

纳滤法处理 APT 结晶母液的研究

刘久清, 周康根, 张启修, 龚柏凡

(中南大学冶金科学与工程系, 湖南 长沙 410083)

摘要: 针对离子交换法生产 APT(仲钨酸铵)现行工艺中结晶母液必须另设辅助流程处理的缺点, 提出了一种新的工艺流程, 即用纳滤法从结晶母液中选择性地脱除氯离子, 避免了氯的积累, 处理后的结晶母液可直接返回主流程。

关键词: 纳滤; 钨; 结晶母液

中图分类号: TQ028.5+3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6532(2002)03-0017-05

离子交换法生产 APT(仲钨酸铵)的结晶母液中, 氯离子含量比较高, 不能直接返回主流程, 不得不另设辅助流程来回收结晶母液中的三氧化钨。

如果能利用纳滤膜(膜孔径处于纳米级范围)对二价和多价离子及分子量在 200~1000 之间的物质有较高脱除效率的特性, 采用纳滤法将氯离子从结晶母液中分离出来, 则可以克服离子交换法生产 APT 工艺的这一缺点。但是母液中残存的或可能产生的微

晶会堵塞膜孔而迫使纳滤过程中断。从所周知, 钨在不同 pH 条件下存在不同的形态, pH=4 时钨主要以偏钨酸根形式存在, 在 pH=6 时以仲钨酸根形式存在^[1]。偏钨酸及其盐类(包括钙盐、铁盐)在水中溶解度大, 偏钨酸铵 20℃时溶解度为 303.9g/100g H₂O。仲钨酸铵溶解度与温度的关系如下: 17~70℃时, APT 溶解度(无水盐)1.06%~7.80%^[2]。因此先通过加酸将结晶母液中的仲钨酸根全部转化为偏钨酸根, 然后进行纳

8 田震, 李少华, 等. 以煤矸石为原料合成 13X 型

沸石[J]. 非金属矿, 1997(6)。

Experimental Study on Preparation of 5A Molecular Sieve by Shantai Bentonite of Sichuan

YANG Fei-hua¹, YI Fa-cheng², ZHENG Zi-li¹, YUAN Jia-zheng³

(1. Beijing Academy of Building Materials, Beijing, China)

(2. Southwest University of Science and Technology, Mianyang, Sichuan, China)

(3. China University of Geosciences, Beijing, China)

Abstract: According to study on the synthesizing principle and craftwork conditions of molecular sieve, this paper is to explore a reasonable technological condition and process of synthesizing 5A molecular sieve using active white earth, made by Shantai Ca—based bentonite of Sichuan. The best craftwork parameters are acquired by experimental studies. All these show that the development prospect of bentonite is vast.

Key words: Bentonite; Active white earth; 5A molecular sieve; Preparation

收稿日期: 2001-09-10

作者简介: 刘久清(1974—), 男, 助理工程师, 在读硕士研究生, 研究方向: 湿法冶金。

滤法脱氯。当结晶母液中的氯离子脱除到一定程度时,便可直接返回主流程,利用偏钨酸铵溶液的酸来中和碱分解钨矿原料后产生的大量碱,既回收了钨,又避免了溶液中 OH^- 和 Cl^- 浓度高时离子交换过程中钨的吸附。

本文主要考察了温度、压力、浓度等操作条件对氯离子和偏钨酸根离子分离效果的影响,并讨论了氯离子对偏钨酸根离子选择性系数与脱氯效果的影响。

1 试验方法

1.1 结晶母液的预处理

水浴中和法是将 APT 结晶母液与盐酸在控制一定水浴温度及 pH 值下反应生成 AMT(偏钨酸铵)。结晶母液由长沙宏达公司提供,在 3L 大烧杯里加入 APT 结晶母液 2500mL,放入恒温水浴槽中,反应温度控制在 $55\sim 85\text{ }^{\circ}\text{C}$,并加入栅型挡板,以免溶液局部过酸而产生 H_2WO_4 沉淀。反应搅拌转速控制在 $700\sim 800\text{ r/min}$,慢慢滴入盐酸(1.5 mol/L 左右),使反应溶液 pH 控制在 $2\sim 3$,母液转化为粗偏钨酸铵溶液,最后通过微滤器将其中的沉淀除去,转化后的料液 $\text{pH}=3\sim 4$ 。水浴中和法设备配置见图 1。

