

含钨工业废料中提取与分离三氧化钨的研究

鲁 伟, 徐 蕾, 余军霞, 池汝安, 郭 嘉

(武汉工程大学 化工与制药学院, 绿色化工过程教育部重点实验室, 湖北 武汉 430073)

摘 要: 分析了我国钨资源的现状, 提出应合理利用钨二次资源, 即含钨工业废料。探讨了目前含钨工业废料的主要来源, 包括冶钨过程中的废渣、废硬质合金和含钨废催化剂。简介了国内外含钨工业废料中钨的提取方法, 并开展了含钨废催化剂中提取与分离三氧化钨 (WO_3) 的研究。实验结果表明, 废催化剂的主要化学成分, 除了氧外, 其他元素主要有钨、钛、以及少量的杂质成分; 氨水浓度对钨收率有一定影响; 所得三氧化钨颗粒的尺寸在 100~200 nm 之间。

关 键 词: 钨二次资源; 主要来源; 提取方法; 三氧化钨

中图分类号: TF 803.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1671-0460 (2011) 01-0045-03

Study on Extraction and Separation of Tungstic Oxide From Tungsten-containing Industrial Wastes

LU Wei, XU Lei, YU Jun-xia, CHI Ru-an, GUO Jia

(Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Hubei Wuhan 430073, China)

Abstract: The current situation of tungsten resources in China was analyzed, and the rational utilization of tungsten secondary resources—industrial wastes containing tungsten was proposed. The main sources, including solid wastes from metallurgy, waste hard alloys and waste catalysts, were discussed. The extraction methods of tungsten from industrial wastes at home and abroad were introduced, and our preliminary study on extraction of tungstic oxide (WO_3) from waste catalysts was carried out. The experimental results show that main components of the waste catalysts were oxygen, tungsten, titanium, and other impurity. The ammonia concentration has effect on the yield of tungstic oxide. The particle sizes of obtained tungstic oxide range from 100 to 200 nm.

Key words: Secondary resource for tungsten; Main sources; Extraction method; Tungstic oxide

随着我国工业经济的快速发展, 对各类矿产资源的需求迅速增加, 而且其增速远远高于国民经济的发展速度, 矿产储存、生产、消耗之间的矛盾日益突出。另一方面, 我国粗放式生产与开发造成资源极大浪费, 同时也加剧了环境污染和生态破坏。为了提高我国矿产资源的保障程度, 在充分利用国外资源的同时, 我国的矿业资源利用方式要向“开发一次资源为主、一次资源、二次再生资源、新型和替代资源开发与利用并重”的方向转变^[1]。

钨矿资源属战略储备资源, 是我国的保护矿种之一。我国钨矿储存居世界之首, 2009 年钨储量(以三氧化钨 WO_3 计)为 138.6 万 t。根据美国矿物局统计, 1994 年中国钨储量占世界的 44.3%, 但到 2001

年已下降为 35.5%。然而, 我国钨矿石品位不高, 富矿(指 WO_3 含量 > 1% 的矿藏)仅占总储量的 1/5; 易选矿(即黑钨矿)储量仅占总储量的 27.2%, 总储量 70% 以上的白钨矿品位较低、复杂共生、选冶难度较大。我国对钨二次资源(即含钨工业废料)的利用率也相当低, 只占钨供应量的 10% 左右, 而发达国家这一指标均在 30% 以上。此外, 国内再利用的废钨合金、废硬质合金中有 2/3 以上是从国外进口的废料^[2]。

1 含钨工业废料的主要来源

在含钨的工业废料中, 冶钨过程中的废渣、废硬质合金和含钨废催化剂占有重要地位。

基金项目: 教育部长江学者及创新团队计划 (IRT0974) 和国家级实验教学示范中心“武汉工程大学环境与化工清洁生产实验教学中心”研究创新型实验

收稿日期: 2010-10-02

作者简介: 鲁 伟 (1984-), 男, 湖北鄂州人, 2008 级硕士研究生, 研究方向: 化工分离技术在有色金属回收利用中的应用, 师从郭嘉教授。
E-mail: mluciferster@gmail.com, 电话: 027-87194883。

通讯作者: 郭 嘉 (1969-), 男, 湖北武汉人, 教授, 博导, 1999 年获新加坡南洋理工大学博士学位, 研究方向: 化工分离理论与技术。
E-mail: guojia@mail.wit.edu.cn, 电话: 027-87194980。

