

# 基于单因素结合 Box-Behnken 法的钨酸铵蒸发结晶提纯

肖来荣<sup>1</sup>, 李绍豪<sup>1</sup>, 赵小军<sup>1</sup>, 王馨悦<sup>1</sup>, 王子豪<sup>1</sup>, 蔡圳阳<sup>1</sup>, 陆乐康<sup>1</sup>, 刘赛男<sup>2</sup>, 李庆

奎<sup>3</sup>

(1. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083;

2. 中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙 410083;

3. 郑州大学 材料科学与工程学院, 郑州 450001)

**摘要:** 本文采用单因素+Box-Behnken 响应曲面法对钨酸铵溶液蒸发结晶法除杂工艺进行优化, 以制备更高纯度的仲钨酸铵 (APT)。首先, 以降低 APT 中四种杂质 (Na、K、S、Mo 元素) 总含量为出发点, 利用单因素法初步确定结晶温度、搅拌线速度、钨酸铵溶液初始浓度的优选范围。其次, 通过 Box-Behnken 响应曲面法对 APT 的蒸发结晶除杂工艺进一步优化, 研究三种因素对 APT 中四种杂质总量的相互影响。结果表明, 三种因素对四种杂质总量的影响顺序为: 钨酸铵溶液初始浓度>蒸发温度>搅拌线速度; 较佳工艺条件为蒸发温度 94℃, 搅拌线速度 1.25m/s, 钨酸铵溶液初始浓度 73g/L。该实验条件下, 制备所得 APT 四种杂质总含量降低至 39.351ppm, 与响应曲面法模型的最优预测值的相对误差仅为 4.110%, APT 纯度达到 4N; 生成的 APT 晶体为伴生有少量碎晶的柱状长方体形貌, 层状结构明显, 粒径分布均匀, 晶粒细化明显。

**关键词:** 蒸发结晶; APT; 钨酸铵溶液; 响应曲面法; 杂质含量

中图分类号: TF841.1

文献标识码: A

文章编号:

钨作为一种重要的不可再生资源, 属于战略性金属资源之一, 同时钨及其合金因其高硬度、高密度、优异的高温强度和稳定的化学性质而被广泛应用于航空航天、汽车工业、化学工业等多个领域<sup>[1-4]</sup>。

仲钨酸铵 (APT) 是钨冶炼过程的中间产物, 在整个过程中具有承前启后的重要作用, 其化学质量直接影响其下游产品的质量<sup>[5]</sup>, 因此, 制备高纯 APT 是进一步制备高纯钨产品的前提。近年来, 市场对 APT 产品中的 Na、K、Mo、S 等杂质元素的浓度限制提出了更高的要求, 赵中伟等<sup>[6]</sup>针对 APT 晶体中 Na 含量较高的现象, 提出了制备一种 Na 吸附剂以去除钨酸铵溶液中微量的 Na 杂质, 其在工业应用中 Na 的去除率可达 97% 以上; 万林生等<sup>[7,8]</sup>采用活性炭吸附法有效减少了钨酸铵溶液中 S、Mo 等杂质元素的含量; 孙培梅等<sup>[9]</sup>的研究表明选择性沉淀法对降低钨酸盐溶液中 Mo 含量的具有较好的效果; 何良东等<sup>[10]</sup>根据离子交换法制取仲钨酸铵的原理, 通过配矿球磨、碱水过滤、离子交换等工序, 除去了 APT 中的 Na、K 等微量杂质元素。上述各种方法对于去除 APT 中特定杂质元素有着较为显著的作用, 但对于能否除去其他非特定杂质元素尚无法确定, 且工艺均较为复杂繁琐。习雪康<sup>[11]</sup>等研究蒸发结晶这一较简单的方法制取高

纯 APT, 结果表明蒸发结晶法能在一定程度上除去 APT 中的 K、Na、S、Mo 等杂质, 但是其具体工艺流程不能满足更高纯度的除杂要求 (该四种杂质总含量  $\leq 50$ ppm), 因此需要对其工艺条件进行优化。

