

从废弃的钨金属制品中回收钨和钒

罗 琳^{1,2}, 藤田豊久², 治 進藤³

(1. 北京矿冶研究总院, 北京 100044; 2. 日本秋田大学; 3. 日本三菱集团新金属公司)

摘 要:研究和开发了一种从废弃的钨金属制品中回收钨和钒的新工艺。该工艺包含三个步骤:①联合使用镁盐和铝盐对钨金属制品碱浸出液的纯化;②利用甲酸选择性地浸出钒;③高纯 APT 的结晶。通过该工艺的处理,钨金属制品浸出液中的钒浓度可从 0.175g/L 提高到 1.380g/L。结果,86.96% 金属钒以偏钒酸铵的形式被回收,85% 以上的金属钨以 APT(仲钨酸铵)的形式被回收,APT 的纯度达到了日本的国家产品(一级品)标准。

关键词:废弃的含钨金属物料;钨、钒的回收;APT;偏钒酸铵;纯化;沉淀;结晶

中图分类号:TF803.2;TF841 **文献标识码:**A

RECOVERY OF TUNGSTEN AND VANADIUM FROM THE TUNGSTATE SCRAP

LUO Lin^{1,2}, Toyohisa Fujita², Osamu Shindo³

(1. Beijing General Research Institute of Mining and Metallurgy, Beijing 100044, China;
2. Akita University, Japan; 3. Japan New Metal Co. Ltd., Japan)

ABSTRACT: A new technology for recovering tungsten and vanadium from the tungstate scrap was presented. The process consists of 3 stages: 1) purification of the leached solution with combined Mg and Al salts, 2) selectively leaching vanadium by the formic acid, 3) crystallization of high purity APT. After the tungstate scrap is treated by use of the process, the concentration of V in the leach solution can be improved from 0.175g/L to 1.38g/L. Consequently, 86.96% V can be recovered as ammonium metavanadate and over 85% WO₃ can be recovered as APT. The purity of APT reaches the Japanese national APT standard level.

KEY WORDS: Used tungstate scrap; Recovery of tungsten and vanadium; APT; Ammonium metavanadate; Purification; Precipitation; Crystallization

1 引 言

金属钨,由于其独特的物理化学性质,在要求耐高温、高强度的领域有着广泛的应用。然而,钨在地壳中的含量非常低,资源也在不断贫化,因此,越来越多的国家,尤其是发达国家和资源匮乏的国家,重视从废弃的钨金属制品中回收钨,已经有许多关于这方面的研究报道^[1]。废弃的含钨金属物料包括各种被使用过的含钨硬质合金、碳化粘接用碎屑、工

具钢、磨料、WC 溶媒、纯钨粉、切削材料、灯丝等。废弃的含钨金属物料的一个重要特点是钨含量非常高。白钨精矿和黑钨精矿(指经选别后的精矿)往往含钨仅 7%~60%,而废弃的含钨金属物料含钨可达 40%~95%,有的甚至达 99% 以上。目前,世界上大约有 1/3 的钨来自废弃含钨金属物料的回收^[2]。废弃的钨金属制品经常含有其它有价金属成分,如 Mo、V、Co、Ni、Cu、Ta、Nb、Ti、Re、Ag 等,值得综合回收。有时,Co 和 Ta 作为副产品的价值超过了钨的价值。据报道^[3],回收钨的同时回收诸如钴、钼、铌、钛等均有可行的方法。然而,对于从废弃的含钨金属物料中综合回收钨和钒的技术工艺却鲜

有报道。

金属钒和钨有着非常相似的溶液化学性质及工业回收工艺^[4]。回收工艺通常是将原料溶解为钨盐,再用沉淀或溶剂萃取的方法转化为钨酸铵和钒酸铵溶液,然后再以铵盐的化学形态结晶。因此,从化学溶液中分离钨和钒是较困难的。最近20年来,更多的工作集中在提高APT(仲钨酸铵)的产品纯度和减少生产成本。而产品纯度除了与原料成分及结晶控制有关外,更重要的取决于对粗钨酸钠溶液的纯化,纯化工艺和技术的选择又与原料成分和产品的要求有关。现有的纯化技术,往往只考虑对钨的回收无影响,而其中的大多数方法都会造成钒的大量损失^[5]。因此,本工艺需要选择一个既能除去大量杂质,又能不影响钒的回收的方法。

