



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102212697 A

(43) 申请公布日 2011.10.12

(21) 申请号 201110130179.9

C22B 47/00(2006.01)

(22) 申请日 2011.05.18

(71) 申请人 湖南稀土金属材料研究院

地址 410100 湖南省长沙市芙蓉区隆平高科技园隆园二路 108 号

(72) 发明人 刘宇晖 欧阳宇平 李世勇

苏正夫 郭海军

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限

责任公司 11240

代理人 吴贵明

(51) Int. Cl.

C22B 7/00(2006.01)

C22B 3/10(2006.01)

C22B 3/24(2006.01)

C22B 3/26(2006.01)

C22B 34/30(2006.01)

C22B 61/00(2006.01)

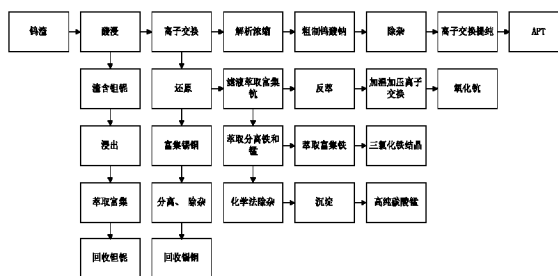
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

钨渣处理方法

(57) 摘要

本发明公开了一种钨渣处理方法。该钨渣处理方法包括以下步骤:溶料步骤,将钨渣和 50~65℃、15%~30%的 HCl 溶液混合,并加入钨稳定剂,反应完成后,过滤得酸性溶液;以及回收钨的步骤,采用弱碱性丙烯酸系阴离子交换树脂吸附酸性溶液中的钨,得到尾液 I,用氢氧化钠溶液解析交换树脂得到钨酸钠,从钨酸钠中回收制得钨。应用本发明的技术方案,采用 HCl 溶液低温常压浸出钨渣,在酸性条件下一步法直接回收钨,工艺简单且回收成本低。



1. 一种钨渣处理方法,其特征在于,包括以下步骤:

溶料步骤,将钨渣和 50 ~ 65°C、15% ~ 30% 的 HCl 溶液混合,并加入钨稳定剂,反应完成后,过滤得到酸性溶液;以及

回收钨的步骤,采用弱碱性丙烯酸系阴离子交换树脂吸附所述酸性溶液中的钨,得到尾液 I,用氢氧化钠溶液解析交换树脂得到钨酸钠,从所述钨酸钠中回收所述钨。

2. 根据权利要求 1 所述的钨渣处理方法,其特征在于,所述钨稳定剂是碱金属氟化物和磷酸盐的混合物,所述钨稳定剂与钨渣的质量比为 1.5 ~ 2.5 : 100。

3. 根据权利要求 2 所述的钨渣处理方法,其特征在于,在所述溶料步骤中,当钨渣和 HCl 混合液 pH 值到 1.0 左右时,再加入浓 HCl 溶液,使固体与液体的体积比为 1 : 3.0 ~ 3.5,搅拌并煮沸保温 2h ~ 5h,将温度降至 80°C 以下时,进行过滤,得到所述酸性溶液。

4. 根据权利要求 1 所述的钨渣处理方法,其特征在于,所述弱碱性丙烯酸系阴离子交换树脂是 D314。

5. 根据权利要求 1 所述的钨渣处理方法,其特征在于,还包括:

Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的制备步骤:在所述尾液 I 中加入铜还原剂和锡还原剂,采用萃取剂 I 萃取富集钪,得尾液 II,用碱反萃所述萃取剂 I,酸溶后用加温加压离子交换方法提取钪,所述萃取剂 I 为 P204、煤油和 TBP 的混合物。

6. 根据权利要求 5 所述的钨渣处理方法,其特征在于,所述铜还原剂和锡还原剂为铁粉或铁屑。

7. 根据权利要求 6 所述的钨渣处理方法,其特征在于,还包括:

FeCl<sub>3</sub> 的制备步骤:在所述尾液 II 加入氧化剂,用萃取剂 II 萃取铁并富集提取铁,得尾液 III,反萃所述萃取剂 II 得到 FeCl<sub>3</sub> 溶液,其中,所述萃取剂 II 为 N503 萃取剂或 N235 萃取剂。