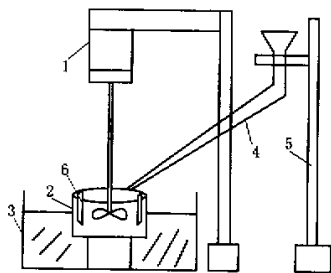


图 1 水浴中和生产 AMT 装置图

1. 电动搅拌机, 2. 烧杯, 3. 超级恒温水浴, 4. 滴管, 5. 铁架台, 6. 栅型挡板。

实验结果如下: 调酸前, 原液中 Cl^- 浓度 11.348 g/L , WO_3 浓度 67.628 g/L ; 调酸后, 原液中 Cl^- 浓度 13.088 g/L , WO_3 浓度

62.348 g/L 。

实验过程中主要影响因素有:

(1) APT 结晶母液及 HCl 的浓度。APT 结晶母液和 HCl 浓度过大, 则调酸过程中 pH 值变化幅度大, 终点 pH 难以控制, 适宜 pH 为 $3\sim 4$; HCl 浓度 $1\sim 2\text{ mol/L}$;

(2) 反应温度。反应温度变化大, 则直接影响 pH 的变化, 适宜温度 $50\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$;

(3) 搅拌速度。搅拌速度太慢, 溶液混合不均匀, 中和反应不完全; 速度太快, 溶液易飞溅。适宜搅拌速度 $700\sim 850\text{ r/min}$;

(4) HCl 加入速度。HCl 加入速度太快, 即中和速度太快, pH 不易控制, HCl 加入速度宜适当;

(5) 挡板。无挡板, 溶液混合不均匀, 会造成局部过酸。

反应过程中, 溶液表面有少量黄色悬浮物, 经过滤后, 发现底部有部分黄色沉淀, 可能为单质硫或其他杂质。

1.2 分析方法

氯离子采用硝酸银—硫氰酸铵滴定法分析, 偏钨酸根离子浓度以溶液中含三氧化钨的量来表示, 用硫氰酸盐比色法分析。

1.3 预处理后结晶母液的纳滤

纳滤设备是当代高新技术的产物, 主要通过进口的压力, 使料液中分子量小于截留分子量的小分子透过纳滤膜, 而分子量大的分子则不能通过, 从而实现分离提纯^[3]。此次实验纳滤法处理 APT 结晶母液采用 MPS-34-254 纳米膜, 该膜截留分子量大于 300, 面积为 1.4 m^2 。当粗偏钨酸铵液进入原液槽, 由于 AMT 分子量为 2868, 而 NH_4Cl 分子量为 55.5, 故 NH_4Cl 可轻松透过纳米膜, 从而实现提纯, 其结构示意图如图 2。

1.4 操作

本实验通过改变温度、压力、浓度等条件, 考察温度、压力、浓度等因素对纳滤法处理结晶母液的通量的影响, 以及纳滤处理过程中溶液里氯离子浓度及钨浓度的变化规

律。计算出该滤膜的脱氯效果及钨损情况。具体实验操作如下：

加料液约 28L,开增压泵,一段时间后开高压泵,在不同压力下循环,每个条件下测温度、pH、浓缩液流量、渗透液流量;然后放渗透液,再加水洗,直到实验结果达到要求为止。整个过程分浓缩与洗涤两个过程,在保证净化浓缩的前提下,反复调节操作压力,测定各条件下滤膜的通量。

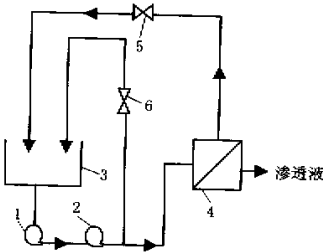


图 2 纳滤装置结构示意图

1. 增压泵,2. 高压泵,3. 原液槽,4. 纳滤膜装置,5,6. 阀门。

2 试验结果

2.1 压力、浓度对结晶母液通量的影响

实验考察了 WO_3 浓度、温度、压力等对纳滤法处理预处理后 APT 结晶母液的通量的影响,以及纳滤处理过程中溶液氯离子浓度及钨含量的变化规律。在按实验步骤放出渗透液而不加水时, Cl^- 可以自由通过纳滤膜,而 AMT 则被截留。这样重复下去,实际是在浓缩 AMT 溶液。其即时通量的变化与温度、压力、 WO_3 浓度等因素有关。温度、压力与膜通量之间的关系见表 1~2。

表 1~2 可知,纳滤膜的即时通量随着温度、压力及钨的浓度而改变,压力越大,膜的通量相应增大。而随着钨浓度增加,通量反而减小。温度对过程也有影响,温度升高,膜通量增大。万方数据
脱氯效果以脱氯率(渗透液氯浓度/料液

氯浓度)这个指标来考察,压力、浓度对滤膜脱氯效果实验结果如表 3~4 所示。

表 1 50℃下不同 WO_3 浓度时压力与膜通量的关系

压力/kPa	1030	1618	2108	2501	2991
[WO_3] =6.735g/L, 通 量 /L·(m ² ·h) ⁻¹					
	1.89	4.89	8.66	13.2	18.3
[WO_3] =7.282g/L, 通 量 /L·(m ² ·h) ⁻¹					
	1.59	4.03	7.24	11.4	16.76