目前工艺优化的方法包括单因素实验法、正交实验法以及响应曲面法 (常用的实验设计方法有 Box-Behnken 法、中央复合设计法)<sup>[12-14]</sup>。单因素法和正交实验法在获取单一因素的最佳工艺条件时较为简单方便, 但对于多因素相互影响的分析较为复杂, 而响应曲面法不仅可以连续地对各个水平进行分析, 试验的设计也更为合理, 能够快速根据试验数据分析得到较佳值, 并对其拟合<sup>[13]</sup>, 其中 Box-Behnken 相较于中央复合设计, 实验数量更少, 且适用于较少的因素数量。因此, 本文通过单因素+Box-Behnken 响应曲面法对钨酸铵溶液蒸发结晶制备高纯 APT<sup>[15]</sup>进行工艺优化, 在保证工艺简单的同时, 获得四种杂质元素总含量较低的 APT 晶体。以蒸发温度、搅拌线速度以及钨酸铵溶液初始浓度作为对蒸发结晶后杂质浓度的影响变量, 通过 Design-Expert 8.0.61 软件建立蒸发结晶除杂响应曲面回归模型, 为钨酸铵溶液蒸发结晶工艺除去 Na、K、S、Mo 等杂质元素提供数据参考, 同时为其实现工业化应

收到初稿日期:

基金项目: 国家重点研发计划 (2022YFC2904900)

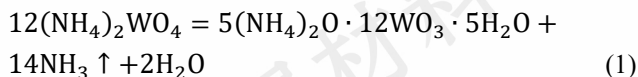
作者简介: 肖来荣, 男, 1968 年生, 博士, 教授, 中南大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410083, E-mail: xiaolr@csu.edu.cn

用提供支持。

## 1 实验

### 1.1 原理

蒸发结晶法制备仲钨酸铵是利用加热过程中钨酸铵溶液中氨气的不断挥发,使溶液中的氨浓度持续下降,从而析出仲钨酸铵晶体,过程中发生反应如下:



仲钨酸铵析出后,通过过滤最终使得可溶性杂质元素富集在残留液相中,从而提高仲钨酸铵的纯度。

### 1.2 实验方法与步骤

首先对仲钨酸铵粉末(99.95%)进行热分解处理,即将仲钨酸铵粉末置于马弗炉(KSL-1100X,合肥)中加热至280℃,保温50min;根据钨酸铵溶液初始浓度,将加热后的仲钨酸铵粉末称取一定量倒入分析纯氨水中,将其置于高压反应釜(TCYF-B-1L,上海),使用转子转动加速溶解,温度升高至95℃,并保温6h后即可获得钨酸铵溶液。

将钨酸铵溶液倒入单层玻璃反应釜(KY-DF-5L,上海)中,在蒸发结晶过程中控制蒸发温度、搅拌线速度以及钨酸铵溶液初始浓度,直至反应釜中溶液仅剩下约三分之一时停止加热,以保证结晶率;在蒸发结晶结束后,将产生的仲钨酸铵晶体与结晶母液的混合物用真空泵抽滤,使得母液与仲钨酸铵晶体分离,再使用蒸馏水洗涤仲钨酸铵晶体并用真空泵抽滤,重复两次后将洗净后的仲钨酸铵晶体置于烘箱中烘干,最终收集得到仲钨酸铵晶体成品,经过定容后检测结晶母液中杂质元素的浓度。

响应曲面试验设计方法:通过单因素法得到各因素水平的取值范围,利用Design-Expert8.0.61软件,根据Box-Behnken法对钨酸铵溶液蒸发结晶过程的主要影响因素进行响应曲面试验和分析。以蒸发结晶后产生的仲钨酸铵四种元素的总含量为响应值对钨酸铵溶液蒸发结晶工艺条件进行优化,得到最佳工艺条件。

### 1.3 分析与表征

利用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, 珀金埃尔/NEXION 2000)测定钨酸铵溶液和结晶母液中的杂质浓度;采用扫描电子显微镜(SEM, JSM-IT300LA)、激光粒度仪(LPSA, Mastersizer 2000 with Hydro2000M)和X射线衍射仪(XRD, X'Pert3 POWder)分析APT晶体的微观形貌和成分。

