

文章编号: 1003-9015(2005)02-0148-08

## 难分解铌钽矿高浓氢氧化钾浸出机理研究

周宏明<sup>1,2</sup>, 郑诗礼<sup>1</sup>, 张懿<sup>1</sup>

(1. 中科院过程工程研究所, 北京 100080;

2. 厦门大学化学化工学院化学工程与生物工程系, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 实验研究了难分解铌钽矿在高浓度氢氧化钾溶液中浸出过程的机理。考察了搅拌转速、反应温度、碱矿比、初始氢氧化钾浓度和矿粒度对铌钽矿中铌的浸出速率的影响。结果表明铌的浸出速率与铌钽矿粒径的平方成反比, 浸出过程受克-金-布产物层固膜扩散控制, 即  $1+2(1-X)-3(1-X)^{2/3}=kt$ , 并由阿累尼乌斯方程得到铌的表现活化能为  $72.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。结合动力学实验结果和电子扫描电镜(SEM)及X-射线能谱(EDAX)分析, 进一步证明了在浸出过程中铌钽矿的表面形成了固相产物层, 其主要组成元素为铁、锰等, 并指出六铌(钽)酸根离子  $[(\text{Ta}, \text{Nb})_6\text{O}_{19}]^{8-}$  通过固相产物层的内扩散为浸出过程的控制步骤。研究结果为浸出过程的强化提供了依据。

**关键词:** 铌钽矿; 浸出; 高浓氢氧化钾; 机理

中图分类号: TF111.313; TG146.416; O614.512; O614.513; TQ028.96 文献标识码: A

## Study on the Leaching Mechanism of Refractory Niobium-tantalum Ore by Concentrated Potassium Hydroxide

ZHOU Hong-ming<sup>1,2</sup>, ZHENG Shi-li<sup>1</sup>, ZHANG Yi<sup>1</sup>

(1. Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China; 2. Department of Chemical Engineering and Biological Engineering, School of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** The leaching mechanism of niobium from a refractory niobium-tantalum ore by concentrated potassium hydroxide was studied. The effects of stirring speed, reaction temperature, mass ratio of alkali-to-ore, initial potassium hydroxide concentration and particle size on the leaching rate of niobium were reported. The results show that the leaching rate is direct proportional to the inverse square of particle diameter, and the experimental data of the leaching rate are fit to the Crank-Ginsting-Braunshtein's diffusion-through-layer-reaction-control model, that is:  $1+2(1-X)-3(1-X)^{2/3}=kt$ . According to the Arrhenius expression, the apparent activation energy for the leaching of niobium is  $72.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Based upon the result of the kinetic experiment as well as the SEM and EDAX analysis results, it is proved that during the leaching process of niobium-tantalum ore by concentrated potassium hydroxide, a solid product layer is formed on the surface of the unreacted core and its main composition elements are iron and manganese, the diffusion of  $[(\text{Nb}, \text{Ta})_6\text{O}_{19}]^{8-}$  through that layer is presumed to be the rate-controlling step of the leaching process. The results obtained in this paper provide important basis for the strengthening of the leaching process.

**Key words:** niobium-tantalum ore; leaching; concentrated potassium hydroxide; mechanism

### 1 前言

钽、铌属于稀有贵金属<sup>[1,2]</sup>。目前, 国内外均采用高浓氢氟酸(>60%)或高浓氢氟酸-浓硫酸混合

收稿日期: 2003-07-15; 修订日期: 2003-12-12。

基金项目: 国家“十五”863资助项目(2001AA647010), 国家自然科学基金资助项目(20306031)。

作者简介: 周宏明(1974-), 男, 湖南株洲人, 中科院博士生。通讯联系人: 张懿, E-mail: ipezhm@yahoo.com.cn

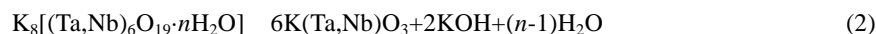
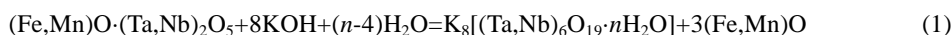
酸的极端化学条件分解矿石<sup>[3,4]</sup>,在分解过程中有 6%~7%<sup>[5]</sup>的 HF 以废气形式挥发掉,并且每处理 1 吨铌钽矿会产生 10~15 吨的含氟残渣,造成了严重的环境污染,这已严重制约了铌钽工业的发展。更为重要的是我国的铌钽资源虽然丰富,但大部分品位低,属于难分解矿<sup>[6]</sup>,采用氢氟酸法,难处理铌钽矿的分解率仅为 85%左右,造成极大的资源浪费。文献[7~10]报道了用碱熔法和碱性水热法处理铌钽矿,碱熔法用碱性熔剂在 500~800 分解铌钽矿,该法铌、钽接直接收率低,不超过 80%,碱耗量大,为理论量的 6~8 倍。碱性水热法用 35%~45% 苛性碱溶液于 150~250 、0.4~0.5MPa 氧压下分解铌钽矿,反应效果较好,但过程为带压操作,操作难度大,尚未能实现工业化。近年来,随钽、铌制品需求量的增加,高品位、易处理的铌钽硬岩矿已远不能满足市场的需要,因此,急需开发能清洁利用低品位、难分解铌钽原料的新工艺。为此,中科院过程工程研究所提出了高浓氢氧化钾溶液强化浸出低品位、难分解铌钽矿的新工艺。

