

文章编号: 1006-544X(2008)02-0193-03

# 酸浸法从钨渣中回收铌、钽、钨

戴艳阳, 钟晖, 钟海云

(中南大学冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

**摘要:** 研究了钨渣的酸浸法优化处理工艺, 在 40 °C 条件下, 分别用 HCl 和 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 处理 50 g 钨渣 10 min; 15% HCl 溶液中 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 与 WO<sub>3</sub> 的回收率分别为 86.1%、75.3% 和 73.9%, Ta、Nb、W 分别富集了 8~10 倍; 而在 30% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中的回收率分别为 95.2%、68.5% 和 79.8%, Ta、Nb、W 仅富集了 4 倍左右。这是由于 Ta、Nb 盐类在 HCl、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中的溶解度有差异, 导致了 Ta、Nb 不同的回收率。

**关键词:** 钨渣; 综合回收; 钽; 铌; 酸浸法

**中图分类号:** TF841.6

**文献标志码:** A

我国现行钨冶炼工艺以碱法处理为主, 几乎所有的钨碱浸渣(以下简称钨渣)中都含有少量的 W、Ta、Nb 等有价值金属, 如(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)含量达到 0.54%~0.65%, WO<sub>3</sub> 1%~3%, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.02%~0.04%, 经济有效地综合利用这些废渣, 对保护环境、充分利用资源具有重要意义。国内不少企业继续采用碱法处理钨渣, 回收其中的钨<sup>[1-3]</sup>。由于渣中钙含量的增大以及碱法处理条件进一步强化的限制, 钨的回收率相当低, 甚至不到 70%, 而钽、铌的回收基本没有考虑。为此笔者研究了酸浸法处理对有价值金属 W、Ta、Nb 回收的影响。

## 1 试验原料及方法

### 1.1 试验原料

试验用钨渣由国内某钨冶炼厂提供, 粒度为 -0.25 mm, 化学成分为 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.50%, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.08%, WO<sub>3</sub> 3.18%, Fe 15.09%, Mn 10.76%, Ca 19.48%, Si 3.53%。渣中的钨部分以(Fe, Mn)WO<sub>4</sub> 形态存在, 部分以 CaWO<sub>4</sub> 形态存在, 也有少量以钨酸钠盐形态存在; 铁锰绝大部分以 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 形态存在, 少量呈(Fe, Mn)WO<sub>4</sub> 形态; 钙大部分以 CaO 形态存在, 少量呈 CaWO<sub>4</sub> 形态, 硅以 SiO<sub>2</sub> 或硅酸盐形态存在; 钽、铌、钨绝大部分以(Ta, Nb)<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 形态存在。

### 1.2 试验方法

分别采用不同浓度的 HCl、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液在不同的条件下处理钨渣, 研究各种因素对有价值金属钨、钽、铌回收率的影响, 以及硅、钙等杂质的脱除。

## 2 结果及分析

### 2.1 HCl 处理钨渣

称取 50 g 钨渣, HCl 理论用量为 1 mol, 实际用量均为理论用量的 2 倍。

**2.1.1 HCl 浓度对 W、Ta、Nb 回收率的影响** 分别采用浓度为 7%、15%、20% 的 HCl 溶液处理钨渣, 温度高于 95 °C, 时间 20 min, 研究了盐酸浓度对金属回收率(以处理前后固相中金属含量计算)的影响。从图 1a 可以看出, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 在高温高酸度盐酸溶液中损失非常小; 而 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 在高温高酸度盐酸中损失较大, 且随着盐酸浓度的增大, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 损失也越大; WO<sub>3</sub> 与 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 类似, 但损失比 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 更大。

**2.1.2 温度对 W、Ta、Nb 回收率的影响** 采用 15% HCl 溶液, 时间 20 min, 在常温、60 °C 及 95 °C 以上处理钨渣。从图 1b 可以看出, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 在盐酸溶液中的损失随温度降低而增大; 而 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 在低温盐酸中损失较小; WO<sub>3</sub> 与 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 类似。

