

201 × 7 树脂在钨冶炼中的应用研究^{*}

朱晓萍

(云南锡业集团有限公司研究设计院, 云南 个旧 661000)

摘 要: 针对云南个旧周边钨矿资源的特点, 采用离子交换法生产仲钨酸铵 (APT), 从交前液碱浓度、吸附速度、温度以及杂质脱出率等方面探索 201 × 7 树脂的工艺适用性。通过适用性研究, 当 NaOH 为 12 g/L、溶液流速为 10 m³/h、温度控制在 50℃ 时得到较佳参数, 并提出控制 201 × 7 树脂不能分离的杂质元素进入流程, 应用于生产中提高交换柱约 10% 的产能。

关键词: 201 × 7 树脂; 交换柱; 交换吸附量; 适用性

中图分类号: TF841.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-0308 (2013) 04-0026-04

Research on Application of 201 × 7 Resin in Tungsten Metallurgy

ZHU Xiao-ping

(Research & Design Institute of Yunnan Tin Group Company, Gejiu, Yunnan 661000, China)

ABSTRACT: The ammonium paratungstate (APT) is produced by ion exchange method; the applicability of 201 × 7 resin in this process is discussed by the following aspects: caustic soda concentration of the liquid before exchange, adsorption velocity, temperature and impurities removal rate and so on according to the features of tungsten ore resources around Gejiu, Yunnan. The applicability study shows that the better parameters are NaOH concentration is 12 g/L, the solution flow velocity is 10 m³/h, the temperature is controlled under 50℃, and the impurity elements can't separate with 201 × 7 resin shall be controlled not to enter into the flow. This process applied to production increases the productivity of exchange column by 10%.

KEY WORDS: 201 × 7 resin; exchange column; exchange adsorbing capacity; applicability

1 概 述

钨是一种重要的战略资源。因具有熔点高、硬度大、耐磨和耐腐蚀等优良性能而得到广泛应用。我国钨冶炼企业的生产规模、技术开发和市场竞争能力达到了一定水平, 可按国内外用户的需求生产各种钨冶炼产品^[1]。尤其是以离子交换工艺为主生产仲钨酸铵 (英文名简称 APT) 的钨制品企业, 通过对离子交换工艺优化, 使我国钨冶炼技术水平得到长足发展^[5]。随着离子交换法钨冶炼的发展, 201 × 7 树脂也得到了广泛的应用。

201 × 7 强碱性苯乙烯系阴离子交换树脂^[2]是: 苯乙烯-二乙烯苯共聚基体上带有季铵基 [- N

(CH₃)₃OH] 的阴离子交换树脂, 是一种磺酸化苯乙烯系凝胶型强酸性阴离子交换树脂, 其交联度为 7%。通过利用钨精矿压煮后得到的钨酸钠溶液 (简称交前液), 以一定的方式通过离子交换树脂, 使其达到富集 (钨浓度约增加 20 倍)、转型 (由钨酸钠转型为仲钨酸铵)、除杂 (除去交前液溶液中的阳离子) 的目的, 得到较为纯净的仲钨酸铵溶液。

201 × 7 树脂具有交换容量高、交换速度快、机械强度好、适应 pH 值范围广等特点^[3]。而云南个旧周边钨矿资源特点是主要以白钨矿形态存在, 黑钨矿所占比例较小, 并且矿源中含 Ca、Mo 等较高的因素, 研究利用碱法压煮后, 探索 201 × 7 树

^{*} 收稿日期: 2012-09-24

作者简介: 朱晓萍 (1986-), 女, 冶炼工程师, 从事钨冶炼工作。

脂在应用过程中的技术指标方面适应性,从交前液的碱浓度、吸附速度及温度、杂质元素脱出率等方面进行试验,提高工艺的综合经济指标。

2 试 验

2.1 原料及设备

原料:黑白钨混合矿, $WO_3 \approx 45\% \sim 50\%$, $Ca \approx 10\% \sim 15\%$, 氢氧化钠过剩系数为 3 倍压煮得到的交前液,组成成分如表 1 所示。

表 1 交前液成份

Tab. 1 Solution component before exchange						%
WO_4^{3-}	NaOH	Ca^{2+}	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Sb^{3+}	Mo_4^{3-}
14 ~ 17	8 ~ 16	3.56	0.44	0.23	0.000 3	0.015 6

