

# 离子交换一步法制高纯仲钨酸铵的扩大试验<sup>①</sup>

肖连生 龚柏凡 黄芍英 张贵清

(中南工业大学有色冶金系, 长沙 410083)

**摘要** 将含 1.34g/L Mo, 89g/L WO<sub>3</sub>, 26.19g/L CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 的 Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> 原料溶液, 用膜电解回收游离碱后, 转变钼为硫代钼酸盐, 调整溶液浓度, 并让其通过三根 d 200mm 及一根 d 300mm 的串联的交换柱, Mo、P、As、Si 在一列交换柱的不同部位被除去, 而得到纯 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> 溶液, 最终产品达到 GB10116-88 的 APT-0 级标准。

**关键词** 离子交换 膜电解 钨 钼 仲钨酸铵

小试结果已表明, 用离子交换膜电解法从钨矿苏打浸出液中回收游离碳酸钠及一步离子交换法分离钼、磷、砷、硅制取纯钨酸铵 (APT) 溶液的新工艺在技术上是完全可行的<sup>[1-2]</sup>。为进行工业试验, 我们在初步放大流程试验的基础上, 建立了一条中试线, 其设备配置完全模拟工业生产车间的要求, 利用此中试线进行了第二阶段扩试。试验中进一步考察了流程的可靠性, 分离钨钼的效果及设备结构和配置的合理性。

## 1 试验流程及设备

离子交换一步法根据料液含钼量的不同可以有不同的实施方案。根据本试验料液的特点, 离子交换装置采用 3S-2L 匹配方案, 即三根 S 柱 (Mo 柱)、二根 L 柱 (W 柱)、中间加缓冲料槽串联。工艺流程参见文献<sup>[2]</sup>。

**钨酸钠溶液:** 用工业钨酸钠加碳酸钠和钼酸钠配制而成。其主要成份见表 1。

表 1 钨酸钠原料液主要成份

成份	WO <sub>3</sub>	Mo	SiO <sub>2</sub>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
含量/g·L <sup>-1</sup>	89.00	1.34	7.4 × 10 <sup>-3</sup>	26.19

考虑到膜电解对原料液中 SiO<sub>2</sub> 的含量要求较严, 在分解钨矿石时要用添加剂抑制 SiO<sub>2</sub> 的浸出。

**辅助材料:** 工业硫化钠, 其 NaHS 含量 ≥ 70%; 工业次氯酸钠, 其 NaClO 浓度 ≥ 150g/L; 氯化铵、氯化钠、瓶装二氧化碳、液氨等均为工业纯; 树脂为国产大孔抗氧化树脂及 W-201 树脂; 离子交换膜为磺酸膜 S。

膜电解槽, 有效膜面积 200mm × 350mm; 硫化搅拌槽, d 600mm × 1 200mm; S 离子交换柱, d 200mm × 1 000mm; L 离子交换柱, d 300mm × 1 500mm; 搪瓷结晶釜, 50L; 真空抽滤器, d 450mm。

## 2 扩大试验方法

用工业钨酸钠配制成的料液流进膜电解槽的阳极室, 通电电解, 阳极流出液的游离碱可降至 10g/L 以下, 阴极流出液为含 NaOH 80~100g/L 的液碱, 将阳极流出的钨酸钠溶液通入 CO<sub>2</sub>, 以调整其 pH 值, 再加入固体工业硫化钠使钼生成硫化钼酸根, 硫化后的料液即可进入 S 柱进行离子交换, 钨酸根虽可被树脂吸附, 但由于硫代钼酸根和硫代砷酸根对树脂的亲合

① 收稿日期: 1996-04-19; 修回日期: 1996-06-18 肖连生, 男, 40岁, 高级工程师

能力大于钨酸根, 故可取代钨酸根而吸附在树脂层上, 得到的  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  溶液中钼、砷含量极低, 流出液在缓冲槽中稀释后进 L 柱交换转型。S 柱采用串柱吸附, 当一个柱为钼饱和后, 用水顶出柱中料液, 然后与其他柱子断开, 再用  $\text{NaClO}$  溶液解吸, 后用  $\text{NaCl}$  溶液再生。再生后的树脂可反复使用。L 柱的吸附和解吸按常规方法操作, 得到的纯  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$  溶液在搪瓷夹套加热釜内煮沸结晶制得 APT 晶体。

