

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2012 年 6 月 28 日 (28.06.2012)



(10) 国际公布号
WO 2012/083583 A1

- (51) 国际专利分类号:
C22B 3/06 (2006.01) C22B 34/36 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2011/001895
- (22) 国际申请日: 2011 年 11 月 11 日 (11.11.2011)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201010605094.7 2010 年 12 月 24 日 (24.12.2010) CN
201010605095.1 2010 年 12 月 24 日 (24.12.2010) CN
201010605103.2 2010 年 12 月 24 日 (24.12.2010) CN
201010605107.0 2010 年 12 月 24 日 (24.12.2010) CN
201010605110.2 2010 年 12 月 24 日 (24.12.2010) CN
- (71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 中南大学 (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国湖南省长沙市麓山南路 932 号, Hunan 410083 (CN)。
- (72) 发明人; 及
(75) 发明人/申请人 (仅对美国): 赵中伟 (ZHAO, Zhongwei) [CN/CN]; 中国湖南省长沙市麓山南路 932 号, Hunan 410083 (CN)。 李江涛 (LI, Jiangtao) [CN/CN]; 中国湖南省长沙市麓山南路 932 号, Hunan 410083 (CN)。
- (74) 代理人: 长沙市融智专利事务所 (CHANGSHA RONGZHI PATENT AGENCY); 中国湖南省长沙市人民路 308 号, Hunan 410011 (CN)。
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

[见续页]

(54) Title: METHOD FOR EXTRACTING TUNGSTEN FROM SCHEELITE

(54) 发明名称: 一种从白钨矿中提取钨的方法

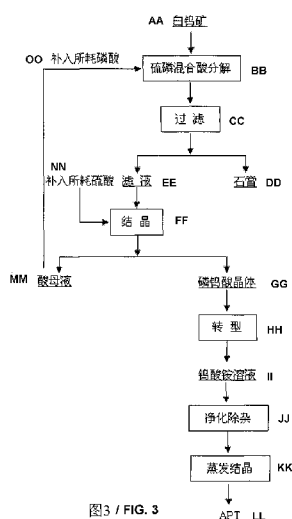


图3 / FIG. 3

(57) Abstract: Disclosed is a method for extracting tungsten from scheelite, which comprises: introducing mixed acid consisted of sulfuric acid and phosphoric acid into a decomposition reactor, heating to 70-100°C, and then adding scheelite, maintaining the solid-liquid ratio at 3:1-8:1L/kg, filtrating after 1-6h of reaction, crystallizing the obtained filtrate which is compensated with sulfuric acid consumed by the reaction to obtain phosphotungstic acid crystal, dissolving phosphotungstic acid crystal in water and transforming it to obtain ammonium tungstate solution containing 200-300g/L of WO₃, which is used for preparing APT, while returning the obtained crystal mother liquor for ore leaching after being compensated with phosphoric acid and water to the initial level. The invention saves cost of phosphorus-removal reagent and loss of Tungsten; is capable of high efficient scheelite leaching at normal pressure, and overcomes the problems such as Cl⁻ corrosion and heavy volatilization of HCl in traditional acid decomposition process; realizes the recycling of phosphoric acid in general, and greatly reduces the cost of leaching and the quantity of wastewater discharging; and has short flow process, convenient operation, and is adaptive for industrial application.

[见续页]

AA SCHEELITE
BB DECOMPOSING BY ADDING MIXED ACID OF SULFURIC ACID AND PHOSPHORIC ACID
CC FILTERING
DD GYPSUM
EE FILTRATE
FF CRYSTALLIZATION
GG PHOSPHOTUNGSTIC ACID CRYSTAL
HH TRANSFORMING
II AMMONIUM TUNGSTATE SOLUTION
JJ PURIFYING
KK EVAPORATION AND CRYSTALLIZATION
LL APT
MM ACID MOTHER LIQUOR
NN COMPENSATING CONSUMED SULFURIC ACID
OO COMPENSATING CONSUMED PHOSPHORIC ACID



WO 2012/083583 A1



(84) **指定国** (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,

CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(57) **摘要:**

本发明公开了一种从白钨矿中提取钨的方法, 将硫酸和磷酸的混合酸加入到分解反应槽中, 升温至 70~100℃后加入白钨矿, 液固比控制在 3:1~8:1 L/kg, 反应 1~6h 后过滤, 得到的滤液补入反应所消耗的硫酸后采用结晶的方法得到磷钨酸晶体, 磷钨酸结晶水溶解后经转型得到含 WO_3 200~300g/L 的钨酸铵溶液用于制备 APT, 得到的结晶母液补入磷酸和水到初始水平后返回浸矿。本发明节约了白钨矿除磷试剂成本及钨的损失; 实现了白钨矿的高效常压浸出, 克服了传统的酸分解工艺中的 Cl^- 腐蚀和 HCl 挥发严重问题; 基本实现了磷酸的循环利用, 极大降低了浸出成本和废水的排放量; 整个流程短, 操作方便, 易于实现工业化。

