



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115386743 B

(45) 授权公告日 2023.06.09

(21) 申请号 202211230399.3

C22B 3/30 (2006.01)

(22) 申请日 2022.09.30

C22B 3/38 (2006.01)

C22B 3/26 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 115386743 A

(56) 对比文件

(43) 申请公布日 2022.11.25

CN 104711422 A, 2015.06.17

CN 104762476 A, 2015.07.08

(73) 专利权人 中南大学

CN 108516588 A, 2018.09.11

CN 111424170 A, 2020.07.17

地址 410083 湖南省长沙市岳麓区麓山南路932号

KR 20120055372 A, 2012.05.31

(72) 发明人 陈星宇 赵中伟 邱玉卿 刘旭恒
孙丰龙 陈爱良 李江涛 何利华

审查员 吴瀚帮

(74) 专利代理机构 长沙启昊知识产权代理事务所(普通合伙) 43266

专利代理师 张海应

(51) Int. Cl.

C22B 34/36 (2006.01)

权利要求书2页 说明书5页

(54) 发明名称

一种从钨酸盐溶液中提取钨的方法

(57) 摘要

本发明涉及钨冶金及钨化工技术,具体涉及一种从钨酸盐溶液中提取钨的方法。从钨酸盐溶液中提取钨的方法包括:将钨酸盐溶液的pH值调整到小于或等于2;用有机相萃取使钨被萃取进入到有机相中;采用酸性溶液洗涤除去杂质;然后用纯水反萃,使所述负载有机相中的钨被选择性反萃进入水相;将偏钨酸溶液制备钨。本发明方法可以从钨酸盐溶液中不使用氨氮提取钨,同时实现钨粉末产品的直接制备。

1. 一种从钨酸盐溶液中提取钨的方法,其特征在于,包括:

S1: 将钨酸盐溶液的pH值调整到小于或等于2,得到钨酸盐前驱体溶液;

S2: 将所述钨酸盐前驱体溶液与有机相接触进行萃取,使所述钨酸盐前驱体溶液中的钨被萃取进入到有机相中,得到负载有机相;所述有机相由萃取剂与磺化煤油混合而成;所述萃取剂选自中性含氧萃取剂、中性含磷萃取剂、酸性磷酸类萃取剂、肟类萃取剂中的一种或几种;

S3: 采用酸性溶液对所述负载有机相进行洗涤除去杂质;然后加入纯水对所述负载有机相进行反萃,使所述负载有机相中的钨被选择性反萃进入水相,得到偏钨酸溶液;

S4: 采用以下任一方法将所述偏钨酸溶液制备钨;

(1) 将偏钨酸溶液通过喷雾热解或喷雾干燥,控制温度为150-800℃直接得到球形氧化钨粉末;或,

(2) 将偏钨酸溶液通过喷雾热解,用氢气作为载气,控制温度为700-1400℃直接得到球形钨粉;或,

(3) 将偏钨酸溶液加入氨水,氨水与钨的摩尔比控制在1:2,然后通过干燥得到偏钨酸铵粉末;或,

(4) 将偏钨酸溶液加入酸然后控制反应温度为100-300℃,使偏钨酸转变成水合氧化钨;或,

(5) 将偏钨酸溶液加入双氧水得到过氧钨酸溶液,然后进行喷雾热解得到氧化钨,或进行水热分解得到水合氧化钨。

2. 根据权利要求1所述从钨酸盐溶液中提取钨的方法,其特征在于,步骤S1将钨酸盐溶液的pH值调整到-1至2。

3. 根据权利要求1所述从钨酸盐溶液中提取钨的方法,其特征在于,步骤S1将钨酸盐溶液的pH值调整到-1,-0.5,-0.2,0,0.2,0.5,1或2。

4. 根据权利要求1所述从钨酸盐溶液中提取钨的方法,其特征在于,所述中性含氧萃取剂选自异辛醇、仲辛醇、异戊醇、乙酸乙酯、MIBK、乙醚中的一种或几种;和/或,

所述中性含磷萃取剂选自TBP、TOPO、TRPO中的一种或几种;和/或,

所述酸性磷酸类萃取剂选自P204、P507、CYANEX 272中的一种或几种;和/或,

所述肟类萃取剂选自LIX63、HBL101中的一种或几种。

5. 根据权利要求1或4所述从钨酸盐溶液中提取钨的方法,其特征在于,所述有机相中磺化煤油的体积分数为10-95%。

6. 根据权利要求5所述从钨酸盐溶液中提取钨的方法,其特征在于,所述有机相中磺化煤油的体积分数为20-80%。

7. 根据权利要求1所述从钨酸盐溶液中提取钨的方法,其特征在于,所述萃取剂选自以下任一种:

所述萃取剂为中性含氧萃取剂与中性含磷萃取剂按体积比0-10:1的混合物;或,

所述萃取剂为中性含氧萃取剂与酸性磷酸类萃取剂按体积比1:10-10:1的混合物;或,

所述萃取剂为中性含磷萃取剂与酸性磷酸类萃取剂按体积比1:10-10:1的混合物;或,

所述萃取剂为中性含氧萃取剂与肟类萃取剂按体积比1:10-10:1的混合物;或,

所述萃取剂为中性含磷萃取剂与肟类萃取剂按体积比1:10-10:1混合。

8. 根据权利要求1或2所述从钨酸盐溶液中提取钨的方法,其特征在于,步骤S2所述有机相选自以下任一种:

所述有机相由20体积份仲辛醇、20体积份TBP和60体积份磺化煤油混合而成;或,
所述有机相由60体积份TBP、20体积份P204和20体积份磺化煤油混合而成;或,
所述有机相由30体积份异辛醇、30体积份LIX63和40体积份磺化煤油混合而成;或,
所述有机相由80体积份TBP和20体积份磺化煤油混合而成。

9. 根据权利要求1所述从钨酸盐溶液中提取钨的方法,其特征在于,
步骤S2中所述有机相与所述钨酸盐前驱体溶液的体积比为(0.2-5):1;和/或,
步骤S2中所述萃取的温度为20-60°C;和/或,
步骤S2中所述萃取的时间为2-60分钟;和/或,
步骤S3中所述酸性溶液选自盐酸溶液、硫酸溶液、硝酸溶液中的一种或几种;和/或,
步骤S3中纯水与负载有机相的体积比为(0.2-5):1;和/或,
步骤S3中所述反萃的温度为20-60°C;和/或,
步骤S3中所述反萃的时间为2-60分钟。

10. 根据权利要求9所述从钨酸盐溶液中提取钨的方法,其特征在于,
步骤S2中所述有机相与所述钨酸盐前驱体溶液的体积比为(1-2):1;和/或,
步骤S2中所述萃取的温度为20-50°C;和/或,
步骤S2中所述萃取的时间为5-30分钟;和/或,
步骤S3中所述酸性溶液的浓度为0.2-2mol/L;和/或,
步骤S3中纯水与负载有机相的体积比为(1-4):1;和/或,
步骤S3中所述反萃的温度为20-50°C;和/或,
步骤S3中所述反萃的时间为5-30分钟。

11. 根据权利要求9所述从钨酸盐溶液中提取钨的方法,其特征在于,步骤S3中纯水与负载有机相的体积比为(2-3):1。

12. 根据权利要求1-4任一项所述从钨酸盐溶液中提取钨的方法,其特征在于,还包括重复步骤S2至步骤S3,以进一步降低偏钨酸溶液杂质含量。

一种从钨酸盐溶液中提取钨的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及钨冶金及钨化工技术,具体涉及一种从钨酸盐溶液中提取钨的方法。