本文旨在研究一种从废弃的钨金属制品中回收钨和钒的新工艺。因废弃的含钨金属物料的碱浸出液中 WO_3 的浓度超过90g/L,因此采用了化学沉淀-结晶法回收钨,而浸出液中钒的浓度约为0.18g/L,钒可以作为副产品回收。

2 试验样品和试验方法

2.1 试验样品

试验样品是由日本株式会社日本新金属有限公司提供的一种废弃含钨金属物料的碱浸出液(粗钨酸钠溶液, $pH > 14$)。其废弃含钨金属物料来自于超硬合金、铸铁、WC磨料、工具钢、钨丝等。废弃的含钨金属物料原料在工厂里经苏打灰焙烧后,用碳酸碱浸出得到本试验的样品(碱浸出液)。用ICP分析该样品的成分为:

碱浸出液成分	WO_3	V	SiO_2	Al_2O_3	Mo	Cr
含量/($g \cdot L^{-1}$)	94.97	0.1756	5.78	0.0525	$< 0.1 \times 10^{-6}$	0.0089
碱浸出液成分	Co	Fe	Pd	Au	Pb	P_2O_5
含量/($g \cdot L^{-1}$)	0.0069	$< 0.1 \times 10^{-6}$	0.0023	0.0071	0.0480	0.0362

2.2 试验方法

在搅拌的情况下,用浓盐酸将碱浸液($pH > 14$) pH 调整到11,然后将溶液加热到80℃,加入 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 和 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 沉淀杂质,试验终点 pH 控制在9.0~9.5的范围,沉淀1h后过滤,除去大部分的硅、铝、磷、砷、铁等杂质。用石灰将纯化后的钨酸钠溶液中W、V等成分沉淀,将 Na_2WO_4 转化为 $CaWO_4$,过滤后得钙的混合沉淀物。在 pH 5~7的范围内,用甲酸将钙的混合沉淀物选择性地浸出钒。然后用 H_2SO_4 将溶液中的 Ca^{2+} 沉淀为

$CaSO_4$,过滤后所得的含钒浸出液用氨水处理,溶液的 pH 被调整到6~8,钒以偏钒酸铵的形式被沉淀出来,为白色沉淀物。

浸出钒后剩余的钙的混合沉淀物被继续溶解在热盐酸($> 90^\circ C$)中, pH 控制在4.0~4.5, $CaWO_4$ 被转化成 H_2WO_4 ,然后用氨水溶解 H_2WO_4 ,最后结晶出APT(仲钨酸铵)。

试验是在500mL的烧杯里进行的,用磁力搅拌器搅拌和加热。过滤采用滤孔直径 $1\mu m$ 的滤纸;APT过滤时用 $pH10$ 的稀氨水冲洗。溶液中金属离子浓度用ICP分析,固体样经溶解后再用ICP分析。

3 试验结果和讨论

3.1 粗 Na_2WO_4 溶液的纯化

要获得高品质的APT,对粗钨酸钠溶液的纯化非常重要。本工艺所采用的纯化方法不仅要能除去绝大部分的杂质成分,而且在纯化步骤中不能造成钒的损失。

在APT的生产工艺中,粗钨酸钠溶液里的杂质成分一般有Si、P、As、F、Al、Fe、Pb、Mo等。工业上一般应用两个步骤的纯化工艺^[6]:第一步是硅沉淀,除了硅外,如P、F、Al、Fe也会被部分地除去;第二步是采用硫化钠或硫氢化钠来沉淀钼及其它碱金属离子,如Fe、Pb、Co、Ni、Cr等,As、Sb、Bi也会被沉淀。第一步硅沉淀是在碱溶液中进行的,而第二步的有效 pH 范围为2.5~3.0。在本研究的样品溶液中,Mo、F、Fe、As的浓度非常低,因此不需要第二步。对于含硅如此高的溶液(5.78g/L以上),常规的除硅方法效果并不佳。这里采用了一种联合用药双沉淀法:按0.1g $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O + 0.05g MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 每克 WO_3 计,药剂被加入到70~80℃热钨酸钠溶液中,搅拌30min,沉淀30min,控制 pH 在9.0~9.5的范围内。这种沉淀方法不仅除硅效率高,且滤饼的过滤性能好。纯化前后钨酸钠溶液的成分分析结果见表1。

