

文章编号 :1005-2712(2005)03-0022-06

有机溶剂萃取法在钨冶炼中的研究进展

张子岩

(江西理工大学 材料与化工学院 江西 赣州 341000)

摘要 概述了溶剂萃取在钨冶金方面的研究进展。分别从三个方面介绍了酸性条件下钨酸钠溶液的萃取转型、碱性条件下钨酸钠溶液直接萃取和钨酸钠溶液的萃取除钼工艺进展情况。

关键词 钨冶炼 ; 萃取 ; 进展

中图分类号 :TF841.1 文献标识码 :A

0 前言

溶剂萃取法是现代分离和提取物质的最先进的方法之一,现在越来越多的金属生产都采用了这种技术。溶剂萃取法应用于钨冶金工艺始于 60 年代前后,当时美国的碳化物公司和西尔韦尼亞工厂进行了工业规模的生产。随后苏联、西德、加拿大等国进行了大规模的研究,认为这是钨的湿法冶金的新方向,日本东京钨公司当时的生产工艺由钨酸钠到钨酸铵这段也准备采取萃取法。我国从 70 年代采用这种技术。如今在萃取工艺和萃取设备方面都进行了较为广泛的研究。

萃取工艺用于钨的生产主要是用以从纯 Na_2WO_4 溶液中制取 $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ 溶液(其工艺流程^[1]如图 1),以替代经典工艺中的沉淀人造白钨、人造白钨酸分解、钨酸氨溶等工序,具有收率高,设备简单,流程短的优点,克服经典工艺沉淀结晶过程固液分离多阶段操作的缺点。此外,萃取法还用于钨酸钠溶液净化除钼和净化除磷、砷。其基本应用大致分为三种:一是在酸性条件下将纯的钨酸钠溶液经萃取转型变成高含量钨的钨酸铵溶液,此法缺点是萃取前需先除杂;二是在碱性钨酸钠溶液中直接萃取钨,使钨酸根进入有机相,杂质留在萃余液中,再反萃有机相中的钨。三是利用钨钼性质上的差异选择适当的有机萃取剂进行钨钼分离。

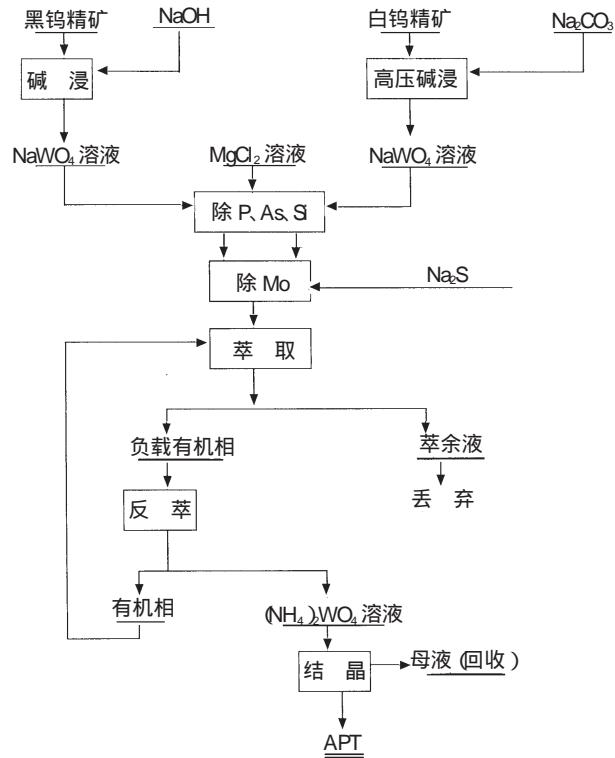


图 1 溶剂萃取制取 APT 原则流程示意图

1 用萃取法从钨酸钠溶液制取钨酸铵溶液

此法是先将碱浸所得的钨酸钠溶液除去 P、As、S、Mo 后选用适当的萃取剂,将其转型为钨酸铵溶

液,以进一步制取 APT,其主要方法如下。

1.1 叔胺萃取法^[2]

目前国内外在工业上用萃取法将钨酸钠溶液转型成钨酸铵溶液基本上都是利用叔胺作萃取剂,迄今已有 30 多年的历史。苏联用三辛胺(TOA),美国用阿拉明-336(Alamine-336),我国常用 N₂₃₆。

用叔胺作萃取剂的工艺是将 Na₂WO₄ 用经典方法除磷、砷、硅、钼后,将纯钨酸钠溶液调整酸度至 pH2.5~4(一般用硫化物沉淀除钼后的溶液其 pH 已为 2~3),然后与已酸化的有机相混合进行萃取,萃余液含少量叔胺及其他有机物和硫酸盐等经处理后排放。负载钨的有机相经水洗后,用 2~4mol/L 的 NH₄OH 溶液反萃得(NH₄)₂WO₄ 溶液,反萃后的有机相经水洗并用硫酸酸化后返回萃取过程。

