

[文章编号] 1004- 0609(2001) 03- 0499- 04

选择性沉淀法从钨酸盐溶液中除钼的工业试验^①

孙培梅, 李洪桂, 李运姣, 苏鹏转, 霍广生, 赵中伟, 刘茂盛

(中南大学 冶金科学与工程系, 长沙 410083)

[摘 要] 对“选择性沉淀法从钨酸盐溶液中除钼”新工艺进行了工业试验。结果表明: 对处理含 WO_3 130~ 244 g/L, 含钼 0.535~ 2.55 g/L 的工业钨酸铵溶液, 除钼后净液中 Mo/WO_3 达到 $2.00 \times 10^{-5} \sim 9.12 \times 10^{-5}$, 除钼率达 97.41% ~ 99.64%, 同时还能有效除去 Sn 等杂质; 当结晶率为 95% 以上时, 产品 APT 的质量完全达到 GB10116-88 APT-0 级标准。本技术可大大简化 APT 结晶母液的处理, 与经典的处理结晶母液工艺相比, 母液中 WO_3 回收率提高 5% 以上, NH_4Cl 的利用率达 60% ~ 70%, 三废排放量减少 60% ~ 70%。

[关键词] 钨酸盐溶液; 钼钼分离; 选择性沉淀

[中图分类号] TF 803.23

[文献标识码] A

在钨的冶炼中, 由于钨、钼及其化合物的性质极其相似, 因此, 钨与钼分离一直是困扰生产过程的一大难题。特别是近些年来, 随着钨矿资源的不断开发和利用, 高质量的钨资源不断消耗, 不得不处理品位较低、杂质含量较高的复杂矿, 尤其是含高钼的白钨矿, 如我国柿竹园矿产出的含钼高达 1% 以上白钨精矿。因此研究高效而经济的从钨酸盐溶液中深度除钼工艺为钨冶金中的重大课题。

为了从钨酸盐溶液中除钼, 人们曾研究过不少方法, 其中曾广为采用的三硫化钼沉淀法^[1] 由于存在流程长、钨损失大、三废严重及不能深度除钼等缺点, 现已逐渐被淘汰。上世纪 90 年代以来, 由国内外学者开发的离子交换除钼方法在工艺的操作及设备的投资等方面也存在某些不足之处^[2,3]。因此, 作者自 1997 年以来, 借鉴分子设计方法, 研究了用“选择性沉淀法从钨酸盐溶液中除钼、砷、锡、锑”新技术。在小型试验^[4~6] 和半工业试验基础上, 向全国钨冶炼厂进行推广应用, 取得了良好的效果, 经济效益十分显著^[7]。随着推广应用的进行, 本技术不断取得新的进展, 各项指标得到了进一步完善。目前国内 9 家钨冶炼厂的工业实践表明, 该工艺流程短, 设备简单, 操作易于掌握, 除钼效果好, 工艺成熟, 指标稳定。本文报道几家工厂近期应用该新技术的工业试车情况总结。

1 基本原理

尽管钨、钼元素二者的化学性质极其相似, 但

作为两种不同的元素, 性质仍有差异。例如, 外层电子层结构钨为 $5d^4 6s^2$, 钼为 $4d^5 5s^1$ 。这些差异就可能导致它们有关化合物性质的差异。本技术则是利用钨、钼的某些化合物结构和性质上的差异, 借鉴选矿浮选剂合成和医药药物设计的成功经验^[8], 合成一种沉淀剂, 它能与钼等杂质作用形成溶解度极小的化合物, 而钨化合物仍保留在溶液中, 实现钨与钼等杂质的选择性沉淀分离。

2 试验方法

除钼工艺流程如图 1 所示。试验所用设备主要为湿法冶金过程常用的搅拌槽、过滤设备、泵和贮槽, 沉淀过程在搅拌槽中进行。除钼料液为钨矿经碱分解—离子交换产出的解吸高峰液, 或者白钨矿经酸分解—氨溶得到的 $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ 溶液。由于每个工厂所处理的钨矿原料不同, 所得到的 $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ 溶液成分也不同, 试车用钨矿原料成分如表 1 所示。

