

从钨矿苛性钠浸出液直接萃取 钨时杂质锡行为的考察

廖春发¹, 张启修²

(1. 南方冶金学院材料与化学工程学院, 江西 赣州 341000; 2. 中南大学冶金科学与工程系, 湖南 长沙 410083)

摘 要: 对用 CO_3^{2-} 型季胺盐为萃取剂从钨矿苛性钠浸出液中直接萃取钨时杂质锡的行为进行了考察. 结果表明 CO_3^{2-} 型季胺盐可优先萃取钨, 而大部分锡则留在萃余液中, 使钨锡得到分离. 温度对钨锡分离影响不明显, 料液 pH 值对钨锡分离有一定影响.

关键词: 钨; 锡; 季胺盐; 萃取

中图分类号: TF 111.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-1229(2001)04-0239-04

0 前 言

由前苏联进行的工业试验表明, 从钨矿苏打高压浸出液直接制备纯钨酸铵具有很大的优越性^[1]. 由于我国绝大部分工厂采用苛性钠浸出, 张贵清等^[2]对从钨矿苛性钠浸出液中直接萃取钨制取纯钨酸铵溶液进行了研究, 在转型的同时, 除去了 P、As、Si 等杂质, 但其萃取物料中不含杂质锡. 随着钨矿的不断开采, 易处理的黑钨精矿基本殆尽, 低品位的综合钨矿将成为钨冶炼的原料之一. 而在云南和广西等地的低品位钨矿中, 除含有 P、As、Si 杂质外, 还含有较高的 Sn, 其主要是以锡石和黝锡石存在. 在苛性钠分解过程中, 以黝锡石存在的近 45% 的锡进入粗钨酸钠液中^[3]. 为使从钨矿苛性钠浸出液直接萃取钨制取纯钨酸铵溶液时对原料具有广泛的适用性, 本文在文献^[2]的基础上, 对从钨矿苛性钠浸出的含锡料液中直接萃取钨时杂质锡的行为进行了考察研究.

1 实 验

1.1 原料与试剂

料液: 广西栗木钨矿苛性钠分解液, 其有关成分见表 1, pH 值为 13.5, 其中锡以 Na_2SnO_3 和 Na_2SnS_3 形式存在^[4], 其分解反应为: $3\text{SnS}_2 + 6\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SnO}_3 + 2\text{Na}_2\text{SnS}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

收稿日期: 2001-03-23

作者简介: 廖春发(1965-)男, 副教授.

表1 粗钨酸钠溶液有关成分

成分	WO ₃	Sn	P	As	Si	Mo	Cl
浓度/g·L ⁻¹	105.00	0.21	0.24	0.053	0.20	0.0024	0.143

有机相:选用芳香烃作稀释剂^[5],萃取剂为 N₂₆₃,其组成为 350g/L N₂₆₃+芳香烃,经预处理后,再转成 CO₃²⁻型季胺盐进行萃取,N₂₆₃为工业纯。

其它试剂为化学纯或分析纯。

1.2 试验方法

转型、萃取、反萃取均在分液漏斗中于康氏振荡器上进行,振荡频率为 243 次/min,振荡时间为 5min。

水相中钨的分析,高浓度用辛可宁重量法,低浓度用硫氰酸盐比色法,砷用二乙胺硫代酸根光度法测定,磷用磷钼蓝比色法测定,硅用硅钼蓝比色法测定,锡用等离子发射光谱分析;有机相中各元素浓度根据萃取前后水相浓度、体积由差减法计算。

2 结果与讨论

2.1 单级萃取与反萃取锡的行为考察

表 2 和 3 分别列出了在萃取和反萃取过程中钨、锡、砷在两相中的分配。实验条件:萃取过程取有机相 200mL、水相 100mL,由于在转型过程中有机相含有微乳状液,平衡后水相体积变为 110mL,有机相体积为 190mL,故真实相比 $R=1.72$ (以下相比 R 均指真实相比),温度 $T=288K$;反萃过程相比 $R=2:1$,反萃剂浓度 $NH_4HCO_3=1.5mol/L$, $T=288K$ 。