一种从白钨矿中提取钨的方法

技术领域

本发明涉及湿法冶金领域中稀有高熔点金属钨的提取，具体来说是一种从白钨矿中提取钨的方法。

背景技术

钨被誉为“工业牙齿”、“战争金属”，由于全球储量少、需求强劲，钨在许多国家早就被列入战略储备清单，其战略地位不可替代。

世界上约有2/3的钨资源是以白钨矿形式存在。国际上处理白钨矿主要采用苏打压煮法，该方法可以稳定地分解低品位白钨矿，渣含 WO_3 一般稳定在1%以下，但是试剂用量太大，一般要达到理论量的3倍。有实验室研究甚至要用到5-6倍。而且操作温度也高达225℃左右，设备压力达20atm。

而在中国目前还没有形成专门的白钨矿处理工艺，主要是延用黑钨矿 NaOH 压煮的处理技术来处理白钨矿(该工艺产量占80%以上)。该工艺在高碱浓度，高碱用量，高温高压的强化条件下使得白钨矿得以有效分解，渣含 WO_3 可降到1-3%。不过这也造成了该工艺能耗大，生产成本低，后续工序废水排放量大等缺点，不符合我国节能减排、低碳经济的发展要求。

酸分解法主要用盐酸来处理白钨精矿，热力学研究表明其反应趋势很高。但盐酸分解时钨酸呈黄色胶状包裹在未分解的白钨表面，容易导致分解不完全，而且盐酸的酸腐蚀和挥发问题严重，工作环境恶劣，最终大量的剩余盐酸母液经石灰中和成 CaCl_2 溶液而排放，目前已基本上弃置不用。

由于钨可与磷、砷、硅等杂质形成杂钨比为1:6~1:12的可溶性的杂多酸(如 $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$)，在盐酸分解过程中少量的磷就可以造成大量钨的分散和损失，因此盐酸分解工艺主要处理高品位白钨精矿(要求磷、砷等杂质低)。但有人反其道而用之，在浸出过程中特地加入少量磷酸使钨进入溶液，从而解

决盐酸分解时的钨酸包裹而影响分解的问题。据研究(刘玉, 刘琦, 卢铁军, 尤大钺. 几种不同白钨精矿盐酸络合浸取的动力学研究. 稀有金属与硬质合金. 1989, 2: 10-16)报道, 在磷的用量少的时候仍会出现黄色钨酸, 因此需要较大的过量系数, 而且磷的用量越大浸出速度越快。但是盐酸的腐蚀和挥发问题仍然令人头痛, 所以虽有研究报道但未见工业应用。

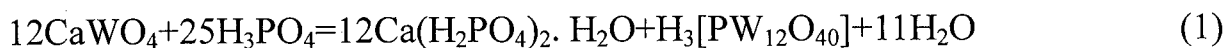
为了克服上述方法中盐酸的腐蚀和挥发问题, 可考虑采用硫酸来替代盐酸, 以实现钨的络合浸出。但是在大量硫酸存在时, 溶液对硫酸钙的过饱和程度极大, 往往导致石膏迅速成核形成大量细密结晶而造成了包裹, 使得分解效果不理想。如美国专利 4168296 报道了用硫酸来浸出白钨矿的研究, 该方法在采用硫酸分解时, 通过加入磷酸、磷酸钙或磷灰岩以提供磷作为钨的络合剂, 但是还需要特别加入一定量的 NaCl 以改善分解。据该专利描述, 为分解 100g 品位 29.6%WO₃ 的钨矿, 用 80g 硫酸和 300ml 水配成浸出液, 则折合溶液硫酸浓度为 241.5g/L, 再在此高浓度的强酸性硫酸溶液中加入 4gNaCl。这时强酸性的硫酸溶液中 HCl 的活度将会很高, 其实就相当于使用了高浓度的盐酸, 其挥发问题和 Cl⁻腐蚀问题又会出现。发明者添加了 4g 磷灰石矿以供反应产生磷酸来结合钨, 磷灰石即便按纯 Ca₅(PO₄)₃F 计算, 全部分解后折合溶液中 P₂O₅ 含量仅为 0.3%, 而前已提及磷酸用量少时容易生成钨酸沉淀。这样石膏和钨酸两者的共同包裹作用严重阻碍了分解的进行。因此, 该分解方法仍需要采用三段浸出才能达到较高分解率。

实际上, H. Razavizadeh 曾按照该专利的条件进行了详细的实验 (Production of tungsten via leaching of scheelite with sulfuric acid. Minerals & Metallurgical Processing. 2006, 23(2): 67-72), 发现在添加了 NaCl 的情况下才可获得较好的浸出效果, 品位为 74.7% WO₃ 的精矿的分解率可达到近 96%, 但折合渣含 WO₃ 仍高达约 5%; 而处理品位为 59% WO₃ 的精矿时的分解率仅有近 62%, 折合渣含 WO₃ 更高达约 20%! 并且我们按该专利的方法, 使用不同品位、不同产地的白钨矿实验也发现, 一段浸出的分解率大约在

