



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110144466 A

(43)申请公布日 2019.08.20

(21)申请号 201910397311.9

C22B 3/04(2006.01)

(22)申请日 2019.05.14

C22B 34/36(2006.01)

C22B 1/02(2006.01)

(71)申请人 荆门德威格林美钨资源循环利用有限公司

地址 448000 湖北省荆门市高新区迎春大道3号

申请人 荆门市格林美新材料有限公司
格林美股份有限公司

(72)发明人 蒋振康 冯浩 徐阿龙 黄跃义
万国标 陈星题 杜柯

(74)专利代理机构 北京双收知识产权代理有限公司 11241

代理人 曾晓芒

(51)Int.Cl.

C22B 7/04(2006.01)

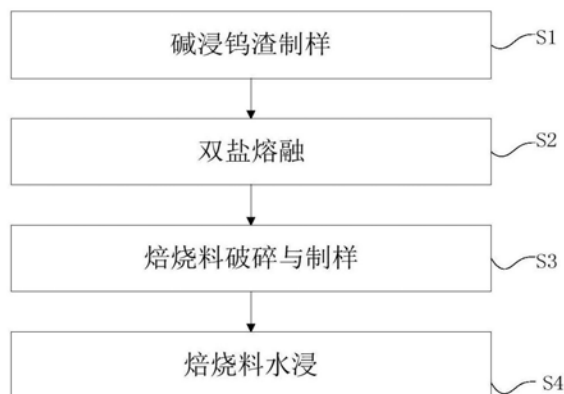
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种从碱浸钨渣中高效分离回收钨的方法

(57)摘要

本发明公开了一种从碱浸钨渣中高效分离回收钨的方法,所述方法通过将碱浸钨渣、混盐和助燃介质混合均匀后,在马弗炉中进行焙烧熔炼,焙烧熔炼所得焙烧料经破碎、干磨过筛后进行水浸,焙烧料中的钨酸钠分离富集于水相而得以回收。本发明采用无水硫酸钠与碳酸钠混盐体系,在焙烧过程中提供弱氧化环境,有利于低价钨的氧化与回收,缩短了钨回收的流程路线,提高了生产率,同时在物料中加入助燃介质,有效改善料层导热性能,降低料层不同部位受热不均的现象,有利于提高钨回收率,并且采用水浸法富集焙烧料中的钨酸盐,浸出率高、浸出成本低、环境污染小,浸出渣可视其钴、镍等有价值元素含量进行后续分离回收。



1. 一种从碱浸钨渣中高效分离回收钨的方法,其特征在于,所述方法包括下述步骤:
步骤S1、将碱浸钨渣干燥、球磨、筛分处理;
步骤S2、将筛分后的碱浸钨渣与硫酸盐、碳酸盐、助燃介质按一定比例混合均匀,然后将得到的混合物料进行焙烧熔炼,得到焙烧料;
步骤S3、将所得的所述焙烧料进行破碎,并采用球磨机干磨过筛;
步骤S4、将过筛后的焙烧料进行水浸,控制浸出温度、浸出时间以及浸出液固比,焙烧料中的钨酸钠分离富集于水相而得以回收。
2. 如权利要求1所述从碱浸钨渣中高效分离回收钨的方法,其特征在于,步骤S1中,所述碱浸钨渣的主要成分为碳化钨,球磨筛分时,控制至少80wt%的钨渣颗粒粒度小于100目。
3. 如权利要求2所述从碱浸钨渣中高效分离回收钨的方法,其特征在于,步骤S2中,所述硫酸盐为无水硫酸钠,其添加量为钨元素添加量的10~20wt%,所述碳酸盐为碳酸钠,其添加量为钨元素添加量的60~70wt%。
4. 如权利要求3所述从碱浸钨渣中高效分离回收钨的方法,其特征在于,步骤S2中,采用马弗炉对混合物料进行焙烧熔炼,熔炼温度控制在650~800℃,熔炼时间为5~15h。
5. 如权利要求4所述从碱浸钨渣中高效分离回收钨的方法,其特征在于,步骤S3中,干磨过筛时,控制至少85wt%的过焙烧料颗粒粒度小于100目。
6. 如权利要求1所述从碱浸钨渣中高效分离回收钨的方法,其特征在于,步骤S2中,所述助燃介质为煤、焦炭、炭精、秸秆中的一种或几种,其添加量为碱浸钨渣渣重的20wt%。
7. 如权利要求5所述从碱浸钨渣中高效分离回收钨的方法,其特征在于,步骤S4中,浸出温度为50~100℃,浸出时间为3~4h,浸出液固比为4:1~7:1。