利用差减法计算各种杂质元素的析出率和在APT晶体中的质量百分比<sup>[4]</sup>。计算公式如下所示:

$$\text{APT 中的杂质含量} = \frac{C_0V_0 - C_1V_1}{C_0V_0} \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{APT 中的杂质含量} = \frac{C_0V_0 - C_1V_1}{m_{\text{APT}}} \times 100\% \quad (3)$$

其中  $C_0$  表示钨酸铵溶液中杂质元素的浓度,  $C_1$  表示母液中杂质元素的浓度, g/L;  $V_0$  和  $V_1$  为相对应溶液的体积, L;  $m_{\text{APT}}$  为蒸发结晶产生 APT 的质量 g。

## 2 结果与讨论

### 2.1 单因素实验

经梯次硫化的 APT 晶体中大部分杂质被除去,但是 K、Na、S 的含量依然较高;Mo 的化学性质与 W 极为相似,难以通过一次除杂完全去除,需要在制备高纯度 W 的各个工艺过程中重复除 Mo。因此本研究选择 Na、K、S、Mo 四种杂质进行单因素实验。

#### 2.1.1 蒸发温度对钨酸铵溶液蒸发结晶的影响

为了研究蒸发温度对钨酸铵溶液蒸发结晶的影响,保持其他工艺条件不变,在不同蒸发温度下进行钨酸铵溶液蒸发结晶实验,检测并分析 Na、K、S、Mo 四种杂质元素在母液中的浓度,得到蒸发温度对母液杂质含量的影响如图 1 所示。

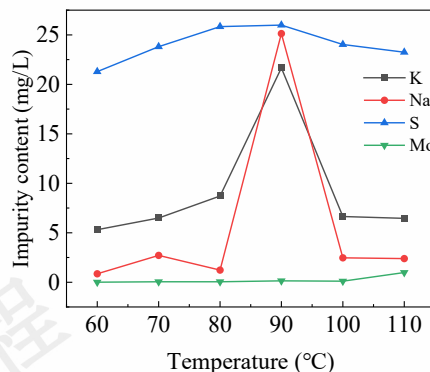


图 1 蒸发温度对母液杂质含量的影响

Fig.1 Effect of evaporation temperature on impurity content in mother liquor.

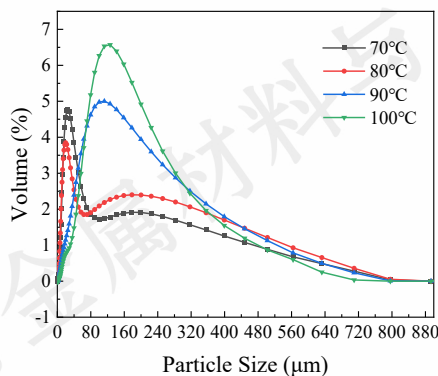


图 2 蒸发温度对 APT 的粒径分布的影响

Fig.2 Effect of evaporation temperature on the particle size distribution of APT was studied.

从图 1 可以看出,随着蒸发温度的升高,母液中四

种杂质含量呈现先上升后下降的趋势,在 90℃ 达到最大值。该现象与万林生<sup>[16]</sup>研究结果类似,高温可以提供更多的能量,有利于溶质分子与溶剂分子之间的相互作用,使杂质元素 K、Na、S、Mo 的溶解度增大,进而导致进入 APT 晶体的杂质含量减少。同时,在高温条件下,通常能获得较为均匀的粗晶;在低温下,往往会形成颗粒不均匀的细晶。这种不均匀的细晶具有更多缺陷且表面积较大<sup>[17]</sup>,使得杂质更加容易进入晶格,导致低温下最终析出的 APT 纯度较低。当结晶温度继续升高超过 90℃ 时,母液中的杂质含量开始下降,这是由于温度过高导致结晶速率过快,使得杂质元素 K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup> 被包裹在 APT 晶体内部, S、Mo 则吸附在 APT 晶体表面<sup>[11]</sup> 与其一同析出,从而导致母液中杂质含量减少。从图 2 中可以看出,随蒸发温度增加, APT 的粒径分布中细晶占比逐渐减少,粗晶含量不断增加,可以很好佐证上述观点。