表 2 [WO_3]=6.654g/L 时温度对渗透液通量的影响

压力 /kPa	温度 /℃	通量 /L·(m ² ·h) ⁻¹	压力 /kPa	温度 /℃	通量 /L·(m ² ·h) ⁻¹
927	38	1.17	927	47	1.29
1417	40	3.21	1417	48	3.42
1917	43	5.61	1917	50	6.06
2412	44	7.83	2412	51	9.24
2917	45	10.62	2917	53	12.81

表 3 44℃下 $[\text{Cl}^-]=10.185\text{g/L}$ 时压力对膜通量及脱氯率的影响

压力/kPa	897	1383	1888	2373	2888
膜通量 /L·(m ² ·h) ⁻¹	1.11	2.82	5.07	8.01	11.73
脱氯率/%	87.59	76.44	65.70	53.97	49.65

表 4 37℃下 2216kPa 时膜通量随 Cl^- 浓度的变化

Cl^- 浓度 /g·L ⁻¹	4.037	3.478	2.092	1.746	1.400
膜通量 /L·(m ² ·h) ⁻¹	3.00	4.02	4.26	4.71	4.95

从表 3、4 可看出,随着压力增大,纳滤过程脱氯效率降低,另一方面,膜通量随着氯离子浓度的减少而增大。

洗涤过程主要考察加入洗水量与 Cl^- 透过率的关系,其影响见表 5。

由表 5 可看出,开始阶段 Cl^- 透过率迅速增长,而到后来反而下降。因为随着加入洗水量的增加, Cl^- 浓度不断降低,到最后,由

表 5 洗涤过程加入洗水量与 Cl^- 透过率的关系

加入洗水量 /L	Cl^- 透过率 /%	加入洗水量 /L	Cl^- 透过率 /%
10.5	60.0	61.5	42.1
21.5	89.7	72.5	39.9
30.5	99.5	83.0	29.9
40.5	59.9	103.5	23.9
51.5	49.9	114.5	20.0

于溶液中 Cl^- 含量较少,所以透过率会明显下降。最高透过率达 99.5%,符合工业要求。

2.2 钨损分析

纳滤膜的一个特点是具有离子选择透过性,一价小分子量阴离子的盐可以大量透过,然而膜对具有多价阴离子及分子量大的盐截留率则高得多^[4]。所以氯离子比偏钨酸根离子更易于透过膜,但在氯离子通过纳滤膜的同时,偏钨酸根离子也部分地通过膜而进入渗透液中。这样就造成了流程中的钨损,浓缩过程中 WO_3 截留率与渗透液量的关系见表 6。

表 6 渗透液量与 WO_3 截留率的关系

WO_3 浓度 /g · L ⁻¹	WO_3 截留率 /%	放渗透 液量 /L	WO_3 浓度 /g · L ⁻¹	WO_3 截留率 /%	放渗透 液量 /L
31.903	86.88	0.0	32.858	91.78	25.0
34.224	86.97	10.0	32.850	92.55	35.5
34.633	90.41	15.0	46.238	94.21	44.5

由表 6 看出,随着放出渗透液量的增加, WO_3 截留率开始增加较快,后来增加缓慢,实验过程终结时,截留率达到 98.45%,已达到工业化生产的要求。

钨损与压力的关系实测结果见表 7。结果表明,压力增大,单位时间内纳滤过程钨损就越小。

表 7 50℃ 下原液 $[\text{WO}_3]=34.224\text{g/L}$ 时压力对钨损的影响

压力/kPa	897	1383	1888	2373	2888
钨损/%	4.49	2.68	2.08	1.55	

不同浓度,同一温度、压力条件下考察钨损的结果见表 8。

表 8 38℃、2216kPa 压力条件下,不同料液浓度对钨损的影响

WO_3 浓度 /g · L ⁻¹	37.500	33.677	30.128	28.489	26.168
钨损/%	17.45	13.76	11.39	7.44	5.81

由表 8 看出,料液浓度对钨损影响极大。因此,从减小钨损角度讲,料液中 WO_3 浓度不宜太高。如果太高,则可以适当稀释或者边放渗透液时边加水。同时将开始部分含钨高的渗透液返回,作为稀释液以降低钨损。