表2 萃取过程钨、锡、砷在两相中的分配

A	WO ₃	Sn	As
萃余液浓度 /g·L ⁻¹	18.53	0.16	0.038
有机相浓度/g·L ⁻¹	44.54	0.021	0.0059
萃取率 q /%	80.6	10.8	21.13
分配比 D _A	2.43	0.1341	0.1553
分离系数 β _{w/A}	1	18.19	15.65

表3 反萃取过程钨、锡、砷在两相中的分配

A	WO ₃	Sn	As
反萃后有机相浓度 /g·L ⁻¹	25.04	0.0078	0.0028
反萃后水相中浓度 /g·L ⁻¹	39.00	0.025	0.0062
反萃取率 q' /%	43.8	63.3	52.5
分配比 D' _A	0.642	0.312	0.452
分离系数 β' _{w/A}	1	2.074	1.42

由表 2 可知,锡和砷在萃取过程中的行为相似,在有 WO₄²⁻存在时,大部分锡和砷留在萃余液中,只有少量的锡和砷与钨一起萃入有机相。从分离系数 β_{w/Sn} 和 β_{w/As} 可以看出,锡和砷与钨都有很好的分离效果,而且 β_{w/Sn} 大于 β_{w/As},说明锡与钨比砷与钨的分离效果好。由表 3 可知,Sn 和 As 在反萃过程中具有相似的行为,均优先反萃入水相,但 β'_{w/Sn} 和 β'_{w/As} 都不大,说

明在反萃过程中将锡、砷与钨分离较困难.

2.2 温度对钨锡分离系数的影响

由图 1 可知,随着温度升高, $\beta_{W/Sn}$ 略有下降,但影响不明显.这是因为温度对 D_W 、 D_{Sn} 的影响不大,故萃取可在室温下进行.考虑到温度升高,有利于分相,因此在不影响其它条件的情况下,可适当提高萃取温度.

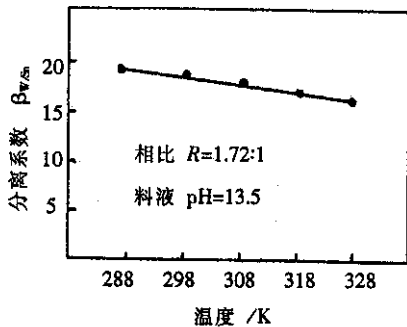


图 1 温度对钨锡分离系数的影响

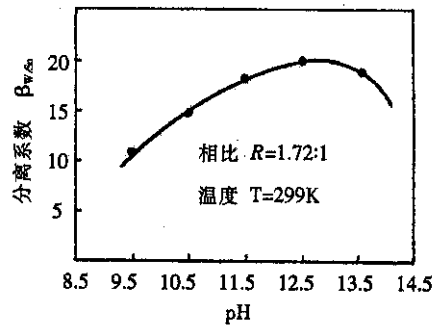


图 2 料液 pH 对钨锡分离系数的影响

2.3 料液 pH 对钨、锡分离系数的影响

由图 2 可知,料液 pH 值对 $\beta_{W/Sn}$ 有一定影响.在 pH=12.5 时 $\beta_{W/Sn}=20.1$ 为最大,在 pH=9.5~12.5 范围内,随着 pH 值增加 $\beta_{W/Sn}$ 增大,这是因为 pH 值增加时 D_W 变化不大^[2].但是, pH 值增加,即 $[OH^-]$ 增加, OH^- 与 SnO_3^{2-} 或 SnS_3^{2-} 竞争萃取,使 D_{Sn} 减小,从而使 $\beta_{W/Sn}$ 增加;当 pH>12.5 时,由于 $[OH^-]$ 浓度较大, OH^- 不仅与 SnO_3^{2-} 和 SnS_3^{2-} 竞争萃取,而且与 WO_4^{2-} 和 CO_3^{2-} 竞争萃取,导致 D_W 减小,从而使 $\beta_{W/Sn}$ 下降.因此,料液 pH 值应控制在 pH=12.5 左右为最佳.