1.1 冶钨过程中的废渣

在钨的湿法冶金过程中,无论采用哪种钨矿分解工艺,均有一些含少量钨的浸出废渣排出。钨酸是生产金属钨、含钨催化剂等多种化学品的原料。目前,冶钨的一般流程为:钨矿石经过浸出形成可溶性钨酸盐,除杂后再酸化或蒸发结晶出仲钨酸铵(APT)^[3],煅烧仲钨酸铵即可生成三氧化钨;也可将钨酸盐酸化生成钨酸,钨酸分解生产三氧化钨;最后还原三氧化钨即得到钨。也可以通过离子交换树脂法或离子膜电解技术,制得仲钨酸铵^[4-7]。

1.2 废硬质合金

硬质合金(主要由钴、钨组成)被称为现代工业的“牙齿”,广泛用于切削工具、地质矿山工具、金属成型工具及要求耐磨、耐腐蚀的零部件等,硬质合金的产量逐年增加,同时废硬质合金量也不断增长。回收废硬质合金中的钴和钨对保护现有资源、提高资源的回收利用率有着十分重要的意义^[8]。

1.3 含钨废催化剂

催化剂是石油化工等行业的关键材料之一,为了确保其活性、选择性、耐毒性和一定的强度及寿命等指标性能,常常挑选钨和钼等一些有色金属作为其主要成分。含钨催化剂主要用于石油化工过程中的加氢、脱硫、脱氮,以及其它氧化反应、聚合反应、烷基化、酰基化、酯化及烃类芳构化等反应^[9]。但是,随着催化剂使用时间的增长,催化剂会失效。废催化剂中某些组分的形态、结构和数量会发生变化,但含有相当数量的钨,有时会远远高于贫矿中相应组分的含量^[10]。从含钨废催化剂中回收钨与矿石中提炼相比,不仅所得金属品位高,而且投资少、成本低、效益高。

2 含钨工业废料中钨的提取方法

国外十分重视钨二次资源的回收与利用,特别是一些主要钨消费国家,例如美国、德国、日本等。德国斯达可公司(HCStarck)的主要业务是难熔金属的国际贸易,长期以低价从全球各地收购各种钨废料,而且在Goslar地区建有一条处理各种工业钨废料的生产线,处理量约占公司钨原料总量的30%^[11]。

美国一家公司研究出一种从含钨废料中回收钨的新工艺。该工艺的过程是:首先用氢氧化钠溶液蒸煮含钨废料,生成钨酸钠溶液,结晶出钨酸钠晶体;然后将钨酸钠晶体溶解于循环母液中,重新生成钨酸钠溶液;再用有机萃取剂萃取钨,纯化得钨酸铵,蒸发形成仲钨酸铵和含有钨、硅、砷、磷和

钼的母液,母液可循环使用。这种工艺的优点是:母液可以循环使用,避免了过去工艺过程中会释放出大量铵盐的问题^[12]。

我国钨的二次资源回收利用起步较晚,回收领域主要集中在废硬质合金和化工废催化剂方面。近年来,开发了一种用含钨废催化剂制取钨酸的新工艺^[13]。先在600~650℃除去水份、有机杂质和积炭,然后高温焙烧使二硫化钨氧化成三氧化钨,与氨水反应生成钨酸铵,除去其中的铁、氟、硅、砷、磷等难溶物。再用无机酸中和除去游离氨,并调节pH值到6.2~6.8,溶解度较小的仲钨酸铵会结晶析出。采用酸解法分解仲钨酸铵,经过滤和干燥获得钨酸产品。