萃钨过程属阴离子交换过程,大致分为三步:

(1) 叔胺首先在酸化过程中转化为胺盐;

(2) Na₂WO₄ 溶液在酸化至 pH2~4 时,钨酸根离子聚合成 [HW₆O₂₁]⁵⁻ 和 [W₁₂O₃₉]⁶⁻、[H₂W₁₂O₄₀]⁶⁻;

(3) 有机相与水相混合,发生阴离子交换反应。

使偏钨酸根与有机相胺盐的 SO₄²⁻ 或 HSO₄⁻ 发生交换,钨形成萃合物进入有机相,通过控制有机相成分,调节 pH 值,料液浓度,相比等条件,经过三级萃取,萃取率可达 99.5%。

负载有机相用水多级洗涤除去杂质,特别是除 Na⁺ 后,用 2~4mol/L 的氨水进行反萃,从而钨酸钠溶液转型为钨酸铵溶液。

曾有报道用三元胺 Alamine336 作为萃取剂可以从单一组分和二元组分水溶液中提取 Mo 和 W³⁺。在二元水溶液中 pH 为 1 左右可能实现萃钨而钼留在水相,但此时溶液形成沉淀不能实现钨钼分离。在单一组分的溶液中,pH 在 6 以上钨不能被萃取,因为经酸化预处理的 Alamine336 再与碱性溶液接触时变成了游离的 R₃NA 从而失去了萃取能力。pH 在 6 以下钨能被完全萃取。而且从单一组分的溶液中萃取速度要快于混合溶液。用高浓度的氨水作为配位剂抑制钨钼形成复杂多核配位体进行反萃,钨以仲钨酸铵结晶析出从有机相分离。

虽然叔胺萃取效果比较好,但都限于低浓度范围。用工业混合叔胺 N₂₃₆-TBP- 煤油体系将较高浓度 Na₂WO₄ 溶液转化成高浓度 (NH₄)₂WO₄ 溶液的萃取工艺,能耗低且提高了设备的利用率。年产 100t WO₃ 的半工业实验表明,强化反萃取过程的传质和降低酸浓度是克服反萃取过程中形成 APT 的有效方法。工艺过程连续稳定,金属收率高,

品质量好^[4]。

叔胺萃取的缺点是仅能实现 Na₂WO₄ 溶液转型成 (NH₄)₂WO₄ 溶液,萃取过程不能同时除去 P、As、S 和 Mo 等杂质,同时钨酸钠溶液调酸和叔胺的酸化都需耗用大量试剂,这将恶化劳动环境并造成萃余液酸性排放的环保治理费用增加。

1.2 伯胺萃取法

伯胺 N₁₉₂₃ 也是一种良好的萃钨试剂。顾功凯等研究了在 N₁₉₂₃ 添加硫酸肼作为还原剂,EDTA 为抑萃剂使钼不被萃取,而钨萃入有机相,然后用氨水反萃。得出最佳实验条件为:水相料液含 WO₃ 小于 50g/L, pH 为 3.5。有机相配比:10% N₁₉₂₃, 12% 仲辛醇,其余为煤油。反萃剂氨水 1 mol/L。萃取、反萃取级数均为 2。有机相与水相体积比为 0.5。对分离高含量钨和微量钼,有明显效果^[5]。产品 WO₃ 含量大于 99.90%,钼含量由 0.015% 下降到 0.0029% (平均值)。张启修,黄蔚庄等研究了用伯胺 N₁₉₂₃ 异辛醇体系萃取钨,发现其效果及分相性能良好,且异辛醇无不良的臭味,劳动条件较好。并对其进行了连续运转实验研究,料液 WO₃ 浓度为 105g/L,有机相组成为 10% N₁₉₂₃+20% 异辛醇+70% 磷化煤油,试验时最低室温 23,最高室温 28。结果分相良好,连续运转情况正常,萃余液、萃洗液含钨完全达到排放标准,成功的实现了常温反萃。反萃液 WO₃ 含量达 300g/L,反洗液含钨低。此体系对工业料液的适应性较强,允许料液有较高的 WO₃ 浓度和较高的 pH 值,完全可以满足生产合格 APT 的要求^[6]。薛生晖和陈洲溪^[7]研究了用伯胺 N₁₉₂₃ 从高钨浓度的碱性工业钨酸钠溶液中萃取分离磷砷。指明了伯胺 N₁₉₂₃ 主要靠氢键作用按溶剂化机理萃取磷钨和砷钨杂多酸。他们在实验室规模进行了成功的试验。用伯胺 N₁₉₂₃ 作萃取剂,在弱碱性条件下优先萃取工业粗 Na₂WO₄ 溶液中的 P-W、As-W、S-W 等杂多酸,可以使工业粗 Na₂WO₄ 溶液中的 P、As、S 等杂质元素达到彻底的分离。单级磷砷的萃取率达 99.5% 以上。单级萃取后萃余液含 P<0.001g/L, As<0.001g/L, S<0.05g/L; 萃取液经单级反萃即可把磷、砷、硅和共萃取的钨反萃下来完全达到净化要求并大大低于化学沉淀法的净化水平,能满足制取高纯产品的要求。

