

钨冶炼渣综合回收利用的研究进展

杨俊彦^{1,2)}, 齐 申³⁾, 刘 海¹⁾, 王文科¹⁾, 黄景存¹⁾, 张建东¹⁾, 车小奎¹⁾, 宋波²⁾, 王力军¹⁾✉

1)北京有色金属研究总院稀有金属冶金材料研究所, 北京 100088 2)北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083
3)中国五矿集团公司, 北京 100010
✉通信作者, E-mail: gold@grimm.com

摘 要 综述了钨冶炼渣中 useful 金属回收利用现状与研究进展,介绍了黑钨和白钨的冶炼工艺、钨、锡、钽、铌、钪回收工艺与理论、钨冶炼渣的减量化处理研究进展. 重选和浮选工艺可回收钨锡,得到钨锡精矿后再进行冶炼,选矿工艺流程简单易工业生产且成本低,但适应性较差,对于较细物料无法有效回收,湿法冶金工艺可回收钨、锡、钽、铌、钪,适应性强但流程复杂,酸碱废水对环境影响大;钨冶炼渣减量化是综合利用的根本要求,目前主要用来制做水泥辅料、建筑胶砂、多孔材料、微晶玻璃等,介绍了目前减量化处理的研究现状. 最后提出了问题与建议,钨钽铌稀有金属提取工艺的进步依赖萃取剂和离子交换树脂的发展,可利用材料领域内第一性原理和化学配位理论,研发选择性强的萃取剂和交换容量大的离子交换树脂,解决萃取剂选择性差,离子交换树脂交换容量小、废水量大的问题,从原子层面研究出相互作用机理,最终筛选出高效萃取剂及离子交换树脂. 指出选冶联合工艺,开发短流程绿色提取技术、冶炼渣高附加值材料研制技术可能是今后研究的重点.
关键词 钨冶炼渣; 钨冶金; 萃取; 浸出; 综合利用
分类号 TF09

Progress of research related to the comprehensive recovery and utilization of tungsten smelting slag

YANG Jun-yan^{1,2)}, QI Shen³⁾, LIU Hai¹⁾, WANG Wen-ke¹⁾, HUANG Jing-cun¹⁾, ZHANG Jian-dong¹⁾, CHE Xiao-kui¹⁾, SONG Bo²⁾, WANG Li-jun¹⁾

1)Mining, Metallurgy & Materials Research Institute, General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China
2)School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China
3)China Minmetals Corporation, Beijing 100010, China
✉Corresponding author, E-mail: gold@grimm.com

ABSTRACT Tungsten smelting slag is an important secondary resource, it contains tungsten, tin, tantalum, niobium, scandium, and other useful metals, which have great recycling value. However, tungsten smelting slag is a solid waste that can cause groundwater and soil pollution. Further, the progress of the comprehensive recovery and utilization of tungsten smelting slag was reviewed. The process of wolframite and scheelite smelting, the recovery process theories of tin, tantalum, niobium, and scandium, and the reduction of tungsten smelting slag were also presented. Tungsten and tin can be recovered by gravity separation and flotation, which is followed by smelting. This process is easy in case of industrial applications, and the cost is low, however the adaptability is poor, and fine materials cannot be effectively recycled. Tungsten, tin, tantalum, niobium, and scandium can be recovered by hydrometallurgy, which is a complex process that considerably influences the environment. Tungsten smelting reduction is a fundamental requirement for the comprehensive utilization of slag, which is mainly used to manufacture the cement materials, porous materials, and microcrystalline glass.

This study introduced the current research status, identifies problems, and provides suggestions for future research. The bottleneck of scandium, tantalum, and niobium extractions depends on the development of an extractant and ion exchange resin. The first principle and chemical coordination theory from the field of materials and chemistry can be used to solve the problem, including poor selectivity of extractant, low exchange capacity of ion exchange resin and large quantity of waste water. Strong selective extractant and ion exchange resin with high exchange capacity will be studied to solve above problems. The interaction mechanism is investigated based on the atomic level, and the efficient extraction agent and ion exchange resin are selected. Future research may be related to the development of a green extraction technology and a short process to produce slag from high value materials.

KEY WORDS tungsten smelting slag; tungsten metallurgy; extraction; leaching; comprehensive utilization

钨以瑞典语 tung(重)和 sten(石头)命名,于 1781 年由瑞典化学家舍勒首次发现,钨位于第六周期 VIB 族,原子序数 74,原子量 183.8,其熔点高达 3410℃,具有最低的热膨胀系数、优异的高温力学性能、很高的弹性模量以及高电导率等物理化学性能,被广泛应用于冶金、航空、航天及军事领域^[1]. 世界钨矿资源主要集中在沿地中海北岸、南乌拉尔山地区和沿太平洋东西两岸地区,钨资源较多的国家主要有中国、俄罗斯、美国、加拿大、缅甸等,其中中国钨矿主要分布在江西、湖南,其中江西南部以黑钨矿为主,江西北部主要为白钨矿;湖南则以白钨矿为主,湖南南部有著名的柿竹园有色金属有限责任公司,是以白钨矿为主的大型黑白钨混合矿. 俄罗斯的钨矿资源储量占世界第二位,主要集中在东西伯利亚和远东赤塔地区,比较大的矿山有阿克恰道钨钼矿和约肯-凯拉克汀钨矿,美国的钨矿资源分布在科罗拉多、爱达荷、内华达和北卡罗来纳等州,比较大的有 Osram Sylvania 公司和 Alldyne 公司. 加拿大的钨矿资源主要分布在塞尔温钨矿成矿带,西北育空区钨储量高达全球的 20%,主要有 Mactung 和 Logtung 钨矿^[2].

