

处理高钼白钨精矿生产 APT 的新工艺

张贵清 张启修 肖连生 龚柏凡 王金明

(中南工业大学有色冶金系, 长沙 410083)

摘要 介绍了一种处理高钼白钨精矿生产 APT 的新工艺, 即苛性钠机械活化浸出—离子膜电解脱碱—一步离子交换法生产 APT 新工艺, 概要介绍了该工艺的流程、基本原理和大型试验结果。该新工艺具有流程短、钨损小、除杂效率高、原材料消耗小和利于环境保护的特点。用该工艺处理湖南柿竹园含氟高钼钨精矿时, 钨矿苛性钠机械活化分解的分解率大于 98%; 离子膜电解回收碱的直流电耗在每 kg NaOH 2.2 kWh 左右; 一步离子交换法可在一系列串联的离子交换柱中的不同部位同时除去 Mo, P, As, Si, F 等杂质生产纯钨酸铵溶液, 除钼带走的钨损在 1% 左右。所得纯钨酸铵溶液经蒸发结晶得到产品 APT 的质量达到 GB88-10116 APT-0 级标准。

关键词 钨 钼 机械活化 离子交换膜电解 离子交换

处理高钼白钨精矿生产 APT 的一般方法是: 苏打高压分解钨矿得粗钨酸钠浸出液, 浸出液用镁盐(铵镁盐)沉淀法净化磷、砷、硅、氟, 硫化物沉淀法除钼, 随后萃取酸化了的净化液得纯钨酸铵溶液, 蒸发结晶得 APT。这种方法的主要缺点是杂质磷、砷、硅、氟和钼需设专门工序分步沉淀除去, 流程长, 沉淀渣带走的钨损大, 而且当钼含量高时, 难以保证钼的深度净化; 在沉钼过程中还有有毒气体硫化氢放出, 恶化操作环境。另外, 钨矿苏打浸出液中含有相当多的游离碱, 需要大量的无机酸去中和及酸化, 以满足除杂和萃取的要求。

我们提出的苛性钠机械活化分解—离子膜电解回收碱—一步离子交换法生产 APT 的新工艺使流程缩短, 钨损降低, 原材料消耗下降, 并消除了硫化氢的产生。新工艺与传统工艺相比有明显的优越性, 它不仅适合于处理白钨精矿, 而且适用于处理高杂低品位复杂矿。

