

大孔型树脂处理高浓度钨酸钠溶液

刘旭恒, 胡芳, 赵中伟

(中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083)

摘要: 采用大孔型树脂在酸性条件下处理高浓度钨酸钠溶液发现, D301 大孔型弱碱性阴离子树脂处理高浓度钨酸钠溶液时性能最佳。考察交前液 pH 值、树脂粒径、 WO_3 浓度、温度以及搅拌速度对离子交换过程的影响。结果表明: 在溶液 pH 值约为 6 时、树脂粒径为 0.42~0.59 mm、 WO_3 浓度为 350 g/L、温度为 25 °C 的条件下, D301 树脂吸附效果最佳, 吸附的 WO_3 容量达到 850 mg/g 干树脂, 远高于传统的 201×7 树脂的吸附容量。

关键词: 钨; 离子交换; 高浓度; 钨酸钠溶液; 弱碱性阴离子树脂

中图分类号: TF841.1

文献标志码: A

Treatment of high concentration sodium tungstate with macroporous resin

LIU Xu-heng, HU Fang, ZHAO Zhong-wei

(School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The effect of resin type on ion exchange process was investigated. The effects of technical conditions, such as particle size of resin, pH value of solution, concentration of WO_3 , temperature and stirring speed were studied. The result shows that weak-base anion exchange resin D301 works best. The D301 resin exhibits excellent performance under the conditions of pH value 6, resin particle size 0.42–0.59 mm, WO_3 concentration 350 g/L and temperature 25 °C. The adsorption capacity of D301 resin can exceed 850mg/g under the optimum conditions, which is higher than the capacity of 201×7 resin.

Key words: tungsten; ion exchange; high concentration; sodium tungstate; weak-base anion exchange resin

强碱性阴离子交换技术具有显著的优越性^[1], 在国内钨冶金企业中得到广泛应用, 被认为是目前最先进的钨冶金工艺^[2-4]。然而, 该工艺存在着交换液浓度低、树脂交换容量较低^[5-6]的缺点, 导致冶炼过程中水消耗量大、废水排放量较大^[7-8]等问题。在强调“清洁生产”的 21 世纪, 这些问题日益突出, 成为钨冶炼技术持续发展亟待解决的难题。

在传统的离子交换工艺中, 低浓度的交换液有利于树脂交换容量的提高。而粗钨酸钠溶液中的 WO_3 浓度一般在 200 g/L 左右^[9-11]。为了保证树脂的工作交换容量, 这种高浓度的溶液必须先加水稀释 10 倍左右, 使溶液中的 WO_3 浓度在 25 g/L 以下^[12-13]。这一

过程使溶液的体积大大膨胀, 严重降低了生产能力^[14]。同时吸附后需排放大量含盐废水, 对环境的生态平衡造成很大的压力。

为解决传统的离子交换工艺中由于水用量大而导致的一系列问题, 提高交换液中的 WO_3 浓度是一个非常值得探索的方向。溶液酸化会使钨发生聚合^[15]。当 $\text{pH} > 8$ 时, 钨在溶液中以 WO_4^{2-} 形式存在; 当 pH 为 8~6 时, 形成六聚的 $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$, 随着 pH 值进一步降低, 钨进一步聚合为 $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ 。离子聚合后电荷会增大, 对树脂的亲合力也随之增强。但离子聚合后体积会变大, 导致其扩散能力大幅度下降。传统的凝胶型树脂孔隙较小, 这种聚合离子难以扩散到树脂内部,

基金项目: 国家高新技术研究发展计划资助项目(2012AA063205); 国家自然科学基金重点项目(51334008)

收稿日期: 2013-10-25; 修订日期: 2014-01-05

通信作者: 赵中伟, 教授, 博士; 电话: 0731-88830476; E-mail: zhaozw@csu.edu.cn

导致吸附能力骤降^[16-17]。针对这一问题,本文作者提出采用大孔型弱碱性阴离子树脂处理高浓度 NaWO_4 溶液,对离子交换过程进行了系统研究,以期解决传统钨冶炼离子交换过程中水用量大的缺点。

