



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104263974 A

(43) 申请公布日 2015. 01. 07

(21) 申请号 201410528246. 6

G22B 3/14 (2006. 01)

(22) 申请日 2014. 10. 09

G22B 1/02 (2006. 01)

(71) 申请人 江西稀有金属钨业控股集团有限公司

地址 330046 江西省南昌市北京西路 118 号

申请人 中南大学

(72) 发明人 李小斌 崔源发 周秋生 李建圃
齐天贵 徐双 刘桂华 林国荣
彭志宏 李继红 徐向明 申雷霆

(74) 专利代理机构 北京王景林知识产权代理事
务所 11320

代理人 王景林 梁波

(51) Int. Cl.

G22B 34/36 (2006. 01)

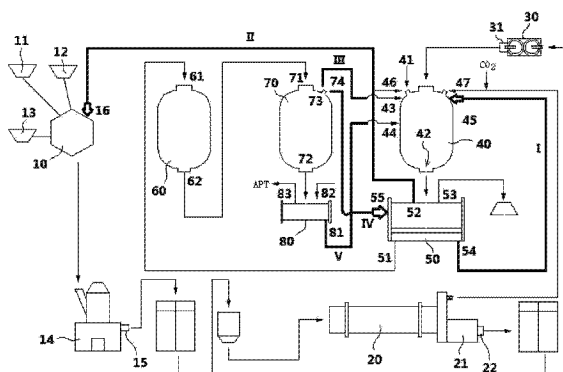
权利要求书3页 说明书26页 附图2页

(54) 发明名称

由钨矿物原料零废水排放制备 APT 的方法

(57) 摘要

一种钨矿物原料的冶金工艺,采用有助于形成局部工艺循环的弱碱浸出剂,其浸出液在蒸发结晶过程中产生两种或两种以上的气体,各气体又可以重新参与合成该浸出剂,结晶后的分离洗涤液同样作为浸出剂循环使用;将钨矿物原料与一定量的含钙物质和矿化剂经磨细后,混合均匀获得生料;生料配制时,含钙物质的加入量至少为按使钨矿物原料中的钨生成 Ca_3WO_6 、 Ca_2FeWO_6 和 / 或 Ca_2MnWO_6 理论量的 1.0 倍,优选为 1.1-1.5 倍,更优选为 1.1-1.2 倍;以及采用一转型配料,其通过与钨矿物原料发生化学反应,可使得钨元素改含在容易被所述浸出剂溶解的中间物质中,而浸出渣中也含有配料元素,以便于至少部分浸出渣可以作为配料循环使用。为此,该工艺包含多个回路循环,全程无废水排放。



1. 一种钨矿物原料的冶金工艺,其特征在于,

采用有助于形成局部工艺循环的弱碱浸出剂(现有技术中浸出剂一般采用强碱或强酸),其浸出液在蒸发结晶过程中产生两种或两种以上的气体,各气体又可以重新参与合成该浸出剂,结晶后的分离洗涤液同样作为浸出剂循环使用;以及

采用一转型配料,其通过与钨矿物原料发生化学反应,可使得钨元素改含在容易被所述浸出剂溶解的中间物质中,而浸出渣中也含有配料元素,以便于至少部分浸出渣可以作为配料循环使用,

为此,该工艺包含多个闭路循环,全程无废水排放。

2. 如权利要求1所述的冶金工艺,其特征在于,该工艺包括以下步骤:

在钨矿物原料中添加转型配料(优选地,还添加催化剂或矿化剂),磨碎、混合均匀,配制成生料后焙烧,使得钨元素改含在容易被所述浸出剂溶解的中间物质中;在配料环节设置回收至少部分浸出渣的手段;

采用选定的浸出剂对中间物质进行浸出,在该浸出环节设置回收浸出剂反应气体的手段、回收结晶浆液分离洗涤液的手段、回收渣相洗涤液的手段、以及按照实际需要补充浸出剂的手段;

对浸出浆液进行固液分离,以得到含钨元素的粗溶液和含配料元素的浸出渣,对渣相洗涤,洗涤液反馈至熟料浸出环节(第I闭环),根据实际需要,取至少部分浸出渣作为配料反馈,以重复使用配料(第II闭环),若浸出渣有剩余部分,则堆存;

对含钨元素的粗溶液进行至少一级净化除杂(最后一级可加设抽风措施);

对净化后的溶液进行蒸发结晶,以析出含钨元素的中间产品;同时,将释放出的气体返回至浸出环节(第III闭环),而蒸发出的水反馈至浸出浆液的固液分离环节(第IV闭环);

对结晶后的浆液进行液固分离,以得到结晶母液和固相,固相经水和/或铵盐溶液洗涤,烘干后即获得含钨元素的最终产品(优选地对固相进行再次溶解和结晶,以得到更高纯度的最终产品);而结晶母液也返回至浸出环节(第V闭环)。

3. 根据权利要求1所述的冶金工艺,其特征在于,将钨矿物原料与一定量的含钙物质和矿化剂经磨细后,混合均匀获得生料;生料配制时,含钙物质的加入量至少为按使钨矿物原料中的钨生成 Ca_3WO_6 和/或 Ca_2FeWO_6 和/或 Ca_2MnWO_6 理论量的1.0倍,优选为1.1-1.5倍,更优选为1.1-1.2倍。

4. 根据权利要求1所述的冶金工艺,其特征在于,生料配制时,配入的矿化剂为氟化物,优选地为氟化钙,氟化钙的加入量为干钨矿物原料量的0.5-7%(质量百分数),优选1-3%(质量百分数)。

5. 根据权利要求1所述的冶金工艺,其特征在于,生料粒度不受特别限制,优选为不大于 $200\ \mu\text{m}$,更优选为不大于 $100\ \mu\text{m}$,更优选为不大于 $40\ \mu\text{m}$;生料焙烧温度不低于 500°C ,优选地生料焙烧温度为 $800\sim 1050^\circ\text{C}$,更优选为 $850\sim 950^\circ\text{C}$ 。

6. 根据权利要求1所述的冶金工艺,其特征在于,焙烧时间不受特别限制,温度低则需延长焙烧时间,为使生料中的钨充分转化为 Ca_3WO_6 和/或 Ca_2FeWO_6 和/或 Ca_2MnWO_6 ,优选地焙烧时间为0.5-8.0h,更优选为1.0~3.0h,更优选地在 $850\sim 950^\circ\text{C}$ 下焙烧2.0h。

7. 根据权利要求1所述的冶金工艺,其特征在于,所述钨矿物原料包括白钨矿、黑钨

矿、黑白钨混合矿和 / 或钨细泥 ; 对于白钨矿原料, 焙烧气氛不受特别限制, 优选为中性或氧化性气氛 ; 对于黑钨矿、黑白钨混合矿和 / 或钨细泥原料, 焙烧气氛为中性或还原性气氛, 优选为中性气氛。

8. 根据权利要求 1 所述的冶金工艺, 其特征在于, 所述转型包括将钨矿物原料、配料磨细、混合均匀, 以制备生料 ; 对生料进行焙烧, 以获得熟料 (优选将熟料进行破碎、磨细) 。

9. 根据权利要求 1 所述的冶金工艺, 其特征在于, 所述弱碱为碳酸铵、碳酸氢铵、氨水、氨水 +CO₂ 气体、它们的任意混合物、和 / 或它们与钨酸铵的任意混合物。

10. 根据权利要求 1 所述的冶金工艺, 其特征在于, 包括下列附加技术特征至少其中之一 :

结晶浆液经液固分离和 / 或洗涤后, 结晶母液和洗液与收集的氨气和二氧化碳混合后 (或者分别), 反馈至熟料的浸出装置, 固体则或经洗涤烘干后制得产品 APT, 或进入下一级溶解、结晶、提纯子系统 ;

所述配料为含 CaCO₃ 的物质, 其加入量至少为按使钨矿物原料中的钨生成 Ca₃WO₆ 和 / 或 Ca₂FeWO₆ 和 / 或 Ca₂MnWO₆ 理论量的 1.0 倍, 优选为 1.1-1.5 倍, 更优选为 1.1-1.2 倍 ;

所述生料粒度不受特别限制, 优选为不大于 200 μ m, 更优选为不大于 100 μ m, 更优选为不大于 40 μ m ;

生料焙烧的温度为不低于 500℃, 优选为 800-1050℃, 更优选为 850-950℃ ;

生料焙烧的时间为 0.5-8.0h, 优选为 1.0-3.0h, 更优选为 1.0-2.0h ;

所述的钨矿物原料为白钨矿时, 焙烧气氛不受特别限制, 优选为中性或氧化性气氛 ;

所述的钨矿物原料为黑钨矿、黑白钨混合矿和 / 或钨细泥时, 焙烧气氛为中性或还原性气氛, 优选为中性气氛 ;

熟料的粒度不受特别限制, 优选为不大于 200 μ m, 再优选为不大于 74 μ m, 再优选为不大于 45 μ m ;

浸出体系中的 CO₂ 一部分来自生料焙烧过程所产生的炉 (窑) 气或者是商品 CO₂, 另一部分来自钨酸铵溶液蒸发结晶过程所产生的 CO₂, CO₂ 可在浸出过程中通入, 也可以在浸出前通入 ;

浸出初始体系中碳酸铵浓度大于 20g-(NH₄)₂CO₃/100g-H₂O, 优选为该体系下其饱和和溶液浓度 ;

碳酸氢铵则以溶液或固体的形式加入, 碳酸氢铵的加入量不受特别限制, 优选为不少于使熟料中的钙转化为 CaCO₃ 所需量 (理论量) 的 1.0 倍, 更优选为理论量的 1.1-1.4 倍 ;

氨水的加入量也不受特别限制, 优选的浸出初始体系中 NH₃ 的质量百分含量为 0%~28%, 更优选为 5%~20%, 更优选为 5%~10% ;

钨酸铵浓度无特别限制, 只要能确保熟料中钨充分浸出后所得溶液中的钨酸铵浓度不超过该体系下的平衡浓度即可 ; 熟料的浸出过程在密闭体系中进行, 以碳酸铵体系、碳酸铵-碳酸氢铵体系、碳酸铵-氨水体系、碳酸铵-碳酸氢铵-钨酸铵体系、碳酸铵-氨水-钨酸铵体系和碳酸铵-钨酸铵体系浸出熟料时, 反应体系的绝对压力不受特别限制 ; 以碳酸铵-CO₂ 体系、碳酸铵-碳酸氢铵-CO₂ 体系、碳酸铵-氨水-CO₂ 体系、碳酸铵-钨酸铵-CO₂ 体系、碳酸铵-氨水-钨酸铵-CO₂ 体系和碳酸铵-碳酸氢铵-钨酸铵-CO₂ 体系浸出熟料时, 需控制反应体系的绝对压力不小于 1atm, 优选为 2atm ;

浸出温度不低于 5℃, 优选为 10-80℃, 更优选为 20-70℃, 更优选为 30-50℃;

浸出时间优选为 0.5-8.0h, 更优选地浸出时间为 2-5h (浸出时间不受特别限制, 只要能确保熟料中钨能充分浸出即可); 以及

净化除杂过程包括除钼、磷、锡、砷、硅、铁、钠、钾、铋、锑、钙、镁中的至少其中之一。

由钨矿物原料零废水排放制备 APT 的方法

技术领域

- [0001] 本发明涉及一种由钨矿物原料制备 APT 的方法,属于钨冶炼技术领域。
- [0002] 术语“生料”是指钨矿物原料、配料,按比例配合后,并磨至一定细度的混合物料。
- [0003] 术语“熟料”是指钨矿物原料、配料经磨细、混合成生料,再经高温焙烧后所得的物料。
- [0004] 术语“矿化剂”是指在生料焙烧过程中能加速钨矿物原料与配料之间的反应或降低焙烧温度的物质。

背景技术

- [0005] 现有技术中,制备 APT 的工业方法主要包括如下步骤:通过苛性钠或苏打分解钨矿物原料,获得粗钨酸钠溶液;通过溶液净化-离子交换或溶剂萃取转型(或者通过离子交换或溶剂萃取除杂并转型),获得纯钨酸铵溶液;再通过蒸发结晶,获得 APT 产品。
- [0006] 现有技术都存在如下本质缺陷:均采用不循环或半循环工艺体系,没有实现全部循环工艺。现有技术至少存在以下技术问题:必需设置废水排出口,废水污染问题无法彻底根除;辅助物料大都为一次性消耗品,且浸出过程的浸出剂过量使用,这些辅助物料在相应工艺步骤反应完毕后要么直接外排、要么需要使用对应的酸或者碱中和后再外排,辅助物料消耗多,生产成本低;在废水中不可避免地带出部分钨元素,钨元素回收率低;设备投资大,工艺流程长,生产率较低,较难实现连续生产。
- [0007] 在这样的 APT 制备过程中,辅助原料消耗较大,且产生大量废水;钨酸钠溶液转型过程中产生大量的高盐废液,蒸发结晶母液产生氨氮废水。
- [0008] 如果把有废水排放的开路流程变成没有废水排放的闭路流程,不是没有技术上的可能性,而是投入的资金甚至可能大于利润,为此,企业不得不选择排放,结果导致严重的环境污染。

发明内容

- [0009] 本发明的目的是提供一种从钨矿物原料制备 APT 的方法,其流程短、溶液可循环利用、环境污染几乎被根除、成本低、易于产业化。
- [0010] 为此,根据本发明的一个方面,提供了一种从钨矿物原料制备 APT 的方法,该方法包括如下步骤:
- [0011] 1) 将钨矿物原料、配料磨细后,混合均匀制备生料;
- [0012] 2) 对生料进行焙烧,获得熟料,并将熟料进行破碎,磨细;
- [0013] 3) 以碳酸铵、碳酸铵-碳酸氢铵、碳酸铵-钨酸铵、碳酸铵-CO₂、碳酸铵-氨水-CO₂、碳酸铵-氨水、碳酸铵-碳酸氢铵-钨酸铵、碳酸铵-碳酸氢铵-钨酸铵-CO₂、碳酸铵-氨水-钨酸铵、碳酸铵-钨酸铵-CO₂、碳酸铵-氨水-钨酸铵-CO₂ 体系浸出熟料;
- [0014] 4) 浸出浆液经固液分离及渣相洗涤,得到粗钨酸铵溶液和浸出渣,部分浸出渣作为配料返回步骤 1) 进行生料配置,剩余部分堆存;

[0015] 5) 粗钨酸铵溶液净化除杂；

[0016] 6) 净化后溶液采用蒸发结晶析出 APT, 同时获得氨气和二氧化碳气体；

[0017] 7) 对结晶后的浆液进行液固分离, 得到结晶母液和固相, 固相经水和 / 或铵盐溶液洗涤, 烘干后洗涤后即获得 APT 产品, 结晶母液与步骤 6) 得到的氨气和二氧化碳一起返回到步骤 3), 并在补充损失的碳酸铵 (可由碳酸氢铵或氨水和 CO_2 部分替代) 后循环浸出熟料。

[0018] 优选地, 所述的钨矿物原料包括, 白钨矿、黑钨矿、黑白钨混合矿和 / 或钨细泥；

[0019] 优选地, 生料配制时, 浸出渣的加入量至少为按使钨矿物原料中的钨生成 Ca_3WO_6 和 / 或 Ca_2FeWO_6 和 / 或 Ca_2MnWO_6 理论量的 1.0 倍, 优选为 1.1-1.5 倍, 更优选为 1.1-1.2 倍; 生料粒度不受特别限制, 优选为不大于 $200\ \mu\text{m}$, 更优选为不大于 $100\ \mu\text{m}$, 更优选为不大于 $40\ \mu\text{m}$; 生料焙烧时, 温度为不低于 500°C , 优选为 $800-1050^\circ\text{C}$, 更优选为 $850-950^\circ\text{C}$ ；

[0020] 优选地, 在生料配制过程中添加矿化剂, 优选为氟化钙, 以加速钨矿物原料与配料之间的反应, 显著降低焙烧温度；

[0021] 优选地, 生料焙烧的时间为 0.5-8.0h, 优选为 1.0-3.0h, 更优选为 2.0h; 钨矿物原料为白钨矿时, 焙烧气氛不受特别限制, 优选为中性或氧化性气氛；

[0022] 优选地, 钨矿物原料为白钨矿、黑钨矿、黑白钨混合矿和 / 或钨细泥时, 焙烧气氛为中性或还原性气氛, 优选为中性气氛; 熟料的粒度不受特别限制, 优选为不大于 $200\ \mu\text{m}$, 再优选为不大于 $74\ \mu\text{m}$, 再优选为不大于 $45\ \mu\text{m}$ ；

[0023] 优选地, 浸出体系中的 CO_2 一部分来自生料焙烧过程所产生的炉 (窑) 气或者是商品 CO_2 , 另一部分来自钨酸铵溶液蒸发结晶过程所产生的 CO_2 ；

[0024] 优选地, CO_2 可在浸出过程中通入, 也可以在浸出前通入。

[0025] 优选地, 浸出初始体系中碳酸铵浓度大于 $20\text{g}-(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3/100\text{g}-\text{H}_2\text{O}$, 优选为该体系下其饱和溶液的浓度, 而碳酸氢铵则以溶液或固体的形式加入, 碳酸氢铵的加入量不受特别限制, 优选为不少于使熟料中的钙转化为 CaCO_3 所需量 (理论量) 的 1.0 倍, 更优选为理论量的 1.1-1.4 倍, 钨酸铵浓度无特别限制, 只要能确保熟料中钨充分浸出后所得溶液中的钨酸铵浓度不超过该体系下的平衡浓度即可, 氨水的加入量也不受特别限制, 优选的浸出初始体系中 NH_3 的质量百分含量为 $0\% \sim 28\%$, 更优选为 $5\% \sim 20\%$, 更优选为 $5\% \sim 10\%$; 熟料的浸出过程在密闭体系中进行, 以碳酸铵体系、碳酸铵-碳酸氢铵体系、碳酸铵-氨水体系、碳酸铵-碳酸氢铵-钨酸铵体系、碳酸铵-氨水-钨酸铵体系和碳酸铵-钨酸铵体系浸出熟料时, 反应体系的绝对压力不受特别限制, 以碳酸铵- CO_2 体系、碳酸铵-碳酸氢铵- CO_2 体系、碳酸铵-氨水- CO_2 体系、碳酸铵-钨酸铵- CO_2 体系、碳酸铵-氨水-钨酸铵- CO_2 体系和碳酸铵-碳酸氢铵-钨酸铵- CO_2 体系浸出熟料时, 需控制反应体系的绝对压力不小于 1atm, 优选为 2atm；