新工艺采用高浓介质沸点上升原理,在常压下可使体系操作在较高温度,强化了反应和传递过程,可望大幅度提高低品位、难分解铌钽矿的资源利用率。探索研究表明,难处理铌钽矿的分解率和回收率均在 95%以上,较现行氢氟酸工艺提高 10%以上。本文通过实验考察了搅拌转速、反应温度、矿粒径和初始氢氧化钾浓度对反应速率的影响,并结合电子扫描电镜和 X 射线能谱对难分解铌钽矿在高浓氢氧化钾溶液中浸出过程的机理进行探讨。

## 2 实验部分

### 2.1 实验原理

根据参考文献[11~13],铌钽矿在 KOH 溶液中的反应分两阶段进行,第一阶段生成可溶性的六铌(钽)酸钾( $K_8[(Ta,Nb)_6O_{19}\cdot nH_2O]$ ),而后转化为不溶性的偏铌(钽)酸钾( $K(Ta,Nb)O_3$ )沉淀。



在新工艺中应控制反应条件使分解产物为可溶性的六铌(钽)酸钾。温度低于 150 时,反应(2)的速率极为缓慢;在温度为 150~200 ,KOH 浓度在 82%以上时,反应(2)可被抑制。为此,本文在以上实验条件范围内考察了铌钽矿在高浓氢氧化钾溶液中的浸出机理。

### 2.2 实验原料

实验所用的难分解铌钽矿为宁夏东方钽业股份有限公司提供,其组成十分复杂,主要有铌铁矿、钽铁矿、云母、石英和锡石等,化学组成如表 1 所示。经筛分后得到不同粒径的矿样,其中  $Nb_2O_5$  的含量如表 2 所示。所用 KOH 为分析纯;水为去离子水。

表 1 铌钽矿化学成分

| Components | Content /% |
|------------|------------|
| $Nb_2O_5$  | 28.72      |
| $Ta_2O_5$  | 28.25      |
| $SiO_2$    | 1.61       |
| $TiO_2$    | 5.73       |
| $WO_3$     | 0.83       |
| P          | 0.077      |
| $Fe_2O_3$  | 11.85      |

表 2 不同粒径铌钽矿中  $Nb_2O_5$  的含量

| Particle sizes    |                   | $Nb_2O_5$ content /% |
|-------------------|-------------------|----------------------|
| -100/+150 / mesh* | 104~147 / $\mu m$ | 27.29                |
| -200/+250 / mesh  | 61~74 / $\mu m$   | 29.26                |
| -250/+325 / mesh  | 43~61 / $\mu m$   | 30.08                |
| -325/+400 / mesh  | 38~43 / $\mu m$   | 28.71                |

\* Tyler standard

### 2.3 实验装置和实验方法

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,用热电偶测温,温控精度为  $\pm 2$  ,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。实验装置见图 1。

每次实验称取 150g 固体分析纯氢氧化钾放入反应釜中,加去离子水至设定浓度,开通回流冷凝管中的冷却水,然后将反应釜升温至设定温度,开通搅拌,使体系恒温 5min,按碱矿比  $R$ (氢氧化钾与铌

钽矿的质量比)加入铌钽矿,反应计时,再定时取样分析可溶性的铌含量。

设加入反应釜中的水和铌钽矿的质量分别为  $W_{H_2O}(g)$  和  $W_{ore}(g)$ , 则料液的总质量为:  $W_{总} = 150 + W_{H_2O} + W_{ore}(g)$ 。在设定的时间取样,样品经骤冷、称重、溶解、过滤、洗涤,所得滤液用 ICP-AES 法分析其中铌含量。设第  $i$  次所取的样品质量为  $B_i(g)$ ;第  $i$  次所取的样品中可溶性的铌质量为  $T_i(g)$ ;所加入的总铌量为  $T_{Nb}(g)$ 。则第  $i$  次取样时铌的浸出率为:

$$X_i = \frac{W_{总}}{T_{Nb}} \times \frac{T_i}{B_i} \times 100\% \quad (3)$$

### 3 实验结果与讨论

#### 3.1 搅拌转速的影响

由前述实验原理可知,铌钽矿在浸出过程中有固态氧化铁(锰)出现,因此浸出过程是属于多相并有固相产物生成的固-液浸取过程,而搅拌转速  $N$  是代表扩散因子的重要因素。在反应温度  $T$  为 150, 初始氢氧化钾浓度  $M$  为 82%, 碱矿比  $R$  为 7:1, 初始矿粒径  $d_0$  为 43~61 $\mu\text{m}$  的条件下,通过实验考察了搅拌转速对铌浸出率的影响。结果见图 2。