随着多年的开采,中国钨矿经历了粗犷式发展后,钨资源也慢慢贫化,我国钨矿山出笼原矿品位也大都降至 1% 以下,钨矿资源由黑钨为主转为白钨为主,白钨矿品位低,伴生金属元素多,脉石矿物种类复杂,是一种较难开发的资源. 为保护我国钨矿资源合理持续开发,我国已经制定了详细的开发准入条件及合理的市场开发手段,并在 20 世纪 90 年代确定了钨的战略资源定位. 钨冶炼渣多为钨精矿经过碱性浸出后的危废渣^[3],其中含有大量的有用金属,包括钨、锡、铁、锰、钽、铌、钨、钙等,其中钨品位多为 1%~2%,锡 0.4%~0.8%,远高于开采原矿,具有巨大的经济价值,据统计,2016 年,全国钨精矿产量 13.97 万 t,按钨渣产率 40%、钨质量分数 1.5% 计算,钨冶炼渣中约产出钨金属量 838.20 t,这相当于一个小型钨矿山一年的产量,可产生经济

总量近亿元. 钨碱浸冶炼渣具有强碱性,长期堆存不仅占用大量土地,同时也对环境产生威胁,我国新环境法将钨冶炼渣列为危废污染物,将收取 1000 元·t⁻¹的环境税,这对企业既是挑战也是机遇,对钨冶炼渣的处理迫在眉睫,同时对钨冶炼渣处理思路提出了新的要求,不仅仅需要提取有用金属,更重要的是要进行资源化和减量化处理,争取做到无渣排放^[4].

1 钨冶炼工艺与冶炼渣特性

1.1 黑钨冶炼工艺

在 20 世纪 50 年代前,国外钨工业采用苏打烧结-水浸工艺及 NaOH 浸出工艺处理黑钨精矿. 我国钨冶金的发展是从 1949 年开始的,我国引进了原苏联黑钨冶炼技术“苏打烧结—净化除杂—酸解氨溶—蒸发结晶”生产仲钨酸铵,利用这套工艺我国建成了第一家钨冶炼企业株洲硬质合金厂. 这给我国钨冶炼工艺的发展带来了动力,但此工艺存在流程长、钨回收率低且质量差的问题,在 20 世纪 90 年代被“黑钨压煮—净化除杂—萃取—蒸发结晶”工艺所取代. 随着科技的进步,在 1983 年由我国首创的“NaOH 分解—离子交换—结晶仲钨酸铵”工艺代替了上述技术,在株洲钨钼材料厂投入工业应用,此工艺大大缩短了流程,减少投资,钨产品质量好且工艺本身对设备腐蚀也较小,目前已经占据了我国黑钨冶炼工艺的 90% 以上,成为了我国主流的钨冶炼工艺^[1].

1.2 白钨冶炼工艺

我国白钨冶炼工艺的发展经历了 2 个阶段. 20 世纪 70 年代以前,采用“盐酸分解—氨溶净化—蒸发结晶”工艺生产仲钨酸铵,自贡硬质合金厂为首家采取此工艺的生产企业. 但采用盐酸分解对设备材料要求高、氯离子腐蚀非常严重,酸雾导致工人操作环境差,慢慢的此工艺展现出了弊端,分解过程中产生的钨酸呈胶状包裹在白钨矿表面,影响了传质过程,降低了白钨矿的分解率. 2004 年以后,白钨冶

炼工艺采用“苛性钠压煮—离子交换”工艺为主,解决了设备腐蚀问题,这主要是由于我国钨冶金科研工作者打破了过去美国和苏联学者认为 NaOH 不能分解白钨的定论,目前我国白钨冶炼工艺基本上采用上述工艺,中南大学教授团队发明了“机械活化热球磨—离子交换”工艺已经达到世界领先水平^[4]. 最近几年我国科研工业者发明了磷酸盐高压浸出工艺,此工艺白钨的浸出率高,可达 99.99%,但磷酸盐成本高,很少单独使用,大多是将磷酸盐作为添加剂使用. 我国新环保法将钨碱浸渣列入危险固体废弃物后,相信白钨低温酸浸工艺将成为今后几年研究的热点,高效低成本浸出工艺以及耐酸设备的研究将成为研究重点方向.

1.3 钨冶炼渣特性

钨冶炼渣为钨精矿经过磨矿—碱蒸煮后的渣,具有以下特性:第一、粒度超细,大部分粒级在 -0.037 mm ,其中 -0.010 mm 粒级占 50% 以上,超细粒级矿物表面沾满了大量浮选药剂非常不利于脱水、再次选矿作业,这对微细粒重选和浮选设备提出了更高的要求;第二、有用金属种类多、含量较高,含有钨锡钼铌钽铁锰等,部分钨锡矿物以原生矿形式存在^[5],可采用浮选工艺进行富集. 然而钨冶炼渣中的钼铌钽等稀有金属,因富集困难,大部分采用湿法冶金工艺回收. 第三、钨冶炼渣中钨的钨相由黑钨矿向白钨矿转变,早期钨冶炼渣中钨多数以黑钨矿为主,渣中含铁、锰、硅较多,研究热点为回收钨、铁、锰的同时制备相关材料,钨回收工艺可采用重选和浸出联合工艺. 随着我国钨资源由黑钨精矿向白钨精矿转变,目前钨冶炼渣很大部分为白钨矿冶炼渣,渣中含钨、锡、钙、氟等较多,相应回收工艺改进为浮选及浸出联合工艺.