8. 根据权利要求 7 所述的钨渣处理方法,其特征在于,所述氧化剂是 MnO<sub>2</sub>。

9. 根据权利要求 8 所述的钨渣处理方法,其特征在于,还包括:

MnCO<sub>3</sub> 的制备步骤:除去所述尾液 III 中的 Fe、As、Al、Si、Ca 和 Mg 后,加入 NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 过滤制得 MnCO<sub>3</sub>。

## 钨渣处理方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及钨渣处理技术,具体涉及一种钨渣处理方法,用于从钨渣中综合回收有价元素。

### 背景技术

[0002] 我国是一个钨资源大国,钨矿储量和开采量均占世界首位,但随着钨资源的开发,我国的钨资源将会逐渐枯竭。不仅是钨资源如此,其他有色金属资源也面临同样严峻的问题。黑钨精矿经碱浸提取钨酸钠后所得的残渣,称之为钨渣。几十年来,我国已经积累了未作处理钨渣达百万吨,而且每年还有新的钨渣产生。这些钨渣不但给环境造成很大的负担,而且在很大程度上浪费了国家的有色金属资源。因为钨渣中除含钨外,还含有铁、锰、钽、钼、铌等有价元素,是一笔丰富的有色金属资源。在矿产资源日益枯竭的今天,如何综合利用钨渣回收其中的有价元素,使得有色金属资源得到可持续发展,同时减少钨渣日益堆积对环境造成的污染,具有十分重要的社会经济意义和战略意义。

[0003] 目前,从钨渣中回收有色金属主要采用湿法处理和火法-湿法相结合处理的方法。其中,湿法处理是大多数国家所采用的方法。因为钨渣是提钨的重要原料,所以对钨渣提钨的研究比较多,如湖南稀土金属材料研究院从上世纪八十年代就采用硫酸浸取, P204+TBP+ 煤油萃取, NaOH 反萃, 盐酸溶解, 氨水沉淀, 草酸沉淀等过程, 成功制备高纯氧化钨。株洲硬质合金厂采用的从钨渣中提钨, 也是采用硫酸浸出, 用 P204+TBP+ 煤油萃钨, NaOH 反萃, 盐酸溶解,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  除 Ca, 苦杏仁酸除 Zr, PMBP+ 苯除稀土, 如此反复几次, 得到 99.999% 的氧化钨。徐廷华等提出的从钨渣中提钨也是采用硫酸浸出, P507 萃取,  $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{H}_2\text{O}_2+\text{HF}$  反萃。刘慧中提出用硫酸溶料, 伯胺 N1923 萃取剂萃取, 盐酸反萃, 草酸沉淀, 灼烧后得粗氧化钨。钟学明也提出用硫酸浸出, 不同浓度的伯胺 N1923 萃取剂除杂、富集钨, 氨水沉淀, 盐酸溶解, 草酸沉淀后得到氧化钨。戴艳阳等提出回收钨渣中 Ta、Nb 的方法。Clarence D Vanderpool 等在美国专利中提出, 足量的硫酸加还原剂碳在高温下溶解浸取钨渣, 用氢氧化钠浸出钨, 用三烷基伯胺和芳香脂萃钨, 盐酸反萃, 将反萃液蒸干, 或采用二烷基磷酸萃钨, 碳酸氢铵反萃; 在 450℃ 灼烧, 得到粗的氧化钨, 萃余液用氨水中和除铁, 在滤液中通硫化氢除铜、镍、铋、锡、钨, 滤液中加碳酸氢铵沉淀得碳酸锰。火法-湿法相结合处理法应用较少, 主要流程是火法还原冶炼铁锰钨, 用浓硫酸溶解熔炼渣, P204+TBP+ 仲辛醇+煤油萃取, 反萃后再用 TBP 萃淋色层和环烷酸提纯, 草酸沉淀后灼烧成 99.999% 氧化钨。此法是比较全面的综合回收, 但火法冶炼能耗高, 环境污染大, 与现在提倡的节能减排, 清洁环境型生产的发展方向背道而驰。

[0004] 目前, 钨资源越来越紧张, 从自身经济效益出发, 钨冶炼厂家本身也不得不进行技术改造, 生产技术在不断提高, 一般采用烧碱高温高压压煮法或纯碱高温高压压煮法分解钨渣, 提取液与从精矿中压煮而得的钨浸取液合并后, 再进行除杂处理。但对钨渣的处理仅局限在钨的回收。