由湿法冶金动力学原理可知,在固-液多相浸出反应过程中,控制步骤为液膜扩散时,搅拌转速对浸出率影响非常大,通常可提高浸出率 40%~70%。但从图 2 可发现,搅拌转速对 Nb 浸出影响并不大,说明外扩散不是控制步骤。当搅拌转速大于 1100 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$  时,对浸出率的影响很小,故本研究在搅拌转速为 1100 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$  下进行。

#### 3.2 矿粒径的影响

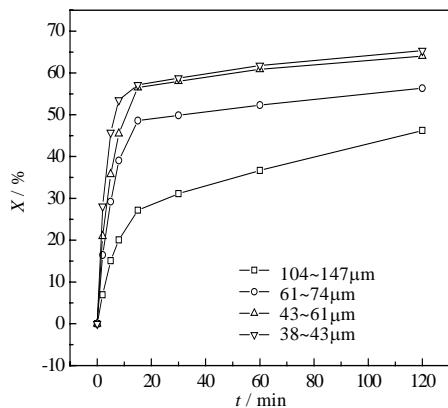


图 3 不同矿粒径时的铌浸出率及  $1+2(1-X)-3(1-X)^{2/3}$  随时间的变化

Fig.3 Relation between  $X$ , or  $1+2(1-X)-3(1-X)^{2/3}$  and leaching time for various particle sizes

$T=150$ ;  $R=7:1$ ;  $N=1100\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ ;  $M=82\%$

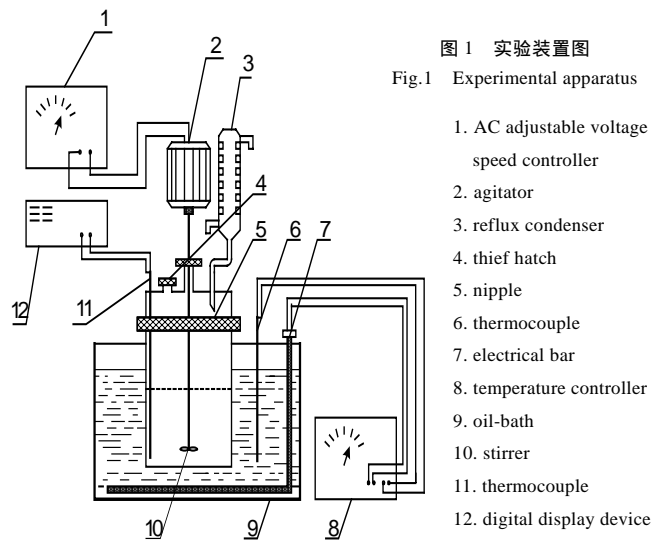


图 1 实验装置图

Fig.1 Experimental apparatus

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

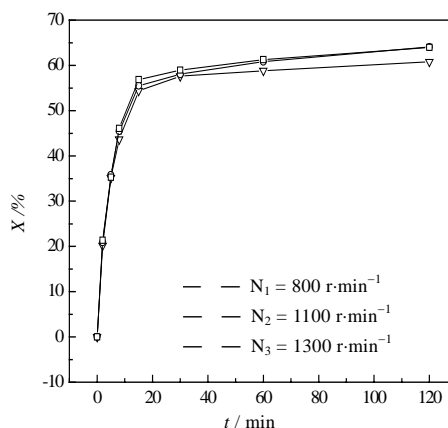
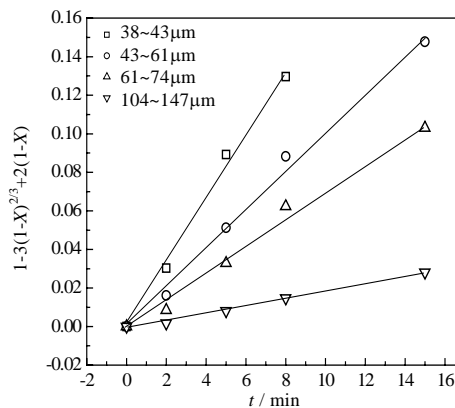