[0026] 优选地, 浸出温度不低于 5°C , 优选为 $10-80^\circ\text{C}$, 更优选为 $20-70^\circ\text{C}$, 更优选为 $30-50^\circ\text{C}$ ；

[0027] 优选地, 浸出时间不受特别限制, 只要能确保熟料中钨能充分浸出即可, 优选地浸出时间为 0.5-8.0h, 更优选地浸出时间为 2-5h; 净化除杂过程包括除钼、磷、锡、砷、硅、铁、钠、钾、铋、锑、钙、镁过程的至少一种；

[0028] 根据本发明的另外一个方面, 提供了一种采用权利要求 1 所述的方法制备 APT 的

系统,包括:

[0029] 1) 磨矿设备 A, 钨矿物原料、配料经配料计量后, 采用磨矿设备 A 将各种原料磨细、混匀, 制备具有一定细度和均匀度的生料;

[0030] 2) 焙烧窑 (炉), 将制备的生料加入焙烧窑 (炉) 中焙烧, 冷却后得到熟料;

[0031] 3) 磨矿设备 B, 烧成的熟料采用磨矿设备 B 磨细;

[0032] 4) 浸出设备, 熟料在浸出设备中进行浸出;

[0033] 5) 过滤设备, 浸出浆液采用过滤设备进行过滤洗涤;

[0034] 6) 除杂设备, 粗钨酸铵溶液在除杂设备内净化除杂; 以及

[0035] 7) 结晶设备, 钨酸铵精制液在结晶设备内蒸发结晶。

[0036] 优选地, 所述磨矿设备 A 选自: 振动磨机、球磨机、棒磨机、自磨机、搅拌磨机、悬辊粉碎机、塔式磨机、胶体磨机、离心磨机、高压盘磨机、雷蒙磨机、气流粉碎机。

[0037] 优选地, 所述焙烧窑 (炉) 包括: 静态焙烧窑 (炉) 和动态焙烧窑 (炉) 。

[0038] 优选地, 所述磨矿设备 B 选自: 振动磨机、对辊机、球磨机、棒磨机、自磨机、搅拌磨机、悬辊粉碎机、塔式磨机、胶体磨机、离心磨机、高压盘磨机、雷蒙磨机、气流粉碎机。

[0039] 优选地, 所述浸出设备可以是单独一个浸出设备, 也可以 2-4 个浸出设备串联使用。

[0040] 优选地, 所述浸出设备可以是搅拌浸出设备, 也可以是球磨浸出设备。

[0041] 优选地, 所述浸出设备可以密封, 并能够承受 4atm 压力。

[0042] 优选地, 所述过滤设备是抽滤设备、压滤设备、和 / 或自然过滤槽。

[0043] 优选地, 所述除杂设备是除杂罐、过滤设备、和 / 或沉降槽。

[0044] 优选地, 所述除杂罐内设有搅拌装置。

[0045] 本发明相对于现行 APT 的工业生产方法, 其优点在于:

[0046] 1) 实现了由钨矿物原料制备 APT 过程中溶液的闭路循环, 从而理论上可根除 APT 生产过程中由于大量废水排放而造成的环境污染问题;

[0047] 2) 通过将钨矿物原料焙烧转型, 使钨元素改含在容易被碳酸铵盐溶液浸出的物质中, 实现了钨的低温浸出, 降低浸出过程中的能量消耗和成本, 同时, 浸出渣又可以作为钨矿物原料转型过程中的配料而循环使用;

[0048] 3) 采用低成本、易循环的碳酸铵盐体系浸出钨矿物熟料, 直接得到钨酸铵溶液, 取消了从钨酸钠溶液到钨酸铵溶液的转型步骤, 流程简单;

[0049] 4) 由于多种辅助物料的循环利用, 辅助物料消耗量大幅度减少, 加工费用大幅度降低;

[0050] 5) 操作简单, 便于控制, 易于工业应用。

[0051] 根据本发明, 用“碳酸铵 - 碳酸氢铵 - 钨酸铵”或“碳酸铵 - 钨酸铵 - CO₂”或“碳酸铵 - 氨水 - 钨酸铵”或“碳酸铵 - 氨水”或“碳酸铵”或“碳酸铵 - 碳酸氢铵”或“碳酸铵 - 氨水 - CO₂”或“碳酸铵 - 氨水 - 钨酸铵 - CO₂”或“碳酸铵 - 碳酸氢铵 - 钨酸铵 - CO₂”或“碳酸铵 - CO₂”或“碳酸铵 - 钨酸铵”或“碳酸铵 - 碳酸氢铵 - CO₂”体系作为浸出液非显而易见, 这是因为: 弱碱性体系处理不了白钨矿、黑钨矿、黑白钨混合矿和钨细泥等化学反应活性较低的原料 (或处理效率极低)。钨冶炼工业目前一般采用强酸 (如盐酸) 或强碱 (如氢氧化钠) 性体系、并且在高温、高压环境下浸出钨矿物原料, 而“碳酸铵 - 碳酸氢铵 - 钨酸铵”、

“碳酸铵-钨酸铵-CO₂”、“碳酸铵-氨水-钨酸铵”、“碳酸铵-氨水”、“碳酸铵”、“碳酸铵-碳酸氢铵”、“碳酸铵-氨水-CO₂”、“碳酸铵-氨水-钨酸铵-CO₂”、“碳酸铵-碳酸氢铵-钨酸铵-CO₂”、“碳酸铵-CO₂”、“碳酸铵-钨酸铵”和“碳酸铵-碳酸氢铵-CO₂”体系均属于弱碱性体系,必须经过原料转型步骤才能实现浸出。

[0052] 根据本发明,选用“碳酸铵-碳酸氢铵-钨酸铵”或“碳酸铵-钨酸铵-CO₂”或“碳酸铵-氨水-钨酸铵”或“碳酸铵-氨水”或“碳酸铵”或“碳酸铵-碳酸氢铵”或“碳酸铵-氨水-CO₂”或“碳酸铵-氨水-钨酸铵-CO₂”或“碳酸铵-碳酸氢铵-钨酸铵-CO₂”或“碳酸铵-CO₂”或“碳酸铵-钨酸铵”或“碳酸铵-碳酸氢铵-CO₂”体系进行浸出,浸出体系物料在结晶步骤后转化成氨气和二氧化碳,恰好能补充入浸出体系,从而实现了辅助物料的全部循环利用,彻底摒弃了传统的开路不循环体系或开路半循环体系,根除了污染排放,真正实现了绿色冶金。

[0053] 根据本发明,不仅在浸出液固比较高时可获得好的钨浸出效果,在浸出液固比小于 10 时,熟料中钨的浸出率也不下降,所得浸出液中 WO₃ 的浓度仍然足够工业化生产。

[0054] 根据本发明,采用“碳酸铵-碳酸氢铵-钨酸铵”或“碳酸铵-钨酸铵-CO₂”或“碳酸铵-氨水-钨酸铵”或“碳酸铵-氨水”或“碳酸铵”或“碳酸铵-碳酸氢铵”或“碳酸铵-氨水-CO₂”或“碳酸铵-氨水-钨酸铵-CO₂”或“碳酸铵-碳酸氢铵-钨酸铵-CO₂”或“碳酸铵-CO₂”或“碳酸铵-钨酸铵”或“碳酸铵-碳酸氢铵-CO₂”体系浸出熟料,在浸出液固比为 4 时,仍能获得较好的钨浸出效果,所得浸出液中 WO₃ 浓度较高,非常适应于工业化生产。

[0055] 根据本发明,采用闭路循环工艺,只设置废渣排出口,不再需设置废水排出口,废水排放的污染问题得到了彻底根除。

[0056] 根据本发明,辅助物料不再是一次性消耗品,浸出过程的浸出剂循环使用,即使辅助物料过量使用,在相应工艺步骤反应完毕后也不再直接外排,不再需要使用对应的酸或者碱中和,因此,辅助物料消耗大幅减少,生产成本大幅降低。

[0057] 根据本发明,实现了循环冶金工艺,传统工艺体系的“废水”被吸干榨净,彻底避免部分钨元素被白白排放掉,因此,钨元素回收率也提高了。

[0058] 根据本发明,可实现集成化生产,车间的工作环境可大幅改善,设备投资回报率明显提高,工艺流程变短,生产率得到大幅提高,可以实现连续的自动化生产。

[0059] 根据本发明,增加了钨矿物原料的预处理工序,采用“碳酸铵-碳酸氢铵-钨酸铵”或“碳酸铵-钨酸铵-CO₂”或“碳酸铵-氨水-钨酸铵”或“碳酸铵-氨水”或“碳酸铵”或“碳酸铵-碳酸氢铵”或“碳酸铵-氨水-CO₂”或“碳酸铵-氨水-钨酸铵-CO₂”或“碳酸铵-碳酸氢铵-钨酸铵-CO₂”或“碳酸铵-CO₂”或“碳酸铵-钨酸铵”或“碳酸铵-碳酸氢铵-CO₂”体系浸出钨矿物熟料,浸出条件温和,浸出剂便宜、易得,辅助物料可循环利用,在理论上可消除生产过程中的废水排放。

[0060] 根据本发明,完全脱离了现有技术,提出了一种全新的制备 APT 的理念和工艺,省去会产生大量废水的钨酸钠溶液转型步骤,直接得到钨酸铵溶液,从根本上消除了 APT 生产过程中废水的排放,并实现了辅助物料和溶液的循环利用。

[0061] 根据本发明,工艺流程简单,操作方便,生产成本低,无废水排放,环境污染降低至最低程度。

附图说明

[0062] 图 1 为根据本发明的一种由钨矿物原料制备 APT 的工艺流程图。

[0063] 图 2 为根据本发明的一种由钨矿物原料制备 APT 的系统的结构原理示意图。

具体实施方式

[0064] 下面结合附图 1-2 对本发明的实施例作进一步说明。

[0065] 如图 1 所示,本发明的含钨矿物原料的冶金工艺包括以下步骤:

[0066] 使含 W 矿物原料 100 与配料 MN(M 表示正离子,N 表示负离子) 配比成生料 101;

[0067] 焙烧生料 200,促其发生化学反应,以转型为含 M 和含 W 离子的熟料,从而使熟料获得高的化学反应活性;

[0068] 采用弱碱 AN(A 为正离子) 溶液浸出(彻底摒弃传统的过量强碱浸出偏见) 熟料,以使熟料浸出 300,并且在循环反应中,回收各环节反馈回来的溶液,以及按照实际需要补充损失的弱碱 AN;

[0069] 对浸出浆液进行固液分离 400,得到含 A 和含 W 离子的粗溶液和含 M 的浸出渣,对渣相洗涤,洗涤液反馈至熟料浸出环节(第 I 闭环),根据实际需要,取至少部分浸出渣反馈至生料配置环节(第 II 闭环) 作为配料,如果浸出渣有剩余部分,则堆存;

[0070] 对含 A 和含 W 离子的粗溶液进行至少一级净化除杂 500;

[0071] 对净化后的溶液进行蒸发结晶 600,以析出含 W 元素的中间产品;同时,将释放出与 A 元素相关的气体和与 N 元素相关的气体返回至浸出熟料 300 的步骤(第 III 闭环),而蒸发出的水反馈至浸出浆液 300 的固液分离环节(第 IV 闭环);

[0072] 对结晶后的浆液进行液固分离 700,以得到结晶母液和固相,固相经水和 / 或铵盐溶液洗涤,烘干后即获得含 W 元素的最终产品(优选地将固相进行再次溶解和结晶,以得到更高纯度的最终产品);而结晶母液也返回至浸出熟料的步骤(第 V 闭环),

[0073] 为此,该工艺包含多个闭路循环,全程无废水排放。

[0074] 如图 2 所示,本发明的钨矿物原料的冶金系统依次包括:

[0075] 生料制备装置 10,其具有矿物原料入口 11 和配料入口 12(优选还设有矿化剂入口 13; 优选地,各入口还设有剂量 / 计量器)、生料磨细装置(含混匀器) 14、生料出口 15、和浸出渣接收口 16;

[0076] 焙烧窑(炉) 20,其经喂料计量器和生料仓与生料出口 15 连通,具有加热装置、保温装置(优选还包括冷却装置 21)、气氛(氧化性气氛、还原性气氛、中性气氛) 控制装置和粗熟料出口 22;

[0077] 熟料磨细装置 30,其经熟料仓与粗熟料出口 22 连通,具有磨矿器和细熟料出口 31;

[0078] 浸出装置 40,其与细熟料出口连通 31,具有浸出剂入口 41、浸出浆液出口 42、反馈气体回收口 43、结晶浆液分离洗涤液回收口 44、渣相洗涤液回收口 45、晶种入口 46(优选地,还包括二氧化碳通入口 47);

[0079] 浸出浆液的固液分离装置(优选过滤装置),其与浸出浆液出口 42 连通,具有含配料元素的浸出渣的过滤洗涤器 50、含钨元素的粗溶液出口 51、浸出渣反馈口 52、至剩余浸

出渣堆存库的出口 53、洗液反馈出口 54、蒸发结晶冷凝水的接收口 55, 该固液分离装置在反馈至生料制备装置 10 的浸出渣接收口 16 的途中与浸出装置 40 的晶种入口 46 连通;

[0080] 至少一级净化除杂装置 60, 第一级的入口 61 与含钨元素的粗溶液出口 51 连通, 各级具有净化除杂剂入口以及杂质收集器, 最后一级具有含钨元素的精溶液出口 62 (优选地, 最后一级加设抽风装置);

[0081] 结晶装置 70, 其入口 71 与含钨元素的粗溶液出口 62 连通, 具有结晶浆液出口 72、反馈至浸出装置的气体反馈口 73、和冷凝水出口 74 (优选具有钨产品的粗溶液蒸发结晶控制器);

[0082] 结晶浆液的液固分离装置 80, 其与结晶浆液出口 72 连通, 具有结晶母液返回至浸出装置 40 的出口 81、固相洗水入口 82、和钨产品的出口 83 (优选地, 与下一级溶解、结晶、提纯子系统连通)。

[0083] 根据本发明, 将钨矿物原料与一定量的含钙物质和矿化剂经磨细后, 混合均匀获得生料; 生料配制时, 含钙物质的加入量至少为按使钨矿物原料中的钨生成 Ca_3WO_6 和 / 或 Ca_2FeWO_6 和 / 或 Ca_2MnWO_6 理论量的 1.0 倍, 优选为 1.1-1.5 倍, 更优选为 1.1-1.2 倍;

[0084] 生料配制时, 配入的矿化剂为氟化物, 优选地为氟化钙, 氟化钙的加入量为干钨矿物原料量的 0.5-7% (质量百分数), 优选 1-3% (质量百分数); 生料粒度不受特别限制, 优选为不大于 $200\ \mu\text{m}$, 更优选为不大于 $100\ \mu\text{m}$, 更优选为不大于 $40\ \mu\text{m}$; 生料焙烧温度不低于 500°C , 优选地生料焙烧温度为 $800\sim 1050^\circ\text{C}$, 更优选为 $850\sim 950^\circ\text{C}$; 焙烧时间不受特别限制, 温度低则需延长焙烧时间, 为使生料中的钨充分转化为 Ca_3WO_6 和 / 或 Ca_2FeWO_6 和 / 或 Ca_2MnWO_6 , 优选地焙烧时间为 0.5-8.0h, 更优选为 1.0~3.0h, 更优选地在 $850\sim 950^\circ\text{C}$ 下焙烧 2.0h。

[0085] 对于白钨矿原料, 焙烧气氛不受特别限制, 优选为中性或氧化性气氛; 对于黑钨矿、黑白钨混合矿和 / 或钨细泥原料, 焙烧气氛为中性或还原性气氛, 优选为中性气氛。本发明将含 Ca_3WO_6 和 / 或 Ca_2FeWO_6 和 / 或 Ca_2MnWO_6 的混合物料加入到铵盐溶液体系中, 在密闭条件下浸出, 浸出完成后, 浸出浆液经分离洗涤, 得到钨酸铵溶液。

[0086] 优选地, 所述 Ca_3WO_6 和 / 或 Ca_2FeWO_6 和 / 或 Ca_2MnWO_6 可为人工合成的纯化合物, 也可以是钨矿物原料经处理后得到的含 Ca_3WO_6 和 / 或 Ca_2FeWO_6 和 / 或 Ca_2MnWO_6 的混合物 (熟料); Ca_3WO_6 和 / 或 Ca_2FeWO_6 和 / 或 Ca_2MnWO_6 的混合物料的粒度不大于 $200\ \mu\text{m}$, 优选为小于 $45\ \mu\text{m}$; 所述的铵盐溶液体系, 可以是碳酸铵-碳酸氢铵-钨酸铵体系、碳酸铵-钨酸铵- CO_2 体系、碳酸铵-氨水-钨酸铵体系、碳酸铵-氨水体系、碳酸铵体系、碳酸铵-碳酸氢铵体系、碳酸铵-氨水- CO_2 体系、碳酸铵-氨水-钨酸铵- CO_2 体系、碳酸铵-碳酸氢铵-钨酸铵- CO_2 体系、碳酸铵- CO_2 体系、碳酸铵-钨酸铵体系、也可以是碳酸铵-碳酸氢铵- CO_2 体系。