3 结果和讨论

由于针对工业条件下的特点对试验方法作了重大的改进, 因而在许多方面取得了比小试验更好的结果, 这些改进主要是: 1) 针对工业生产中过滤和洗涤条件远比小型试验差这一实际情况, 进行了使沉淀颗粒长大以进一步改善其过滤性能的研究, 找出了最佳参数和工作制度, 保证了良好的过滤情况

① [基金项目] 湖南省自然科学基金资助项目(97JJY1004)

[收稿日期] 2000- 08- 22; [修订日期] 2000- 12- 12

[作者简介] 孙培梅(1945-), 女, 教授, 工学硕士。

表 1 试车所用钨矿原料成分

Table 1 Composition of tungsten ore used in commercial-scale test (% , mass fraction)						
Plant	Raw material	WO ₃	Mo	As	Sn	Decomposition method
A	Shizhuyuan scheelite concentrate	74.0	0.76		< 0.04	Mechanical activation alkaline decomposition—ion exchange
B	Scheelite Synthetic scheelite*	65.0				Mechanical activation alkaline decomposition—ion exchange Acid decomposition—ammonia leaching
C	Low grade tungsten ore	34.0	0.3	0.8	12.0	Soda sinter—ion exchange

* Synthetic scheelite reclaimed from APT crystal liquor and second crystal liquor

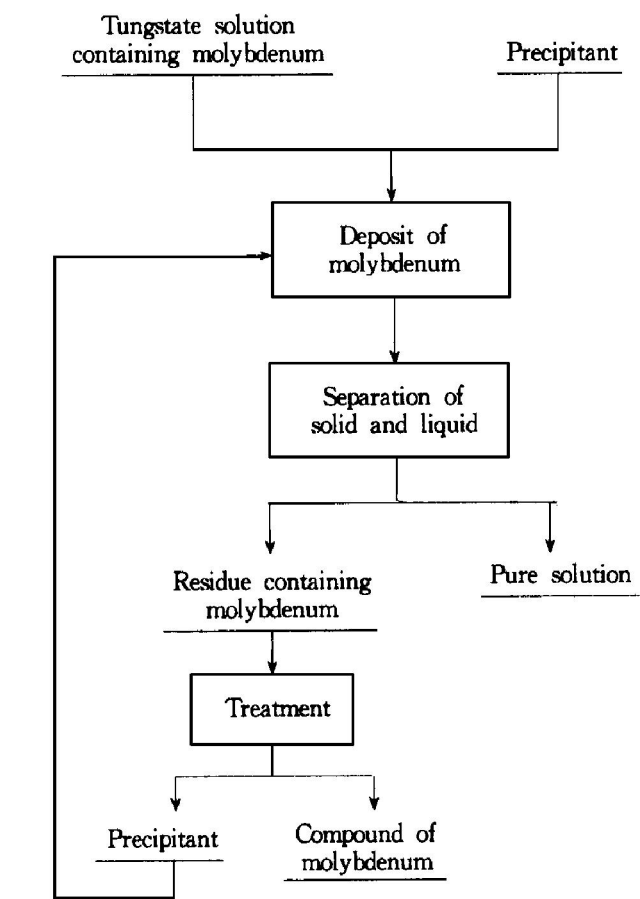


图 1 除钼工艺原则流程

Fig. 1 Flowsheet of de-molybdenum

和洗涤指标; 2) 对沉淀剂进行了改性处理, 提高了其活性, 使沉淀剂用量降低; 3) 改小型试验的高温 (60~ 70 ℃) 操作为室温操作, 使设备简化、生产过程简化、节约了能耗。

3.1 除钼结果

除钼过程的工艺条件为: 沉淀剂用量是理论量的 3~ 4 倍, 室温, 包括加料、排料等辅助作业在内的总周期为 24 h。根据各厂的生产规模和设备大小, 每槽处理料液量为 6~ 36 m³, 3 个工厂的试验结果如表 2 所示。