2.3 离子选择透过性分析

从结晶母液中脱除氯离子并回收三氧化钨利用了一价阴离子和二价阴离子通过纳滤膜能力的差异,而这种差异可以用两种同性离子之间的选择透过性系数表示。根据文献报道^[5],在一定条件下两种同性离子间的选择透过性系数可用下式来计算:

$$T_A^B = \frac{\ln(C_i/\text{Co})_B}{\ln(C_i/\text{Co})_A}$$

式中 C_i —料液中某一时刻 A、B 离子的浓度

Co —料液中 A、B 离子的初始浓度

连续测定几个不同时刻 A、B 离子的浓度,然后以 $-\ln(C_i/\text{Co})_A$ 为横坐标, $-\ln(C_i/\text{Co})_B$ 为纵坐标作图。所得直线斜率,即为所求的 B 离子对 A 离子的选择透过性系数 T_A^B 。从 T_A^B 的定义可以知道, T_A^B 的值比 1 越大, B 离子透过滤膜的趋势也越大, B 离子就会比 A 离子更优先透过滤膜;反之,如果 T_A^B 的值比 1 越小, A 离子就会比 B 离子容易透过滤膜;但当 T_A^B 的值接近于 1 时, A 和 B 离子透过膜的能力相近,就不能实现 A、B 离子的分离。

以氯离子做为目标离子(B 离子),钨酸根离子作为基准离子(A 离子)来考察氯离子对钨酸根离子的选择透过性系数 $T_{\text{WO}_4}^{\text{Cl}^-}$ 。 $T_{\text{WO}_4}^{\text{Cl}^-}$ 越大时越容易实现 Cl^- 与 WO_4^{2-} 的分离。在压力 2216kPa,温度 37.5℃ 下氯离子

对钨酸根离子的选择透过性系数 $T_{\text{WO}_4^{2-}}^{\text{Cl}^-}$ 实验结果如图 3 所示。

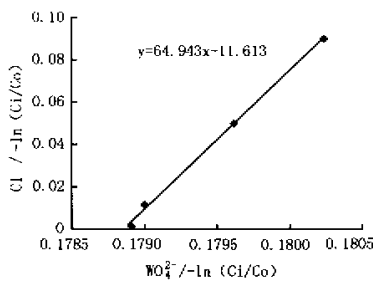


图 3 2216kPa、37.5℃下, Cl^- 与 WO_4^{2-} 选择透过性系数的关系

从上述结果可以看出, $T_{\text{WO}_4^{2-}}^{\text{Cl}^-} = 64.9 \gg 1$, 故可以比较容易地实现 Cl^- 与 WO_4^{2-} 的分离。

3 讨 论

以某厂离子交换法生产 APT 的物料衡算为例。一批处理 40m³ 含 WO_3 15g/L 的料液, 所产生的二次结晶母液(含洗水)为 0.63m³。如果脱氯后母液体积不变, 返回与下一批碱分解后 40m³ 料液合并处理, 并使混合液中氯离子浓度的增量为 0.05g/L, 则

结晶母液经脱氯后的允许氯根残留浓度为 3.2g/L。而由上述的实验结果可知, 控制适当条件, 这一点是容易实现的。

以某厂的物料衡算数据, 大约产 1tAPT 有 1.038m³ 的二次结晶母液, 而产生 1tAPT 在二次结晶母液中的钨损约 15~20kg WO_3 。一个年产量 600tAPT 的工厂, 一天只要处理约 2m³ 的二次结晶母液, 流程钨的总回收率大约可提高 2%, 它只需一台中型纳滤机即可解决问题, 因此投资成本很小。

实验表明, 用纳滤法处理 APT 结晶母液在技术和经济上是可行的。该工艺无任何污染, 成本低, 除杂效率高。

参考文献:

- 1 李洪桂. 稀有金属冶金学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1989.
- 2 简明化学手册[M]. 北京出版社, 1983, 183.
- 3 王晓林. 纳滤膜分离机理及其在食品和医药行业中的应用[J]. 膜科学与技术, 2000(2): 29~33.
- 4 俞三传, 高从阶. 磺化聚醚砜纳滤膜性能研究[J]. 水处理技术 2000(2): 63~66.
- 5 薛德明, 罗爱平, 马建红. 两价重金属阳离子透过阳离子交换膜选择透过性的研究[J]. 中南矿冶学院学报, 1993(1).

Study on the Treatment of APT Crystallized Barren Liquor by Nanofiltration

LIU Jiu-qing, ZHOU Kang-geng, ZHANG Qi-xiu, GONG Bo-fang
(Central South University, Changsha, Hunan, China)

Abstract : A new method for recovering tungsten from the crystallized barren liquor is studied. In this process, the chloride ion can be removed selectively from the barren liquor by using nanofiltration method. The feasibility of commercial application of this process is discussed.

Key words: Nanofiltration; Tungsten; Crystallized barren liquor