1 实验

1.1 药品试剂及设备

实验所需试剂有:钨酸钠(AR)、氢氧化钠(AR)、氨水(AR)、硫酸(AR)、盐酸(AR)、硫氰酸钾(CP)、辛克宁(AR)和三氧化钨(SP)。

实验用设备有:PHS-25 型精密 pH 计、HH-S2 恒温水浴锅、HZ-9212S 恒温振荡器、DJIC 电动搅拌器、JA2003 电子天平和 TU-1818 紫外可见分光光度计。

1.2 试验操作与分析

取一定质量的大孔型树脂,在不同条件下与一定量的钨酸钠溶液进行反应。定时从溶液中取样,采用分光光度法分析其中的 WO_3 含量,计算出 WO_3 的吸附量(m)。

$$m = \rho_0 V_0 - \rho_t V_t \quad (1)$$

式中: m 为 WO_3 的吸附量, g; ρ_0 和 ρ_t 分别为反应液初始浓度及反应一定时间的浓度, g/L; V_0 和 V_t 分别为反应液初始体积和反应一定时间后的体积, L。

2 结果与讨论

2.1 树脂类型对吸附的影响

钨酸钠溶液酸化时, WO_4^{2-} 离子会逐渐发生聚合生成仲钨酸根,随着酸性的增强,则聚合为偏钨酸根离子。由于聚合离子的体积较大,因此本研究中对 D301(苯乙烯-二乙烯苯共聚体骨架)、D363(丙烯酸系骨架)和 D314(二乙烯苯-丙烯酸甲酯共聚体骨架)3 种大孔型弱碱性阴离子交换树脂处理高浓度钨酸钠溶液的效果,具体的实验条件为: 25 °C, WO_3 浓度 351 g/L, pH 值 6.0, 树脂粒径为 0.3~1.2 mm, 搅拌速度 80 r/min, 所得结果如图 1 和 2 所示。从图 1 和 2 中可以看出, 3 种大孔型弱碱性树脂对钨的吸附均有较好的效果, 其中 D301 吸附速度比其他两种树脂的更快, 180 min 后, D301 树脂的吸附容量可达 840 mg/g, 而

现行离子交换工艺中采用的 201×7 树脂,其工作交换容量在 240~260 mg/g 干树脂左右,不到 D301 树脂交换容量的 1/3。此外, D301 树脂在机械强度、耐磨性