2.4 串级萃取时锡的行为考察

根据 Kremser 方程式^[6],确定串级逆流萃取级数为 7 级.逆流萃取结果如表 4 和表 5 所示.

表 4 萃余液成分、萃取率及除杂率

成分	WO ₃	Sn	P	As	Si	Mo
萃余液浓度/g·L ⁻¹	0.375	0.179	0.205	0.0445	0.205	0.00021
萃取率 /%	99.59					89.94
除杂率 /%		98.02	98.13	97.48	117.04*	

注:萃取前相比 $R=2/1$, 萃取后相比 $R=1.62/1$, $T=288K$

* 除 Si 率大于 100%, 即萃余液中的 $[Si]$ 反而比料液中的 $[Si]$ 高, 这是由于逆流串级萃取模拟实验从启动到平衡需

相当长的时间, 水相中的碱腐蚀玻璃分液漏斗造成的.

由表 4 可知,通过 7 级串级逆流萃取,钨基本上全部萃入有机相,萃余液中只余下 0.375g/L WO₃,钨萃取率达 99.5%;而锡基本上留在萃余液中,除锡率达 98.02%,与杂质 P、As、Si 有同样的除杂效果.表 5 表明,萃取平衡时,各级水相中的 WO₃ 浓度随级数的增加而增加,这与串级逆流萃取规律相符合,各级水相中锡与砷的分布规律相同,说明锡与砷有相同的分离效果.

表5 萃取平衡时各级水相中 WO_3 、Sn、As 浓度/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

级数	1	2	3	4	5	6	7
水相 WO_3	0.375	未检	1.860	未检	24.9	未检	74.4
水相 Sn 浓度	0.179	未检	0.20	未检	0.22	未检	0.21
水相 As 浓度	0.0445	未检	0.061	未检	0.064	未检	0.053

3 结论

(1) 用 CO_2^{3-} 型季胺盐为萃取剂从钨矿苛性钠浸出液中直接萃取钨时能较好地分离杂质 Sn, 其分离效果与杂质 P、As、Si 相似.

(2) 温度对钨锡的分离影响不明显, 随温度上升, 分离系数 $\beta_{\text{W/Sn}}$ 略为下降.

(3) pH 值对钨锡的分离有一定影响, 在 pH=9.5~12.5 范围内, 随 pH 值增加, 分离系数 $\beta_{\text{W/Sn}}$ 增大; 在 pH>12.5 后, 随 pH 增加, $\beta_{\text{W/Sn}}$ 下降.

参考文献:

- [1] Pzaitsev V, Ivanov I M, Kalesh N K, et al. Scientific foundations of a new extraction technology for the processing of tungsten containing solutions[A]. In: Proceedings of the Second International Conference on Hydrometallurgy (ICHM)[C]. Changsha: International Academic Publishers 1992.768-772.
- [2] 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[J]. 中南矿冶学报, 1994.24(钨专辑): 97-105.
- [3] 李洪桂. 稀有金属冶金学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1990.29-30.
- [4] 李洪桂. 钨矿物原料碱分解的基础理论及新工艺[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1997.75-80.
- [5] 廖春发, 张启修. 从碱浸出液中萃取钨稀释剂的筛选及对萃取性能的影响[J]. 中国钨业, 2000(2): 29-31.
- [6] 杨俊庸, 刘大星. 萃取[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1988.37.

On the Behavior of Impurity Sn in Tungsten Extraction from Caustic Soda Leach Liquor

LIAO Chunfa¹, Zhang Qixiu²

(1. College of Material and Chemistry Engineering, Southern Inst. of Metallurgy, Ganzhou 341000 China;
2. Department of Metallurgy Science Engineering, Central South University, Changsha 410083 China)

Abstract: The behavior of impurity Sn in tungsten extraction with quaternary amine salt of carbonate from caustic soda leach liquor of tungsten ore has been investigated. The results indicated that quaternary amine salt of carbonate extracted tungsten and most of the tin remained in raffinate during tungsten extraction. Therefore, this process can separate tin from tungsten. The influence of temperature on the separation of tin from tungsten was not obvious, while the influence of pH value on it was apparent.

Key words: tungsten; tin; quaternary amine salt; extraction