伯胺萃取通过萃取剂组成和萃取工艺的调整,可分别实现除 Mo 和除 P、As、S,相对于叔胺萃取来说,工艺上是前进了一步,但除 Mo 和除 P、As、S 不能同时进行。除 Mo 和除 P、As、S 只能选择一种工艺,依然需保留化学沉淀法除 P、As、S 或者保留化

学沉淀法除 Mo ,且除钼的效果也不理想。产品不能达到国标 0 级品标准。同时 Na_2WO_4 溶液萃取前仍需调酸。

1.3 季铵盐萃取法

除用叔胺和伯胺外,国外亦有用季铵盐作萃取剂的,其特点是可在较宽的 pH (如 2~8)范围内萃取。且因它本身带有可交换的阴离子,故不需像叔胺一样要预先酸化,但价格较贵,一般少用。

季铵盐可用于钨钼分离。龚柏凡等^[8]研究了季铵盐萃取分离钨钼,即在粗钨酸钠溶液中添加 S^2- 或 HS^- ,使钼生成硫代钼酸盐,基于硫代钼酸络离子对季铵盐之亲和势远高于钨酸根离子,采用国产 N₂₆₃ 作萃取剂,钨酸盐溶液中的钼被优先萃取。单级萃取钼之分配比 D_{Mo} 为 10 以上,而 D_{WCO_3} 甚低,其分离因素_{Mo/WCO_3} 可达 1000 以上,具有相当好的分离效果。该工艺已经半工业性运转成功,运转可靠,适应性强,有较好的工业应用前景。顾珩等^[9]研究了在不加络合剂条件下,在硫酸体系中用 N₂₆₃ 萃取分离钨钼工艺。将有机相用一定浓度的 NaOH 处理后,水洗,硫酸化,使氯化季铵盐转化为羟基季铵盐。串级试验的有机组成为 N₂₆₃ 20%, B50 10%, 余为煤油,原料 Na_2WO_4 溶液含 WO_3 54.11g/L, Mo 1.02g/L, pH 为 6, 经 6 级萃取, 2 级反萃后, 反萃液 $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ 中 Mo/WO_3 比为 0.0058%, WO_3 萃取率为 98.7%。黄尉庄^[10]等研究了用 N₂₆₃-TBP- 煤油萃取体系萃取硫代钼酸盐分离钨钼的工艺,水相为经除 P、As、Si 后的工业钨酸钠溶液,含 WO_3 为 95g/L 左右, Mo/WO_3 为 0.05%, 用盐酸调溶液的 pH, 加入适当的硫化碱进行处理,有机相组成为 1.0%N₂₆₃+20%TBP- 煤油, 相比为 1:1, 经六级萃取三级萃洗, 单级三段反萃和四级反洗的工业试验, 萃余液中 Mo/WO_3 0.01%, WO_3 的损失率小于 0.5%。李菁华^[11]在萃取分离钼钨时在 N₂₆₃ 中添加少量羧酸,此举加强了硫代钼酸根优先进入有机相,使萃取体系达到平衡时间短,提高了分离因数,分相快而清晰,萃取剂性能稳定。钨产品含 Mo<5×10⁻⁴%。

季铵盐还可用于钨磷分离。在碱性条件下用氯化季铵盐甲基三烷基铵 (N₂₆₃)作为萃取剂分离钨磷,控制水相 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等阴离子的含量,用浓度 40% N₂₆₃+10%癸醇,在 pH8~12 的钨磷混合溶液中多级逆流萃取钨,钨磷的分离因数可达 20 以上。用 0.5mol/L 的 NH_4Cl 或 NaCl 做反萃剂,单级反萃率可达 70%以上^[12~13]。