图 2 不同转速时浸出率随时间的变化

Fig.2 Relation between  $X$  and leaching time under different agitation speed

$T=150$ ;  $M=82\%$ ;  $R=7:1$ ;  $d_0=43\sim 61\mu\text{m}$



确定适当的矿粒径具有重要意义，因为矿粒径的大小与浸出时间、反应器大小及矿的制备方法密切相关。同时考察矿粒径对浸出速率的影响对动力学控制步骤的判定具有非常重要的作用。矿粒径对铌浸出率的影响见图 3。

从图 3 可看出，矿粒径的大小对浸出速率有明显的影响，随矿粒径的减小，浸出速率显著增大，这是由于随矿粒径的减小，比表面积增大，内扩散阻力减小，加快了浸出速率。按克-金-布动力学方程线性回归  $1+2(1-X)-3(1-X)^{2/3}=kt$  与  $t$  的关系，各粒度下成良好的直线关系。说明浸出过程受扩散所控制，而在本实验条件下，通过强烈搅拌已消除了液膜的扩散控制，因此浸出过程应为通过产物层的内扩散所控制。

根据克-金-布固膜扩散控制动力学模型<sup>[14,15]</sup>，若反应受固膜扩散控制，则  $k$  与矿的初始直径的平方  $d_0^2$  成反比，其关系式为：

$$k = \frac{24bD_e C_{Af}}{\rho_B d_0^2} \quad (2)$$

式中  $b$  为化学计量系数； $D_e$  为有效扩散系数， $\text{mm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ ； $C_{Af}$  为氢氧化钾浓度， $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ； $\rho_B$  为铌钽矿密度， $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ； $d_0$  为铌钽矿初始粒径， $\text{mm}$ 。由于 KOH 大大过量，可认为其浓度  $C_{Af}$  在浸出过程中保持不变，则  $k$  可表示为  $k=k_0/d_0^2$ 。在四个实验粒度下， $k$  与  $d_0^2$  的关系如图 4 所示。

图 4 显示  $k$  与  $d_0^2$  的倒数成良好的线性关系，这进一步证实了铌钽矿在高浓氢氧化钾溶液中的浸出过程为通过固相产物层内扩散控制，且过程速率符合克-金-布动力学模型。

### 3.3 碱矿比的影响

另一个重要的考察因素为碱矿比(氢氧化钾与铌钽矿的质量比)的影响，因为碱矿比的大小不仅影响到原料消耗，而且影响浸出过程的速率。不同碱矿比对铌浸出率的影响如图 5 所示。

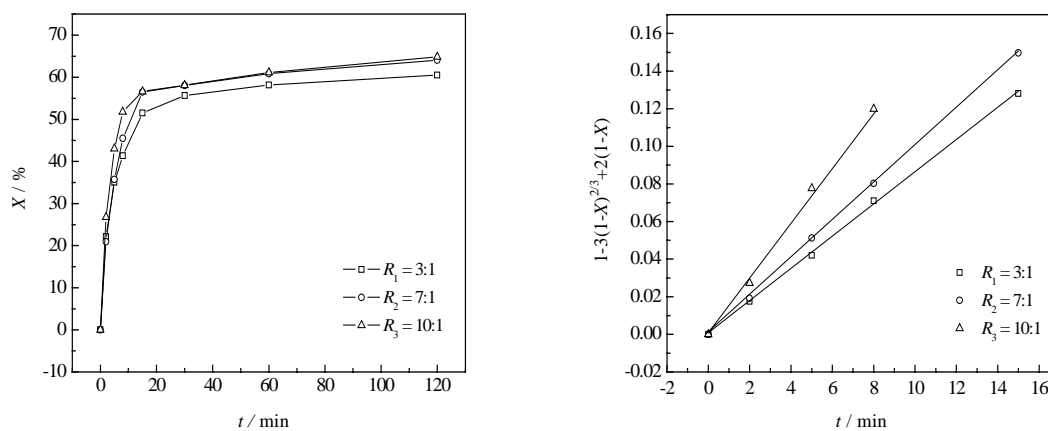


图 5 不同碱矿比时的铌浸出率及  $1+2(1-X)-3(1-X)^{2/3}$  随时间的变化

Fig.5 Relation between  $X$  or  $1+2(1-X)-3(1-X)^{2/3}$  and leaching time under different mass ratio of alkali-to-ore

$T=150$  ;  $d_0=43\sim 61\mu\text{m}$ ;  $N=1100\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ ;  $M=82\%$

从图 5 可看出，铌的浸出速率在浸出初始阶段(0~15min)随碱矿比的增加迅速增加，这是由于随着碱矿比的增大，料浆中的固体含量减少，使反应体系的黏度减小，降低了液固界面间的传质阻力，从而提高了浸出速率。从图 5 还可发现，当碱矿比超过 7:1 时，在浸出 120min 后，浸出率随碱矿比增大几乎不变，而在碱矿比为 7:1 的条件下，体系中的 KOH 大大过量，从而能保证氢氧化钾浓度在浸出过