**2.1.3 处理时间对 W、Ta、Nb 回收率的影响** 采用 7% HCl 溶液, 在常温下处理钨渣, 时间分别为 2、20、30 min(图 1c)。在低温低酸条件下, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 在盐酸溶液中的损失随反应时间的持续而增大; 而

收稿日期: 2007-06-27

作者简介: 戴艳阳(1971-), 女, 博士研究生, 讲师, 研究方向: 稀有金属冶金与材料, E-mail: xiyoujs@163.com。

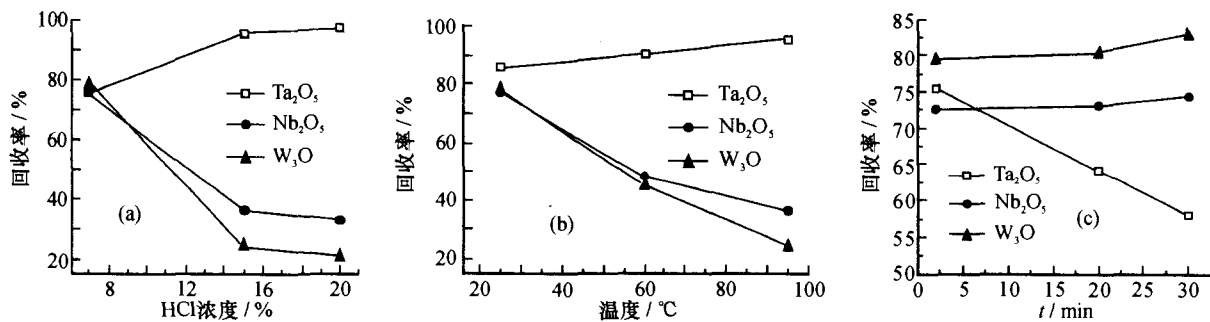


图1 HCl处理钨渣时浓度(a)、温度(b)、和时间(c)对金属回收率的影响

Fig. 1 Influence of concentration(a), temperature(b) and time(c) on metal recovery with HCl curing tungsten residue

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>损失稍小; WO<sub>3</sub>在酸液中的损失反而随反应时间的持续而减小,这是由于溶液中Ca<sup>2+</sup>与WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的二次反应所致。

2.1.4 HCl处理时Fe、Mn、Ca、Si的行为 钨渣原料中Fe、Mn、Ca、Si含量均比较高,因此原料中Ta、Nb与W的富集效果实际上就与Fe、Mn、Ca、Si的脱除有关。进入溶液的Fe、Mn、Ca、Si越多,Ta、Nb与W的富集效果就越好。

只要有足量的HCl,90%以上的Ca均进入溶液;而Fe、Mn在高温高酸度条件下92%以上进入溶液,在低温低酸度时则仅20%~30%左右进入溶液;随着时间的延长,Fe、Mn、Ca的浸出率也增大。Si在酸处理中的行为与Fe、Mn、Ca有所不同,当HCl浓度较高(4 mol/L以上)且温度达到65℃时,钨渣中的硅约95%~98%留在渣中,而当低温低酸度时,钨渣中的硅约50%~60%进入溶液,但随着时间的延长,硅酸聚合沉淀增加,硅的浸出率会降低。

根据以上试验结果及分析,从Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>与WO<sub>3</sub>的回收率以及富集效果考虑,按照如下条件进行了优化试验:在2倍酸用量下、15% HCl、

40℃下反应10 min。浸渣中Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>与WO<sub>3</sub>的回收率分别为86.1%、75.3%、73.9%;Ta、Nb、W分别富集了8~10倍。

## 2.2 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>处理钨渣研究

称取50 g钨渣,H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>理论用量为0.5 mol,实际用量为理论用量的2倍。