背景技术

[0002] 目前钨冶金过程中,钨冶炼过程得到的钨酸钠溶液为了制备钠杂质含量达标的钨产品,传统冶炼方法都是通过离子交换或者溶剂萃取对其进行转型得到钨酸铵溶液,不可避免会使用到氨氮试剂,因此也就不可避免排放氨氮废水。为了使废水氨氮排放达标,需要投入进行处置,导致钨冶炼成本增加。因此,钨冶炼亟待解决这个问题,最为可靠的方法便是不使用氨氮。目前从钨酸盐溶液中提取钨的方法主要包括两种:(1)采用强碱性离子交换树脂或者季铵盐萃取剂在钨酸钠溶液中提取钨,然后采用铵盐进行解吸或反萃得到钨酸铵溶液;(2)采用弱碱性树脂或者叔胺或伯胺萃取剂从酸化以后的钨酸钠溶液中提取钨,然后采用氨水进行解吸或反萃得到钨酸铵溶液。这两种方法均能有效从钨酸盐溶液中提取钨,但是由于都不可避免产生氨氮污染的问题。而且这些方法只能用于制备钨冶金产品中钨酸铵(APT),后续从APT制备氧化钨或者钨粉时,还需要通过煅烧工艺。由于APT含有一定量的铵,煅烧时不可避免也会产生含氨氮的废气,污染环境。因此,工业上需要投入进行氨氮污染的治理。另外,从钨酸铵溶液蒸发结晶APT,进而通过煅烧制备氧化钨,再进行还原得到钨粉,工序长,形貌粒度控制难度大。

[0003] 因此,目前钨钼冶炼过程中还没有一种能有效从钨酸盐溶液中钨且不使用氨氮污染提取钨的技术。

发明内容

[0004] 本发明旨在至少解决以上技术问题之一。

[0005] 本发明提供一种从钨酸盐溶液中提取钨的方法,可以从钨酸盐溶液中不使用氨氮提取钨,同时实现钨粉末产品的直接制备。

[0006] 一种从钨酸盐溶液中提取钨的方法,包括:

[0007] S1:将钨酸盐溶液的pH值调整到小于或等于2,得到钨酸盐前驱体溶液;

[0008] S2:将所述钨酸盐前驱体溶液与有机相接触进行萃取,使所述钨酸盐前驱体溶液中的钨被萃取进入到有机相中,得到负载有机相;

[0009] S3:采用酸性溶液对所述负载有机相进行洗涤除去杂质;然后加入纯水对所述负载有机相进行反萃,使所述负载有机相中的钨被选择性反萃进入水相,得到偏钨酸溶液;

[0010] S4:将所述偏钨酸溶液制备钨。

[0011] 根据本发明实施例,步骤S1将钨酸盐溶液的pH值调整到-1至2,具体例如-1,-0.5,-0.2,0,0.2,0.5,1,2。研究发现,将钨酸盐溶液pH值控制2或以下,才能实现钨被有机相有效萃取。在此条件下进行萃取不但能高效萃取钨且能有效的脱除溶液中的杂质。