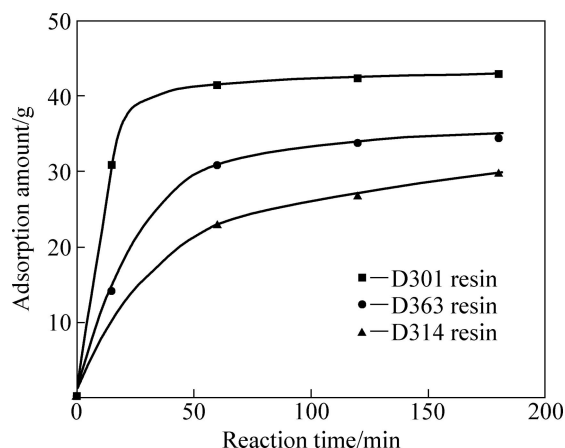


图 1 不同大孔型树脂的吸附曲线

Fig. 1 Adsorption curves of different resin types

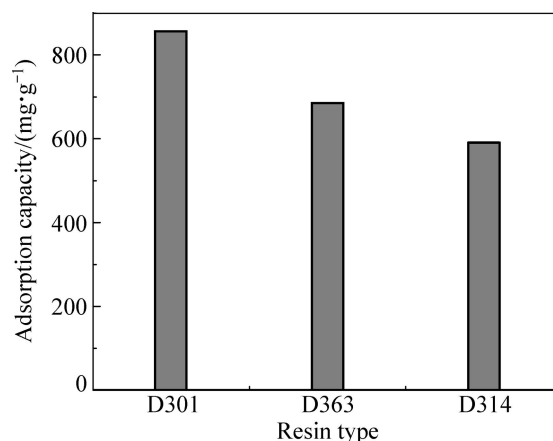


图 2 树脂类型对吸附容量的影响

Fig. 2 Effect of resin type on adsorption capacity

能、耐胀缩型及抗流速磨损等方面比其他两种树脂较优,因此,后续的实验均采用 D301 树脂进行研究。

2.2 树脂粒径对吸附的影响

对离子交换过程而言,其交换速率主要取决于离子在树脂颗粒内部的扩散过程。在离子交换过程中,树脂吸附聚合态离子的反应界面由颗粒的表面往内部移动,反应界面不断缩小,吸附了聚合离子的区域形成壳层结构。聚合离子穿过壳层结构时存在一定的扩散速率,随着反应的不断进行,聚合离子需要穿过壳层结构的厚度不断增加,扩散阻力不断增强。因此,树脂粒径越小越有利于提高聚合离子的吸附速率,这

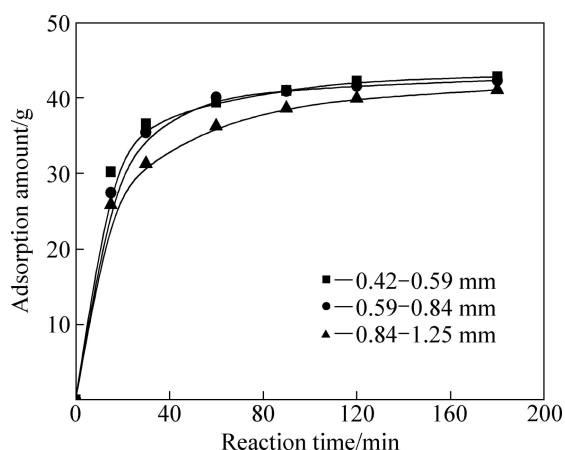


图 3 不同粒径时 D301 树脂的吸附曲线

Fig. 3 Adsorption curves of D301 resin with different particle sizes

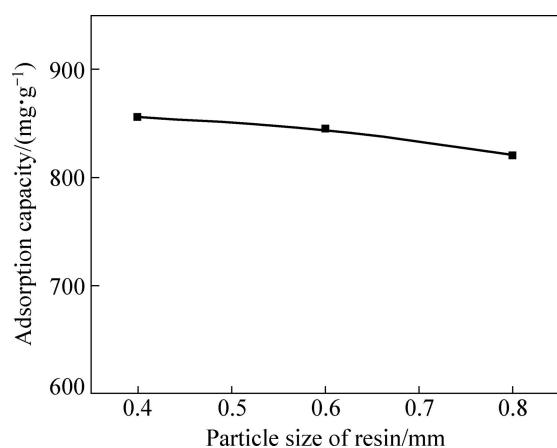


图 4 D301 树脂粒径对吸附容量的影响

Fig. 4 Effect of particle size of D301 resin on adsorption capacity

一规律在后续的实验中得到证实, 具体结果如图 3 和 4 所示。当 D301 树脂粒径分别为 0.42~0.59 mm、0.59~0.84 mm 和 0.84~1.25 mm 时, 180 min 后树脂的吸附容量分别为 855、850 和 823 mg/g, D301 树脂吸附容量随粒径的增大而减小, 但趋势比较缓和, 表明 D301 树脂的化学结构对聚合离子的扩散速率影响并不显著。

2.3 溶液酸度对吸附的影响

实验中考察了交前液的 pH 值对树脂吸附过程的影响。在 25 °C、 WO_3 浓度为 350 g/L 的条件下, 测定了 D301 树脂吸附容量随 pH 值的变化关系, 所得结果如图 5 和 6 所示。由图 5 和 6 可知, 随着 pH 值的降

低, D301 树脂的吸附容量先增加后降低, pH 值在 4~6 的范围内, D301 树脂表现出较高的吸附容量, 达到 850 mg/g 干树脂以上。而进一步降低溶液 pH 值会形成钨酸, 研究发现: 当 pH 小于 3 时, 溶液中瞬间产生大量白色的悬胶; 当 pH 为 2.21 时, 树脂的吸附容量约为 700 mg/g 干树脂, 与 pH 为 6 时的容量相比降低了约 18%。

