doi: 10.20237/j.issn.1007-7545.2026.11.001

草酸体系钽铌湿法冶金研究进展

孙攀博[1]，孙丰龙[1]，林进[1,2]，赵中伟[1]，刘旭恒[1]，
陈星宇[1]，李江涛[1]，张文娟[1]，陈爱良[1]

（1. 中南大学 冶金与环境学院，长沙 410083；
2. 稀美资源控股有限公司，广东 英德 513000）

摘要：钽(Ta)和铌(Nb)是稀有难熔金属，具抗氧化耐高温的性质，其中，钽主要用于高端电容器、高温合金、靶材等，铌则主要用于铌铁合金，以及制备超导材料(Nb_3Sn)和光学材料（铌酸锂）等行业。钽和铌的矿物原料主要有烧绿石、铌铁矿、钽铁矿、细晶石，另外，铌铁合金以及锡渣等也常用于钽铌化合物的提取。在原料分解方面，由于钽铌与氧结合能力强，其氧化物性质稳定，常用的酸碱很难使其溶解，而利用F^-与钽铌的强络合反应，在强酸性条件下可以实现原料分解。因此，工业上采用氢氟酸-硫酸($HF-H_2SO_4$)分解钽铌原料。该工艺浸出率高、萃取分离工艺成熟，但存在高酸HF体系腐蚀性强、HF挥发毒害性大，以及含氟固废与废液处理成本高等问题。当前，无氟体系钽铌提取成为钽铌冶金的重要研究方向。草酸($H_2C_2O_4$)络合钽铌的能力次于F^-，络合后可得到$[Ta/NbO(C_2O_4)_3]^{3-}$、$[Ta/NbO(C_2O_4)_2]^-$离子，且作为一种低毒、可生物降解的有机酸，被认为是无氟提取钽铌最有潜力的方向。但相比于成熟的氢氟酸体系，草酸体系钽铌冶金的研究较少，仅限于部分实验探索和工艺尝试，对矿物分解强化机理、溶液杂质去除、钽铌分离等鲜有分析。本文通过系统检索钽铌草酸体系研究论文及已公开的报道，阐述钽铌草酸配位体系的溶液化学原理，对比不同预处理活化方式与草酸浸出体系的技术特点，研究分析该体系叔胺/季铵盐溶剂萃取、离子交换等分离纯化方法，并重点介绍国内外在工艺技术方面最新研究进展，以及面临的挑战和未来发展前景，为钽铌无氟体系湿法冶金技术开发提供参考。

关键词：钽；铌；湿法冶金；无氟体系；草酸；矿物分解；分离纯化

中图分类号：TF841.6　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**1007-7545(2026)11-2265-18

引用格式：孙攀博，孙丰龙，林进，等. 草酸体系钽铌湿法冶金研究进展[J]. 有色金属（冶炼部分），2026(11): 2265-2282. DOI: 10.20237/j.issn.1007-7545.2026.11.001.

Sun Panbo, Sun Fenglong, Lin Jin, et al. Research Progress on Hydrometallurgy of Tantalum Niobium in Oxalic Acid System[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2026(11): 2265-2282. DOI: 10.20237/j.issn.1007-7545.2026.11.001.

钽(Tantalum, Ta)和铌(Niobium, Nb)是典型的稀有难熔金属，也是支撑电子信息、航空航天等高端产业的核心战略金属。钽(熔点2 996 ℃)的表面经阳极氧化可生成一层具有自愈特性的Ta_2O_5钝化膜，兼具优异的耐腐蚀性与高介电常数，以此制备的钽电容器具备体积小、容量大、可靠性强等优势，是高端电容器行业的基础核心；同时钽良好的生物相容性也使其广泛应用于生物医用材料领域。铌(熔点2 468 ℃)则凭借优异的高温强度、显著的合金化效应与超导特性，主要用于高强度合金钢、航空发动机

收稿日期：2026-10-04　　**修回日期：**2026-10-19　　**录用日期：**2026-10-27

基金项目：湖南省科技创新计划项目科技创新类湖湘青年英才(2024RC3023)

作者简介：孙攀博(2002—)，男，硕士研究生

通信作者：赵中伟(1966—)，男，教授，中国工程院院士

孙丰龙(1991—)，男，副教授

©Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy) Editorial Department 2026. This is an open access article under the CC-BY-NC-ND 4.0 License.

热端部件以及Nb_3Sn超导材料的制造。鉴于其不可替代的产业价值,多国已将钽铌列入关键矿产名录,其供给稳定直接关系到高端制造与国防工业的产业链安全[1-7]。

世界钽铌矿物资源主要分布在美洲、澳大利亚和非洲等地,我国钽铌高度依赖进口[8-12]。世界铌产量的90%以上来自巴西,钽则主要来自刚果(金)、卢旺达等非洲国家[13-15]。钽和铌在自然矿床中通常以共生形式存在,主要存在于铌铁矿[(Fe, Mn)Nb_2O_6]、烧绿石[(Na,Ca)$_2Nb_2O_6$(OH,F)]、钽铁矿[(Fe,Mn)(Ta,Nb)$_2O_6$]、细晶石[(Na, Ca)$_2Ta_2O_6$(OH, F)]等矿物中,一般原矿品位在0.34%~4%,经过选矿后精矿品位为30%~65%。其他原料如铌铁合金,Nb+Ta的含量通常为55%~70%;锡渣中也有一定量的钽铌资源,品位一般在20%以下[16]。由于钽和铌同属于第五副族元素,它们的电子结构和化学性质极为相似,在湿法冶金过程中表现出相近的水解行为、络合倾向和酸溶特性,因此,二者的高效分离始终是钽铌冶金领域的共性技术难题[17-18]。

目前,工业上主要采用湿法冶金技术处理提取钽铌资源,典型流程包括矿物分解、酸浸、溶剂萃取、反萃、沉淀和煅烧[19]。当前工业主流工艺采用氢氟酸-硫酸(HF-H_2SO_4)体系浸出分离钽铌,从软硬酸碱理论(HSAB)来看,Ta^{5+}和Nb^{5+}属于电荷高、半径小的硬酸,F^-则是体积小、极化率低的硬碱,二者可形成极强的离子键,高效破坏矿物晶格并生成稳定的氟络合物(如NbF_7^{2-}、TaF_7^{2-}),因此,HF体系具有浸出彻底、分离成熟的优势[13,18]。但是HF具有高毒性、高腐蚀性,其蒸气和溶液均会对人体组织造成严重损伤。含氟介质对普通金属材料腐蚀剧烈,显著推高投资和维护成本,氟化物浸出过程产生的大量含氟废液也会增加废水处理成本[18,20]。因此,开发环境友好的无氟或低氟提取体系已成为当前研究的重要方向[13,21]。

在各类无氟替代方案中,草酸盐水溶液是少数能在不使用有毒氟化物混合物的情况下溶解可观量Nb和Ta的介质之一,应用潜力尤为突出[22]。草酸($H_2C_2O_4$)作为二元羧酸,分子中的两个羧基可通过氧原子与高价金属离子形成稳定的草酸络合物,从而促进钽铌氧化物在酸性介质中的溶解。相较于传统HF工艺,草酸毒性低、可生物降解,环境效益显著[18,23]。近年来,针对草酸体系的研究涉及矿物浸出、络合行为、溶剂萃取以及高纯氧化物制备等多个方面,但相关研究仍较为分散,缺乏针对草酸体系全流程技术发展的系统总结。

因此,本文围绕草酸体系绿色提取钽铌这一方向,对近年来相关研究进展进行系统梳理,剖析了预处理活化—草酸浸出—Ta/Nb分离—产品制备—试剂循环各环节的内在联系,对比不同预处理路线与分离工艺的适用性,分析当前体系面临的核心瓶颈,并展望未来重点发展方向,为草酸体系钽铌提取技术的工业化应用提供参考。

综合目前研究成果,草酸体系钽铌提取流程可以形成如下技术路线,其整体技术谱系与国内外主流研究团队分布如图1所示。

1 草酸体系中的溶液化学与分离基础

1.1 钽铌水溶液的水解特性

Ta(Ⅴ)、Nb(Ⅴ)属于高电荷、小离子半径的第五族金属,属于典型的硬酸,在无强络合剂的水溶液中发生强烈水解。从理论计算角度,Pershina[26]通过相对论分子轨道方法系统比较了第五族元素的水合与水解行为,得出水解程度Nb>Ta,证实铌的水解倾向显著强于钽,并指出金属-配体静电相互作用是该趋势的决定性因素。由于Ta(Ⅴ)的水解倾向更弱,其氧化物溶解度更低[15]。Filella等[41]于2020年对铌的水溶液热力学进行了系统评估,结果表明,Nb_2O_5在pH 0~7的宽广范围内处于等电区,溶解度仅约为1.4×10^{-5} mol/L,而钽的溶解度更低,基本可视为不溶。由图2可见,钽铌在水溶液中仅在高碱度或高酸度下才可能以离子形式存在。

上述水解特性决定了盐酸、硫酸、硝酸等普通无机酸对钽铌矿的浸出效果有限。文献报道HCl浸出率仅约为15%,2 mol/L H_2SO_4条件下矿物溶解率约为60%,且溶解的钽铌易再次水解沉淀[13,42]。Yang等[43]报道,即使采用60%硫酸在200 ℃加压条件下浸出锰钽矿2 h,Ta、Nb浸出率也仅分别为8.5%和9.9%;而引入氟化铵作为辅助试剂后,在50%硫酸、200 ℃下,Ta、Nb浸出率分别提升至93%和96%以上,游离氟质量浓度可从传统工艺的60%~70%降至5.3%,且过量氟可循环利用。除了HF,草酸是目前最有能力配位络合钽铌的试剂,也是无氟体系提取钽铌最有前景的方向。为直观对比各体系的浸出性能与适用特点,将不同浸出酸体系的关键参数汇总于表1。

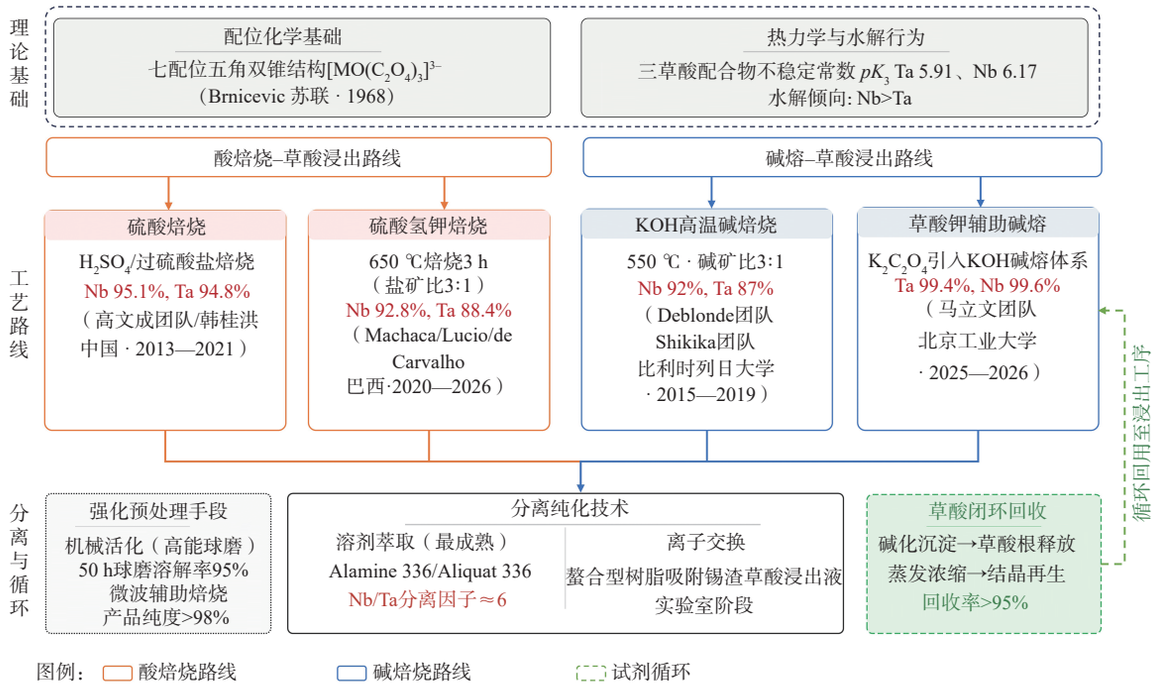


图 1　草酸体系钽铌提取技术谱系与主流研究团队[24-40]