## 发明内容

[0005] 本发明旨在提供一种钨渣处理方法,以解决现有技术中钨渣中金属元素回收程序复杂、成本高等技术问题。

[0006] 为了解决上述技术问题,本发明提供了一种钨渣处理方法,包括以下步骤:溶料步骤,将钨渣和 50 ~ 65°C、15% ~ 30% 的 HCl 溶液混合,并加入钨稳定剂,反应完成后,过滤得到酸性溶液;以及回收钨的步骤,采用弱碱性丙烯酸系阴离子交换树脂吸附所述酸性溶液中的钨,得到尾液 I,用氢氧化钠溶液解析交换树脂得到钨酸钠,从钨酸钠中回收钨。

[0007] 进一步地,钨稳定剂是碱金属氟化物和磷酸盐的混合物,钨稳定剂与钨渣的质量比为 1.5 ~ 2.5 : 100。

[0008] 进一步地,在溶料步骤中,当钨渣和 HCl 混合液 pH 值到 1.0 左右时,再加入浓 HCl 溶液,使固体与液体的体积比为 1 : 3.0 ~ 3.5,搅拌并煮沸保温 2h ~ 5h,将温度降至 80°C 以下时,进行过滤,得到酸性溶液。

[0009] 进一步地,弱碱性丙烯酸系阴离子交换树脂是 D314。

[0010] 进一步地,该钨渣处理方法还包括  $Sc_2O_3$  的制备步骤:在尾液 I 中加入铜还原剂和锡还原剂,采用萃取剂 I 萃取富集钪,得尾液 II,用碱反萃萃取剂 I,酸溶后用加温加压离子交换方法提取钪,萃取剂 I 为 P204、煤油和 TBP 的混合物。

[0011] 进一步地,铜还原剂和锡还原剂为铁粉或铁屑。

[0012] 进一步地,该钨渣处理方法还包括  $FeCl_3$  的制备步骤:在尾液 II 加入氧化剂,用萃取剂 II 萃取铁并富集提取铁,得尾液 III,反萃萃取剂 II 得到  $FeCl_3$  溶液,其中,萃取剂 II 为 N503 萃取剂或 N235 萃取剂。

[0013] 进一步地,氧化剂是  $MnO_2$ 。

[0014] 进一步地,该钨渣处理方法还包括  $MnCO_3$  的制备步骤:除去所述尾液 III 中的 Fe、As、Al、Si、Ca 和 Mg 后,加入  $NH_4HCO_3$  过滤制得  $MnCO_3$ 。

[0015] 应用本发明的技术方案,采用 HCl 溶液低温常压浸出钨渣,在酸性条件下一步法直接回收钨,工艺简单且回收成本低;本技术方案中,铁以用途广泛价值较高的三氯化铁形式回收,解决了沉淀铁渣造成二次污染的难题;另外,对钨渣中钨、钪、铁、锰、锡、铜、钽铌有价元素等进行了综合回收,降低了回收成本,且处理无害化。

## 附图说明

[0016] 说明书附图用来提供对本发明的进一步理解,构成本发明的一部分,本发明的示意性实施例及其说明用于解释本发明,并不构成对本发明的不当限定。在附图中:

[0017] 图 1 示出了本发明从钨渣中回收钨的流程图;以及

[0018] 图 2 示出了本发明实施例 1 钨渣处理方法的流程图。

## 具体实施方式

[0019] 需要说明的是,在不冲突的情况下,本发明中的实施例及实施例中的特征可以相互组合。下面将参考附图并结合实施例来详细说明本发明。

[0020] 本发明提供了一种钨渣处理方法,如图 1 所示包括以下步骤:溶料步骤,将钨渣和 50 ~ 65°C、15% ~ 30% (质量分数) 的 HCl 溶液混合,并加入钨稳定剂,反应完成后,过滤