一种从碱浸钨渣中高效分离回收钨的方法

技术领域

[0001] 本发明属于环境保护和资源循环利用领域,涉及含二次钨资源循环利用的技术,具体涉及一种从碱浸钨渣中高效分离回收钨的方法。

背景技术

[0002] 我国是钨资源大国,但近年来随着经济与科技发展,国内外钨产品需求量激增,我国钨精矿产量占世界总产量80%以上,钨资源遭到过度开采,其开采保证年限仅剩16年。钨资源过度开采将严重制约社会的可持续发展,因此大力发展二次钨资源回收利用,以资源回收替代原矿开采,是解决钨资源短缺的根本途径。针对废硬质合金及其磨削料等含钨废料的循环利用产业产生的碱浸钨渣,其中钨金属平均含量(以 WO_3 计)高达60%以上,是极具回收价值的二次钨原料。

[0003] 当前从钨渣中回收钨的主流工艺包括氧化焙烧—碱浸法、钠盐熔融法、碱浸—镁盐净化法等,上述工艺通过焙烧、熔融或湿法浸出,将不溶性钨转变为可溶性钨,达到从钨渣中分离回收钨的目的。上述工艺技术存在使用辅料成本高、工艺过程能耗高的不足;另外对于上述焙烧过程工艺,因物料导热性能差致使物料局部温度难以达到工艺温度要求,直接限制了钨渣处理的规模和效率。

发明内容

[0004] 鉴于上述问题,本发明的目的在于提供一种从碱浸钨渣中高效分离回收钨的方法,旨在解决现有技术中成本高、工艺过程能耗高以及因焙烧温度不足而出现的局部物料反应不完全的问题,保证了碱浸钨渣中钨资源的高效回收再利用,促进了二次钨资源的循环利用技术进步,有效缓解了我国钨资源原料短缺问题,符合国家节能减排的号召与市场的需求,具备较为可观的经济价值与社会、环境意义。

[0005] 为达到上述目的,本发明所采用的方法包括下述步骤:

[0006] 步骤S1、将碱浸钨渣干燥、球磨、筛分处理;

[0007] 步骤S2、将筛分后的碱浸钨渣与硫酸盐、碳酸盐、助燃介质按一定比例混合均匀,然后将得到的混合物料进行焙烧熔炼,得到焙烧料;

[0008] 步骤S3、将所得的所述焙烧料进行破碎,并采用球磨机干磨过筛;

[0009] 步骤S4、将过筛后的焙烧料进行水浸,控制浸出温度、浸出时间以及浸出液固比,焙烧料中的钨酸钠分离富集于水相而得以回收。

[0010] 具体的,步骤S1中,所述碱浸钨渣的主要成分为碳化钨,球磨筛分时,控制至少80wt%的钨渣颗粒粒度小于100目。

[0011] 具体的,步骤S2中,所述硫酸盐为无水硫酸钠,其添加量为钨元素添加量的10~20wt%,所述碳酸盐为碳酸钠,其添加量为钨元素添加量的60~70wt%。