3 含钨废催化剂提取制备三氧化钨

本研究以从含钨废催化剂中提取制备三氧化钨(WO₃)为主要目标,进行了探索性试验。

3.1 废催化剂的主要化学成分

通过电子能谱仪分析了废催化剂的主要化学成分(见图1)。

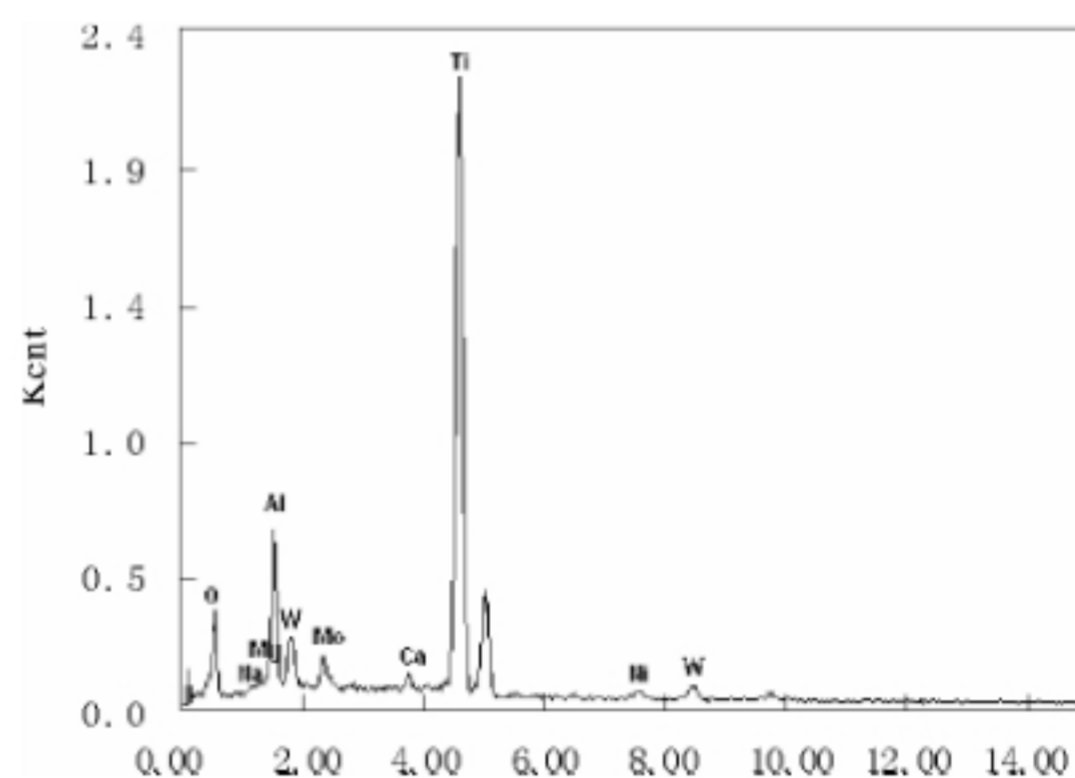


图1 电子能谱仪分析废催化剂主要化学成分

Fig.1 EDS analysis of main chemical components of waste catalysts

除了氧外(主要以金属氧化物的形式),其它元素主要有钨(催化成分),钛(载体),以及少量的杂质成分,如钠、铁、镁、铝、硅等。

3.2 回收工艺及影响因素

由于试验所用的原料与传统的钨矿石和其他含钨废料有所不同,主要工艺流程有:1)将得到废催化剂在马弗炉中煅烧,充分氧化预处理,也可除去一些易分解的杂质;2)酸洗除杂,主要是镁和铁等成分;3)与氨水反应,浸出钨成分,经过滤和焙烧,即可得三氧化钨粉体。

