钨渣中有价金属综合回收工艺

戴艳阳,钟海云,李 荐,钟 晖

(中南大学 冶金科学与工程学院,湖南长沙,410083)

摘要:对从钨渣中回收钽、铌的工艺进行了研究;采用苏打焙烧-水浸与酸浸结合的湿法处理,经实验确定了最佳工艺条件:苏打用量为理论量的 6 .0 倍,焙烧温度为 850~ 950 ℃,焙烧时间为 50 min,水浸液固比为 6∶ 1,时间为 90 min;酸煮时 HCl 浓度为 20%,浸出液固比为 6∶ 1,时间为 60 min .按照以上条件处理钨渣,可获得含 Ta_2O_5 + Nb_2O_5 达 15 .89%(其中 $w(Ta_2O_5)$为 4 .06%)的钽铌富集渣,钽铌回收率达 79 .46% .该工艺既可完善我国现行的钨冶金流程,充分利用自然资源,获得可直接应用的钽铌生产原料,又可减少大量钨渣堆存引起的环境污染问题 .

关键词:回收; 钽; 铌; 钨渣; 工艺

中图分类号:TF841 .6 **文献标识码**:A **文章编号**:1005- 9792(2003)01- 0036- 04

我国的钨矿床具有多金属共生的特点,钨冶炼现行工艺以碱浸为主,几乎所有的钨碱浸渣(以下称钨渣)中都含有少量的 Ta,Nb,Sc 等有价金属,国内钨渣中 Ta_2O_5 + Nb_2O_5 总含量(质量分数,下同)达 0 .54%~ 0 .65%,而钽铌矿中钽铌氧化物含量达 0 .02%以上便具有工业开采价值[1];同时,钨渣中 WO_3 含量达 4%~ 7%, Sc_2O_3 含量达 0 .02%~ 0 .04%,亦具有较大的综合回收价值 .然而,目前我国钨冶炼厂对钨渣的回收处理基本上还停留在简单回收钨、部分回收钪的阶段,而对钽铌均未进行回收[2-7] .调查结果表明,我国钨冶炼厂近 20 年来产出的钨渣已高达 60 多万 t[8],钨渣的堆存使有价金属资源未能充分利用,并对环境造成污染 .因此,随着矿产资源的不断消耗和对这些金属的需求不断增大,必须对钨渣中有价金属进行综合回收 .在此,作者对钨渣中 W,Ta,Nb 和 Sc 的回收工艺进行研究 .

1 实验方法

1 .1 实验原料

实验用钨渣试样由国内某钨冶炼厂提供,粒度小于 180 μm 的钨渣占 95%以上,其化学成分见表 1 .

表 1 钨渣的元素分析 *w*/%

Fe	Mn	CaO	Ta_2O_5	Nb_2O_5	MgO	WO_3	Sc_2O_3	其他
26 .74	16 .58	2 .4	0 .15	0 .46	4 .6	3 .0	0 .03	-

1 .2 工艺流程

实验采用的工艺流程见图 1 .