得到酸性溶液；以及回收钨的步骤，采用弱碱性丙烯酸系阴离子交换树脂吸附所述酸性溶液中的钨，得到尾液 I，用氢氧化钠溶液解析交换树脂得到钨酸钠，从钨酸钠中回收钨。其中，钨稳定剂是指能够使钨在酸性条件下稳定存在的添加剂。该钨稳定剂只要能使钨在酸性条件下稳定存在即可，例如碱金属氟化物和磷酸盐、氟化铵、磷酸等均可以，优选碱金属氟化物和磷酸盐的混合物，其两种组分的含量可以根据实际需要进行配比。优选地，钨稳定剂是氟化钠和磷酸三钠的混合物，且钨稳定剂与钨渣总重量比值为 1.5 ~ 2.5 : 100。因为采用氟化钠和磷酸三钠作为添加剂不会引入影响后续提取及纯化操作的杂质离子，而且磷酸根离子与钨形成杂多酸，有利于钨在酸性溶液中存在，氟离子与钙形成更难溶的氟化钙，与硅形成络合离子，均有利于钨的浸出。

[0021] 进一步地，在溶料步骤中，当钨渣和 HCl 混合液 pH 值到 1.0 左右时，再加入一定量的浓 HCl 溶液，使固体与液体的体积比为 1 : 3.0 ~ 3.5，这样使反应体系处于一定的酸性环境下，有利于钨酸的电离，钨酸溶解度增大，使钨渣中钨的浸出率增大。将该固液混合物煮沸保温 2h ~ 5h，搅拌，当温度降至 80℃ 以下时，进行过滤，然后用水洗涤钨渣得酸性溶液。

[0022] 优选地，在钨渣溶料前先进行钨渣的粉碎，钨渣颗粒越小越利于反应的进行，一般粉碎至钨渣的粒度小于 150 μm。

[0023] 其中弱碱性丙烯酸系阴离子交换树脂可以选用 D314、D396、D318 等，优选地，弱碱性丙烯酸系阴离子交换树脂 D314，因为 D314 是大孔结构的丙烯酸甲酯共聚交联高分子聚合物，通过多乙烯多胺解得的多胺基弱碱性离子交换树脂，具有交换容量大，体积变化小，机械强度高，化学稳定性好，抗污染，抗氧化性能优越，交换速度快等特点，是处理钨钼的最佳树脂。

[0024] 进一步地，本发明还包括  $Sc_2O_3$  制备步骤：在尾液 I 中加入还原剂使铜和锡还原出来，然后采用混合萃取剂 I 萃取富集钨后得尾液 II，用碱反萃萃取剂 I，酸溶后用加温加压离子交换技术提纯钨。其中还原剂优选为铁，萃取剂 I 为 P204、TBP 和煤油的混合物，其中 P204、TBP、煤油的体积比为 10 ~ 12 : 3 ~ 8 : 80 ~ 87。

[0025] 进一步地，该钨渣处理方法还包括  $FeCl_3$  的制备步骤：在尾液 II 加入氧化剂，用反萃萃取剂 II 萃取铁并富集提纯铁，得尾液 III，反萃萃取剂 II 得到  $FeCl_3$  溶液，其中，氧化剂可以是  $MnO_2$ ，萃取剂 II 可以是 N503 萃取剂或 N235 萃取剂。因为在  $Sc_2O_3$  制备步骤中，所用还原剂是铁，在本步骤中萃取得到三氯化铁溶液，不但可有效解决沉淀法除铁带来的二次污染问题，也不会引入其他需要除杂的元素。

[0026] 进一步地，该钨渣处理方法还包括  $MnCO_3$  的制备步骤：除去尾液 III 中的 Fe、As、Al、Si，经过加入  $Na_2S$  溶液除去重金属，深度除 Si，除 Ca、Mg 后加入  $NH_4HCO_3$  过滤步骤制得  $MnCO_3$ 。因此，在  $FeCl_3$  的制备步骤中氧化剂选用  $MnO_2$ ，也为后续的元素回收步骤提供方便。

[0027] 进一步地，当钨渣中钽铌的含量较高时，通过本发明的方法还可以从制备钨前的酸性溶液中富集得到钽铌。

[0028] 本技术对钨渣中钨、钼、铁、锰、锡、铜、钽铌有价元素等进行了综合回收，降低了回收成本，且处理无害化。采用酸溶解钨渣在酸性条件下回收钨同时回收其他元素，比现行的湿法少一道碱浸提钨的工艺，工艺更简单可行。