Fig. 1　Technical pedigree of tantalum and niobium extraction in oxalic acid systems and distribution of the main research groups[24-40]

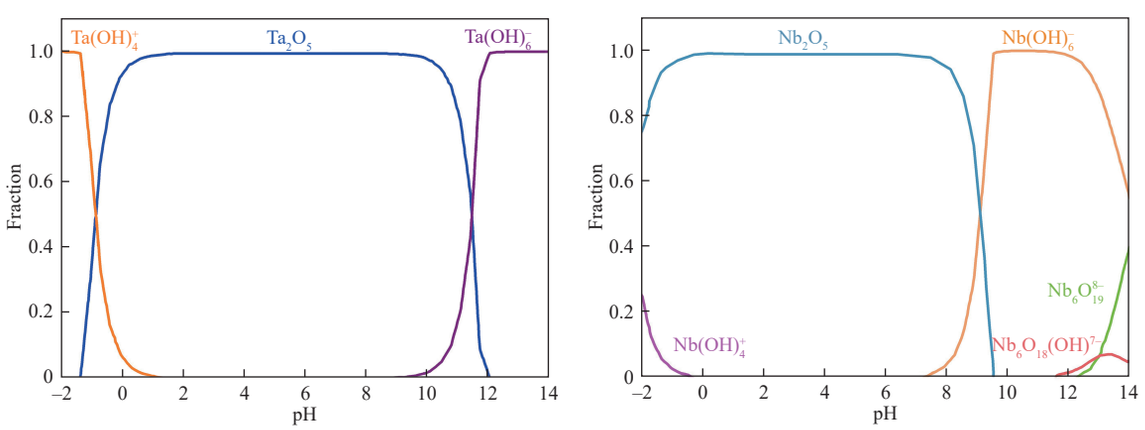


图 2　水溶液中不同 pH 条件下 Ta/Nb 的物种分布图(25 ℃，0.01 mol/L，数据来源：Medusa Hydra)

Fig. 2　Species distribution of ions in aqueous solution under different pH conditions (25 ℃, 0.01 mol/L, Data source: Medusa Hydra)

表 1　不同浸出酸体系对钽铌物料溶解效果

Table 1　Dissolution performances of different acid leaching systems for tantalum/niobium-bearing materials

酸体系	浸出条件	Nb 浸出率/%	Ta 浸出率/%	主要优点	参考文献
HF	80~100 ℃	>90	>90	络合物稳定	[42, 44]
HF-H_2SO_4	HF 6 mol/L+H_2SO_4 8 mol/L, 100 ℃	~99	~99	浸出率高、降低 HF 消耗	[13, 42]
HCl	4 mol/L, 70 ℃	~15	—	—	[13, 42]
H_2SO_4	2~10 mol/L, 75~200 ℃	60~98	35~80	廉价	[13, 15]
草酸(直接)	1 mol/L, 90 ℃, 8 h	~60	~25	无氟	[31]
草酸(焙烧后)	1 mol/L, 90 ℃, 8 h	92.8	88.4	无氟，高选择性	[31]

1.2 草酸根的配位溶解机理

钽、铌在水溶液中水解生成氧合金属阳离子$[Ta/NbO]^{3+}$，这是草酸根配位的实际反应起点。草酸($H_2C_2O_4$)是一种典型的二齿氧配体，在水溶液中逐步电离形成草酸根：

$$H_2C_2O_4 \rightleftharpoons HC_2O_4^- + H^+ \quad (1)$$

$$HC_2O_4^- \rightleftharpoons C_2O_4^{2-} + H^+ \quad (2)$$

草酸络合钽铌的基本原理是通过两个羧基氧与金属中心成五元螯合环，取代水解羟基，生成系列可溶性氧-草酸金属配合物，也是草酸体系湿法提取钽铌能够实现的根本原因。但二者溶液化学行为并不等价，钽水解倾向更弱，直接用草酸溶解矿物中的Ta_2O_5更难于Nb_2O_5，通常需要预先转化为活性更高的水合钽酸或者硫酸盐中间体，才能高效生成可溶性草酸钽物种[31]。

草酸体系钽铌配位化学的基础研究主要集中于20世纪60—70年代。早期的溶解度法的经典工作系统证实，草酸介质中会逐级生成1∶1、1∶2、1∶3型氧-草酸配合物，对应分子形式分别为$H[Ta/NbO_2(C_2O_4)]$、$H[Ta/NbO(C_2O_4)_2]$、$H_3[Ta/NbO(C_2O_4)_3]$，物种分布同时受到pH、草酸浓度、金属浓度共同调控[25]。其逐级络合反应可写为：

$$Ta/NbO^{3+} + 3C_2O_4^{2-} = \left[Ta/NbO\left(C_2O_4\right)_3\right]^{3-} \quad (3)$$

$$Ta/NbO^{3+} + 2C_2O_4^{2-} = \left[Ta/NbO\left(C_2O_4\right)_2\right]^{-} \quad (4)$$

其中，$[Ta/NbO(C_2O_4)_3]^{3-}$是高草酸浓度、中等酸性浸出条件下占主导的物种，也是溶剂萃取、结晶分离过程最常涉及的目标形态，很多草酸浸出钽铌矿的机理研究都直接采用该物种作为反应产物书写浸出方程式[31]。不同配位比的钽铌草酸络合产物在分子形式、络离子形态、形成条件与配位结构上存在明显差异，具体如表2所示。

表2 钽和铌草酸络合产物[24-25,29,45]

Table 2 Oxalate complexation products of niobium and tantalum[24-25,29,45]

配位比(M∶草酸根)	质子化分子形式	络阴离子	形成条件	配位结构
1∶1	$H[Ta/NbO_2(C_2O_4)]$	—	低草酸、较高酸度	—
1∶2	$H[Ta/NbO(C_2O_4)_2]$	$[Ta/NbO(C_2O_4)_2]^-$	中等配体浓度	—
1∶3	$H_3[Ta/NbO(C_2O_4)_3]$	$[Ta/NbO(C_2O_4)_3]^{3-}$	高草酸、中等酸度	七配位五角双锥
1∶4	—	$[Ta(C_2O_4)_4]^{3-}$	特定溶剂/抗衡阳离子	八配位

在热力学层面，Zhurenkov等[25]通过溶解度平衡测定得到三草酸配合物的第三级不稳定常数，钽体系pK_3=5.91±0.05，铌体系pK_3=6.17±0.04，表明$[TaO(C_2O_4)_3]^{3-}$的热力学稳定性略低于铌的同构型配合物，两者的第三级不稳定常数仅相差0.26，极小的差值意味着仅靠调控pH和配体浓度无法实现工业级分离，后续分离工艺必须借助萃取等外力来放大差异。

配位结构上，Brnicevic等[24]早在1968年就通过固态单晶衍射证实，三草酸氧铌/钽酸盐的中心金属为七配位构型：端基氧Ta/Nb=O占据1个配位点，剩余6个配位点由3个双齿草酸根配体提供，均形成五元螯合环，其络合机理示意图如图3所示，整体为五角双锥。钽的草酸配位构型较铌更为丰富：Androš等[45]通过单晶衍射证实，除常见的七配位三草酸氧钽酸盐外，在特定溶剂与抗衡阳离子条件下，钽还可形成八配位的四草酸络阴离子$[Ta(C_2O_4)_4]^{3-}$，表明草酸根配位数受结晶环境调控，并非固定为七配位。当pH降低、氢离子活度上升时，草酸根质子化为$HC_2O_4^-$、$H_2C_2O_4$，游离$C_2O_4^{2-}$被消耗，高配位数的$[Ta/NbO(C_2O_4)_3]^{3-}$发生配体解离，向1∶2、1∶1物种转化；pH继续升高，羟基参与竞争配位，配合物逐步分解，最终析出无定形水合五氧化二铌/钽沉淀，这也是后续草酸浸出液加碱沉淀回收钽铌的化学基础[40]。

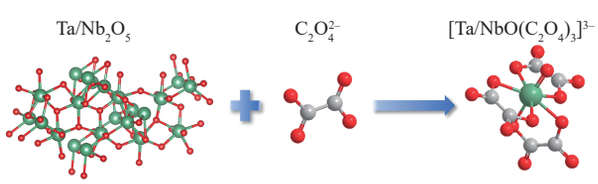


图3 钽铌和草酸络合机理示意图

Fig. 3 Schematic of the complexation mechanism between tantalum/niobium and oxalic acid

1.3 草酸体系与氟化物体系的差异

从配体与主导物种看，按软硬酸碱理论，Nb^{5+}、Ta^{5+}是硬酸，F^-是体积最小、极化率最低的硬碱，二者结合极强，在$HF-H_2SO_4$体系中形成NbF_7^{2-}、TaF_7^{2-}等氟及氧氟络合物，因而浸出彻底、溶液浓度高[18,44]；草酸根则是中等强度的含氧螯合配体，依靠五元螯合环而非单纯静电作用稳定金属，络合能力弱于F^-但足以竞争并抑制水解。

在可分离性方面。氟体系中铌、钽氟络合物的稳定性差异相对较大，可借助MIBK、TBP、醇类等中

性萃取剂对不同中性氟络合物的溶剂化差异直接分离[46-47]，工业上由此发展出成熟流程，分离因子可达数十至数百[18]；草酸体系中钽铌为同构络阴离子、第三级不稳定常数仅差0.26，水相内几乎无法区分，只能依靠叔胺/季铵盐的阴离子交换结合、或分步破络沉淀，并通过多级逆流来放大差异，其单级分离因子仅约6[25,44]。

在环境与工程层面，HF剧毒、强腐蚀，含氟介质对普通金属设备腐蚀剧烈，浸出产生大量含氟废液废渣，需要特种合金设备和钙盐除氟设施；草酸则毒性低、可生物降解、对设备腐蚀弱，不产生含氟危险废物，且草酸根可在沉淀破络后回收、结晶并返回浸出工序，具备试剂闭路循环的潜力。但草酸络合能力弱于F^-，对原生矿的浸出速率和浸出浓度偏低、通常需要预处理活化，分离因子也偏低，这些构成后续的主要工业化瓶颈。两类体系的多维对比汇总于表3。

表3　草酸络合体系与传统氟络合体系技术对比

Table 3　Technical comparison between the oxalate complexation system and the conventional fluoride complexation system

对比维度	氟体系(HF-H_2SO_4)	草酸无氟体系
配体及软硬酸碱匹配	F^-为硬碱，与Nb^{5+}/Ta^{5+}硬酸结合极强	$C_2O_4^{2-}$为中等强度含氧螯合配体，以五元环结合
主导溶解物种	NbF_7^{2-}、TaF_7^{2-}等络合物	$[Ta/NbO(C_2O_4)_3]^{3-}$等氧-草酸络阴离子
Ta/Nb稳定性差异	差异较大，可借溶剂化直接分离	极小(pK_3差0.26)，须胺萃多级放大
分离手段及分离因子	MIBK/TBP/醇等萃取，β为数十至数百	叔胺/季铵阴离子交换，单级β约6
浸出能力	矿物分解彻底，浸出率达98%~99%	络合较弱，原生矿常需预处理活化
毒性、腐蚀与三废	HF剧毒强腐，含氟废液废渣	低毒，腐蚀弱，无氟危废
试剂回收	氟多以CaF_2沉淀，难以循环	草酸可结晶回收、返回浸出
工业成熟度	工业主流、成熟	研究与中试阶段，二次资源前景突出
参考文献	[18, 43-44, 48-50]	[22, 25, 31, 40]