程中基本保持不变,有利于动力学的研究。

从图5可知,不同碱矿比下的 $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ 与浸出时间 $t$ 也呈直线关系。说明在不同碱矿比下,铌钽矿在高浓溶液中的浸出过程也都为通过固相产物层的内扩散控制。

### 3.4 初始 KOH 浓度的影响

初始 KOH 浓度对铌浸出率的影响如图6所示。

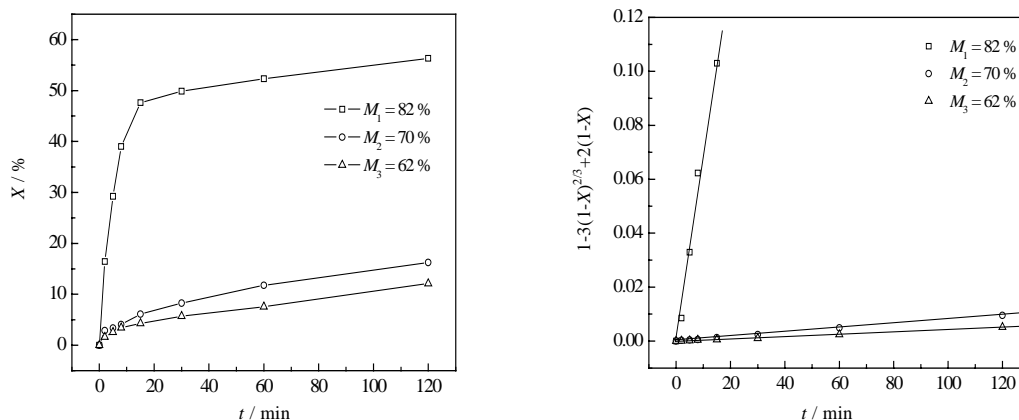


图6 不同 KOH 浓度时的铌浸出率及  $1+2(1-X)-3(1-X)^{2/3}$  随时间的变化

Fig.6 Relation between  $X$  or  $1+2(1-X)-3(1-X)^{2/3}$  and leaching time under various KOH concentration

$T=150$  ;  $d_0=43\sim 61\mu\text{m}$ ;  $N=1100\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ ;  $R=7:1$

从图6可知,铌的浸出速率随初始 KOH 浓度的增大而升高,说明初始氢氧化钾浓度的升高可以强化铌钽矿的浸出,这是由于随初始 KOH 浓度的升高,体系中  $\text{OH}^-$  离子的活度增大,提高化学反应速率和传质推动力,加速了铌钽矿的浸出速率。初始 KOH 浓度升高,溶液黏度增大,浸出过程的外扩散传质阻力增大,浸出速率应下降,但实验结果却恰好相反,这也就从另一方面说明了浸出过程不受外扩散控制。在不同初始 KOH 浓度下, $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ 与浸出时间 $t$ 同样呈直线关系。说明改变 KOH 浓度,铌钽矿在高浓氢氧化钾溶液中的浸出过程仍然符合克-金-布动力学模型。

### 3.5 反应温度的影响

反应温度对铌浸出率的影响见图7。

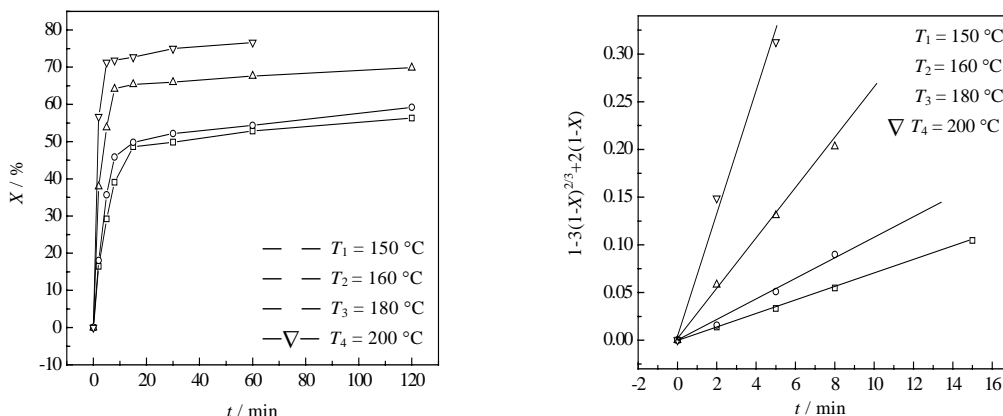


图7 不同反应温度时的铌浸出率及  $1+2(1-X)-3(1-X)^{2/3}$  随时间的变化

Fig.7 Relation between  $X$  or  $1+2(1-X)-3(1-X)^{2/3}$  and leaching time under different reaction temperature