[0029] 如图 2 所示的钨渣处理方法：

[0030] 溶料步骤：

[0031] 首先往槽体内加入计算量的 15%~30% HCl 溶液，加热至 50℃~65℃，搅拌状态下慢慢地加入原料，原料最好事先稍破碎，使钨渣的粒度小于 150 μm，加入速度以不冒槽为宜，同时加入占钨渣重量 1.5%~2.5% 的氟化钠和磷酸三钠作为钨稳定剂，其中氟化钠和磷酸三钠的摩尔比为 1 : 2，当 pH 值到 1.0 左右时，再加入一定量的浓 HCl 溶液，使固体与液体的体积比为 1 : 3.0~3.5，煮沸保温 2h~5h，继续搅拌，当温度降至 80℃ 以下时，可以进行板框压滤，压滤之后加水洗涤。

[0032] 钨的制备

[0033] 采用大孔弱碱性丙烯酸系阴离子交换树脂 D314，交换柱可以根据需要确定大小，可以选取直径：柱长 = 1 : 4~6 的交换柱。将过滤后的料液，流经转型后的交换柱，交换时线速度控制 6~10cm/min，检验出口尾液 I 中  $WO_3$  含量，控制尾液 I 中  $WO_3$  浓度小于 0.05g/L。当尾液 I 中  $WO_3$  含量超标时，停止吸附，改用水洗，然后用 2~4mol/L 的氢氧化钠解析，解吸液用量：约为树脂体积的 0.4~1.0 倍。

[0034] 解析液为钨酸钠溶液，用  $H_2SO_4$  调节酸度，控制  $NaOH < 8g/L$ ， $WO_3 < 30g/L$ ，再通过强碱性凝胶型阴离子树脂 201×7 进行纯化，用 6~10g/L NaCl 作为淋洗液，用 3~4mol/L  $NH_4Cl+2~4mol/LNH_3H_2O$  作为解吸剂，线速度：20~25cm/min，用量约为树脂体积的 0.4~1.0 倍。

[0035] 将解吸液打入搪瓷反应釜中，加热至 80~85℃ 进行蒸发结晶，产生的氨气通过吸收塔吸收可循环使用，终点 pH7.5~8.5，控制结晶率 85~92%，晶体真空抽滤，并用 30~40℃ 水洗涤，洗液和母液返回吸附。将洗涤好的晶体在 120℃ 干燥，得到仲钨酸铵 (APT)。

[0036]  $Sc_2O_3$  的制备

[0037] 将吸附钨后的尾液 I 打入还原槽内，测量计算铜锡的含量，边加热边按铜锡：铁 = 1 : 1 的比例加入铁粉，同时控制溶液一定的酸度，使溶液中的铜锡还原出来，同时铁以  $Fe^{2+}$  形式存在。若溶液中 As 含量较高，在还原过程中，小心  $AsH_3$  剧毒气体的产生，必须有通风管道进入吸收塔后才排入大气中。趁热过滤。将还原后的溶液进行板框压滤，并用水洗渣，滤液在储槽中静置一晚后再精过滤，溶液才可进萃取。

[0038] 将滤液打入盛有萃取剂 I (P204+煤油+TBP) 有机相的萃取槽内， $O/A = 1 : 10~15$ ，搅拌 10~30min，澄清，重复几次，至萃余液即尾液 II 中  $Sc_2O_3$  含量小于 1~0.5mg/L，停止萃取，加入纯水进行洗涤，接着加入 2~4M NaOH 进行反萃，逆流 3~4 次。

[0039] 将 NaOH 反萃下来的反萃物过滤，加入稀 HCl 溶液进行优溶，滤液用草酸沉淀，灼烧之后再硝酸溶解，用加温加压离子交换进行纯化，高纯草酸沉淀后得到高纯氧化钪。

[0040]  $FeCl_3$  的制备

[0041] 将萃钪之后的萃余液即尾液 II 打入槽内，加热至 95℃，加入计算量的  $MnO_2$ ，加入盐酸使溶液中 HCl 含量 20~40g/L 左右，保持溶液清亮，保温一定时间，至无  $Fe^{2+}$ ，趁热过滤。

[0042] 用萃取剂 II (N503 萃取剂或 N235 萃取剂) 有机相萃取已氧化的料液，余液即尾液 III 中  $Fe^{3+} 2~5g/L$ ，萃余液进储槽，然后加入纯水进行反萃， $O/A = 3~5 : 1$ ，反萃 4~6 级，有机相用盐酸酸化， $O/A = 3.5 : 1$ ，搅拌 5~10min。