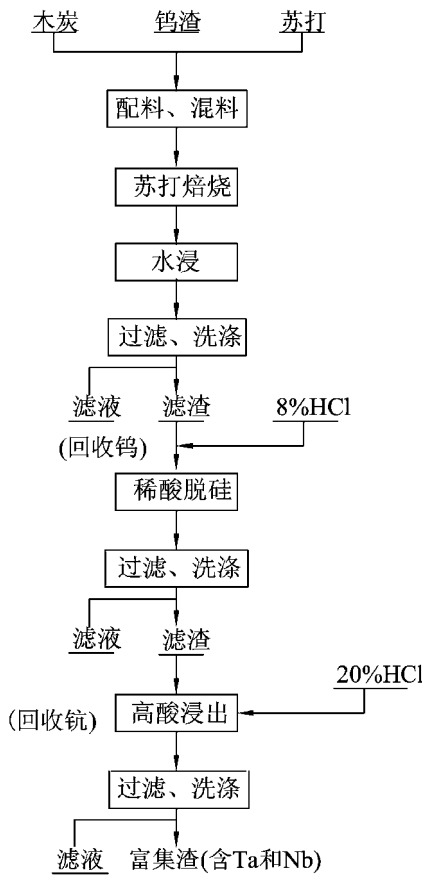


图 1 钨渣中钽铌回收工艺流程图

收稿日期:2002- 06- 07

作者简介:戴艳阳(1971-),女,湖南浏阳人,中南大学讲师,从事稀有金属冶金及材料研究 .

1.3　实验分析方法

实验过程中采用分光光度法分析钨含量,采用 X 射线荧光分析法分析钽、铌含量 .

1.4　工艺过程基本原理

1.4.1　焙烧水浸过程

钨渣中含有大量的铁、锰及少量的钨、锡、钽、铌、钪等 .苏打焙烧时生成溶于水的钨酸钠、硅酸钠以及难溶于水的钽酸钠、铌酸钠,经水浸过滤后使钽、铌与钨、硅初步分离,钨以钨酸钠的形式进入溶液,钽、铌以钽酸钠、铌酸钠的形式进入渣中 .但在水浸过程中,硅酸钠只有部分进入溶液,其余部分仍留在水浸渣中[1] .

1.4.2　稀酸脱硅

若水浸渣直接经高酸浸出,则易出现硅胶,降低杂质浸出率及浸出渣的过滤性能 .由于硅酸在一定条件下可形成溶胶,溶胶中的溶质能穿过普通滤纸和滤布,当改变条件(如温度、酸度、时间等)时又很容易聚合析出,因此,低温时可采用稀酸快速处理,在硅酸聚合沉淀之前过滤,以除去大部分硅 .

1.4.3　高酸浸出

稀酸脱硅渣除去了部分铁、锰、钙等杂质,但仍有大部分杂质留在渣中,可采用高酸浸出除去 .在高酸浸出时,钽酸钠、铌酸钠转化为溶解度小的钽酸和铌酸,绝大部分留在渣中,而大部分杂质铁、锰、钙等被浸出进入溶液,达到钽铌富集的目的 .高酸浸出的主要反应如下:

$$NaTaO_3 + HCl = HTaO_3 + NaCl,$$

$$NaNbO_3 + HCl = HNbO_3 + NaCl .$$

高酸浸出时,酸度越大,杂质的浸出率越高,而钽铌的损失也越大 .

2　实验结果及讨论

2.1　苏打焙烧及水浸

采用正交实验考察了苏打焙烧 水浸过程中苏打用量、焙烧温度、焙烧时间、水浸液固比、水浸时间、水浸温度等因素对钨浸出率的影响 .结果表明,上述前 3 个因素对钨浸出率的影响依次减小,后 3 个因素的影响不显著 .苏打用量 n、焙烧温度 T、焙烧时间 t 对钨浸出率的影响见图 2~ 4 .

综合各因素的影响,确定本过程的最佳条件为:

a . 苏打用量为理论量的 6 .0 倍;

b . 焙烧温度:850~ 950 ℃;

c . 焙烧时间:50 min;

d . 水浸液固比:6∶ 1;

e . 水浸时间:90 min;

f . 水浸温度: 95~ 100 ℃ .

在以上最佳条件下进行验证实验,结果表明,钨的浸出率可达 80% .总的来说,钨浸出率不高,这主要是由于钨渣中存在 CaO 或 $CaCO_3$,进入浸出液中的 WO_4^{2-} 与 CaO 等作用生成白钨 .