$M: 82\%$ ;  $d_0=43\sim 61\mu\text{m}$ ;  $N=1100\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ ;  $R=7:1$

图7表明,温度对反应效果影响显著,铌浸出率随反应温度升高迅速增大。温度越高,化学反应速率及反应物、产物的扩散速率增加。在不同反应温度下, $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ 与浸出时间 $t$ 同样呈良好的线性关系。

将图 7 中各温度下  $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$  与浸出时间  $t$  之间的关系进行线性回归, 所得直线斜率即为不同温度下的  $k$  值。根据 Arrhenius 方程,  $k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$  有  $\ln k = \ln A - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T}$ 。

将  $\ln k$  对  $1/T$  作图, 结果见图 8, 为一条直线。由直线斜率可求得在实验条件下, 浸出反应表观活化能  $E=8685 \times R=72.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 此活化能包括本征化学反应活化能以及物质传递过程的综合结果。

由以上分析可知, 在所有的实验条件下得到的动力学实验数据均符合克-金-布动力学方程, 说明浸出过程确为通过固相产物层的内扩散所控制。因此, 在实验温度范围内, 初始粒径  $d_0=43\sim 61\mu\text{m}$  的铌钽矿在高浓氢氧化钾溶液中的浸出动力学方程可描述如下:

$$1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)=5.93 \times 10^6 \cdot e^{-\frac{72200}{RT}} \cdot t \quad (3)$$

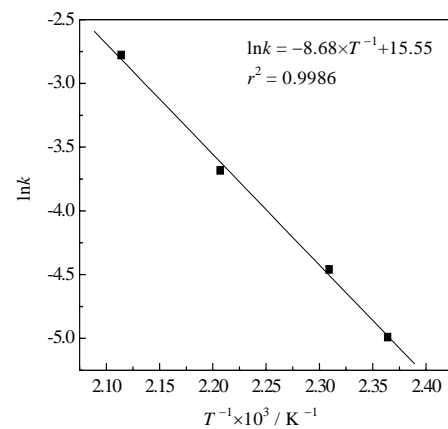


图 8  $\ln k$  与  $T^{-1} \times 10^3$  的关系

Fig.8 Natural logarithm of reaction rate constant versus  $T^{-1} \times 10^3$

#### 4 浸出机理分析

由前述实验原理可知, 铌钽矿在浸出过程中会有固体产物(Fe, Mn)O 生成。根据浸出动力学分析结果, 铌钽矿在高浓氢氧化钾溶液中的浸出过程为通过固相产物层的内扩散所控制。为证明固膜的存在, 在反应温度为 200、初始 KOH 浓度为 82%、初始平均粒径为 0.125mm 的条件下, 将反应不同时间后的铌钽矿粒经喷金处理后, 采用扫描电镜观察其形貌变化, 结果如图 8 所示。

图 9(A)表明, 浸出前铌钽矿的表面光滑、致密度高, 矿石结晶完善。图 9(B)则显示出铌钽矿在浸出 10min 后, 表面变得粗糙。图 9(C)显示铌钽矿在浸出 60min 后, 矿粒表面覆盖程度急剧增加, 孔隙大大减少, 几乎完全遮盖。为查明固相产物层的组成, 用 X-射线能谱(EDXA)对其元素组成进行了分析(见图 10)。结果表明, 铌钽矿在浸出前, 矿粒表面的各元素的质量百分含量分别为: Nb(37.9448)、Ta(19.0035)、Fe(17.9361)、Mn(7.9042)、Sn(13.4431)、