2　预处理活化与草酸浸出工艺

直接以草酸浸出原生钽铌矿的效率很低，其根源在矿物结构而非草酸的络合能力本身。铌铁矿$FeNb_2O_6$、钽铁矿$FeTa_2O_6$等原生矿物晶格能高，Nb—O、Ta—O键在氧化物共骨架中结合牢固，常温下草酸分子难以扩散进入颗粒内部，络合反应被限制在已经暴露的外表面，传质阻力与表面反应阻力叠加。da Silva Lucio等[31]的对照试验给出了量化结果：巴西铌铁矿不经任何活化，直接以1 mol/L草酸在90 ℃浸出8 h，铌浸出率约为60%，钽仅约25%。这与前述的盐酸、硫酸直接浸出受限的现象同源，共同说明在缺乏氟这类强配体、又不进行结构活化时，动力学障碍是钽铌草酸浸出的最大困难，仅靠提高酸浓度或延长时间难以根本改善。孙林泉等[51]综述了白云鄂博等低品位含铌矿物的提取工艺，刘建迪等[52]总结了钽的各类提取路线，二者均指出低品位、难分解原生矿直接浸出效率偏低，需依靠焙烧活化或碱法分解改善分解效果。

因此，活化成为了草酸路线中必要的前置单元。尽管各研究采用的活化试剂差异明显，共性目标却一致：破坏原生硅酸盐或硅铝酸盐基质，把难溶的钽铌氧化物转化为易被草酸根配体交换的活性中间相，并在活化阶段同步分流部分杂质。酸性活化将钽铌转化为硫酸氧盐，后续草酸浸出时硫酸根被草酸根置换；碱性活化将其转化为碱金属铌酸盐、钽酸盐，经水浸和沉淀富集后再由草酸络合溶解。两条路线都能在活化段使铁、锰、硅等组分与钽铌发生一定程度的分离，从而减轻后续萃取的杂质负荷[30,34,53]。表4汇总了代表性“活化—草酸浸出”工艺的原料、条件与指标，从表4可以看出，活化方式主要随原料类型变化，而浸出段的草酸浓度普遍落在0.5~1 mol/L区间内，差异远小于活化段。

表4　草酸体系代表性“活化—浸出”工艺参数与指标

Table 4　Parameters and indexes of representative activation-leaching processes in oxalic acid systems

原料	活化条件	草酸浸出条件	铌/钽指标	参考文献
攀枝花低品位铌矿	$KHSO_4$-H_2SO_4，300 ℃，2 h	30 g/L草酸，90 ℃	浸出受化学反应控制E_a=14.16 kJ/mol	[54]
巴西铌铁矿	$KHSO_4$，650 ℃，3 h，矿盐比1∶3	1 mol/L草酸，90 ℃，8 h	Nb 92.8%，Ta 88.4%	[31]
锡冶炼渣	$KHSO_4$-H_2SO_4，300 ℃，2 h	0.5 mol/L草酸，50 g/L，60 ℃，60 min	Nb 94%，Ta 75%	[30]
锡冶炼渣	$KHSO_4$，600 ℃，3 h，矿盐比1∶3	0.5 mol/L草酸，33 g/L，60 ℃，60 min	Nb 82%，Ta 80%	[55]
稀土光学玻璃废料	盐酸浸后水解富集	草酸选溶-碳酸钠沉淀	Nb 91.68%	[56]
刚果(金)钽铁矿	KOH碱焙烧450 ℃，2 h	沉淀富集后草酸浸出	全流程Nb 84%、Ta 75%	[34]
低品位铌精矿	KOH，450 ℃，碱矿质量比1.3	0.7 mol/L草酸，30 ℃	Nb大于96%	[57]
含钽合金废料	氧化后KOH碱熔	草酸+酒石酸混合浸出	Ta 98.6%	[58]
Ta-Nb废合金	KOH+$K_2C_2O_4$，500 ℃，2 h	草酸根熔融段预络合后水浸	Ta 99.4%，Nb 99.6%	[35]
锡石冶炼渣	碱处理分解硅酸盐后水浸	1 mol/L草酸，25~55 ℃	Nb接近99%，Ta最高81%	[59]

目前,草酸浸出工艺主要包括两类技术路线:一是在浸出前引入酸焙烧等预处理,通过改变矿物结构、提高目标元素暴露程度来强化草酸络合;另一类则针对经碱处理的物料直接进行草酸浸出。

2.1 酸焙烧活化—草酸浸出路线

酸性活化以硫酸化焙烧和硫酸氢盐熔融两类方式为主,活化产物经水浸或水洗得到硫酸氧盐或水合氧化物,再由草酸通过配体交换溶出。硫酸化焙烧过程中,矿物中的金属氧化物转化为金属硫酸盐,然后通过水浸法溶解[60]。对于钽铌氧化物,焙烧后生成硫酸氧铌/钽,后续草酸浸出时发生配体置换,形成稳定草酸络合物进入溶液[15,31]。国内对这条路线的探索起步较早,郭青蔚等[61]1996年即以“硫酸分解铌炉渣、草酸浸出、叔胺萃取”的组合提铌,得到无残氟氧化铌,已经具备“浸出-络合-萃取”的完整大致流程。

2.1.1 硫酸化焙烧

硫酸化焙烧的机理在难熔矿物冶金中已有系统总结:高温下金属氧化物与硫酸反应转化为水溶性硫酸盐,再经水浸进入溶液[60]。对钽铌而言,焙烧产物硫酸氧铌/钽正是后续草酸配体交换的活性前体。围绕如何强化硫酸盐化,国内研究形成了一条递进的技术脉络。武彪等[62]较早采用硫酸化焙烧—硫酸(添加H_2O_2)浸出处理低品位难处理钽铌矿,铌浸出率达到81%;2013年,高文成等[28]将钽铌原矿、浓硫酸和硫酸氢钾2∶4∶1混合后,在300 ℃焙烧2 h,最终硫酸浸出,得到铌浸出率95.1%,钽浸出率94.8%;其2014年的工作改用硫酸铵—硫酸钠—硫酸三元体系,300 ℃焙烧3 h后,铌回收率达到90.53%,说明铵盐与钠盐的引入可协同促进硫酸盐化,为后续硫酸氢钾体系奠定了基础[63]。2021年,该团队进一步以$KHSO_4$-H_2SO_4混合盐处理攀枝花低品位铌矿,焙烧后以30 g/L草酸在90 ℃浸出,并测得草酸浸出金属铌受化学反应控制、表观活化能为14.16 kJ/mol[54]。韩桂洪等[27]则将钽铌矿、过硫酸钠、硫酸氢钠1∶1∶2均匀混合后焙烧提取钽铌氧化物,最终钽回收率96.0%,铌回收率97.3%。

2.1.2 硫酸氢盐熔融

$KHSO_4$焙烧是近年来更受关注的预处理方式。与液态硫酸相比,固体$KHSO_4$与矿粉混合更均匀,且分解产生的焦硫酸钾($K_2S_2O_7$)具有更强的酸性氧化能力,可更有效地破坏矿物晶格[15,54]。2009年,El-Hazek等[64]较早给出了实证:$KHSO_4$按矿盐质量比1∶3在650 ℃熔融3 h,多金属矿中铌、钽回收率分别达到98.0%和99.3%,杂质大部分保留在渣中。Araujo等[65]系统对比了焦硫酸钾、硫酸氢钾($KHSO_4$)及二者等摩尔混合物三种酸性熔剂对铌钽铁矿的熔融纯化效果,证实$KHSO_4$的纯化能力最优。da Silva Lucio等[31]2026年的研究是目前$KHSO_4$焙烧—草酸浸出路线最系统的工作。该研究以巴西铌铁矿为对象,对比了硫酸与$KHSO_4$两种焙烧方式,发现$KHSO_4$在650 ℃焙烧3 h(矿盐质量比1∶3)的效果显著优于硫酸焙烧;随后以1 mol/L草酸在90 ℃浸出8 h,铌浸出率达到92.8%(对应溶液浓度3.48 g/L),钽浸出率达到88.4%(0.45 g/L)[31]。XRD与SEM表征证实,焙烧过程中生成了可溶性硫酸氧铌相,草酸浸出的本质为草酸根与硫酸根的配体交换。

在二次资源上,酸性活化—草酸浸出的选择性表现得更为突出。2024年,Machaca等[66]系统研究了锡渣经热处理与酸浸提取钽铌的工艺路径,为其团队后续开发的“酸焙烧—草酸浸出”锡渣处理工艺奠定基础;在此基础上,Machaca团队以该工艺从锡石冶炼渣中回收钽铌,铌浸出率为94%、钽为75%[30];2026年,该团队进一步优化了选择性提取流程[55],通过调控焙烧与浸出条件,提升了钽铌与锡、铁等杂质的分离效果。同年,da Luz等[59]报道了针对锡冶炼渣的草酸浸出工艺,验证了该技术路线的可重复性。这些工作共同表明,当原料已经过高温冶炼、物相相对疏松时,草酸的选择性络合能够在较温和的活化条件下实现钽铌与杂质的分离。硫酸盐焙烧—草酸浸出路线的完整工艺流程与主要物相转化路径如图4所示。

2.2 碱焙烧活化—富集—草酸浸出路线

另一条技术路径为碱焙烧—水浸—沉淀富集—草酸浸出。其思路是先用碱在高温下把化学性质惰性的钽铌氧化物转化为可溶于水的碱金属铌酸盐、钽酸盐,水浸时让钽铌进入碱性液相、铁锰等组分留在渣中,再经沉淀把钽铌从碱液里富集出来,最后用草酸溶解富集物,借助草酸根的配位作用得到稳定的含钽铌浸出液。整条路线不使用氟,废气和腐蚀性均小于HF法,近十余年围绕它的研究逐渐兴起[32,34,67-68]。

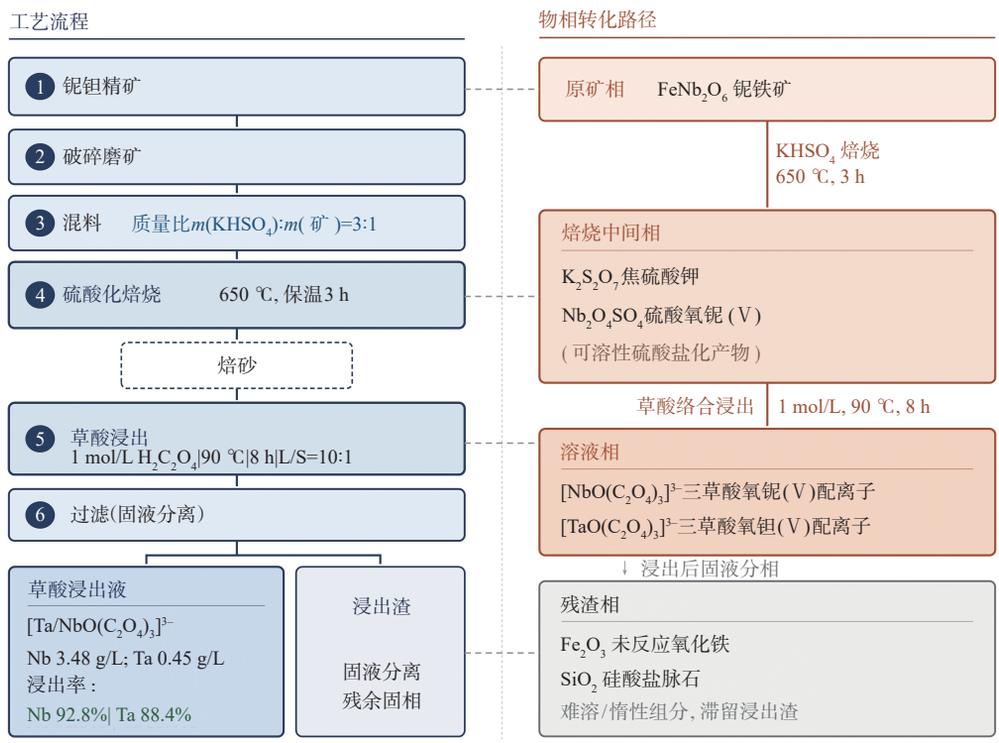


图 4　硫酸盐焙烧—草酸浸出工艺流程图及主要物相转化路径[31,54,64]