### 2.1.2 搅拌线速度对钨酸铵溶液蒸发结晶的影响

为了研究搅拌线速度对钨酸铵溶液蒸发结晶的影响,保持其他工艺条件不变,在不同搅拌线速度下进行钨酸铵溶液蒸发结晶实验,检测并分析 Na、K、S、Mo 四种杂质元素在母液中的浓度,得到搅拌线速度对母液杂质含量的影响如图 2 所示。

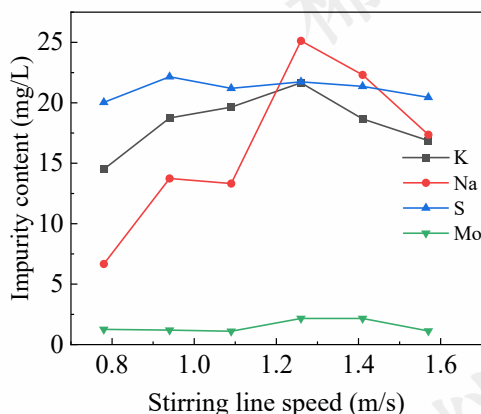


图 3 搅拌线速度对母液杂质含量的影响

Fig.3 Effect of stirring speed on impurity content in mother liquor.

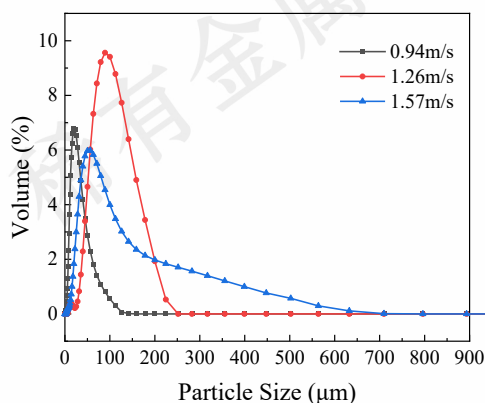


图 4 搅拌线速度对 APT 的粒径分布的影响

Fig.4 effect of stirring speed on the particle size distribution of APT was studied.

搅拌对钨酸铵溶液蒸发结晶制取 APT 有复杂的作用。由图 3、图 4 可知,随搅拌线速度提高,母液中杂质含量呈现先增加后减少的趋势;搅拌线速度增加至 1.26m/s 时, APT 的粒径分布中细晶占比减少,即晶体发生粗化,当搅拌线速度继续增加时,产生的 APT 晶体的细晶占比明显增大,即晶粒发生了细化。这是由于随着搅拌线速度的提高,在蒸发结晶过程中钨酸铵溶液更加容易高速流动<sup>[11,18]</sup>,促进 APT 晶核的长大速度,生成不利于 K、Na、S、Mo 吸附的粗晶,且杂质离子 K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup> 被带走的速度加快,减少其在溶液中析出的机会,因而使得母液中杂质的含量增加。当搅拌线速度达到 1.26m/s 后在继续增加时,母液中的杂质含量开始下降,这是因为搅拌线速度过快,其对晶体形成的促进作用减弱甚至消失,同时会打碎成形的 ATP 晶体,产生 APT 细晶,使得钨酸铵溶液中的 K、Na、S、Mo 杂质更容易以表面吸附的方式跟随 APT 析出,从而导致母液中杂质含量减少。

### 2.1.3 钨酸铵溶液初始浓度对钨酸铵溶液蒸发结晶的影响

为了研究溶液初始浓度对钨酸铵溶液蒸发结晶的影响,保持其他工艺条件不变,在不同饱和度下进行钨酸铵溶液蒸发结晶实验,检测并分析 Na、K、S、Mo 四种杂质元素在蒸发结晶制备的 APT 中的含量,得到钨酸铵溶液初始浓度对生成的 APT 纯度的影响如图 3 所示。

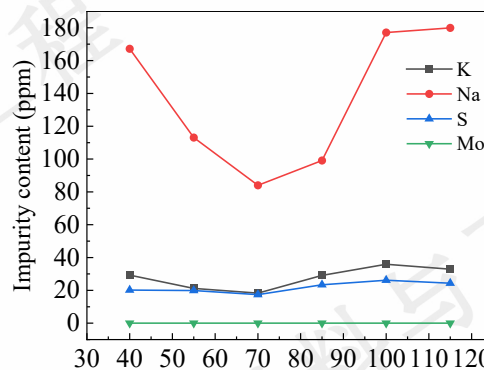


图 5 钨酸铵溶液初始浓度对 APT 晶体中杂质含量的影响

Fig.5 Impact of the initial concentration of the ammonium tungstate solution on the impurity content in the APT crystal