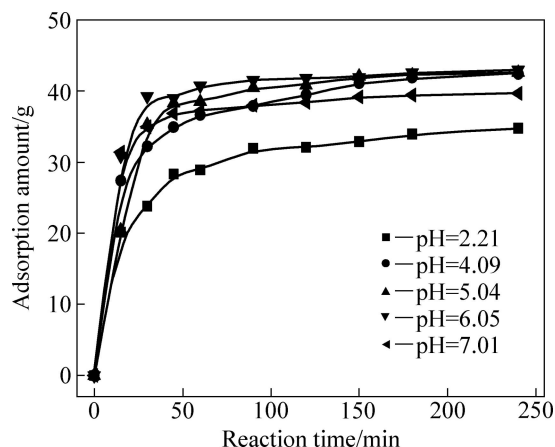


图 5 不同 pH 条件下 D301 树脂的吸附曲线

Fig. 5 Adsorption curves under different pH values

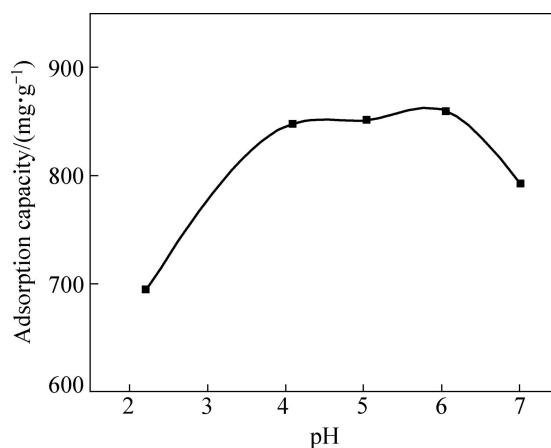


图 6 pH 值对 D301 树脂吸附容量的影响

Fig. 6 Effect of pH value on adsorption capacity of D301 resin

2.4 WO_3 浓度对吸附的影响

在弱酸性条件下考察了溶液中 WO_3 浓度对 D301 树脂吸附过程的影响, 所得结果如图 7 和 8 所示。由图 7 和 8 可知, 当 WO_3 浓度在 150 g/L 至 455 g/L 的范围内时, 树脂的吸附容量都能达到 850 mg/g 干树脂, 但当 WO_3 浓度在 50 g/L 时, 树脂的吸附容量仅为 720 mg/g 干树脂, 较低的 WO_3 浓度会导致树脂的

吸附速率降低, 因此, 在相同时间内表现出的吸附容量有所降低。较高 WO_3 浓度虽然有利于吸附, 但溶液稳定性较差。当 WO_3 浓度达到 400 g/L 以上时, 溶液中容易出现结晶, 因此, WO_3 的浓度控制不超过 350 g/L 为宜。

2.5 操作温度对吸附的影响

图 9 和 10 所示为弱酸性条件下 D301 树脂吸附容量随温度的变化曲线。从图 9 和 10 中可以看出, D301 的吸附容量随着溶液温度的升高稍有增加, 但增加的幅度不大, 不同温度下树脂的吸附容量在 850 mg/g 左右波动。这表明 D301 树脂吸附聚合离子的过程受温度的影响较小。而溶液温度过高对树脂的影响较大, 过高的温度会导致树脂的热稳定性变差, 大大缩短其

树脂使用寿命。因此, 在以不超过 30 °C 的环境温度下进行高浓度离子交换最为有利。

2.6 搅拌速度对吸附的影响

对比了不同搅拌速度下 D301 树脂吸附容量的差异, 图 11 所示为搅拌速度分别为 80 和 250 r/min 时的吸附曲线。大多数情况下, 当液流的搅动作用不强时, 离子的扩散会受到液膜扩散作用的控制; 当搅拌速度加快时, 溶液流经树脂层的速度随之加快, 液膜扩散控制的作用逐渐弱化, 并慢慢倾向于粒扩散控制。从图 11 中可以看出, 搅拌速度对 D301 树脂吸附容量的影响不明显, 80 和 250 r/min 时的吸附曲线基本重叠, 这表明当搅拌速率达到 80 r/min 时即可排除液膜扩散对树脂吸附的影响, 高强度的搅拌效果对高浓度钨酸钠溶液的离子交换过程影响不大。