设备:交换柱 3 根 (H 10.6 m × D 1.8 m, 高径比 $\approx 6:1$, 单柱装有 201 × 7 树脂 16 t); 分光光度计 (721 型)。

2.2 试验方法及结果

1) 交前液碱浓度的影响

试验方法:将含 NaOH 分别为 8 g/L、10 g/L、12 g/L、14 g/L、16 g/L 的交前液,以 12 m³/h 的速度通过 201 × 7 树脂交换柱。考察对交换柱的吸附量以及交换回收率的影响,试验数据如表 2 所示。

表 2 交前液碱浓度的影响

Tab. 2 The effect of solution alkalinity concentration			
NaOH / (g · L ⁻¹)	交换柱吸附量 /t	交换后液含 WO_3 / (g · L ⁻¹)	直收率 /%
8	3.01	0.049	99.7
10	2.98	0.061	99.6
12	2.85	0.090	99.4
14	2.75	0.110	99.1
16	2.50	0.145	98.8

2) 溶液流速的影响

试验方法:将含 NaOH 为 12 g/L、含 WO_3 为 16 g/L 的交前液,分别以 6 m³/h、8 m³/h、10 m³/h、12 m³/h、14 m³/h 的速度通过 201 × 7 树脂交换柱。考察对交换柱的吸附量以及交换回收率的影响,试验结果如表 3 所示。

表 3 溶液流速的影响

Tab. 3 The effect of solution flow velocity

速度 / (m ³ · h ⁻¹)	交换柱吸附量 /t	交换后液含 WO_3 / (g · L ⁻¹)	直收率 /%
6	2.90	0.045	99.7
8	2.92	0.041	99.7
10	2.91	0.052	99.6
12	2.88	0.089	99.5
14	2.81	0.100	99.4

3) 温度的影响

试验方法:将含 NaOH 为 12 g/L、含 WO_3 为 16 g/L 的交前液,通过加温措施后,以 20℃、30℃、40℃、50℃ 的平均温度通过 201 × 7 树脂交换柱^[4]。考察对交换柱的吸附量以及交换回收率的影响,试验结果如表 4 所示。

表 4 温度的影响

Tab. 4 The effect of temperature

温度 /℃	交换柱吸附量 /t	交换后液含 WO_3 / (g · L ⁻¹)	直收率 /%
20	2.88	0.074	99.5
30	2.95	0.086	99.5
40	3.05	0.089	99.4
50	3.15	0.085	99.5

4) 交前液中杂质元素的脱除率

试验方法:分析交前液中各种杂质的含量,试验中主要考察 201 × 7 树脂对阳离子 Ca、Na、Mo、Sb、Fe⁺、Mn 的脱除率,试验结果如表 5 所示。

表 5 各种杂质的脱除率

Tab. 5 The removal rate of each impurity

名称	交换前杂质 含量 / (g · L ⁻¹)	交换后液杂质 含量 / (g · L ⁻¹)	脱除率 /%
Na	7	7	≈ 100
Ca	3.56	3.53	≥ 99.16
Fe	0.44	0.44	≈ 100
Mn	0.23	0.23	≈ 100
Sb	0.000 3	0.000 01	3.3
Mo	0.015 6	0.001	6.4

3 结果分析及讨论

3.1 交前液碱浓度

通过试验可以看出随着交前液氢氧化钠浓度的升高, 201×7 树脂的交换吸附量变小, 交换过程中钨直收率也呈下降趋势, 如图 1、图 2 所示。在理想状态情况下, 应使交前液的氢氧化钠控制在较低水平。

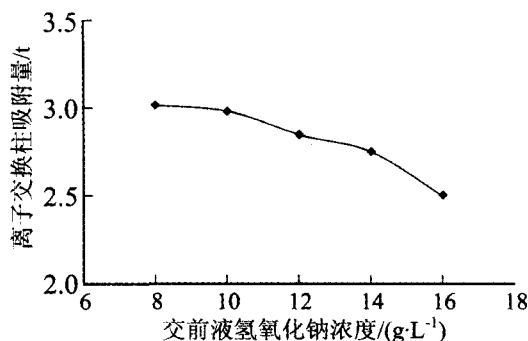


图 1 交前液碱度与离子交换柱吸附量的关系

Fig. 1 The relationship between solution alkalinity before exchange and ion exchange column adsorbing capacity