[0087] 优选地, 用碳酸铵体系、碳酸铵-碳酸氢铵体系、碳酸铵-氨水体系、碳酸铵-碳酸氢铵-钨酸铵体系、碳酸铵-氨水-钨酸铵体系和碳酸铵-钨酸铵体系浸出 Ca_3WO_6 和 / 或 Ca_2FeWO_6 和 / 或 Ca_2MnWO_6 时, 浸出体系的绝对压力不受特别限制; 用碳酸铵- CO_2 体系、碳酸铵-碳酸氢铵- CO_2 体系、碳酸铵-氨水- CO_2 体系、碳酸铵-钨酸铵- CO_2 体系、碳酸铵-氨水-钨酸铵- CO_2 体系和碳酸铵-碳酸氢铵-钨酸铵- CO_2 体系浸出 Ca_3WO_6 和 / 或 Ca_2FeWO_6 和 / 或 Ca_2MnWO_6 时, 在浸出过程中通入 CO_2 , 控制浸出体系的绝对压力不小于 1atm, 优选为

1.5-2.5atm,更优选为 2atm。

[0088] 优选地,浸出体系碳酸铵浓度大于 20g-(NH₄)₂CO₃/100g-H₂O,优选为饱和的碳酸铵溶液。

[0089] 优选地,所述碳酸铵-钨酸铵-碳酸氢铵、碳酸铵-钨酸铵-CO₂、碳酸铵-氨水-钨酸铵、碳酸铵-钨酸铵、碳酸铵-氨水-钨酸铵-CO₂和碳酸铵-碳酸氢铵-钨酸铵-CO₂溶液体系中,钨酸铵浓度也不受特别限制,只要满足 Ca₃WO₆和/或 Ca₂FeWO₆和/或 Ca₂MnWO₆中的钨充分浸出后,所得溶液中钨酸铵浓度不超过其在该体系中的溶解度。

[0090] 优选地,所述碳酸铵-碳酸氢铵、碳酸铵-钨酸铵-碳酸氢铵、碳酸铵-碳酸氢铵-CO₂和碳酸铵-碳酸氢铵-钨酸铵-CO₂溶液体系,碳酸氢铵加入量不受特别限制,优选为不少于理论量的 1.0 倍,更优选为理论量的 1.1~1.4 倍。

[0091] 优选地,所述碳酸铵-氨水-钨酸铵、碳酸铵-氨水-钨酸铵-CO₂、碳酸铵-氨水和碳酸铵-氨水-CO₂溶液体系中,氨水的加入量也不受特别限制,优选的浸出初始体系中 NH₃的质量百分含量为 0%~28%,更优选为 5%~20%,更优选为 5%~10%。

[0092] 优选地,控制浸出体系 pH 不小于 8.0。浸出温度不低于 5℃,优选为 10-80℃,更优选为 20-70℃,更优选为 30-50℃;浸出时间不受特别限制,只要能使 Ca₃WO₆和/或 Ca₂FeWO₆和/或 Ca₂MnWO₆中的钨充分浸出即可,优选为 0.5-8.0h,更优选地浸出时间为 2.0-5.0h。

[0093] 优选地,浸出体系初始液固比不低于 1:1mL/g,优选为 10:1-4:1mL/g。

[0094] 优选地,可以通过多段加料的方式,降低浸出体系的最终液固比,优选地通过两段加料,控制最终浸出体系的液固比为 3:1~4:1mL/g。

[0095] 优选地,所述的碳酸铵溶液也可由碳酸氢铵溶液和氨水、或氨水和 CO₂部分替代。

[0096] 当溶液中的 (NH₄)₂WO₄浓度较高时,尤其是有大量 NH₄OH 存在的情况下,(NH₄)₂WO₄会与浸出过程生成的高活性 CaCO₃发生二次反应,生成难以被碳酸铵盐溶液浸出的 CaWO₄,导致钨损失。主要反应可能是:

[0097]



[0098] $\text{Ca(OH)}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{WO}_4 = \text{CaWO}_4 + 2\text{NH}_4\text{OH} \quad (2)$

[0099] 反应(2)较易进行,而一般情况下反应(1)难以进行,但在 Ca₃WO₆的浸出过程中新生的 CaCO₃活性高,反应(1)则有可能进行,且随着浸出过程的进行 NH₄OH 和 (NH₄)₂WO₄的浓度不断增加,反应(1)和反应(2)得以强化,最终导致 (NH₄)₂WO₄浓度较高时钨的损失增加。因此,在密闭的浸出体系中通入 CO₂,迅速中和溶液中的 NH₄OH,使反应(1)得以抑制;同时通过添加 CaCO₃晶种,使新生 CaCO₃在晶种表面迅速长大,降低其活性,进一步抑制反应(1)的进行。从而有望同时获得高浓度的 (NH₄)₂WO₄溶液和高的钨浸出率。

[0100] 此外,在密闭体系中通入 CO₂,还可以提高 CO₂的利用率。

[0101] 根据本发明的实施例,将粗钨酸铵溶液净化除杂,净化除杂的方法不受特别限制,只要净化后溶液中 P、As、Si、Mo、S、Sn、Sb、K、Na、Ca、Mg 等杂质的含量满足制备合格 APT 产品质量要求即可。根据本发明的一个实施例,可以采用沉淀法除去钨酸铵溶液中的杂质,由此制备出钨酸铵精制液。

[0102] 根据本发明的实施例,可以将钨酸铵精制液采用蒸发结晶法制取 APT,蒸发结晶的条件不受特别限制。根据本发明的一个实施例,在 95℃下,将钨酸铵溶液蒸发至 pH 为 6.5,

经固液分离和产品洗涤后,获得的 APT 产品纯度符合 GB/T10116-2007 中 0 级品标准。

[0103] 实施例 1:将某白钨矿 (WO_3 质量百分含量为 49.53%, Fe 质量百分含量为 0.43%) 按生成 Ca_3WO_6 理论量的 1.1 倍, 配入熟料浸出渣 (主要成分为 CaCO_3) 及矿化剂氟化钙进行磨细、混匀后得到生料, 氟化钙的加入量为干钨矿物原料量的 5.2% (质量百分数), 生料粒度 $\leq 40 \mu\text{m}$, 然后, 在焙烧炉中, 空气气氛下, 800°C 焙烧 2.0h, 得到熟料。熟料冷却至室温后, 用振动磨矿机磨细, 熟料粒度 $\leq 45 \mu\text{m}$ 。称取 5.0g 磨细后的熟料加入到带通气和机械搅拌装置的反应釜中, 同时加入 $50\text{g}-(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3/100\text{g}-\text{H}_2\text{O}$ 的碳酸铵溶液 50mL 并密闭, 然后通入 CO_2 气体, 控制反应体系的绝对压力为 2atm, 在 80°C 下反应 5h。反应结束后, 浸出矿浆采用真空抽滤, 用纯水洗涤滤饼三次。熟料中钨的浸出率为 97.15%。

[0104] 实施例 2:将某黑白钨混合矿 (WO_3 质量百分含量为 63.75%, Fe 质量百分含量为 5.90%) 按生成 Ca_3WO_6 和 Ca_2FeWO_6 理论量的 1.5 倍, 配入熟料浸出渣进行磨细、混匀后得到生料, 生料粒度 $\leq 45 \mu\text{m}$, 然后, 在竖炉中, 弱还原性气氛下, 950°C 焙烧 3.0h, 得到熟料。熟料冷却至室温后, 用球磨机磨细, 熟料粒度 $\leq 45 \mu\text{m}$ 。称取 20.0g 熟料加入到带通气和机械搅拌装置的反应釜中, 同时加入 $35\text{g}-(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3/100\text{g}-\text{H}_2\text{O}$ 的碳酸铵溶液 100mL 并密闭, 然后通入 CO_2 气体, 控制反应体系的绝对压力为 2atm, 在 70°C 下反应 4h。反应结束后, 浸出矿浆采用真空抽滤, 用纯水洗涤滤饼三次。熟料中钨的浸出率为 87.17%。

[0105] 实施例 3: 将某黑钨矿 (WO_3 质量百分含量为 62.40%, Fe 质量百分含量为 14.08%, Mn 质量百分含量为 2.25%) 按生成 Ca_3WO_6 和 Ca_2FeWO_6 和 Ca_2MnO_6 理论量的 1.13 倍, 配入熟料浸出渣及氟化钙进行磨细、混匀后得到生料, 氟化钙的加入量为干钨矿物原料量的 7% (质量百分数), 生料粒度 $\leq 40 \mu\text{m}$, 然后, 在管式焙烧炉中, 中性气氛下, 800°C 下焙烧 6.0h, 得到熟料, 熟料冷却至室温后, 用棒磨机磨细, 熟料粒度 $\leq 45 \mu\text{m}$; 浸出设备选择球磨浸出器, 内置碳酸铵饱和溶液, 并按照理论量的 1.0 倍加入碳酸氢铵; 将熟料放入浸出设备, 在 80°C 下反应 4h。反应结束后, 浸出矿浆采用真空抽滤, 用纯水洗涤滤饼三次。钨的浸出率为 97.13%。然后, 将粗钨酸铵溶液净化除杂, 净化后溶液采用蒸发结晶析出 APT, 同时获得氨气和二氧化碳气体, 对结晶后的浆液进行液固分离, 得到结晶母液和固相, 固相经水洗涤后即获得 APT 产品, APT 产品达到国家 0 级品标准要求; 得到的氨气和二氧化碳一起返回到浸出设备, 并在补充损失的碳酸铵后循环浸出熟料。

[0106] 实施例 4: 将某黑钨矿 (WO_3 质量百分含量为 42.17%, Fe 质量百分含量为 11.34%) 按生成 Ca_3WO_6 和 Ca_2FeWO_6 理论量的 1.0 倍, 配入熟料浸出渣及氟化钙进行磨细混匀后得到生料, 氟化钙的加入量为干钨矿物原料量的 1.5% (质量百分数), 生料粒度 $\leq 45 \mu\text{m}$, 然后, 在焙烧炉中, 弱还原性气氛下, 850°C 焙烧 5.0h, 得到熟料, 熟料冷却至室温后, 用搅拌磨磨细, 熟料粒度 $\leq 45 \mu\text{m}$; 浸出设备选择球磨溶出器, 内置碳酸铵饱和溶液, 并按照理论量的 1.1 倍加入碳酸氢铵; 将熟料放入浸出设备, 在 40°C 下反应 4h。反应结束后, 浸出矿浆采用真空抽滤, 用纯水洗涤滤饼三次。钨的浸出率为 97.78%。然后, 类似实施例 3 但补充碳酸氢铵和氨水。

[0107] 实施例 5: 将某白钨矿 (WO_3 质量百分含量为 49.53%, Fe 质量百分含量为 0.43%) 按生成 Ca_3WO_6 理论量的 2.0 倍, 配入熟料浸出渣及氟化钙进行磨细混匀后得到生料, 氟化钙的加入量为干钨矿物原料量的 3% (质量百分数), 生料粒度 $\leq 45 \mu\text{m}$, 然后, 在焙烧炉中性气氛 870°C 下焙烧 4h, 得到熟料, 熟料冷却至室温后, 用对辊机磨细, 熟料粒度 $\leq 45 \mu\text{m}$; 浸

出设备选择带搅拌的浸出槽,内置碳酸铵饱和溶液,并按照理论量的 1.3 倍加入碳酸氢铵;将熟料放入浸出设备,同时加入氨水(使浸出溶液中 NH_3 的质量百分含量为 5%)并密闭,然后通入二氧化碳气体,控制浸出体系的绝对压力为 2atm,在 30°C 下反应 5h。反应结束后,浸出矿浆用纯水洗滤饼三次。钨的浸出率为 98.51%。然后,类似实施例 3 但补充氨水和 CO_2 。

[0108] 实施例 6: 将某白钨矿 (WO_3 质量百分含量为 52.33%, Fe 质量百分含量为 2.04%) 按生成 Ca_3WO_6 和 Ca_2FeWO_6 理论量的 2.33 倍,配入熟料浸出渣进行磨细混匀后得到生料,生料粒度 $\leq 45\ \mu\text{m}$,然后,在焙烧炉中性气氛 1000°C 下焙烧 7h,得到熟料,熟料冷却至室温后,用离心磨机磨细,熟料粒度 $\leq 45\ \mu\text{m}$;浸出设备选择球磨浸出器,内置碳酸铵溶液,碳酸铵浓度为 $35\text{g}-(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3/100\text{g}-\text{H}_2\text{O}$,并按照理论量的 1.3 倍加入碳酸氢铵;将熟料放入浸出设备,在 40°C 下反应 9h。反应结束后,浸出矿浆抽滤,用纯水洗滤饼三次。钨的浸出率为 98.99%。然后,类似实施例 3, APT 产品达到国家 0 级品标准要求。

[0109] 实施例 7: 将某白钨矿 (WO_3 质量百分含量为 49.53%, Fe 质量百分含量为 0.43%) 按生成 Ca_3WO_6 理论量的 2.33 倍,配入熟料浸出渣进行磨细混匀后得到生料,生料粒度 $\leq 40\ \mu\text{m}$,然后,在焙烧炉中性气氛 950°C 下焙烧 5h,得到熟料,熟料冷却至室温后,用行星磨机磨细,熟料粒度 $\leq 45\ \mu\text{m}$;浸出设备选择带搅拌的浸出槽,内置饱和碳酸铵和含 $20\text{g}/\text{LWO}_3$ 的钨酸铵混合溶液,并按照理论量的 1.4 倍加入碳酸氢铵;将熟料放入浸出设备,同时加入氨水(使浸出溶液中 NH_3 质量百分含量为 9.5%)并密闭,然后,通入二氧化碳气体,控制浸出体系的绝对压力为 3atm,在 20°C 下反应 6h。反应结束后,浸出矿浆抽滤,用纯水洗滤饼三次。钨的浸出率为 99.01%。然后,类似实施例 3 但补充氨水和 CO_2 。

[0110] 实施例 8: 将某钨细泥 (WO_3 质量百分含量为 16.22%) 按生成 Ca_3WO_6 理论量的 2.67 倍,配入熟料浸出渣进行磨细混匀后得到生料,生料粒度 $\leq 40\ \mu\text{m}$,然后,在焙烧炉还原气氛 940°C 下焙烧 3h,得到熟料,熟料冷却至室温后;浸出设备选择带搅拌的浸出槽,内置饱和碳酸铵和含 $120\text{g}/\text{L}\ \text{WO}_3$ 的钨酸铵混合溶液,并按照理论量的 1.4 倍加入碳酸氢铵;将熟料放入浸出设备,同时加入氨水(使浸出溶液中 NH_3 的质量百分含量为 10%)并密闭,在 30°C 下反应 4h。反应结束后,浸出矿浆,用纯水洗滤饼三次。钨的浸出率为 97.51%。然后,类似实施例 3 但补充氨水和 CO_2 。

[0111] 实施例 9: 将某白钨矿 (WO_3 质量百分含量为 52.33%, Fe 质量百分含量为 2.04%) 按生成 Ca_3WO_6 和 Ca_2FeWO_6 理论量的 0.5 倍,配入熟料浸出渣进行磨细混匀后得到生料,生料粒度 $\leq 45\ \mu\text{m}$,然后,在焙烧炉中性气氛 965°C 下焙烧 1.5h,得到熟料,熟料冷却至室温后,用对辊机磨细,熟料粒度 $\leq 45\ \mu\text{m}$;浸出设备选择球磨浸出器,内置碳酸铵溶液,碳酸铵浓度为 $67\text{g}-(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3/100\text{g}-\text{H}_2\text{O}$,并按照理论量的 1.4 倍加入碳酸氢铵;将熟料放入浸出设备,在 18°C 下反应 6.5h。反应结束后,浸出矿浆抽滤,用纯水洗滤饼三次。钨的浸出率为 29.30%。

[0112] 实施例 10: 将某黑白钨混合矿 (WO_3 质量百分含量为 43.20%, Fe 质量百分含量为 7.18%) 按生成 Ca_3WO_6 和 Ca_2FeWO_6 理论量的 0.4 倍,配入熟料浸出渣进行磨细混匀后得到生料,生料粒度 $\leq 45\ \mu\text{m}$,然后在焙烧炉中性气氛 500°C 下焙烧 3h,得到熟料,熟料冷却至室温后,用振动磨机磨细,熟料粒度 $\leq 45\ \mu\text{m}$;浸出设备选择球磨浸出器,内置碳酸铵溶液,碳酸铵浓度为 $50\text{g}-(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3/100\text{g}-\text{H}_2\text{O}$,并按照理论量的 1.25 倍加入碳酸氢铵;将熟料放入浸

出设备,在 28℃下反应 3.5h。反应结束后,浸出矿浆抽滤,用纯水洗涤滤饼三次。钨的浸出率为 9.76%。

[0113] 实施例 11: 将某白钨矿 (WO_3 质量百分含量为 49.53%, Fe 质量百分含量为 0.43%) 按生成 Ca_3WO_6 理论量的 3.0 倍, 配入熟料浸出渣进行磨细混匀后得到生料, 生料粒度 $\leq 200 \mu m$, 然后, 在焙烧炉中性气氛 950℃下焙烧 4h, 得到熟料, 熟料冷却至室温后, 用振动磨机磨细, 熟料粒度 $\leq 40 \mu m$; 浸出设备选择带搅拌的浸出槽, 内置碳酸铵饱和溶液, 并按照理论量的 1.1 倍加入碳酸氢铵; 将熟料放入浸出设备, 同时加入氨水 (使浸出溶液中 NH_3 的质量百分含量为 10%) 并密闭, 在 27℃下反应 4.5h。反应结束后, 浸出矿浆压滤, 用纯水洗涤滤饼三次。钨的浸出率为 89.05%。然后, 类似实施例 3 但补充氨水和 CO_2 。