2 钨冶炼渣中有用金属回收

2.1 钨的回收

国内主要钨冶金研究机构有北京有色金属研究总院、中南大学、江西理工大学、中科院过程所^[6]等,目前从钨冶炼渣中回收钨的方法大部分为湿法冶金方法(碱法和酸法),但江西理工大学罗仙平等采用浮选方法回收钨,针对某冶炼厂产出的钨渣,采用先硫后氧的原则流程,先浮选钼再浮选氧化钼最后浮选白钨矿,钨回收率为 53.23%^[7]. 梁卫东^[8]采用二次压煮工艺处理钨冶炼渣,压滤后的渣饼经再次调浆碱压煮后需要经过再次压滤将渣与液分离,工艺简单易在现场实施,将钨渣中钨品位降低至 1% 以下,为企业增加了巨大的经济效益. 杜阳^[9]采

用一种新工艺碱熔融—水浸法从废旧的高温合金酸浸渣中回收钨,采用混合钠碱(NaOH 与 Na_2CO_3),在焙烧温度 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 、焙烧时间 40 min、渣与混合钠碱(NaOH 与 Na_2CO_3)的质量比为 5:4、 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 水浸温度条件下浸钨,钨的浸出率达到 99.30%,对浸出后液体采用新型 201X7 树脂进行离子交换,最后蒸发结晶产出仲钨酸铵. 西北有色院吴永谦等^[10]也采用同样的工艺回收钨,取得了与杜阳一致的试验效果,表明此工艺是高效可行的. 江西理工大学杨少华等^[11]采用“碳酸钠焙烧—氢氧化钠浸出”工艺从钨碱浸渣中浸出钨,其利用碳酸钠焙烧将被各种杂质及矿物包裹的钨,通过焙烧预处理后的钨很容易被热的氢氧化钠浸出,通过此工艺在焙烧温度 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 、焙烧时间 60 min、浸出温度 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 、浸出时间 45 min、NaOH 浓度 $130\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下钨渣中的钨由 1.4% 降至 0.18%,浸出率达到 90.50%. 上述回收钨的工艺均为碱法回收,酸法回收研究也较多. 戴艳阳^[5]针对高钙高硅低钨含量的钨冶炼渣进行了钨回收研究,采用酸法浸出钨渣时,钨的浸出率较碱法浸出高,达到 79.20%,但酸法浸出后难免离子增多,对净化影响较大. 陈洪泽^[12]编译的美国专利 us4624703 中指出,对低钨品位的钨渣,可先用 $10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸处理,使钨预先富集后再利用常规工艺浸出回收,这不仅能降低成本,也对后续净化工段减轻压力,有利于产出高质量的仲钨酸铵. 综上所述工艺,科研工作者主要采用选矿(浮选)、压力浸出、碱熔融—水浸、碳酸钠焙烧—氢氧化钠浸出、酸浸等工艺回收钨矿物,其中选矿的方法得到产品为钨精矿,在常温常压条件下,流程简单,成本较低,但回收率低;而后续几种浸出工艺能有效将钨转变到溶液中去,有利于后续直接提取仲钨酸铵,钨浸出率也较高,酸碱废水处理成本较高. 因此,采用选冶联合工艺回收钨可能是一种低成本易实现的工艺,粗粒级物料采用选矿(重、浮、电选)工艺,细粒级物料采用湿法冶金工艺,能高效回收粗细粒级钨.

2.2 锡的回收

锡石是钨矿的伴生矿物,钨精矿中多多少少含有一定量的锡,尤其黑钨矿中伴生锡品位很高,一般来说钨渣中锡质量分数为 0.40% ~ 0.80%,达到回收品位,但国内外对钨渣中回收锡的研究鲜有报导. 国内罗仙平等^[7]对钨冶炼渣采用摇床重选工艺回收锡,得到了锡品位 35.39%、回收率 65.94% 的锡精矿. 摇床重选工艺仅能回收大于 $37\text{ }\mu\text{m}$ 粒级的锡,对于小于 $37\text{ }\mu\text{m}$ 粒级的锡回收率很低;因此,应重点研究微细粒锡的回收.

2.3 钽铌的回收

钨渣中一般都含有钽铌,而钽铌是国防上重要的金属,因此钽铌回收一直是国内外研究的重点.钽铌的回收方法主要工艺有酸法和碱法浸出、氯化法,酸法主要采用盐酸、硫酸和氢氟酸进行浸出,钽铌变成可溶性盐进入到溶液中,后续再使用萃取工艺回收溶液中的钽铌;碱法主要采用钠碱熔融、碱性水热法等.钠碱熔融法是利用铝硅的氧化物与NaOH反应生成溶于水的盐,而钽铌则留在渣相中得到富集.碱性水热法即碱溶液高压分解法,钽铌在碱溶液中高温高压条件下转变为不溶性的偏钽酸和偏铌酸,再利用HF溶解,进入下一步萃取工艺.氯化法则是利用钽铌氯化物与其他氧化物沸点及蒸气压的不同进行分离的工艺,一般应用于钽铌精矿中,钨冶炼渣中因钽铌含量低少见采用此工艺.中南大学戴艳阳^[13]采用钠碱熔融法联合盐酸浸出工艺从钨渣中富集钽铌,先使用盐酸进行脱硅脱铁预处理,再对酸浸渣在800℃条件下采用钠碱熔融法进行试验,熔融时间80 min,钽铌富集在渣中,钽铌回收率为67.60%和73.20%.中国矿业大学汪加军等^[14]则采用“氟盐转型—HF—H₂SO₄浸出—氟盐氨转化循环利用”工艺处理钨渣,即先利用氟化铵将渣中铁、锰、硅等反应生成氟铵盐,再采用HF—H₂SO₄浸出钽铌,利用预处理产生的NH₃通入到反应溶液中进行可逆反应又可得到铁、锰、硅的化合物,实现了氟的循环利用,利用此工艺钽铌的回收率分别达到83.18%和83.33%.中科院过程所杨秀丽等^[15]采用钨渣“稀盐酸脱硅—浓盐酸深度脱铁、锰”工艺对钽铌进行富集,钽和铌回收率分别为86.57%和82.48%.向仕彪在此基础上进一步采用“酸浸出—蒸发浓缩”工艺回收钽铌,钽铌回收率达到80%以上^[16].北京有色金属研究总院武彪等^[17]采用“硫酸化焙烧—氢氟酸”分解工艺提取钽铌,回收率达80%以上.以上几种工艺均能有效的富集钽铌,回收率也较高,但采用“钠碱熔融—盐酸浸出”工艺回收率低于其他3种,而后面3种工艺实质均为“预处理—酸浸”工艺,但浸出剂中均为强酸,戴艳阳采用低浓度盐酸(质量分数20%)浸出可能是导致回收率过低的原因,上述工艺中采用助浸剂氟盐或氟酸均带来极大的氟污染,今后低氟或无氟浸出工艺为新的研究方向. Nete等^[18]对合成的纯钽铌氧化物进行了无氟浸出试验,采用Na₂HPO₄/NaH₂PO₄在800℃熔融处理后再进行水浸,钽和铌能完全溶入水中,将此溶液用Dowex Mathon和Dowex 6两种阴离子交换树脂吸附后,采用8 mol·