[0012] 具体的,步骤S2中,采用马弗炉对混合物料进行焙烧熔炼,熔炼温度控制在650~800℃,熔炼时间为5~15h。

- [0013] 具体的,步骤S3中,干磨过筛时,控制至少85wt%的过焙烧料颗粒粒度小于100目。
- [0014] 具体的,所述助燃介质为煤、焦炭、炭精、秸秆中的一种或几种,其添加量为碱浸钨渣渣重的20wt%。
- [0015] 具体的,步骤S4中,浸出温度为50~100℃,浸出时间为3~4h,浸出液固比为4:1~7:1。
- [0016] 本发明的有益效果是:
- [0017] 1、本发明采用硫酸盐、碳酸盐的混盐体系,可在焙烧过程中提供弱氧化环境,有利于低价钨的氧化与回收,突破了碱浸钨渣一步法高效分离回收钨的技术瓶颈,缩短了钨回收的流程路线,提高了生产率;
- [0018] 2、本发明在焙烧熔炼时增加了助燃介质(煤、焦炭、炭精、秸秆等),可有效改善料层导热性能,降低料层不同部位受热不均的现象,有利于提高钨回收率;
- [0019] 3、本发明采用水浸法富集焙烧料中的钨酸盐,浸出率高、浸出成本低、环境污染小,浸出渣可视其钴、镍等有价值元素含量进行后续分离回收。

附图说明

- [0020] 图1是本发明实施例中从碱浸钨渣中高效分离回收钨的方法的工艺流程图。

具体实施方式

[0021] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合附图及实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0022] 本发明提供的所述从碱浸钨渣中高效分离回收钨的方法,包括下述步骤:

[0023] 步骤S1、碱浸钨渣制样。

[0024] 将碱浸钨渣干燥、球磨、筛分处理。本步骤所述碱浸钨渣是针对废硬质合金及其磨削料等含钨废料的循环利用产业产生的碱浸钨渣,主要成分为碳化钨,其中钨金属平均含量(以 W_3O_3 计)高达60%以上。球磨筛分时,控制至少80wt%的钨渣颗粒粒度小于100目。

[0025] 步骤S2、双盐熔融。

[0026] 具体的,将筛分后的碱浸钨渣与硫酸盐、碳酸盐、助燃介质按一定比例混合均匀,然后将得到的混合物料进行焙烧熔炼,得到焙烧料。

[0027] 本步骤中,所述硫酸盐为无水硫酸钠,其添加量为钨元素添加量的10~20wt%,所述碳酸盐为碳酸钠,其添加量为钨元素添加量的60~70wt%,所述助燃介质为煤、焦炭、炭精、秸秆中的一种或几种,其添加量为碱浸钨渣渣重的20wt%,采用马弗炉对混合物料进行焙烧熔炼,熔炼温度控制在650~800℃,熔炼时间为5~15h。本步骤中,由于马弗炉内不是封闭空间,会有氧气进入参与反应,与碱浸钨渣中的碳化钨反应生成 W_3O_3 ,其反应方程式如下:

[0028] $2WC + 5O_2 = 2W_3O_3 + 2CO_2$

[0029] 本步骤所采用的无水硫酸钠起到氧化作用,由于马弗炉内的氧气不足以把WC全部氧化为 W_3O_3 ,需要加入一定量的硫酸钠去氧化WC,其反应方程式如下:

[0030] $WC + 2Na_2SO_4 = Na_2WO_4 + Na_2S + CO_2 \uparrow + SO_2 \uparrow$

[0031] 本步骤所采用的碳酸钠与碱浸钨渣中少量的钨酸钴反应生成钨酸钠,同时碳酸钠与碱浸钨渣焙烧产生的三氧化钨反应生成钨酸钠,其反应方程式如下:

[0032] $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CoWO}_4 = \text{CoCO}_3 + \text{Na}_2\text{WO}_4$

[0033] $\text{WO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{CO}_2\uparrow$

[0034] 本步骤所采用的助燃介质与马弗炉内的氧气反应放出热量,起到提供热源的作用,能够稳定热平衡,在所述温度650~800℃下,助燃介质与无水硫酸钠的反应程度很少,可以忽略不计。

[0035] 步骤S3、焙烧料破碎与制样。

[0036] 将所得的所述焙烧料进行破碎,并采用球磨机干磨过筛。本步骤中,所述焙烧料通过颚式破碎机进行破碎,干磨过筛时,控制至少85wt%的过焙烧料颗粒粒度小于100目。

[0037] 步骤S4、焙烧料水浸。

[0038] 将过筛后的焙烧料进行水浸,控制浸出温度、浸出时间以及浸出液固比,焙烧料中的钨酸钠分离富集于水相而得以回收。本步骤中,浸出温度为50~100℃,浸出时间为3~4h,浸出液固比为4:1~7:1,所得液体即为钨酸钠水溶液,固体为浸出渣。