[0114] 实施例 12: 将某白钨矿 (WO_3 质量百分含量为 49.53%, Fe 质量百分含量为 0.43%) 按生成 Ca_3WO_6 理论量的 0.77 倍, 配入熟料浸出渣进行磨细混匀后得到生料, 氟化钙的加入量为干钨矿物原料量的 1% (质量百分数), 生料粒度 $\leq 100 \mu m$, 然后, 在焙烧炉中性气氛 845℃下焙烧 2.5h, 得到熟料, 熟料冷却至室温后, 用球磨机磨细, 熟料粒度 $\leq 45 \mu m$; 浸出设备选择带搅拌的浸出槽, 内置碳酸铵饱和溶液, 并按照理论量的 1.2 倍加入碳酸氢铵; 将熟料放入浸出设备, 同时加入氨水 (使浸出溶液中 NH_3 的质量百分含量为 5.9%) 并密闭, 然后, 通入二氧化碳气体, 控制浸出体系的绝对压力为 2.5atm, 在 27℃下反应 4.5h。反应结束后, 浸出矿浆抽滤, 用纯水洗涤滤饼三次。钨的浸出率为 73.65%。然后, 类似实施例 3 但补充氨水和碳酸氢铵。

[0115] 实施例 13: 将某白钨矿 (WO_3 质量百分含量为 49.53%, Fe 质量百分含量为 0.43%) 按生成 Ca_3WO_6 理论量的 1.2 倍, 配入熟料浸出渣进行磨细混匀后得到生料, 生料粒度 $\leq 45 \mu m$, 然后, 在焙烧炉中性气氛 870℃下焙烧 1h, 得到熟料, 熟料冷却至室温后, 用气流粉碎机磨细, 熟料粒度 $\leq 74 \mu m$; 浸出设备选择带搅拌的浸出槽, 内置碳酸铵饱和溶液, 并按照理论量的 1.4 倍加入碳酸氢铵; 将熟料放入浸出设备, 同时加入氨水 (使浸出溶液中 NH_3 的质量百分含量为 20%) 并密闭, 在 32℃下反应 3.8h。反应结束后, 浸出矿浆抽滤, 用纯水洗涤滤饼三次。钨的浸出率为 96.15%。然后, 类似实施例 3 但补充碳酸氢铵。

[0116] 实施例 14: 将某白钨矿 (WO_3 质量百分含量为 52.33%, Fe 质量百分含量为 2.04%) 按生成 Ca_3WO_6 和 Ca_2FeWO_6 理论量的 15 倍, 配入熟料浸出渣进行磨细混匀后得到生料, 氟化钙的加入量为干钨矿物原料量的 0.5% (质量百分数), 生料粒度 $\leq 50 \mu m$, 然后, 在焙烧炉中性气氛 920℃下焙烧 2h, 得到熟料, 熟料冷却至室温后, 用搅拌磨机磨细, 熟料粒度 $\leq 45 \mu m$; 浸出设备选择搅拌浸出器, 内置碳酸铵饱和溶液, 并按照理论量的 1.2 倍加入碳酸氢铵; 将熟料放入浸出设备, 在 38℃下反应 2h。反应结束后, 浸出矿浆抽滤, 用纯水洗涤滤饼 2 次。钨的浸出率为 98.22%。然后, 类似实施例 3, APT 产品达到国家 0 级品标准要求。

[0117] 实施例 15: 将某白钨矿 (WO_3 质量百分含量为 52.33%, Fe 质量百分含量为 2.04%) 按生成 Ca_3WO_6 和 Ca_2FeWO_6 理论量的 1.13 倍, 配入熟料浸出渣进行磨细混匀后得到生料, 生料粒度 $\leq 45 \mu m$, 然后, 在焙烧炉中性气氛 960℃下焙烧 2h, 得到熟料, 熟料冷却至室温后, 用棒磨机磨细, 熟料粒度 $\leq 200 \mu m$; 浸出设备选择球磨浸出器, 内置碳酸铵饱和溶液, 并按照理论量的 1.2 倍加入碳酸氢铵; 将熟料放入浸出设备, 在 38℃下反应 5h。反应结束后, 浸出矿浆抽滤, 用纯水洗涤滤饼 2 次。钨的浸出率为 98.35%。然后, 类似实施例 3,

APT 产品达到国家 0 级品标准要求。

[0118] 实施例 16: 将某白钨矿 (WO_3 质量百分含量为 52.33%, Fe 质量百分含量为 2.04%) 按生成 Ca_3WO_6 和 Ca_2FeWO_6 理论量的 1.37 倍, 配入熟料浸出渣进行磨细混匀后得到生料, 生料粒度 $\leq 61 \mu\text{m}$, 然后, 在焙烧炉氧化性气氛 970°C 下焙烧 2h, 得到熟料, 熟料冷却至室温后, 用球磨机磨细, 熟料粒度 $\leq 74 \mu\text{m}$; 浸出设备选择球磨浸出器, 内置碳酸铵饱和溶液, 并按照理论量的 1.4 倍加入碳酸氢铵; 将熟料放入浸出设备, 在 55°C 下反应 4h。反应结束后, 浸出矿浆抽滤, 用纯水洗涤滤饼 2 次。钨的浸出率为 97.31%。然后, 类似实施例 3, APT 产品达到国家 0 级品标准要求。

[0119] 实施例 17: 将某白钨矿 (WO_3 质量百分含量为 52.33%, Fe 质量百分含量为 2.04%) 按生成 Ca_3WO_6 和 Ca_2FeWO_6 理论量的 2.17 倍, 配入熟料浸出渣进行磨细混匀后得到生料, 生料粒度 $\leq 53 \mu\text{m}$, 然后, 在焙烧炉中性气氛 990°C 下焙烧 0.5h, 得到熟料, 熟料冷却至室温后, 用行星磨机磨细, 熟料粒度 $\leq 45 \mu\text{m}$; 浸出设备选择搅拌浸出器, 内置碳酸铵饱和溶液, 并按照理论量的 1.5 倍加入碳酸氢铵; 将熟料放入浸出设备, 在 62°C 下反应 2h。反应结束后, 浸出矿浆抽滤, 用纯水洗涤滤饼 5 次。钨的浸出率为 96.78%。然后, 类似实施例 3 但补充碳酸铵和氨水, APT 产品达到国家 0 级品标准要求。

[0120] 实施例 18: 将某白钨矿 (WO_3 质量百分含量为 52.33%, Fe 质量百分含量为 2.04%) 按生成 Ca_3WO_6 和 Ca_2FeWO_6 理论量的 1.57 倍, 配入熟料浸出渣进行磨细混匀后得到生料, 生料粒度 $\leq 74 \mu\text{m}$, 然后, 在焙烧炉中性气氛 980°C 下焙烧 2h, 得到熟料, 熟料冷却至室温后, 用高压盘磨机磨细, 熟料粒度 $\leq 45 \mu\text{m}$; 浸出设备选择搅拌浸出器, 内置碳酸铵饱和溶液, 并按照理论量的 1.6 倍加入碳酸氢铵; 将熟料放入浸出设备, 在 75°C 下反应 3.5h。反应结束后, 浸出矿浆抽滤, 用纯水洗涤滤饼 2 次。钨的浸出率为 97.01%。然后, 类似实施例 3, APT 产品达到国家 0 级品标准要求。

[0121] 实施例 19: 将某白钨矿 (WO_3 质量百分含量为 49.53%, Fe 质量百分含量为 0.43%) 按生成 Ca_3WO_6 理论量的 1.27 倍, 配入熟料浸出渣进行磨细混匀后得到生料, 氟化钙的加入量为干钨矿物原料量的 0.5% (质量百分数), 生料粒度 $\leq 40 \mu\text{m}$, 然后, 在焙烧炉中性气氛 880°C 下焙烧 1h, 得到熟料, 熟料冷却至室温后, 用球磨机磨细, 熟料粒度 $\leq 45 \mu\text{m}$; 浸出设备选择带搅拌的浸出槽, 内置碳酸铵饱和溶液, 并按照理论量的 1.4 倍加入碳酸氢铵; 将熟料放入浸出设备, 同时加入氨水 (使浸出溶液中 NH_3 的质量百分含量为 8.2%) 并密闭, 然后通入二氧化碳气体, 控制浸出体系的绝对压力为 3atm, 在 32°C 下反应 3.8h。反应结束后, 浸出矿浆抽滤, 用纯水洗涤滤饼三次。钨的浸出率为 98.15%。然后, 类似实施例 3 但补充氨水和 CO_2 。

[0122] 实施例 20: 将某白钨矿 (WO_3 质量百分含量为 49.53%, Fe 质量百分含量为 0.43%) 按生成 Ca_3WO_6 理论量的 1.27 倍, 配入熟料浸出渣进行磨细混匀后得到生料, 氟化钙的加入量为干钨矿物原料量的 5% (质量百分数), 生料粒度 $\leq 30 \mu\text{m}$, 然后, 在焙烧炉中性气氛 860°C 下焙烧 1h, 得到熟料, 熟料冷却至室温后, 用塔式磨机磨细, 熟料粒度 $\leq 45 \mu\text{m}$; 浸出设备选择带搅拌的浸出槽, 内置饱和碳酸铵和含 60g/L WO_3 的钨酸铵混合溶液; 将熟料放入浸出设备, 同时加入氨水 (使浸出溶液中 NH_3 的质量百分含量为 15%) 并密闭, 然后通入二氧化碳气体, 控制浸出体系的绝对压力为 1.2atm, 在 35°C 下反应 6h。反应结束后, 浸出矿浆压滤, 用纯水洗涤滤饼三次。钨的浸出率为 98.03%。然后, 类似实施例 3

但补充氨水、 CO_2 和碳酸铵。

[0123] 实施例 21: 将某白钨矿 (WO_3 质量百分含量为 49.53%, Fe 质量百分含量为 0.43%) 按生成 Ca_3WO_6 理论量的 0.67 倍, 配入熟料浸出渣进行磨细混匀后得到生料, 生料粒度 $\leq 36 \mu\text{m}$, 然后, 在焙烧炉还原性气氛 880°C 下焙烧 1h, 得到熟料, 熟料冷却至室温后, 用振动磨机磨细, 熟料粒度 $\leq 45 \mu\text{m}$; 浸出设备选择带搅拌的浸出槽, 内置碳酸铵饱和溶液, 并按照理论量的 1.4 倍加入碳酸氢铵; 将熟料放入浸出设备, 同时加入氨水 (使浸出溶液中 NH_3 的质量百分含量为 10.0%) 并密闭, 然后通入二氧化碳气体, 控制浸出体系的绝对压力为 1.5atm, 在 32°C 下反应 3.8h。反应结束后, 浸出矿浆抽滤, 用纯水洗涤滤饼三次。钨的浸出率为 42.75%。然后, 类似实施例 3 但补充碳酸氢铵、氨水和 CO_2 。

[0124] 实施例 22: 将某白钨矿 (WO_3 质量百分含量为 49.53%, Fe 质量百分含量为 0.43%) 按生成 Ca_3WO_6 理论量的 0.6 倍, 配入熟料浸出渣进行磨细混匀后得到生料, 生料粒度 $\leq 45 \mu\text{m}$, 然后, 在焙烧炉中性气氛 880°C 下焙烧 1h, 得到熟料, 熟料冷却至室温后, 用球磨机磨细, 熟料粒度 $\leq 45 \mu\text{m}$; 浸出设备选择带搅拌的浸出槽, 内置碳酸铵饱和溶液, 并按照理论量的 1.4 倍加入碳酸氢铵; 将熟料放入浸出设备, 同时加入氨水 (使浸出溶液中 NH_3 的质量百分含量为 7.4%) 并密闭, 然后, 通入二氧化碳气体, 控制浸出体系的绝对压力为 1.9atm, 在 32°C 下反应 3.8h。反应结束后, 浸出矿浆抽滤, 用纯水洗涤滤饼三次。钨的浸出率为 38.35%。然后, 类似实施例 3 但补充氨水和 CO_2 。

[0125] 实施例 23: 将某白钨矿 (WO_3 质量百分含量为 52.33%, Fe 质量百分含量为 2.04%) 按生成 Ca_3WO_6 和 Ca_2FeWO_6 理论量的 0.5 倍, 配入熟料浸出渣进行磨细混匀后得到生料, 生料粒度 $\leq 33 \mu\text{m}$, 然后, 在焙烧炉中性气氛 965°C 下焙烧 5h, 得到熟料, 熟料冷却至室温后, 用振动磨机磨细, 熟料粒度 $\leq 74 \mu\text{m}$; 浸出设备选择球磨浸出器, 内置碳酸铵溶液, 碳酸铵浓度为 $80\text{g}-(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3/100\text{g}-\text{H}_2\text{O}$, 并按照理论量的 1.4 倍加入碳酸氢铵; 将熟料放入浸出设备, 在 20°C 下反应 6.5h。反应结束后, 浸出矿浆抽滤, 用纯水洗涤滤饼三次。钨的浸出率为 22.96%。然后, 类似实施例 3。

[0126] 实施例 24: 将某黑白钨混合矿 (WO_3 质量百分含量为 43.20%, Fe 质量百分含量为 7.18%) 按生成 Ca_3WO_6 和 Ca_2FeWO_6 理论量的 0.97 倍, 配入熟料浸出渣进行磨细混匀后得到生料, 氟化钙的加入量为干钨矿物原料量的 2% (质量百分数), 生料粒度 $\leq 30 \mu\text{m}$, 然后, 在焙烧炉中性气氛 850°C 下焙烧 3h, 得到熟料, 熟料冷却至室温后, 用对辊机磨细, 熟料粒度 $\leq 74 \mu\text{m}$; 浸出设备选择球磨浸出器, 内置碳酸铵溶液, 碳酸铵浓度为 $80\text{g}-(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3/100\text{g}-\text{H}_2\text{O}$, 并按照理论量的 1.25 倍加入碳酸氢铵; 将熟料放入浸出设备, 在 28°C 下反应 4h。反应结束后, 浸出矿浆抽滤, 用纯水洗涤滤饼三次。钨的浸出率为 95.71%。然后, 类似实施例 3 但补充碳酸铵、碳酸氢铵和氨水。

[0127] 实施例 25: 将某白钨矿 (WO_3 质量百分含量为 49.53%, Fe 质量百分含量为 0.43%) 按生成 Ca_3WO_6 理论量的 1.33 倍, 配入熟料浸出渣进行磨细混匀后得到生料, 生料粒度 $\leq 28 \mu\text{m}$, 然后, 在焙烧炉氧化性气氛 950°C 下焙烧 4h, 得到熟料, 熟料冷却至室温后, 用球磨机磨细, 熟料粒度 $\leq 45 \mu\text{m}$; 浸出设备选择带搅拌的浸出槽, 内置碳酸铵饱和溶液; 将熟料放入浸出设备, 同时加入氨水 (使浸出溶液中 NH_3 的质量百分含量为 20%) 并密闭, 在 27°C 下反应 4.5h。反应结束后, 浸出矿浆抽滤, 用纯水洗涤滤饼三次。钨的浸出率为 98.35%。然后, 类似实施例 3 但补充氨水。

[0128] 实施例 26: 将某白钨矿 (WO_3 质量百分含量为 49.53%, Fe 质量百分含量为 0.43%) 按生成 Ca_3WO_6 理论量的 0.77 倍, 配入熟料浸出渣进行磨细混匀后得到生料, 氟化钙的加入量为干钨矿物原料量的 4.5% (质量百分数), 生料粒度 $\leq 41 \mu\text{m}$, 然后, 在焙烧炉中性气氛 845°C 下焙烧 2.5h, 得到熟料, 熟料冷却至室温后, 用球磨机磨细, 熟料粒度 $\leq 83 \mu\text{m}$; 浸出设备选择球磨浸出器, 内置碳酸铵饱和溶液, 并按照理论量的 1.2 倍加入碳酸氢铵; 将熟料放入浸出设备, 同时加入氨水 (使浸出溶液中 NH_3 的质量百分含量为 9.8%) 并密闭, 在 37°C 下反应 4.5h。反应结束后, 浸出矿浆抽滤, 用纯水洗滤饼三次。钨的浸出率为 68.65%。然后, 类似实施例 3 但补充碳酸铵、氨水和 CO_2 。

[0129] 实施例 27: 将某白钨矿 (WO_3 质量百分含量为 52.27%, Fe 质量百分含量为 5.86%) 按生成 Ca_3WO_6 和 Ca_2FeWO_6 理论量的 1.6 倍, 配入熟料浸出渣进行磨细混匀后得到生料, 氟化钙的加入量为干钨矿物原料量的 2.5% (质量百分数), 生料粒度 $\leq 61 \mu\text{m}$, 然后, 在焙烧炉中性气氛 870°C 下焙烧 1h, 得到熟料, 熟料冷却至室温后, 用棒磨机磨细, 熟料粒度 $\leq 45 \mu\text{m}$; 浸出设备选择带搅拌的浸出槽, 内置碳酸铵饱和溶液, 并按照理论量的 1.4 倍加入碳酸氢铵; 将熟料放入浸出设备, 在 32°C 下反应 8.0h。反应结束后, 浸出矿浆抽滤, 用纯水洗滤饼三次。钨的浸出率为 97.10%。然后, 类似实施例 3 但补充氨水和 CO_2 。