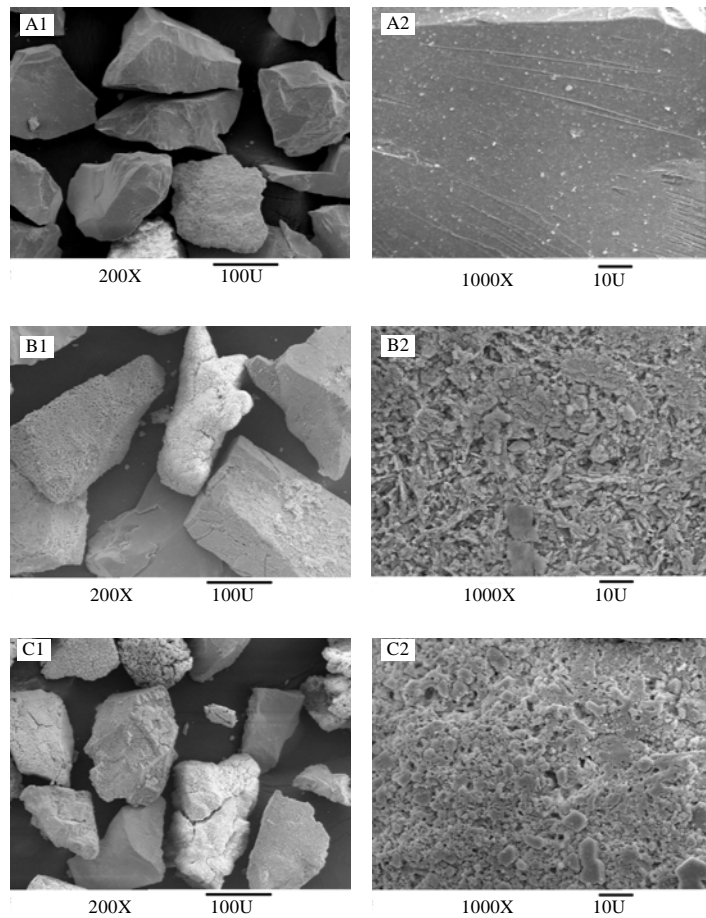


图 9 铌钽矿和部分浸出后的渣的 SEM 图

Fig.9 SEM of niobium-tantalum ore and partially leached niobium-tantalum ore  
(A: SEM of niobium-tantalum ore; B: SEM of niobium-tantalum ore attacked for 10min;  
C: SEM of niobium-tantalum ore attacked for 60min)  
Magnification: A1, B1, C1×200; A2, B2, C2×1000

Ti(3.7683)。浸出 60min 后铌钽矿颗粒表面各元素的质量百分含量为：Nb(2.1222)、Ta(1.8092)、Fe(39.2768)、Mn(2.6375)、Sn(0.3382)、Ti(5.6915)。从分析结果可知，铌钽矿在浸出后，其表面固相产物的主要组成元素为 Fe、Mn、Ti 等，Nb、Ta 含量较浸出前大大减少。这证明了固相产物层的存在，与动力学研究结果是一致的，进一步证明了浸出过程为通过固相产物层的内扩散所控制。

通过固相产物层的内扩散主要有  $\text{OH}^-$  离子从氢氧化钾溶液向反应界面的扩散和反应产物  $[(\text{Nb},\text{Ta})_6\text{O}_{19}]^{8-}$  离子离开反应界面的扩散，因此，这两种扩散过程的相对扩散速率大小决定了内扩散的控制步骤。由于  $\text{OH}^-$  离子的离子半径远小于  $[(\text{Nb},\text{Ta})_6\text{O}_{19}]^{8-}$  离子的离子半径， $\text{OH}^-$  离子通过固相产物层向反应界面扩散的内扩散阻力远小于  $[(\text{Nb},\text{Ta})_6\text{O}_{19}]^{8-}$  离子通过固相产物层离开反应界面的内扩散阻力。因此，

$[(\text{Nb},\text{Ta})_6\text{O}_{19}]^{8-}$  离子通过固相产物层的内扩散为浸出过程的控制步骤。这也解释了为什么在浸出开始阶段，铌浸出率随时间增加迅速上升，之后随时间变化很小。这是由于浸出开始阶段，反应迅速在铌钽矿表面发生，部分浸出后，在矿粒表面形成了致密的固体产物层，阻碍了浸出反应的进行，降低了浸出速率。

由以上分析可见，提高反应温度和减小铌钽矿粒径可有效提高铌、钽的浸出率，从而提高铌、钽的回收率，节约生产成本。

## 5 结 论

(1) 从浸出动力学角度考察了搅拌转速、矿石粒度、碱矿比、初始氢氧化钾浓度及反应温度对铌浸出速率的影响。

(2) 铌钽矿在高浓氢氧化钾中的浸出过程符合固膜扩散控制的收缩未反应芯模型，受产物层的内扩散控制。在温度  $T$  为 150~200，初始氢氧化钾浓度  $M$  为 82%，碱矿比  $R$  为 7:1 的条件下，初始粒径  $d_0$  为 43~61 $\mu\text{m}$  的铌钽矿在高浓氢氧化钾中的浸出动力学方程为：

$$1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X) = 5.93 \times 10^6 \cdot e^{-\frac{72200}{RT}} \cdot t, \text{ 其表观活化能为 } 72.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}。$$

(3) 通过 SEM 和 EDXA 分析，证明了固相产物层的存在。

(4)  $[(\text{Nb},\text{Ta})_6\text{O}_{19}]^{8-}$  离子通过固相产物层的内扩散为浸出过程的控制步骤。

符号说明：

A — 频率因子

$E$  — 表观活化能,  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$k$  — 表观反应速率常数