选择工艺条件为: 膜电解电流密度  $100 \text{ A/m}^2$ , 膜电解温度  $75 \sim 80 \text{ }^\circ\text{C}$ , 阳极流出液游离  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  浓度  $\leq 10 \text{ g/L}$ , 硫化过程中控制料液的游离  $\text{S}^{2-}$  浓度  $2 \sim 3 \text{ g/L}$ , 料液吸附速度  $60 \sim 120 \text{ L/h}$ , 结晶温度  $90 \sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$ , 结晶母液密度控制为  $1.02 \sim 1.03$ 。

### 3 试验结果

#### 3.1 膜电解回收碱

膜电解总体装置运行情况表明: 如采用间歇式加料和出料方式, 电槽内溶液的离子强度和温度变化范围大。膜处于反复的溶胀收缩状态。当膜面积较大时, 膜表面会形成很多沟槽, 影响电解的正常进行。同时, 电解槽内气体的聚集和顺利排出对槽电压有至关重要的影响。经多次试验和改进, 最终选定了附图运行装置, 采取连续进出料方式, 保证了电解槽的稳定运行。

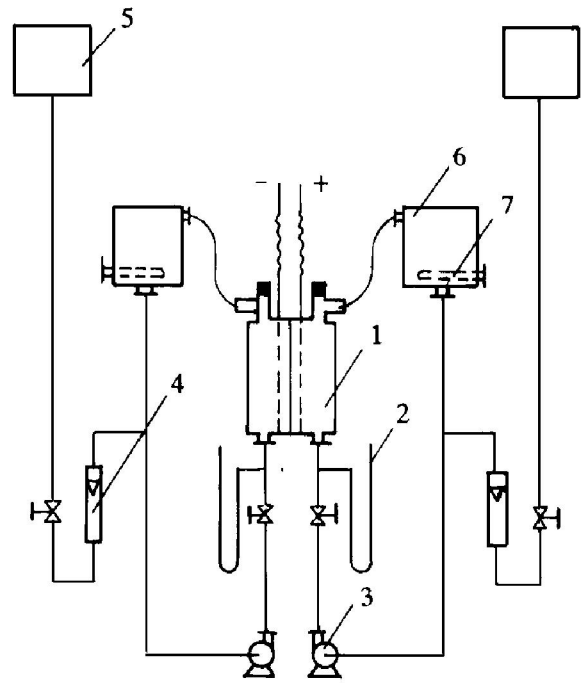
电解过程中, 电压稳定, 结果重现性好。膜电解回收游离碱的扩试结果如表 2。由于在室温启动, 使平均能耗偏高。

表 2 膜电解回收碱的扩试结果

阳极进料液 $\text{WO}_3$ $/\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	阳极出料液 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ $/\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	阴极出料液 $\text{NaOH}$ $/\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	NaOH 电耗 $/\text{kW}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$	电效 $/\%$
89.00	10.34	87.6	2.91	86.67

#### 3.2 S 柱分离效果

S 柱内装大孔抗氧化树脂。已硫化处理的



附图 电解槽总体装置

1—电解槽; 2—水银压差计; 3—磁力泵;

4—转子流量计; 5—高位槽; 6—循环槽; 7—电加热器

$\text{Na}_2\text{WO}_4$  溶液流经串联的 S 柱后, 取样分析  $\text{WO}_3$ 、Mo 的浓度, 并抽查 As 的含量变化情况, 结果分别列于表 3~4 中。

从试验结果看出, S 柱可以完全除去 Mo 和大部份的 As, 虽然原料中钼与三氧化钨比值 (Mo:  $\text{WO}_3$ ) 高达 1.5%, 除 Mo 液中的 Mo:  $\text{WO}_3$  仍可降至  $1 \times 10^{-4}$  以下, 且钨的损失能控制在 1% 左右, 低于经典除钼法的钨损。

#### 3.3 L 柱离子交换效果

L 柱装填的是 W-201 树脂, 采取单柱穿透吸附操作, 共经过 10 余次吸附解吸循环运行。考虑到 S 柱基本上不具有除 P 和  $\text{SiO}_2$  的能力, 在 L 柱交换过程中抽样分析 P 和  $\text{SiO}_2$ 。其分布情况见表 5。

从表 5 可以看出 W-201 树脂除  $\text{SiO}_2$  和 P 的能力较强, 能保证产品中的 P 和  $\text{SiO}_2$  含量符合要求。