[0130] 实施例 28: 将某白钨矿 (WO_3 质量百分含量为 52.33%, Fe 质量百分含量为 2.04%) 按生成 Ca_3WO_6 和 Ca_2FeWO_6 和 Ca_2MnWO_6 理论量的 1.5 倍, 配入菱锰矿和石灰石进行磨细混匀后得到生料, 生料粒度 $\leq 14 \mu\text{m}$, 然后, 在焙烧炉中性气氛 920°C 下焙烧 2h, 得到熟料, 熟料冷却至室温后, 用振动磨磨细, 熟料粒度 $\leq 45 \mu\text{m}$; 浸出设备选择球磨浸出器, 内置碳酸铵饱和溶液, 并按照理论量的 1.2 倍加入碳酸氢铵; 将熟料放入浸出设备, 在 43°C 下反应 5h。反应结束后, 浸出矿浆抽滤, 用纯水洗滤饼 2 次。钨的浸出率为 98.42%。然后, 类似实施例 3, APT 产品达到国家 0 级品标准要求。

[0131] 实施例 29: 将某白钨矿 (WO_3 质量百分含量为 52.33%, Fe 质量百分含量为 2.04%) 按生成 Ca_3WO_6 和 Ca_2FeWO_6 理论量的 1.63 倍, 配入熟料浸出渣进行磨细混匀后得到生料, 生料粒度 $\leq 42 \mu\text{m}$, 然后, 在焙烧炉中性气氛 960°C 下焙烧 2h, 得到熟料, 熟料冷却至室温后, 用行星磨磨细, 熟料粒度 $\leq 45 \mu\text{m}$; 浸出设备选择搅拌浸出器, 内置碳酸铵饱和溶液, 并按照理论量的 1.2 倍加入碳酸氢铵; 将熟料放入浸出设备, 在 38°C 下反应 5h。反应结束后, 浸出矿浆抽滤, 用纯水洗滤饼 2 次。钨的浸出率为 97.35%。然后, 类似实施例 3, APT 产品达到国家 0 级品标准要求。

[0132] 实施例 30: 将某白钨矿 (WO_3 质量百分含量为 60.94%) 按生成 Ca_3WO_6 和 Ca_2MnWO_6 理论量的 1.53 倍, 配入菱锰矿和熟料浸出渣进行磨细混匀后得到生料, 生料粒度 $\leq 44 \mu\text{m}$, 然后, 在焙烧炉中性气氛 980°C 下焙烧 1.5h, 得到熟料, 熟料冷却至室温后, 用搅拌磨磨细, 熟料粒度 $\leq 45 \mu\text{m}$; 浸出设备选择搅拌浸出器, 内置碳酸铵饱和溶液, 并按照理论量的 1.5 倍加入碳酸氢铵; 将熟料放入浸出设备, 在 50°C 下反应 4h。反应结束后, 浸出矿浆抽滤, 用纯水洗滤饼 4 次。钨的浸出率为 97.99%。然后, 类似实施例 3, APT 产品达到国家 0 级品标准要求。

[0133] 实施例 31: 将某白钨矿 (WO_3 质量百分含量为 60.94%) 按生成 Ca_3WO_6 理论量的 1.43 倍, 配入熟料浸出渣进行磨细混匀后得到生料, 生料粒度 $\leq 48 \mu\text{m}$, 然后, 在焙烧炉中性气氛 970°C 下焙烧 2h, 得到熟料, 熟料冷却至室温后, 用棒磨机磨细, 熟料粒度 $\leq 45 \mu\text{m}$;

浸出设备选择搅拌浸出器,内置碳酸铵饱和溶液,并按照理论量的 1.2 倍加入碳酸氢铵;将熟料放入浸出设备,在 55℃ 下反应 4h。反应结束后,浸出矿浆抽滤,用纯水洗滤饼。钨的浸出率为 97.74%。然后,类似实施例 3,APT 产品达到国家 0 级品标准要求。

[0134] 实施例 32: 将某白钨矿 (WO_3 质量百分含量为 52.33%, Fe 质量百分含量为 2.04%) 按生成 Ca_3WO_6 和 Ca_2FeWO_6 理论量的 1.63 倍,配入熟料浸出渣进行磨细混匀后得到生料,生料粒度 $\leq 38 \mu m$,然后,在焙烧炉氧化气氛 990℃ 下焙烧 1h,得到熟料,熟料冷却至室温后,用球磨机磨细,熟料粒度 $\leq 45 \mu m$;浸出设备选择搅拌浸出器,内置碳酸铵饱和溶液,并按照理论量的 1.5 倍加入碳酸氢铵;将熟料放入浸出设备,在 62℃ 下反应 4h。反应结束后,浸出矿浆抽滤,用纯水洗滤饼 5 次。钨的浸出率为 97.78%。然后,类似实施例 3,APT 产品达到国家 0 级品标准要求。

[0135] 实施例 33: 将某白钨矿 (WO_3 质量百分含量为 60.94%) 按生成 Ca_3WO_6 理论量的 1.7 倍,配入熟料浸出渣进行磨细混匀后得到生料,生料粒度 $\leq 63 \mu m$,然后,在焙烧炉中性气氛 980℃ 下焙烧 2h,得到熟料,熟料冷却至室温后,用搅拌磨磨细,熟料粒度 $\leq 45 \mu m$;浸出设备选择搅拌浸出器,内置碳酸铵饱和溶液,并按照理论量的 1.3 倍加入碳酸氢铵;将熟料放入浸出设备,在 75℃ 下反应 0.5h。反应结束后,浸出矿浆抽滤,用纯水洗滤饼 2 次。钨的浸出率为 97.51%。然后,类似实施例 3,APT 产品达到国家 0 级品标准要求。

[0136] 实施例 34: 将某白钨矿 (WO_3 质量百分含量为 49.53%, Fe 质量百分含量为 0.43%) 按生成 Ca_3WO_6 和 Ca_2MnWO_6 理论量的 1.7 倍,配入菱锰矿和熟料浸出渣进行磨细混匀后得到生料,氟化钙的加入量为干钨矿物原料量的 6.0% (质量百分数),生料粒度 $\leq 36 \mu m$,然后,在焙烧炉中性气氛 880℃ 下焙烧 1h,得到熟料,熟料冷却至室温后,用搅拌磨磨细,熟料粒度 $\leq 45 \mu m$;浸出设备选择带搅拌的浸出槽,内置碳酸铵饱和溶液,并按照理论量的 1.5 倍加入碳酸氢铵;将熟料放入浸出设备,同时加入氨水 (使浸出溶液中 NH_3 的质量百分含量为 5.0%) 并密闭,在 32℃ 下反应 3.8h。反应结束后,浸出矿浆压滤,用纯水洗滤饼三次。钨的浸出率为 98.15%。然后,类似实施例 3 但补充碳酸铵、碳酸氢铵、氨水和 CO_2 。

[0137] 实施例 35: 将某白钨矿 (WO_3 质量百分含量为 49.53%, Fe 质量百分含量为 0.43%) 按生成 Ca_3WO_6 和 Ca_2MnWO_6 理论量的 1.7 倍,配入菱锰矿和熟料浸出渣进行磨细混匀后得到生料,生料粒度 $\leq 36 \mu m$,然后,在焙烧炉中性气氛 880℃ 下焙烧 1h,得到熟料,熟料冷却至室温后,用搅拌磨磨细,熟料粒度 $\leq 45 \mu m$;浸出设备选择带搅拌的浸出槽,内置碳酸铵饱和溶液,并按照理论量的 1.5 倍加入碳酸氢铵;将熟料放入浸出设备,同时加入氨水 (使浸出溶液中 NH_3 的质量百分含量为 5.0%) 并密闭,在 32℃ 下反应 3.8h。反应结束后,浸出矿浆压滤,用纯水洗滤饼三次。钨的浸出率为 86.23%。然后,类似实施例 3 但补充碳酸铵、碳酸氢铵、氨水和 CO_2 。

[0138] 实施例 36: 将某白钨矿 (WO_3 质量百分含量为 49.53%, Fe 质量百分含量为 0.43%) 按生成 Ca_3WO_6 理论量的 0.83 倍,配入熟料浸出渣进行磨细混匀后得到生料,氟化钙的加入量为干钨矿物原料量的 4.5% (质量百分数),生料粒度 $\leq 37 \mu m$,然后,在焙烧炉还原性气氛 880℃ 下焙烧 1h,得到熟料,熟料冷却至室温后,用振动磨磨细,熟料粒度 $\leq 53 \mu m$;浸出设备选择带搅拌的浸出槽,内置碳酸铵饱和溶液,并按照理论量的 1.15 倍加入碳酸氢铵;将熟料放入浸出设备,同时加入氨水 (使浸出溶液中 NH_3 的质量百分含量为

4.1%) 并密闭,然后,通入二氧化碳气体,控制浸出体系的绝对压力为 1.3atm,在 32℃ 下反应 9h。反应结束后,浸出矿浆抽滤,用纯水洗涤滤饼三次。钨的浸出率为 74.75%。然后,类似实施例 3 但补充碳酸氢铵、氨水和 CO₂。

[0139] 实施例 37: 将某白钨矿 (WO₃ 质量百分含量为 49.53%, Fe 质量百分含量为 0.43%) 按生成 Ca₃WO₆ 理论量的 0.73 倍,配入石灰石进行磨细混匀后得到生料,氟化钙的加入量为干钨矿物原料量的 1.5% (质量百分数),生料粒度 ≤ 24 μm,然后,在焙烧炉还原性气氛 880℃ 下焙烧 3h,得到熟料,熟料冷却至室温后,用球磨机磨细,熟料粒度 ≤ 74 μm;浸出设备选择球磨浸出器,内置碳酸铵饱和溶液;将熟料放入浸出设备,在 32℃ 下反应 8.0h。反应结束后,浸出矿浆抽滤,用纯水洗涤滤饼三次。钨的浸出率为 55.45%。然后,类似实施例 3 但补充氨水和 CO₂。

[0140] 实施例 38: 将某白钨矿 (WO₃ 质量百分含量为 52.33%, Fe 质量百分含量为 2.04%) 按生成 Ca₃WO₆ 和 Ca₂FeWO₆ 理论量的 3.33 倍,配入菱铁矿和熟料浸出渣进行磨细混匀后得到生料,生料粒度 ≤ 38 μm,然后,在焙烧炉中性气氛 950℃ 下焙烧 1h,得到熟料,熟料冷却至室温后,用振动磨磨细,熟料粒度 ≤ 45 μm;浸出设备选择球磨浸出器,内置碳酸铵溶液,碳酸铵浓度为 58g-(NH₄)₂CO₃/100g-H₂O,并按照理论量的 1.3 倍加入碳酸氢铵;将熟料放入浸出设备,在 40℃ 下反应 9h。反应结束后,浸出矿浆压滤,用纯水洗涤滤饼三次。钨的浸出率为 96.93%。然后,类似实施例 3,APT 产品达到国家 0 级品标准要求。

[0141] 实施例 39: 将某白钨矿 (WO₃ 质量百分含量为 49.53%, Fe 质量百分含量为 0.43%) 按生成 Ca₃WO₆ 理论量的 1.7 倍,配入熟料浸出渣进行磨细混匀后得到生料,氟化钙的加入量为干钨矿物原料量的 1.0% (质量百分数),生料粒度 ≤ 33 μm,然后,在焙烧炉中性气氛 895℃ 下焙烧 8h,得到熟料,熟料冷却至室温后,用振动磨磨细,熟料粒度 ≤ 45 μm;浸出设备选择带搅拌的浸出槽,内置碳酸铵饱和溶液,并按照理论量的 1.9 倍加入碳酸氢铵;将熟料放入浸出设备,在 20℃ 下反应 6h。反应结束后,浸出矿浆抽滤,用纯水洗涤滤饼三次。钨的浸出率为 95.01%。然后,类似实施例 3 但补充氨水和 CO₂。

[0142] 实施例 40: 将某钨细泥 (WO₃ 质量百分含量为 16.22%) 按生成 Ca₃WO₆ 理论量的 1.3 倍,配入石灰石进行磨细混匀后得到生料,生料粒度 ≤ 40 μm,然后,在焙烧炉还原性气氛 940℃ 下焙烧 3h,得到熟料,熟料冷却至室温后,用球磨机磨细,熟料粒度 ≤ 45 μm;浸出设备选择带搅拌的浸出槽,内置碳酸铵饱和溶液;将熟料放入浸出设备,同时加入氨水 (使浸出溶液中 NH₃ 的质量百分含量为 12%) 并密闭,在 50℃ 下反应 4h。反应结束后,浸出矿浆抽滤,用纯水洗涤滤饼三次。钨的浸出率为 92.31%。然后,类似实施例 3 但补充氨水和 CO₂。

[0143] 实施例 41: 将某白钨矿 (WO₃ 质量百分含量为 52.33%, Fe 质量百分含量为 2.04%) 按生成 Ca₃WO₆ 和 Ca₂FeWO₆ 理论量的 2.17 倍,配入石灰石进行磨细混匀后得到生料,氟化钙的加入量为干钨矿物原料量的 0.7% (质量百分数),生料粒度 ≤ 30 μm,然后,在焙烧炉中性气氛 965℃ 下焙烧 1.5h,得到熟料,熟料冷却至室温后,用球磨机磨细,熟料粒度 ≤ 74 μm;浸出设备选择球磨浸出器,内置碳酸铵溶液,碳酸铵浓度为 67g-(NH₄)₂CO₃/100g-H₂O,并按照理论量的 1.4 倍加入碳酸氢铵;将熟料放入浸出设备,在 10℃ 下反应 20.0h。反应结束后,浸出矿浆抽滤,用纯水洗涤滤饼三次。钨的浸出率为 91.96%。然后,类似实施例 3,APT 产品达到国家 0 级品标准要求。

[0144] 实施例 42: 将某黑白钨混合矿 (WO_3 质量百分含量为 43.20%, Fe 质量百分含量为 7.18%) 按生成 Ca_3WO_6 和 Ca_2FeWO_6 理论量的 1.2 倍, 配入熟料浸出渣进行磨细混匀后得到生料, 氟化钙的加入量为干钨矿物原料量的 2.6% (质量百分数), 生料粒度 $\leq 25 \mu\text{m}$, 然后, 在焙烧炉中性气氛 850°C 下焙烧 3h, 得到熟料, 熟料冷却至室温后, 用球磨机磨细, 熟料粒度 $\leq 74 \mu\text{m}$; 浸出设备选择球磨浸出器, 内置碳酸铵溶液, 碳酸铵浓度为 $70\text{g}-(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3/100\text{g}-\text{H}_2\text{O}$, 并按照理论量的 1.2 倍加入碳酸氢铵; 将熟料放入浸出设备, 在 40°C 下反应 3.5h。反应结束后, 浸出矿浆抽滤, 用纯水洗涤滤饼三次。钨的浸出率为 98.76%。然后, 类似实施例 3, APT 产品达到国家 0 级品标准要求。

[0145] 实施例 43: 将某白钨矿 (WO_3 质量百分含量为 49.53%, Fe 质量百分含量为 0.43%) 按生成 Ca_3WO_6 理论量的 3.33 倍, 配入熟料浸出渣进行磨细混匀后得到生料, 生料粒度 $\leq 28 \mu\text{m}$, 然后, 在焙烧炉中性气氛 845°C 下焙烧 4h, 得到熟料, 熟料冷却至室温后, 用振动磨磨细, 熟料粒度 $\leq 74 \mu\text{m}$; 浸出设备选择带搅拌的浸出槽, 内置碳酸铵饱和溶液; 将熟料放入浸出设备, 同时加入氨水 (使浸出溶液中 NH_3 的质量百分含量为 28%) 并密闭, 在 27°C 下反应 4.5h。反应结束后, 浸出矿浆抽滤, 用纯水洗涤滤饼三次。钨的浸出率为 96.01%。然后, 类似实施例 3 但补充碳酸铵、氨水和 CO_2 。

[0146] 实施例 44: 将某白钨矿 (WO_3 质量百分含量为 49.53%, Fe 质量百分含量为 0.43%) 按生成 Ca_3WO_6 理论量的 1.17 倍, 配入熟料浸出渣进行磨细混匀后得到生料, 氟化钙的加入量为干钨矿物原料量的 5.5% (质量百分数), 生料粒度 $\leq 40 \mu\text{m}$, 然后, 在焙烧炉中性气氛 845°C 下焙烧 10h, 得到熟料, 熟料冷却至室温后, 用对辊机磨细, 熟料粒度 $\leq 150 \mu\text{m}$; 浸出设备选择球磨浸出器, 内置碳酸铵饱和溶液; 将熟料放入浸出设备, 同时加入氨水 (使浸出溶液中 NH_3 的质量百分含量为 7.5%) 并密闭, 在 27°C 下反应 4.5h。反应结束后, 浸出矿浆抽滤, 用纯水洗涤滤饼三次。钨的浸出率为 98.49%。然后, 类似实施例 3 但补充氨水和 CO_2 。

[0147] 实施例 45: 将某白钨矿 (WO_3 质量百分含量为 49.53%, Fe 质量百分含量为 0.43%) 按生成 Ca_3WO_6 理论量的 1.5 倍, 配入熟料浸出渣进行磨细混匀后得到生料, 生料粒度 $\leq 45 \mu\text{m}$, 然后, 在焙烧炉中性气氛 1050°C 下焙烧 6h, 得到熟料, 熟料冷却至室温后, 用棒磨机磨细, 熟料粒度 $\leq 45 \mu\text{m}$; 浸出设备选择带搅拌的浸出槽, 内置碳酸铵饱和溶液; 将熟料放入浸出设备, 同时加入氨水 (使浸出溶液中 NH_3 的质量百分含量为 9.1%) 并密闭, 在 32°C 下反应 3.8h。反应结束后, 浸出矿浆抽滤, 用纯水洗涤滤饼三次。钨的浸出率为 97.15%。然后, 类似实施例 3 但补充碳酸氢铵、氨水和 CO_2 。

