

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C22B 34/34
C22B 34/36

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 96101517.9

[45]授权公告日 2001 年 1 月 17 日

[11]授权公告号 CN 1060819C

[22]申请日 1996.1.3 [24]颁证日 2000.10.7

[21]申请号 96101517.9

[30]优先权

[32]1995.1.3 [33]DE [31]19500057.9

[73]专利权人 H·C·施塔克公司

地址 联邦德国戈斯拉

[72]发明人 W·古特内特 W·马蒂

[56]参考文献

CN1017604A 1988. 4. 13 B01D11/04
CN1084575A 1994. 3. 30 C22B3/42
EP0192426A 1986. 8. 27 _
EP0219787A 1987. 4. 29 _
EP0389661A 1990. 10. 3 _

审查员 陈玉娥

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 魏金玺 田舍人

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 纯的钨和钼溶液的制备方法

[57]摘要

本发明涉及从被钽、铌、钛、铝、锡、砷、磷和/或硅的一种或多种物质污染 的碱分解溶液等原材料制备纯的钨和/或钼溶液的三步方法。其中,第一步,所述碱性分解溶液以 CO₂ 气化至 pH 到 8 到 10,使元素钽、铌、铝、钛和 锡部分地分离出来;第二步,将残留的污染物与砷、磷和硅一起用弱碱性阴离 子交换剂在 pH6 至 10 下完全清除掉;和第三步,将经纯化的溶液以阳离子 选择性膜的膜电解进一步处理,在其阴极侧回收 NaOH,在其阳极侧回收 CO₂ 气体。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 从被钽、铌、钛、锡、砷、铝、磷、硅中的一种或多种物质污染的碱性分解溶液制备纯的钨和 / 或钼溶液的三步法, 其特征在于:

(a) 第一步: 所述碱性分解溶液被充以 CO_2 气化直到溶液的 pH 达到 8 到 10 范围, 从而使元素钽、铌、铝、钛和锡部分地分离出来,

(b) 第二步: 将上述残留的污染物与砷、磷和硅一起用弱碱性阴离子交换剂在 pH6 至 10 范围下完全清除掉, 和

(c) 第三步: 将经纯化的溶液通过阳离子选择性膜的膜电解来进一步处理, 从而在其阴极侧回收 NaOH , 在其阳极侧回收 CO_2 气体。

2. 权利要求 1 的方法, 其特征在于在进一步处理中, 所述金属盐溶液通过溶剂提取来进行后纯化。

说明书

纯的钨和钼溶液的制备方法

5 本发明涉及纯化受钽、铌、钛、铝、锡、砷、磷和硅污染的纯的钨和 / 或钼分解溶液的方法以生产纯的钨和 / 或钼溶液。

 碱金属盐溶液可由诸如加压浸提、煅烧或熔融分解等各种碱分解法从诸如矿石、碎屑、再循环材料等含钨和 / 或钼的原材料制得。随原材料的不同, 这些 pH 值 13 至 14 的碱溶液会被钽、铌、钛、锡、
10 砷、磷、硅和 / 或铝污染。

 迄今这些污染物是通过加入无机酸降低 pH 值至 8 和 10 来沉淀出来的, 砷和磷也通过加入镁和 / 或铝盐而沉淀出来。

 按照已发表的欧洲专利申请 EP - A 219787, 所谓的电解酸化法构成了降低 pH 另一种的选择方法。但是由于存在于分解液中的污染物的原因, 特别是在严重受污染的溶液中, 在该文献中所述的膜电
15 解会由于在阳极上沉积物的形成以及膜由于沉淀物和沉积物的堵塞而出现问题。

 用无机酸调节 pH 具有作业完成时必须处理大量产生的中性盐的缺点。

20 无论如何, 即使在 pH 约为 9 时当通过加入镁和 / 或铝盐将磷、砷和硅沉淀出来, 也会产生外来的盐而加重了流出液中另外不需要的盐的负荷量。此外, 砷不能完全得到分离。

 因此本发明的目的是提供特别被钽、铌、钛、锡、砷、磷和硅污染的碱性钨和 / 或钼分解溶液的纯化方法。本发明的另一目的是
25 在没有加入外来盐和无机酸的情况下处理这种溶液从而制备出纯的钨和 / 或钨酸盐溶液。

 按照本发明, 已发现了连续进行三个处理步骤的对环境无害的方法, 该方法可以从碱性分解溶液制备纯的钨和钼化合物, 所述化合物适合于作为原材料来分离出纯的金属和 / 或金属化合物。

- 第一步, 通过导入 CO_2 气体来降低 pH,
- 第二步, 进行阴离子交换处理, 和
- 第三步, 进行膜电解。

5 因此本发明提供了从被钽、铌、钛、锡、砷、磷和硅污染的碱性分解溶液制备纯的钨和 / 或钼溶液的三步法。第一步, 将 CO_2 气体充入所述碱性分解溶液直至溶液的 pH 达到 8 至 10, 其中元素钽、铌、铝、钛和锡得到了部分分离。第二步, 用阴离子交换剂在 pH6 至 10 将剩余的污染物与砷、磷和硅一起完全去除掉。第三步, 纯化的溶液通过阳离子选择性膜的膜电解进一步处理, 其中 NaOH 在阴
10 极侧回收, CO_2 气体在阳极侧回收。

