

一种钨湿法冶金清洁生产工艺*

张贵清*, 张启修

(中南大学冶金分离科学与工程实验室, 湖南 长沙 410083)

摘要: 在研究从碱性介质直接萃钨的基础上提出了一种新的钨湿法冶金清洁生产工艺, 即苛性钠浸出-季铵盐碱性介质直接萃取钨-蒸发结晶生产 APT(仲钨酸铵)新工艺。阐述了这种新工艺的实验基础并对该工艺进行了系统的分析。结果表明, 与传统的溶剂萃取工艺相比, 新工艺的废水排出量大为减少, 降低了对环境的污染; 同时新工艺还缩短了工艺流程, 并大大减小了酸碱等化学试剂的消耗。

关键词: 钨; 湿法冶金; 溶剂萃取; 季铵盐; 碱性介质

中图分类号: TG146.4 文献标识码: A 文章编号: 0258-7076(2003)02-0254-04

APT(仲钨酸铵)是生产金属钨和碳化钨的重要中间产物。溶剂萃取工艺是 APT 生产的重要方法之一。现行的溶剂萃取工艺一个重要缺点是钨的溶剂萃取是在酸性介质($\text{pH} = 2 \sim 3$)中进行的, 而钨矿又是采用碱分解, 碱分解液中通常含有大量的游离碱, 在处理低品位矿时更加如此^[1]。因此, 该工艺需要消耗大量的无机酸去中和钨矿碱分解液, 这样就使得有价的化工原材料-酸及存在于浸出液中的游离碱变成了萃余液中无用的无机盐。随着环保要求的日益严格, 处理这种含盐量很高的萃余液就成为一个严重的问题。另外, 在传统溶剂萃取工艺中, 溶剂萃取仅起转型作用而没有除 P, As, Si, F, Mo 等杂质的功能, 故需设专门的沉淀除杂工序, 流程长且随沉淀渣损失的钨也相当多。

为克服现行溶剂萃取工艺中的以上问题, 人们提出了一些新的方法。如 Vadasdi 等应用离子膜电解技术代替酸中和与酸化钨矿碱浸出液, 回收碱并降低酸耗, 但他们对钨的溶剂萃取没有进行改进, 沉淀除杂工序仍是必不可少的^[2]。另外一类方法, 即基于从碱性介质中直接萃取钨的方法能更加彻底地解决上述问题。对于苏打高压浸出白钨矿来说, 前苏联科学家利用这种原理开发了一种钨湿法冶金清洁生产工艺^[3,4]。然而, 苛性钠浸出是另外一种更为重要的钨矿分解方法, 特别是对黑钨矿来说, 在中国, 绝大部分的钨生产厂家采

用苛性钠浸出钨矿。本文在研究了季铵盐直接从钨矿苛性钠浸出液中萃取钨的基础上, 提出了一种新的钨湿法冶金清洁生产工艺。

1 新工艺的工艺流程

新工艺的工艺流程如图 1 所示。该新工艺包括 3 个主要工序, 即苛性钠浸出、季铵盐直接萃取钨和蒸发结晶 APT。其中季铵盐碱性直接萃取钨是一种新技术, 而苛性钠浸出和蒸发结晶 APT 则是成熟技术。从图 1 可以看出, 在新工艺中存在两个闭路循环, 一个是水相的闭路循环, 另一个是有机相的闭路循环, 水相溶液和有机相均可循环使用。萃余液经石灰苛化处理后可返回浸出使用, 浸出液中的游离碱得到了回收, 过程没有酸的消耗且几乎没有废液排出。阴离子杂质 P, As, Si, F 等的去除和钨酸钠向钨酸铵的转型在一个溶剂萃取工序中可同时完成。阴离子杂质 P, As, Si, F 等在溶剂萃取过程中留在萃余液中而与钨分离, 然后在苛化过程中以沉淀渣的形式排出水相系统。