[0039] 为了说明本发明所述的技术方案,下面通过具体实施例来进行说明。

[0040] 实施例一:

[0041] 1.采用多点随机取样的方法取得制样后的碱浸钨渣,对其主要元素含量进行了分析检测,以质量百分比计,其检测结果为:W0₃ 69.17%,Co 7.14%,Ni 1.58%,Fe 1.37%。

[0042] 2.称取200g碱浸钨渣、65.82g碳酸钠(钨金属量的60%)、21.94g无水硫酸钠(钨金属量的20%)和40g焦炭(碱浸钨渣渣重的20%),混合均匀后置于磁舟内,然后将磁舟放入马弗炉中进行焙烧熔炼,马弗炉从室温升温至750℃后进行保温,继续熔炼5h。

[0043] 3.待熔炼结束后,关闭马弗炉保温程序,使其自然冷却至室温,取出磁舟,使用颚式破碎机将焙烧料破碎,并用球磨机干磨制样,控制至少90wt%的过焙烧料颗粒粒度小于100目。

[0044] 4.将干磨制样好的焙烧料进行水浸,浸出温度为70℃,液固比为7:1,浸出时间为3.5h,待水浸结束后,经液固分离得到钨酸钠溶液,其中钨含量(以W0₃计)为74.01g/L,浸出渣经洗涤、烘干后,钨含量(以W0₃计)为1.23%,钨的回收率为99.38%。

[0045] 实施例二:

[0046] 1.采用多点随机取样的方法取得制样后的碱浸钨渣,对其主要元素含量进行了分析检测,以质量百分比计,其检测结果为:W0₃ 62.87%,Co 6.89%,Ni 1.22%,Fe 1.79%。

[0047] 2.称取200g碱浸钨渣、69.80g碳酸钠(钨金属量的70%)、14.96g无水硫酸钠(钨金属量的15%)和40g焦炭(碱浸钨渣渣重的20%),混合均匀后置于磁舟内,然后将磁舟放入马弗炉中进行焙烧熔炼,马弗炉从室温升温至780℃后进行保温,继续熔炼6h。

[0048] 3.待熔炼结束后,关闭马弗炉保温程序,使其自然冷却至室温,取出磁舟,使用颚式破碎机将焙烧料破碎,并用球磨机干磨制样,控制至少90wt%的过焙烧料颗粒粒度小于100目。

[0049] 4.将干磨制样好的焙烧料进行水浸,浸出温度为60℃,液固比为6:1,浸出时间为4h,待水浸结束后,经液固分离得到钨酸钠溶液,其中钨含量(以W0₃计)为46.89g/L,浸出渣经洗涤、烘干后,钨含量(以W0₃计)为0.58%,钨的回收率为98.68%。

[0050] 对比例一：

[0051] 本对比例所采用的工艺与实施例一相类似，区别在于，采用碳酸钠单盐熔融体系对钨进行回收，主要步骤如下：

[0052] 1. 选用与实施例一相同的样品和采样方法，采用多点随机取样的方法取得制样后的碱浸钨渣，对其主要元素含量进行了分析检测，以质量百分比计，其检测结果为： W_{O_3} 69.17%，Co 7.14%，Ni 1.58%，Fe 1.37%。

[0053] 2. 称取200g碱浸钨渣、65.82g碳酸钠（钨金属量的60%）和40g焦炭（渣重的20%），混合均匀后置于磁舟内，然后将磁舟放入马弗炉中进行焙烧熔炼，马弗炉从室温升温至750℃后进行保温，继续熔炼5h。

[0054] 3. 待熔炼结束后，关闭马弗炉保温程序，使其自然冷却至室温，取出磁舟，使用颚式破碎机将焙烧料破碎，并用球磨机干磨制样，控制至少90wt%的过焙烧料颗粒粒度小于100目。

[0055] 4. 将干磨制样好的焙烧料进行水浸，浸出温度为70℃，液固比为7:1，浸出时间为3.5h，待水浸结束后，经液固分离得到钨酸钠溶液，其中钨含量（以 W_{O_3} 计）为63.94g/L，浸出渣经洗涤、烘干后，钨含量（以 W_{O_3} 计）为8.33%，钨的回收率为94.64%。