L⁻¹磷酸200 mL能将铌洗脱,但钽的吸附能力更强,必须用10 mol·L⁻¹磷酸才能完全洗脱. Deblonde等^[19]从铌品位为10%~15%的低品位精矿中,采用NaOH苛性转化预处理工艺,在100℃、大气压强条件下反应5 h,铌浸出达到70.00%,实现了无氟回收铌. Kabangu与Crouse^[20]采用NH₄HF₂代替HF进行了“熔融—水浸”试验,浸出液采用仲辛醇在250℃下反应3 h,钽铌的萃取率分别为98.66%和97.24%.以上3套工艺均能对钨冶炼渣中钽铌的无氟回收提供思路和借鉴.

目前从浸出液中回收钽铌主要有离子交换法和溶液萃取法.由于钽铌在强酸液中容易水解,因此离子交换法工业应用极少,目前工业应用主要应用溶剂萃取法,目前已经投入工业应用的萃取剂有甲基异丁基酮(MIBK)、磷酸三丁酯(TBP)、环己酮(CHN)和仲辛醇(2-Octanol). MIBK是应用最普遍的萃取剂,它具有密度低、黏度低等特性,仲辛醇味道大,造成现场环境较差,然而新型叔胺类萃取剂Alamine® 336能够在低HF浓度和草酸体系下萃取钽铌,今后有可能实现工业应用.

2.4 钨的回收

钨渣中含有少量的氧化钨,一般含量为70~120 g·t⁻¹,处理原料以黑钨精矿为主时,钨的含量较高,最高可达到600 g·t⁻¹,处理原料以白钨精矿为主时,含量一般为100 g·t⁻¹左右.钨渣中钨的主要回收工艺为酸浸工艺,酸可用盐酸、硫酸、硝酸,根据物料中钨浸出难度不同,可进行预处理工艺,包括硫酸化焙烧、碱熔、还原焙烧等预处理工艺,钨浸出后进入到溶液中,再采用萃取等工艺回收溶液中的钨^[21].接下来采用“洗涤—反萃取—草酸沉淀—煅烧”工艺,最终得到氧化钨.此工艺的研究重点与难点有两点:第一,尽量提高钨的浸出率,进入液相钨决定了最终的回收率;第二,采用何种酸进行浸出,氯化钨较稳定,很多学者采用盐酸浸出,但因为盐酸易产生酸雾,在试验过程中会产生氯气,造成环境污染.很多学者也使用硫酸进行浸出,同时对配套的萃取剂进行了最优选择,丁冲等^[22]采用硫酸进行浸出黑钨渣的工艺研究,在90℃、硫酸质量分数29%、用量为渣量1.2倍时,钨的浸出率为88%,但铁的浸出率高达98%,这给后续溶液净化带来困难,当改进工艺为二段浸出时,一段硫酸用量为0.8倍渣量,二段硫酸用量为0.2倍渣量,在同样的条件下,钨的浸出率为87.00%,铁的浸出率降为57.00%.近几年也出现了一些新工艺,梁焕龙等^[23]采用“硫酸化焙烧—水浸”工艺进行了钨的浸出,这种工艺

利用铈在焙烧过程中与硫酸形成 $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$, 而 $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶解在溶液中, 在确定的硫酸浓度、焙烧温度、焙烧时间、水浸温度、水浸时间、水浸液固体积质量比的条件下, 铈浸出率为 93.00% 以上。

从浸出液中提取铈的工艺主要有溶剂萃取法、离子交换法、液膜萃取法等^[24]。溶剂萃取法是广泛应用的一种工艺, 具有萃取率高、成本较低等优点, 萃取剂是决定工艺效果的重要一环, 目前提铈的萃取剂主要有中性磷类萃取剂(TBP)、酸性磷类萃取剂(P204、P507)、伯胺类萃取剂等; 离子交换法能够分离一些性质类似的金属, 具有操作环境好、回收率高、稳定性好等优点, 但离子交换后废水中含砷、磷等有害离子, 处理压力大, 离子交换树脂容量小, 浸出液中铈浓度必须较低才能有效吸附, 若浓度高时则需要加水稀释, 这进一步增加了废水量。液膜萃取法是一种基于选择性透过膜的处理方法, 分离效率高, 渗透速度快, 萃取和反萃取过程同时进行, 具有良好的选择性, 但工业应用较少, 三种方法的研究进展如下。

2.4.1 溶剂萃取法回收铈的研究进展

Vanderpool 发明了一种工艺, 先对钨渣用足量的硫酸浸煮, 之后对浸出液用新型萃取剂萃取铈, 此萃取剂由二烷基磷酸和芳香族溶剂组成, 能够选择性萃取铈而不萃取铁和锰, 有机相用碳酸铵水溶液反萃后再用碱洗净化, 最后用电解除铁^[25]。

Б. Ю. Коровин 依据³¹P 和⁴⁵Sc 的核磁共振资料用 ТБФ 和 ТВЭКС-ТБФ 萃取剂从硫酸溶液中萃取铈, 这是按照在有机相中生成 $[\text{Sc}(\text{SO}_4)_3]^{3-}$ 络合物的水合溶剂化机制进行选择萃取的, 这也为萃取提供了一种新的思路^[26]。