2 新工艺的实验基础

2.1 萃取体系的选择

新工艺的核心是从钨矿苛性钠浸出液中直接萃取钨。在强碱性介质中, 钨以 WO_4^{2-} 形式存在于溶液中, 故选择强碱性萃取剂季铵盐进行钨的萃取。然而, 在碱性介质中直接萃钨关键的是选择季

* 收稿日期: 2002-03-10; 修订日期: 2002-06-10

作者简介: 张贵清(1969-), 男, 安徽东至县人, 副教授, 博士研究生; 研究方向: 稀有金属冶金和膜分离技术在冶金中的应用

* 通讯联系人(E-mail: qx_zhang@163.com)

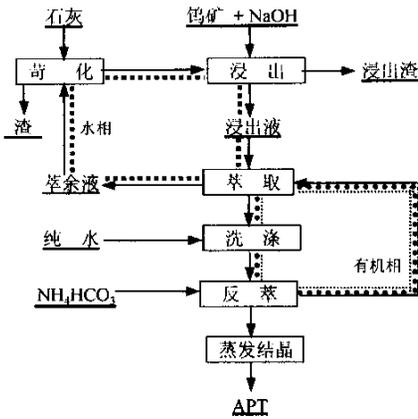
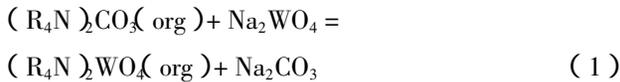


图 1 钨湿法冶金清洁生产工艺的工艺流程图

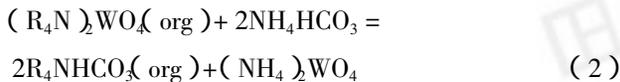
Fig.1 Flowsheet of clean production technology for tungsten hydrometallurgy

铵盐萃取剂的合适盐型和合适的无机铵盐反萃剂，这也是在研究碱性介质直接萃取钨一直未取得突破的关键所在。通过大量的实验对萃取体系进行了选择，结果发现，以碳酸根型季铵盐为萃取剂，碳酸氢铵为反萃剂，苛性钠溶液为再生剂的萃取系统可很好地实现从钨矿苛性钠浸出液中直接萃取钨，从而在从钨矿苛性钠浸出液中直接萃取钨上取得了突破^[5]。从钨矿苛性钠浸出液中直接萃取钨可表示如下：

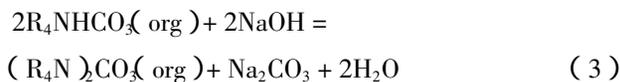
萃取：



反萃：



再生：



实验采用的有机相为季铵盐 N263、煤油和高碳醇的混合物。在萃取前，将季铵盐转为碳酸根型。在综合考虑相分离、平衡常数和萃取容量等因素的基础上，通过实验选择确定了有机相组成，即 40% N263，20% 仲辛醇，其余为煤油的有机相^[6]。

2.2 料液游离碱对钨萃取的影响

料液中苛性钠浓度对钨萃取的影响如图 2 所示。当料液 pH 值在 8.5~13 之间时，钨在两相中的分配比几乎不随料液 pH 值的升高而变化，只有

当料液 pH 值大于 13 时，钨的分配比才随料液 pH 值的升高而下降。即使料液 pH 值高达 14 时，钨的分配比值仍然下降不多。

2.3 萃取等温线和反萃等温线

钨的萃取等温线如图 3 所示，碳酸根型季铵盐可有效地从碱性介质中萃钨，其饱和容量接近 $60 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{ WO}_3$ 。钨的反萃等温线(见图 4)显示碳酸氢铵溶液可将有机相中的钨有效地反萃下来。

2.4 杂质 P, As, Si 的萃取行为

实验还考察了存在于钨矿苛性钠浸出液中的有害阴离子杂质在萃取过程中的行为^[7]，图 5 显示了 P, As, Si 在钨萃取过程中在水相和有机相中的分配。由图 5 可知，在萃取过程中，绝大部分的 P, As, Si 留在萃余液中而与钨分离。实际上，F 与 P, As, Si 的萃取行为相似，故这些阴离子杂质均可在钨萃取过程中与钨分离。