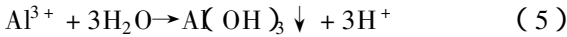
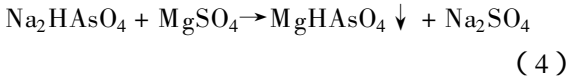
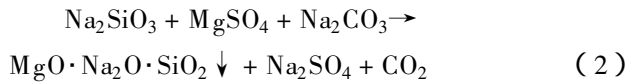
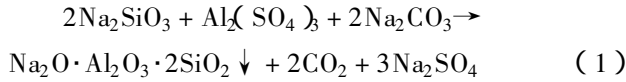
通过这种纯化步骤,溶液中 SiO_2 的浓度从5.78g/L降到0.184g/L,减少96.82%; P_2O_5 从 36.20×10^{-6} 降到 6.38×10^{-6} ,减少82.38%;而溶液中 WO_3 和V的含量很少降低,只有极少量是因沉淀夹杂和过滤冲洗而损失;另外,Cr、Pb和Co基本上没有减少。

表 1 纯化前后钨酸钠溶液的成分分析结果

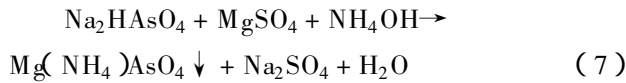
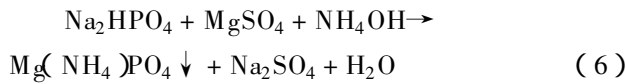
Table 1 Component analysis of Na₂WO₄ solution before and after purification step

项 目	钨酸钠溶液中各成分的浓度					
	WO ₃ (g·L ⁻¹)	V/×10 ⁻⁶	SiO ₂ (g·L ⁻¹)	Pb/×10 ⁻⁶	P ₂ O ₅ /×10 ⁻⁶	Cr/×10 ⁻⁶
纯化前	94.97	175.60	5.78	48.00	36.20	8.90
纯化后	94.86	171.52	0.184	47.78	6.38	8.86
减少率/%	<0.5	2.32	96.82	<0.5	82.38	<0.5

相关的反应过程较复杂,但可以用以下方程式进行简单的描述:

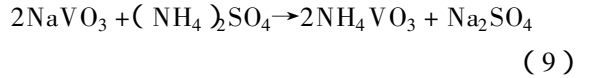


有的纯化方法采用 NH₄OH、NH₄Cl 或是 MgSO₄ + NH₄OH 可以在降低硅的同时,大幅度降低磷和砷的含量。如对于本样品,可以使溶液中磷、砷的含量减低 90% 以上。这是因为 Mg(NH₄)PO₄ 和 Mg(NH₄)AsO₄ 比 MgHPO₄ 和 MgHAsO₄ 有更低的溶解度。其反应过程可以用下面的方程式表示:



然而加 NH₄OH、NH₄Cl 或者 (NH₄)₂SO₄ 等药剂将会使钒因沉淀而损失,减少率有时可达 80% 以

上。下面的方程式描述了这些反应:



3.2 Na₂WO₄ 向 CaWO₄ 的转化

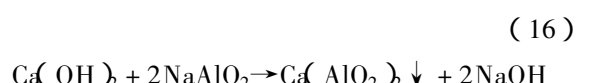
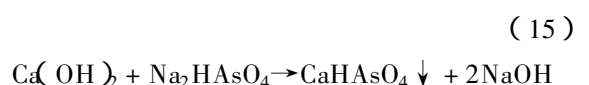
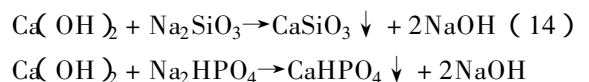
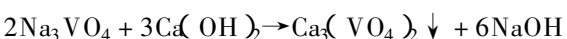
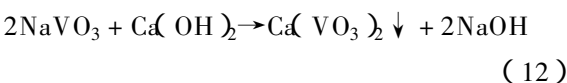
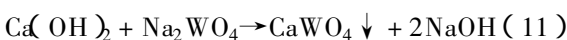
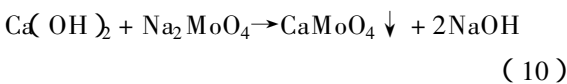
用盐酸将纯化后的 Na₂WO₄ 溶液进行酸化,控制 pH 在 4 左右,将 Na₂WO₄ 转化为 H₂WO₄,然后用氨水处理,结晶后获得 APT 产品。这种生产 APT 的工艺尽管简单,但 APT 的纯度较差,尤其钠离子的浓度难以减少到标准范围。如按照这种工艺得到的 APT,其杂质如 Si、Al、P、Co、Cr、Fe 的含量能达到标准,但 Na⁺ 的含量却超标很多,因此将 Na₂WO₄ 转化为 CaWO₄ 这一步确是必须的。这不仅继续沉淀了大量杂质,而且使 W、V 等沉淀物与大量仍存在溶液中的 Na⁺ 分离。加入 Ca(OH)₂ 可以使溶液中除铬、钠离子之外的大部分金属离子沉淀。从表 2 可知,超过 98% 的 WO₃、V、SiO₂、Al₂O₃、P₂O₅、Co、Mo 和 Pb 被 Ca(OH)₂ 所沉淀,而仅 6% 铬离子被沉淀。所以,如果原液中铬离子的含量很高,这是将铬离子与钨、钼、钒分离的一个可行方法。这是因为 CaCrO₄ 的溶解度远比 CaO·nV₂O₅, CaWO₄, CaMoO₄, CaCO₃ 和 Ca(OH)₂ 要大得多。

表 2 加入 Ca(OH)₂ 后溶液中金属离子浓度的变化

Table 2 The influence of Ca(OH)₂ on the concentration of metallic ions

项 目	溶液中金属离子浓度/×10 ⁻⁶								
	WO ₃ (g·L ⁻¹)	V	SiO ₂ (g·L ⁻¹)	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Co	Cr	Mo	Pb
试验前	94.97	175.60	5.78	52.50	36.20	6.9	8.90	<0.1	48
试验后	0.16	<0.1	0.07	22.10	<0.1	0.136	8.33	<0.1	<0.1
减少率/%	99.83	99.99	98.77	57.90	99.99	98.03	6.40	>99.8	>99.9

这一转化步骤发生的化学反应可以用以下方程式简单表示:



3.3 钒的回收

钙混合沉淀物主要是 $\text{CaO} \cdot n\text{V}_2\text{O}_5$ 、 CaWO_4 和 CaCO_3 , 用甲酸溶解, 其中的钒选择性地被溶解到溶液中, 然后采用沉淀或萃取的方法回收。这一步可以通过控制下面的条件来获得: $\text{pH} 6.0 \sim 7.0$, 温度 $0 \sim 25^\circ\text{C}$, 液固比 3.0, 浸出时间 30min。pH 值从 7 降到 3、提高浸出温度、延长浸出时间和增大液固比均能较大幅度地提高钒的浸出率, 但是钨的损失

率也会提高。

(1) 浸出温度的影响。浸出温度对甲酸溶解钙混合沉淀物中 W 和 V 的影响结果见图 1(a)。随着浸出温度升到 50°C , WO_3 的溶出率可达 9%, 尽管钒的浸出率也提高到 98% 以上, 所以浸出温度宜控制在 25°C 以下。 25°C 时 WO_3 的浸出率仅 0.6%, 而钒的浸出率也可达到 90.23%, 所以选择 25°C 作为浸出温度。