从表 2 可知, 对于不同工厂的料液, 虽每批处理量和含钼量各不相同, 但得到的净液中 Mo/WO₃ 在 2.0 × 10⁻⁵ ~ 9.12 × 10⁻⁵ 范围, 除钼率达到 97.41% ~ 99.64%, 说明本工艺对原料的适用性

强, 除钼率高, 且沉淀剂用量从以前的理论量的 4 倍降低到 3~ 4 倍, 同时整个生产周期缩短了一半。

所得除钼净液经蒸发结晶得产品 APT, 外观洁白, 在结晶率大于 95% 的情况下, 其化学成分如表 3 所示。从表 3 可知, 产品 APT 的质量全面符合 GB10116-88APT-0 级标准。

3.2 综合除杂质结果

在试验所用料液中, 由于 C 厂处理钨矿原料为含高锡原料(含 Sn12%), 故所处理的 APT 结晶母液中含 Sn 也较高。但经过选择性沉淀后, 产品 APT 中 Sn 含量能达到要求。为了说明除钼过程的同时除其它杂质的效果, 在实验室进行了未除杂料液的蒸发结晶, 并将其和工业试验结果进行对照, 所使用的料液为含 WO₃ 205 g/L, Mo 0.6 g/L, Sn 0.02 g/L。对照实验结果: 除钼前料液经小型试验结晶的产品 APT 质量为 Mo 0.1%, Sn 3.0 × 10⁻⁴%; 除钼后工业试验结晶的产品 APT 质量为 Mo 1.5 × 10⁻³%, Sn 8 × 10⁻⁵%。说明未除钼原液蒸发结晶所得的 APT 中, 钼、锡都严重超标, 因此无法制取高质量的产品 APT。经选择性沉淀后的净液蒸发结晶的产品, 不但钼含量符合标准, 锡含量也符合 GB10116-88APT-0 级标准。说明本技术不仅能深度除钼, 同时也能除去锡等杂质。

3.3 沉钼渣的过滤洗涤和 WO₃ 回收率

沉淀完毕, 沉钼渣在板框压滤机上过滤洗涤, 洗涤后的干渣含 Mo 18% ~ 20%, 含 WO₃ 2% ~ 3%, 相当于沉淀 1 kg Mo 损失 0.12~ 0.15 kg WO₃, WO₃ 回收率在 99.8% 以上。富钼渣经回收钼后, 可再生沉淀剂以返回除钼流程进一步当沉淀剂使用。

3.4 APT 结晶母液中 WO₃ 和 NH₄Cl 的回收利用

使用本除钼技术, 为 APT 结晶母液的处理带来如下好处: 1) 由于结晶前的 (NH₄)₂WO₄ 溶液已用本技术除去 Mo, Sn 等杂质, 因而结晶母液中的

表 2 除钼试验结果

Table 2 Test results of de-molybdenum

Plant	No.	Batch treatment amount/ m ³	Composition of raw solution			Composition of purified solution			Efficiency of de-molybdenum/ %
			$\rho(\text{WO}_3)$ /(g·L ⁻¹)	$\rho(\text{Mo})$ /(g·L ⁻¹)	Mo/ WO ₃	$\rho(\text{WO}_3)$ /(g·L ⁻¹)	$\rho(\text{Mo})$ /(g·L ⁻¹)	Mo/ WO ₃	
A	A-1	33.0	207.7	0.563	2.71×10^{-3}	183.3	0.011	6.00×10^{-5}	97.78
	A-2	32.0	243.7	0.658	2.70×10^{-3}	214.3	0.015	6.99×10^{-5}	97.41
	A-3	32.5	209.2	0.891	4.26×10^{-3}	200.0	0.004	2.00×10^{-5}	99.51
	A-4	32.5	208.9	0.535	2.56×10^{-3}	203.3	0.006	3.14×10^{-5}	98.79
	A-5	32.5	204.9	0.625	3.05×10^{-3}	201.2	0.005	2.48×10^{-5}	99.18
B	B-1*	14.5	226.3	2.550	1.13×10^{-2}	183.4	0.012	6.54×10^{-5}	99.42
	B-2	18.0	205.0	1.053	5.12×10^{-3}	186.5	0.015	8.04×10^{-5}	99.43
	B-3	18.0	196.3	0.762	3.87×10^{-3}	186.3	0.017	9.12×10^{-5}	99.64
	B-4	18.0	203.8	0.701	3.43×10^{-3}	188.1	0.008	4.46×10^{-5}	98.70
	B-5	18.0	204.1	0.752	3.67×10^{-3}	185.8	0.012	6.45×10^{-5}	98.24
C	C-1	6.7	170.3	0.601	3.53×10^{-3}	156.4	0.009	5.75×10^{-5}	98.37
	C-2	6.7	205.2	0.710	3.46×10^{-3}	188.6	0.011	5.83×10^{-5}	98.32
	C-3	6.7	200.3	0.681	3.40×10^{-3}	181.2	0.004	2.20×10^{-5}	99.25
	C-4**	5.0	130.4	2.452	1.88×10^{-2}	120.0	0.008	6.66×10^{-5}	99.64

