

钨酸钠生产工艺研究

王心灵 余腾海 徐晓琴

(南方冶金学院, 赣州 341000)

王华南 温永长

(大余有色金属选冶厂, 江西大余 341500)

摘要 讨论了钨酸钠($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)生产工艺原理, 提出了粗、精钨酸钠生产的合理工艺方案, 指出了提高钨酸钠产品中 WO_3 含量及控制钨酸钠晶形的方法。

关键词 钨酸钠, 工艺, 结晶

0 前言

钨酸钠($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)用于油漆、染料和纺织部门, 目前, 该产品作为原料还用于钨制品深度加工, 近两三年来出口量急剧增加, 生产工艺不断完善, 本文对盐析结晶法和饱和结晶法生产钨酸钠的工艺进行了较为系统的研究, 提出了合理而有效的工艺方案。

1 试验

1.1 原料、试剂及设备

原料为标准黑钨精矿碱液分解获得的工业钨酸钠溶液, 成分如下(g/L): WO_3 : 182.4, Mo: 0.11, As: 0.36, P: 0.15, SiO_2 : 0.83, NaOH: 36.5; 试剂为工业烧碱; 设备为砂浴加热不锈钢锅。

1.2 试验方法

将盛有一定体积钨酸钠溶液的不锈钢锅放在可调温的砂浴中蒸发, 晶体与母液分离后, 分别取样分析。

1.3 分析方法

WO_3 用辛可宁重量法测定; NaOH用标

准酸滴定法测定。

2 结果与讨论

2.1 盐析结晶法制取粗钨酸钠

2.1.1 钨酸钠溶液中 WO_3 浓度与NaOH浓度的关系 钨酸钠溶液中 WO_3 浓度与NaOH浓度的关系如图1所示, 由图1中可

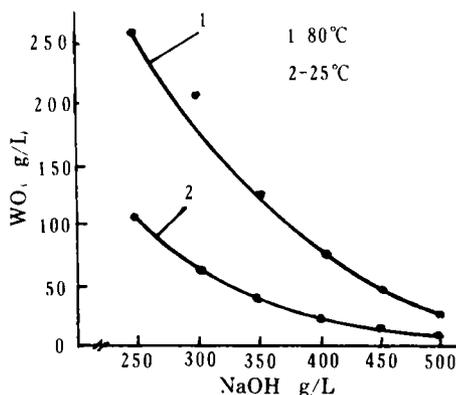


图1 钨酸钠溶液中 $[\text{WO}_3]$ 与 $[\text{NaOH}]$ 关系曲线

知, Na_2WO_4 和NaOH共存的钨酸钠溶液中 WO_3 浓度随着NaOH浓度的增加而显著下降, 根据这一事实, 生产过程中, 沸腾温度下蒸发含 Na_2WO_4 和NaOH的溶液到钨

离子过饱和时, 由于钨酸钠的溶解度远远小于氢氧化钠的溶解度(如80℃时, Na_2WO_4 的溶解度为2.2mol/L; 而NaOH的溶解度为18mol/L), 钨酸钠从溶液中以 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 结晶出来, 这就是所谓盐析结晶法生产钨酸钠的工艺原理。

2.1.2 钨酸钠溶液蒸发后母液碱度与三氧化钨结晶率和钨酸钠中三氧化钨含量的关系 蒸发后, 钨酸钠溶液最终碱度(母液碱度)与三氧化钨结晶率(ηWO_3)和钨酸钠中三氧化钨含量的关系如图2、3所示。

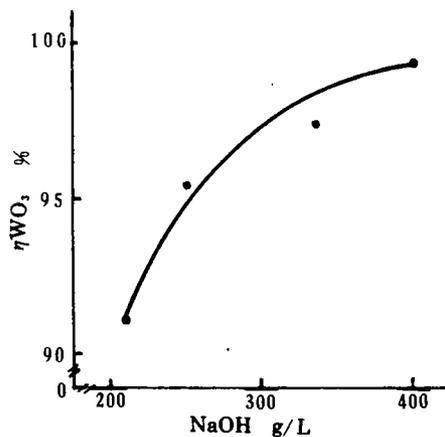


图2 母液碱度与 WO_3 结晶率关系曲线

由图2、3可知, 钨酸钠溶液蒸发结束

表1 粗钨酸钠产品典型化学成分 %

WO_3	Mo	As	P	Si	Fe	Al	Ca	Cu
68.34	0.034	0.003	0.002	0.017	0.026	0.002	0.031	0.006
68.15	0.036	0.004	0.003	0.018	0.027	0.003	0.029	0.007