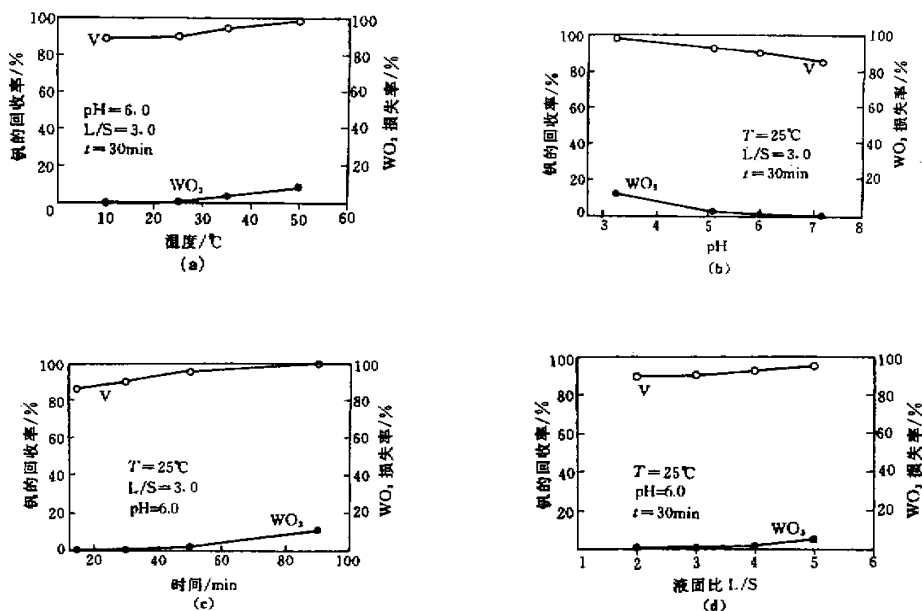


图 1 各因素对 WO_3 和 V 浸出率的影响

Fig.1 Effect of every factor on leaching of WO_3 and V

(2) pH 的影响。图 1(b) 为 pH 对 V 和 WO_3 浸出率的影响结果。随着 pH 由 6 降到 2, V 和 WO_3 的浸出率越来越高, 因此宜控制 $\text{pH} 5.0 \sim 6.0$, 才能使 WO_3 的损失率较低。pH 6.0 时最好, V 浸出率可达 90.23%, 而 WO_3 的损失率也仅 0.6%。

(3) 浸出时间的影响。图 1(c) 是浸出时间对 V 和 WO_3 浸出率的影响结果。很明显, 随着浸出时间由 20min 增加到 90min, WO_3 的浸出率由 0.36% 提高到 11.56%, 尽管 V 的浸出率也提高到 98% 以上, 选择 30min 作为浸出时间, V 和 WO_3 的浸出率分别为 90.23% 和 0.6%。

(4) 液固比的影响。图 1(d) 显示了液固比对 V 和 WO_3 浸出率的影响。随着液固比由 2.0 提高到 5.0, 钒的浸出率由 89.67% 提高到 94.78%, 但是 WO_3 的浸出率也由 0.48% 提高到 4.7%。因此, 液固比 3.0 被认为是适宜的条件。

(5) 偏钒酸铵的沉淀。表 3 列出了回收钒的每一处理步骤前后, 溶液中钒浓度的变化情况。可见, 钒浓度可由开始的 0.175g/L 提高到 1.38g/L (相同体积下), 最终 86.96% 的钒被回收。

用硫酸将含钒的甲酸浸出液进一步酸化, 将 pH 调整到 2.0 ~ 2.5, Ca^{2+} 沉淀为 CaSO_4 并释放出 CO_2 气体。固液分离后, 加入 NH_4OH 处理含钒的溶液, 调整 pH 在 6 ~ 8 的范围, 钒以偏钒酸铵的形式被沉淀。在沉钒之前应蒸发掉大约 1/3 的水分, 以加速钒的沉淀。

根据钒的溶液化学, 在水溶液体系中, 钒可以有 +2、+3、+4 和 +5 四种氧化价态形式存在, 只有 +5 价形态是稳定的。决定钒在水溶液中以何种价态存在的因素是 pH、溶液电位 (E_h) 以及钒的浓度^[7]。水溶液中, 如果钒浓度较低 ($< 10^{-4}\text{mol/L}$), 在 $\text{pH} 4 \sim 8$ 的范围内, 钒主要以偏钒酸根 (H_2VO_4^-)

的形态存在。所以,判定钒以偏钒酸铵的形式沉淀。

表 3 每一处理步骤后溶液中钒的浓度变化

Table 3 Vanadium concentration and recovery for every treating step

处理步骤	溶液中 V 浓度/(g·L ⁻¹)	回收率/%
原液	0.175	100.00
加入 Ca(OH) ₂ 后	<0.1 × 10 ⁻⁶	>99.99
甲酸浸出后	1.18	90.23
用 H ₂ SO ₄ 沉淀 Ca ²⁺ 后	1.38	90.14
用 NH ₄ OH 沉 V 后	0.18	86.96