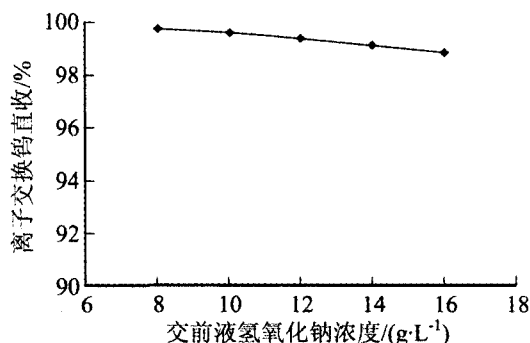


图 2 交前液碱度与钨直收率的关系

Fig. 2 The relationship between solution alkalinity before exchange and tungsten recovery efficiency

但是个旧周边的钨矿资源是以白钨为主, 精矿中含 Ca 普遍较高, 并且选矿方法以浮选为主, 为保证浸出过程较好的浸出率, 以加大氢氧化钠的过剩系数为代价, 导致了交前液中含碱较高。以试验结果控制交前液氢氧化钠浓度, 将交前液进行稀释, 不仅延长了交换柱生产周期, 而且增加废水处理的压力。综合各种经济指标因素, 氢氧化钠含量控制在 12 g/L 为佳。

3.2 溶液流速的影响

通过对交前液进入交换柱速度的调整控制, 可以采用小的吸附速度可使交换柱的吸附量增大, 钨

的直收率也随之升高, 如图 3、图 4 所示。

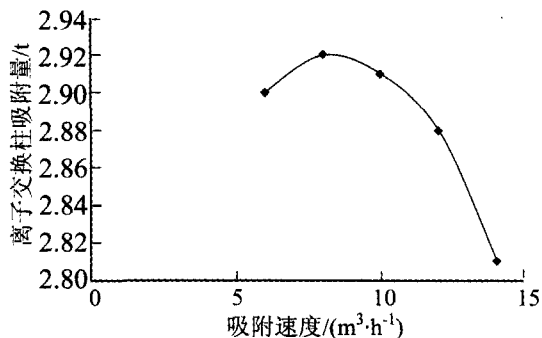


图 3 溶液流速与交换柱吸附量之间的关系

Fig. 3 The relationship between solution velocity and exchange column adsorbing capacity

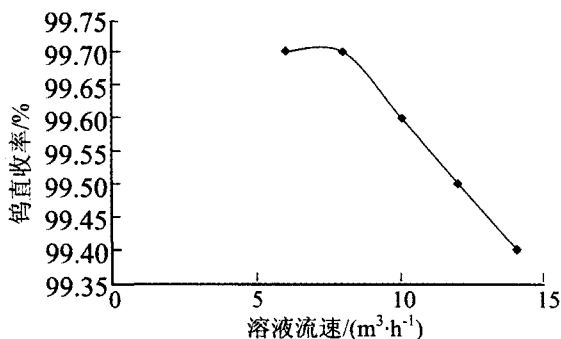


图 4 溶液流速与钨直收率之间的关系

Fig. 4 The relationship between solution velocity and tungsten recovery efficiency

但是溶液流速小, 交换柱生产周期会延长。以 6 m³/h 和 14 m³/h 来比较, 每根交换柱的生产周期将会延长 2 倍多, 严重影响离子交换柱生产周期。并且在产量相同的情况下, 碱液的冲刷 201×7 树脂时间变长, 虽然暂时对交换各种指标无影响, 但是随着树脂的老化, 溶胀的概率加大。

3.3 温度的影响

通过试验数据可以看出 (表 4), 提高交前液温度, 对钨的直收率基本无影响, 但是可使 201×7 型树脂交换容量增大。由于 201×7 型树脂耐热性在 60℃ 左右, 所以加热温度不应超过 60℃。

