



一种高纯仲钨酸铵的制取方法 CN 102674460 B

摘要

一种高纯仲钨酸铵的制取方法,其特征在于,制取原料包括以离子交换法或萃取法生产出来的杂质总含量 $\leq 177.5\text{PPM}$ 的达到国标 0 级 APT 或生产过程中产生的杂质总含量 $\geq 177.5\text{PPM}$ 的不合格 APT,该方法包括下列步骤:煅烧制取原料,以生成三氧化钨;氨溶解所生产的三氧化钨,以生成钨酸铵溶液;对所生成的钨酸铵溶液进行蒸发结晶,以得到湿仲钨酸铵晶体;以及对湿仲钨酸铵晶体进行烘干、筛分,从而获得杂质总含量 $\leq 65\text{PPM}$ 的高纯仲钨酸铵。本发明优化了高纯 APT 的生产工艺过程,提高了产品的品质,降低了高纯 APT 产品的生产成本。

说明

一种高纯仲钨酸铵的制取方法

技术领域

本发明涉及一种高纯仲钨酸铵的制取方法。

在本专利说明书中,术语“仲钨酸铵”亦简称为 APT。

在本专利说明书中,术语“APT 原料”是指国标零级品 APT。

在本专利说明书中,术语“不合格品 APT”是 APT 废料、脏化料、以及各种杂质超标的 APT 产品等的俗称。

在本专利说明书中,术语“高纯仲钨酸铵”是指杂质总量可控制在 $\leq 65\text{PPM}$ 之内的仲钨酸铵,即低杂质含量的高纯仲钨酸铵,而国标零级仲钨酸铵产品标准为杂质总量 $\leq 177.5\text{PPM}$ 。

在本专利说明书中,术语“制取原料”是指离子交换法或萃取法生产出来的达到国标 0 级 APT(杂质总含量 $\leq 177.5\text{PPM}$)或生产过程中产生的不合格 APT(杂质总含量 $\geq 177.5\text{PPM}$)。

在本专利说明书中,术语“计量到蒸发结晶锅内”是指根据蒸发结晶锅的容积大小,计量一定体积的溶液到蒸发结晶锅内。

在本专利说明书中,术语“蒸发结晶终点比重”是指蒸发结晶结束时蒸发结晶器内剩余溶液的比重大小,单位 G/CM³。

在本专利说明书中,术语“用铵盐解吸”是离子交换过程中的一个工艺术语,是指已吸附钨的树脂用铵盐把树脂中的钨解脱下来,变成钨酸铵溶液的过程。

背景技术

钨是一种难熔的有色金属,也是一种重要的战略资源,因其具有熔点高、硬度大、延性强、耐磨和耐腐蚀等优良性能而得到广泛应用。

目前,国内 APT 的生产主要是离子交换法和萃取法。

离子交换法主要应用于黑钨矿、白钨矿生产 APT。通过黑白钨矿的碱分解生成钨酸钠溶液;再经过钨酸钠加水稀释到一定程度后通过离子交换树脂对钨进行吸附,后用铵盐解吸得到钨酸铵溶液;钨酸铵溶液用蒸汽加热的方法蒸发掉部分水及氨得到仲钨酸铵产品。



萃取法主要应用于黑钨矿、白钨矿、钨杂矿、及钨废料生产 APT。通过黑白钨矿、钨杂矿、及钨废料先焙烧后再碱分解生成钨酸钠溶液；再经过除杂过滤；除杂好的钨酸钠溶液经过萃取及反萃取后得到钨酸铵溶液；钨酸铵溶液再经过蒸发结晶得到仲钨酸铵产品。

两种工艺生产出来的 APT 产品质量一般为国标零级产品，其余为国标一级品或不合格品。

同时，离子交换法和萃取法在生产过程中都会产生的 APT 废料、脏化料、以及各种杂质超标的 APT 等俗称的不合格品 APT，这类 APT 按传统工艺主要是通过碱溶解再还回到制取钨酸钠溶液工序，再转型为钨酸铵溶液，通过蒸发结晶得到一般仲钨酸铵产品。这个工艺流程长、回收率低、生产成本低，产品质量为国标零级产品或国标零级产品以下。

也有人试用 APT 直接氨水溶解生成钨酸铵，钨酸铵溶液蒸发结晶得到高纯 APT。这个方法存在二个问题：一是 APT 氨溶解的效果不佳，APT 溶解过程转化率低，所得到的钨酸铵溶液浓度也低；二是低品质 APT 不经煅烧不能有效除杂，影响最终 APT 产品的品质。