3.4 APT 的结晶和纯度

如前所述,用甲酸分离钒后,混合钙沉淀物主要包括 CaWO₄、CaCO₃ 和 Ca(OH)₂,用热 HCl 溶液处理,控制 pH 为 4,CaWO₄ 转变为 H₂WO₄,CaCO₃ 也被溶解。这一过程需要搅拌和通入蒸汽,以保持 W 以 W⁶⁺ 的形态存在,从而防止溶液中钨的再沉淀。通常,为了确保 APT 的纯度,只能从溶液中回收 85% ~ 90% WO₃。用氨水溶解 H₂WO₄,保持溶液

pH > 11.0,同时溶液中 Ca²⁺ 沉淀为 Ca(OH)₂。过滤后分离钙沉淀,蒸发 (NH₄)₂WO₄ 溶液使仲钨酸铵结晶出来。蒸发程度取决于原液和所要求的 APT 纯度。结晶不仅是将溶解的金属离子转化为固相的过程,而且是最后一道纯化步骤,使大部分的杂质保留在结晶后的水溶液中。

以上所述步骤可以用以下方程式表示:

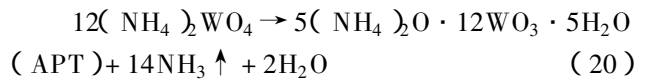
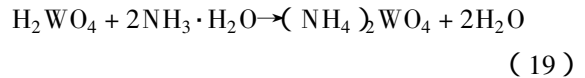
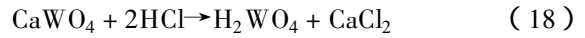


表 4 列出了日本 APT 产品(一级品)的国标对产品杂质浓度的要求(也是日本三菱新金属公司的要求)以及用推荐的工艺流程产出的 APT 产品的杂质浓度。经过对比,所获得的 APT 产品完全达到日本国标。

表 4 日本 APT 产品国标(一级品)及所得产品的主要成分含量分析

Table 4 Japanese national APT standard and main component analysis of test product

成分	WO ₃	Si	K	Na	P	Mo
日本国际/%	~ 88.5	~ 0.001	~ 0.0015	~ 0.0015	~ 0.001	~ 0.005
试验产品指标/%	88.7	0.0007	0.0012	0.0014	0.0005	0.002
成分	Al	Fe	Co	Cr	Pb	As
日本国标/%	~ 0.001	~ 0.001	~ 0.001	~ 0.001	~ 0.0001	~ 0.001
试验产品指标/%	0.0006	0.0003	0.0004	0.0003	0.0001	0.0006

图 2 为试验产品(APT)的 XRD 图,进一步证明了结晶的产品是高纯度的 APT,有极少量的钒伴随着 APT 的结晶过程。

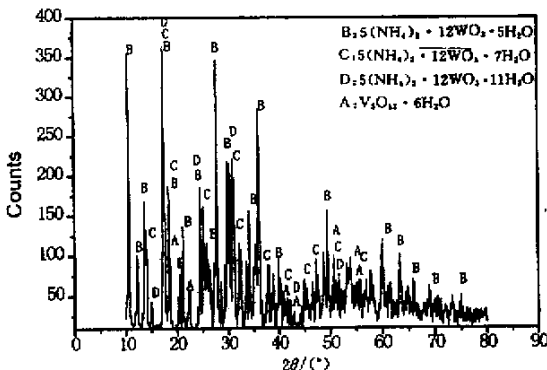


图 2 试验产品 APT 的 XRD 图

Fig.2 The XRD picture of APT product

4 推荐的工艺流程图

图 3 显示了一个从废弃含钨金属材料碱浸出液

中综合回收钨和钒的新工艺流程。

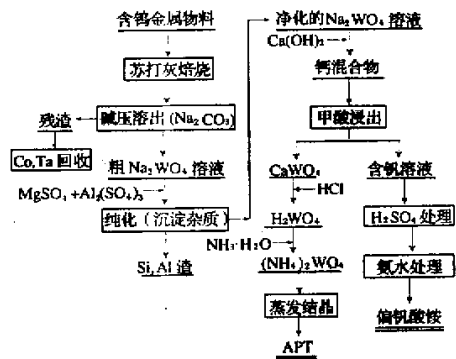


图 3 从废弃物料浸出液中回收钨和钒

Fig.3 The process for recovery of tungsten and vanadium from the leach solution

3.6 产品的分析鉴定

熔点 102℃ ,与文献一致。

元素分析 实测值(计算值): $w(C) = 49.91\%$

(50.00%); $w(H) = 5.54\%$ (5.59%)

$^1\text{HNMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 3.82(6H, s, $2 \times \text{CH}_3$);