生产中对交前液加温的方法较多, 最经济的方法缩短浸出过程和配制交前液的时间, 使浸出液和洗水的温度保留; 另外也可在交前液贮液槽内插入蒸汽管。但是这些措施与季节有关系, 夏季效果有限可以不采用, 冬季则效果明显, 非常实用。加热至 50℃ 时, 单柱每周期交换柱吸附量可增加 200 kg 以上。

3.4 交前液中杂质元素的脱除率

试验中考察了几种对 APT 产品质量影响较大的金属离子, 这些金属的如果不能再离子交换工序被 201×7 树脂分离, 将有可能带入产品中。由表 5 可以看出, 201×7 树脂对 Na、Ca、Fe、Mn 这四种离子的脱除效果相当好。但是 201×7 树脂对 Sb、Mo 的选择性分离效果不明显, 仅有 3.3% 和 6.4%, 可以看出大部分的 Sb、Mo 已进入解吸溶液中, 应在离子交换增加除 Sb、Mo 的工序。因为 201×7 树脂为阴离子树脂, Sb、Mo 在碱煮过程中, 以锑酸钠、钼酸钠等化合物形式浸出, 以阴离子状态被 201×7 树脂所吸附。

4 结 语

针对个旧周边矿源状况, 在保证浸出率的前提下所压煮制成交前液, 需考虑各种经济指标和工艺状况对 201×7 树脂的工作状态进行调整, 以便达到最好的效果。

当交前液的氢氧化钠浓度应控制在 12 g/L 左右; 吸附速度应控制在 10 m³/h 左右; 通过各种手段, 提高交前液的温度至 50℃ 左右; 通过生产实践, 离子交换柱产能约提高 10%。

离子交换工艺需对含 Sb、Mo 的矿源加以控制, 降低 201×7 树脂及进一步除杂工序的压力, 提高产品质量。

参考文献:

[1] 张启修, 赵秦生. 钨钼冶金 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007.
[2] 万林生, 等. 我国钨冶炼离子交换工艺的技术发展与工艺评论 [J]. 中国钨业, 2003, (6): 31-34.
[3] 夏笃伟. 离子交换树脂 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1983.
[4] 朱兴宝. 离子交换树脂的污染 [M]. 济南: 山东科学技术出版社, 1989.
[5] 何传冰. 提高 201 树脂对钨变换容量的措施 [J]. 稀有金属与硬质合金, 1989, (6): 33-34.

(上接第 6 页)

4.4 采矿主要技术经济指标

安全的情况下对矿柱进行部分回收。

表 1 采矿主要技术经济指标

Tab. 1 Main technical and economic index of mining

序号	项目名称	单位	指标	序号	项目名称	单位	指标
1	损失率	%	17.60	6	矿块生产能力	t/d	100
2	贫化率	%	10.66	7	主要材料单耗		
3	采切比	m/kt	21.28	a.	炸药	kg/t	0.65
	其中: 平巷	m/kt	4.76	b.	非电雷管	个/t	0.58
	斜巷	m/kt	12.77	c.	电磁雷管	个/t	0.14
	立井	m/kt	3.76	d.	导爆线	m/t	0.36
	其中: 采准比	m/kt	5.13	e.	钎子钢	kg/t	0.02
	切割比	m/kt	16.15	f.	合金片	g/t	0.30
4	副产矿石比	%	17.23	g.	木材	m ³ /t	0.001
5	废石比	%	3.96	h.	润滑油	kg/t	0.015

5 结 语

该矿山结合自己的实际情况和矿体的赋存条件, 运用全面采矿法充分利用了资源、安全性好、木材消耗小、成本低、作业环境好、实现采场运搬的机械化, 使矿山早日达产, 取得了很好的经济、社会效益。

参考文献:

[1] 解世俊. 金属矿地下开采 [M]. 北京: 冶金工业出版社出

版, 1995.
[2] 张富民. 采矿设计手册 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1987.
[3] 王家齐, 施永禄. 空场采矿法 [M]. 北京: 冶金出版社, 1988.
[4] 刘 炜, 梁壮初, 莫焕东. 佛子冲铅锌矿缓倾斜矿体的开采 [J]. 矿业快报. 2007 (6): 81-82.
[5] 陈国山. 金属矿地下开采 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2008.
[6] 钟义旆. 金属矿床开采 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1990.