过饱和度对晶体的形核与长大具有重要的影响。温度一定,随钨酸铵溶液初始浓度的提高,过饱和度增大,会促进晶体的形核与长大,当过饱和度超过一定限度后,反而会抑制晶体的长大<sup>[17]</sup>。由图 5 可知,随着钨酸铵溶液初始浓度的提高,析出的 APT 晶体中四种杂质元素的总含量呈现先减少后增加的趋势。这是由于随着溶液初

始浓度的增加，主晶体的生长速率增加，且更多的溶质将优先沉淀形成主晶体(APT)，溶液中的 K、Na、S、Mo 在形成晶体时被排斥或排除在外，使得析出 APT 晶体中的杂质元素含量下降；而当溶液初始浓度达到 70g/L 左右后继续增加，溶液中杂质元素的初始浓度也进一步增加，此时 APT 形核速度远大于长大速度，得到利于杂质吸附的细晶，此外，杂质含量的提高，使其易吸附在晶体生长的活性点上，从而在蒸发结晶过程中杂质附着在 APT 晶体表面一同析出<sup>[18]</sup>，同时 APT 的形成速率过快，K、Na、S、Mo 会以被包裹的形式存在于 APT 中，使得杂质含量提高。

### 2.2 响应曲面法优化试验

通过单因素试验结果可知，蒸发温度、搅拌线速度、钨酸铵溶液初始浓度都对蒸发结晶制备的 APT 晶体的纯度有较大的影响。为了进一步分析各因素相互作用及其对制备的 APT 纯度的显著性，采用响应曲面法优化钨酸铵溶液蒸发结晶制备 APT 的工艺条件，试验设计的中心为单因素试验所得到的最佳工艺，即蒸发温度为 90℃，搅拌线速度为 1.26m/s，钨酸铵溶液初始浓度为 70g/L。

#### 2.2.1 试验设计

基于 Box-Behnken 设计原理<sup>[19,20]</sup>，进行三因素三水平的响应曲面试验。选取四种杂质元素在 APT 中的总含量为响应值，研究钨酸铵溶液蒸发结晶制备 APT 过程中蒸发温度、搅拌线速度和钨酸铵溶液初始浓度对 APT 晶体中四种杂质元素总含量的影响，使用 Design-Expert8.0.61 软件对实验数据进行拟合，建立数学模型，并根据该模型确定最优试验方案。表 1 为三因素的具体取值，表 2 为实验设计方案及其结果。

表 1 响应曲面实验的因素与水平

Table 1 Factors and levels in a response surface experiment

Levels	Factors		
	Evaporating temperature A / °C	Stirring line speed B / m/s	Initial concentration of ammonium tungstate solution C / g/L
-1	70	0.94	40
0	90	1.26	70
1	110	1.57	100

表 2 设计方案和实验结果

Table 2 Design scheme and experimental results

Experiment sequence	A	B	C	Contents of impurity / ppm
	°C	m/s	g/L	
1	0	0	0	40.1688
2	0	0	0	38.1370
3	-1	-1	0	57.0051

4	-1	1	0	59.8460
5	0	1	-1	71.8606
6	-1	0	-1	70.5235
7	0	-1	-1	73.2370
8	1	0	1	61.6720
9	0	-1	1	57.2120
10	1	1	-1	62.8918
11	0	0	0	34.7882
12	-1	0	1	68.1798
13	0	0	0	36.9902
14	0	0	0	43.8714
15	1	-1	0	54.0590
16	0	1	1	60.5607
17	1	1	0	51.2758

