



一種高純仲鎢酸銨的制取方法

CN 102674460 B

摘要

一種高純仲鎢酸銨的制取方法，其特徵在於，制取原料包括以離子交換法或萃取法生產出來的雜質總含量 $\leq 177.5\text{PPM}$ 的達到國標 0 級 APT 或生產過程中產生的雜質總含量 $\geq 177.5\text{PPM}$ 的不合格 APT，該方法包括下列步驟：煨燒制取原料，以生成三氧化鎢；氨溶解所生產的三氧化鎢，以生成鎢酸銨溶液；對所生成的鎢酸銨溶液進行蒸發結晶，以得到濕仲鎢酸銨晶體；以及對濕仲鎢酸銨晶體進行烘乾、篩分，從而獲得雜質總含量 $\leq 65\text{PPM}$ 的高純仲鎢酸銨。本發明優化了高純 APT 的生產工藝過程，提高了產品的品質，降低了高純 APT 產品的生產成本。

說明

一種高純仲鎢酸銨的制取方法

技術領域

本發明涉及一種高純仲鎢酸銨的制取方法。

在本專利說明書中，術語“仲鎢酸銨”亦簡稱為 APT。

在本專利說明書中，術語“APT 原料”是指國標零級品 APT。

在本專利說明書中，術語“不合格品 APT”是 APT 廢料、磷化料、以及各種雜質超標的 APT 廣品等的俗稱。

在本專利說明書中，術語“高純仲鎢酸銨”是指雜質總量可控制在 $\leq 65\text{PPM}$ 之內的仲鎢酸銨，即低雜質含量的高純仲鎢酸銨，而國標零級仲鎢酸銨產品標準為雜質總量 $\leq 177.5\text{PPM}$ 。

在本專利說明書中，術語“制取原料”是指離子交換法或萃取法生產出來的達到國標 0 級 APT(雜質總含量 $\leq 177.5\text{PPM}$)或生產過程中產生的不合格 APT(雜質總含量 $\geq 177.5\text{PPM}$)。

在本專利說明書中，術語“計量到蒸發結晶鍋內”是指根據蒸發結晶鍋的容積大小，計量一定體積的溶液到蒸發結晶鍋內。

在本專利說明書中，術語“蒸發結晶終點比重”是指蒸發結晶結束時蒸發結晶器內剩餘溶液的比重大小，單位 G/CM³。

在本專利說明書中，術語“用銨鹽解吸”是離子交換過程中的一個工藝術語，是指已吸鎢的樹脂用銨鹽把樹脂中的鎢解脫下來，變成鎢酸銨溶液的過程。

背景技術

鎢是一種難熔的有色金屬，也是一種重要的戰略資源，因其具有熔點高、硬度大、延性強、耐磨和耐腐蝕等優良性能而得到廣泛應用。

目前，國內 APT 的生產主要是離子交換法和萃取法。

離子交換法主要應用於黑鎢礦、白鎢礦生產 APT。通過黑白鎢礦的堿分解生成鎢酸鈉溶液；再經過鎢酸鈉加水稀釋到一定程度後通過離子交換樹脂對鎢進行吸附，後用銨鹽解吸得到鎢酸銨溶液；鎢酸銨溶液用蒸汽加熱的方法蒸發掉部分水及氨得到仲鎢酸銨產品。



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、髒化料、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、生产成本高，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 1.5×10^{-6} 。

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

發明內容

本發明的目的是提供一種高純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、髒化料、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 $50\text{--}250 \text{KG/H}$ ，煅烧温度在 $500\text{--}700^\circ\text{C}$ ，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 $100\text{--}200 \text{KG/H}$ ，煅烧温度为 $550\text{--}690^\circ\text{C}$ 。

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

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

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 $1\text{--}4 \text{KG/CM}^2$ ，蒸发结晶终点比重控制在 $1.01\text{--}1.10 \text{G/CM}^3$ 。



本方法的主要特點利用現有工藝生產出來的一般的 APT 或不合格的 APT 制取高純度的 APT，是一個提純的過程，高純度的 APT 滿足後續 APT 深加工，生產高品質鎢產品。

根據本發明，通過 APT 煨燒生產三氧化鎢再氨溶解的方法，有效解決了 APT 直接氨溶解過程溶解效果不好的難題；APT 煨燒過程更有效地去除了部分難除雜質，為生產高純 APT 產品創造了條件。

本發明解決了低品質 APT 採用城溶解後還回主流程的的做法，提高了生產過程的回收率，降低了生產成本，同時可產出高純 APT 產品。

本發明提了供一種制取高純仲鎢酸銨的方法，以 APT 或不合格品 APT 為原料，通過 APT 煨燒生成三氧化鎢；三氧化鎢氨溶解生成鎢酸銨溶液；鎢酸銨溶液蒸發結晶；APT 烘乾、篩分得到高純 APT，其特徵在於：