2.2.1 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>浓度的影响 分别采用20%、30%、40% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液,在常温下快速处理钨渣。由图2a可以看出,Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>在H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中的损失比Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>和WO<sub>3</sub>小很多,而低温下随着H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>浓度的增大Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的损失也越大。

2.2.2 温度的影响 采用20% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液,在常温、60与95℃处理钨渣,由图2b可知,温度对Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的影响非常大,且温度越高,Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的损失越大。95℃时Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的回收率仅为30.29%。

2.2.3 时间的影响 采用30% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液,在60℃分别处理钨渣2、20、30 min,由图2c可知,时间对Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的影响较大,且越长,Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的损失越大。而时间对W、Ta的影响较小,尤其是对W而言,随着时间的延长,其回收率还有所提高。

2.2.4 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>处理时Fe、Mn、Ca、Si的行为 硫

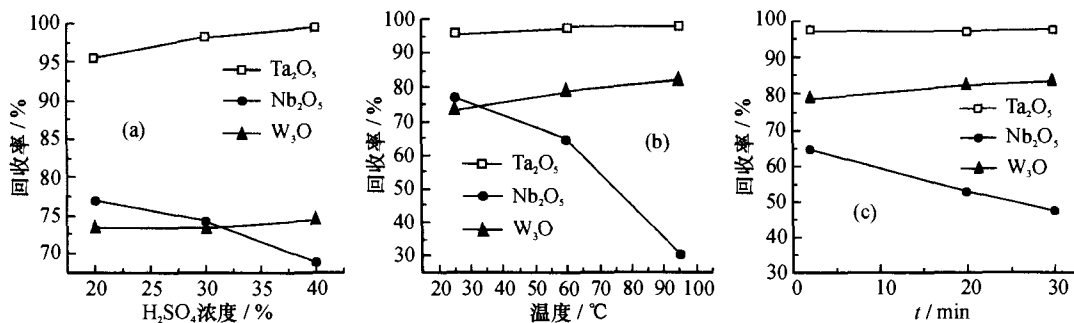


图2 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>处理钨渣时浓度(a)、温度(b)、和时间(c)对金属回收率的影响

Fig. 2 Influence of concentration(a), temperature(b) and time(c) on metal recovery with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> curing tungsten residue

酸处理时, Fe、Mn 在低温低酸度下只有约 10% ~ 30% 进入溶液, 随着时间的延长及温度的升高, 渣中的硅约 80% 以上留在渣中, 而当低温低酸度时, 钨渣中的硅约 40% ~ 60% 进入溶液。如采用 30%  $H_2SO_4$  在 95 °C 以上处理时, Mn、Fe 的浸出率分别达到 85% 和 92%。Si 的行为与 Fe、Mn 有所不同, 当硫酸浓度较高或处理温度较高时, 渣中的 Si 约 80% 以上留在渣中, 而当低温低酸度时, 钨渣中的 Si 约 40% ~ 60% 进入溶液。对于 Ca 而言, 硫酸的加入将形成大量的  $CaSO_4$  沉淀, 因此 Ca 的浸出率相当低, 当采用 30%  $H_2SO_4$  时, Ca 的浸出率仅为 9.8%, 浸出渣中  $CaSO_4$  含量接近 60%, 这也直接降低了浸出渣中 Ta、Nb 的富集效果。

从  $Ta_2O_5$ 、 $Nb_2O_5$  与  $WO_3$  的回收率以及富集效果考虑, 按照如下条件进行了优化试验: 30%  $H_2SO_4$ , 在 2 倍酸用量、40 °C 下反应 10 min。浸渣中  $Ta_2O_5$ 、 $Nb_2O_5$  与  $WO_3$  的回收率分别为 95.2%、68.5%、79.8%; 然而 Ta、Nb、W 仅富集了 4 倍左右。