$R$  — 理想气体常数,  $8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

$t$  — 时间, min

$X$  — 铌的浸出率

参考文献：

- [1] Miller G L. **Tantalum and Niobium** [M]. London: Butterworths Scientific Publications, 1959, 17-66.
- [2] QU Nai-qin(屈乃琴). Properties and applications of Ta/Nb and their alloys(钽铌及其合金与应用) [J]. **Rare Metals and Hard Alloys**(稀有金属与硬质合金), 1998, 133: 48-54.
- [3] Omneya Mohamed El-Hussaini, Mohamed Abd El-hakam Mahdy. Extraction of niobium and tantalum from nitrate and sulfate

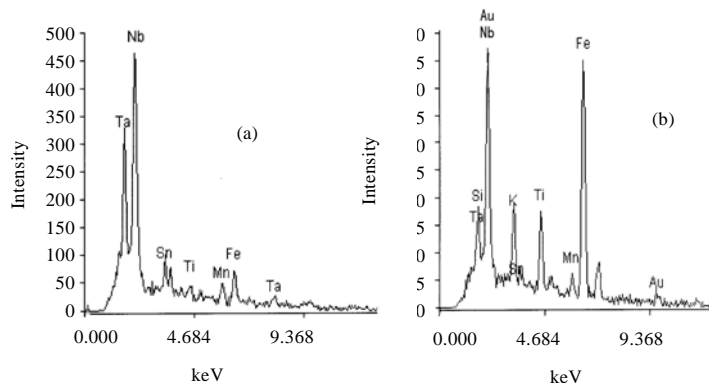


图 10 铌钽矿与浸出渣表面的 EDAX 图

Fig.10 EDAX of niobium-tantalum ore and partially leached niobium-tantalum ore  
(a) SEM of niobium-tantalum ore (b) SEM of niobium-tantalum ore attacked for 60min

- media by using MIBK [J]. **Min Pro Ex Rev**, 2001, 22: 633-650.
- [4] HE Ji-lin(何季林), ZHANG Zong-guo(张宗国), XU Zhong-ting(徐忠亭). Hydrometallurgical extraction of tantalum and niobium in China (中国钽铌湿法冶金) [J]. **Rare Metal Materials and Engineering** (稀有金属材料与工程), 1998, 1: 9-14.
- [5] HE Chang-yi(何长仪), LIU Zhi-ming(刘志明), ZHANG Hao-jun(张浩军). Treatment of fluorine-containing waste gas from hydrometallurgy of tantalum and niobium ore(钽铌矿湿法冶炼含氟废气的治理) [J]. **Nonferrous Metals**(有色金属), 1998, 4: 141-142.
- [6] LIU Jian-zhong(刘建中). Status and development advices on Chian's tantalum and niobium resources(我国钽铌资源的现状与开发建议) [J]. **Hunan Nonferrous Metals**(湖南有色金属), 1999, 5: 60-62.
- [7] Oka Y, Miyamoto M. Extraction of tantalum and niobium oxides from columbite, . Decomposition of the ore [J]. **J Electrochem Soc Japan**, 1949, 17: 63.
- [8] Bhattacharya H. Investigations on the analysis of mixed oxides of the elements of Group Va and Va. Part , Preparation of pure tantalum and niobium pentoxide from India columbite and their analytical separation [J]. **J Indian Chem. Soc**, 1952, 29(11): 871.
- [9] Cardon P B. Process for recovering niobium and tantalum from ores and ores concentrates containing same [P]. **U S Patent**, 3, 058, 825.
- [10] Dickson G K, Dukes J A. The selection of a process for development and production of pure niobium [A]. **Extraction and Refining of the Rarer Metals Symposium** [C]. London: Institution of Aining and Metallurgy, 1957: 103-105.
- [11] Orekhov M A, Zelikman A N. Reaction of niobium and tantalum pentoxides with alkali solution at temperature over 100 [J]. **Izv Vysshikh Uchebn Zavedenii Tsvetn Met**, 1963, 5: 99-107 (in Russian).
- [12] Zelikman A N, Orekhov M A. Decomposition of tantalum concentrates by sodium and potassium hydroxides at increased temperatures and pressures [J]. **Izv Akad Nauk SSSR Met**, 1965, 6: 38-45 (in Russian).
- [13] Zelikman A N, Orekhov M A. Study on the dissolution behaviour of  $K_8Nb_6O_{19} \cdot 16H_2O$  in KOH solution under high temperature [J]. **Izv Akad Nauk SSSR Neorganchieskhe Mat**. 1972, 8: 1451-1454 (in Russian).
- [14] Levenspiel O. **Chemical Reaction Engineering**, 2nd ed [M]. New York: Wiley, 1972: 249-302.
- [15] YAN Yong-hua(严永华), LIU Qi-chong(刘期崇), XIA Dai-kuan(夏代宽), WANG Jian-hua(王建华). Reaction kinetics of phosphate ore in phosphoric acid (磷酸分解磷矿石的动力学) [J]. **J Chem Eng of Chinese Univ** (高校化学工程学报), 1998, 12(3): 265-270.