与伯胺萃取相比,季铵萃取实现了深度除钼的

目标。其萃取前 Na_2WO_4 溶液的调酸 pH 也较高。但依然不能同时除去 Mo 和 P、As、Si。

1.4 其他萃取方法

R.A.Guedes De Carralho 等^[14]研究了烷基胺-HCl 和烷基胺- H_2SO_4 这两种体系,在不同 pH (2、7 和 12) 和不同浓度的 NaCl (1 和 5mol/L)、 Na_2SO_4 (1.36mol/L) 或 Na_2CO_3 (0.05%、0.1%、1%、5% 和 25%) 条件下,于煤油和异癸醇 (9:1) 混合物中使用伯胺 (Primene JM-T)、仲胺 (Amberlite LA-2)、叔胺 (A1amine 336) 和一种季铵盐 (Aliquat 336) 的氯化物及硫酸盐溶液,初始的 [胺]_有/[钨]_水 之比在 0~14 范围内对 0.01mol/L 钨酸钠水溶液的萃取。胺与钨之比均为摩尔比。结果在 pH2 条件下,较低的 [胺]_有/[钨]_水 比,即能达到萃取率 100%,而较高 pH 值则不能; pH7 和 12 时,各种胺的萃取效率有所不同。当 [胺]_有/[钨]_水 比值低时, A1iquat336 是最有效的萃取剂,但在比值较高时,却成为最低效的萃取剂。在相同操作条件下,烷基胺-硫酸体系比烷基胺-盐酸体系有较高的 E 值。 NaCl 对烷基胺-盐酸体系的影响比起 Na_2SO_4 对烷基胺-硫酸体系的影响更大一些;在这几个 pH 值中 NaCl 的存在对这四种胺盐酸体系的萃取都产生不利的影响。使用 Aliquat336 萃取,在 pH2 时 E 值最高,但在 pH7 和 12 时,其 E 值为所有胺中最低的。在 pH7 时 Alamine 336 的萃取率受 NaCl 影响最小,在 pH7 时 SO_4^{2-} 离子对伯胺和叔胺萃取率影响稍有增加。对于仲胺和季铵,则萃取率较低。pH12 时 SO_4^{2-} 对萃取率的影响比 pH7 时更为不利, Na_2CO_3 的存在也对两种体系的萃取产生不利的影响。但即使 $[\text{CO}_3^{2-}] = 25\%$ 时用 Aliquat336 萃取仍是可能的,无论是哪一种胺。用 NaCl 和 NH_4Cl 溶液反萃取,其 E 值(反萃率)都是低的。对于 A1iquat336,用 NH_4OH 溶液反萃取 E 值低,但对其他的胺则 E 值较高。对所有的胺而言,等摩尔的 $\text{NaCl} + \text{NaOH}$ 溶液 E 值都高。对于伯胺、仲胺和叔胺 NaOH 、 NH_4OH 、 Na_2CO_3 和 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液是很好的反萃取剂,其次是等摩尔的 $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ 溶液,但对于 A1iquat336,反萃取效果则不太好。

钨还可以磷钨杂多酸被萃取,磷钨杂多酸的萃取一般认为可以用含氧萃取剂在酸性介质中进行,Lakshmanan 等研究了 TBP 对 12- 磷钨酸等杂多酸的萃取,V.Yatirajam 等用正戊醇和 MIBK (甲基异丁基酮) 萃取磷钨酸^[15]。EBCTИГнЕ II 研究了 TBP 对磷钨酸和磷钼酸的萃取过程^[7]。料液由化学纯杂多酸溶解于不同浓度的硝酸溶液中配制而成,用煤油

作稀释剂 相比 11 ,在室温下萃取 20min。在硝酸浓度 1~8mol/L 范围内 , 磷钨酸的分配比最高可达 1140 ,相当于萃取率近似为 100%。郁威等^[7]研究了在 pH 1 的条件下 ,用二乙基己醇- MIBK 萃取磷钨酸形式的磷。刘玉^[7]对含氧萃取剂 SOL- 84 萃取磷钨酸 , 胺类萃取剂 NR- 4 分离钨的可能性及工艺条件进行了研究。白钨矿盐酸络合浸出后的浸出液用 SOL- 84 萃取磷钨酸 , 水相酸系为 5~6mol/L , 温度 20 左右 ,平衡 10min ,可将大部分磷以杂多酸形式萃入有机相。用去离子水作反萃剂 ,一次反萃率可达 99%以上。然后在 pH=9~9.5 的范围内用 NR- 4 作萃取剂 ,将钨优先萃入有机相 ,而大部分磷则留在水相中 ,达到进一步分离磷的目的。陈昌 张礼权^[15]研究了在高酸度的盐酸 5~6mol/L 介质中 ,用 5 份酰胺 N₅₀₃ 和 10 份长碳链酸性含磷萃取剂 OA- 4 20 份 TBP 65 份磺化煤油 (体积比)为萃取体系 相比 11 , [WO₃]=50.11g/L ,W/P=12 温度 22 结果 D_W 1.16 × 10³,用 2mol/L 氨水一级反萃 ,单级反萃率约 64%。协同萃取溶液中的磷钨杂多酸 其萃取效果优于醇、酮类萃取剂。王晓兵 胡国强^[16]研究了用 TBP 从硫酸介质中萃取磷钨酸。其萃取操作条件是 :振荡时间 15~20min , 硫酸浓度为 1.0mol/L ,TBP 浓度为 50% ,稀释剂为磺化煤油和乙基苯 ,温度约 20 ,在此操作条件下 ,分配系数为 1140 萃取率达 99.9%。李大任 苏元复^[17]采用 70%石油亚砜+30%正辛醇对 WO₃ 含量为 50~100g/L 的工业粗钨酸钠在 pH=2.5~3.0 进行三级逆流萃取 结果磷含量减小到 0.001g/L 以下。此方法可省去沉淀操作。