#### 3.4 产品

将 L 柱解吸得到的浓钨酸铵溶液在搪瓷夹套加热釜内进行蒸发结晶, 试验共进行了 7 批, 一次结晶率平均控制在 90% 以上, 所得到

表3 S柱分离Mo的效果

硫化后 Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> 料液			除 Mo 后 Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> 溶液			除 Mo 率/ %
WO <sub>3</sub> /g·L <sup>-1</sup>	Mo/g·L <sup>-1</sup>	Mo: WO <sub>3</sub>	WO <sub>3</sub> /g·L <sup>-1</sup>	Mo/g·L <sup>-1</sup>	Mo: WO <sub>3</sub>	
89	1.34	1.50 × 10 <sup>-2</sup>	40.25	1.20 × 10 <sup>-3</sup>	2.98 × 10 <sup>-5</sup>	99.8
80	1.20	1.50 × 10 <sup>-2</sup>	41.70	1.04 × 10 <sup>-3</sup>	2.49 × 10 <sup>-5</sup>	99.8

表4 S柱分离As的效果

S柱进料 Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> 溶液			除 Mo 后 Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> 溶液			除 As 率/ %
WO <sub>3</sub> /g·L <sup>-1</sup>	As/g·L <sup>-1</sup>	As: WO <sub>3</sub>	WO <sub>3</sub> /g·L <sup>-1</sup>	As/g·L <sup>-1</sup>	As: WO <sub>3</sub>	
49.25	2.4 × 10 <sup>-2</sup>	4.87 × 10 <sup>-4</sup>	21.13	1.9 × 10 <sup>-3</sup>	0.9 × 10 <sup>-4</sup>	81.5
40.00	4.3 × 10 <sup>-2</sup>	10.75 × 10 <sup>-4</sup>	15.75	4.8 × 10 <sup>-3</sup>	3.05 × 10 <sup>-4</sup>	71.6

表5 P、SiO<sub>2</sub>在L柱交换过程中分布情况

吸附料 Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> 溶液			解吸的浓(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> 溶液			除 P 率 / %	除 SiO <sub>2</sub> 率 / %
WO <sub>3</sub> /g·L <sup>-1</sup>	P: WO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> : WO <sub>3</sub>	WO <sub>3</sub> /g·L <sup>-1</sup>	P: WO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> : WO <sub>3</sub>		
21.13	4.26 × 10 <sup>-5</sup>	8.99 × 10 <sup>-5</sup>	200.00	0.15 × 10 <sup>-5</sup>	0.50 × 10 <sup>-5</sup>	96.5	94.4
15.75	3.81 × 10 <sup>-5</sup>	1.08 × 10 <sup>-5</sup>	205.00	0.24 × 10 <sup>-5</sup>	0.44 × 10 <sup>-5</sup>	93.7	95.7

的 APT 经真空抽滤和纯水洗涤送烘干后, 随机取样送检三批, 全部符合 GB10116-88 的 APT-0 级产品要求。其中 Mo、P、As、Si 含量分别 < 2.0 × 10<sup>-3</sup>%、< 5.0 × 10<sup>-4</sup>%、< 1.0 × 10<sup>-4</sup>%、< 4.0 × 10<sup>-4</sup>%。

参考文献

- 1 张启修, 罗爱平. 中南矿冶学院学报, 1994, 24, 钨专辑: 126。
- 2 黄蔚庄, 张启修, 龚柏凡等. 中南矿冶学院学报, 1994, 24, 钨专辑: 121。

## EXPANDING TEST TO PRODUCE PURE APT FROM THE FEED WITH HIGH CONTENT OF Mo BY ONE STEP ION-EXCHANGE PROCESS

Xiao Liansheng, Gong Bofan, Huang Shaoying, Zhang Guiqing

Department of Nonferrous Metallurgy, Central South University of Technology, Changsha 410083

**ABSTRACT** The Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> solution containing Mo 1.34 g/L, WO<sub>3</sub> 89 g/L, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 26.19 g/L was processed in the expanding test. MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> in aqueous feed was converted into MoS<sub>4</sub><sup>2-</sup> after recovering excess alkali with electromembrane. Then the input concentration of feed was regulated, and the feed passed through a series of columns which consist of three d 200 mm and one d 300 mm exchange columns. Mo, P, As, Si were removed in different position of columns. The purified (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> solution was obtained and the quality of products reached the grade of APT-0(GB10116-88, P. R. C)

**Key words** electromembrane tungsten molybdenum ion exchange

(编辑 吴家泉)