Fig. 4　Flow sheet of sulfate roasting-oxalic acid leaching and the main phase transformation paths[31,54,64]

2.2.1　碱法焙烧过程中物相转化与反应控制

以铌铁矿(Fe,Mn)(Ta,Nb)$_2$O$_6$与KOH的反应为例，碱焙烧阶段先生成正铌(钽)酸钾K$_3$(Ta, Nb)O$_4$，水浸时再水解缩合为六铌(钽)酸钾K$_8$(Ta, Nb)$_6$O$_{19}\cdot n$H$_2$O，两步反应可写为：

$$(Fe,Mn)(Ta,Nb)_2O_6+6KOH\rightarrow 2K_3(Ta,Nb)O_4+(Fe,Mn)O+3H_2O \quad (5)$$

$$6K_3(Ta,Nb)O_4+(5+n)H_2O\rightarrow K_8(Ta,Nb)_6O_{19}\cdot nH_2O+10KOH \quad (6)$$

钽铌在碱性介质中的物种演化有比较扎实的溶液化学基础。2015年，Deblonde等[32]在25 ℃下测定发现，水合五氧化二铌在pH约为8以上即不稳定，pH处于8~12时，转变为固态Na$_7$HNb$_6$O$_{19}\cdot$15H$_2$O，pH超过10后，六铌酸根$H_xNb_6O_{19}^{(x-8)}$(0≤x≤3)成为主导物种；钽的对应相变则推迟到pH>12才发生。换言之，水合Ta$_2$O$_5$在碱液里比铌的对应物更“耐溶”，这解释了为何几乎所有碱法工艺中钽的浸出都比铌略困难。该文还测得Na$_7$HNb$_6$O$_{19}\cdot$15H$_2$O的溶度积为2.275×10^{-12}(离子强度0.1 mol/L NaCl)，并观察到明显的钾离子配对效应：纯水中该盐溶解度以Nb计为3.9×10^{-2} mol/L，加入5.5×10^{-2} mol/L KCl后升至5.3×10^{-2} mol/L，原因是K$^+$能与六铌酸根形成K$_8$Nb$_6$O$_{19}$(aq)一类离子对，离子配对倾向按Cs>Rb>K>Na>Li递减。这构成了多数焙烧工艺选用KOH而非NaOH的一个现实理由；不过NaOH在处理低品位复杂矿时对铌表现出更好的选择性[13,67]。Zhou等[69]测得高浓度KOH浸出低品位钽铌矿的表观活化能约为72.2 kJ/mol，浸出过程受表面化学反应控制；Yang等[70]则系统研究了NaOH熔融分解铌矿的反应行为与动力学，为工艺条件的选择提供了依据。

碱用量是碱焙烧的关键控制变量，并有明确的化学计量边界。Shikika等[33]指出，碱量不足时铌铁矿并不按生成K$_3$(Ta, Nb)O$_4$的路径反应，而是按式(7)进行：

$$(Fe,Mn)(Ta,Nb)_2O_6+2KOH\rightarrow 2K(Ta,Nb)O_3+(Fe,Mn)O+H_2O \quad (7)$$

该反应生成不溶于水的偏铌(钽)酸钾；按化学计量，生成可溶相要求KOH与Ta/Nb$_2$O$_5$的摩尔比不低于6。其热力学计算(HSC Chemistry，400~550 ℃)进一步表明，矿石中Fe、Mn、Ti、Al、Si、Sn的氧化物在此温度区间均会与KOH自发反应，生成KFeO$_2$、

K_2TiO_3、$KAlO_2$、钾硅酸盐等副相，额外消耗碱剂；其中，钾硅酸盐会降低碱金属离子活度并增大熔融液相黏度，对目标反应产生抑制，而生成$KTaO_3$、$KNbO_3$的副反应自发性随温度升高而减弱，因此，适当提高焙烧温度有利于抑制不溶相的形成。钽铌氧化物在碱熔过程中的物种演化与相变路径如图5所示。

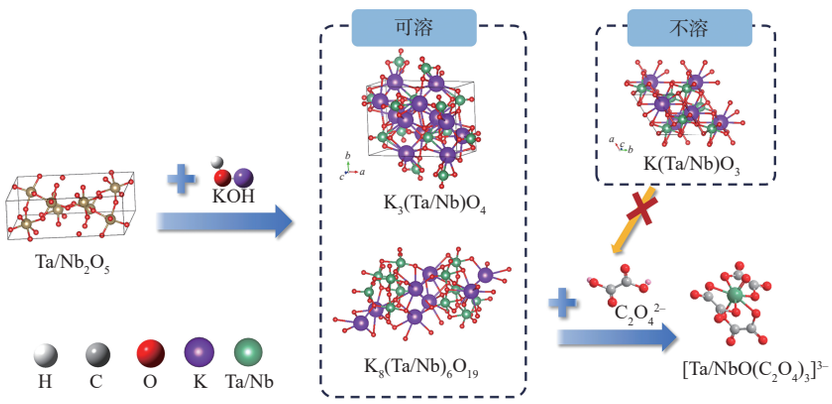


图5 钽铌氧化物碱熔物种演化流程

Fig. 5 Evolutionary process of tantalum-niobium oxide alkali-melted species

2.2.2 钽铌矿的碱焙烧全流程

在上述物种认识基础上，碱法处理原生矿已形成可贯通的无氟流程。2021年，Shikika等[33]对刚果(金)的铌钽矿进行了碱熔浸出，在KOH与矿石比例3∶1、焙烧温度550 ℃、焙烧时间1 h的条件下，矿石中80%的钽和87%的铌被回收。2022年，Shikika等[34]针对刚果(金)铌钽铁矿的全流程无氟工艺进行研究。如图6所示，该路线为：KOH碱性焙烧破坏矿物结构→水浸溶出钽铌(水浸阶段铌溶出率92%、钽87%)→沉淀富集→草酸浸出富料。最终铌总回收率约为84%、钽约为75%，所得草酸浸出液杂质含量低，可直接进入后续溶剂萃取工序[34]。该工艺的设计逻辑在于：碱焙烧与水浸步骤同步实现钽铌的提取与铁、锰、硅等杂质的去除；沉淀富集将稀溶液中的钽铌浓缩为固体，显著降低后续草酸浸出的液固比；草酸溶解富集物获得纯度较高的浸出液，为后续无氟分离纯化创造了条件。该研究首次验证了从原矿到合格浸出液的全流程无氟可行性。

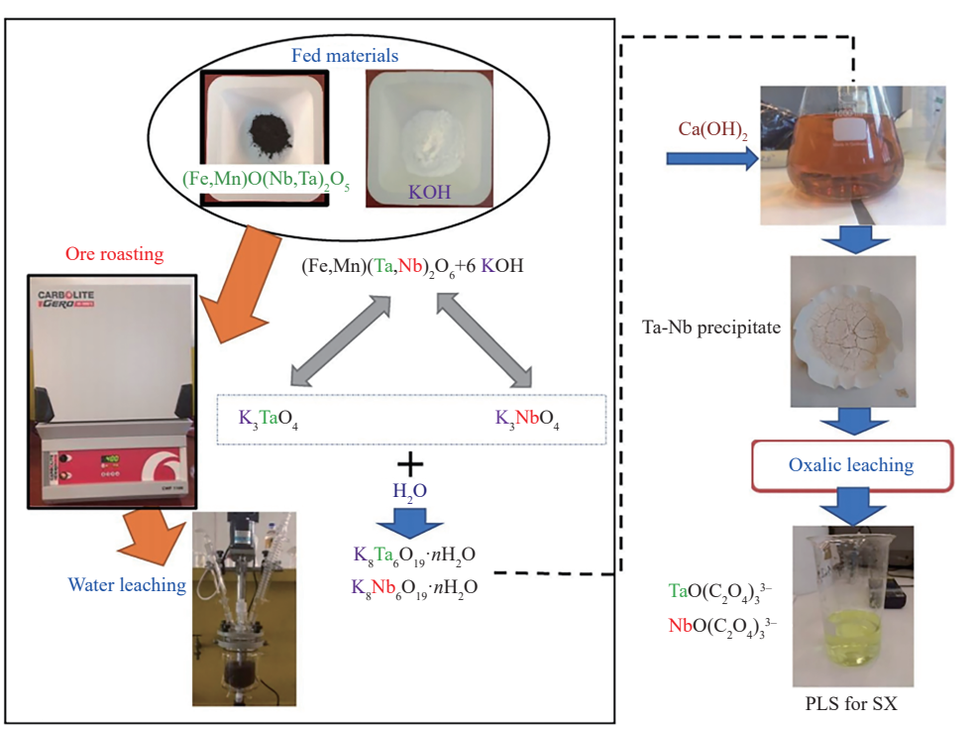


图6 Shikika团队碱法提取全流程示意图[34]

Fig. 6 Schematic diagram of the entire alkaline extraction process by the Shikika team[34]

2.2.3　碱熔活化强化草酸络合反应

降低碱焙烧温度与碱耗是近期研究的明确趋势。Zhang 等[57]将碱焙烧温度降至 450 ℃(碱矿质量比仅为 1.3),并以 0.7 mol/L 的草酸在 30 ℃下实现浸出,从低品位铌精矿中获得 Nb 回收率大于 96%、Ti 约 94%、Fe 约 85% 的结果;该研究通过低温焙烧避免颗粒过烧结,为降低草酸体系预处理能耗提供了低温方案。除常压碱熔外,加压碱浸提供了另一条分解途径。2022 年,Xie 等[71]通过高压碱浸溶解钽铌物料,在反应时间 2 h、氧分压 2.5 MPa、液固比 4∶1、碱度 40%(质量分数)、温度 200 ℃的条件下,钽与铌的分解率分别为 93.62% 和 95.42%。相比碱熔分解法,高压碱浸法能耗更低、碱消耗量更少,但处理过程中需要加压,操作难度更大,而且对部分低品位难分解钽铌矿效果一般[72]。

碱路线在成分复杂的二次资源上优势更为明显,并出现了值得注意的工艺新形态:草酸根不再只在浸出段出现,而是被前移到碱熔阶段。2025 年,马立文等[58]针对含钽合金废料开发了碱熔转化—草酸+酒石酸混合有机酸无氟浸出工艺,钽浸出率达到 98.6%,其中,草酸承担主要络合,酒石酸辅助稳定并抑制钽水解返沉;其 2026 年的工作更进一步,把草酸钾直接引入 KOH 碱熔体系,500 ℃熔融 2 h 后水浸,钽、铌浸出率分别达到 99.4% 和 99.6%,动力学与热力学分析表明,$K_2C_2O_4$ 同时降低了表观活化能与吉布斯自由能变,草酸根在熔融阶段即参与络合,显著促进了钽的浸出[35]。da Luz 等[59]对锡石冶炼渣先以碱处理分解硅酸盐基体、水浸脱除可溶相,再以 1 mol/L 草酸浸出,在 25~55 ℃区间铌总回收率接近 99%、15 min 即达平衡,钽在 25 ℃反应 3 h 时浸出率最高约 81%,显示了碱活化后草酸对二次资源中铌的近定量回收的能力。

2.3　机械活化与微波等通用强化手段

除酸、碱两类主活化试剂外,机械活化与微波辅助可在不改变路线归属的前提下降低焙烧温度、缩短反应时间,因而对酸、碱两条路线均适用。

机械活化(高能球磨)可在矿物晶格中引入缺陷,降低反应活化能,从而提高浸出速率[73]。Welham[36]的系列研究表明,长时间球磨可使钽铌矿物溶解率提高数个数量级:50 h 球磨后溶解率达到 95%,而 2 h 球磨仅为 50%。然而,机械活化能耗较高,破碎与磨矿占整个选矿能耗的 70% 以上,细磨甚至可以达到 80%~90%[74]。