[0148] 实施例 46: 将某白钨矿 (WO_3 质量百分含量为 52.33%, Fe 质量百分含量为 2.04%) 按生成 Ca_3WO_6 和 Ca_2FeWO_6 理论量的 1.5 倍, 配入熟料浸出渣进行磨细混匀后得到生料, 氟化钙的加入量为干钨矿物原料量的 6% (质量百分数), 生料粒度 $\leq 45 \mu\text{m}$, 然后, 在焙烧炉中性气氛 995°C 下焙烧 0.5h, 得到熟料, 熟料冷却至室温后, 用雷蒙磨磨细, 熟料粒度 $\leq 8 \mu\text{m}$; 浸出设备选择搅拌浸出器, 内置碳酸铵饱和溶液, 并按照理论量的 1.2 倍加入碳酸氢铵; 将熟料放入浸出设备, 在 38°C 下反应 5h。反应结束后, 浸出矿浆抽滤, 用纯水洗涤滤饼 2 次。钨的浸出率为 97.22%。然后, 类似实施例 3, APT 产品达到国家 0 级品标准要求。

[0149] 实施例 47: 将某白钨矿 (WO_3 质量百分含量为 52.33%, Fe 质量百分含量为

2.04%) 按生成 Ca_3WO_6 和 Ca_2FeWO_6 理论量的 1.83 倍, 配入熟料浸出渣进行磨细混匀后得到生料, 氟化钙的加入量为干钨矿物原料量的 2% (质量百分数), 生料粒度 $\leq 45 \mu\text{m}$, 然后, 在焙烧炉还原性气氛 960°C 下焙烧 2h, 得到熟料, 熟料冷却至室温后, 用气流粉碎机磨细, 熟料粒度 $\leq 20 \mu\text{m}$; 浸出设备选择搅拌浸出器, 内置碳酸铵饱和溶液, 并按照理论量的 1.2 倍加入碳酸氢铵; 将熟料放入浸出设备, 在 38°C 下反应 5h。反应结束后, 浸出矿浆抽滤, 用纯水洗涤滤饼 2 次。钨的浸出率为 98.16%。然后, 类似实施例 3, APT 产品达到国家 0 级品标准要求。

[0150] 实施例 48: 将某白钨矿 (WO_3 质量百分含量为 52.33%, Fe 质量百分含量为 2.04%) 按生成 Ca_3WO_6 和 Ca_2FeWO_6 理论量的 1.4 倍, 配入熟料浸出渣进行磨细混匀后得到生料, 氟化钙的加入量为干钨矿物原料量的 3.5% (质量百分数), 生料粒度 $\leq 45 \mu\text{m}$, 然后, 在焙烧炉中性气氛 850°C 下焙烧 0.5h, 得到熟料, 熟料冷却至室温后, 用雷蒙磨磨细, 熟料粒度 $\leq 8 \mu\text{m}$; 浸出设备选择搅拌浸出器, 内置碳酸铵饱和溶液, 并按照理论量的 1.5 倍加入碳酸氢铵; 将熟料放入浸出设备, 在 50°C 下反应 4h。反应结束后, 浸出矿浆压滤, 用纯水洗涤滤饼 4 次。钨的浸出率为 98.33%。然后, 类似实施例 3, APT 产品达到国家 0 级品标准要求。

[0151] 实施例 49: 将某白钨矿 (WO_3 质量百分含量为 52.33%, Fe 质量百分含量为 2.04%) 按生成 Ca_3WO_6 和 Ca_2FeWO_6 理论量的 1.37 倍, 配入熟料浸出渣进行磨细混匀后得到生料, 生料粒度 $\leq 53 \mu\text{m}$, 然后, 在焙烧炉中性气氛 930°C 下焙烧 8h, 得到熟料, 熟料冷却至室温后, 用悬辊粉碎机磨细, 熟料粒度 $\leq 45 \mu\text{m}$; 浸出设备选择搅拌浸出器, 内置碳酸铵饱和溶液, 并按照理论量的 1.1 倍加入碳酸氢铵; 将熟料放入浸出设备, 在 25°C 下反应 4h。反应结束后, 浸出矿浆抽滤, 用纯水洗涤滤饼 2 次。钨的浸出率为 94.22%。然后, 类似实施例 3, APT 产品达到国家 0 级品标准要求。

[0152] 实施例 50: 将某白钨矿 (WO_3 质量百分含量为 60.94%) 按生成 Ca_3WO_6 理论量的 1.87 倍, 配入熟料浸出渣进行磨细混匀后得到生料, 氟化钙的加入量为干钨矿物原料量的 2.5% (质量百分数), 生料粒度 $\leq 53 \mu\text{m}$, 然后, 在焙烧炉中性气氛 910°C 下焙烧 1h, 得到熟料, 熟料冷却至室温后, 用球磨机磨细, 熟料粒度 $\leq 45 \mu\text{m}$; 浸出设备选择搅拌浸出器, 内置碳酸铵饱和溶液, 并按照理论量的 1.5 倍加入碳酸氢铵; 将熟料放入浸出设备, 在 62°C 下反应 4h。反应结束后, 浸出矿浆抽滤, 用纯水洗涤滤饼 5 次。钨的浸出率为 98.78%。然后, 类似实施例 3, APT 产品达到国家 0 级品标准要求。

[0153] 实施例 51: 将某白钨矿 (WO_3 质量百分含量为 52.33%, Fe 质量百分含量为 2.04%) 按生成 Ca_3WO_6 和 Ca_2FeWO_6 理论量的 1.57 倍, 配入熟料浸出渣进行磨细混匀后得到生料, 氟化钙的加入量为干钨矿物原料量的 2.8% (质量百分数), 生料粒度 $\leq 74 \mu\text{m}$, 然后, 在焙烧炉中性气氛 900°C 下焙烧 2h, 得到熟料, 熟料冷却至室温后, 用球磨机磨细, 熟料粒度 $\leq 45 \mu\text{m}$; 浸出设备选择搅拌浸出器, 内置碳酸铵饱和溶液, 并按照理论量的 1.6 倍加入碳酸氢铵; 将熟料放入浸出设备, 在 75°C 下反应 1.5h。反应结束后, 浸出矿浆抽滤, 用纯水洗涤滤饼 2 次。钨的浸出率为 95.01%。然后, 类似实施例 3, APT 产品达到国家 0 级品标准要求。

[0154] 实施例 52: 将某白钨矿 (WO_3 质量百分含量为 49.53%, Fe 质量百分含量为 0.43%) 按生成 Ca_3WO_6 理论量的 1.27 倍, 配入熟料浸出渣进行磨细混匀后得到生料, 氟

化钙的加入量为干钨矿物原料量的 3.3% (质量百分数), 生料粒度 $\leq 45 \mu\text{m}$, 然后, 在焙烧炉中性气氛 880°C 下焙烧 1h, 得到熟料, 熟料冷却至室温后, 用振动磨磨细, 熟料粒度 $\leq 45 \mu\text{m}$; 浸出设备选择带搅拌的浸出槽, 内置碳酸铵饱和溶液; 将熟料放入浸出设备, 同时加入氨水 (使浸出溶液中 NH_3 的质量百分含量为 8.0%) 并密闭, 在 50°C 下反应 3.8h。反应结束后, 浸出矿浆抽滤, 用纯水洗涤滤饼三次。钨的浸出率为 96.15%。然后, 类似实施例 3 但补充氨水和 CO_2 。

[0155] 实施例 53: 将某白钨矿 (WO_3 质量百分含量为 49.53%, Fe 质量百分含量为 0.43%) 按生成 Ca_3WO_6 理论量的 1.6 倍, 配入熟料浸出渣进行磨细混匀后得到生料, 氟化钙的加入量为干钨矿物原料量的 7% (质量百分数), 生料粒度 $\leq 40 \mu\text{m}$, 然后, 在焙烧炉中性气氛 810°C 下焙烧 1h, 得到熟料, 熟料冷却至室温后, 用行星磨磨细, 熟料粒度 $\leq 45 \mu\text{m}$; 浸出设备选择带搅拌的浸出槽, 内置碳酸铵饱和溶液; 将熟料放入浸出设备, 同时加入氨水 (使浸出溶液中 NH_3 的质量百分含量为 5.5%) 并密闭, 在 45°C 下反应 6h。反应结束后, 浸出矿浆抽滤, 用纯水洗涤滤饼三次。钨的浸出率为 98.63%。然后, 类似实施例 3 但补充氨水和 CO_2 。

[0156] 实施例 54: 将某白钨矿 (WO_3 质量百分含量为 49.53%, Fe 质量百分含量为 0.43%) 按生成 Ca_3WO_6 理论量的 1.0 倍, 配入熟料浸出渣进行磨细混匀后得到生料, 氟化钙的加入量为干钨矿物原料量的 5% (质量百分数), 生料粒度 $\leq 96 \mu\text{m}$, 然后, 在焙烧炉还原性气氛 880°C 下焙烧 1h, 得到熟料, 熟料冷却至室温后, 用搅拌磨磨细, 熟料粒度 $\leq 45 \mu\text{m}$; 浸出设备选择带搅拌的浸出槽, 内置碳酸铵饱和溶液; 将熟料放入浸出设备, 同时加入氨水 (使浸出溶液中 NH_3 的质量百分含量为 3.5%) 并密闭, 在 32°C 下反应 3.8h。反应结束后, 浸出矿浆抽滤, 用纯水洗涤滤饼三次。钨的浸出率为 96.75%。然后, 类似实施例 3 但补充氨水和 CO_2 。

[0157] 实施例 55: 将某白钨矿 (WO_3 质量百分含量为 49.53%, Fe 质量百分含量为 0.43%) 按生成 Ca_3WO_6 理论量的 4.0 倍, 配入熟料浸出渣进行磨细混匀后得到生料, 氟化钙的加入量为干钨矿物原料量的 1.5% (质量百分数), 生料粒度 $\leq 36 \mu\text{m}$, 然后, 在焙烧炉中性气氛 750°C 下焙烧 5h, 得到熟料, 熟料冷却至室温后, 用对辊机磨细, 熟料粒度 $\leq 100 \mu\text{m}$; 浸出设备选择球磨浸出器, 内置碳酸铵饱和溶液, 并按照理论量的 1.4 倍加入碳酸氢铵; 将熟料放入浸出设备, 在 32°C 下反应 3.8h。反应结束后, 浸出矿浆抽滤, 用纯水洗涤滤饼三次。钨的浸出率为 86.35%。

[0158] 实施例 56: 将某白钨矿 (WO_3 质量百分含量为 52.33%, Fe 质量百分含量为 2.04%) 按生成 Ca_3WO_6 和 Ca_2FeWO_6 理论量的 2.33 倍, 配入石灰石进行磨细混匀后得到生料, 生料粒度 $\leq 106 \mu\text{m}$, 然后, 在焙烧炉中性气氛 1000°C 下焙烧 7h, 得到熟料, 熟料冷却至室温后, 用振动磨磨细, 熟料粒度 $\leq 45 \mu\text{m}$; 浸出设备选择球磨浸出器, 内置碳酸铵溶液, 碳酸铵浓度为 $35\text{g}-(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3/100\text{g}-\text{H}_2\text{O}$, 并按照理论量的 1.3 倍加入碳酸氢铵; 将熟料放入浸出设备, 在 40°C 下反应 9h。反应结束后, 浸出矿浆抽滤, 用纯水洗涤滤饼三次。钨的浸出率为 95.99%。然后, 类似实施例 3, APT 产品达到国家 0 级品标准要求。

[0159] 实施例 57: 将某白钨矿 (WO_3 质量百分含量为 49.53%, Fe 质量百分含量为 0.43%) 按生成 Ca_3WO_6 理论量的 2.33 倍, 配入熟料浸出渣进行磨细混匀后得到生料, 生料粒度 $\leq 45 \mu\text{m}$, 然后, 在焙烧炉中性气氛 1200°C 下焙烧 5h, 得到熟料, 熟料冷却至室温后, 用

振动磨磨细,熟料粒度 $\leq 74\ \mu\text{m}$;浸出设备选择球磨浸出器,内置碳酸铵饱和溶液,并按照理论量的 1.4 倍加入碳酸氢铵;将熟料放入浸出设备,在 20°C 下反应 6h。反应结束后,浸出矿浆抽滤,用纯水洗滤饼三次。钨的浸出率为 78.01%。

[0160] 实施例 58: 将某钨细泥(WO_3 质量百分含量为 16.22%)按生成 Ca_3WO_6 理论量的 2.67 倍,配入熟料浸出渣进行磨细混匀后得到生料,生料粒度 $\leq 96\ \mu\text{m}$,然后,在焙烧炉还原气氛 1400°C 下焙烧 3h,得到熟料,熟料冷却至室温后,用球磨机磨细,熟料粒度 $\leq 45\ \mu\text{m}$;浸出设备选择带搅拌的浸出槽,内置碳酸铵饱和溶液;将熟料放入浸出设备,同时加入氨水(使浸出溶液中 NH_3 的质量百分含量为 6%)并密闭,在 30°C 下反应 4h。反应结束后,浸出矿浆抽滤,用纯水洗滤饼三次。钨的浸出率为 81.51%。然后,类似实施例 3 但补充碳酸铵、碳酸氢铵、氨水和 CO_2 。

[0161] 实施例 59: 将某白钨矿(WO_3 质量百分含量为 52.33%, Fe 质量百分含量为 2.04%)按生成 Ca_3WO_6 和 Ca_2FeWO_6 理论量的 1.17 倍,配入熟料浸出渣进行磨细混匀后得到生料,生料粒度 $\leq 45\ \mu\text{m}$,然后,在焙烧炉中性气氛 965°C 下焙烧 8h,得到熟料,熟料冷却至室温后,用离心磨机磨细,熟料粒度 $\leq 45\ \mu\text{m}$;浸出设备选择球磨浸出器,内置碳酸铵溶液,碳酸铵浓度为 $20\text{g}-(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3/100\text{g}-\text{H}_2\text{O}$,并按照理论量的 1.4 倍加入碳酸氢铵;将熟料放入浸出设备,在 18°C 下反应 6.5h。反应结束后,浸出矿浆抽滤,用纯水洗滤饼三次。钨的浸出率为 92.96%。然后,类似实施例 3。

[0162] 实施例 60: 将某黑白钨混合矿(WO_3 质量百分含量为 43.20%, Fe 质量百分含量为 7.18%)按生成 Ca_3WO_6 和 Ca_2FeWO_6 理论量的 1.07 倍,配入熟料浸出渣及氟化钙进行磨细混匀后得到生料,氟化钙的加入量为干钨矿物原料量的 1.5% (质量百分数),生料粒度 $\leq 45\ \mu\text{m}$,然后,在焙烧炉中性气氛 850°C 下焙烧 3h,得到熟料,熟料冷却至室温后,用振动磨磨细,熟料粒度 $\leq 45\ \mu\text{m}$;浸出设备选择球磨浸出器,内置碳酸铵饱和溶液,并按照理论量的 1.25 倍加入碳酸氢铵;将熟料放入浸出设备,在 28°C 下反应 3.5h。反应结束后,浸出矿浆抽滤,用纯水洗滤饼三次。钨的浸出率为 96.76%。然后,类似实施例 3,APT 产品达到国家 0 级品标准要求。

[0163] 实施例 61: 将某白钨矿(WO_3 质量百分含量为 49.53%, Fe 质量百分含量为 0.43%)按生成 Ca_3WO_6 理论量的 3.0 倍,配入熟料浸出渣及氟化钙进行磨细混匀后得到生料,氟化钙的加入量为干钨矿物原料量的 1% (质量百分数),生料粒度 $\leq 45\ \mu\text{m}$,然后,在焙烧炉中性气氛 950°C 下焙烧 4h,得到熟料,熟料冷却至室温后,用球磨机磨细,熟料粒度 $\leq 96\ \mu\text{m}$;浸出设备选择球磨浸出器,内置碳酸铵饱和溶液;将熟料放入浸出设备,同时加入氨水(使浸出溶液中 NH_3 的质量百分含量为 5.9%)并密闭,在 47°C 下反应 4.5h。反应结束后,浸出矿浆抽滤,用纯水洗滤饼三次。钨的浸出率为 98.15%。然后,类似实施例 3 但补充氨水和 CO_2 。

[0164] 实施例 62: 将某白钨矿(WO_3 质量百分含量为 49.53%, Fe 质量百分含量为 0.43%)按生成 Ca_3WO_6 理论量的 1.07 倍,配入熟料浸出渣及氟化钙进行磨细混匀后得到生料,氟化钙的加入量为干钨矿物原料量的 2.8% (质量百分数),生料粒度 $\leq 45\ \mu\text{m}$,然后,在焙烧炉中性气氛 845°C 下焙烧 5h,得到熟料,熟料冷却至室温后,用球磨机磨细,熟料粒度 $\leq 45\ \mu\text{m}$;浸出设备选择带搅拌的浸出槽,内置碳酸铵溶液,碳酸铵浓度为 $40\text{g}-(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3/100\text{g}-\text{H}_2\text{O}$;将熟料放入浸出设备,同时加入氨水(使浸出溶液中 NH_3 的质量百

分含量为 4%) 并密闭, 在 45℃ 下反应 4.5h。反应结束后, 浸出矿浆抽滤, 用纯水洗涤滤饼三次。钨的浸出率为 97.65%。然后, 类似实施例 3 但补充氨水和 CO₂。

[0165] 实施例 63: 将某白钨矿 (WO₃ 质量百分含量为 49.53%, Fe 质量百分含量为 0.43%) 按生成 Ca₃WO₆ 理论量的 1.27 倍, 配入熟料浸出渣及氟化钙进行磨细混匀后得到生料, 氟化钙的加入量为干钨矿物原料量的 1.2% (质量百分数), 生料粒度 ≤ 120 μm, 然后, 在焙烧炉中性气氛 870℃ 下焙烧 3h, 得到熟料, 熟料冷却至室温后, 用球磨机磨细, 熟料粒度 ≤ 45 μm; 浸出设备选择带搅拌的浸出槽, 内置碳酸铵溶液, 碳酸铵浓度为 45g-(NH₄)₂CO₃/100g-H₂O; 将熟料放入浸出设备, 同时加入氨水 (使浸出溶液中 NH₃ 的质量百分含量为 7.9%) 并密闭, 在 5℃ 下反应 15h。反应结束后, 浸出矿浆抽滤, 用纯水洗涤滤饼三次。钨的浸出率为 93.15%。然后类似实施例 3 但补充碳酸铵、氨水和 CO₂。