1 工艺流程、原理及试验结果

新工艺的原则工艺流程如图 1 所示。新工艺包括 3 个主要过程, 即苛性钠机械活化分解、离子膜电解回收碱和一步离子交换, 这 3

个过程均是最近发展起来的新技术。下面对这一新工艺作一简单描述。

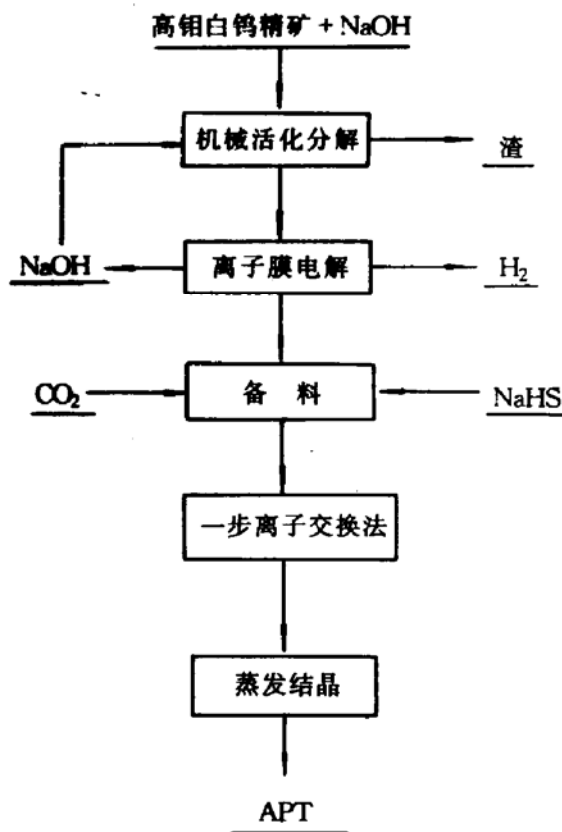


图 1 新工艺的原则工艺流程图

1.1 苛性钠机械活化分解

苛性钠机械活化浸出过程的原理见文献 [1]。用工业热球磨反应器分解湖南柿竹园含

氟高钼白钨精矿,控制适当的压力和配碱量,可保证钨的分解率大于98%。

1.2 离子膜电解回收碱

白钨矿机械活化浸出液中含有较高的游离碱,而后续工序要求脱除其中的游离碱,工业上通常采用无机酸中和,这不仅增加无机酸的消耗,而且浸出液中的游离碱也得不到回收而白白浪费,更为严重的是由于大量的阴离子(SO_4^{2-} , Cl^-)带入料液中,使钨的交换过程不能进行。而采用离子膜电解技术则能合理解决这一矛盾。该技术不仅回收钨矿碱浸出液中的游离碱,回收的碱可返回流程使用,过程只消耗电能,不消耗无机酸,也不会将其它阴离子带进料液,而且过程产生的氢气还可用于钨粉的生产。

表1所列为离子膜电解回收碱的扩大试验结果。试验的离子膜电解回收碱装置类似于离子膜氯碱电解和水电解制氢装置^[2],采用连续式操作,电解槽有效膜面积为200 mm × 350 mm,阳极采用钛网镀 $\beta\text{-PbO}_2$,膜为磺酸均相膜。阳极进料液含 WO_3 89.5 g/L, NaOH 59.7 g/L,控制阳极出口液含NaOH 8~10 g/L,阴极回收碱液含NaOH 3 mol/L左右。

表1 离子膜电解回收碱的扩大试验结果

电流密度 /(A·m ⁻²)	温度 /℃	阳极出料 液 NaOH /(g·L ⁻¹)	阴极出料 液 NaOH /(mol·L ⁻¹)	电流 效率 /%	电能消耗/ (kWh·kg ⁻¹)
1000	55	9.5	2.94	88.9	2.201
1200	65	8.3	3.14	89.2	2.262

1.3 一步离子交换法^[3,4]

一步离子交换法是指在一个离子交换工序中,通过连续的交换过程分离钼、磷、砷、硅、氟制取APT。该过程是利用 WO_4^{2-} 和 MoO_4^{2-}

与 S^{2-} 反应生成硫代酸根的能力不同,在一定条件下,使 MoO_4^{2-} 转变为硫代钼酸根离子,而钨仍以 WO_4^{2-} 形式存在,然后利用硫代钼酸根与阴离子交换树脂亲合力远大于 WO_4^{2-} 与阴离子交换树脂亲合力而实现的。

离子膜电解脱碱的钨酸钠溶液中仍含有少量游离NaOH,约8~10 g/L,为避免其它有害阴离子的引入,通 CO_2 调整其pH值,再加入NaHS,在一定条件下,使 MoO_4^{2-} 变为硫代钼酸根离子,而钨仍以钨酸根离子形式存在,此时部分砷也能发生硫代反应生成硫代砷酸根。将此料液稀释后通过一个串联的离子交换柱系统,钼优先吸附于前柱(S柱),钨吸附于后柱(L柱),发生硫代反应的砷与钼一起吸附于S柱,余下未发生硫代反应之砷酸根和磷酸根、硅酸根、氟离子与树脂的亲合力远小于钨酸根而从交后液排出。待吸附饱和后,断开柱间连接阀门,用NaClO和NaOH的混合溶液在S柱中解吸钼,从解吸的含钼溶液中另行回收钼,用 NH_4Cl 和 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的混合溶液在L柱上解吸钨,得到的纯钨酸铵溶液送蒸发结晶可得产品APT。

表2和表3为S柱交换过程中分离钼和砷的情况,表4为在L柱交换过程中磷、硅的分布情况。试验是在串联的离子交换系统中进行的,离子交换系统采用3S-1L匹配方案,即3根S柱、1根L柱,中间加缓冲稀释槽串联。S柱和L柱的尺寸分别为 d 200 mm × 1000 mm和 d 300 mm × 1500 mm。S柱内装大孔抗氧化强碱性树脂,L柱装W-201树脂。

由表2和表3可以看出,通过S柱交换,可以除去几乎全部的钼和大部分的砷,进料液中Mo/ WO_3 虽高达1.5%,出料液中的Mo/

表2 S柱分离钼的结果

进料液			出料液			除钼率
WO_3 /(g·L ⁻¹)	Mo/(g·L ⁻¹)	Mo/ WO_3	WO_3 /(g·L ⁻¹)	Mo/(g·L ⁻¹)	(Mo/ WO_3)/10 ⁻⁵	/%
48.23	0.72	0.0150	40.25	0.00120	2.98	99.8
43.35	0.65	0.0150	41.70	0.00104	2.49	99.8