2.5 串级逆流模拟萃取与反萃取

表 1 和 2 分别为在分液漏斗中模拟串级逆流萃取和反萃取的实验结果。表 1 显示，通过串级逆

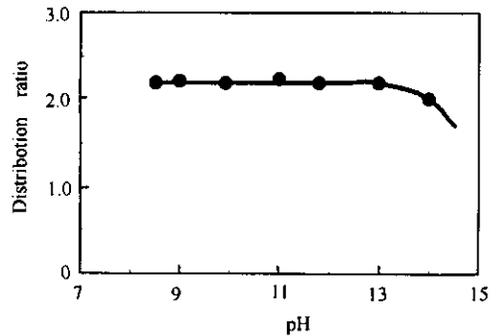
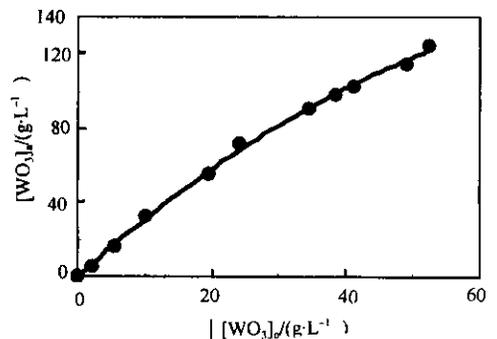


图 2 分配比与料液 pH 值的关系

Fig.2 Dependence of tungsten distribution ratio on feed pH

图 3 钨的萃等温线 ($t = 25 \text{ } ^\circ\text{C}$)

$t = 35 \text{ } ^\circ\text{C}$, $[NH_4HCO_3] = 2.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

Fig.3 Isotherm of tungsten extraction

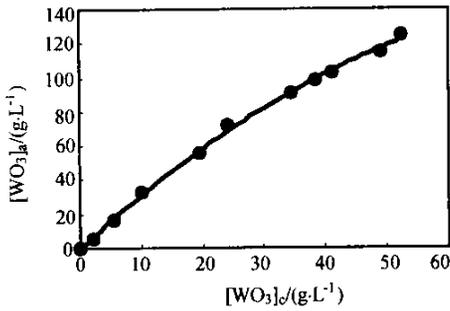


图4 反萃等温线

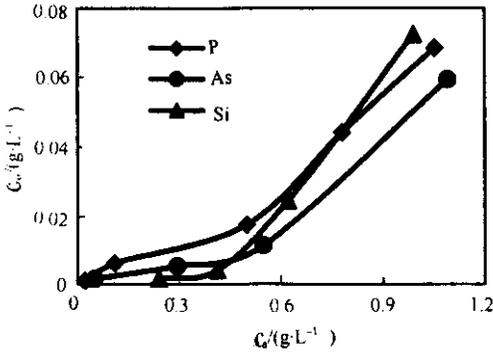
Fig.4 Isotherm of tungsten stripping by NH_4HCO_3 solution

图5 萃取时 P, As, Si 在两相中的分配

$t = 20\text{ }^\circ\text{C}$, $O:A = 2:1$, $[\text{WO}_3]_o = 102.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$

Fig.5 Distribution of P, As, Si in tungsten extraction

流萃取, 钨的萃取率可达 99.8%, 同时 P, As, Si 的除去率达 97% 以上。表 2 显示通过串级逆流反萃取, 钨的反萃率可达 99.5% 以上, 反萃液中 P/WO_3 , As/WO_3 , Si/WO_3 小于 0.3×10^{-4} , 完全符合生产零级 APT 的要求, 这说明了碱性萃取过程的良好除杂效果。从表 1 和 2 还可以看出, 料液中的大部分 Cl^- 在萃取过程中萃入有机相, 但萃入有机相中的 Cl^- 仅有一部分在反萃过程中进入反萃液。故 Cl^- 会在萃取循环中于有机相中积累, 积累在有机相中的 Cl^- 会降低有机相的萃钨容量。故必需严格控制料液中 Cl^- 的含量。