[0012] 根据本发明实施例,步骤S1可以用盐酸、硫酸或硝酸等调整钨酸盐溶液的pH值。

[0013] 根据本发明实施例,所述钨酸盐溶液包括钨酸钠溶液、含钼粗钨酸钠溶液、钨酸钾

溶液等。

[0014] 根据本发明实施例,步骤S2所述有机相由萃取剂与磺化煤油混合而成。

[0015] 根据本发明实施例,所述萃取剂选自中性含氧萃取剂、中性含磷萃取剂、酸性磷酸类萃取剂、肟类萃取剂中的一种或几种。

[0016] 根据本发明实施例,所述中性含氧萃取剂选自异辛醇、仲辛醇、异戊醇、乙酸乙酯、MIBK、乙醚等中的一种或几种。

[0017] 根据本发明实施例,所述中性含磷萃取剂选自TBP、TOPO、TRPO等中的一种或几种。

[0018] 根据本发明实施例,所述酸性磷酸类萃取剂选自P204、P507、CYANEX 272等中的一种或几种。

[0019] 根据本发明实施例,所述肟类萃取剂选自LIX63、HBL101等中的一种或几种。

[0020] 根据本发明实施例,所述有机相中磺化煤油的含量为10-95% (体积分数),可选为20-80% (体积分数)。

[0021] 根据本发明实施例,所述萃取剂为中性含氧萃取剂与中性含磷萃取剂按体积比0-10:1的混合物。

[0022] 根据本发明实施例,所述萃取剂为中性含氧萃取剂与酸性磷酸类萃取剂按体积比1:10-10:1的混合物。

[0023] 根据本发明实施例,所述萃取剂为中性含磷萃取剂与酸性磷酸类萃取剂按体积比1:10-10:1的混合物。

[0024] 根据本发明实施例,所述萃取剂为中性含氧萃取剂与肟类萃取剂按体积比1:10-10:1的混合物。

[0025] 根据本发明实施例,所述萃取剂为中性含磷萃取剂与肟类萃取剂按体积比1:10-10:1混合。

[0026] 根据本发明实施例,所述有机相由20体积份仲辛醇、20体积份TBP和60体积份磺化煤油混合而成。

[0027] 根据本发明实施例,所述有机相由60体积份TBP、20体积份P204和20体积份磺化煤油混合而成。

[0028] 根据本发明实施例,所述有机相由30体积份异辛醇、30体积份LIX63和40体积份磺化煤油混合而成。

[0029] 根据本发明实施例,所述有机相由80体积份TBP和20体积份磺化煤油混合而成。

[0030] 研究发现,选用上述萃取剂与磺化煤油制成的有机相可以高效的完成对溶液中钨的提取,以及后续对钼的脱除。

[0031] 根据本发明实施例,步骤S2中所述有机相与所述钨酸盐前驱体溶液的体积比为(1:5) - (5:1),可选为(0.2-5):1,或(1-2):1。

[0032] 根据本发明实施例,步骤S2中所述萃取的温度为20-60℃,可选20-50℃。

[0033] 根据本发明实施例,步骤S2中所述萃取的时间为2-60分钟,可选5-30分钟。

[0034] 根据本发明实施例,步骤S3中所述酸性溶液选自盐酸(溶液)、硫酸(溶液)、硝酸(溶液)等中的一种或几种。可选地,所述酸性溶液的浓度为0.2-2mol/L。

[0035] 根据本发明实施例,步骤S3中纯水与负载有机相的体积比为(3:1) - (1:1), (0.2-5):1,可选为(1-4):1或(2-3):1。

- [0036] 根据本发明实施例,步骤S3中所述反萃取的温度为20-60℃,可选20-50℃。
- [0037] 根据本发明实施例,步骤S3中所述反萃取的时间为2-60分钟,可选5-30分钟。
- [0038] 根据本发明实施例,还包括重复步骤S2至步骤S3,以进一步降低偏钨酸溶液杂质含量。通常,偏钨酸溶液完全结晶后钨与杂质含量达到国标GB/T3457-2013时,即可用于制备钨。
- [0039] 根据本发明实施例,步骤S4可采用以下任一方法将所述偏钨酸溶液制备钨:
- [0040] (1)将偏钨酸溶液通过喷雾热解或喷雾干燥,控制温度为150-800℃直接得到球形氧化钨粉末;
- [0041] (2)将偏钨酸溶液通过喷雾热解,用氢气作为载气,控制温度为700-1400℃直接得到球形钨粉;
- [0042] (3)将偏钨酸溶液加入氨水,氨水与钨的摩尔比控制在1:2,然后通过干燥得到偏钨酸铵粉末;
- [0043] (4)将偏钨酸溶液加入酸然后控制反应温度为100-300℃,使偏钨酸转变成水合氧化钨;
- [0044] (5)将偏钨酸溶液加入双氧水得到过氧钨酸溶液,然后进行喷雾热解得到氧化钨,或进行水热分解得到水合氧化钨。
- [0045] 术语中英文对照:
- [0046] MIBK:甲基异丁基甲酮
- [0047] TBP:磷酸三丁酯
- [0048] TOP0:三正辛基氧磷
- [0049] TRPO:三烷基氧磷
- [0050] P204:二(2-乙基己基)磷酸酯
- [0051] P507:2-乙基己基膦酸单2-乙基己基酯
- [0052] CYANEX 272:双(2,4,4-三甲基戊基)膦酸
- [0053] LIX63:5,8-二乙基-7-羟基-十二烷-6-肟
- [0054] HBL101:5,8-二乙基-7-羟基-十二烷-6-酮肟。
- [0055] N235:三辛癸烷基叔胺
- [0056] 本发明至少具有以下有益效果之一:
- [0057] 1)从钨酸盐溶液采用萃取-水反萃得到偏钨酸溶液,第一次制备得到纯偏钨酸溶液。
- [0058] 2)通过水反萃即可实现钨富集,不使用氨氮溶液进行反萃,完全消除氨氮废水排放。
- [0059] 3)可直接实现从钨的溶液制备钨产品,实现钨的材料化冶金。