微波辅助焙烧亦是值得关注的方向。Tanvar 等[37]采用微波辅助碱处理钽铌精矿,显著缩短了反应时间;后续水浸后以硝酸-草酸混合液选择性反萃铌,最终制备出纯度大于 98% 的氧化铌及富钽混合氧化物。微波加热具有选择性加热、升温快、能耗低等优势,但设备投资与放大效应仍需进一步验证。

2.4　酸性活化与碱性活化对比

综合表 4 和表 5 可知,酸、碱两条路线并非简单的替代关系,而是分别适配不同原料。酸性活化流程较短、铌回收普遍较高,但面临硫酸腐蚀和硫酸氢钾试剂成本问题,且钽浸出率往往低于铌;碱性活化更彻底、浸出液纯度高、便于直接衔接后续萃取,代价是碱耗大、工序段数多、总回收率受沉淀富集环节损耗。原料组成因此成为选型的首要依据,对成分相对单一、易于硫酸化的矿或锡渣,酸活化更为直接;对共生复杂、杂质含量高或要求浸出液低杂质的原料,以及合金、光学玻璃等二次资源,碱活化的分离更具有优势。然而,无论活化方式如何变化,其共同落点都是为草酸根的配体交换准备活性中间相,真正的草酸浸出段在试剂浓度(0.5~1 mol/L)和温度上的差异反而有限,两种路线之间的竞争更多发生在活化段的能耗、试剂成本与杂质控制,而非浸出段本身。经过活化与浸出得到的草酸络合液中钽铌仍然共存,如何将其分离为单一高纯产品,是后续钽铌分离讨论的核心问题。

表 5　酸性与碱性活化—草酸浸出路线特征对比

Table 5　Comparison of acid and alkaline activation-oxalic leaching routes

比较维度	酸性活化	碱性活化
主要试剂	浓硫酸、$KHSO_4$	KOH、NaOH
活化温度	硫酸化约 300 ℃,$KHSO_4$ 熔融约 400~650 ℃	碱熔约 450~550 ℃,加压碱浸约 200 ℃
活性中间相	硫酸氧铌/钽	碱金属铌/钽酸盐、六铌酸根
除杂方式	水洗除杂,钙以硫酸钙留渣	水浸即使铁锰留渣
草酸介入位置	活化后配体交换浸出	富集后再溶,或前移至碱熔段
主要优势	流程段数少、铌回收较高	浸出液纯度高、适配复杂二次资源
主要局限	设备腐蚀、硫酸氢钾成本、钽常低于铌	碱耗大、工序多、总收率受富集损耗
较适配原料	易硫酸化、成分相对单一的矿与锡渣	复杂共生矿及合金等二次资源

3 草酸体系的分离纯化技术

经过活化与浸出，钽铌以氧-草酸络阴离子形式进入溶液，但二者仍共存于同一液相，并伴有少量铁、锰、锡、钙等杂质。分离纯化需要同时解决两个层次的问题：一是铌与钽的彼此分离，二是目标金属与杂质的分离，其结果直接决定最终产品纯度和整条流程的运行成本。在草酸体系中，研究最充分、最接近工业化的是溶剂萃取，离子交换与萃取色谱则主要停留在实验室阶段。

3.1 溶剂萃取：最成熟的分离路径

钽铌溶剂萃取分离的化学基础已有系统综述[75]；El Hussaini等[76]考察了叔胺自硫酸/氟化物介质中萃取钽铌的规律，Das等[77]则报道三辛胺可萃取痕量钽铌，均表明胺类阴离子交换萃取具有较好的普适性。草酸介质中钽铌主要以同构的三草酸络阴离子$[MO(C_2O_4)_3]^{3-}$存在。Brnicevic等[24]的单晶结构工作确认了这一带电络阴离子形态，Djordjević等[23]较早阐明长链叔胺可经阴离子交换萃取该类物种。带电络阴离子这一共同起点，决定了草酸体系的分离逻辑与氟体系不同：其分离驱动力并非两种中性氟络合物在有机溶剂中的溶剂化差异，而是络阴离子与有机阳离子之间的离子对结合，以及反萃过程中两种络合物稳定性的细微差别。

沿这一逻辑，现有无氟研究实际形成了两种工艺路线，二者进料不同，草酸承担的角色也不同。

如图7所示，路线(a)以草酸浸出液直接进料，用叔胺或季铵盐把钽铌络阴离子共萃入有机相，再分步反萃；草酸在其中始终是被萃络合物的配体，代表工作是真实铌钽矿草酸浸出液的Aliquat 336萃取[39]。路线(b)以碱法得到的碱性六铌/六钽酸根溶液进料，先用季铵盐共萃，随后借助草酸根对铌更强的络合能力，以草酸-硝酸混合液把铌优先反萃入水相、使钽留在有机相，再以硝酸反萃钽[78]。可见，在路线(b)中，草酸并非进料配体，而是出现在反萃端、充当选择性反萃剂，这是草酸在分离环节的功能延伸。区分两种构型有其必要：路线(a)的难点在共萃之后的钽铌分步反萃，路线(b)的选择性主要由反萃剂中草酸根的竞争络合提供，二者的参数优化方向并不相同。

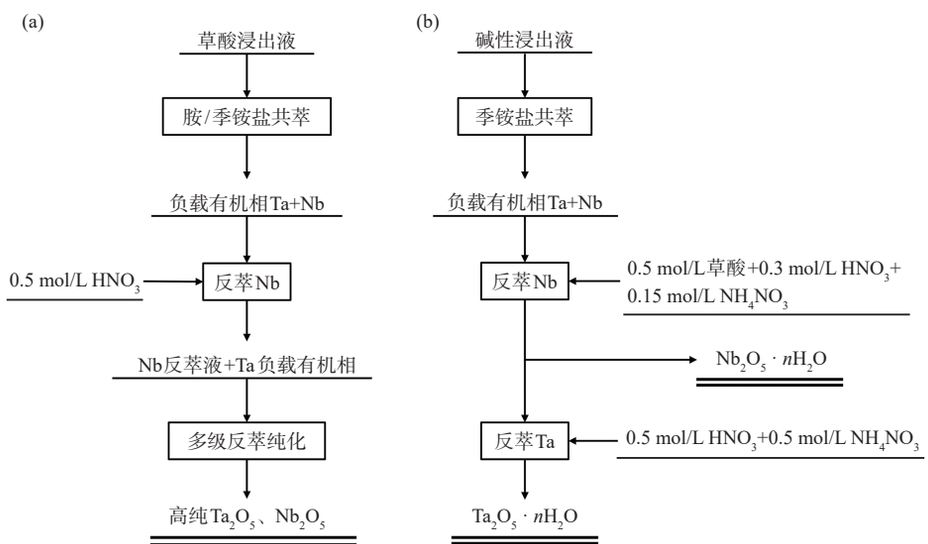


图7 两种工艺构型萃取路线

Fig. 7 Extraction routes of the two process configurations

路线(a)的典型代表是Shikika等[39]针对真实草酸浸出液的系统优化研究。所用浸出液来自前述铌钽铁矿无氟工艺，含铌约11 g/L、钽约2 g/L及一定量杂质。萃取剂选用Aliquat 336，以煤油为稀释剂、异癸醇为改性剂(防止第三相形成)。在相比O/A=2∶1、pH=1.1、室温条件下，4 min即可达到萃取平衡，钽与铌的单级萃取率均超过98%，分布系数分别大于300和80[39]。反萃阶段，采用0.5 mol/L硝酸溶液，铌优先被反萃，Ta/Nb分离因子约为6，可实现二者的初步分离。

路线(b)的典型代表是Deblonde等[78]开发的无氟液液萃取工艺，用于从碱性浸出液中回收分离钽铌。该工艺以Aliquat 336(甲基三辛基氯化铵，季铵盐)为萃取剂，从碱性六铌酸盐/六钽酸盐溶液中共萃取钽铌，随后以草酸-硝酸混合液选择性反萃铌，再以硝酸反萃钽，多级逆流萃取流程如图8所示。尽管主体介质为碱性，但草酸在反萃环节发挥了关键作用，草酸根与铌的强络合能力使铌优先被反萃进入水相，而钽留存于有机相。该研究为草酸体系萃取参数优化提供了重要参考，同时证明了季铵盐类萃取剂在无氟体系中的应用潜力。

与传统MIBK相比，Aliquat 336的优势显著：闪点高达132 ℃(MIBK约为15 ℃)，操作安全性大幅提升；水溶性低，有机相损耗小；无需高酸度条件，设备腐蚀性低[13,39]。然而，其分离因子仅约6，意味着单级反萃仅能实现初步分离；若要达到工业级纯度(通常要求99.9%以上)，需多级逆流萃取与反萃串联。这是目前草酸体系萃取分离的主要短板之一，分离精度不及成熟的MIBK-氟体系(2-辛醇在氟体系中的Ta/Nb分离因子达到200以上[13])。近年Sun等[79]以N235与MIBK复合萃取剂处理含钛、铁杂质的硫酸-草酸溶液，确定萃合物为$[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$，经四级逆流萃取，铌回收率达到99.1%，显示草酸体系胺类萃取已具备连续化分离的潜力。

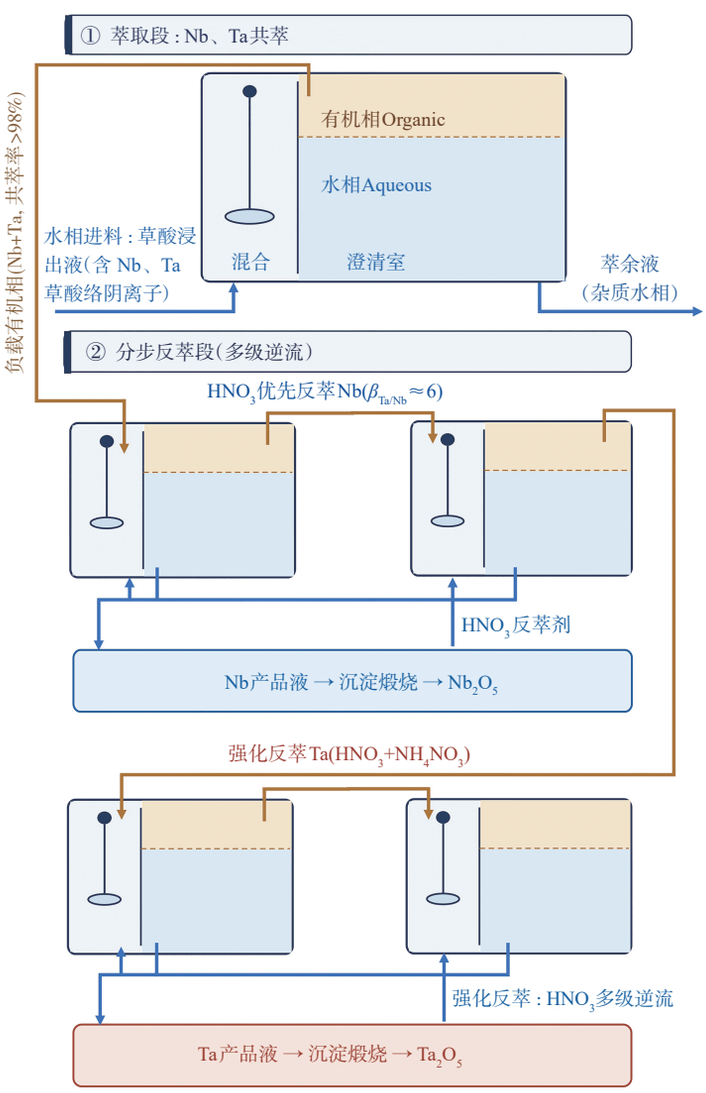


图8　草酸体系钽铌多级逆流萃取-分步反萃示意图[78]

Fig. 8　Multi-stage counter-current extraction and selective stripping for Nb/Ta separation in oxalic acid media[78]