[0166] 实施例 64: 将某白钨矿 (WO₃ 质量百分含量为 52.33%, Fe 质量百分含量为 2.04%) 按生成 Ca₃WO₆ 和 Ca₂FeWO₆ 理论量的 1.5 倍, 配入熟料浸出渣及氟化钙进行磨细混匀后得到生料, 氟化钙的加入量为干钨矿物原料量的 5.4% (质量百分数), 生料粒度 ≤ 45 μm, 然后, 在焙烧炉中性气氛 750℃ 下焙烧 4h, 得到熟料, 熟料冷却至室温后, 用振动磨磨细, 熟料粒度 ≤ 45 μm; 浸出设备选择球磨浸出器, 内置碳酸铵饱和溶液, 并按照理论量的 1.2 倍加入碳酸氢铵; 将熟料放入浸出设备, 在 38℃ 下反应 5h。反应结束后, 浸出矿浆抽滤, 用纯水洗涤滤饼 2 次。钨的浸出率为 97.22%。然后, 类似实施例 3, APT 产品达到国家 0 级品标准要求。

[0167] 实施例 65: 将某白钨矿 (WO₃ 质量百分含量为 52.33%, Fe 质量百分含量为 2.04%) 按生成 Ca₃WO₆ 和 Ca₂FeWO₆ 理论量的 1.13 倍, 配入熟料浸出渣及氟化钙进行磨细混匀后得到生料, 氟化钙的加入量为干钨矿物原料量的 3% (质量百分数), 生料粒度 ≤ 45 μm, 然后, 在焙烧炉中性气氛 760℃ 下焙烧 15h, 得到熟料, 熟料冷却至室温后, 用棒磨机磨细, 熟料粒度 ≤ 45 μm; 浸出设备选择搅拌浸出器, 内置碳酸铵饱和溶液, 并按照理论量的 1.2 倍加入碳酸氢铵; 将熟料放入浸出设备, 在 38℃ 下反应 5h。反应结束后, 浸出矿浆抽滤, 用纯水洗涤滤饼 2 次。钨的浸出率为 97.35%。然后, 类似实施例 3, APT 产品达到国家 0 级品标准要求。

[0168] 实施例 66: 将某白钨矿 (WO₃ 质量百分含量为 52.33%, Fe 质量百分含量为 2.04%) 按生成 Ca₃WO₆ 和 Ca₂FeWO₆ 理论量的 1.4 倍, 配入熟料浸出渣进行磨细混匀后得到生料, 生料粒度 ≤ 45 μm, 然后, 在焙烧炉中性气氛 980℃ 下焙烧 8h, 得到熟料, 熟料冷却至室温后, 用球磨机磨细, 熟料粒度 ≤ 45 μm; 浸出设备选择搅拌浸出器, 内置碳酸铵饱和溶液, 并按照理论量的 4 倍加入碳酸氢铵; 将熟料放入浸出设备, 在 50℃ 下反应 4h。反应结束后, 浸出矿浆抽滤, 用纯水洗涤滤饼 4 次。钨的浸出率为 96.33%。然后, 类似实施例 3, APT 产品达到国家 0 级品标准要求。

[0169] 实施例 67: 将某白钨矿 (WO₃ 质量百分含量为 52.33%, Fe 质量百分含量为 2.04%) 按生成 Ca₃WO₆ 和 Ca₂FeWO₆ 理论量的 1.37 倍, 配入石灰石及萤石进行磨细混匀后得到生料, 萤石的加入量为干钨矿物原料量的 6% (质量百分数), 生料粒度 ≤ 48 μm, 然后, 在焙烧炉中性气氛 970℃ 下焙烧 2h, 得到熟料, 熟料冷却至室温后, 用搅拌磨机磨细, 熟料粒度 ≤ 40 μm; 浸出设备选择搅拌浸出器, 内置碳酸铵溶液, 碳酸铵浓度为 25g-(NH₄)₂CO₃/100g-H₂O, 并按照理论量的 1.4 倍加入碳酸氢铵; 将熟料放入浸出设备,

在 80℃ 下反应 0.5h。反应结束后,浸出矿浆抽滤,用纯水洗涤滤饼 2 次。钨的浸出率为 96.36%。然后,类似实施例 3,APT 产品达到国家 0 级品标准要求。

[0170] 实施例 68: 将某白钨矿 (WO_3 质量百分含量为 52.33%, Fe 质量百分含量为 2.04%) 按生成 Ca_3WO_6 和 Ca_2FeWO_6 理论量的 2.17 倍,配入熟料浸出渣进行磨细混匀后得到生料,生料粒度 $\leq 53 \mu\text{m}$,然后,在焙烧炉中性气氛 990℃ 下焙烧 8h,得到熟料,熟料冷却至室温后,用棒磨机磨细,熟料粒度 $\leq 74 \mu\text{m}$;浸出设备选择球磨浸出器,内置碳酸铵饱和溶液,并按照理论量的 3 倍加入碳酸氢铵;将熟料放入浸出设备,在 62℃ 下反应 4h。反应结束后,浸出矿浆抽滤,用纯水洗涤滤饼 5 次。钨的浸出率为 97.70%。然后,类似实施例 3,APT 产品达到国家 0 级品标准要求。

[0171] 实施例 69: 将某白钨矿 (WO_3 质量百分含量为 52.33%, Fe 质量百分含量为 2.04%) 按生成 Ca_3WO_6 和 Ca_2FeWO_6 理论量的 1.57 倍,配入熟料浸出渣及萤石进行磨细混匀后得到生料,萤石的加入量为干钨矿物原料量的 4% (质量百分数),生料粒度 $\leq 45 \mu\text{m}$,然后,在焙烧炉中性气氛 980℃ 下焙烧 2h,得到熟料,熟料冷却至室温后,用球磨机磨细,熟料粒度 $\leq 40 \mu\text{m}$;浸出设备选择搅拌浸出器,内置碳酸铵饱和溶液,并按照理论量的 1.6 倍加入碳酸氢铵;将熟料放入浸出设备,在 75℃ 下反应 3.5h。反应结束后,浸出矿浆抽滤,用纯水洗涤滤饼 2 次。钨的浸出率为 97.01%。然后,类似实施例 3,APT 产品达到国家 0 级品标准要求。

[0172] 实施例 70: 将某白钨矿 (WO_3 质量百分含量为 49.53%, Fe 质量百分含量为 0.43%) 按生成 Ca_3WO_6 理论量的 1.07 倍,配入熟料浸出渣及氟化钙进行磨细混匀后得到生料,氟化钙的加入量为干钨矿物原料量的 2.5% (质量百分数),生料粒度 $\leq 36 \mu\text{m}$,然后,在焙烧炉中性气氛 880℃ 下焙烧 1h,得到熟料,熟料冷却至室温后,用球磨机磨细,熟料粒度 $\leq 45 \mu\text{m}$;浸出设备选择带搅拌的浸出槽,内置碳酸铵饱和溶液;将熟料放入浸出设备,同时加入氨水 (使浸出溶液中 NH_3 的质量百分含量为 6.7%) 并密闭,在 90℃ 下反应 0.5h。反应结束后,浸出矿浆抽滤,用纯水洗涤滤饼三次。钨的浸出率为 93.15%。然后类似实施例 3 但补充氨水和 CO_2 。

[0173] 实施例 71: 将某白钨矿 (WO_3 质量百分含量为 49.53%, Fe 质量百分含量为 0.43%) 按生成 Ca_3WO_6 理论量的 1.27 倍,配入熟料浸出渣及氟化钙进行磨细混匀后得到生料,氟化钙的加入量为干钨矿物原料量的 3.6% (质量百分数),生料粒度 $\leq 90 \mu\text{m}$,然后,在焙烧炉中性气氛 860℃ 下焙烧 1h,得到熟料,熟料冷却至室温后,用球磨机磨细,熟料粒度 $\leq 45 \mu\text{m}$;浸出设备选择带搅拌的浸出槽,内置碳酸铵饱和溶液,并按照理论量的 1.1 倍加入碳酸氢铵;将熟料放入浸出设备,在 45℃ 下反应 6h。反应结束后,浸出矿浆压滤,用纯水洗涤滤饼三次。钨的浸出率为 97.09%。然后,类似实施例 3 但补充碳酸铵、碳酸氢铵、氨水和 CO_2 。

[0174] 实施例 72: 将某白钨矿 (WO_3 质量百分含量为 49.53%, Fe 质量百分含量为 0.43%) 按生成 Ca_3WO_6 理论量的 1.03 倍,配入熟料浸出渣及氟化钙进行磨细混匀后得到生料,氟化钙的加入量为干钨矿物原料量的 4.8% (质量百分数),生料粒度 $\leq 45 \mu\text{m}$,然后,在焙烧炉还原性气氛 880℃ 下焙烧 1h,得到熟料,熟料冷却至室温后,用振动磨磨细,熟料粒度 $\leq 74 \mu\text{m}$;浸出设备选择球磨浸出器,内置碳酸铵饱和溶液;将熟料放入浸出设备,同时加入氨水 (使浸出溶液中 NH_3 的质量百分含量为 7.5%) 并密闭,在 32℃ 下反应 3.8h。

反应结束后,浸出矿浆抽滤,用纯水洗涤滤饼三次。钨的浸出率为 97.75%。然后,类似实施例 3 但补充氨水和 CO_2 。

[0175] 实施例 73: 将某白钨矿 (WO_3 质量百分含量为 49.53%, Fe 质量百分含量为 0.43%) 按生成 Ca_3WO_6 理论量的 1.27 倍, 配入熟料浸出渣及氟化钙进行磨细混匀后得到生料, 氟化钙的加入量为干钨矿物原料量的 0.7% (质量百分数), 生料粒度 $\leq 45 \mu\text{m}$, 然后, 在焙烧炉中性气氛 880°C 下焙烧 9h, 得到熟料, 熟料冷却至室温后, 用球磨机磨细, 熟料粒度 $\leq 74 \mu\text{m}$; 浸出设备选择球磨浸出器, 内置碳酸铵饱和溶液; 将熟料放入浸出设备, 同时加入氨水 (使浸出溶液中 NH_3 的质量百分含量为 8.6%) 并密闭, 在 32°C 下反应 3.8h。反应结束后, 浸出矿浆抽滤, 用纯水洗涤滤饼三次。钨的浸出率为 98.65%。然后类似实施例 3 但补充碳酸铵、氨水和 CO_2 。

[0176] 实施例 74: 将某白钨矿 (WO_3 质量百分含量为 49.53%, Fe 质量百分含量为 0.43%) 按生成 Ca_3WO_6 理论量的 1.23 倍, 配入熟料浸出渣及氟化钙进行磨细混匀后得到生料, 氟化钙的加入量为干钨矿物原料量的 4.5% (质量百分数), 生料粒度 $\leq 45 \mu\text{m}$, 然后, 在焙烧炉中, 空气气氛下, 800°C 焙烧 2.0h, 得到熟料。熟料冷却至室温后, 用振动磨矿机磨细, 熟料粒度 $\leq 45 \mu\text{m}$ 。称取 25.0g 磨细后的熟料加入到带通气和机械搅拌装置的反应釜中, 同时加入 $60\text{g}-(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3/100\text{g}-\text{H}_2\text{O}$ 的碳酸铵溶液 100mL 并密闭, 然后, 通入 CO_2 气体, 控制反应体系的绝对压力为 2atm, 在 80°C 下反应 4h。反应结束后, 浸出矿浆采用真空抽滤, 用纯水洗涤滤饼三次。熟料中钨的浸出率为 97.25%。

[0177] 实施例 75: 将某黑白钨混合矿 (WO_3 质量百分含量为 63.75%, Fe 质量百分含量为 5.90%) 按生成 Ca_3WO_6 和 Ca_2FeWO_6 理论量的 1.5 倍, 配入熟料浸出渣及氟化钙进行磨细混匀后得到生料, 氟化钙的加入量为干钨矿物原料量的 0.5% (质量百分数), 生料粒度 $\leq 45 \mu\text{m}$, 然后, 在竖炉中, 弱还原性气氛下, 1000°C 焙烧 3.0h, 得到熟料。熟料冷却至室温后, 用球磨机磨细, 熟料粒度 $\leq 45 \mu\text{m}$ 。称取 30.0g 磨细后的熟料加入到带通气和机械搅拌装置的反应釜中, 同时加入 $45\text{g}-(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3/100\text{g}-\text{H}_2\text{O}$ 的碳酸铵溶液 100mL 并密闭, 然后通入 CO_2 气体, 控制反应体系的绝对压力为 2atm, 在 70°C 下反应 4h。反应结束后, 浸出矿浆采用真空抽滤, 用纯水洗涤滤饼三次。熟料中钨的浸出率为 95.17%。

[0178] 实施例 76: 将某黑钨矿 (WO_3 质量百分含量为 60.40%, Fe 质量百分含量为 15.08%) 按生成 Ca_3WO_6 和 Ca_2FeWO_6 理论量的 1.27 倍, 配入熟料浸出渣及氟化钙进行磨细、混匀后得到生料, 氟化钙的加入量为干钨矿物原料量的 3% (质量百分数), 生料粒度 $\leq 45 \mu\text{m}$, 然后, 在管式焙烧炉中, 中性气氛下, 800°C 下焙烧 6.0h, 得到熟料, 熟料冷却至室温后, 用棒磨机磨细, 熟料粒度 $\leq 45 \mu\text{m}$; 浸出设备选择带搅拌的浸出槽, 内置碳酸铵饱和溶液, 并按照理论量的 1.2 倍加入碳酸氢铵; 将熟料放入浸出设备, 在 80°C 下反应 4h。反应结束后, 浸出矿浆采用真空抽滤, 用纯水洗涤滤饼三次。钨的浸出率为 97.13%。然后, 类似实施例 3 补充损失的碳酸铵。

[0179] 实施例 77: 将某黑钨矿 (WO_3 质量百分含量为 42.17%, Fe 质量百分含量为 11.34%) 按生成 Ca_3WO_6 和 Ca_2FeWO_6 理论量的 1.17 倍, 配入熟料浸出渣及氟化钙进行磨细混匀后得到生料, 氟化钙的加入量为干钨矿物原料量的 0.9% (质量百分数), 生料粒度 $\leq 45 \mu\text{m}$ 。然后, 在焙烧炉中, 弱还原性气氛下, 950°C 焙烧 5.0h, 得到熟料, 熟料冷却至室温后, 用搅拌磨磨细, 熟料粒度 $\leq 40 \mu\text{m}$; 浸出设备选择球磨溶出器, 内置碳酸铵饱和溶液,

并按照理论量的 1.1 倍加入碳酸氢铵；将熟料放入浸出设备，在 75℃ 下反应 4h。反应结束后，浸出矿浆采用真空抽滤，用纯水洗涤滤饼三次。钨的浸出率为 96.78%。然后，类似实施例 3 但补充碳酸氢铵。

[0180] 实施例 78：将某白钨矿 (WO_3 质量百分含量为 49.53%，Fe 质量百分含量为 0.43%) 按生成 Ca_3WO_6 理论量的 2.0 倍，配入熟料浸出渣及氟化钙进行磨细混匀后得到生料，氟化钙的加入量为干钨矿物原料量的 2.4% (质量百分数)，生料粒度 $\leq 30 \mu m$ ，然后在焙烧炉中性气氛 870℃ 下焙烧 4h，得到熟料，熟料冷却至室温后，用行星磨磨细，熟料粒度 $\leq 74 \mu m$ ；浸出设备选择球磨浸出器，内置碳酸铵饱和溶液；将熟料放入浸出设备，同时加入氨水 (使浸出溶液中 NH_3 的质量百分含量为 6.5%) 并密闭，在 30℃ 下反应 4h。反应结束后，浸出矿浆抽滤，用纯水洗涤滤饼三次。钨的浸出率为 98.09%。然后类似实施例 3 但补充氨水和 CO_2 。

[0181] 实施例 79：将某白钨矿 (WO_3 质量百分含量为 52.33%，Fe 质量百分含量为 2.04%) 按生成 Ca_3WO_6 和 Ca_2FeWO_6 理论量的 2.33 倍，配入熟料浸出渣进行磨细混匀后得到生料，生料粒度 $\leq 25 \mu m$ ，然后，在焙烧炉中性气氛 1000℃ 下焙烧 7h，得到熟料，熟料冷却至室温后，用振动磨机磨细，熟料粒度 $\leq 45 \mu m$ ；浸出设备选择球磨浸出器，内置碳酸铵溶液，碳酸铵浓度为 60g- $(NH_4)_2CO_3/100g-H_2O$ ，并按照理论量的 1.3 倍加入碳酸氢铵；将熟料放入浸出设备，在 40℃ 下反应 9h。反应结束后，浸出矿浆抽滤，用纯水洗涤滤饼三次。钨的浸出率为 98.03%。然后，类似实施例 3，APT 产品达到国家 0 级品标准要求。