随着钨工业的不断发展，以现有离子交换、萃取法生产的仲钨酸铵产品越来越不能满足生产高品质钨深加工产品的需要。如现生产高品质钨的深加工产品和硬质合金等所用的仲钨酸铵结晶粉末，大部分单个杂质元素含量须小于 $1 \cdot 5 \times 10^{-6}$ 。

仲钨酸铵的质量直接影响后续钨深加工产品的质量，因此要制取高纯仲钨酸铵才能满足现代工业生产的需要。

发明内容

本发明的目的是提供一种高纯仲钨酸铵的制取方法，其可优化生产 APT 工艺过程，获得低杂质含量的高纯仲钨酸铵。

为此，本发明提供了一种高纯仲钨酸铵的制取方法，其特征在于，制取原料包括以离子交换法或萃取法生产出来的杂质总含量 $< 177.5 \text{PPM}$ 的达到国标 O 级 APT 或生产过程中产生的杂质总含量 $> 177.5 \text{PPM}$ 的不合格 APT，该方法包括下列步骤：煅烧制取原料，以生成三氧化钨；氨溶解所生产的三氧化钨，以生成钨酸铵溶液；对所生成的钨酸铵溶液进行蒸发结晶，以得到湿仲钨酸铵晶体；以及对所生成湿仲钨酸铵晶体进行烘干、筛分，从而获得杂质总含量 $< 65 \text{PPM}$ 的高纯仲钨酸铵。

优选地，原料还包括 APT 废料、脏化料、以及各种杂质超标的 APT 产品。

优选地，在煅烧 APT 的工序，进料量为 $50 \sim 250 \text{KG/H}$ ，煅烧温度在 $500 \sim 700^\circ \text{C}$ ，APT 在煅烧生产三氧化钨时的转化率至少为 98.5%。

优选地，在煅烧 APT 的工序，进料量为 $100 \sim 200 \text{KG/H}$ ，煅烧温度为 $550 \sim 690^\circ \text{C}$ 。

优选地，在氨溶解三氧化钨的工序，溶解时的溶液温度为 $50 \sim 110^\circ \text{C}$ ，液固比为 $2:1 \sim 6:1 \text{LML/G}$ ，反应时间为 $0.5 \sim 3 \text{H}$ ，氨水浓度为 $50 \sim 160 \text{G/L}$ 。

优选地，在氨溶解三氧化钨的工序，溶解时的溶液温度为 $60 \sim 100^\circ \text{C}$ ，液固比为 $2:1 \sim 5:1 \text{LML/G}$ ，反应时间为 $1 \sim 2 \text{H}$ ，氨水浓度为 $60 \sim 150 \text{G/L}$ 。

优选地，溶解所得的钨酸铵溶液经过滤之后，计量到蒸发结晶锅内进行蒸发结晶，控制蒸发结晶蒸汽在 $L \sim 4 \text{KGF/CM}^2$ ，蒸发结晶终点比重控制在 $1.01 \sim 1.10 \text{G/CM}^3$ 。



本方法的主要特点利用现有工艺生产出来的一般的 APT 或不合格的 APT 制取高纯度的 APT, 是一个提纯的过程, 高纯度的 APT 满足后续 APT 深加工, 生产高品质钨产品。

根据本发明, 通过 APT 煅烧生产三氧化钨再氨溶解的方法, 有效解决了 APT 直接氨溶解过程溶解效果不好的难题; APT 煅烧过程更有效地除去了部分难除杂质, 为生产高纯 APT 产品创造了条件。

本发明解决了低品质 APT 采用碱溶解后还回主流程的做法, 提高了生产过程的回收率, 降低了生产成本, 同时可产出高纯 APT 产品。

本发明提供了一种制取高纯仲钨酸铵的方法, 以 APT 或不合格品 APT 为原料, 通过 APT 煅烧生成三氧化钨; 三氧化钨氨溶解生成钨酸铵溶液; 钨酸铵溶液蒸发结晶; APT 烘干、筛分得到高纯 APT, 其特征在于:

APT 煅烧生成三氧化钨过程, 通过控制进料量控制 50_250KG/H, 煅烧温度控制在 500-700° C 炉内氛围, 确保 APT 在煅烧生产三氧化钨时的转化率达到 98.5%以上。进料量优选 100-200KG/H, 煅烧温度优选 550-690° C。

在三氧化钨氨溶解过程中, 溶解时的溶液温度控制在 50-110° C, 液固比控制在 2:1-6:LML/G, 反应时间在 0.5-3H, 氨水浓度 50-160G/L。温度优选 60-100° C, 液固比优选 2:1-5:LML/G, 反应时间优选 1-2H, 氨水浓度优选 60-150G/L。