除叔胺与季铵盐外，其他类型萃取剂亦有少量研究。长链氨基醇(如DOAE、DOAP)在草酸介质中对钽铌具有一定萃取能力，但效率不及胺类[13]；酸性萃取剂(如D2EHPA)在草酸体系中易共萃铁等杂质，选择性不佳[13]；中性萃取剂(如TBP、MIBK)主要通过溶剂化机制萃取中性分子，而钽铌在草酸体系中以带负电的络阴离子形式存在，因此，萃取效率很低，不适于草酸体系[18]。不同类型萃取剂在草酸体系中的萃取机理、代表试剂与适用性能对比汇总于表6。

表6 各类萃取剂在草酸体系中的适配性

Table 6 Applicability of different extractants in oxalic acid systems

萃取剂类型	萃取机理	代表性萃取剂	草酸体系表现	结论	参考文献
长链叔胺	阴离子交换	Alamine 336、N235	可直接萃取草酸络阴离子，低硫酸浓度有利	可行	[18, 23, 50]
季铵盐	阴离子交换	Aliquat 336	真实草酸液单级萃取率超过98%，亦适配碱液共萃	当前主流	[39, 78]
中性萃取剂	中性络合物溶剂化	TBP、MIBK、醇类	缺中性物种，效率低，工业品种依赖氟	草酸体系不适用	[18, 80]
酸性萃取剂	阳离子交换	D2EHPA	难萃络阴离子且易共萃铁	不适用	[13, 80]
长链氨基醇	氢键/溶剂化	DOAE、DOAP	有一定能力，不及胺类	作用有限	[13]

总体而言，胺类(叔胺与季铵盐)是草酸体系中唯一具有工业应用潜力的萃取剂类型，未来优化方向主要包括提高分离因子、减少改性剂用量、开发更高效的反萃体系。

3.2 离子交换和萃取色谱

离子交换树脂对草酸体系中的钽铌络阴离子具备吸附能力，理论上可实现钽铌的分离纯化。de Souza Gonçalves等[38]以锡渣草酸浸出液为对象，系统开展螯合型离子交换树脂吸附钽铌的研究，完成了吸附等温线、动力学与热力学参数测定。但离子交换工艺存在处理规模受限、树脂再生频次高等短板，综合处理效率与经济性弱于溶剂萃取，现阶段仍局限于实验室研究范畴[38]。

萃取色谱(反相萃取层析)结合了溶剂萃取的高选择性与色谱的高分离效率。Vin等曾采用DEHPA负载的反相色谱柱分离钽铌：铌从1~10 mol/L盐酸中萃取，以含过氧化氢的硫酸反萃；钽从0.1~2 mol/L盐酸中萃取，以含酒石酸的盐酸反萃[17]。但该方法目前处理量小，后续研究优化后可具有工业应用潜力。

4 草酸试剂的回收循环

草酸在整条流程中的浸出剂、络合剂和分离(反萃)介质三重步骤中皆有参与，其投入量远大于被提取金属的量。草酸浸出液中草酸浓度通常为0.5~1 mol/L，如果直接排放，不仅成本高昂，还会造成一定的污染。目前该方面的系统研究尚不多见，但从经济性角度，草酸回收率至少需达到90%以上，工艺方有可能与HF路线竞争[31]。

Deblonde等[40]提出的草酸-硝酸流程中，通过沉淀过程实现草酸盐释放和循环利用。图9为其中试阶段工艺流程，其基本思路是：将液相分离后的Ta/Nb草酸络合物经过碱化后发生水解沉淀，金属元素形成$Nb_2O_5 \cdot nH_2O$或$Ta_2O_5 \cdot nH_2O$；草酸根重新进入溶液；经过蒸发浓缩结晶回收草酸盐，处理后返回前端工艺使用。该研究公开报道草酸盐回收率大于99%，减少新鲜草酸补充需求，提高了流程闭合程度[40]。

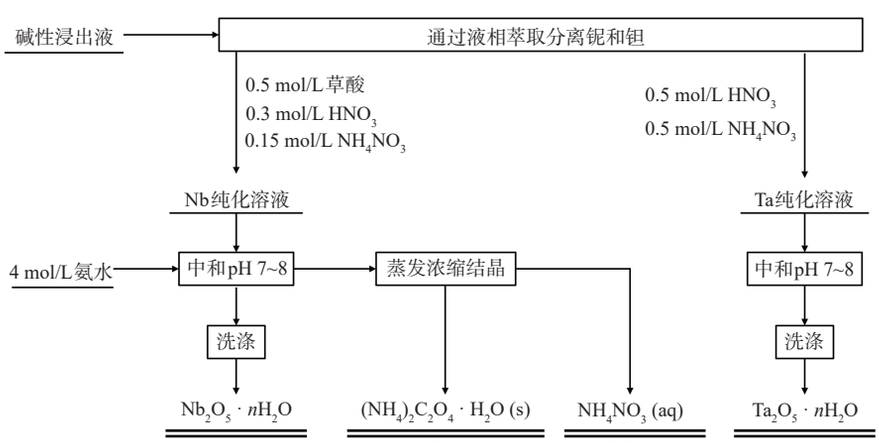


图9 Deblonde等中试阶段所测试工艺简化流程图[40]

Fig. 9 Simplified flow sheet of the pilot-scale process tested by Deblonde et al[40]

焙烧试剂的循环则是目前尚未解决的难题。$KHSO_4$焙烧后生成的K_2SO_4与硫酸盐渣，如何经济地转化回$KHSO_4$或$K_2S_2O_7$，目前尚无成熟方案。碱焙烧路线中KOH消耗量大，化学计量比可达矿量的2~10倍[15]，虽理论上可通过苛化回收，但实际流程复杂、成本较高。

5　草酸体系钽铌提取的问题与挑战

尽管草酸体系提取钽铌的研究取得了显著进展，但距离大规模工业化应用仍有较大差距。草酸路线能否工业化，并不取决于某一个浸出率或萃取率指标能否做得更高，而取决于成本、浓度、分离、能耗等要素能否协同达标。综合现有文献，主要存在以下几方面问题。

1)浸出浓度偏低

草酸浸出液中钽铌浓度普遍偏低。Lucio等[31]在优化条件下获得铌浓度仅为3.48 g/L、钽0.45 g/L；Shikika等[39]的富集后草酸浸出液含铌约为11 g/L、钽约为2 g/L，已属较高水平。作为对比，HF浸出液中铌浓度可达到15~65 g/L、钽10~50 g/L[42]。

浸出浓度低带来一系列问题：后续溶剂萃取处理量增大，设备投资与操作成本增加；低浓度下萃取动力学与分配系数可能受影响，需更高相比或更多级数；从低浓度溶液中沉淀钽铌氧化物，过滤与洗涤难度更大。提高浸出浓度的途径包括：提高草酸浓度(受草酸溶解度限制，常温下约1 mol/L)、优化液固比、开发更高效的富集预处理步骤。目前该方面的研究尚不够深入。

2)分离精度不足

如前所述，胺类萃取剂在草酸体系中的Ta/Nb分离因子仅约6[39]，而MIBK或2-辛醇在HF体系中的分离因子可达数十甚至数百[13,18]。这意味着草酸体系若要达到同等分离纯度，需更多萃取级数与更复杂的流程设计。对于钢铁添加剂等对纯度要求不高的应用(铌铁合金通常仅需含Nb 60%~70%)，草酸体系的分离精度或可满足；但对于电子级钽粉、超导级铌等高端应用(要求纯度99.99%以上)，目前草酸体系分离技术尚无法满足。

3)预处理能耗大

纯草酸直接浸出原生钽铌矿效率低，已被多项研究证实[31,53]。必须通过焙烧或熔融预处理破坏矿物晶格，而预处理温度通常为400~700 ℃，能耗较高。$KHSO_4$焙烧需650 ℃[31]，碱焙烧需450~550 ℃[34]，硫酸焙烧亦需约300 ℃[15,53]。高温焙烧不仅增加能耗成本，还会产生SO_3、酸雾等废气，需配套处理设施。

降低预处理能耗的方向包括：开发低温熔融体系(如NH_4HF_2在200~250 ℃即可分解矿物[42,81]，但该方法属于氟体系)、机械活化辅助降低焙烧温度与时间、微波辅助选择性加热等。但上述方法各有局限，目前尚未找到既无氟又低能耗的理想预处理方案。

6　总结与展望

草酸体系提取钽铌作为无氟绿色冶金路线，历经半个多世纪的基础研究与近十年的工艺开发，已取得实质性进展。本文以草酸在钽铌提取流程中的功能为主线，沿“溶液化学基础—预处理活化与浸出—分离纯化”的脉络，系统梳理了草酸体系提取钽铌的研究进展，主要结论如下。

1)在基础化学层面，钽铌草酸络合物的结构、稳定性与pH边界已较为清晰，$[Ta/NbO(C_2O_4)_3]^{3-}$七配位结构的确立为工艺开发提供了理论依据，但钽铌三草酸络合物第三级不稳定常数仅相差0.26，从根本上决定了草酸体系“易共同浸出、难彼此分离”的内在特征。

2)在浸出层面，$KHSO_4$焙烧—草酸浸出与碱焙烧—富集—草酸浸出两条原生矿处理路线已验证技术可行性，铌浸出率可达90%以上；在锡渣、合金废料等二次资源领域，草酸选择性浸出优势更为突出，钽铌的回收率可达到90%~98%。

3)在分离纯化层面，阴离子交换型叔胺与季铵盐(Alamine 336、Aliquat 336)是草酸体系中目前具备工业潜力的萃取剂类别，真实浸出液单级萃取率可超过98%，但单级分离因子仅约6，分离因子仍有待提高。要达到电子级、超导级产品所需的99.99%以上纯度，仍须依靠多级逆流或协同萃取体系；沉淀结晶可在成盐的同时释放草酸，离子交换更适用于终端精制。

4)在循环与经济层面，草酸经沉淀破络—结晶回收的单次回收率在实验室和工业料液上已超过99%，机制清晰，但连续闭路中的杂质累积、热分解损失与再生能耗，以及$KHSO_4$、KOH等焙烧试剂缺乏经济再生途径，使全流程闭路尚未真正打通；草酸与焙烧试剂的综合回收率达到约90%，是该路线在经济上与HF工艺竞争的前提。

未来草酸体系钽铌湿法冶金的研究可重点聚焦以下方向。

1)高浓度浸出体系构建与浸出过程强化:针对当前草酸浸出液钽铌浓度偏低的问题,研究草酸的溶解行为与络合稳定性,提升草酸溶液中钽/铌的溶解度;同时,系统研究铁、钛、锡等共存杂质在高浓度草酸体系中的络合竞争机制,为杂质定向控制提供理论支撑。

2)高选择性分离技术开发:围绕Ta/Nb分离因子低、难以满足高端产品纯度要求的问题,开发功能化新型萃取剂,如双子季铵盐、酰胺类萃取剂,通过分子结构设计增强对钽/铌草酸络阴离子的识别差异。

3)全流程试剂闭路循环:优化草酸回收工艺,降低回收能耗,同时解决循环过程中的杂质累积与草酸热分解损耗问题;开发硫酸钾向硫酸氢钾的转化工艺、碱浸液的苛化回收工艺,实现$KHSO_4$、KOH等焙烧试剂的闭路循环。

总体而言,草酸体系提取钽铌是一条具有明确环保优势与技术可行性的路线,目前处于从实验室向工业化过渡的关键阶段。随着全球对绿色冶金的需求日益迫切,以及二次资源回收价值的不断提升,草酸体系有望在特定应用场景(尤其是低品位复杂二次资源)中率先实现突破,成为传统HF工艺的重要补充乃至替代方案。

参考文献

[1] 何金江, 吕保国, 贾倩, 等. 集成电路用高纯金属溅射靶材发展研究[J]. 中国工程科学, 2023, 25(1): 79-87.
He Jinjiang, Lyu Baoguo, Jia Qian, et al. Development of high-purity metal sputtering targets for integrated circuits[J]. Strategic Study of CAE, 2023, 25(1): 79-87.