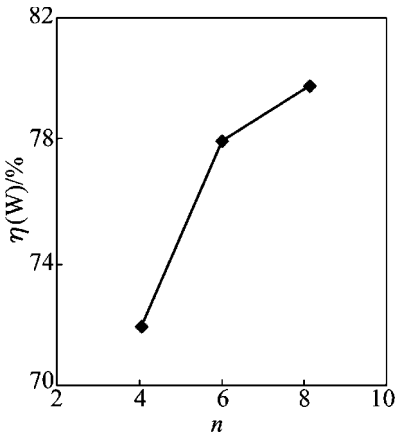


图 2　苏打用量 n 对 W 浸出率 η 的影响

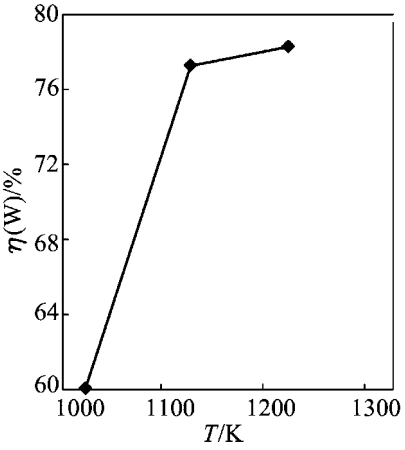


图 3　焙烧温度 T 对 W 浸出率 η 的影响

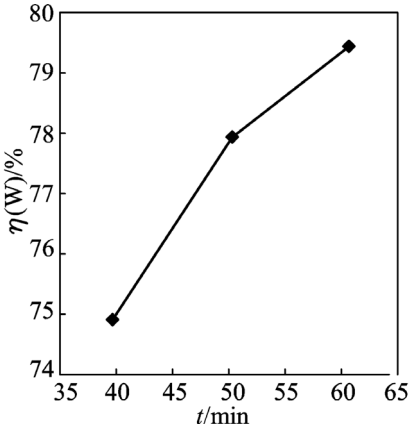


图 4　焙烧时间 t 对 W 浸出率 η 的影响

2.2　稀酸脱硅

将水浸渣在体积分数为 7%~ 9%的稀盐酸中强

烈搅拌浸出 1~ 2 min,快速过滤、洗涤,本过程的脱硅率可达 60% .实验结果表明,盐酸浓度过高时易形成硅胶,不但除硅效果差,且过滤难;而反应时间过长或过滤速度慢均易造成溶胶聚合 .因此,应当严格控制稀酸脱硅的操作条件 .

2 .3 高酸浸出

采用正交实验考察了盐酸浓度、浸出液固比、浸出温度 T、浸出时间 t 对钽铌回收率和富集渣中钽铌含量的影响,结果见图 5~ 8 .其中, w(C)为钽、铌回收率 .

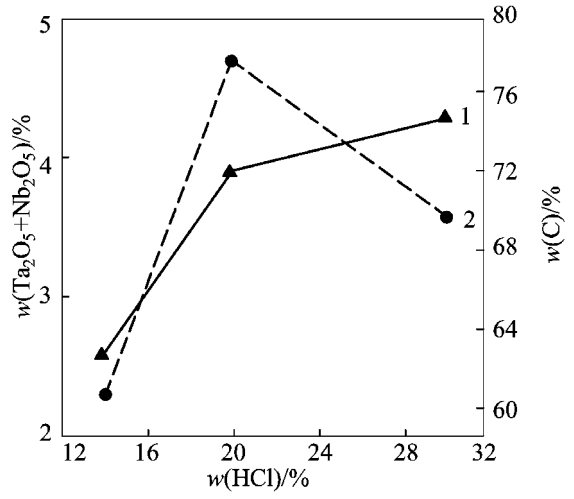
根据实验结果得出高酸浸出的最佳条件为:

a .盐酸浓度:20%;

b .浸出液固比: 6∶ 1;

c .浸出时间: 60 min;