具体实施方式

[0060] 以下实施例用于说明本发明,但不用来限制本发明的范围。实施例中未注明具体技术或条件者,按照本领域内的文献所描述的技术或条件,或者按照产品说明书进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可通过正规渠道商购买得到的常规产品。

[0061] 实施例1

[0062] 本实施例提供一种从钨酸盐溶液中提取钨的方法：

[0063] 将浓度为150g/L的粗钨酸钾溶液用1.5mol/L硫酸溶液将pH值调整到0.5,作为前驱体溶液;将20体积份仲辛醇、20体积份TBP和60体积份磺化煤油混合制成有机相;然后按有机相与前驱体溶液体积比为4:1在温度为30℃条件下进行混合萃取,萃取10分钟后进行分相,得负载有机相和萃余液;经检测钨的萃取率为98.5%(萃余液采用错流萃取的方式进一步对钨进行提取);负载有机相再采用0.5mol/L的硫酸溶液进行洗涤,然后用纯水作为反萃剂按负载有机相与水相体积比为2:1进行反萃,反萃温度控制在50℃,反萃时间为30分钟,经检测水相为钨浓度为70.1g/L的偏钨酸溶液,单级反萃率为95%。偏钨酸溶液加2mol/L硫酸后在200℃条件下进行水热反应得到水合氧化钨,转化率99.2%。

[0064] 负载有机相与反萃液可以采用逆流反萃的操作方式进一步提高负载有机相钨的反萃率和反萃液钨的浓度。

[0065] 实施例2

[0066] 本实施例提供一种从钨酸盐溶液中提取钨的方法：

[0067] 将三氧化钨浓度为200g/L,Mo浓度为10g/L的含钼粗钨酸钠溶液用2.0mol/L盐酸溶液将pH值调整到0,作为前驱体溶液;将60体积份TBP、20体积份P204和20体积份磺化煤油混合制成有机相;然后按有机相与前驱体溶液体积比为2:1在温度为25℃条件下进行混合萃取,萃取20分钟后进行分相,得负载有机相和萃余液;经检测钨的萃取率为94.5%,钼的萃取率为80%,(萃余液采用逆流萃取的方式进一步对钨钼进行提取);负载有机相再采用0.5mol/L的盐酸溶液进行洗涤,然后用纯水作为反萃剂按负载有机相与水相体积比为4:1进行反萃,反萃温度控制在40℃,反萃时间为30分钟,经检测水相为钨浓度为264.6g/L的偏钨酸溶液,单级反萃率为70%。偏钨酸溶液直接通过喷雾热分解制备得到球形氧化钨粉末,转化率100%。

[0068] 负载有机相采用逆流反萃的操作方式进一步提高负载有机相钨的反萃率。负载钼有机相采用2mol/L的氨水进行反萃,反萃有机相与氨水溶液相比为4:1,反萃温度控制在30℃,反萃时间为30分钟,经检测水相为钼浓度为16g/L的钼酸铵溶液,单级反萃率为100%。反萃液进一步采用错流反萃用于另一批次的负载钼有机相的反萃,达到提高反萃液中钼的浓度。

[0069] 实施例3

[0070] 本实施例提供一种从钨酸盐溶液中提取钨的方法：

[0071] 将三氧化钨浓度为50g/L,Mo浓度为0.5g/L的含钼粗钨酸钠溶液用2.0mol/L盐酸溶液将pH值调整到-1,作为前驱体溶液;然后将30体积份异辛醇、30体积份LIX63和40体积份磺化煤油混合制成有机相;然后按有机相与前驱体溶液体积比为1:1在温度为30℃条件下进行混合萃取,萃取20分钟后进行分相,得负载有机相和萃余液;经检测钨的萃取率为97.8%,钼的萃取率为96%,(萃余液采用逆流萃取的方式进一步对钨钼进行提取);负载有机相再采用0.5mol/L的硝酸溶液进行洗涤,然后用纯水作为反萃剂按负载有机相与水相体积比为1:1进行反萃,反萃温度控制在50℃,反萃时间为60分钟,经检测水相为钨浓度为45g/L的偏钨酸溶液,单级反萃率为92%。偏钨酸溶液加入双氧水后再通过热分解制备得到钨酸,转化率99.8%。