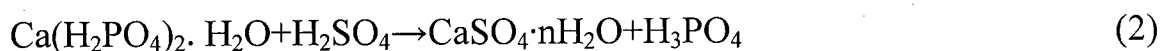
70-80%之间，过滤也十分困难。实验证明也确实需要经三段逆流浸出，还要将来自上段的分解渣再磨以破坏包裹，分解率才可以达到 97-98%。

至于添加 NaCl 的作用机理，据文献(Calcium Sulfate Dihydrate Nucleation in the Presence of Calcium and Sodium Chloride Salts. Ind. Eng. Chem. Res. 2001, 40, 2335-2339)，氯离子的存在可较大幅度地增加硫酸钙结晶的诱导期，从而阻滞自发成核。这当然在一定程度上有利于形成粗大晶体，避免产物包裹矿物而影响分解。但实际加入氯化钠仍难以达到满意的分解效果，而且引入 Cl^- 还会带来设备腐蚀和 HCl 挥发的问题，也不能解决钨酸包裹的问题。

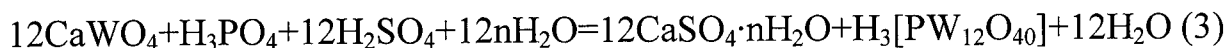
采用高浓度的磷酸 (P_2O_5 浓度为 15%~35%) 来分解白钨矿可大幅提高可溶性的磷钨杂多酸的形成速率，从而避免了生成钨酸沉淀的包裹作用，反应式 (1)。



但是磷酸的成本较高，大量的磷以 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 形式存在难以进一步利用。为此，在分解过程中可配入一定量的 H_2SO_4 与生成的 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 进一步反应，而使钙以硫酸钙形式沉淀并重新生成磷酸，以降低磷酸的消耗，反应式如(2)。



总的反应式为



另外，高浓度的磷酸有利于降低钨矿分解时硫酸钙的过饱和度，这是由于磷酸可络合钙离子，导致硫酸钙的溶解度随着溶液中磷酸浓度的增加而逐步上升，大约在 P_2O_5 为 20%左右达到最大 (80℃时，为无磷酸存在时的 5-7 倍。即便 P_2O_5 升高到 40%左右，溶解度也仍可达无磷酸存在时的 3-5 倍)。进而也就有可能降低硫酸钙的自发成核速率，从而起到促进形成粗大晶体的作用，而避免致密硫酸钙膜的生成来阻碍分解反应。

为此，采用高浓度磷酸来分解白钨矿，并配入一定量的硫酸来再生磷酸的思路，既可解决钨酸包裹问题，使得钨以磷钨杂多酸的形式进入到溶液中去，又可避免产生致密硫酸钙膜，从而达到高效分解白钨矿的目的。另外，经研究发现，磷钨酸的溶解度受磷酸、硫酸浓度和反应温度的影响比较显著，这一特性为磷钨酸与浸出剂的分离提供了思路（比如，在磷酸浓度为含 P_2O_5 20%的体系下，我们实验测得的磷钨酸的溶解度随硫酸浓度和温度的变化图为图 1，结晶得到的晶体为图 2）。即在高的酸浓度下可采用冷却结晶（或浓缩结晶）使磷钨酸从浸出液中结晶出来，从而实现钨与浸出剂的分离，这样将极大简化工艺的流程。结晶后的母液补入浸出剂到初始水平后可用于返回新一轮浸矿。

发明内容

本发明的目的是提供一种无污染，成本低，能耗低，操作简单，收率高的从白钨矿中提取钨的方法。

本发明的目的是通过以下方式实现的：

一种从白钨矿中提取钨的方法：首先将硫酸和磷酸的混合酸加入到分解反应槽中，所用的硫酸和磷酸混合酸浓度为 H_2SO_4 浓度在 150g/L~500g/L， P_2O_5 质量含量控制在 15%~35%；升温至 70~100℃后加入白钨矿，液固比控制在 3:1~8:1 L/kg，反应 1~6h 后过滤，得到的滤液补入反应所消耗的硫酸后采用结晶的方法得到磷钨酸晶体，磷钨酸结晶水溶解后经转型得到钨酸铵溶液用于制备 APT，得到的结晶母液补入磷酸和水到初始水平后返回浸矿。

所述的白钨矿含 WO_3 质量百分比为 10%~75%，粒径 $\leq 150\mu m$ 。

上述方法中采用冷却结晶的方法将滤液冷却至 30~50℃过滤，或者采用浓

缩结晶的方法将滤液体积浓缩至原来体积的 1/3~4/5，然后过滤得到磷钨酸结晶。

结晶得到的磷钨酸晶体经水溶解后得到含 WO_3 350~500g/L 的磷钨酸溶液，采用氨水转型或离子交换或溶剂萃取来转型得到含 WO_3 200~300g/L 的钨酸铵溶液。