APT 煨燒生成三氧化鎢過程，通過控制進料量控制 50_250KG/H，煨燒溫度控制在 500-700°C 爐內氛圍，確保 APT 在煨燒生產三氧化鎢時的轉化率達到 98.5%以上。進料量優選 100-200KG/H，煨燒溫度優選 550-690°C。

在三氧化鎢氨溶解過程中，溶解時的溶液溫度控制在 50-110°C，液固比控制在 2:1-6:LML/G，反應時間在 0.5-3H，氨水濃度 50-160G/L。溫度優選 60-100°C，液固比優選 2:1-5:LML/G，反應時間優選 1-2H，氨水濃度優選 60-150G/L。

溶解所得的鎢酸銨溶液經過濾後，計量到蒸發結晶鍋內進行蒸發結晶，控制蒸發結晶蒸汽在 L-4KGF/CM²，蒸發結晶終點比重控制在 1.01-1.LOG/CM³ 得到含水仲鎢酸銨。

含水仲鎢酸銨通過蒸氣烘乾除去多餘水份，以得到高純仲鎢酸銨產品。

圖 1 示出了制取高純仲鎢酸銨工藝流程中採用的主要設備組成的系統。該系統依次包括：仲鎢酸銨給料倉 1、煨燒爐 2、三氧化鎢料倉 3、三氧化鎢溶解器 4、鎢酸銨溶液篩檢程式 5、鎢酸銨溶液貯槽 6、鎢酸銨蒸發結晶器 7、仲鎢酸銨晶體與結晶母液分離器 8、仲鎢酸銨晶體乾燥器 9、高純仲鎢酸銨混料倉 10、以及高純仲鎢酸銨產品 11 的容器。

實施例 1

1、APT 煨燒生成三氧化鎢過程。將 APT 置入進料倉中，通過螺旋給料機定量勻速將 APT 送入回轉爐中，控制回轉爐中溫度及氛圍，進料量 150KG/H，煨燒溫度一帶 550°C、二帶 640°C、三帶 680°C。經過回轉爐煨燒後 APT 轉化成三氧化鎢的轉化率達到 98.85%。

2、三氧化鎢氨溶解過程，150G/L 氨水溶液溫度控制在 95°C，液固比控制在 3:LML/G，加入三氧化鎢攪拌，反應時間在 1.5H 後得到鎢酸銨溶液，並過濾。

3、鎢酸銨溶液經過濾後，計量到蒸發結晶鍋內進行蒸發結晶，控制蒸發結晶蒸汽在 L-4KGF/CM²，當溶液比重接近 1.05G/CM³ 時，停止加熱，進行晶體與母液分離，得到含水仲鎢酸銨。

4、含水仲鎢酸銨通過蒸氣烘乾除去多餘水份，以得到高純仲鎢酸銨產品。



實施例 2

- 1、APT 煨燒生成三氧化鎢過程。將 APT 置入進料倉中，通過螺旋給料機定量勻速將 APT 送入回轉爐中，控制回轉爐中溫度及氛圍，進料量 160KG/H，煨燒溫度煨燒溫度一帶 560°C、二帶 650°C、三帶 690°C。經過回轉爐煨燒後 APT 轉化成三氧化鎢的轉化率達到 99.05%。
- 2、三氧化鎢氨溶解過程，濃度為 70G/L 氨水溶液溫度控制在 100°C，液固比控制在 4:LML/G，加入三氧化鎢，邊攪拌，反應時間在 2H 後得到鎢酸銨溶液，並過濾。
- 3、鎢酸銨溶液經過過濾後，計量到蒸發結晶鍋內進行蒸發結晶，控制蒸發結晶蒸汽在 L-4KGF/CM2，當溶液比重接近 1.06G/CM3 時，停止加熱，進行晶體與母液分離，得到含水仲鎢酸銨。
- 4、含水仲鎢酸銨通過蒸氣烘乾除去多餘水份，以得到高純仲鎢酸銨產品。

表 1 是零級仲鎢酸銨與低雜質含量的高純仲鎢酸銨的品質對比表。

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

根據本發明的一種高純仲鎢酸銨的制取方法，可獲得有色金屬產品一低雜質含量的高純仲鎢酸銨，它的雜質含量低，其雜質總量小於<65PPM，可用于制取高品質低雜質含量的鎢粉、鎢合金等深加工產品。制取高純仲鎢酸銨，是以 APT 為原料，通過(1)APT 煨燒生成三氧化鎢；(2)三氧化鎢氨水溶解生成鎢酸銨；(3)鎢酸銨溶液蒸發結晶得到 APT；(4)APT 烘乾、篩分得到高純 APT 仲鎢酸銨。