N1923 是一种铈的有效萃取剂, 同济大学刘慧中与汤惠民^[27]利用 N1923 进行铈的萃取, 在硫酸体系中采用摩尔系列法进行了研究, 并计算了萃取热力学函数和平衡常数 K , 在最优条件下进行了试验结果表明萃取剂 N1923 在此工艺下能有效回收铈, 回收率 80.00% 以上。中南大学刘彩云与符剑刚^[28]也采用了萃取剂 N1923 从钨渣中萃取铈, 同样取得了很好的试验效果, 铈的萃取率高达 96.42%, 反萃率也达到 98.28%, 铈的总萃取回收率为 92.33%。

丁冲等^[29]采用先萃取锆再萃取铈工艺进行试验研究, 在温度 25℃ 条件下采用 N235、TBP 与磺化煤油的体积比为 15:15:70 的条件下, 萃取时间 5 min 进行锆的萃取试验, 锆、铈萃取率分别为 92.03% 和 0.96%。这证实 N235、TBP 联合萃取可有效选择性将锆萃取出, 而不影响铈的萃取, 最终有

利于铈的回收。

新型高效萃取剂是铈萃取工艺的研究重点, 刘建民等^[30]采用 1,10-双(1'-苯基-3'-甲基-5'-氧代吡唑-4'-基)癸二酮为新型萃取剂, 成功选择性萃取出铈; 张秀英与王秀艳^[31]发明了一种新型羧酸类萃取剂仲壬基苯氧基乙酸作为铈萃取剂, 并研究了在盐酸体系中此萃取剂对铈的萃取性能及机理, 结果表明此萃取剂在 pH 值为 3.85 时能够定量萃取铈, 萃取时发生了阳离子交换反应。徐岩冰等^[32]用 1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基-5-吡唑啉酮(PMBP) 做萃取剂萃取铈, 发现其可在较低酸度下定量的萃取铈。

2.4.2 离子交换法回收铈的研究进展

离子交换法是一种高效的实现铈与金属离子分离工艺, 其选择性强, 工艺简单, 其主要技术指标为交换树脂的选择性和吸附喷淋的条件, 一般采用离子交换树脂进行吸附, 在吸附过程中, 溶液中的目标离子可与交换树脂中的离子交换, 交换后离子进入溶液^[33]。萃淋树脂是一种新型离子交换树脂, 吸附效率高且选择性强, 能够显著提高铈萃取效率。阳离子交换法通常采用的离子交换剂有磺酸型、羧酸型、磷酸型等, 阳离子交换剂易吸附稀盐酸、硫酸或硝酸溶液中的铈。主要有 732 树脂、俄罗斯的 KY-1 和 KY-2、美国的 Dowex-50 等。对铈的吸附, 阴离子交换剂效果不及阳离子交换剂^[34]。

美国一项关于从水溶液中析出微量铈的专利(NO4816233) 阐述了一种从含有其他大量金属的水溶液中析出微量铈的方法, 首先将溶液中的锰和铁转化成二价, 然后使溶液的 pH 值调节至 1.9~2.1, 将此溶液通过充满 Amberlite IRC-718 树脂的吸附柱, 99.5% 的铈能够被吸附^[35]。

北京有色金属研究总院张平伟等合成 Cl-P₃₅₀ 萃淋树脂, 研究了 Cl-P₃₅₀ 在盐酸体系下 Sc 与 Ti(IV)、Ca、Fe(III) 及 RE_xO_y 的分离, 表明 Cl-P₃₅₀ 萃淋树脂能够有效吸附铈^[36]。

2.4.3 液膜萃取法回收铈的研究进展

液膜萃取法是一种膜分离技术, 利用选择性透过膜作为分离介质, 利用两边的浓度差、压力差、电位差等使混合组分分离, 这是一种简单高效的分离手段。1968 年, 美籍华人 Li^[37] 提出了乳状液膜分离法后, 开始了研究热潮。

我国利用液膜萃取铈的研究集中于 20 世纪 90 年代, 范文元与徐铜文^[38]对间歇法乳状液膜提铈时的众多因素进行了研究, 确定了较优的膜相配方和最适的操作条件。通过研究分析铈在液膜中的传递

行为,建立了液膜提钨的机理,建立了Ⅱ型促进迁移的反应-扩散模型,并用钨液体系得到了定性验证. 张月英等^[39]研究了在硫酸体系中乳状液型液膜提取低含量钨的条件试验,载体选用伯胺 N_{1923} 、表面活性剂选用 Span-80、膜溶剂选用煤油、解吸剂选用盐酸,通过以上组分组成的乳状液膜进行试验,结果表明乳状液型液膜在硫酸体系中能有效回收钨. 徐铜文等^[40]也进行了乳状液膜提取钨时各种因素的研究,得到了与以上两位学者同样的结果,均表明乳状液型液膜可有效回收溶液中的钨.

3 钨冶炼渣减量化处理研究进展

钨渣中有用金属提取后,大量的固体废物需要处理,减量化处理才能从根本上解决钨渣堆存问题,实现钨冶炼渣的综合利用. 利用钨冶炼渣制备各种材料少有报导,但对其他冶炼渣及工业固废的研究同样能为钨冶炼渣减量化处理提供思路. 目前,冶炼渣等工业固废的综合利用主要有以下几个方面:制做水泥辅料、建筑胶砂、多孔材料、微晶玻璃等^[41]. 目前主要有以下几方面研究内容:

靖青秀等^[42]采用硅藻土为基质材料,钨冶炼渣为辅料,采用添加造孔剂法,在为 1000 ℃ 时,可得到气孔发达的陶粒材料,性能表征显示制备的材料具有良好的性能.