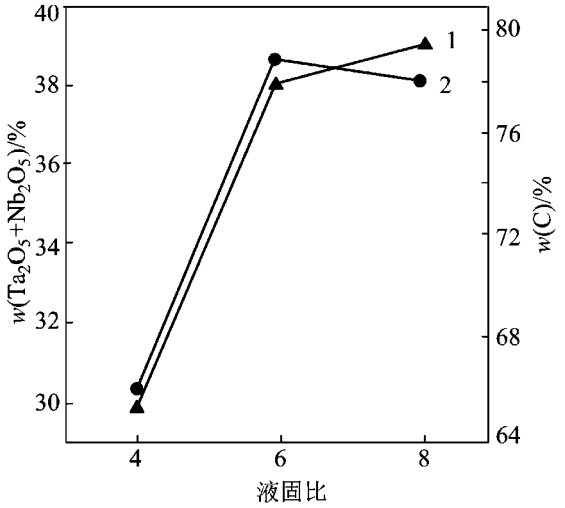
d .浸出温度: 95~ 100 ℃ .



1— $w(Ta_2O_5 + Nb_2O_5)$ - w(HCl)曲线;

2— w(C) - w(HCl)曲线

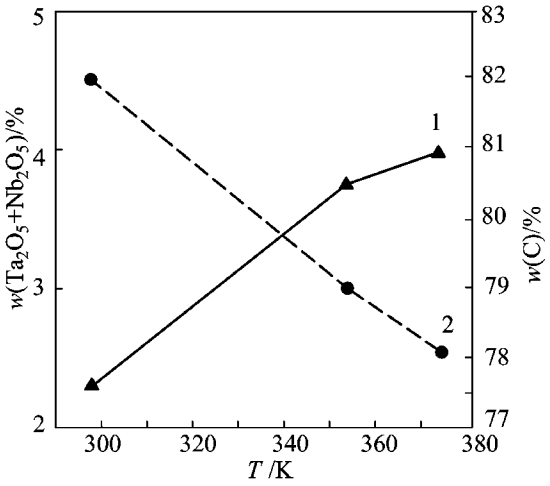
图 5 盐酸浓度对钽铌富集的影响



1— $w(Ta_2O_5 + Nb_2O_5)$ - w(HCl)曲线;

2— w(C) - w(HCl)曲线

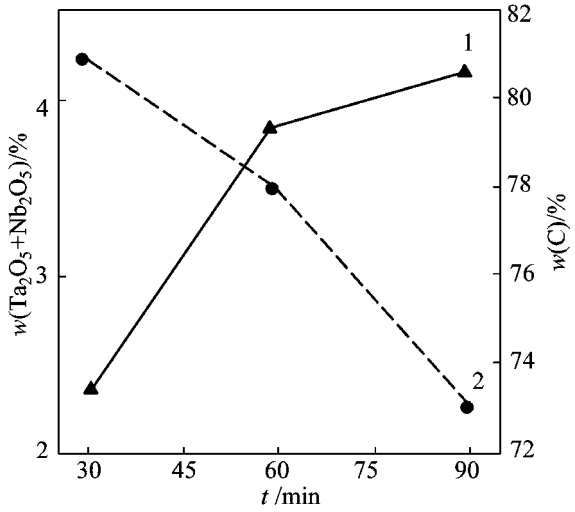
图 6 酸浸液固比对钽铌富集的影响



1— $w(Ta_2O_5 + Nb_2O_5)$ - w(HCl)曲线;

2— w(C) - w(HCl)曲线

图 7 酸浸出温度 T 对钽铌富集的影响



1— $w(Ta_2O_5 + Nb_2O_5)$ - w(HCl)曲线;

2— w(C) - w(HCl)曲线

图 8 酸浸时间 t 对钽铌富集的影响

按照以上最佳条件进行验证实验,获得钽铌富集渣的典型成分,见表 2 .