溶解所得的钨酸铵溶液经过滤后, 计量到蒸发结晶锅内进行蒸发结晶, 控制蒸发结晶蒸汽在 L-4KGF/CM², 蒸发结晶终点比重控制在 1.01-1.10G/CM³ 得到含水仲钨酸铵。

含水仲钨酸铵通过蒸气烘干除去多余水份, 以得到高纯仲钨酸铵产品。

图 1 示出了制取高纯仲钨酸铵工艺流程中采用的主要设备组成的系统。该系统依次包括: 仲钨酸铵给料仓 1、煅烧炉 2、三氧化钨料仓 3、三氧化钨溶解器 4、钨酸铵溶液过滤器 5、钨酸铵溶液贮槽 6、钨酸铵蒸发结晶器 7、仲钨酸铵晶体与结晶母液分离器 8、仲钨酸铵晶体干燥器 9、高纯仲钨酸铵混料仓 10、以及高纯仲钨酸铵产品 11 的容器。

实施例 1

- 1、APT 煅烧生成三氧化钨过程。将 APT 置入进料仓中, 通过螺旋给料机定量匀速将 APT 送入回转炉中, 控制回转炉中温度及氛围, 进料量 150KG/H, 煅烧温度一带 550° C、二带 640° C、三带 680° C。经过回转炉煅烧后 APT 转化成三氧化钨的转化率达到 98.85%。
- 2、三氧化钨氨溶解过程, 150G/L 氨水溶液温度控制在 95° C, 液固比控制在 3:LML/G, 加入三氧化钨边搅拌, 反应时间在 1.5H 后得到钨酸铵溶液, 并过滤。
- 3、钨酸铵溶液经过滤后, 计量到蒸发结晶锅内进行蒸发结晶, 控制蒸发结晶蒸汽在 L-4KGF/CM², 当溶液比重接近 1.05G/CM³ 时, 停止加热, 进行晶体与母液分离, 得到含水仲钨酸铵。
- 4、含水仲钨酸铵通过蒸气烘干除去多余水份, 以得到高纯仲钨酸铵产品。



实施例 2

- 1、APT 煅烧生成三氧化钨过程。将 APT 置入进料仓中，通过螺旋给料机定量匀速将 APT 送入回转炉中，控制回转炉中温度及氛围，进料量 160KG/H，煅烧温度煅烧温度一带 560° C、二带 650° C、三带 690° C。经过回转炉煅烧后 APT 转化成三氧化钨的转化率达到 99.05%。
- 2、三氧化钨氨溶解过程，浓度为 70G/L 氨水溶液温度控制在 100° C，液固比控制在 4:LML/G，加入三氧化钨，边搅拌，反应时间在 2H 后得到钨酸铵溶液，并过滤。
- 3、钨酸铵溶液经过滤后，计量到蒸发结晶锅内进行蒸发结晶，控制蒸发结晶蒸汽在 L-4KGF/CM2，当溶液比重接近 1.06G/CM3 时，停止加热，进行晶体与母液分离，得到含水仲钨酸铵。
- 4、含水仲钨酸铵通过蒸气烘干除去多余水份，以得到高纯仲钨酸铵产品。

表 1 是零级仲钨酸铵与低杂质含量的高纯仲钨酸铵的品质对比表。

表 1

名称	化 学 成 份 (≤ppm)											
	WO ₃	Sn	S	Cu	Mo	Bi	As	P	Si	Ca	Mn	Pb
国标零级仲钨酸铵	> 88.5	1	7	3	20	1	10	7	10	10	10	1
高纯仲钨酸铵	> 88.5	0.5	2	1	5	0.5	3	3	5	5	2	0.5
	Sb	Fe	Ti	Mg	Na	K	Cr	V	Co	Ni	Al	Cd
国标零级仲钨酸铵	8	10	10	7	10	10	10	10	10	7	5	1
高纯仲钨酸铵	1	5	2	2	2	5	2	2	3	2	2	0.5

根据本发明的一种高纯仲钨酸铵的制取方法，可获得有色金属产品一低杂质含量的高纯仲钨酸铵，它的杂质含量低，其杂质总量小于<65PPM，可用于制取高品质低杂质含量的钨粉、钨合金等深加工产品。制取高纯仲钨酸铵，是以 APT 为原料，通过(1)APT 煅烧生成三氧化钨；(2)三氧化钨氨水溶解生成钨酸铵；(3)钨酸铵溶液蒸发结晶得到 APT；(4)APT 烘干、筛分得到高纯 APT 仲钨酸铵。