表 1 模拟多级逆流萃取试验结果*

Table 1 Results of extraction by batchwise countercurrent operation

No.	Stage	Feed					$\eta_w/\%$	$\zeta_P/\%$	$\zeta_{As}/\%$	$\zeta_{Si}/\%$	$\eta_{Cl}/\%$
		$[\text{WO}_3]$ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	$[\text{P}]$ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	$[\text{As}]$ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	$[\text{Si}]$ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	$[\text{Cl}^-]$ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)					
1	6	92.51	0.160	0.0149	0.030	3.85	99.8	100.0	97.3	123.3	94.3
2	8	103.20	0.170	0.0159	0.040	3.90	99.8	97.1	97.5	165.0	94.1

* η_w, η_{Cl} 分别代表 WO_3 与 Cl^- 的萃取率; $\zeta_P, \zeta_{As}, \zeta_{Si}$ 分别代表 P, As, Si 的除去率; 除硅率大于 100% 是由于碱腐蚀玻璃仪器造成的。

3 讨论

与传统工艺比较, 在新工艺中, 没有专门的除杂工序。在季铵盐直接萃钨过程中, 钨进入有机相而将杂质 P, As, Si, F 等留在萃余液中, 从而实现杂质 P, As, Si, F 与钨的分离。然而, 在水相溶液的闭路循环中, 萃余液要返回浸出工序, 故必需控制阴离子杂质在水相中的积累。实际上, 由于存在一个苛化工序, P, As, Si, F 是不会在浸出液中积累的。P, As, Si, F 在碱性的萃余液中分别以 PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , SiO_3^{2-} , F^- 阴离子形式存在, 从表 3 可知, 这些阴离子的钙盐的溶解度非常小^[8], 故这些阴离子杂质可在苛化工序中以钙盐沉淀的形式除去。由此可知, 萃余液的苛化不仅是一个将苏打转化为苛性钠的过程, 同时还是一个除杂过程。传统的化学沉淀法除 P, As, Si, F 是在浸出液中进行的, 其中的钨含量高, 故随沉淀渣损失的钨相对较高。而在新工艺中, 沉淀除 P, As, Si, F 杂质是在萃余液中进行的, 其中钨含量极低, 故随沉淀渣损失的钨非常小。前面提到, Cl^- 与季铵盐的亲合力较大, Cl^- 会在萃取循环中于有机相中积累而降低萃取剂的萃钨容量, 从而影响有机相的循环使用。故必须严格控制浸出液中 Cl^- 浓度。实际上, 浸出液中的 Cl^- 主要来源于浸出剂苛性钠, 故只要严格控制浸出剂苛性钠中的 Cl^- 含量就可解决这一问题。目前, 随着氯碱工业中离子膜电解技术的广泛应用, 获得低 Cl^- 含量的苛性钠非常容易。

钼是钨湿法冶金过程中的另外一个需要特别关注的杂质。钼和钨的性质非常相似, 实验显示, 在季铵盐萃钨过程中, 钼与钨无法分离。故采用这种工艺处理含钼量较高的钨矿时需要专门的除钼工序。我们认为用分离硫代钼酸盐的方法在反萃液中除钼适于在本工艺中使用^[9-11]。

根据以上分析, 与现行的溶剂萃取工艺相比,

表 2 模拟多级逆流反萃取试验结果*

Table 2 Results of stripping by batchwise countercurrent operation

No.	Stage	Loaded solvent		Strip liquor		P/WO ₃	As/WO ₃	Si/WO ₃	$\epsilon_{W/}$ %	$\epsilon_{Cl/}$ %
		[WO ₃]	[Cl ⁻]	[WO ₃]	[Cl ⁻]					
		(g·L ⁻¹)	(g·L ⁻¹)	(g·L ⁻¹)	(g·L ⁻¹)	(×10 ⁻⁶)	(×10 ⁻⁶)	(×10 ⁻⁶)		
1	10	45.95	1.82	91.12	1.65	23.0	7.6	13.2	99.2	45.5
2	12	51.05	1.84	101.70	1.71	17.6	7.9	14.7	99.6	46.6