### 2.3 比较与讨论

根据不同的酸、浓度、用量以及处理时间等因素对 W、Ta、Nb 回收的影响分析, 可以看出, 盐酸与硫酸对 W、Ta、Nb 的影响是不同的。如 Ta 在盐酸中的损失明显比在硫酸中大, 且盐酸处理条件对 Ta 的影响更明显。究其原因, Ta、Nb 的性质很相似, 但是各种 Ta、Nb 盐类的性质还是有一定的差别, 尤其是在盐酸、硫酸中的溶解度有差异, 这就导致了在盐酸和硫酸处理中 Ta、Nb 回收率的不同以及不同酸处理条件对 Ta、Nb 回收率的影响的差异。

另一方面, 要同时获得高的回收率和富集效果, 所需要的条件是有一定冲突的。好的富集效果

需要高温高酸, 而此时金属损失大。此外, 钨渣中高的钙含量也对硫酸处理中 W、Ta、Nb 的富集效果有较大的影响。

研究表明, 用 20% HCl 在 95 °C 以上处理钨渣时, 有接近 80% 的 W 进入溶液, 同时有大量杂质如 Fe、Mn 进入溶液, 因此可以考虑通过控制溶液 pH 值使 W 以钨酸沉淀, 与 Fe、Mn 分离。

## 3 结论

(1) 研究表明, 钨渣中有价金属 W、Ta、Nb 回收的关键在于杂质的脱除, 采用酸处理可以除去 Fe、Mn、Ca、Si 等杂质。在 2 倍酸用量、40 °C 条件下浸出 50 g 钨渣 10 min, 15% HCl 溶液中  $Ta_2O_5$ 、 $Nb_2O_5$  与  $WO_3$  的回收率分别为 86.1%、75.3% 和 73.9%, Ta、Nb、W 分别富集了 8 ~ 10 倍; 而在 30%  $H_2SO_4$  中的回收率分别为 95.2%、68.5% 和 79.8%, Ta、Nb、W 仅富集了 4 倍左右。

(2) 酸处理过程中, Ta、Nb、W 也会有一定的损失, 其回收率与处理条件如酸的种类、浓度、处理时间、温度等有关, 且不同的处理条件对 Ta、Nb、W 的回收率的影响也各不相同。因此在处理条件选择中要综合考虑 3 种金属的回收。

(3) 从研究结果看, 可以考虑盐酸分解钨渣后直接从滤液中回收其中的有价金属, 工艺简单。

### 参考文献:

- [1] 戴艳阳, 钟海云, 李荐, 等. 钨渣中有价金属综合回收工艺[J]. 中南工业大学学报: 自然科学版, 2003(1): 36-39.
- [2] 杨革. 从钨渣中提取高纯氧化钽[J]. 湖南有色金属, 2001, 17(1): 25-27.
- [3] 徐廷华, 邓佐国, 李伟, 等. 从钨渣浸出液中提取钽的研究[J]. 江西有色金属, 1997, 11(4): 31-35.

## Recovery of Nb, Ta, W from Tungsten Residue by Acid Leaching

DAI Yan-yang, ZHONG Hui, ZHONG Hai-yun

(School of Nonferrous Metallurgical Science Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** The investigation of optimized technique for acid leaching of tungsten residue reveals that when 50 g tungsten residue is leached at 40 °C for about 10 min, the recovery rates of  $Ta_2O_5$ ,  $Nb_2O_5$  and  $WO_3$  are 86.1%, 75.3% and 73.9% respectively in 15% HCl leaching agent, but 95.2%, 68.5% and 79.8% respectively in 30%  $H_2SO_4$  leaching agent. Ta, Nb, W are enriched 8 ~ 10 times in the former condition and only 4 times in the latter condition. Owing to the difference between the solubility of niobate and tantalate in  $H_2SO_4$  and HCl solution, recovery rates of Ta, Nb are different.

**Key words:** tungsten residue; comprehensive recover; tantalum; niobium; acid leaching