#### 2.2.2 响应曲面试验结果回归分析

利用 Design-Expert 8.0.61 软件对表 2 中的实验结果进行拟合，得到 APT 的四种杂质总含量对蒸发温度(°C，因子 A)、搅拌线速度(m/s，因子 B)、钨酸铵溶液初始浓度(g/L，因子 C)的二阶多项式回归模型，其方程为：

$$\begin{aligned} \text{四种杂质总量} = & 38.80 - 3.21A + 0.44B - 4.05C - \\ & 1.40AB + 0.28AC + 1.55BC + \\ & 8.61A^2 + 8.13B^2 + 18.41C^2 \quad (4) \end{aligned}$$

对该回归模型的显著性进行检验，同时根据回归模型对响应值进行方差分析，结果如表 3 所示。

表 3 杂质含量的回归模型方差分析结果

Table 3 Analysis of variance results for the regression model of impurity content

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F Value	P	Significance
Model	2440.62	9	271.18	14.68	0.0009	significant
A	82.49	1	82.49	4.47	0.0724	
B	1.58	1	1.58	0.086	0.7782	
C	131.05	1	131.05	7.09	0.0323	
AB	7.81	1	7.81	0.42	0.5362	
AC	0.32	1	0.32	0.017	0.8996	
BC	9.66	1	9.66	0.52	0.4934	
A <sup>2</sup>	311.81	1	311.81	16.89	0.0045	
B <sup>2</sup>	278.57	1	278.57	15.08	0.0060	
C <sup>2</sup>	1427.45	1	1427.45	77.28	< 0.0001	
Residual	129.32	7	18.47			
Lack of Fit	81.97	3	27.32	2.31	0.2182	not significant
Pure Error	47.35	4	11.84			
Cor Total	2569.95	16				

$$R^2=0.9497 \quad R^2_{adj}=0.885$$

P 值表示因子影响的显著性，其数值越小越显著<sup>[21]</sup>，由表 3 可知，该模型 P=0.0009(P<0.05)，表明模型显著，回归效果较好，拟合精度较高。其中 P(C)<0.05<P(A)<P

(B), 故一次项仅 C 较为显著;  $0.05 < P(BC) < P(AB) < P(AC)$ , 则表明两两因素之间相互作用均不显著;  $P(C^2) < P(A^2) < 0.05 < P(B^2)$ , 表明二次项中只有  $B^2$  不显著; F 表示因素对于响应值影响的显著性, F 值越大, 对应的因素影响越显著,  $F(C) > F(A) > F(B)$ , 故各因素对四种杂质总量的影响显著性依次为钨酸铵溶液初始浓度  $C >$  蒸发温度  $A >$  搅拌线速度  $B$ 。

### 2.2.3 响应曲面及其等高线分析

响应曲面法可以有效分析三个因素之间两两相互作用的强弱。曲面的曲率反映了两个因素之间相互作用的强度, 曲率越大相互作用越强。此外, 响应曲面沿坐标轴方向的坡度越陡, 表明该坐标轴所代表的因素对响应值的影响越大。另外一种判断影响因素的方法是观察沿坐标轴绘制的等高线密度, 等高线越多越密集, 表明该因素对响应值的影响越弱<sup>[12,13,21,22]</sup>。

图 6 为两因素相互影响时四种杂质总含量的响应曲面图和等高线图。如图 6a、6c 和 6e 所示, 相对于 AB 和 AC, AB 相互作用曲面图曲率最小, 即蒸发温度与搅拌线速度相互作用较弱, AC 相互作用时, 响应曲面沿 C 因素的方向比沿 A 因素的方向更陡; 而在 AB 相互作用时, 响应曲面沿 A 因素的方向比沿 B 因素的方向更陡。因此, C 因素对响应值的影响顺序为最大, 其次是 A 因素, B 因素的影响最小, 这与方差分析的结果一致。如图 6b、6d 和 6f 所示, 当 AC 相互作用时, 沿 C 因素方向最多穿过 3 条等高线, 而沿 A 因素方向最多穿过 2 条等高线, 这表明 C 因素对 APT 中四种杂质总含量的影响较 A 因素更强。在 AB 相互作用时, 沿 A 因素方向最多穿过 3 条等高线, 而沿 B 因素方向最多穿过 2 条等高线, 进一步显示了 A 因素对响应值的影响优于 B 因素。因此 A 对 APT 中四种杂质总含量的影响强于 B, 综上所述对响应值的影响强弱顺序为  $C > A > B$ , 与方差分析一致。