[0056] 对比例二：

[0057] 本对比例所采用的工艺与实施例一相类似，区别在于，不添加焦炭对钨进行回收，主要步骤如下：

[0058] 1. 选用与实施例一相同的样品和采样方法，采用多点随机取样的方法取得制样后的碱浸钨渣，对其主要元素含量进行了分析检测，以质量百分比计，其检测结果为： W_{O_3} 69.17%，Co 7.14%，Ni 1.58%，Fe 1.37%。

[0059] 2. 称取200g碱浸钨渣、65.82g碳酸钠（钨金属量的60%）和21.94g无水硫酸钠（钨金属量的20%），混合均匀后置于磁舟内，然后将磁舟放入马弗炉中进行焙烧熔炼，马弗炉从室温升温至750℃后进行保温，继续熔炼5h。

[0060] 3. 待熔炼结束后，关闭马弗炉保温程序，使其自然冷却至室温，取出磁舟，使用颚式破碎机将焙烧料破碎，并用球磨机干磨制样，控制至少90wt%的过焙烧料颗粒粒度小于100目。

[0061] 4. 将干磨制样好的焙烧料进行水浸，浸出温度为70℃，液固比为7:1，浸出时间为3.5h，待水浸结束后，经液固分离得到钨酸钠溶液，其中钨含量（以 W_{O_3} 计）为67.01g/L，浸出渣经洗涤、烘干后，钨含量（以 W_{O_3} 计）为12.52%，钨的回收率为92.37%。

[0062] 通过实施例一与对比例一可见，在本发明实施例一中采用无水硫酸钠与碳酸钠混盐体系，在焙烧过程中提供弱氧化环境，有利于低价钨的氧化与回收，钨的回收率达到99.38%，在对比例一中，采用碳酸钠单盐熔融体系，相比于无水硫酸钠与碳酸钠的混盐体系，炉料氧化程度较弱，钨回收率有所下降，为94.64%。通过实施例一与对比例二可见，在本实施例一中，在焙烧熔炼时加入了焦炭，其能有效改善料层导热性能，降低料层不同部位受热不均的现象，有利于提高钨回收率，而对比例二中没有添加焦炭，炉料导热性能受到影响，钨回收率有所降低，为92.37%。

[0063] 在本发明实施例中，采用无水硫酸钠与碳酸钠混盐体系，可在焙烧过程中提供弱氧化环境，有利于低价钨的氧化与回收，突破了碱浸钨渣一步法高效分离回收钨的技术瓶

颈,缩短了钨回收的流程路线,提高了生产率,同时在熔融物料中加入助燃介质(煤、焦炭、炭精、秸秆等),可有效改善料层导热性能,降低料层不同部位受热不均的现象,有利于提高钨回收率,并且采用水浸法富集焙烧料中的钨酸盐,浸出率高、浸出成本低、环境污染小,浸出渣可视其钴、镍等有价值元素含量进行后续分离回收。

[0064] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

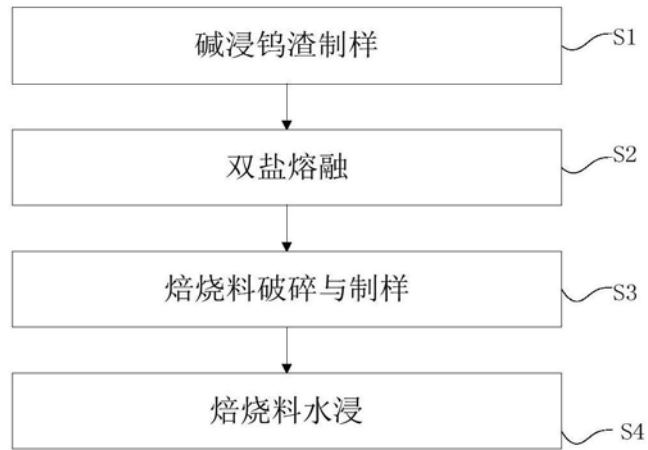


图1