2.2 饱和结晶法制取精钨酸钠

通常将粗钨酸钠溶解于热水中(密度1.5), 澄清过滤后的钨酸钠溶液在沸腾温度下, 蒸发至 Na_2WO_4 过饱和, 冷却溶液到50℃以下, 获得精钨酸钠产品。

2.2.1 过滤温度对精钨酸钠聚积状态和 WO_3 含量的影响 过滤温度对精钨酸钠聚积状态和 WO_3 含量的影响见表2。

从表2可知, 用粗钨酸钠制取精钨酸钠

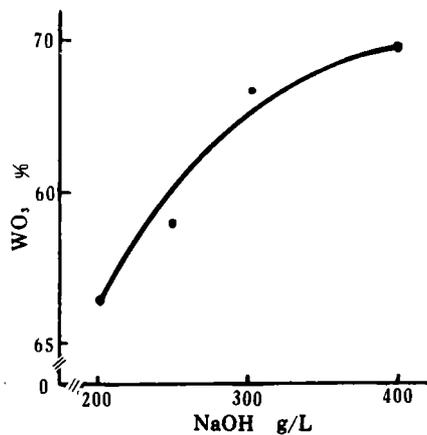


图3 母液碱度与钨酸钠中 WO_3 含量关系曲线后, WO_3 结晶率和钨酸钠中 WO_3 含量随母液碱度增加而显著提高, 当母液碱度为400g/LNaOH时, WO_3 结晶率达99%以上, 钨酸钠中 WO_3 含量达70%, 生产上, 控制蒸发后母液碱度380~400g/LNaOH时, WO_3 结晶率可达98~99%, 钨酸钠中 WO_3 含量大于68%, 完全能满足粗钨酸钠产品质量要求, 为了提高粗钨酸钠质量可采用少量NaOH浓度为350~360g/L的热碱液洗涤产品。

粗钨酸钠产品典型化学成分见表1。

表2 过滤温度对精钨酸钠状态、品位影响

过滤温度℃	20	40	60	70以上
WO_3 %	65.2	66.3	67.4	69.8
产物状态	很疏松	很疏松	疏松	板结

时, 过滤温度对产物的聚积状态和 WO_3 含量影响较大, 高于70℃过滤, 可获得 $\text{WO}_3 \geq 69\%$ 的精钨酸钠, 但这时产物在过滤器中很易成板块状而无法铲料。其原因是, 高温

过滤后,吸留在晶体间的母液中,钨酸钠浓度很高,温度下降,母液中的钨酸钠继续结晶析出并粘连原有晶体而形成板块状产物;低于60℃过滤,获得的精钨酸钠呈疏松状态,但 WO_3 含量却较低(小于69%),产品需在70~80℃下干燥,才能满足精钨酸 WO_3 含量大于69%的要求。其原因是,较低温度过滤(特别是小于40℃)后,吸留在晶体间的母液中钨酸钠浓度较低,温度下降,继续结晶的晶体很少,不能粘连原有的晶体,产品呈疏松状,但由于这时钨酸钠晶体的结晶水大于2,使产物 WO_3 含量偏低。

2.2.2 母液碱度对精钨酸钠晶形的影响

上述粗钨酸钠和用粗钨酸钠($NaOH$ —1%)制取的精钨酸钠都为颗粒状晶形,在水中的溶解性能较晶形为片状的钨酸钠晶体差,制取片状晶形钨酸钠的关键在于控制结晶时母液的碱度,母液碱度对钨酸钠晶体晶

形的影响见表3和图4。

表3 母液碱度对钨酸钠晶形的影响

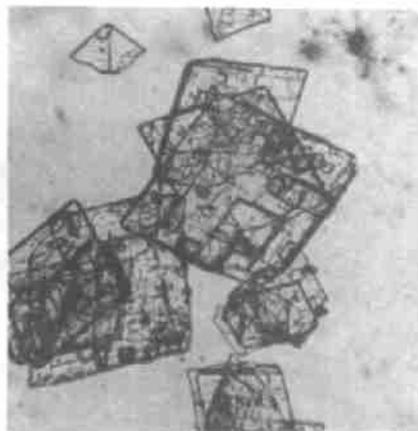
母液碱度 $NaOH(g/L)$	3.28	5.24	10.4	14.6	19.2	>30
晶体形状	片状	片状	片状	片状	片状减小 与粒状共存	粒状

从表3、图4可知,母液碱度小于15g/L $NaOH$ 时,都能获得片状晶形钨酸钠晶体,而母液碱度大于20g/L $NaOH$ 后,只能获得粒状晶形钨酸钠结晶;母液碱度在小于15g/L $NaOH$ 范围内,随着碱度的减少,片状晶形增大变薄,其水溶性更佳,片状晶形钨酸钠高温过滤(70~80℃)仍能获得疏松产品且 WO_3 含量较高,在60~70℃下稍加干燥就能获得 WO_3 含量约70%的钨酸钠产品($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$)。精钨酸钠产品典型化学成分见表4。