氨水浓度对钨收率的影响见图2。随着氨水浓度的增加,物料中的三氧化钨溶解的同时,二氧化硅和二氧化钛也随着溶解,收率逐渐下降;氨水浓

度的增加,对收率的影响已不明显。同时,增加氨水浓度,这将增加对设备的要求。

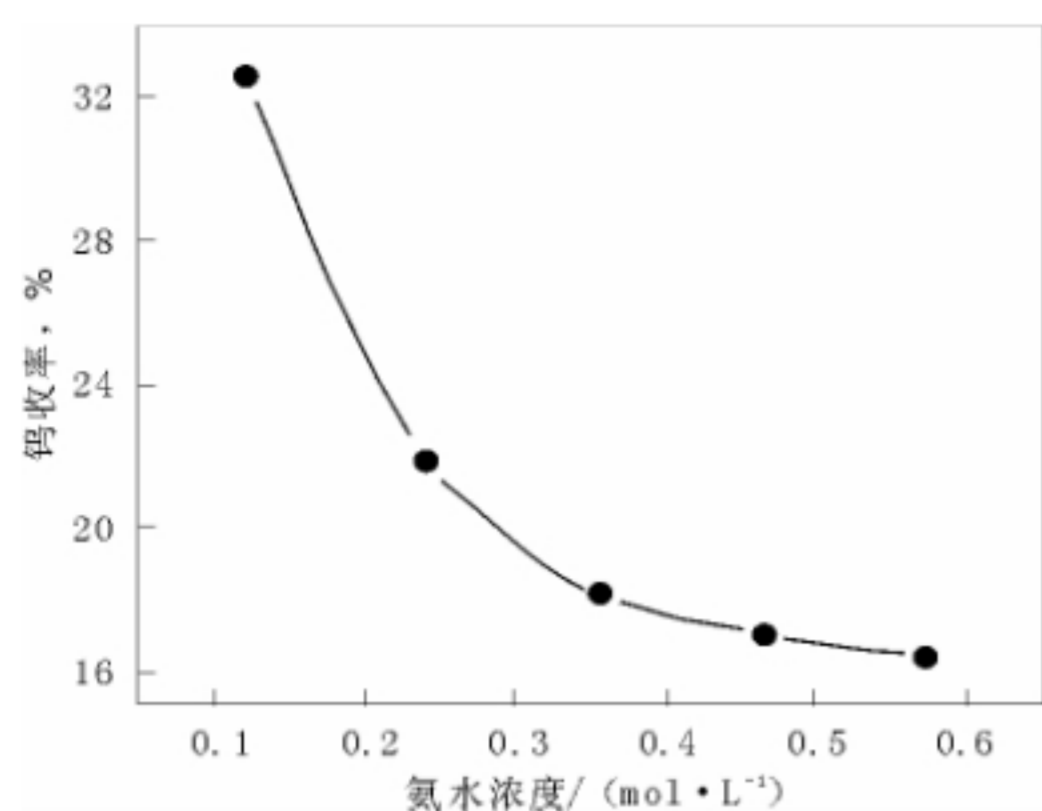


图2 氨水浓度对钨收率的影响

Fig. 2 Effect of ammonia concentration on the tungsten yield

3.3 三氧化钨试样的扫描电镜照片

图3为所得三氧化钨试样的扫描电镜照片。

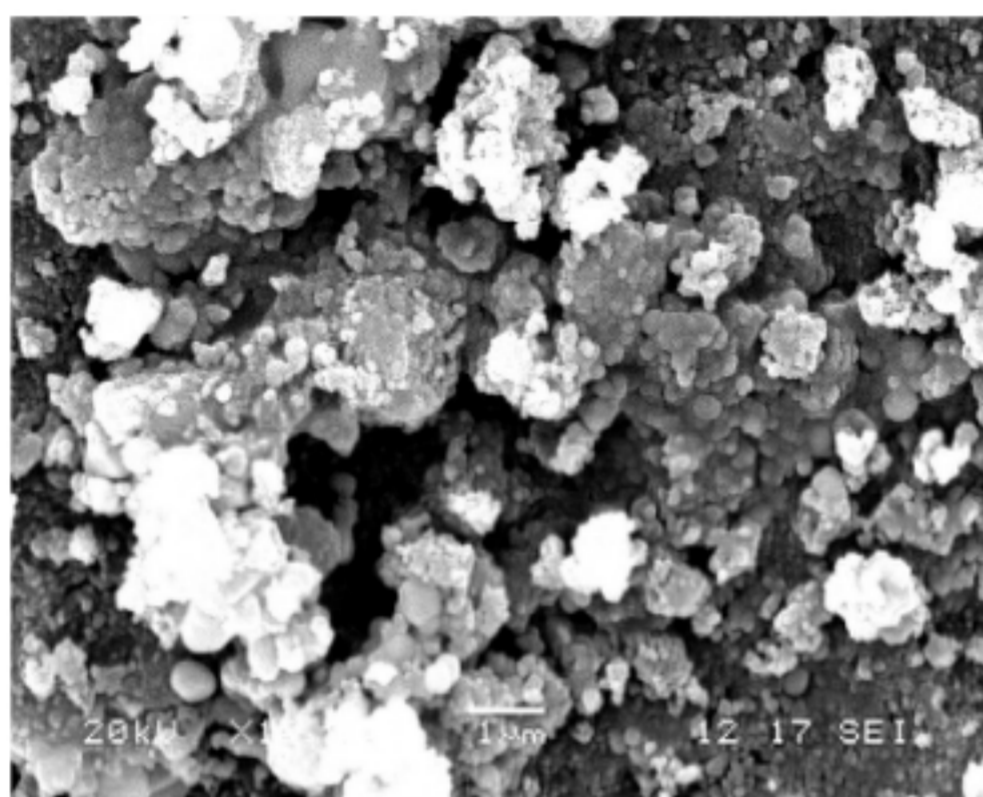


图3 三氧化钨试样的扫描电镜照片

Fig. 3 SEM microphoto of tungsten oxide sample

所得三氧化钨颗粒的尺寸在100~200 nm之间,但由于颗粒间的范德华力或库仑力(也存在化学键作用)导致团聚现象,使得扫描电镜观察到的实际颗粒尺寸较大。

4 结语

由于钨资源短缺,钨价格昂贵,所以再生利用废钨合金受到了人们的广泛关注,对钨合金的再生利用工艺方法的研究也较多。其中对产量最大的硬质合金的再生利用方法研究最多,有些已进行了工业化的应用,如锌熔法、电解法、机械法和酸浸出

法等。另外一些方法由于工艺方法不成熟或回收成本高,回收工艺复杂,尚处于实验室研究阶段。针对含钨废催化剂的再生利用技术研究相对较少,但近几年发展非常迅速。总之,研究快速、方便、工艺简单、工艺成本低的再生工艺,实现经济性(Economy)、效率性(Efficiency)、生态性(Ecology)、能源性(Energy)、和多能性(Enabling)的要求,是今后研究的主要方向。

本研究提出的工艺与传统工艺相比,工艺流程物料可循环利用,整个生产过程基本无污染,易达到环保指标。因此,在提倡清洁生产和节能减排的今天,进一步深入研究含钨废催化剂回收与利用的工艺是具有积极意义的。

致谢:徐蕾同学感谢湖北省高等学校大学生创新活动基地“武汉工程大学化工与环境类大学生创新活动基地”对本项目给予的支持和帮助。

参考文献:

- [1] 徐栋. 钨的现在和未来[J]. 中国有色金属, 2010, 6: 32-33.
- [2] 万林生, 代亚琦, 赵立夫, 等. 高纯钨酸铵溶液中活性炭深度除钼研究[J]. 中国钨业, 2009, 24(6): 20-22.