对于钨的溶剂萃取还有其他一些体系报道。胡习茹等人以苯胺为萃取剂 ,以 3.5g WO₃ 为反应原料 ,在 pH 为 4 的 HAC- NaAC 缓冲溶液中萃取 Mo ,用 10mL 硫酸肼为还原剂 20mL EDTA 掩蔽 Mo ,灼烧温度为 600 。结果可使原料中 Mo 含量降低 95% 以上^[18~19]。WO₃ 的纯度达到化学分析纯试剂标准 ,该法萃取容量大 ,无乳化现象 ,分层快 ;苯胺可回收循环使用 ,仪器简单 ,操作方便 ,易于工业化。缺点是苯胺具有毒性。李全民等^[20]研究了用 1.5 × 10⁻⁴mol/L 水杨基荧光酮 3.5g 硫酸铵 3.0ml 乙醇做为萃取体系在 pH=2 时能使钨 () 与常见过渡元素离子 Fe () Cu () Co () Ni () Mn () 得到很好的分离 ,该体系与传统的有机溶剂萃取分离方法相比 ,具有挥发性小 ,无毒。平衡时间短 ,相分离界面清晰 ,无三相乳化现象 ,快速简便 ,均相萃取- 异相分离等特点。李伟宣 张礼权^[21]研究了用 5%TRPO- MIBK-

煤油作为萃取剂 ,在 [WO₃]=46.4g/L ,[Mo]=6g/L 的料液中 ,温度为 25 pH=1.5 ,震荡 1min 的液- 液萃取工艺 ,负载有机相用 NaOH 在室温下反萃 反萃率为 100%。该萃取剂无毒性、成本低、来源方便、性能良好。整个工艺流程经济效益高 ,分离、反萃取效果均很突出 ,无须加入有害元素磷以助分离。苏联开发出在化学上活性很强的固体萃取剂 (TB3KC)苯乙烯及对二乙烯苯粒化的共聚物并研究成功了深度分离钨钼的方法 ,该方法是用中性有机磷萃取剂或季胺盐从含有过氧化氢的酸性溶液中优先萃取钼^[22]。该方法能够有效地从含过氧化氢的钨酸钠溶液中深度分离钼和钨。在同样实验条件下 ,用固态萃取剂萃取时 ,钼的分配系数值差不多 ,比液体萃取剂萃取时高 1/3。用含 38%二异辛基甲基磷酸酯的固态萃取剂在动态条件下从混合溶液中选择性萃取钼在比负荷 1/h 的条件下 ,可由含 Mo 1.125g/L ,WO₃ 95g/L ,NaNO₃ 100g/L ,H₂O₂ (Mo+W)=2 1 ,pH=0.85 的原始钨酸钠溶液获得含 Mo 0.022g/L ,WO₃ 90g/L 的萃余液。静态条件下(错流) ,用含 38%二异辛基甲基磷酸酯的固态萃取剂从原液含 Mo 1g/L ,W 50g/L ,NaNO₃ 100g/L ,H₂O₂ (Mo+W)=2 1 中萃取时 ,经 4 级获得的萃余液 pH=0.9 ,含 Mo 0.006g/L ,W 40g/L。同样用该固体萃取剂在动态条件下从钨酸铵生产母液含 Mo 5g/L ,WO₃ 87.0g/L ,Si 0.3g/L ,H₂O₂ (Mo+W)=2 1 ,pH=0.85 中除钼。99.95% 的 Mo 和 10% 的 W 会转移到萃取物中 ,萃余液中的 Mo/WO₃<0.02% ([Mo]=0.015g/L ,[W]=76.0g/L)。用 20%NaNO₃ 溶液 (pH=1)选择性的反萃钨 ,固态萃取剂中原含量 90% 的 W 和 15% 的 Mo 会进入反萃取液。当用 10%NH₃ 溶液 +10%NH₄NO₃ 溶液进一步反萃取钼时 残留在固态萃取剂中所有的钼和钨实际上都转移到反萃取液中 ,钼的反萃取液含 Mo 4.2g/L ,W 1.1g/L。

2 从钨矿苏打浸出液中直接萃钨

俄罗斯科学院西伯利亚分院 ,在工业试验规模研究成功了直接从钨酸钠的苏打溶液中萃钨分离磷、砷、硅杂质的工艺。其特征为采用碳酸氢盐型季铵盐作萃取剂 NH₄HCO₃ 为反萃剂 ,克服了现行酸性介质萃取需先用化学法除杂的缺点。萃余液返回浸出钨矿 ,其与酸性萃钨工艺相比在保持相同萃取率的条件下即节约了电耗又减少了废液排放量 ,在萃取转型时同时除杂质 ,磷、砷、硅除去率达 97% 以上。其工艺流程见图 2。