表3 S柱分离砷的结果

进料液			出料液			除砷率 /%
WO ₃ /(g·L ⁻¹)	As/(g·L ⁻¹)	(As/WO ₃)/10 ⁻⁵	WO ₃ /(g·L ⁻¹)	As/(g·L ⁻¹)	(As/WO ₃)/10 ⁻⁵	
49.25	0.024	48.7	44.67	0.00402	9.0	81.5
40.00	0.043	100.8	39.25	0.01197	30.5	71.6

表4 P, SiO₂ 在 L 柱交换过程中的分布情况

进料液			解吸液(NH ₄) ₂ WO ₄ 溶液			除磷率 /%	除硅率 /%
WO ₃ /(g·L ⁻¹)	(P/WO ₃)/10 ⁻⁵	(Si/WO ₃)/10 ⁻⁵	WO ₃ /(g·L ⁻¹)	(P/WO ₃)/10 ⁻⁵	(Si/WO ₃)/10 ⁻⁵		
21.13	4.26	8.99	200.00	0.15	0.50	96.5	94.4
15.75	3.81	1.08	205.00	0.24	0.44	93.7	95.7

WO₃ 仍可降至 1×10^{-4} 以下。另外通过考察 S 柱解吸液带走的钨, 发现 S 柱交换过程带走的钨损可控制在 1% 左右, 钨损低于经典的硫化物沉淀法。

从表 4 可知, L 柱交换过程具有很强的除磷、硅能力, 除磷率和除硅率均在 95% 左右, 能够保证生产高纯 APT 的要求。L 柱交换过程还有很强的除氟能力^[5]。图 3 为在小试验

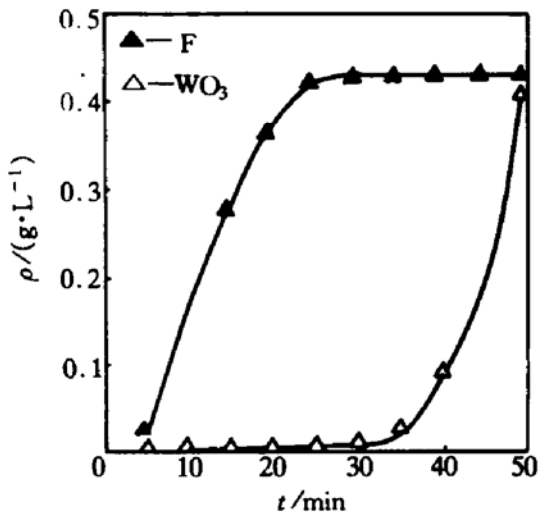
2 工业试验概况

按此新工艺在湖南柿竹园建立了一个处理高钨含氟白钨精矿年产 APT 50 t 的工业试验厂, 目前该工业试验厂已累计运行约半年, 并将在实践中不断完善改进, 所得产品质量达到 GB88-10116(中国标准) APT-0 级标准。

3 结论

(1) 提出了一种处理高钨白钨精矿生产 APT 的新工艺, 即苛性钠机械活化浸出—离子膜电解回收碱—一步离子交换法生产 APT 新工艺。该工艺与传统工艺相比具有流程短, 钨的收率高, 产品质量稳定和操作方便的优点。

(2) 工业试验表明, 该工艺运行稳定, 技术可靠, 指标先进, 可用于工业生产。

图3 WO₃ 与 F 的吸附曲线

料液成分: WO₃ 20.1 g/L, F 0.42 g/L.

中测得的 WO₃ 和 F 的吸附曲线, 结果表明, L 柱交换过程中, 绝大部分氟会随交后液排出而与钨分离, 故在大试验中没有考察氟的分离情况。

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. 1990.
- 2 黄蔚庄等. 中南矿冶学院学报, 1994, 24(钨专辑): 121.
- 3 张贵清, 肖连生等. 稀有金属, 1997, 16(suppl. 2): 23.
- 4 肖连生, 龚柏凡等. 中国有色金属学报. 1996, 6(3): 54.
- 5 黄芍英等. 中南矿冶学院学报, 1994, 24(钨专辑): 23.

(编辑 袁赛前)