本发明具有的优点是：

1.所处理的白钨矿杂质磷含量没有严格要求，白钨矿选矿过程中不必再设专门除磷工序，节约了除磷试剂成本及钨的损失；

2. 采用高浓度的磷酸有利于降低钨矿分解时硫酸钙的过饱和度，这是由于磷酸可络合钙离子，导致硫酸钙的溶解度随着溶液中磷酸浓度的增加而逐步上升，进而也就有可能降低硫酸钙的自发成核速率，从而起到促进形成粗大晶体的作用，而避免致密硫酸钙膜的生成来阻碍分解反应，实现了白钨矿的高效常压浸出，节省了资源和能源消耗，而且其分解率可达99%以上；

3.在高浓度的磷酸和硫酸浸出体系下，浸出得到的磷钨酸的溶解度随硫酸浓度和温度变化比较显著，因而可采用冷却结晶或浓缩结晶的简单方式而实现钨的提取。

4.克服了传统的酸分解工艺中的 Cl^- 腐蚀严重问题和 HCl 挥发严重问题；

5.本发明实现了磷酸和硫酸的循环利用，过程中 P_2O_5 损失可降低到5%以下；硫酸消耗量仅为矿物中Ca含量的理论消耗量，极大降低了浸出成本和废水的排放量；

6.整个流程短，操作方便，易于实现工业化。

附图说明

图1 为磷钨酸溶解度随硫酸浓度和温度的变化图；

图2 为本发明方法得到的磷钨酸结晶的XRD图；

图3 为本发明的工艺流程图；

图4 为实施例1分解渣的XRD图；

图5 为实施例1分解渣的SEM图；

图6 为对比例1分解渣的XRD图；

图7 为对比例1分解渣的SEM图。

具体实施方式

下面结合实施例进一步说明本发明，而不是对本发明的进一步限定。

实施例1

本发明采用高浓度的磷酸有利于降低钨矿分解时硫酸钙的过饱和度，这是由于磷酸可络合钙离子，导致硫酸钙的溶解度随着溶液中磷酸浓度的增加而逐步上升，进而也就有可能降低硫酸钙的自发成核速率，从而起到促进形成粗大晶体的作用，而避免致密硫酸钙膜的生成来阻碍分解反应，实现了白钨矿的高效常压浸出，实验结果如下：

白钨矿（含 WO_3 70.6%）1kg， 配制 P_2O_5 含量为20%的磷酸溶液，然后调入硫酸，控制 H_2SO_4 浓度在150g/L，液固比5:1 L / kg，反应温度90℃，反应时间6h。钨浸出率为99.3%。得到的分解渣的XRD图和SEM图如图4, 5所示。

对比例1

而采用较低磷酸浓度的条件下，实验结果如下：

白钨矿（含 WO_3 70.6%）1kg， 配制 P_2O_5 含量为5%的磷酸溶液，然后调入硫酸，控制 H_2SO_4 浓度在150g/L，液固比5:1 L / kg，反应温度90℃，反应时间

6h。钨浸出率为87.6%。得到的分解渣的XRD图和SEM图如图6, 7所示。

实施例2

白钨矿（含 WO_3 70.6%）1kg， 配制 P_2O_5 含量为20%的磷酸溶液，然后调入硫酸，控制 H_2SO_4 浓度在150g/L，液固比6:1 L / kg，反应温度80℃，反应时间6h。钨浸出率为99.2%。反应结束后立即过滤，滤液补入所消耗的硫酸后经浓缩结晶将滤液体积浓缩至原来体积的1/3，在此条件下，磷钨酸的结晶率为85.3%。过滤晶体后的母液补入磷酸和水到初始水平返回下一轮浸矿。磷钨酸晶体经水溶解后得到含 WO_3 489.3g/L的磷钨酸溶液，该溶液加入至氨水中制得含 WO_3 250.6g/L的钨酸铵溶液。

实施例3

白钨矿（含 WO_3 70.6%）1kg， 配制 P_2O_5 含量为15%的磷酸溶液，然后调入硫酸，控制 H_2SO_4 浓度在300g/L，液固比4:1 L / kg，反应温度90℃，反应时间4h。钨浸出率为99.5%。反应结束后立即过滤，滤液补入所消耗的硫酸后冷却至30℃，在此条件下，磷钨酸的结晶率为82.1%。过滤晶体后的母液补入磷酸和水到初始水平返回下一轮浸矿。磷钨酸晶体经水溶解后得到含 WO_3 396.7g/L的磷钨酸溶液，该溶液加入至氨水中制得含 WO_3 262.3g/L的钨酸铵溶液。

实施例4

白钨矿（含 WO_3 70.6%）1kg， 配制 P_2O_5 含量为35%的磷酸溶液，然后调入硫酸，控制 H_2SO_4 浓度在200g/L，液固比3:1 L / kg，反应温度70℃，反应时间5h。钨浸出率为99.0%。反应结束后立即过滤，滤液补入所消耗的硫酸后经浓缩结晶将滤液体积浓缩至原来体积的4/5，在此条件下，磷钨酸的结晶率为