张启修^[1]等人研究了直接从钨酸钠的苛性钠溶

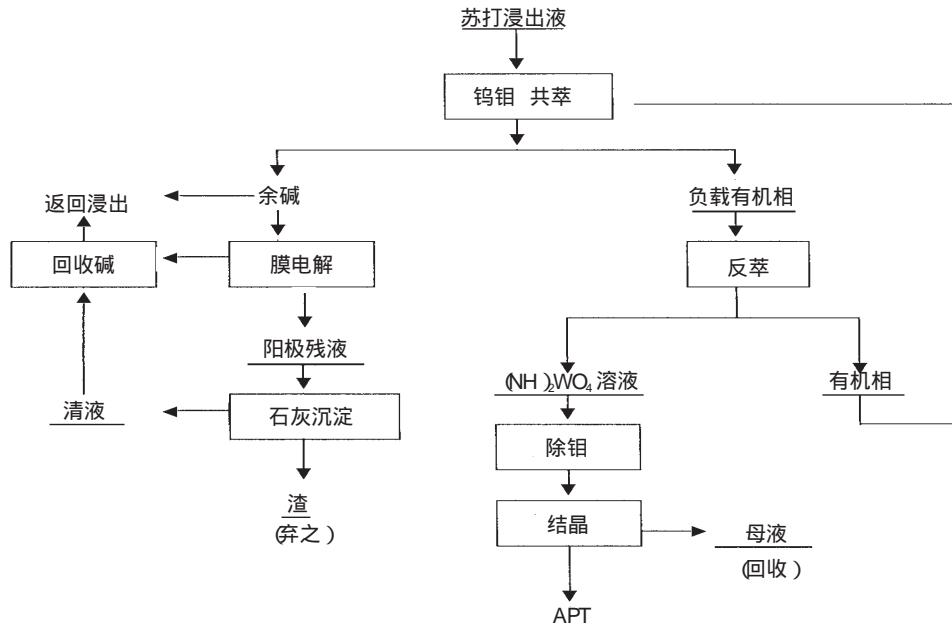


图 2 钨矿苏打浸出液直接萃钨工艺

液中萃钨的方法，其原则流程示于图 3。

该工艺存在两个闭路循环系统，即水相闭路循环和有机相闭路循环。浸出液中的碱可回收返回使用。整个工序既无酸耗且几乎没有废液排出，萃取同

时除去了阴离子杂质 P、As、S、F 等，使其在回收碱的过程中以沉淀渣的形式排出而与钨分离。与传统萃取工艺相比，该工艺废水排放量小，环境污染低，同时缩短了工艺流程，减少了酸碱等试剂的消耗。

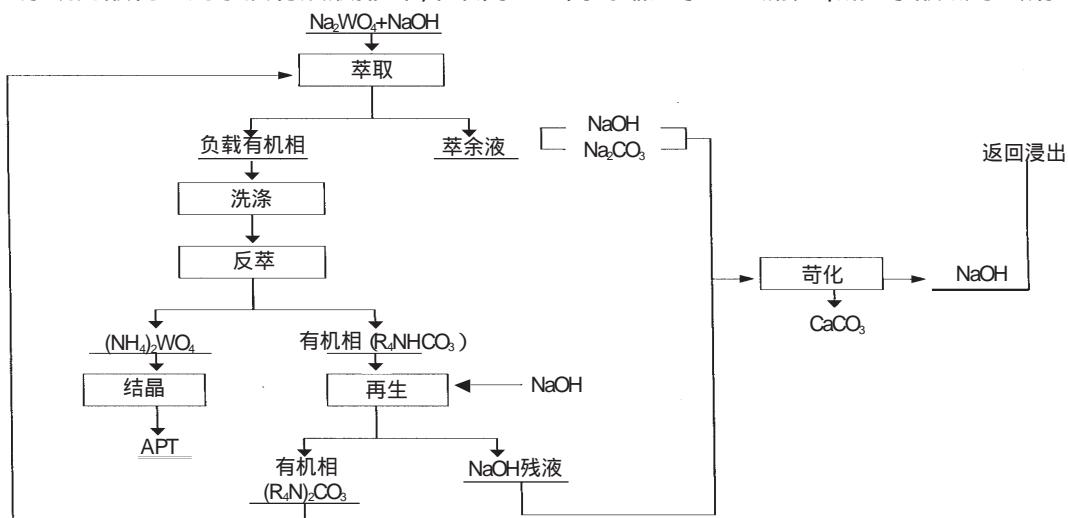


图 3 从苛性钠溶液中直接萃钨原则流程

从以上两种直接萃钨的工艺可以看出，这两种萃取工艺的共同点是：可在碱性体系萃钨，这不但可节约调酸试剂，且可减少酸废液的排放，前者在萃钨的同时可除去 P、As、S。同时碱性萃钨工艺，为从萃余液中回收碱创造了条件。这两种方法的不同之处是，第一种可以处理含钨钼的混合料液，而第二种只处理含钨的料液。