Choi 等^[43]利用钨矿尾矿和高炉渣为原料,进行水泥替代研究,表明用以上物料制作出的砂浆稳定性好,在 pH 值 8.0 ~ 9.3、水质量分数为 18.7% ~ 22.0%、平均粒度为 10 ~ 30 μm ,与高炉渣一同使用能稳定固化重金属离子,能够增加砂浆的流动性和耐压强度,但替代率最大不超过 10.00%. Kim 等^[44]利用钨尾矿制备自密实混凝土,通过抗压强度、劈裂抗拉强度、弹性模量、碳化深度和干燥收缩试验考察了其硬化性能,得出随着钨尾矿混合的比率增加,抗压强度降低,碳化深度和干燥收缩率增加.

Liu 等^[45]进行了利用钨尾矿制备陶瓷基板的研究,研究了在不同温度下(从 1000 到 1250 ℃)烧结陶瓷基板性能,随着温度升高,晶相组成及显微结构明显变化,当烧结温度为 1150 ℃ 时,陶瓷基板出现致密结构,高于 1200 ℃ 时有微细毛孔出现. 随着烧结温度的升高,容重和粉密度均先增加后减少,也呈良好的耐腐蚀性和较高的机械强度.

李保庆等^[46]利用钨尾矿制备微晶玻璃,通过熔融法制备了硅灰石为主要晶相的微晶玻璃,得出 950 ℃ 制备的微晶玻璃,耐酸、耐碱性能好、密度为 $2.82 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 、抗弯强度达 97.52 MPa、显微硬度达

527 MPa.

各大矿业公司也对类似尾矿与冶炼渣进行了研究探索,有很多已经投入生产,主要有尾矿制砖、保温材料、井下填充,均取得了不错的研究成果,例如五矿集团利用钨冶炼渣中含钙高的特性,将 50% 以上的尾矿制成氯化钙,作为井下填充的胶合剂,降低成本的同时,减轻了外排和堆存的压力. 近些年来,国内外开展工业固废制备地聚物材料的研究,但大部分是利用粉煤灰、钢渣、赤泥等为原料制备的,因为制备地聚物需要的原料是铝硅酸盐,则钨冶炼渣中含硅和铝较少,但若能将其他硅铝含量高的固废混合后,达到原料的要求,用来制备地聚物材料是一种新型减量化手段.

4 结论

(1) 钨冶炼渣中有色金属回收工艺日趋成熟,能有效回收钨锡钼铌钽等稀有金属,但回收工艺复杂,流程长,往往只采用单一选矿或冶金工艺进行回收,回收率较低. 选矿预富集产品可为冶金提供原料,可作为冶金工艺的预处理工艺,相反,冶金工艺可进行物相转变,将不可选的物相转变为可选的物相,提高选矿回收率. 在今后的研究中,应该多采用选冶联合工艺进一步降低生产成本. 钨锡回收技术中,针对粗粒级的钨锡,可直接采用重选工艺回收,对于细粒级的钨锡可利用湿法冶金工艺再次进行回收,采用粗选细冶联合工艺综合回收钨锡,能有效提高钨锡回收率. 针对萃取剂选择性差、离子交换树脂交换容量小、废水量大的问题,需要研发选择性强的萃取剂和交换容量大的离子交换树脂,这将更高效的提取钨钼钽等稀有金属. 可利用材料领域内第一性原理和化学配位理论,从原子层面研究出相互作用机理,最终筛选出高效萃取剂及离子交换树脂.

(2) 钨冶炼渣产品减量化研究取得了一定的成果,多为制作尾矿砖及水泥替代品等,但均为低附加值产品,企业投产后,效益较低或者亏损,今后应该加强钨冶炼渣高附加值产品研制,推动整个固废行业的发展. 建议根据钨冶炼渣成分特性,加强高端绿色材料等高值化产品的研究,同时国家也应该大力支持冶炼渣等大宗固废的研发,早日实现整个冶炼行业无冶炼渣的蓝图.

参 考 文 献

- [1] Wan L S. *Tungsten Metallurgy*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2011
(万林生. 钨冶金. 北京: 冶金工业出版社, 2011)
- [2] Xiao L S, Zhang Q X, Li Q G. Recent progress in tungsten metal-