* (NH₄)₂WO₄ solution obtained by acid decomposition and ammonia leaching of synthetic scheelite;

** (NH₄)₂WO₄ solution obtained from ion exchange process of APT crystal liquor and waste solution.

表 3 产品 APT 质量

Table 3 Quality of product APT

Plant	Content of main impurity/ %									Crystal ratio / %
	Mo	Sn	As	Si	Ca	Mg	Sb	Fe	Cu	
A	1.0×10^{-3}	$< 10^{-4}$	5.0×10^{-4}	7.0×10^{-4}	6.0×10^{-4}	5.0×10^{-4}	3.0×10^{-4}	8.0×10^{-4}	$< 3.0 \times 10^{-4}$	96~ 97
B	9.0×10^{-4}	$< 10^{-4}$	7.0×10^{-4}	8.0×10^{-4}	5.0×10^{-4}	5.0×10^{-4}	4.0×10^{-4}	7.0×10^{-4}	1.0×10^{-4}	95~ 98
C	1.1×10^{-3}	$< 10^{-4}$	8.0×10^{-4}	9.0×10^{-4}	3.6×10^{-4}	6.0×10^{-4}	$< 1.0 \times 10^{-4}$	7.0×10^{-4}	$< 1.0 \times 10^{-4}$	> 95

杂质要比经典法的母液低得多; 2) 由于 APT 结晶率高(大于 95%), 因此结晶母液的量比经典法要少些, 并且处理母液的方法简单易行, WO₃ 回收率提高 5% 以上, NH₄Cl 利用率达 60% ~ 70%, 三废排放量减少了 60% ~ 70%, 母液中 WO₃ 加工转化为 APT 的加工费可节省 80% ~ 90%。

4 经济效益分析

钨冶金中应用本技术将会从以下三方面提高经济效益: 1) 高钼原料与低钼原料的差价; 2) 由于提高了结晶率相应地减少了结晶母液量, 因而减少了结晶母液中的 WO₃ 再次加工成 APT 的加工费及金属损失; 3) 由于结晶母液的处理简化, 相应地减少了母液的处理费, 并有效利用母液中 NH₄Cl, 提高了 WO₃ 的回收率和 NH₄Cl 利用率。据估算, 扣除除钼费用及其他有关的额外费用, 对含 Mo 0.04% 左右的标准黑钨精矿而言, 每生产 1 t APT 可获直接经济效益 700 ~ 900 元, 对 Mo/ WO₃ ≈ 1%、含 WO₃ 50% 左右的低品位复杂矿而言, 生产 1 t APT 其经济效益达 2 200 ~ 2 500 元。

5 结论

1) 选择性沉淀法除钼率高, 在工业规模下处理含 WO₃ 130 ~ 244 g/L 和 Mo 0.535 ~ 2.55 g/L 的工业 (NH₄)₂WO₄ 溶液, 净液中 Mo/ WO₃ 可降至 2.0×10^{-5} ~ 9.12×10^{-5} , 除钼率可达 97.60% ~ 99.64%, 除钼效果超过了小型试验水平, 同时还有效地除去 Sn 等杂质。当结晶率为 95% 以上时, 最终产品 APT 的质量完全达到 GB10116-88APT-0 级标准。