3 用萃取法从钨酸钠溶液中除钼

溶剂萃取法分离钨与钼主要是利用有机试剂对

某些钨化合物和钼化合物可萃取性的差异来进行。一般来说有以下几种萃取体系^[2]。

(1) $\text{Mo}^{+6}/\text{W}^{+6}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{TBP}$ 体系：该工艺基于 H_2O_2 能破坏钨钼杂多酸离子，使钨钼分别生成相应的过氧阴离子。由于钼的过氧阴离子稳定性比钨的大得多，故 TBP 仅选择性萃取钼，钨则主要留在溶液中，钨钼分离系数达 40，过程的最佳技术条件为：加入 H_2O_2 摩尔量为钨、钼摩尔量的 1.5~2.0 倍， $\text{pH} 0.5 \sim 2.0$ 。一般钼的萃取率达 96%~98%，可从含钼 0.3%~0.5% 的钨酸中制得含钼小于 0.005% 的 APT。

该体系的缺点是 H_2O_2 消耗量过大 , 同时钼的分配比严重地受溶液中碱金属盐的浓度的影响 , 当碱金属盐的浓度由 25g/L 增至 100g/L , 则分配比由 2.11 降到 0.83 , 为此 A.H. 节里克曼等人研究用甲基膦酸烷基酯 (DAMP) 替代 TBP 。试验证明 , 在硫酸盐体系中 , 在 pH 0 ~4 范围内 DAMP 萃钼的分配比为 TBP 萃钼的 2~3 倍 , 在硝酸体系中则为 3~5 倍 , 此法现已用于工业生产。

(2) Mo^{6+} 、 W^{6+} /EDTA/D₂EHPA 萃取体系 : 该技术基于在弱酸性介质中 (pH<3) 钼的同多酸根离子及钨钼杂多酸根离子发生部分解聚 , 钼部分转化为 MoO_2^{2+} , 即溶液中有部分 MoO_2^{2+} 平衡存在。而钨基本上保持为聚合阴离子 , 因此采用阳离子交换萃取剂则可将溶液中已有的 MoO_2^{2+} 选择性的萃取到有机相 , 从而使溶液中的解聚反应继续进行 , 继续产生 MoO_2^{2+} , 并进而被萃取到有机相 , 直到完全解聚 , 钼基本上被完全萃取为止。一般萃取剂用 (-2- 乙基己基磷酸)D₂EHPA 或 P₂₀₄ 。反应过程速度缓慢 , 一般认为钨钼杂多酸中的钼解聚为 MoO_2^{2+} 的步骤为过程的控制性步骤 , 为加快此过程 , 可加入 EDTA 作解聚剂。 EDTA 与钼的摩尔比为 2 , 在 40%TBP-10% 仲辛醇 -50% 煤油体系中 , 经多级逆流萃取 , 钼的萃取率达 96%~98% , 而钨的萃取率小于 1% 。

(3) Mo^{6+} 、 W^{6+} /NaHS 季胺盐体系 : 基于在弱碱性介质中钼对 S^2- 的亲和力较钨大 , 加入一定量的 S^2- 则优先形成 MoS_4^{2-} , 然后用季胺盐萃 MoS_4^{2-} , 而钨则留在水相中 , 采用碱性次氯酸钠溶液作反萃剂 , 钼反萃到溶液中同时有机相还原。

一般硫化物加入量为按钼计算的理论量的 200%~500% , 在控制 pH 为 8.4~8.6 , 再用季胺盐在烷基苯中的溶液作有机相进行萃取 , 有机相中季胺盐的浓度为 1%~5% 。此时钨钼的分离系数达 1100~5 000 , 在单级萃取中 , 钼的萃取率达 90% 以上。

4 结 论

以上有关钨的萃取方法有些还只是实验室研究 , 还未实现工业化 , 而有的不同程度在工业上得到了应用。总体上溶剂萃取法在钨冶炼方面的研究已取得了较大的进展 , 但各工艺和方案在实践中仍存在不少问题 , 因此需要进一步发展完善。碱性萃钨工艺以及萃钨过程同时实现除 Mo 、 P 、 As 、 S 的工艺研究是今后的研究方向而研究新型高效的萃取剂可能是解决上述问题的关键。

参考文献 :