- lurgy in China. *Chin J Rare Met*, 2003, 27(1): 18
(肖连生, 张启修, 李青刚. 我国钨冶炼技术的新进展. 稀有金属, 2003, 27(1): 18)
- [3] Medvedev A S, Aleksandrov P V, Razykov B Z, et al. Prospects for involvement of low-grade molybdenum and tungsten concentrates in metallurgical processing. *Metallurgist*, 2013, 57(3-4): 261
- [4] Zhao Z W. *Tungsten Metallurgy: Fundamentals and Applications*. Beijing: Tsinghua University Press, 2013
(赵中伟. 钨冶炼的理论与应用. 北京: 清华大学出版社, 2013)
- [5] Dai Y Y. *Study on the New Cleaner Process of Comprehensive Recovery of Valuable Metals from Tungsten Residues* [Dissertation]. Changsha: Central South University, 2013
(戴艳阳. 钨渣中有价金属综合回收新清洁工艺研究[学位论文]. 长沙: 中南大学, 2013)
- [6] Wang X H, Xiang S B, Zheng S L, et al. A method for extracting potassium tantalum, niobium and potassium fluosilicate from tungsten smelting slag; China Patent, CN201110240762.5. 2013-03-06
(王晓辉, 向仕彪, 郑诗礼, 等. 一种从钨冶炼渣中提取钽、铌并联产氟硅酸钾的方法: 中国专利, CN201110240762.5. 2013-03-06)
- [7] Luo X P, Liu B L, Tang M K. Experimental investigation of complex recovery of valuable minerals components containing in the residue abandoned in wet-metallurgical process of wolframite ores. *China Tungsten Ind*, 2005, 20(3): 24
(罗仙平, 刘北林, 唐敏康. 从钨冶炼渣中综合回收有价金属的试验研究. 中国钨业, 2005, 20(3): 24)
- [8] Liang W D. Application of two stage autoclave process for higher tungsten metallurgical recovery // *9th National Hard Alloy Academic Conference*. Chengdu, 2006: 117
(梁卫东. 二次压煮工艺提高钨冶炼金属回收率的应用 // 第九次全国硬质合金学术会议. 成都, 2006: 117)
- [9] Du Y. *Research on Recovery of Tungsten from Enriched Tungsten Residue* [Dissertation]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2014
(杜阳. 富钨渣中回收钨的研究[学位论文]. 西安: 西安建筑科技大学, 2014)
- [10] Wu Y Q, Wu X, Ma G. Tungsten recovery from the residue after acid leaching of superalloy. *Min Metall Eng*, 2014, 34(6): 101
(吴永谦, 吴贤, 马光. 从某高温合金酸浸渣中回收钨的研究. 矿冶工程, 2014, 34(6): 101)
- [11] Yang S H, Wang J, Xie B R, et al. Treatment process of low-grade tungsten slag. *Nonferrous Met Sci Eng*, 2015, 6(6): 29
(杨少华, 王君, 谢宝如, 等. 低品位钨渣处理工艺. 有色金属科学与工程, 2015, 6(6): 29)
- [12] Chen H Z. Recovering tungsten-fermanganum from tungsten slag. *China Mater Recycl*, 1992(8): 42
(陈洪泽. 从钨渣中回收钨钼铁锰. 中国物资再生, 1992(8): 42)
- [13] Dai Y Y, Zhong H Y, Li J, et al. Valuable metals' recovery from tungsten residue. *J Cent South Univ Technology Nat Sci*, 2003, 34(1): 36
(戴艳阳, 钟海云, 李荐, 等. 钨渣中有价金属综合回收工艺. 中南工业大学学报(自然科学版), 2003, 34(1): 36)
- [14] Wang J J, Wang X H, Zhang Y, et al. Comprehensive recovery of tantalum and niobium from tantalum-niobium residue. *Chin J Rare Met*, 2015, 39(3): 251
(汪加军, 王晓辉, 张盈, 等. 含钽铌废渣中钽铌资源的综合回收工艺研究. 稀有金属, 2015, 39(3): 251)
- [15] Yang X L, Wang X H, Xiang S B, et al. Enrichment of tantalum and niobium from tungsten residue by hydrochloric acid method. *Chin J Nonferrous Met*, 2013, 23(3): 873
(杨秀丽, 王晓辉, 向仕彪, 等. 盐酸法富集钨渣中的钽和铌. 中国有色金属学报, 2013, 23(3): 873)
- [16] Xiang S B, Huang B, Wang X H, et al. Research on recovery of tantalum and niobium from tungsten residue by acid method. *Nonferrous Met Eng Res*, 2012, 33(2): 5
(向仕彪, 黄波, 王晓辉, 等. 从废钨渣中酸法回收钽铌的研究. 有色冶金设计与研究, 2012, 33(2): 5)
- [17] Wu B, Shang H, Wen J K. Leaching of niobium from low-grade refractory tantalum-niobium bearing minerals. *Chin J Rare Met*, 2013, 37(5): 791
(武彪, 尚鹤, 温建康. 低品位难处理钽铌矿中铌的浸出试验研究. 稀有金属, 2013, 37(5): 791)
- [18] Nete M, Purcell W, Nel J T. Non-fluoride dissolution of tantalum and niobium oxides and their separation using ion exchange. *Hydrometallurgy*, 2017, 173: 192
- [19] Deblonde G J P, Weigel V, Bellier Q, et al. Selective recovery of niobium and tantalum from low-grade concentrates using a simple and fluoride-free process. *Sep Purif Technol*, 2016, 162: 180
- [20] Kabangu M J, Crouse P L. Separation of niobium and tantalum from Mozambican tantalite by ammonium bifluoride digestion and octanol solvent extraction. *Hydrometallurgy*, 2012, 129-130: 151
- [21] Wang W W, Pranolo Y, Cheng C Y. Recovery of scandium from synthetic red mud leach solutions by solvent extraction with D2EHPA. *Sep Purif Technol*, 2013, 108: 96
- [22] Ding C, Wang X H, He C R, et al. Sulfuric acid leaching of scandium from black tungsten ore slag and depression leaching of iron by carphosiderite method. *Chin J Process Eng*, 2014, 14(6): 907
(丁冲, 王晓辉, 何超然, 等. 黑钨渣硫酸浸钪及浸出过程中草黄铁矾法抑制铁浸出. 过程工程学报, 2014, 14(6): 907)
- [23] Liang H L, Luo D M, Liu C, et al. Leaching of scandium oxide from tungsten slag. *Hydrometall China*, 2015, 34(2): 114
(梁焕龙, 罗东明, 刘晨, 等. 从钨渣中浸出氧化钪的试验研究. 湿法冶金, 2015, 34(2): 114)
- [24] Wang W W, Pranolo Y, Cheng C Y. Metallurgical processes for scandium recovery from various resources: a review. *Hydrometallurgy*, 2011, 108(1-2): 100
- [25] Vanderpool C D, Huang Y X. Recovery of tungsten ferrosandium and manganese from tungsten containing materials. *Conserv Utiliz Miner Resour*, 1989(1): 42
(Clarence D Vanderpool, 黄永校. 从含钨物料中回收钨钪铁