[2] 何季麟. 钽铌电子材料新进展[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(增刊1): 291-300.
He Jilin. New development of tantalum and niobium electronic materials[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(S1): 291-300.

[3] 韩桂洪, 孙虎, 车玉思, 等. 钽铌清洁冶金与纯化技术研究进展与探讨[J]. 有色金属(冶炼部分), 2024(11): 5-18.
Han Guihong, Sun Hu, Che Yusi, et al. Research progress of and discussion on clean metallurgy and purification techniques for tantalum and niobium[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2024(11): 5-18.

[4] 赵培培, 陶莉, 刘晨明, 等. 钽铌冶炼“三废”治理技术研究现状[J]. 有色金属(冶炼部分), 2020(5): 93-99.
Zhao Peipei, Tao Li, Liu Chenming, et al. Research status of three wastes treatment technology in tantalum-niobium hydrometallurgy[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2020(5): 93-99.

[5] Mancheri N A, Sprecher B, Deetman S, et al. Resilience in the tantalum supply chain[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2018, 129: 56-69.

[6] Nassar N T. Shifts and trends in the global anthropogenic stocks and flows of tantalum[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2017, 125: 233-250.

[7] Levin Z S, Wang Xiaoxi, Kaynak M, et al. Strength and ductility of powder consolidated ultrafine-grain tantalum[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2019, 80: 73-84.

[8] 张衡, 陈昆峰, 薛冬峰. 高纯钽铌原料研究进展[J]. 无机盐工业, 2024, 56(12): 1-12.
Zhang Heng, Chen Kunfeng, Xue Dongfeng. Research progress of high purity tantalum niobium[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2024, 56(12): 1-12.

[9] 田敏, 王盘喜, 郭俊刚, 等. 河南某含电气石、长石铌钽矿综合回收试验研究[J]. 矿产保护与利用, 2016, 36(2): 28-34.
Tian Min, Wang Panxi, Guo Jungang, et al. Comprehensive recovery research on a niobium-tantalum polymetallic ore containing tourmaline and feldspar in Henan[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2016, 36(2): 28-34.

[10] 曹飞, 杨卉芃, 张亮, 等. 全球钽铌矿产资源开发利用现状及趋势[J]. 矿产保护与利用, 2019, 39(5): 56-67, 89.
Cao Fei, Yang Huipeng, Zhang Liang, et al. Current situation and trend analysis of global tantalum and niobium mineral resources[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2019, 39(5): 56-67, 89.

[11] Simandl G J, Burt R O, Trueman D L, et al. Economic geology models 4. tantalum and niobium: deposits, resources, exploration methods and market: a primer for geoscientists[J]. Geoscience Canada, 2018: 85-96.

[12] Wei Xue, Xia Longgong, Liu Zhihong, et al. A review of tantalum resources and its production[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2023, 33(10): 3132-3156.

[13] de Oliveira T F, Tenório J A S, Espinosa D C R. An overview on recent separation and purification strategies for recovery of Nb and Ta from primary and secondary ore sources[J]. Minerals Engineering, 2023, 201: 108224. DOI: 10.1016/j.mineng.2023.108224.

[14] Nikishina E E, Drobot D V, Lebedeva E N. Niobium and tantalum: state of the world market, application fields, and sources of raw materials. Part 2[J]. Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 2014, 55(2): 130-140.

[15] Cheje Machaca D M, de Carvalho T C, Soares Tenório J A, et al. Advancements in the extraction of niobium and tantalum: innovative strategies in hydrometallurgical processes[J]. Minerals Engineering, 2025, 222: 109125. DOI: 10.1016/

j.mineng.2024.109125.

[16] Roethe G. Processing of tantalum and niobium ores[C]// Lanthanides, Tantalum and Niobium. Berlin, Heidelberg: Springer, 1989: 331-341.

[17] Ayanda O S, Adekola F A. A review of niobium-tantalum separation in hydrometallurgy[J]. Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering, 2011, 10(3): 245-256.

[18] Zhu Zhaowu, Cheng Chuyong. Solvent extraction technology for the separation and purification of niobium and tantalum: a review[J]. Hydrometallurgy, 2011, 107(1/2): 1-12.

[19] Albrecht S, Cymorek C, Eckert J. Niobium and niobium compounds[M]//Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 7th ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, 2011.

[20] Nikolaev A I, Maiorov V G. New approaches to niobium and tantalum extraction technology[J]. Doklady Chemistry, 2007, 415(1): 167-169.

[21] 高文成, 温建康, 武彪, 等. 处理铌钽矿的冶金技术进展概况[J]. 稀有金属, 2016, 40(1): 77-84.
Gao Wencheng, Wen Jiankang, Wu Biao, et al. Metallurgical progress of niobium-tantalum extraction[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2016, 40(1): 77-84.

[22] Brnioevlc N, Djordjevlć C. Co-ordination complexes of niobium and tantalum Ⅻ: preparation and properties of oxy-hydroxy-bis-oxalato niobic acid and its salts[J]. Journal of the Less Common Metals, 1971, 23(1): 107-109.

[23] Djordjević C, Goričan H, Tan S L. Solvent extraction of niobium and tantalum Ⅲ: extraction mechanism in oxalic solutions with longchain tertiary amines[J]. Journal of the Less Common Metals, 1966, 11(5): 342-350.

[24] Brnicevic N, Djordjevic C. Coordination complexes of niobium and tantalum Ⅵ: seven-coordinated oxalatoniobates(Ⅴ) and-tantalates(Ⅴ)[J]. Inorganic Chemistry, 1968, 7(9): 1936-1938.

[25] Zhurenkov E M, Pobezhimovskaya D N. Determination of composition and instability constants of niobium and tantalum oxalate complexes by the solubility method[J]. Radiokhimiya, 1968, 12(1): 105-112.

[26] Pershina V. Solution chemistry of element 105 part I: hydrolysis of group 5 cations: Nb, Ta, Ha and Pa[J]. Ract, 1998, 80(2): 65-74.

[27] 韩桂洪, 刘兵兵, 黄艳芳, 等. 一种酸法分解低品位钽铌资源并提取钽铌的方法: CN202110466596.4[P]. 2022-08-09.
Han Guihong, Liu Bingbing, Huang Yanfang, et al. Method for decomposing low-grade tantalum-niobium resources by acid process and extracting tantalum and niobium: CN113151695B[P]. 2022-08-09.

[28] 高文成, 温建康, 武彪, 等. 一种提取铌钽矿中有价金属元素的方法: CN201310752109.6[P]. 2015-07-01.
Gao Wencheng, Wen Jiankang, Wu Biao, et al. Method for extracting valuable metal elements from niobium-tantalum ore: CN201310752109.6[P]. 2015-07-01.

[29] Gibalo I M, Lung K C. On niobium and tantalum oxalate complexes[C/OL]. [2026-10-08]. https: //api.semanticscholar.org/CorpusID: 91999958.

[30] Cheje Machaca D M, Juyo Salazar R B, de Carvalho T C, et al. Recovery of niobium and tantalum from tin slags: an alternative approach using acid roasting and oxalic leaching[J]. Minerals Engineering, 2025, 232: 109564. DOI: 10.1016/j.mineng.2025.109564.

[31] da Silva Lucio D C, de Carvalho T C, et al. Leaching of columbite using an organic acid to obtain Nb and Ta: effects of sulfate thermal treatment on hydrometallurgical processing[J]. ACS Omega, 2026, 11(12): 18961-18969.

[32] Deblonde G J, Chagnes A, Bélair S, et al. Solubility of niobium(Ⅴ) and tantalum(Ⅴ) under mild alkaline conditions[J]. Hydrometallurgy, 2015, 156: 99-106.

[33] Shikika A, Muvundja F, Mugumaoderha M C, et al. Extraction of Nb and Ta from a coltan ore from South Kivu in the DRC by alkaline roasting: thermodynamic and kinetic aspects[J]. Minerals Engineering, 2021, 163: 106751. DOI: 10.1016/j.mineng.2020.106751.

[34] Shikika A, Zabene F, Muvundja F A, et al. Efficient extraction of Ta and Nb from a coltan ore through alkaline roasting, water leaching, precipitation, and oxalic acid leaching[J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2022, 8(4): 1932-1947.

[35] Ma Liwen, Zhu Ziyi, Wang Fan, et al. Efficient leaching of tantalum and niobium from waste alloy via potassium oxalate assisted alkaline fusion[J]. Minerals Engineering, 2026, 240: 110132. DOI: 10.1016/j.mineng.2026.110132.

[36] Welham N J. Enhanced dissolution of tantalite/columbite following milling[J]. International Journal of Mineral Processing, 2001, 61(3): 145-154.

[37] Tanvar H, Sinha M K, Habinshuti J B, et al. Extraction of niobium and tantalum oxides from columbite concentrate using microwave processing and solvent extraction[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2023, 54(2): 621-634.

[38] de Souza Gonçalves G A, de Carvalho T C, Garjulli F, et al. Adsorption of niobium and tantalum contained in a tin slag leachate by ion exchange resins: equilibrium isotherms, kinetic and thermodynamic studies[J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2023, 9(3): 1329-1343.

[39] Shikika A, Gaydardzhiev S. Solvent extraction of tantalum and niobium from oxalic leachates: a novel technique of colombo-tantalite ores[C]//IMPC 2024, XXXI Internation Mineral Processing Congress 2024 Proceedings, September 29-October 3,

2024, Washington DC, Society for Mining, Metallurgy and Exploration. 2024: 1733-1740.

[40] Deblonde G J, Bengio D, Beltrami D, et al. Niobium and tantalum processing in oxalic-nitric media: $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ and $Ta_2O_5 \cdot nH_2O$ precipitation with oxalates and nitrates recycling[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 226: 209-217.

[41] Filella M, May P M. The aqueous solution thermodynamics of niobium under conditions of environmental and biological interest[J]. Applied Geochemistry, 2020, 122: 104729. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2020.104729.

[42] Shikika A, Sethurajan M, Muvundja F, et al. A review on extractive metallurgy of tantalum and niobium[J]. Hydrometallurgy, 2020, 198: 105496. DOI: 10.1016/j.hydromet.2020.105496.

[43] Yang Xiuli, Huang Wanfu, Fang Qing, et al. Pressure leaching of manganotantalite by sulfuric acid using ammonium fluoride as an assistant reagent[J]. Hydrometallurgy, 2018, 175: 348-353.

[44] Agulyansky A. Crystal chemistry of tantalum and niobium fluoride compounds[M]//Chemistry of Tantalum and Niobium Fluoride Compounds. Amsterdam: Elsevier, 2004: 59-123.

[45] Androš L, Matković-Čalogović D, Planinić P. A series of compounds containing various (oxalato) tantalate(v) complex anions: synthesis, properties and the mixed-metal oxide formation via thermal decomposition[J]. CrystEngComm, 2013, 15(3): 533-543.

[46] Mayorov V G, Nikolaev A I. Tantalum(Ⅴ) and niobium(Ⅴ) extraction by octanol[J]. Hydrometallurgy, 2002, 66(1/2/3): 77-83.

[47] Maiorov V G, Kirichenko N V, Elizarova I R, et al. Extraction of tantalum, niobium, and antimony fluorides[J]. Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2013, 47(4): 480-483.

[48] Masloboeva S M, Arutyunyan L G, Palatnikov M N, et al. Separation and purification of tantalum from plumbomicrolite of amazonite deposit in Kola Peninsula by acid leaching and solvent extraction[J]. Journal of Central South University, 2021, 28(1): 72-88.

[49] 梁耕宇, 苏学斌, 刘会武, 等. 铌钽精矿氢氟酸-硫酸混酸浸出过程及其动力学[J]. 过程工程学报, 2024, 24(4): 470-479.
Liang Gengyu, Su Xuebin, Liu Huiwu, et al. Leaching process and kinetics of niobium-tantalum concentrate by HF-H_2SO_4 mixed acid[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2024, 24(4): 470-479.