81.7%。过滤晶体后的母液补入磷酸和水到初始水平返回下一轮浸矿。磷钨酸晶体经水溶解后得到含 WO_3 358.4g/L的磷钨酸溶液，该溶液采用D301树脂吸附钨，钨吸附率为99.1%，经氨水解吸得到含 WO_3 209.3g/L的钨酸铵溶液，离子交换后液用于重新溶解磷钨酸结晶。

实施例5

白钨矿（含 WO_3 65.7%）1kg，配制 P_2O_5 含量为35%的磷酸溶液，然后调入硫酸，控制 H_2SO_4 浓度在500g/L，液固比8:1 L/ kg，反应温度90℃，反应时间1h。钨浸出率为99.0%。反应结束后立即过滤，滤液补入所消耗的硫酸后冷却至50℃，在此条件下，磷钨酸的结晶率为62.7%。过滤晶体后的母液补入磷酸和水到初始水平返回下一轮浸矿。磷钨酸晶体经水溶解后得到含 WO_3 404.1g/L的磷钨酸溶液，该溶液加入至氨水中制得含 WO_3 228.7g/L的钨酸铵溶液。

实施例6

白钨矿（含 WO_3 65.7%）1kg，配制 P_2O_5 含量为25%的磷酸溶液，然后调入硫酸，控制 H_2SO_4 浓度在250g/L，液固比4:1 L / kg，反应温度100℃，反应时间3h。钨浸出率为99.3%。反应结束后立即过滤，滤液补入所消耗的硫酸后冷却至40℃，在此条件下，磷钨酸的结晶率为67.1%。磷钨酸晶体经水溶解后得到含 WO_3 425.8g/L的磷钨酸溶液，该溶液加入至氨水中制得含 WO_3 231.4g/L的钨酸铵溶液。

实施例7

将实施例6中得到的结晶母液补入硫酸、磷酸和水，使得溶液中 P_2O_5 质量分数为25%， H_2SO_4 浓度为250g/L，用于分解白钨矿。所用白钨矿（含 WO_3 65.7

%) 1kg, 液固比4:1 L / kg, 反应温度100℃, 反应时间3h。钨浸出率为99.2%。反应结束后立即过滤, 滤液补入所消耗的硫酸后浓缩结晶将滤液体积浓缩至原来体积的1/2, 在此条件下, 磷钨酸的结晶率为86.4%。过滤晶体后的母液补入磷酸和水到初始水平返回下一轮浸矿。磷钨酸晶体经水溶解后得到含 WO_3 367.3g/L的磷钨酸溶液, 该溶液加入至氨水中制得含 WO_3 253.8 g/L, P 2.4 g/L, SO_4^{2-} 25.6 g/L的钨酸铵溶液。采用铵镁盐法进行净化除杂, MgCl_2 溶液 (MgCl_2 200g/L) 加入量为Mg/P的摩尔比 1.2, 室温下反应30min后过滤, 除磷率达到99.9%, 钨损仅为0.05%。然后采用专利97108113.1公布的方法进行除钼。除钼后的溶液经蒸发结晶得到APT。APT的结晶率为94.5%, 其产品的分析结果见表1。

表 1 结晶率为 94.5%的 APT 的分析结果

元素	含量 (%)	元素	含量 (%)	元素	含量 (%)
P	0.00043	Mg	<0.0007	Bi	<0.0001
K	<0.001	Ni	<0.0005	Sn	<0.0001
Na	0.001	Ti	<0.0005	Sb	0.0002
Mo	0.0034	V	<0.0005	Cu	<0.0001
Al	<0.0005	Co	<0.0005	Ca	<0.0005
Si	<0.0005	Cd	-----	Cr	<0.0010
Mn	<0.0005	Pb	<0.0001	As	0.0007

实施例8

白钨矿 (含 WO_3 45.9%) 1kg, 配制 P_2O_5 含量为35%的磷酸溶液, 然后调入硫酸, 控制 H_2SO_4 浓度在300g/L, 液固比5:1 L / kg, 反应温度90℃, 反应时间6h。钨浸出率为99.0%。反应结束后立即过滤, 滤液补入所消耗的硫酸后浓缩结晶将滤液体积浓缩至原来体积的2/3, 在此条件下, 磷钨酸的结晶率为84.7%。过滤晶体后的母液补入磷酸和水到初始水平返回下一轮浸矿。磷钨酸晶体经水溶解后得到含 WO_3 376.8g/L的磷钨酸溶液, 该溶液采用伯胺碱性萃取剂萃取提取钨, 萃取率98.8%, 用氨水反萃得到含 WO_3 205.2g/L的钨酸铵溶

液，萃余液用于重新溶解磷钨酸晶体。

实施例9

白钨矿（含 WO_3 30.4%）1kg， 配制 P_2O_5 含量为25%的磷酸溶液，然后调入硫酸，控制 H_2SO_4 浓度在500g/L，液固比3:1 L / kg，反应温度90℃，反应时间4h。钨浸出率为98.9%。反应结束后立即过滤，滤液补入所消耗的硫酸后浓缩结晶将滤液体积浓缩至原来体积的1/3，在此条件下，磷钨酸的结晶率为72.9%。过滤晶体后的母液补入磷酸和水到初始水平返回下一轮浸矿。磷钨酸晶体经水溶解后得到含 WO_3 364.7g/L的磷钨酸溶液，该溶液加入至氨水中制得含 WO_3 225.1g/L的钨酸铵溶液。