- [1] 张启修 . 冶金分离科学与工程 [M]. 北京 : 科学出版社 , 2004.
- [2] 李洪桂 . 稀有金属冶金学 [M]. 北京 : 冶金工业出版社 , 1990.64-66.
- [3] 佐野诚 , 钟晨 . 用 Alamine336 萃取钼和钨 [J]. 国外稀有金属 , 1989,(6):17-23.
- [4] 李家杰 . Na_2WO_4 的溶剂萃取转化 [J]. 稀有金属 , 1989,(5): 379-383.
- [5] 顾功凯 , 马秀英 . 用伯胺 N₁₉₂₃ 萃取分离钨中微量钼 [J]. 广州化工 , 1991 ,(4):52-55.
- [6] 张启修 , 黄蔚庄 , 周志孝 . N-1923 异辛醇体系萃取钨的研究 [J]. 稀有金属与硬质合金 , 1989,(6):16-21.
- [7] 薛生晖 . 钨湿法冶金过程中的杂多酸及其萃取 [J]. 稀有金属与硬质合金 , 1989,(3):5-8.
- [8] 龚柏凡 , 张启修 . 基于硫代钼酸盐分离钨钼的研究小结 [J]. 中国钨业 , 1995,(8):10-14.
- [9] 顾珩 , 汪剑岭 , 王继民 等 . 高钼酸钠溶液萃取分离钨钼的研究 [J]. 稀有金属与硬质合金 , 1997 ,(6):7-11.
- [10] 黄蔚庄 , 龚柏凡 , 张启修 . 溶剂萃取硫代钼酸盐分离钨钼 [J]. 中国有色金属学报 , 1995,(1):45-47.
- [11] 李菁华 . N₂₀₃ 萃取分离钼钨的硫代盐 [J]. 稀有金属 , 1989,(4):206-300.
- [12] 李大任 , 苏元复 . N₂₀₃ 分离 W 、 P[J]. 稀有金属 , 1991 ,(1):6-9.
- [13] Landquist A Q . Extracting tungsten from ores and concentrates [P]. US Patent: 4 ,168,296,1979-09.
- [14] Gar GRA , 黄宗良 . 在烷基胺 - 盐酸和烷基胺 - 硫酸体系中钨的溶剂萃取 [J]. 湿法冶金 , 1991 ,(4):11-18.
- [15] 陈昌 , 张礼权 . 磷钨杂多酸的萃取 [J]. 华东化工学院学报 , 1989,(1):33-39
- [16] 王晓兵 , 胡国强 . 磷酸三丁酯萃取磷钨酸的研究 [J]. 辽阳石油化专学报 , 1995 ,9 A2-45.
- [17] 李大任 , 苏元复 . 溶剂萃取法分离钨、磷的研究 [J]. 化工学报 , 1990,(1):43-49.
- [18] 胡习茹 . 用苯胺萃取法分离三氧化钨中的钼 [J]. 黎明化工 , 1996 ,(2):27-28.
- [19] Chaney. Process for the extraction of tungsten from aqueous solution [P]. US Patent: 3316058 , 1967-04.
- [20] 李全民 , 耿新华 , 张志洁 . 硫酸铵 - 水杨基荧光酮 - 乙醇体系萃取分离钨 [J]. 稀有金属 , 2001 , 25(2):154-156,160.
- [21] 李伟宣 , 张礼权 . 从酸性溶液中选择萃取分离 W 、 Mo[J]. 稀有金属 , 1990,(4):251-255.
- [22] 泽里 A H , 杨雨浓 . 利用聚合物作载体的萃取剂分离钨钼 [J]. 稀有金属与硬质合金 , 1991 ,(6):57-60.

The Research on the Dynamic Simulation for the Hydraulic System of the Cone Crusher

GON Yao-teng, ZHOU Jian-jun, SUN Ai-ping, WANG Wei-fen

(Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China)

Abstract: In this paper, the nonlinear dynamic equations(the mathematics models)of the cone crusher hydraulic system are established according to the power bonding diagram. Then the simulation model is established. And how to do the computer simulation of the system's dynamic characteristics with the software MATLAB/Simulink is introduced. Meanwhile how to find the key factors affecting the dynamical characteristics of hydraulic system by changing the parameter are discussed.

Key words: cone crusher ;hydraulic system modeling ;power bonding diagram ;dynamic simulation

(上接第 27 页)

The Research and Development of Solvent Extraction in Tungsten Smelting

ZHANG Zi-yan

(Jiangxi University of Science and Technology, Jiangxi, Ganzhou, 341000)

Abstract: The research and development of solvent extraction in tungsten smelting is summarized in the paper. The extraction transformation of sodium tungstate solution under the condition of acid, the direct extraction of sodium tungstate solution under the condition of alkali and the removing molybdenum from the sodium tungstate solution by extraction are introduced respectively.

Key words: tungsten smelting ;extraction ;development

(上接第 30 页)

A Effective Way of Increasing Production Ability of Imperial Smelting Process

LIU Dong-gen

(Shaoguan Smelter, Shaoguan 512024, Guangdong, China)

Abstract: The practice of Shaoguan Smelter is summarized, the production state of the enterprises which are using Imperial Smelting Process are contracted, the factors affecting production ability of Imperial Smelting Process are analysed, and a effective way of increasing production ability of Imperial Smelting Process is put forward.

Key words: closed blast furnace; hot-blast furnace; condenser; coke wash

(上接第 39 页)

Mine Underground Integrated Communication System on Leakage Cable Technology

WEI Jian-wei, WANG Li-guan

(School of Resources and Safety Engineering, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China)

Abstract: Mine underground integrated communication system is the foundation of intellectualized mine. It is very difficult for mine underground communication to carry out mobile communication. Leakage communication is good for solving radio wave spreading in mine laneway, and is an important mean of mine mobile communication credible working too. In this paper, the structure of mine underground integrated communication system on the leaky cable technology are introduced.

Key words: leakage cable ;mobile communication ;intellectualized mine; monitor and control

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>