- 和锰. 矿产保护与利用, 1989(1): 42)
- [26] Б. Ю. Коровин. Based on the data of ^{31}P nuclear magnetic resonance (NMR) and ^{45}Sc with ТБФ and ТВЭКС- ТБФ extracting scandium from the sulfuric acid solution. *Hydrometall China*, 1992(1): 46
(Б. Ю. Коровин. 依据 ^{31}P 和 ^{45}Sc 核磁共振资料用ТБФ和ТВЭКС-ТБФ从硫酸溶液中萃取钪. 湿法冶金, 1992(1): 46)
- [27] Liu H Z, Tang H M. Research on extraction of scandium from tungsten residue. *Shanghai Environ Sci*, 1990, 9(3): 11
(刘慧中, 汤惠民. 从钨渣中提取钪的研究. 上海环境科学, 1990, 9(3): 11)
- [28] Liu C Y, Fu J G. Experimental study on extraction and recovery of scandium from tungsten residue. *Rare Met Cem Carbides*, 2015, 43(5): 4
(刘彩云, 符剑刚. 钨渣中钪的萃取回收实验研究. 稀有金属与硬质合金, 2015, 43(5): 4)
- [29] Ding C, Liu X, Wang X H, et al. N235 + TBP preextraction of Zr from wolframite residue containing Sc. *Metal Mine*, 2016(9): 112
(丁冲, 刘秀, 王晓辉, 等. 含钪黑钨渣酸浸液中锆的 N235 + TBP 预萃取. 金属矿山, 2016(9): 112)
- [30] Liu J M, Yang R D, Guo M. Extraction separation of scandium from sulfuric acid aqueous solution and its application. *Chin Rare Earths*, 1997, 18(1): 6
(刘建民, 杨汝栋, 郭敏. BPMOPD 对硫酸介质中钪的萃取分离及其应用. 稀土, 1997, 18(1): 6)
- [31] Zhang X Y, Wang X Y. Extraction behavior and mechanism of Sc (III) with sec-nonylphenoxy acetic acid. *Chin J Rare Met*, 2004, 28(2): 800
(张秀英, 王秀艳. 新型萃取剂仲壬基苯氧基乙酸萃取钪(III)的机制研究. 稀有金属, 2004, 28(2): 800)
- [32] Xu Y B, Niu Y N, Ding H J, et al. Extraction of Sc with 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone from HNO_3 media. *Sci Technol Eng*, 2004, 4(7): 531
(徐岩冰, 牛雁宁, 丁华杰, 等. 用 1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基-5-吡唑啉酮从硝酸介质中萃取钪. 科学技术与工程, 2004, 4(7): 531)
- [33] Zhou Y Y. Ion exchange separates scandium. *Jiangxi Nonferrous Met*, 1991(4): 23
(周永益. 离子交换分离钪. 江西有色金属, 1991(4): 23)
- [34] Yatsenko S P, Pyagai I N. Red mud pulp carbonization with scandium extraction during alumina production. *Theor Found Chem Eng*, 2010, 44(4): 563
- [35] Zhu X B, Li W, Tang S, et al. Selective recovery of vanadium and scandium by ion exchange with D201 and solvent extraction using P507 from hydrochloric acid leaching solution of red mud. *Chemosphere*, 2017, 175: 365
- [36] Zhang P W, Jiang Y H, Zhang L, et al. C1-P350 extract and its extraction of scandium. *Chin Rare Earths*, 1990(2): 12
(张平伟, 蒋蕴华, 张力, 等. C1-P_(350) 萃淋树脂及其对钪的萃取. 稀土, 1990(2): 12)
- [37] Li N N. *Membrane Separation*; US Patent, 3566580. 1968-11-27
- [38] Fan W Y, Xu T W. Study on the extraction of scandium with emulsion liquid membrane (ELM). *J Hefei Univ Technol Nat Sci*, 1994, 17(3): 50
(范文元, 徐铜文. 乳状液膜法提取钪的研究. 合肥工业大学学报(自然科学版), 1994, 17(3): 50)
- [39] Zhang Y Y, Yu S H, Chang Z Y, et al. Study on extracting scandium of liquid membrane technology. *ShanghaiMet Nonferrous Fasc*, 1990, 11(2): 9
(张月英, 余守慧, 常增有, 等. 液膜技术提取钪的研究. 上海金属(有色分册), 1990, 11(2): 9)
- [40] Xu T W, Fan W Y, Wang S T. Extraction of scandium with emulsion liquid membrane (ELM). *J Chem Eng Chin Univ*, 1994, 8(3): 237
(徐铜文, 范文元, 王绍亭. 乳状液膜法提取钪. 高校化学工程学报, 1994, 8(3): 237)
- [41] Benvenuti M, Orlando A, Borriani D, et al. Experimental smelting of iron ores from Elba Island (Tuscany, Italy): results and implications for the reconstruction of ancient metallurgical processes and iron provenance. *J Archaeol Sci*, 2016, 70: 1
- [42] Jing Q X, Guo H, Wang W. Preparation and performance of porous ceramic from diatomite with waste tungsten residue. *China Ceram*, 2017, 53(4): 52
(靖青秀, 郭欢, 王魏. 硅藻土掺杂钨渣制备多孔陶瓷及其性能研究. 中国陶瓷, 2017, 53(4): 52)
- [43] Choi Y W, Kim Y J, Choi O, et al. Utilization of tailings from tungsten mine waste as a substitution material for cement. *Constr Build Mater*, 2009, 23(7): 2481
- [44] Kim Y J, Kim Y J, Choi Y W. An experimental research on self-consolidating concrete using tungsten mine tailings. *KSCE J Civil Eng*, 2016, 20(4): 1404
- [45] Liu W Z, Wu T, Li Z, et al. Preparation and characterization of ceramic substrate from tungsten mine tailings. *Constr Build Mater*, 2015, 77: 139
- [46] Li B Q, Guo Y P, Dang H F, et al. Effect of crystallization temperature on crystallization properties of glass ceramics from tungsten tailings. *China Ceram*, 2017, 53(11): 63
(李保庆, 郭艳平, 党海峰, 等. 晶化温度对钨尾矿微晶玻璃析晶性能的影响. 中国陶瓷, 2017, 53(11): 63)