权 利 要 求

1、一种从白钨矿中提取钨的方法，其特征在于：首先将硫酸和磷酸的混合酸加入到分解反应槽中，所用的硫酸和磷酸混合酸浓度为 H_2SO_4 浓度在 $150\text{g/L}\sim 500\text{g/L}$ ， P_2O_5 质量含量控制在 $15\%\sim 35\%$ ；升温至 $70\sim 100^\circ\text{C}$ 后加入白钨矿，液固比控制在 $3:1\sim 8:1\text{ L/kg}$ ，反应 $1\sim 6\text{h}$ 后过滤，得到的滤液补入反应所消耗的硫酸后采用结晶的方法得到磷钨酸晶体，磷钨酸结晶水溶解后经转型得到钨酸铵溶液用于制备 APT，得到的结晶母液补入磷酸和水到初始水平后返回浸矿。

2、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于：所述的白钨矿含 WO_3 质量百分比为 $10\%\sim 75\%$ ，粒径 $\leq 150\mu\text{m}$ 。

3、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于：采用冷却结晶的方法将滤液冷却至 $30\sim 50^\circ\text{C}$ 过滤，或者采用浓缩结晶的方法将滤液体积浓缩至原来体积的 $1/3\sim 4/5$ ，然后过滤得到磷钨酸结晶。

4、根据权利要求 1 或 3 所述的方法，其特征在于：结晶得到的磷钨酸晶体经水溶解后得到含 $\text{WO}_3\ 350\sim 500\text{g/L}$ 的磷钨酸溶液，采用氨水转型或离子交换或溶剂萃取来转型得到含 $\text{WO}_3\ 200\sim 300\text{g/L}$ 的钨酸铵溶液。