[0182] 实施例 80：将某白钨矿 (WO_3 质量百分含量为 49.53%，Fe 质量百分含量为 0.43%) 按生成 Ca_3WO_6 理论量的 1.0 倍，配入熟料浸出渣及氟化钙进行磨细混匀后得到生料，氟化钙的加入量为干钨矿物原料量的 3.2% (质量百分数)，生料粒度 $\leq 45 \mu m$ ，然后，在焙烧炉中性气氛 950℃ 下焙烧 5h，得到熟料，熟料冷却至室温后，用雷蒙磨机磨细，熟料粒度 $\leq 8 \mu m$ ；浸出设备选择带搅拌的浸出槽，内置碳酸铵饱和溶液；将熟料放入浸出设备，同时加入氨水 (使浸出溶液中 NH_3 的质量百分含量为 10.0%) 并密闭，控制浸出体系的绝对压力为 1.0atm，在 20℃ 下反应 12h。反应结束后，浸出矿浆抽滤，用纯水洗涤滤饼三次。钨的浸出率为 96.20%。然后，类似实施例 3 但补充碳酸氢铵、氨水和 CO_2 。

[0183] 实施例 81：将某钨细泥 (WO_3 质量百分含量为 16.22%) 按生成 Ca_3WO_6 理论量的 2.67 倍，配入熟料浸出渣进行磨细混匀后得到生料，生料粒度 $\leq 45 \mu m$ ，然后，在焙烧炉还原气氛 950℃ 下焙烧 3h，得到熟料，熟料冷却至室温后，用球磨机磨细，熟料粒度 $\leq 45 \mu m$ ；浸出设备选择带搅拌的浸出槽，内置碳酸铵饱和溶液；将熟料放入浸出设备，同时加入氨水 (使浸出溶液中 NH_3 的质量百分含量为 6.3%) 并密闭，在 35℃ 下反应 15h。反应结束后，浸出矿浆抽滤，用纯水洗涤滤饼三次。钨的浸出率为 91.51%。然后，补充氨水和 CO_2 。

[0184] 实施例 82：将某白钨矿 (WO_3 质量百分含量为 52.33%，Fe 质量百分含量为 2.04%) 按生成 Ca_3WO_6 和 Ca_2FeWO_6 理论量的 1.2 倍，配入熟料浸出渣及氟化钙进行磨细混匀后得到生料，氟化钙的加入量为干钨矿物原料量的 4.1% (质量百分数)，生料粒度 $\leq 45 \mu m$ ，然后，在焙烧炉中性气氛 965℃ 下焙烧 1.5h，得到熟料，熟料冷却至室温后，用振动磨磨细，熟料粒度 $\leq 60 \mu m$ ；浸出设备选择球磨浸出器，内置碳酸铵-钨酸铵混合溶液，碳酸铵浓度为 45g- $(NH_4)_2CO_3/100g-H_2O$ ，溶液中 WO_3 浓度为 40g/L，并按照理论量的 2 倍加入碳酸氢铵；将熟料放入浸出设备，在 18℃ 下反应 6.5h。反应结束后，浸出矿浆抽滤，用纯水洗

涤滤饼三次。钨的浸出率为 97.96%。然后,类似实施例 3, APT 产品达到国家 0 级品标准要求。

[0185] 实施例 83: 将某黑白钨混合矿 (WO_3 质量百分含量为 43.20%, Fe 质量百分含量为 7.18%) 按生成 Ca_3WO_6 和 Ca_2FeWO_6 理论量的 1.1 倍, 配入熟料浸出渣及氟化钙进行磨细混匀后得到生料, 氟化钙的加入量为干钨矿物原料量的 2.2% (质量百分数), 生料粒度 $\leq 45 \mu m$, 然后在焙烧炉中性气氛 850℃ 下焙烧 3h, 得到熟料, 熟料冷却至室温后, 用棒磨机磨细, 熟料粒度 $\leq 45 \mu m$; 浸出设备选择球磨浸出器, 内置碳酸铵溶液, 碳酸铵浓度为 40g- $(NH_4)_2CO_3/100g-H_2O$, 并按照理论量的 1.25 倍加入碳酸氢铵; 将熟料放入浸出设备, 在 42℃ 下反应 20h。反应结束后, 浸出矿浆抽滤, 用纯水洗涤滤饼三次。钨的浸出率为 98.76%。然后, 类似实施例 3 但补充碳酸铵和碳酸氢铵, APT 产品达到国家 0 级品标准要求。

[0186] 实施例 84: 将某白钨矿 (WO_3 质量百分含量为 49.53%, Fe 质量百分含量为 0.43%) 按生成 Ca_3WO_6 理论量的 3.0 倍, 配入熟料浸出渣及氟化钙进行磨细混匀后得到生料, 氟化钙的加入量为干钨矿物原料量的 0.55% (质量百分数), 生料粒度 $\leq 30 \mu m$, 然后, 在焙烧炉中性气氛 950℃ 下焙烧 4h, 得到熟料, 熟料冷却至室温后, 用球磨机磨细, 熟料粒度 $\leq 45 \mu m$; 浸出设备选择带搅拌的浸出槽, 内置饱和碳酸铵和含 60g/L WO_3 的钨酸铵混合溶液; 将熟料放入浸出设备, 同时加入氨水 (使浸出溶液中 NH_3 的质量百分含量为 9.1%) 并密闭, 在 37℃ 下反应 4.5h。反应结束后, 浸出矿浆压滤, 用纯水洗涤滤饼三次。钨的浸出率为 98.72%。然后类似实施例 3 但补充氨水和 CO_2 。

[0187] 实施例 85: 将某白钨矿 (WO_3 质量百分含量为 49.53%, Fe 质量百分含量为 0.43%) 按生成 Ca_3WO_6 理论量的 0.9 倍, 配入熟料浸出渣进行磨细混匀后得到生料, 生料粒度 $\leq 45 \mu m$, 然后, 在焙烧炉中性气氛 845℃ 下焙烧 2.5h, 得到熟料, 熟料冷却至室温后, 用悬辊粉碎机磨细, 熟料粒度 $\leq 74 \mu m$; 浸出设备选择带搅拌的浸出槽, 内置碳酸铵饱和溶液, 并按照理论量的 1.2 倍加入碳酸氢铵; 将熟料放入浸出设备, 在 45℃ 下反应 4.5h。反应结束后, 浸出矿浆抽滤, 用纯水洗涤滤饼三次。钨的浸出率为 81.65%。然后类似实施例 3 但补充氨水和 CO_2 。

[0188] 实施例 86: 将某白钨矿 (WO_3 质量百分含量为 49.53%, Fe 质量百分含量为 0.43%) 按生成 Ca_3WO_6 理论量的 1.27 倍, 配入熟料浸出渣及氟化钙进行磨细混匀后得到生料, 氟化钙的加入量为干钨矿物原料量的 1.5% (质量百分数), 生料粒度 $\leq 45 \mu m$, 然后, 在焙烧炉中性气氛 870℃ 下焙烧 1h, 得到熟料, 熟料冷却至室温后, 用球磨机磨细, 熟料粒度 $\leq 45 \mu m$; 浸出设备选择带球磨的浸出槽, 内置过饱和碳酸铵浆液, 碳酸铵浓度为 100g- $(NH_4)_2CO_3/100gH_2O$; 将熟料放入浸出设备, 同时加入氨水 (使浸出溶液中 NH_3 的质量百分含量为 6.5%) 并密闭, 在 52℃ 下反应 3.8h。反应结束后, 浸出矿浆抽滤, 用纯水洗涤滤饼三次。钨的浸出率为 98.25%。然后类似实施例 3 但补充碳酸铵、碳酸氢铵、氨水和 CO_2 。

[0189] 实施例 87: 将某白钨矿 (WO_3 质量百分含量为 52.33%, Fe 质量百分含量为 2.04%) 按生成 Ca_3WO_6 和 Ca_2FeWO_6 理论量的 1.5 倍, 配入石灰石及萤石进行磨细混匀后得到生料, 萤石的加入量为干钨矿物原料量的 2.6% (质量百分数), 生料粒度 $\leq 45 \mu m$, 然后, 在焙烧炉还原性气氛 920℃ 下焙烧 2h, 得到熟料, 熟料冷却至室温后, 用雷蒙磨机磨细, 熟料粒度 $\leq 8 \mu m$; 浸出设备选择搅拌浸出器, 内置碳酸铵饱和溶液, 并按照理论量的 1.2 倍

加入碳酸氢铵；将熟料放入浸出设备，在 38℃ 下反应 5h。反应结束后，浸出矿浆抽滤，用纯水洗涤滤饼 2 次。钨的浸出率为 98.12%。然后，类似实施例 3，APT 产品达到国家 0 级品标准要求。

[0190] 实施例 88：将某白钨矿 (WO_3 质量百分含量为 52.33%，Fe 质量百分含量为 2.04%) 按生成 Ca_3WO_6 和 Ca_2FeWO_6 理论量的 1.13 倍，配入实施例 86 中熟料浸出后的渣（主要成分为 $CaCO_3$ ）及氟化钙进行磨细混匀后得到生料，氟化钙的加入量为干钨矿物原料量的 4.1%（质量百分数），生料粒度 $\leq 100 \mu m$ ，然后，在焙烧炉中性气氛 960℃ 下焙烧 2h，得到熟料，熟料冷却至室温后，用振动磨磨细，熟料粒度 $\leq 45 \mu m$ ；浸出设备选择搅拌浸出器，内置碳酸铵饱和溶液，并按照理论量的 1.2 倍加入碳酸氢铵；将熟料放入浸出设备，在 50℃ 下反应 3h。反应结束后，浸出矿浆抽滤，用纯水洗涤滤饼 5 次。钨的浸出率为 98.39%。然后，类似实施例 3，APT 产品达到国家 0 级品标准要求。

[0191] 实施例 89：将某白钨矿 (WO_3 质量百分含量为 52.33%，Fe 质量百分含量为 2.04%) 按生成 Ca_3WO_6 和 Ca_2FeWO_6 理论量的 1.4 倍，配入实施例 88 中熟料浸出后的渣及氟化钙进行磨细混匀后得到生料，氟化钙的加入量为干钨矿物原料量的 0.2%（质量百分数），生料粒度 $\leq 74 \mu m$ ，然后，在焙烧炉中性气氛 980℃ 下焙烧 1.5h，得到熟料，熟料冷却至室温后，用振动磨磨细，熟料粒度 $\leq 85 \mu m$ ；浸出设备选择球磨浸出器，内置过饱和碳酸铵浆液，碳酸铵浓度为 120g $(NH_4)_2CO_3/100g H_2O$ ，并按照理论量的 1.5 倍加入碳酸氢铵；将熟料放入浸出设备，在 70℃ 下反应 6h。反应结束后，浸出矿浆压滤，用纯水洗涤滤饼 4 次。钨的浸出率为 97.23%。然后，类似实施例 3 但补充碳酸铵和碳酸氢铵，APT 产品达到国家 0 级品标准要求。

[0192] 实施例 90：将某白钨矿 (WO_3 质量百分含量为 52.33%，Fe 质量百分含量为 2.04%) 按生成 Ca_3WO_6 和 Ca_2FeWO_6 理论量的 2.33 倍，配入熟料浸出渣进行磨细混匀后得到生料，生料粒度 $\leq 80 \mu m$ ，然后，在焙烧炉中性气氛 1000℃ 下焙烧 7h，得到熟料，熟料冷却至室温后，用振动磨磨细，熟料粒度 $\leq 45 \mu m$ ；浸出设备选择球磨浸出器，内置碳酸铵饱和溶液，并按照理论量的 1.3 倍加入碳酸氢铵；将熟料放入浸出设备，在 40℃ 下反应 24h。反应结束后，浸出矿浆抽滤，用纯水洗涤滤饼三次。钨的浸出率为 98.66%。然后，类似实施例 3，APT 产品达到国家 0 级品标准要求。

[0193] 实施例 91：将某白钨矿 (WO_3 质量百分含量为 49.53%，Fe 质量百分含量为 0.43%) 按生成 Ca_3WO_6 理论量的 1.33 倍，配入熟料浸出渣进行磨细混匀后得到生料，生料粒度 $\leq 53 \mu m$ ，然后，在焙烧炉中性气氛 950℃ 下焙烧 10h，得到熟料，熟料冷却至室温后，用球磨机磨细，熟料粒度 $\leq 45 \mu m$ ；浸出设备选择带搅拌的浸出槽，内置碳酸铵饱和溶液；将熟料放入浸出设备，同时加入氨水（使浸出溶液中 NH_3 的质量百分含量为 13.0%）并密闭，在 40℃ 下反应 20h。反应结束后，浸出矿浆抽滤，用纯水洗涤滤饼三次。钨的浸出率为 99.01%。然后，类似实施例 3 但补充氨水和 CO_2 。

[0194] 实施例 92：将某钨细泥 (WO_3 质量百分含量为 16.22%) 按生成 Ca_3WO_6 理论量的 2.67 倍，配入熟料浸出渣及氟化钙进行磨细混匀后得到生料，氟化钙的加入量为干钨矿物原料量的 6.5%（质量百分数），生料粒度 $\leq 45 \mu m$ ，然后，在焙烧炉还原气氛 750℃ 下焙烧 0.5h，得到熟料，熟料冷却至室温后，用离心磨机磨细，熟料粒度 $\leq 45 \mu m$ ；浸出设备选择球磨浸出器，内置碳酸铵饱和溶液；将熟料放入浸出设备，同时加入氨水（使浸出溶液中 NH_3

的质量百分含量为 8.5%) 并密闭, 在 45°C 下反应 4h。反应结束后, 浸出矿浆抽滤, 用纯水洗涤滤饼三次。钨的浸出率为 94.51%。然后, 类似实施例 3 但补充碳酸铵、碳酸氢铵、氨水和 CO₂。

[0195] 本发明人多年的反复探索和实践表明, 本领域的技术人员没有动机去考虑本发明的技术构思, 不存在采用“公知常识”或“惯用手段”的问题。退一步说, 即使有了构思, 涉及的多个因素往往都是相互制约的, 相互影响的, 并不是相互独立的, 即使采用正交设计等现代化科学手段, 仍然有无穷的可能组合, 而且不能预测出足够优异的技术方案, “有限次的实验”不可能得到各因素的适当取值, 足够优异的技术方案更不是“显而易见”的。

[0196] 本发明的以上众多实施例并不是对本发明的限定。本领域的技术人员可以理解, 在不偏离本发明的精神和构思的前提下, 任何对本发明技术方案的细节和形式进行的修改、补充、完善和替换, 均在所附权利要求书的保护范围内。

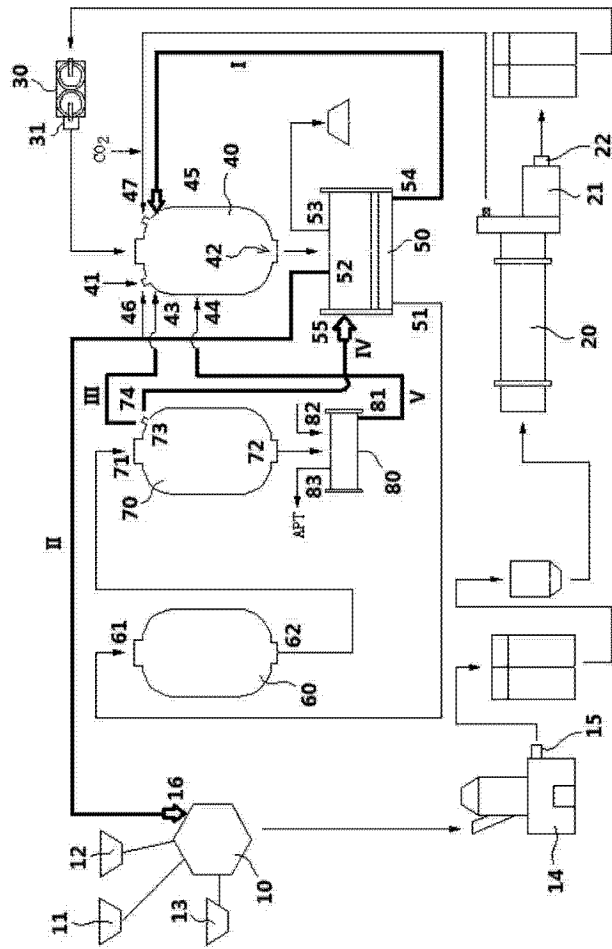


图 1

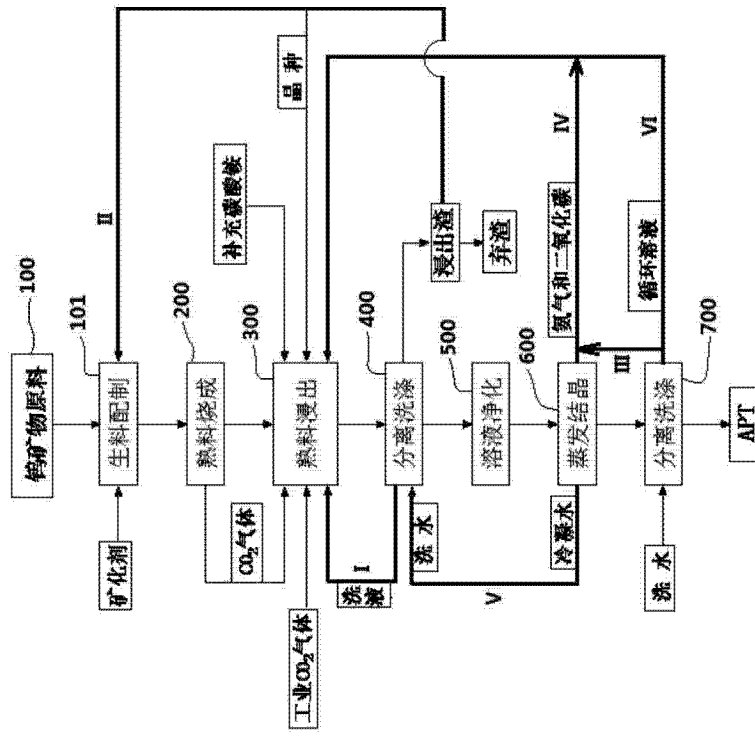


图 2