吨。铌主要赋存于烧绿石、铌铁矿等矿物,钽主要赋存于钽铁矿、细晶石等矿物。我国 Nb₂O₅ 总保有储量 388 万吨,居世界第二位,仅次于巴西;钽(Ta₂O₅)总保有储量 8.4 万吨,居世界首位。目前,我国规定的铌钽矿床储量计算的最低工业品位指标是(Nb, Ta)₂O₅ 0.016%—0.028%。国内大部分铌钽矿床品位都接近或是略高于最低工业品位指标。Nb₂O₅ 品位超过 0.1% 的只有几个碳酸岩类型的矿床,其他类型矿床 Nb₂O₅ 品位均在 0.02% 左右。Ta₂O₅ 储量和基础储量在数量上很大,但钽资源(Ta₂O₅)品位几乎没有一个超过 0.02%。铌钽原料供给严重不足一直制约着我国铌钽工业的发展^[6,7]。为此,研究低品位铌钽矿和各类废渣中铌钽资源的综合利用,是开发铌钽资源的重要途径之一^[10],对缓解我国铌钽资源紧缺、铌钽

供给不足的局面具有重要意义。目前在从低铁炉料,以及锡矿、钨矿冶炼废渣中提取铌钽方面的研究较多。何旭初等^[11]通过预还原法处理富铌低铁炉料,较大幅度地增加了炉料中铌的回收率。吴兴泽^[12]用酸处理法从锡渣中得到富集铌钽的“精矿”,然后用湿法冶炼工艺,成功富集其中的铌钽资源。戴艳阳等^[13]研究钠碱熔融法回收钨渣中钽和铌的方法,考察碱渣比、加热熔融温度、熔融时间、浸出时盐酸用量等因素对钽和铌回收率的影响,确定从钨渣中回收铌钽的最佳工艺条件。

随着我国钛工业的发展,四氯化钛的产能也迅速扩大,我国最大的海绵钛企业,其四氯化钛产量已达6万吨/年,近年内将扩大到14万吨。预计在四氯化钛精制过程中,每年将排放铜丝除钒废弃物超过100吨,其中铌(Nb_2O_5)的资源量可达到88吨以上,钽(Ta_2O_5)的资源量近5吨。该废弃物化学成分简单,主要含有铜、钒、钛、铌、钽,是一种新型的铌钽资源。

4 结论

铜丝除钒精制四氯化钛所排废弃物中除含有丰富铜、钒、钛等资源外,还含有大量的铌、钽。其中铌含量可达到2.66%,钽含量可达到0.29%,远高于铌、钽的工业品位,是一种新型的铌钽资源。

废弃物中的铌钽来源应为原料钛铁矿等原料中伴生稀有元素,在四氯化钛制备过程中,经过钛铁矿选冶、富钛料高温氯化、粗四氯化钛精制等工艺过程中富集而形成。

回收利用该种废弃物的中的铌钽资源,可实现资源的综合利用,提高经济效益。但该类型铌钽资源的特点与已有资源类型不同,需要研究开发适合其特点的综合利用技术。

参 考 文 献

- 1 余代权. 四氯化钛生产中废渣的回收利用实践. 钛工业进展, 2002;(1):42—46
- 2 孙莹,王宁,袁继维,等. 海绵钛生产中铜丝除钒废弃物的回收实验与分析. 矿物学报,2009;29(1):124—128
- 3 刘邦煜,王宁,袁继维,等. 四氯化钛精制除钒废弃物的综合利用. 化工环保,2009;29(1):58—61
- 4 张力萍,王学文,袁继维,等. 粗 TiCl_4 铜丝塔除钒废水的净化新工艺. 中国有色金属学报,2008;18(6):1159—1163
- 5 Wang X, Zhang L, Shang G, *et al.* Processing copper-vanadium precipitate formed from crude TiCl_4 in titania and titanium sponge production. Hydrometallurgy, 2009;99:259—262
- 6 何季麟,王向东,刘卫国. 铌钽资源及中国铌钽工业的发展. 稀有金属快报,2005;24(6):1—5
- 7 李淑文. 铌钽资源与生产现状. 中国有色冶金,2008;(1):38—41
- 8 Деинсова Л В. 冶炼钨渣时钒、铌、钽和钨的分配. 赵兴武,译. 国外钢铁钒钛,1990;(4):50—51
- 9 杨绍利,盛继孚. 钛铁矿熔炼钨渣与生铁技术. 北京:冶金工业出版社,2006:202—203
- 10 长志信. 从含钽铌的高钨渣中制取 K_2TaF_7 和 Nb_2O_5 的研究. 稀有金属,1997;21(2):131—133
- 11 何旭初,董一诚,杨永宜. 用预还原法处理富铌炉料的研究. 包钢科技,1990;(4):79—82
- 12 吴兴泽. 锡渣及其类似物中钽铌的回收. 环境,1995;(4):28
- 13 戴艳阳,钟晖,钟海云. 钨渣中钽铌回收研究. 稀有金属,2009;61(3):87—89

(下转第7749页)

Fiber Optic Pressure and Temperature Sensors for Oil Down Hole Application

HUANG Zheng-yu, CAO Yan-feng¹, JIN Yong¹

(CNOOC Research Institute, Beijing 1000272, P. R. China;

CNOOC Research Center¹, Beijing 100600, P. R. China)

[**Abstract**] Detailed studies on fiber optic pressure and temperature sensors for oil down-hole applications are described. The sensor head is an interferometric based fiber optic sensor in which the air-gap will change with the pressure or temperature. For high-speed applications, a novel self-calibrating interferometric/intensity-based (SCI-IB) scheme, which realizes compensations for both the light source drift and the fiber loss variation, was used to demodulate the pressure (or temperature) signals. An improved white light system is developed for sensor fabrication. This system is also used as the signal demodulation system providing very high resolution. Experiment results show that the SCIIB system achieves 0.1% accuracy with a (0-8 000) psi working range for the pressure sensor and a (0-600) °C working range for the temperature sensor. The resolution of the white light system is about ±0.5 nm with a dynamic range up to 10 micrometers. The long-term testing results in the oil site are also presented.

[**Key words**] fiber optic sensor temperature sensor pressure sensor oil down hole

(上接第 7730 页)

Study on Niobium-Tantalum Resources in Waste from the Process of Refining Titanium Tetrachloride by Copper Wires

WANG Ning¹, GU Han-nian^{1,2}, JIANG Yan³, FU Yu-hong^{1,2}, TIAN Yuan-jiang¹

(Laboratory for Study of the Earth's Interior and Geofluids, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences¹, Guiyang 550002, P. R. China;

Graduate University of Chinese Academy of Sciences², Beijing 100049, P. R. China;

Zunyi Titanium Industry Limited Company³, Zunyi 563004, P. R. China

[**Abstract**] The waste generated from the process of removing vanadium by copper wires to refine titanium tetrachloride is rich in vanadium, copper, titanium. A further study shows that this waste contains 2.66% niobium as well as 0.29% tantalum. They can be considered as a new type of resource because the contents of Nb and Ta in the waste are much higher than their industrial grades. Niobium and tantalum that may be associated ilmenite enriched in the processing of titanium tetrachloride by the processing of dressing, chlorination and refining.

[**Key Words**] niobium tantalum titanium tetrachloride industrial waste