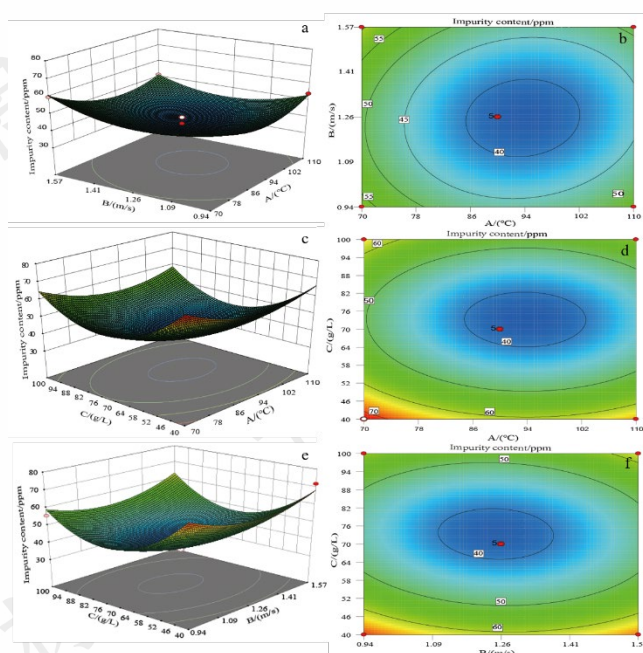


图 6 三个因素两两作用下四种杂质总含量的响应曲面图和等高线图

Fig.6 Response surface diagram and contour map of the total content of four impurities under the interaction of three factors

## 2.3 模拟验证与形貌分析

### 2.3.1 模拟验证

拟合所得模型的相关性可由  $R_2$  和  $R^2_{adj}$  来衡量。 $R^2$  和  $R^2_{adj}$  的值越大, 模型的相关性越好, 通常情况下, 一个较好的模型  $R^2$  以及  $R^2_{adj}$  的值应该大于或等于 0.80<sup>[13]</sup>。根据表 3 的结果可知,  $R^2=0.9497$ ,  $R^2_{adj}=0.8850$ , 说明该模型的相关性较高。为了进一步验证这个结果, 将预测得到的四种杂质总含量与实际值进行了比较, 具体结果如图 7 示。从图 7 以看出, 实验值分布在拟合线的两侧, 说明模型的拟合程度较佳。

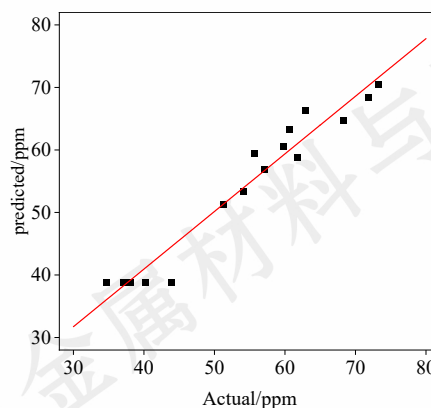


图 7 APT 中四种杂质总含量的模型预测值与实验值对比

Fig.7 Comparison of the predicted values of the total content of four impurities in APT with the experimental values.

通过建立的模型对最优值进行预测, 其约束条件为:  $70^\circ\text{C} \leq A \leq 110^\circ\text{C}$ ,  $300\text{m/s} \leq B \leq 500\text{m/s}$ ,  $40\text{g/L} \leq C \leq$

100g/L, 在蒸发温度约为 94℃, 搅拌线速度为 1.25m/s, 钨酸铵溶液初始浓度为 73g/L 下, 可获最低的四种杂质总含量约为 38.278ppm。根据软件所得出的较佳工艺条件, 进行验证实验 3 次, 其结果如表 4 所示。由表 4 可知三组平行实验的四种杂质总含量值与预测较优值的相对误差为 4.110%, 与软件预测值较为接近, 表面经过优化后的蒸发结晶工艺条件较为可靠。平行实验 1#中 APT 的纯度达到 4N,其具体杂质含量如表 5 所示