2) 大大简化了 APT 结晶母液的处理, 和经典工艺相比, 结晶母液中 WO₃ 回收率提高 5% 以上, NH₄Cl 的利用率达 60% ~ 70%, 三废排放量减少 60% ~ 70%。

3) 工业实践进一步证明, 本工艺对原料的适用性广, 适用于以不同的分解方法处理不同钨矿原料所得到的钨酸盐溶液的处理, 且钼含量不受限制, 除杂质效果好, 对 Mo/ WO₃ ≈ 1% 的料液而言, WO₃ 回收率可达 99.8% 以上。

4) 工艺流程短, 设备简单易行, 技术可靠, 工艺成熟, 指标稳定, 经济效益显著。

[REFERENCES]

- [1] LI Hong-gui(李洪桂). Metallurgy of Rare Metals (稀有金属冶金学) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1990. 51– 56.
- [2] Aphiohin A. Separation of molybdenum from tungstate solution by ion exchange method [J]. Journal of Practical Chemistry , (in Russia), 1989, 5: 985– 989.
- [3] CHEN Zhou-xi (陈洲溪), HUANG Shao-ying (黄苒英), ZHOU Liang-yi(周良义), et al. 离子交换法分离钨酸盐中的钼[P]. CN88105712. 1992.
- [4] LI Hong-gui(李洪桂), SUN Pei-mei(孙培梅), LI Yun-jiao(李运姣), et al. 选择性沉淀法从钨酸盐溶液中除钼、砷、锑、锡等杂质的研究[J]. China Tungsten Industry(中国钨业), 1998, 4: 17– 19.
- [5] SUN Pei-mei(孙培梅), LI Hong-gui(李洪桂), LI Yun-jiao(李运姣), et al. APT 结晶母液处理新工艺[J]. Journal of Central South University of Technology (中南工业大学学报), 2000, 31(1): 27– 29.
- [6] LI Hong-gui(李洪桂), SUN Pei-mei(孙培梅), LI Yun-jiao(李运姣), et al. 钨酸盐溶液中除钼、砷、锑、锡等杂质的研究[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 2000, 10(4): 539– 541.
- [7] LI Yun-jiao(李运姣), LI Hong-gui(李洪桂), SUN Pei-mei(孙培梅), et al. 选择性沉淀法从钨酸盐溶液中除钼、砷、锡等杂质的工业试验[J]. Rare Metals and Cemented Carbides (稀有金属与硬质合金), 1999, 3: 1– 4.
- [8] WANG Dian-zuo (王淀佐). Molecular Design of Reagents for Mineral and Metallurgical Processing (选矿与冶金药剂分子设计)[M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1996. 88– 131.

Commercial scale test of selective precipitation method for Mo removal from tungstate solution

SUN Pei-mei, LI Hong-gui, LI Yun-jiao, SU Peng-tuan,

HUO Guang-sheng, ZHAO Zhong-wei, LIU Mao-sheng

(Department of Metallurgy Science and Engineering, Central South University,
Changsha 410083, P. R. China)

[Abstract] The commercial scale test was conducted for impurity molybdenum removal from tungstate solution by selective precipitation method. The results show that after commercial $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ solutions containing 130~ 244 g/L WO_3 and 0.535~ 2.55 g/L Mo are treated, the Mo/ WO_3 ratio in purified solution is $2.00 \times 10^{-5} \sim 9.12 \times 10^{-5}$ and the Mo removal rate can reach 97.41% ~ 99.64%. Impurity Sn can be removed simultaneously. The quality of product APT obtained after the evaporation-crystallization of purified $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ solution can conform to GB10116-88APT-0 standard at 95.0% ~ 98.0% crystallization rate. The treatment process of APT crystal liquor is simplified significantly using the technology. The increase of WO_3 recovery rate is over 5% in comparison with classical processes and the utilization ratio of NH_4Cl is 60% ~ 70%. The practice has expressed that the technology has outstanding characteristics of good adaptability for raw materials, simple process and equipments, high metal recovery and good economics profits.

[Key words] tungstate solution; separation of Mo from tungstate solution; selective precipitation

(编辑 吴家泉)