表4 精钨酸钠产品典型化学成分 %

WO_3	Mo	As	P	Si	Fe	Al	Ca	Cu
69.23	0.018	0.002	0.0015	0.012	0.004	0.0016	0.0017	0.0001
69.64	0.014	0.0018	0.0013	0.011	0.003	0.0015	0.0015	0.0001

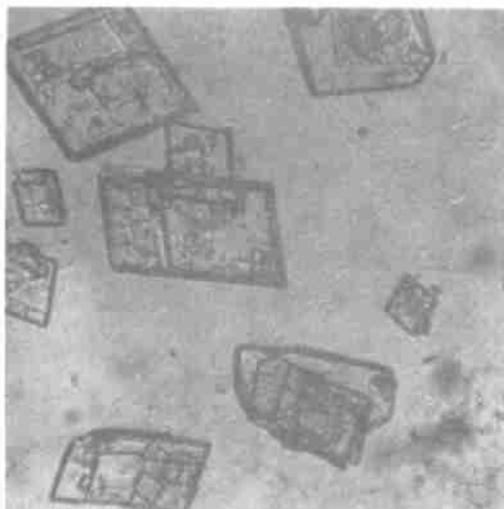
图4 不同母液碱度下晶体晶形相图



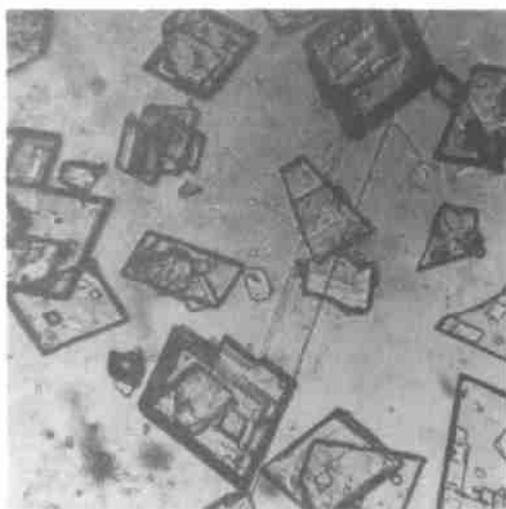
$NaOH 3.28g/L \times 110$



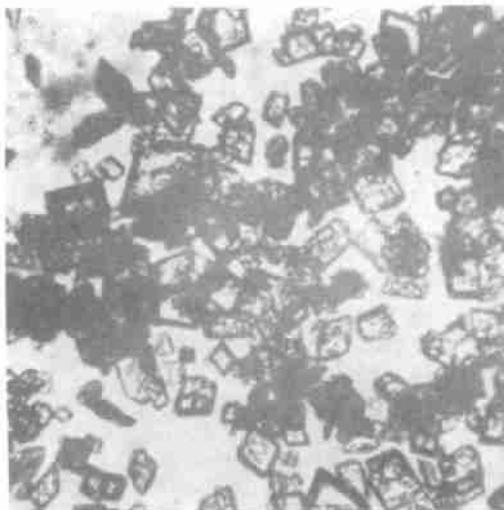
$NaOH 5.24g/L \times 110$



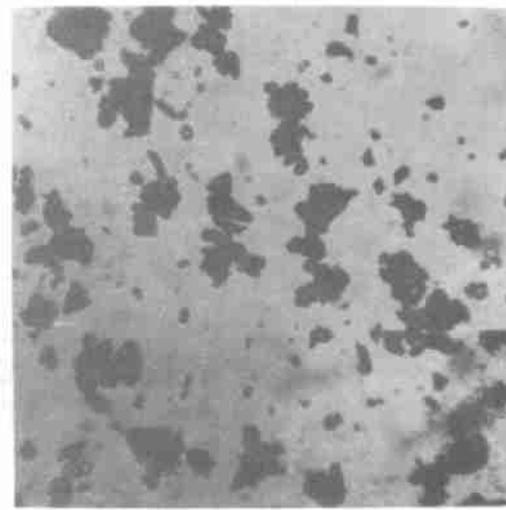
NaOH10.4g/L×110



NaOH14.6g/L×110



NaOH19.4g/L×110



NaOH>30g/L×110

3 结 论

粗钨酸钠生产时,控制母液碱度约400 g/LNaOH, WO_3 的结晶率可达98%~99%,高温(大于70℃)过滤可获得 $WO_3 > 68\%$ 的粗钨酸钠合格产品。

用粗钨酸钠生产精钨酸钠时,小于60℃过滤,产物不会板结而呈疏松状,产品在70

~80℃范围内干燥,能保证 WO_3 含量接近70%,使精钨酸钠符合 $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ 化学式。

要获得水溶性极佳的片状晶形钨酸钠产品,母液碱度控制在3g/LNaOH以下最为适宜。片状晶形的钨酸钠可在较高的温度(大于80℃)下过滤而不板结,产品中 WO_3 含量大于68%。