例如为了分离出纯的钨酸或钼酸的铵盐, 紧接着所述方法的第三步骤最好通过溶剂提取进行所述金属盐溶液的进一步后处理。

按照本发明的方法产生没有或极大地减少了中性盐 Na_2SO_4 、 NaCl 的量, 而且用于分解原材料的 NaOH 和中和所需的 CO_2 得以在其中
15 循环使用。

在第一步的 CO_2 气化和预纯化过程中, 从碱分解产生的污染的碱金属盐溶液用 CO_2 气化使 pH 值达到 8 至 10 之间。在该 pH 范围内, 元素铝、锡、硅、钽、铌和钛部分地沉淀出来并可通过过滤分离。

20 在随后的离子交换纯化中, 其余的污染物砷、磷和硅以及残余的上述元素用弱碱性阴离子交换剂在 pH8 下从滤液中可以另外再大量地分离出来。污染物砷、磷和硅可这样基本上完全地从例如钨溶液中分离出来。因此这种分离明显地比用加入镁或铝的方法来沉淀更为有效。

25 在随后的膜电解酸化中, 已去除了钽、铌、钛、锡、砷、磷、铝和硅的溶液可通过膜电解酸化到酸性的 pH 范围。在该阶段特别使用阳离子选择性膜。

氢氧化钠溶液可在阴极侧很好地回收并可在分解原料过程中再

次使用。

由于在阳极侧 pH 值降到 7 以下，所以 CO 可在此回收并重新循环使用。

5 通过溶液提取的后纯化可根据需要选择进行，其中这种经预纯化和酸化的溶液可用已知的方法进一步处理，如象离子交换法（通过溶剂提取或用固体离子交换树脂），或通过沉淀来产生纯的起始材料以制备金属或金属化合物。

下面将通过非限制性实施例来说明本发明。

实施例

10 步骤 1 CO₂ 气化，预中和：

从含 156g/l 的 W、160mg/l 的 Al、88mg/l 的 Nb、73mg/l 的 Ta 和 42mg/l 的 Ti 的硬质合金残渣的融熔分解得到的碱性钨酸盐溶液用水稀释至约 2 倍体积后通过烧结的玻璃板通以 CO₂ 气体气化至 pH8.2。在气化时形成基本上由 Al、Ti、Ta、Nb 和 Si 组成的少量沉淀物，溶液仍含约 15（重量）% 的钨。

步骤 2

a. 离子交换后处理：

在随后的步骤中，从以 CO₂ 预中和的含约 70g/l 钨以及剩余污染物的滤液通过装有 300ml 弱碱性阴离子交换剂的交换树脂 [Bayer AG 的 LEWATIT MP62 (OH 离子型)]。交换柱穿透后获得约 4 升的溶液。这种含钨的提余液的浓度为 65g/l 钨并已极大地除去了所有污染物使其降至痕量的水平。

b. 来自滤液的钨酸盐的循环作用

25 然后用氢氧化钠溶液洗脱阴离子交换剂并使其回到 OH 型。这种强碱性洗脱液（约 1 升）除了含随所述分解溶液导入的基本量的污染物外，还含约 55g/l 溶解形式的钨。将该废液通以一小部分 CO₂ 气化，将沉淀的污染物滤除后，将其返回到步骤 1 前的环路中以回收所夹带的钨。

步骤3 钨酸盐溶液的酸化, 膜电解:

经步骤2 纯化的溶液流过膜电解池(膜材料: Nafion 90209, DuPont 产)。在初始电池电压为 4.6v 时, 得到 20A 的电流强度(电流密度: $0.4\text{A}/\text{cm}^2$)。8 小时后, 在阳极侧最后电压为 8V 的情况下, 达到了约为 2 的 pH 值, 同时电解终止。在该试验规模, 没有收集气态 CO 的释放气流, 也没有将其返回步骤 1, 尽管这对该方法的连续运作是可行和合理的。

在阴极侧得到的浓度约为 100g/l 的氢氧化钠溶液, 实施操作中它可用于洗脱和再生阴离子交换剂或用于浸提原材料。

经纯化溶液的进一步处理:

然后用熟知的方法用仲胺进行溶剂提取将非常纯的偏钨酸铵从所述酸性钨酸盐溶液中分离出来。最终产物的分析结果表明含 69.5 % 钨的产品中污染物的含量为: Al < 3ppm, As < 5ppm, Ca < 3ppm, Co < 2ppm, Cu < 1ppm, P < 5ppm, Si < 10ppm, K < 1ppm, V < 1ppm, Fe 6ppm, Na 2ppm。