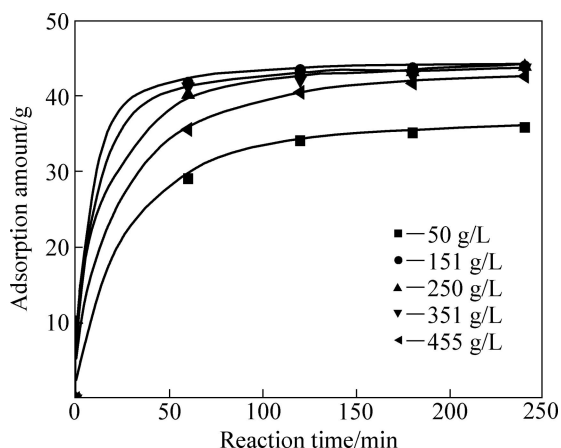


图 7 不同 WO_3 浓度下 D301 树脂的吸附曲线

Fig. 7 Adsorption curves of D301 resin under different WO_3 concentrations

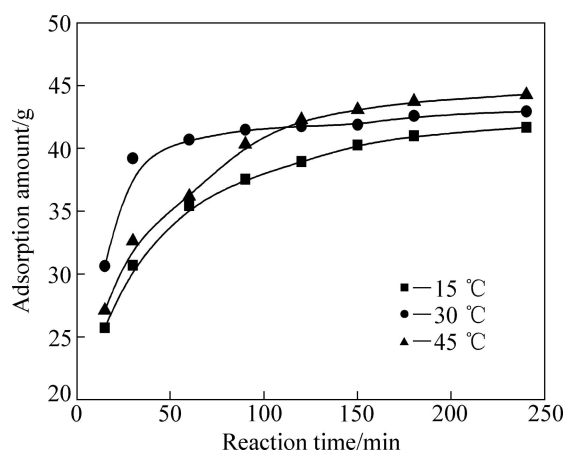


图 9 不同温度下 D301 树脂的吸附曲线

Fig. 9 Adsorption curves of D301 resin under different temperatures

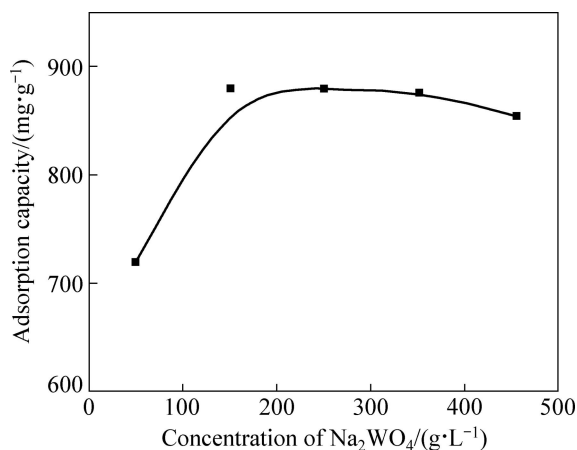


图 8 WO_3 浓度对 D301 树脂吸附容量的影响

Fig. 8 Effect of WO_3 concentration on adsorption capacity of D301 resin

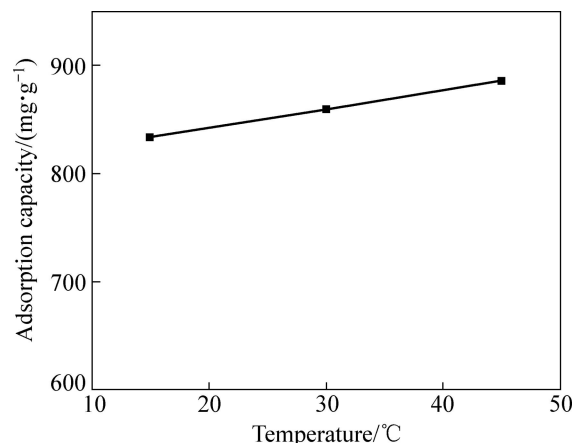


图 10 温度对 D301 树脂吸附容量的影响

Fig. 10 Effect of temperature on adsorption capacity of D301 resin

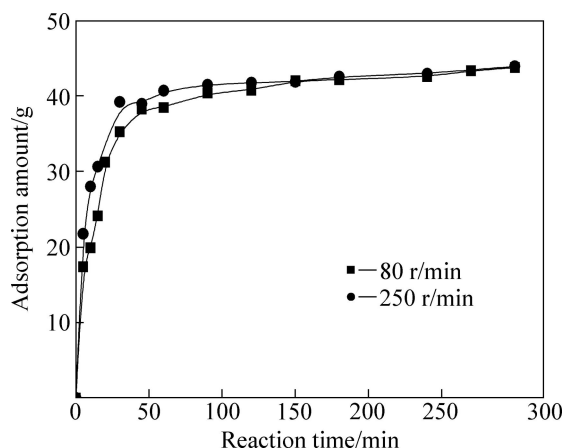


图11 不同搅拌速度下D301树脂的吸附曲线

Fig. 11 Adsorption curves of D301 resin under different stirring speeds

3 结论

1) 研究了大孔型树脂处理高浓度钨酸钠溶液的吸附行为和工艺条件。在弱酸性条件下, 不同的大孔型弱碱性阴离子树脂处理高浓度溶液均表现出较高的吸附容量, 其中以D301弱碱性树脂的吸附容量最佳, 容量在201×7树脂的3倍以上。

2) 采用D301树脂对高浓度含钨溶液进行离子交换, 优化后的实验条件如下: 交前液温度25℃、pH值为6左右、 WO_3 浓度350 g/L、树脂粒径0.42~0.59 mm。在此条件下, D301树脂吸附的 WO_3 容量达到850 mg/g干树脂以上。

3) 采用高浓度钨酸钠溶液进行离子交换, 工艺简单, 有利于减少稀释用水, 不仅可望提高设备产能, 还可大幅度减少废水排放。

REFERENCES

- [1] 李洪桂, 赵中伟. 钨冶金强碱性阴离子交换过程的某些问题的理论分析[J]. 中国钨业, 2010, 25(5): 35-39.
LI Hong-gui, ZHAO Zhong-wei. Theoretical analysis on strong alkali anion exchange process of tungsten metallurgy[J]. China Tungsten Industry, 2010, 25(5): 35-39.