表 2 钽铌富集渣成分及金属回收率 w/%

实验号	Ta_2O_5	Nb_2O_5	$Ta_2O_5 + Nb_2O_5$	钽铌回收率
1	4 .07	11 .78	15 .85	79 .2
2	4 .01	11 .79	15 .80	78 .6
3	4 .10	12 .06	16 .04	80 .6
平均	4 .06	11 .83	15 .89	79 .46

根据目前钽铌工业生产实践,对含 Ta_2O_5 在 3%以上的物料即可采用矿浆萃取处理 .因此,对试验所得钽铌富集渣可以直接进入现有的钽铌生产流程进行处理,最终获得氟钽酸钾和五氧化二铌产品 .高酸浸出后所得废酸液可以返回稀酸脱硅工序;原料中的钪主要富集在脱硅废液与高酸浸出液中,可

以采用溶剂萃取或离子交换、化学沉淀等方法提取 .

3 结 论

a . 该工艺可处理含 0 .15% Ta_2O_5, 0 .46% Nb_2O_5 的钨渣,并获得平均含 Ta_2O_5 达 4 .06%, Nb_2O_5 达 11 .83% 的钽铌富集渣,金属回收率达 79 .46%,富集渣可直接用于钽铌工业生产 .

b . 实验确定了从钨渣中综合回收有价金属钽、铌的最佳工艺条件;即:苏打用量为理论量的 6 .0 倍,焙烧温度为 850~ 950 ℃,焙烧时间为 50 min,水浸液固比为 6∶1 .

c . 工艺流程较简单,采用的原料价廉易得,生产成本较低 .

d . 钨可在水浸液中采用离子交换法回收,而钪可在盐酸浸出液中采用萃取法回收 .

参考文献:

[1] 李洪桂 .稀有金属冶金学[M] .北京:冶金工业出版社,1990 .

[2] 杨　革 .从钨渣中提取高纯氧化钪[J] .湖南有色金属,2001, 17(1):25-27 .

[3] 徐廷华,邓佐国,李　伟,等 .从钨渣浸出液中提取钪的研究[J] .江西有色金属,1997,11(4):31-35 .

[4] Towa C V,李　伟 .从钨渣中提取钨、钪、铁和锰[J] .南方冶院科技,1996,(2):45-46 .

[5] 陈玉莉,郭公毅,李　愉 .用溶剂萃取法从废钨渣中回收钪[J] .中国钨业,1989,4(5):3-5 .

[6] 汪镜亮 .钪的提取与回收[J] .矿产综合与利用,1995, (3):35-42 .

[7] 彭泽田 .处理黑钨碱解渣制取碳酸锰[J] .中国钨业,1995, 9(1):30-32 .

[8] 李运姣,孙召明,李洪桂,等 .$NaWO_4$ 溶液结晶过程中除砷、硅等杂质[J] .中南工业大学学报(自然科学版),2001, 32(3):251-254 .

Valuable metals' recovery from tungsten residue

DAI Yan-yang, ZHONG Hai-yun, LI Jian, ZHONG Hui

(College of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Technique of valuable metals' recovery from tungsten residue by hydrometallurgical process composed by soda roasting, poaching and acid leaching is studied in this paper . The optimal technical conditions are ensured by experiments as follows: dosage of soda is six times of the theoretical dosage, roasting temperature is about 800 ℃ to 900 ℃, roasting time is 50 min, ratio of fluid and solid in water leaching is 6 and leaching time is about 90 min, concentration of hydrochloric acid in acid leaching is 20%, fluid/solid ratio in acid leaching is 6 and leaching time is about 60 min . Treat the tungsten residue according to conditions mentioned above, enriched residue which contains Ta_2O_5 + Nb_2O_5 up to 15 .89% (content of Ta_2O_5 is 4 .06%) is obtained and recovery of metals can reach 79 .46% . It can not only improve the existingtungsten metallurgical flow, utilize natural resource fully, get producers' goods of tantalum andniobium but also can decrease the circumstance pollution caused by large numbers of tungsten residues .

Key words: recovery; tantalum; niobium; tungsten residue; technique