[0043] 反萃液加至搪瓷反应釜中，加热浓缩结晶。

[0044]  $\text{MnCO}_3$  的制备

[0045] 除 Fe、As、Al、Si :将萃 Fe 之后的萃余液即尾液 III 打入槽内,加热至  $85^\circ\text{C}$  以上,加入氨水调节 pH 至 5.5 ~ 6.0,煮沸 20min,抽滤,滤渣热水洗涤 2 次。

[0046] 除重金属 :滤液加热至  $90^\circ\text{C}$  以上,在搅拌状态下慢慢滴入  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液,按 3 ~ 5% 加入硫化剂,搅拌 1 ~ 2h,检验重金属含量合格后压滤,滤渣收集,滤液静置。

[0047] 深度除 Si :当 Si 含量高时,还需此步深度除 Si。在除重金属后的滤液中,于室温下滴加摩尔比为 1 : 3 的  $\text{H}_2\text{O}_2+\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  的混合溶液,静置,过滤除去不溶物。

[0048] 除 Ca 和 Mg :将除 Si 后的滤液加热升温至  $85^\circ\text{C}$ ,搅拌下缓慢加入 NaF 溶液,NaF 加入量为 Ca 和 Mg 总物质量的 5 ~ 7 倍,煮沸,继续搅拌 40 ~ 55min,静置,过滤除去不溶物。

[0049] 沉淀 :将除 Ca 和 Mg 后的滤液加热升温至  $60^\circ\text{C}$ ,搅拌下加入  $45 \sim 55^\circ\text{C}$  的  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  溶液,反应终点 pH6.5 ~ 7.0。保温 1 ~ 2h,过滤,用纯水洗涤至无  $\text{Cl}^-$ 。

[0050] 干燥 :用离心机将沉淀物甩干后,在  $70 \sim 75^\circ\text{C}$  干燥。

[0051] 通过本实施例的方法综合回收钨渣中的有价元素,钨的回收率达到 80%,钽的回收率达到 50%,铁的回收率达到  $\geq 85\%$ ,锰的回收率达到  $\geq 80\%$ 。

[0052] 以上所述仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,对于本领域的技术人员来说,本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

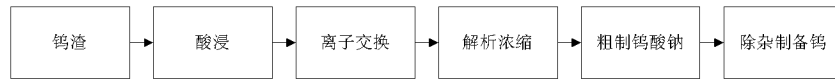


图 1

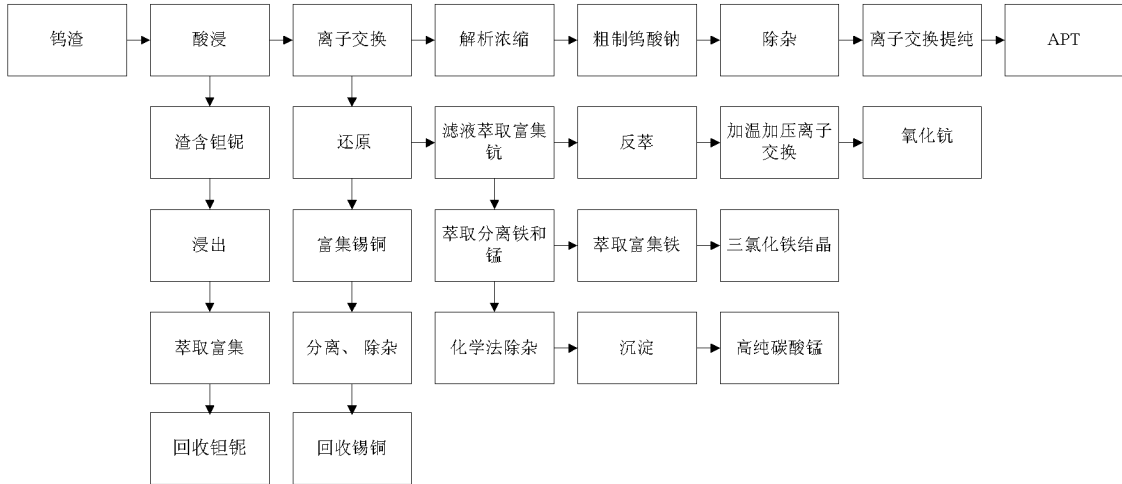


图 2