- [3] 刘良先. 中国钨加工业“十二五”发展的思考[J]. 中国钨业, 2010, 25(2): 12-16.
- [4] Fouad N E, Nohman A K H, Zaki M I. The resolution of hydrogen-influenced reductive events in the decomposition course of ammonium paratungstate [J]. Thermochim Acta, 1994, 239: 137-145.
- [5] Fouad Nasr E, Nohman Ahmed K H, Mohamed Mohamed A, et al. Characterization of ammonium tungsten bronze in the thermal decomposition course of ammonium paratungstate[J]. Analytical and Pyrolysis, 2000, 56: 23-31.
- [6] Erik Lassner, Wolf - Dieter Schubert. Tungsten Blue Oxide[J]. Inter J Refractory Metals and Hard Materials, 1995, 13: 111-117.
- [7] 郝金玲, 姜春萍, 张艳辉, 等. 电沉积WO₃薄膜及其光电性能表征[J]. 化学研究与应用, 2010, 22(5): 550-553.
- [8] 徐迎春, 姜萍. 硬质合金的回收技术[J]. 中国有色金属, 2008, 14: 74-75.
- [9] 房丛卉, 李莹莹. 基于层次分析法的钨矿资源综合竞争力评价[J]. 2010, 资源与产业, 2010, 2: 46-50.
- [10] 陈祖庇. 废催化剂的处理和利用[J]. 炼油技术与工程, 2005, 35(3): 1-6.
- [11] 夏文堂. 钨的二次资源及其开发前景[J]. 再生资源研究, 2006, 1: 11-17.
- [12] 黄新, 彭书杰, 孙亚丽, 等. 含钨废料中提取钨的研究[J]. 中国矿业, 2008, 17(11): 77-81.
- [13] 聂华平, 王秀红, 万林生. 单晶仲钨酸铵的制备工艺研究[J]. 湿法冶金, 2010, 29(2): 99-103.