* $\epsilon_{W/}$ 、 $\epsilon_{Cl/}$ 分别代表 WO₃ 与 Cl⁻ 的反萃率

表 3 相关钙盐的溶度积

Table 3 Solubility product constant of some calcium salt

钙盐	Ca ₃ (AsO ₄) ₂	Ca ₃ (PO ₄) ₂	CaSiO ₃	CaF ₂	CaWO ₄	Ca(OH) ₂
溶度积	6.8 × 10 ⁻¹⁹	2.8 × 10 ⁻⁹	2.5 × 10 ⁻⁸	2.7 × 10 ⁻¹¹	8.7 × 10 ⁻⁹	5.5 × 10 ⁻⁶

新工艺具有明显的优点,该工艺缩短了工艺流程,降低了酸碱消耗,提高了钨的收率,并大大地降低了废水的排出量。故新工艺是一个钨湿法冶金的清洁生产工艺。

参考文献:

- [1] 李洪桂主编. 稀有金属冶金学. 北京:冶金工业出版社, 1988.
- [2] Vadasdi K, Olan R, Szilassy I, et al. APT production by an environment protecting process and equipment for material recycling, Proceedings of the First International Conference on the Metallurgy and Materials Science of Tungsten, Titanium, Rare Earths and Antimony, Changsha, 1988. 198.
- [3] Kulmukhamedov G K, Verioikov G V, Skvortsova U P. Tungsten Extraction and Sorption from Autoclave Leached Liquors. Proc. of the Second International Conference on Hydrometallurgy. Changsha, October, 1992, 2: 751.
- [4] Zaitsev V P, Ivanov I M, Kalish N K, et al. Scientific Foundations of A New Extraction Technology for the Processing of

Tungsten Containing Solutions [A]. Proc. of the Second International Conference on Hydrometallurgy [C]. Changsha, October, 1992, 2: 768.

- [5] 张贵清. 从碱性介质中萃取钨制取纯钨酸铵溶液的研究. 中南工业大学, 1994.
- [6] 张贵清, 张启修. 从钨矿苛性钠浸出液中直接萃取钨制取纯钨酸铵溶液的研究(I). 中南矿冶学报, 1994, 24(专辑): 97.
- [7] 张贵清, 张启修. 从钨矿苛性钠浸出液中直接萃取钨制取纯钨酸铵溶液的研究(II). 中南矿冶学报, 1994, 24(专辑): 102.
- [8] 杭州大学化学系分析化学教研室编. 分析化学手册(第一分册). 北京: 化学工业出版社, 1978. 55.
- [9] 龚柏凡, 黄蔚庄, 张启修. 溶剂萃取硫代钨酸盐分离钨钼研究. 中南矿冶学报, 1994, 24(专辑): 35.
- [10] 肖连生, 张启修, 龚柏凡, 等. 密实移动床-流化床离子交换除钼技术在工业中的应用. 中国钨业, 2001, 16(2): 26.
- [11] 李运娇, 李洪桂, 孙培梅, 等. 选择性沉淀法从钨酸盐溶液中除钼、砷、锡等杂质的工业实验. 稀有金属与硬质合金, 1999(3): 1.

A New Clean Production Technology for Tungsten Hydrometallurgy

Zhang Guiqing*, Zhang Qixiu (Metallurgical Separation Science and Engineering Laboratory, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: A new clean production technology for tungsten hydrometallurgy, i.e., technology of caustic soda leaching-direct extraction of tungsten from caustic soda leaching liquor with quaternary ammonium salt-APT (ammonium paratungstate) crystallization by evaporation, was advanced after direct extraction of tungsten in alkali media with quaternary ammonium salt was studied. The experimental foundations of the

new technology were expounded, and a systematical analysis for the new technology was given. The results show that, compared with traditional technology of solvent extraction, the new one can greatly reduce the volume of discharged wastewater, and environmental pollution is diminished. At the same time the procedure can be shortened, and the consumption of raw chemical material can be greatly reduced.

Key words: tungsten hydrometallurgy; solvent extraction; quaternary ammonium salt; alkali media