[50] 席晓丽, 崔奇, 马立文, 等. 一种分离铌和钽的方法及其应用: CN202010548455.2[P]. 2022-05-10.
Xi Xiaoli, Cui Qi, Ma Liwen, et al. Method for separating niobium and tantalum and application thereof: CN202010548455.2[P]. 2022-05-10.

[51] 孙林泉, 王丽娜, 于宏东, 等. 低品位含铌矿物中铌的提取工艺研究进展[J]. 化工学报, 2021, 72(4): 1847-1862.
Sun Linquan, Wang Lina, Yu Hongdong, et al. Research progress on extraction technologies of niobium from low-grade niobium-bearing minerals[J]. CIESC Journal, 2021, 72(4): 1847-1862.

[52] 刘建迪, 王静静, 李伟, 等. 钽的提取研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2021, 41(2): 163-173.
Liu Jiandi, Wang Jingjing, Li Wei, et al. Research progress of tantalum extraction[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2021, 41(2): 163-173.

[53] 杨秀丽, 张军伟, 方夕辉. 低品位铌矿硫酸焙烧: 草酸浸出回收铌[J]. 有色金属工程, 2014, 4(3): 48-50.
Yang Xiuli, Zhang Junwei, Fang Xihui. Recovery of niobium from low-grade niobium ore by sulfuric acid roasting-oxalic acid leaching[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2014, 4(3): 48-50.

[54] Gao Wencheng, Wen Jiankang, Wu Biao, et al. A novel approach to extract Nb, Y and Ce from a niobium-bearing ore of low grade by roasting $KHSO_4$-H_2SO_4 system[J]. Rare Metals, 2021, 40(7): 1979-1986.

[55] Cheje Machaca D M, et al. Selective extraction process of niobium and tantalum from tin slag derived from the thermal processing of cassiterite[J]. ACS Omega, 2026, 11(28): 41794-41808.

[56] 袁金秀, 许涛, 秦玉芳, 等. 稀土玻璃废料中稀土及有价元素的回收[J]. 稀土, 2016, 37(3): 117-122.
Yuan Jinxiu, Xu Tao, Qin Yufang, et al. Recovery of rare earth and valuable elements from waste optical glass[J]. Chinese Rare Earths, 2016, 37(3): 117-122.

[57] Zhang Yuwei, Wu Yinghong, Xu Yan, et al. Nb-Ti-Fe extraction from niobium concentrate via low-temperature alkali roasting and low-concentration oxalic leaching[J]. Separation and Purification Technology, 2026, 413: 139696. DOI: 10.1016/j.seppur.2026.139696.

[58] 马立文, 朱紫泱, 崔奇, 等. 二次资源碱熔转化-混合有机酸无氟浸出提钽工艺研究[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2025, 56(8): 3152-3162.
Ma Liwen, Zhu Ziyi, Cui Qi, et al. Alkali fusion conversion and mixed organic acid fluoride-free leaching of tantalum from secondary resources[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2025, 56(8): 3152-3162.

[59] da Luz V C, Garjulli F, de Souza Gonçalves G A, et al. Oxalic acid leaching of niobium and tantalum from cassiterite-smelting tin slag[J]. Minerals Engineering, 2026, 247: 110544. DOI: 10.1016/j.mineng.2026.110544.

[60] Demol J, Ho E, Soldenhoff K, et al. The sulfuric acid bake and

leach route for processing of rare earth ores and concentrates: a review[J]. Hydrometallurgy, 2019, 188: 123-139.

[61] 郭青蔚，李月南，华志强，等. 草酸体系萃取自炉渣中提铌[J]. 有色金属(冶炼部分), 1996(5): 38-41.
Guo Qingwei, Li Yuenan, Hua Zhiqiang, et al. Extraction of niobium from slag by oxalic acid system[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 1996(5): 38-41.

[62] 武彪，尚鹤，温建康. 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 Biao, Shang He, Wen Jiankang. Leaching of niobium from low-grade refractory tantalum-niobium bearing minerals[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2013, 37(5): 791-797.

[63] Gao Wencheng, Wen Jiankang, Wu Biao, et al. Extraction of niobium, yttrium, and cerium from a low-grade niobium-bearing ore by roasting $(NH_4)_2SO_4$-Na_2SO_4-H_2SO_4 system[J]. Rare Metals, 2014, 33(6): 754-760.

[64] El-Hazek M N, Amer T E, Issa R M, et al. Characterization and breakdown of South Gabal EL A'urf polymineralized ore material[J]. Eurasian Chemico-Technological Journal, 2009, 11(2): 149-158.

[65] Araujo C P B, Barbosa C M, Souto M V M, et al. Evaluation of the effect of the fluxing agent over the purification of Columbite-Tantalite ore for the synthesis of Nb, Ta mixed oxides[J]. Minerals Engineering, 2021, 170: 107073. DOI: 10.1016/j.mineng.2021.107073.

[66] Machaca D M C, Tenório J A S. Extraction of niobium and tantalum from slag generated in the production of tin by thermal treatment and acid leaching[D]. Prefeitura de St. Paul: Universidade de São Paulo, 2024.

[67] Deblonde G J, Weigel V, Bellier Q, et al. Selective recovery of niobium and tantalum from low-grade concentrates using a simple and fluoride-free process[J]. Separation and Purification Technology, 2016, 162: 180-187.

[68] Deblonde G J, Chagnes A, Weigel V, et al. Direct precipitation of niobium and tantalum from alkaline solutions using calcium-bearing reagents[J]. Hydrometallurgy, 2016, 165: 345-350.

[69] Zhou Hongming, Zheng Shili, Zhang Yi. Leaching of a low-grade niobium–tantalum ore by highly concentrated caustic potash solution[J]. Hydrometallurgy, 2005, 80(1/2): 83-89.

[70] Yang Xiuli, Wang Xiaohui, Wei Chang, et al. Decomposition of niobium ore by sodium hydroxide fusion method[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2013, 44(1): 45-52.

[71] Xie Kangde, Wei Xiuyu, Ye Longgang, et al. Recovery and preparation of potassium fluorotantalate from high-tantalum-bearing waste slag by pressure alkaline decomposition[J]. Metals, 2022, 12(4): 648. DOI: 10.3390/met12040648.

[72] 胡根火. 钽铌湿法冶金分离方法评述[J]. 稀有金属与硬质合金, 2015, 43(1): 29-32.
Hu Genhuo. Review of tantalum-niobium hydrometallurgical separation processes[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2015, 43(1): 29-32.

[73] Hoberg H, Götte J. The influence of mechanical activation on the kinetics of the leaching process of columbite[J]. International Journal of Mineral Processing, 1985, 15(1/2): 57-64.

[74] García G G, Oliva J, Guasch E, et al. Variability study of bond work index and grindability index on various critical metal ores[J]. Metals, 2021, 11(6): 970. DOI: 10.3390/met11060970.

[75] Bhattacharyya S N. Solvent extraction separation of niobium and tantalum[J]. Solvent Extraction and Ion Exchange, 1984, 2(4/5): 699-740.

[76] El Hussaini O M, Rice N M. Liquid-liquid extraction of niobium and tantalum from aqueous sulphate/fluoride solutions by a tertiary amine[J]. Hydrometallurgy, 2004, 72(3/4): 259-267.

[77] Das N R, Lahiri S. Liquid-liquid extraction of trace level niobium and tantalum by trioctylamine[J]. Analytical Sciences, 1992, 8(3): 317-322.

[78] Deblonde G J, Bengio D, Beltrami D, et al. A fluoride-free liquid-liquid extraction process for the recovery and separation of niobium and tantalum from alkaline leach solutions[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 215: 634-643.

[79] Sun Linquan, Zhang Xukun, Wang Lina, et al. Separation and extraction of niobium from H_2SO_4 solution containing titanium and iron impurities[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 295: 121207. DOI: 10.1016/j.seppur.2022.121207.

[80] Nguyen T H, Lee M S. A review on the separation of niobium and tantalum by solvent extraction[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2019, 40(4): 265-277.

[81] Shikika A, Zabene F, Muvundja F, et al. Extraction of Ta and Nb from a coltan bearing ore by means of ammonium bifluoride fluorination and sulfuric acid leaching[J]. Minerals, 2021, 11(12): 1392. DOI: 10.3390/min11121392.

Research Progress on Hydrometallurgy of Tantalum Niobium in Oxalic Acid System

Sun Panbo[1], Sun Fenglong[1], Lin Jin[1,2], Zhao Zhongwei[1], Liu Xuheng[1], Chen Xingyu[1], Li Jiangtao[1], Zhang Wenjuan[1], Chen Ailiang[1]

(1. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China;
2. Ximei Resources Holding Limited, Yingde 513000, Guangdong, China)

Abstract: Tantalum (Ta) and niobium (Nb) are rare refractory metals with outstanding oxidation resistance and high-temperature stability. Tantalum is mainly applied in high-end capacitors, high-temperature alloys and target material, while niobium is extensively used in industrial sectors including ferroniobium alloy production, superconducting material fabrication (e.g., Nb_3Sn) and optical material manufacturing (e.g., $LiNbO_3$). The primary mineral feedstocks for tantalum and niobium production mainly include pyrochlore, columbite, tantalite and microlite. In addition, ferroniobium alloys and tin smelting slags are commonly utilized as secondary resources for tantalum and niobium compound extraction. In terms of raw material decomposition, tantalum and niobium exhibit strong bonding affinity with oxygen, forming highly stable oxides that are difficult to dissolve with conventional acids and bases. Instead, the strong complexation between fluoride ions (F^-) and tantalum/niobium is utilized to achieve raw material decomposition under strongly acidic conditions. Accordingly, the hydrofluoric acid-sulfuric acid ($HF-H_2SO_4$) system is industrially adopted to dissolve tantalum- and niobium-bearing materials. This process features high leaching efficiency and mature extraction-separation technologies, but suffers from inherent drawbacks: severe corrosivity of the high-acid HF system, high toxicity of volatile HF vapor, and elevated treatment and disposal costs for fluorine-bearing solid wastes and aqueous effluents. At present, fluorine-free extraction systems have been recognized as a critical research direction in tantalum-niobium metallurgy. Oxalic acid ($H_2C_2O_4$) has weaker complexation capacity for tantalum and niobium than F^-, and stable anionic complexes, namely $[Ta/NbO(C_2O_4)_3]^{3-}$ and $[Ta/NbO(C_2O_4)_2]^-$, are formed upon coordination. As a low-toxic, biodegradable organic acid, it is recognized as the most promising candidate for fluorine-free extraction of tantalum and niobium. However, compared with the well-established hydrofluoric acid system, research on tantalum-niobium metallurgy in oxalic acid systems remains relatively limited, restricted to partial experimental investigations and process trials. Systematic analyses of core issues such as mineral decomposition strengthening mechanisms, solution impurity removal and Ta/Nb separation are still scarce. This review systematically compiles research papers and publicly available reports on the oxalic acid system for tantalum and niobium. The solution chemistry fundamentals of the Ta-Nb oxalate coordination system are elaborated, the technical characteristics of various pretreatment activation methods coupled with oxalic acid leaching systems are compared, and separation and purification strategies including solvent extraction with tertiary amines/quaternary ammonium salts and ion exchange are analyzed. Furthermore, the latest global research progress in process technologies, as well as existing challenges and future development prospects, are highlighted, to provide a scientific reference for the development of fluorine-free hydrometallurgical technologies for tantalum and niobium.

Key words: tantalum; niobium; hydrometallurgy; fluorine-free system; oxalic acid; mineral decomposition; separation and purification

Received date: 2026-10-04 **Revised date:** 2026-10-19 **Accepted date:** 2026-10-27

Foundation item: Project(2024RC3023) supported by the Hunan Province Science and Technology Innovation Program Project-Hunan Young Talents in Science and Technology Innovation Category

First author: Sun Panbo; Tel: +86-18439431547; E-mail: 253512030@csu.edu.cn

Corresponding author: Zhao Zhongwei; Tel: +86-0731-88830476; E-mail: zhaozw@csu.edu.cn
Sun Fenglong; Tel: +86-0731-88830476; E-mail: sunfenglong@csu.edu.cn