[0072] 负载有机相采用逆流反萃的操作方式进一步提高负载有机相钨的反萃率。负载钼

有机相采用3mol/L的氢氧化钠进行反萃,反萃有机相与氢氧化溶液相比为6:1,反萃温度控制在40℃,反萃时间为20分钟,经检测水相为钼浓度为2.88g/L的钼酸钠溶液,单级反萃率为100%。钼酸钠反萃液进一步采用错流反萃用于另一批次的负载钼有机相的反萃,达到提高反萃液中钼的浓度。

[0073] 实施例4

[0074] 本实施例提供一种从钨酸盐溶液中提取钨的方法:

[0075] 将三氧化钨浓度为168g/L粗钨酸钠溶液用2.0mol/L硫酸溶液将pH值调整到-0.2,作为前驱体溶液;然后将80体积份TBP和20体积份磺化煤油混合制成有机相;然后按有机相与前驱体溶液体积比为1:2在温度为30℃条件下进行混合萃取,萃取60分钟后进行分相,得负载有机相和萃余液;经检测钨的萃取率为56%萃余液采用错流萃取的方式进一步对钨进行提取;负载有机相再采用1mol/L的硫酸溶液进行洗涤,然后用纯水作为反萃剂按负载有机相与水相体积比为1:2进行反萃,反萃温度控制在40℃,反萃时间为30分钟,经检测水相为钨浓度为154.8g/L的偏钨酸溶液,单级反萃率为96%。偏钨酸溶液加入氨水再经喷雾干燥制备得到偏钨酸铵粉末,转化率99.7%。

[0076] 负载有机相采用逆流反萃的操作方式进一步提高负载有机相钨的反萃率。

[0077] 对比例1

[0078] 与实施例1的区别仅在于:将浓度为150g/L的粗钨酸钾溶液用1.5mol/L硫酸溶液将pH值调整到4,作为前驱体溶液;经有机相萃取后,钨的萃取率为0.2%,钨基本上没有被萃取。

[0079] 对比例2

[0080] 与实施例1的区别仅在于:负载有机相再采用0.5mol/L的硫酸溶液进行洗涤,然后用氨水作为反萃剂按有机相与水相比为2:1进行反萃,反萃温度控制在50℃,反萃时间为30分钟,经检测水相为钨浓度为73.9g/L的钨酸铵溶液,单级反萃率为100%。无法得到偏钨酸溶液。

[0081] 对比例3

[0082] 与实施例1的区别仅在于:偏钨酸溶液加1mol/L硫酸后在800℃条件下进行水热反应得到水合氧化钨,转化率56.2%。

[0083] 对比例4

[0084] 与实施例1的区别仅在于:将有机相替换为30体积份N235(三辛癸烷基叔胺)和70体积份磺化煤油,钨的萃取率为98%,采用水进行反萃时,钨的反萃率为0.1%,几乎不能被反萃。

[0085] 以上结果表明,必须将钨酸盐溶液pH值控制2或以下,否则钨无法被有机相有效萃取。反萃过程中采用氨水或者氢氧化钠溶液虽能有效对负载有机相上的钨进行反萃,但是无法得到偏钨酸溶液。本发明方法得到的偏钨酸溶液只含有钨,氧和氢元素,非常适合后续清洁制取钨的粉末产品。

[0086] 以上所述的具体实施方式,对本发明的目的、技术方案和有益效果进行了进一步详细说明,所应理解的是,以上所述仅为本发明的具体实施方式而已,并不用于限定本发明的保护范围,凡在本发明的精神和原则之内,所做的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。