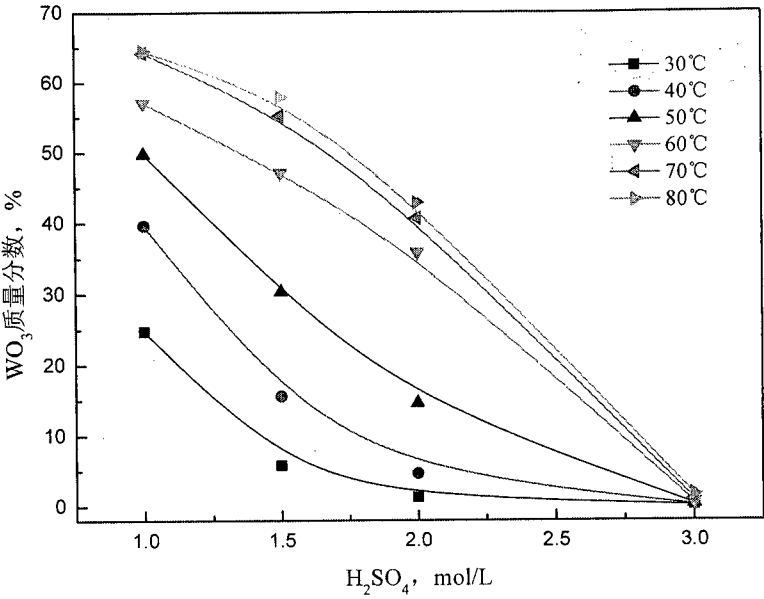


图1

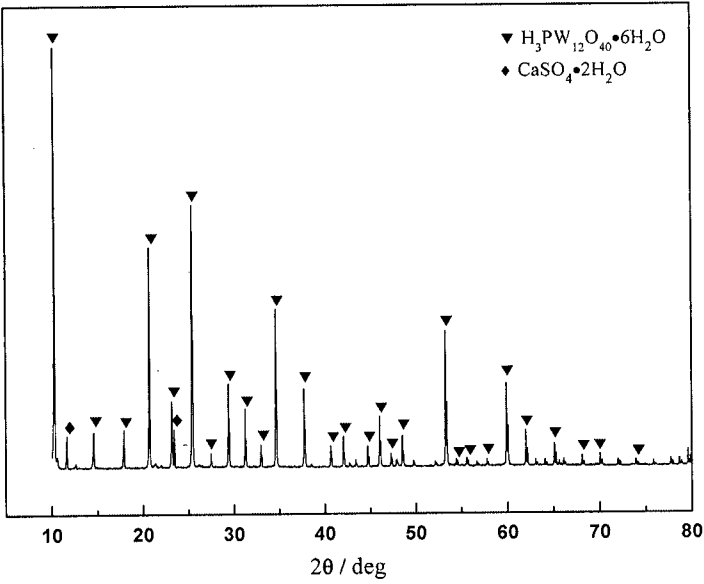


图2

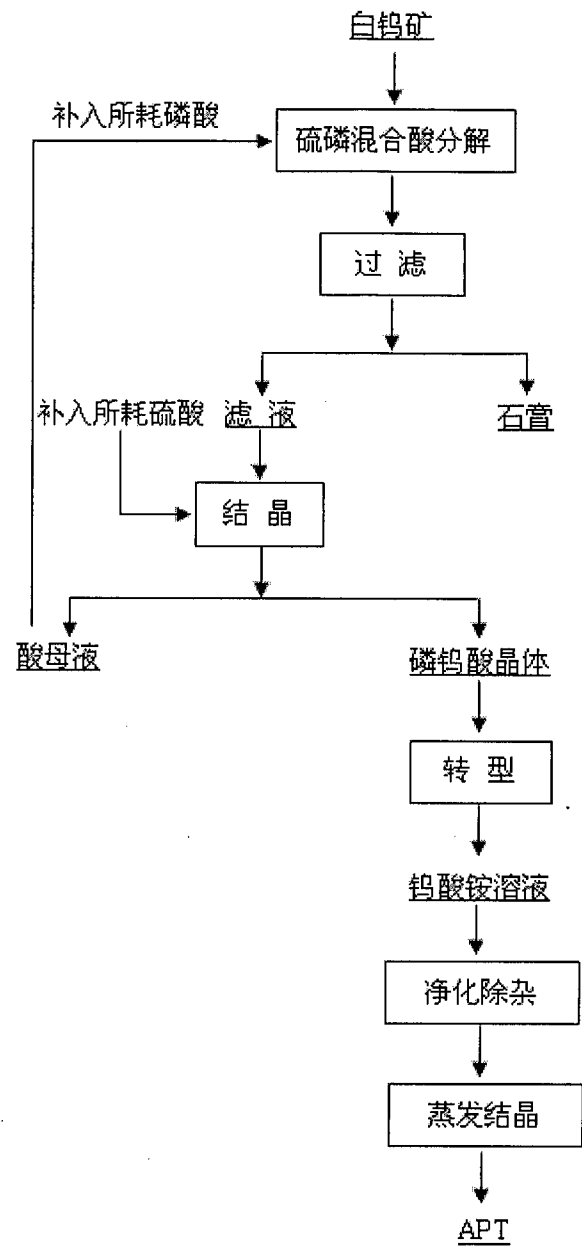


图3

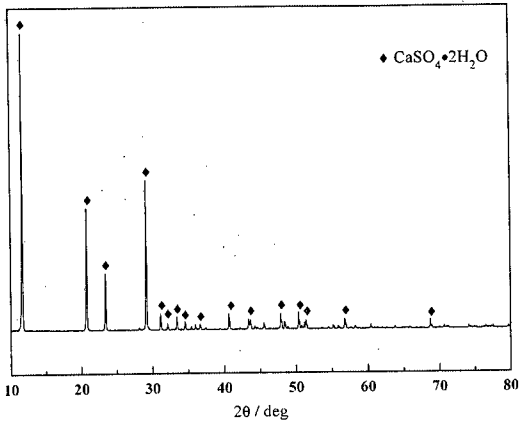


图4

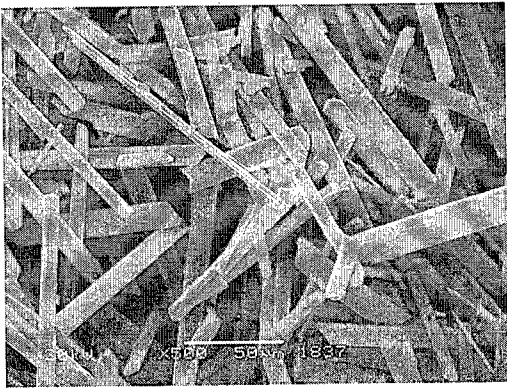


图5

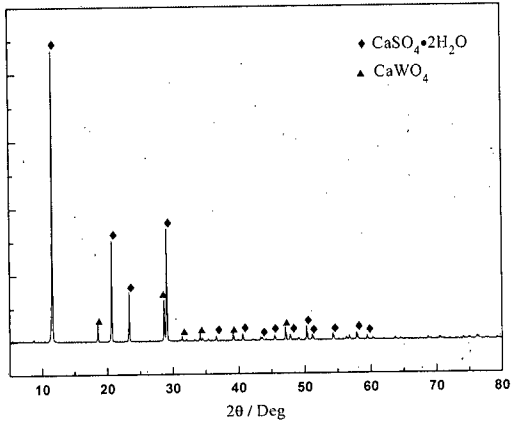


图6

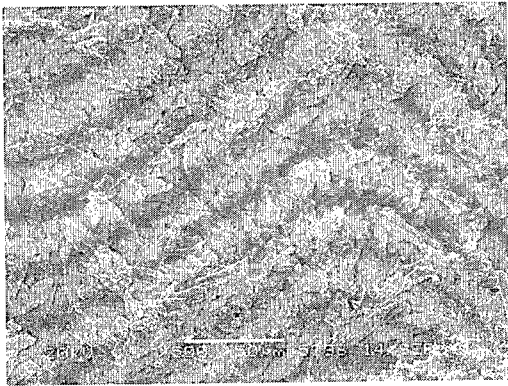


图7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2011/001895

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See the extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: C22B 3, C22B 34/36, C22B 34/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNPAT, WPI, EPODOC, CNKI: white tungsten, tungsten oxide, acid leaching, phosphorus pentoxide, scheelite, tungsten, W, H₂SO₄, H₃PO₄, P₂O₅, vitriol, phosphoric acid, phosphorous acid, sulfuric acid, soak+, leach+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 102021327 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY), 20 April 2011 (20.04.2011), claims 1-6	1-4
PX	CN 102080157 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY), 01 June 2011 (01.06.2011), description, paragraphs 12-13	1-4
PX	CN 102080161 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY), 01 June 2011 (01.06.2011), description, paragraph 11	1-4
PX	CN 102021328 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY), 20 April 2011 (20.04.2011), claims 1-3	1-4
PX	CN 102021329 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY), 20 April 2011 (20.04.2011), claims 1-2	1-4
A	CN 101225481 A (ZHENGZHOU INSTITUTE OF MULTIPURPOSE UTILIZATION OF MINERAL RESOURCES, CHINESE ACADEMY OF GEOLOGICAL SCIENCES et al.), 23 July 2008 (23.07.2008), the whole document	1-4
A	CN 101348868 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY et al.), 21 January 2009 (21.01.2009), the whole document	1-4
A	US 4168296 A (LUNDQUIST, A. Q.), 18 September 1979 (18.09.1979), the whole document	1-4
A	Translated and edited by XU, Ling and XU, Sunqu, checked by QIU, Yinlan, Acid leaching white tungsten concentrate and producing heteropoly tungstate, CHINA TUNGSTEN INDUSTRY, vol. 15, no. 4, August 2000	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 01 February 2012 (01.02.2012)	Date of mailing of the international search report 23 February 2012 (23.02.2012)
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer WU, Chenchen Telephone No.: (86-10) 62084743

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2011/001895

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 102021327 A	20.04.2011	None	