δ 6.84(2H, s, $-\text{CH}=\text{CH}-$ 反式)

纯度分析 据文献 [6] 的测试条件,气相色谱分析的结果,DMF 含量为 99.2%。

4 结 语

(1)配合铁(Ⅲ)对直接酯化法合成 DMF 的催化效率极高,反应在 70min 内完成,且产率达 90%。此项研究尚未见有文献报道。

参考文献:

[1] 黄永明,周安寰.富马酸二甲酯的合成[J].化学世界,1989(3):102-104.
 [2] 王元祥.富马酸二甲酯的合成[J].广西化工,1990(3):16-18.
 [3] 史好新,王忠义.反-丁烯二酸二甲酯的合成研究[J].精细化工,1990,7(6):12-13,53.
 [4] 俞善信,雷焕文.氯化铁催化合成富马酸二甲酯[J].化学试剂,1993(6):374-376.
 [5] 蒋先明,蒙贵慷.磷钨酸催化合成富马酸二甲酯的研究[J].化学世界,1995(3):133-135.
 [6] 李勤,刘红,等.富马酸二甲酯的合成及气相色谱分析方法[J].化学通报,1998(6):33-35.
 [7] 张龙,宋志轩.固体超强酸 $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ 催化合成富马酸二甲酯[J].化学世界,1999(3):129-131.

(上接第 54 页)

5 结 论

从废弃的含钨金属物料中回收钨和其它有价金属具有较大的意义,本文研究开发了一种从废弃含钨金属物料碱浸出液中综合回收钨和钒的新工艺。其中,开发了联合使用镁盐和铝盐作为粗钨酸钠溶液的沉淀剂的新方法,该法不仅除硅效率高(96.82%的硅和 82.38%的磷被沉淀),而且造成钒

参考文献:

[1] Bhosale S N, Mookherjee S, Pardeshi R M. Current practices in tungsten extraction and recovery[J]. High Temperature Materials and Process, 1990, 9(2-4):147-163.
 [2] Kieffer B F, Lassner E. Proc. 4th Int. Tungsten Symp[C]. Vancouver :MPR Publishing Services Ltd. ,Shrewsbury ,UK. 1987, 59-67.
 [3] Lassner E. Modern methods of APT processing[A]. Proc. 2nd Int. Tungsten Symp[C]. San Francisco, 1982, 6, 71-80.
 [4] Litz J E. Solvent extraction of W, Mo and V :similarities and contrasts[A]. Extractive Metallurgy of Refractory Metals[M]. Eds. Sohn, H. Y., Carlson, O. N. and Smith, J. T. ,The Metallurgical Society of AIME, New York, 1981, 69-81.
 [5] Bhosale S N, Mookherjee S. Current Practices in Tungsten Extraction and Recovery[J]. High Temperature Materials and Processes, 1990, 9(2-4):147-160.
 [6] Lassner E, Schubert W D. Tungsten :Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys and Chemical Compounds[M]. Kluwer Academic Publishing/Plinum Publishers, New York, 1999, 195.
 [7] Gupta C K, Krishnamurthy N. Extractive Metallurgy of Vanadium[M]. Ekevier Science Publishing, 1999, 209-210.

(2)反应时间短,能耗大为降低,后处理简单,有时制得的粗产品就相当纯净,测其熔点与纯品十分接近。整个工艺过程无污染,无三废排放,应属绿色合成工艺。

(3)打算进行设备更新或新上 DMF 生产项目的厂家,若采用该生产工艺,估计定会取得良好的经济效益和社会效益。此外,如较大规模生产面包、咸菜等食品的厂家,只要附设有普通的化学实验室,不需添置设备,就可用本法生产 DMF,自产自用,降低生产成本。

(4)该配合铁(Ⅲ)催化剂的结构、催化 DMF 合成的反应机理以及催化合成其它酯类化合物的研究正在进行中。

的损失很小,仅 2.32%。同时,利用甲酸对钨和钒浸出速度的巨大差异选择性地浸出钒,成功地实现了对钨和钒的分离,86.96%的钒以偏钒酸铵的形式被回收。最后,85%以上的 WO_3 被回收,其余的留在溶液中的 WO_3 随母液循环返回工艺流程,所得的 APT 产品达到了日本 APT 产品国标及日本三菱新金属公司的要求。