- [2] 朱晓萍. 201×7树脂在钨冶炼中的应用研究[J]. 云南冶金, 2013, 42(4): 26-29.
ZHU Xiao-ping. Research on application of 201×7 resin in tungsten metallurgy[J]. Yunnan Metallurgy, 2013, 42(4): 26-29.
- [3] 肖连生. 中国钨提取冶金技术的进步与展望[J]. 有色金属科

学与工程, 2013, 4(5): 6-10.

XIAO Lian-sheng. Progress and prospect of tungsten extraction metallurgy in China[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2013, 4(5): 6-10.

- [4] 李洪桂, 李波, 赵中伟. 钨冶金离子交换新工艺研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2007, 35(1): 1-4.

LI Hong-gui, LI Bo, ZHAO Zhong-wei. Development of new ion exchange process in tungsten metallurgy[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2007, 35(1): 1-4.

- [5] 左铁镛. 树立科学发展观实现我国钨业可持续发展[J]. 中国钨业, 2008, 23(1): 6-9.

ZUO Tie-yong. Implement the concept of scientific development to realize the sustainable development in China tungsten industry[J]. China Tungsten Industry, 2008, 23(1): 6-9.

- [6] 龙琳, 魏立安. 钨冶炼行业清洁生产评价方法探讨[J]. 江西科学, 2008, 26(4): 645-649.

LONG Lin, WEI Li-an. Method discussion of cleaner production assessment in tungsten smelting industry enterprise[J]. Jiangxi Science, 2008, 26(4): 645-649.

- [7] 万林生, 赵立夫, 李红超. 崇义章源钨业 APT 绿色冶炼的技术进步和发展[J]. 中国钨业, 2012, 27(1): 47-49.