CN 102080157 A	01.06.2011	None	
CN 102080161 A	01.06.2011	None	
CN 102021328 A	20.04.2011	None	
CN 102021329 A	20.04.2011	None	
CN 101225481 A	23.07.2008	CN 101225481 B	19.05.2010
CN 101348868 A	21.01.2009	None	
US 4168296 A	18.09.1979	None	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2011/001895

CONTINUATION OF SECOND SHEET A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22B 3/06 (2006.01) i

C22B 34/36 (2006.01) i

A. 主题的分类

见附加页

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: C22B 3, C22B 34/36, C22B 34/30

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNPAT, WPI, EPODOC, CNKI: 白钨, 氧化钨, 钨, 硫酸, 磷酸, 酸浸, 浸出, 五氧化二磷, scheelite, tungsten, W, H2SO4, H3PO4, P2O5, vitriol, phosphoric acid, phosphorous acid, sulfuric acid, soak+, leach+

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN102021327A (中南大学) 20.4 月 2011 (20.04.2011) 权利要求 1-6	1-4
PX	CN102080157A (中南大学) 01.6 月 2011 (01.06.2011) 说明书第 12-13 段	1-4
PX	CN102080161A (中南大学) 01.6 月 2011 (01.06.2011) 说明书第 11 段	1-4
PX	CN102021328A (中南大学) 20.4 月 2011 (20.04.2011) 权利要求 1-3	1-4
PX	CN102021329A (中南大学) 20.4 月 2011 (20.04.2011) 权利要求 1-2	1-4
A	CN101225481A (中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所 等) 23.7 月 2008 (23.07.2008) 全文	1-4
A	CN101348868A (中南大学 等) 21.1 月 2009 (21.01.2009) 全文	1-4
A	US4168296A (LUNDQUIST A Q) 18.9 月 1979 (18.09.1979) 全文	1-4
A	许菱 许孙曲编译, 邱银兰校, 白钨精矿的酸浸及杂多钨酸盐的生产, 中国钨业, 第 15 卷 第 4 期, 8 月 2000	1-4

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇
引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引
用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了
理解发明之理论或原理的在后文件“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的
发明不是新颖的或不具有创造性“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件
结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时,
要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

01.2 月 2012 (01.02.2012)

国际检索报告邮寄日期

23.2 月 2012 (23.02.2012)

ISA/CN 的名称和邮寄地址:

中华人民共和国国家知识产权局

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088

传真号: (86-10)62019451

受权官员

吴琛琛

电话号码: (86-10) 62084743

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2011/001895

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN102021327A	20.04.2011	无	
CN102080157A	01.06.2011	无	
CN102080161A	01.06.2011	无	
CN102021328A	20.04.2011	无	
CN102021329A	20.04.2011	无	
CN101225481A	23.07.2008	CN101225481B	19.05.2010
CN101348868A	21.01.2009	无	
US4168296A	18.09.1979	无	

续：第 2 页 A.主题的分类

C22B 3/06 (2006.01) i

C22B 34/36 (2006.01) i