WAN Lin-sheng, ZHAO Li-fu, LI Hong-chao. The advance and development of APT's environment-friendly smelting technology in Zhangyuan tungsten Co., Ltd.[J]. China Tungsten Industry, 2012, 27(1): 47-49.

- [8] 万林生, 徐国钻, 严永海, 聂华平, 赵立夫, 肖学有. 中国钨冶炼工艺发展历程及技术进步[J]. 中国钨业, 2009, 24(5): 63-66.

WAN Lin-sheng, XU Guo-zuan, YAN Yong-hai, NIE Hua-ping, ZHAO Li-fu, XIAO Xue-you. The development history and technology progress in China's tungsten metallurgy[J]. China Tungsten Industry, 2009, 24(5): 63-66.

- [9] 关文娟, 张贵清. 用季铵盐从模拟钨矿苏打浸出液中直接萃取钨[J]. 中国有色金属学报, 2012, 21(7): 1756-1762.

GUAN Wen-juan, ZHANG Gui-qing. Extraction of tungsten from simulated autoclave-soda leaching liquor of scheelite with quaternary ammonium salt[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 21(7): 1756-1762.

- [10] ZHAO Zhong-wei, XIAO Lu-ping, GUO Chi-hao, CHEN Xing-yu, CHEN Ai-liang, HUO Guang-sheng, LI Hong-gui. Influence of earth gravity on reaction engineering of tubular reactor for high concentration tungsten ion-exchange[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(12): 2379-2386.

- [11] 肖连生, 龚柏凡, 黄苟英, 张贵清. 离子交换一步法制高纯仲钨酸铵的扩大试验[J]. 中国有色金属学报, 1996, 6(3): 54-56.

XIAO Lian-sheng, GONG Bo-fan, HUANG Shao-ying, ZHANG

- Gui-qing. Expanding test to produce pure APT from the feed with high content of Mo by one step ion-exchange process[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1996, 6(3): 54–56.
- [12] 卢勇甘. 仲钨酸铵结晶母液处理技术的发展与工艺评价[J]. 中国钨业, 2012, 27(5): 29–31.
- LU Yong-gan. The development and technical evaluation of ammonium paratungstate mother liquor treatment technologies[J]. China Tungsten Industry, 2012, 27(5): 29–31.
- [13] 熊雪良, 谢美求, 陈 坚, 陈泽宗. 离子交换法回收废钨催化剂碱浸液中钨的研究[J]. 金属材料与冶金工程, 2008, 36(1): 12–14.
- XIONG Xue-liang, XIE Mei-qiu, CHEN Jian, CHEN Ze-zong. Study on recovery of tungsten from alkaline leaching solution of spent catalyst by ion exchange method[J]. Metal Materials and Metallurgy Engineering, 2008, 36(1): 12–14.
- [14] 郭永忠, 谢 彦. 我国钨湿法冶炼技术的研究进展[J]. 稀有金属与硬质合金, 2009, 37(3): 39–42.
- GUO Yong-zhong, XIE Yan. The latest development of Chinese tungsten hydrometallurgical technologies[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2009, 37(3): 39–42.
- [15] 张家靓, 赵中伟, 陈星宇, 刘旭恒. W-Mo-H₂O 体系钨钼分离的热力学分析[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(5): 1463–1470.
- ZHANG Jia-liang, ZHAO Zhong-wei, CHEN Xing-yu, LIU Xu-heng. Thermodynamic analysis for separation of tungsten and molybdenum in W-Mo-H₂O system[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(5): 1463–1470.
- [16] ZHAO Zhong-wei, XU Xiao-yang, CHEN Xing-yu, HUO Guang-sheng, CHEN Ai-liang, LIU Xu-heng, XU Hui. Thermodynamics and kinetics of adsorption of molybdenum blue with D301 ion exchange resin[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(3): 686–693.
- [17] KHOLMOGOROV A G, KONONOVA O N, KACHIN S V. Ion exchange hydrometallurgy of tungsten using anion exchangers with long-chained cross-linking agents[J]. Hydrometallurgy, 1999, 53: 177–187.

(编辑 李艳红)