表 4 预测值与平行实验结果

Table 4 Predicted values and parallel experimental results

Target	Predicted value	Parallel experiments			Relative error %
		1#	2#	3#	
Total content of four impurities /ppm	38.278	39.351	40.020	40.185	4.110

表 5 平行实验 1#生成的 APT 中杂质含量

Table 5 Impurity content in APT generated by parallel experiment 1#

impurity	K	Na	S	Mo	Al	Mn	Mg	Cu	Bi	Ca	Co
Content(ppm)	<8.0	<14.0	<8.0	<10.0	<5.0	<3.0	<5.0	<3.0	<0.1	<9.0	<0.1
impurity	As	Cr	P	Pb	Cd	Fe	V	Ti	Ni	Si	Sb
Content(ppm)	<8.0	<5.0	<6.0	<0.2	<0.1	<8.0	<1.0	<1.0	<2.0	<0.2	<0.2

### 2.3.2 APT 晶体的形貌分析

在较佳工艺条件下进行钨酸铵溶液蒸发结晶, 对生成的晶体进行分析, 其 SEM 结果和粒径分布如图 8、9 所示, XRD 结果如图 10 所示, EDS 成分面扫描结果比如图 11 所示。

由图 8 看出, 钨酸铵溶液蒸发结晶生成的 APT 晶体与未经优化的 APT 晶体均为伴生有少量碎晶的柱状长方体形貌, 且层状结构明显。由图 9 可以看出, 经过蒸发结晶生产的 APT 相较于未经优化的 APT, 经过较佳工艺优化后的 APT 粒径分布更加均匀, 其中蒸发结晶后 APT 的 D50 为 22.6μm, 未经蒸发结晶的 APT 的 D50 为 77.5μm, 结合图 8 的 SEM 结果, 说明在该工艺下, 生成的 APT 晶粒发生细化。由图 10 的 XRD 分析结果, 表明钨酸铵溶液蒸发结晶生成的晶体组织为 (NH<sub>4</sub>)<sub>10</sub>(H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>42</sub>)·4H<sub>2</sub>O, 与仲钨酸铵 (APT) 的峰完全符合<sup>[7]</sup>, 未见其他杂峰, 表明该晶体为高纯度 APT。由图 11 可以看出, W、O 和 N 等元素均匀分布于 APT 晶体中, 其中 N 的含量分布相对较少, 与 XRD 结果一致, 未检测到 Na、K、S、Mo 等杂质元素。

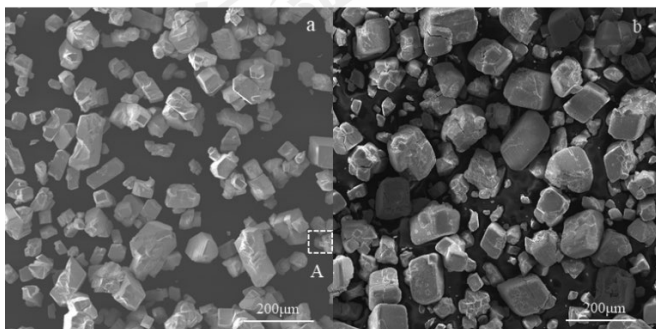


图 8 APT 晶体的 SEM 图像:(a)较佳工艺下生成的 APT (b)未经优化的 APT

Fig.8 SEM images of APT crystals : (a) APT formed under a better process;(b) Unoptimized APT

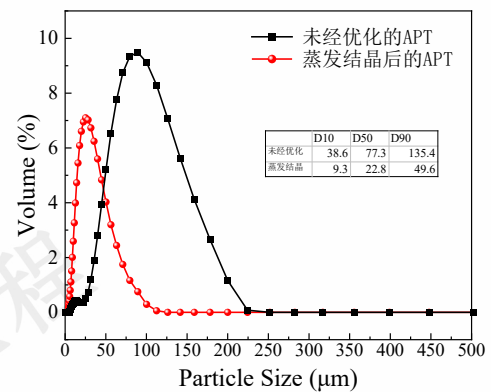


图 9 蒸发结晶后 APT 和未经过优化 APT 的粒径分布对比  
Fig.9 Comparison of particle size distribution of APT after evaporation crystallization and unoptimized APT

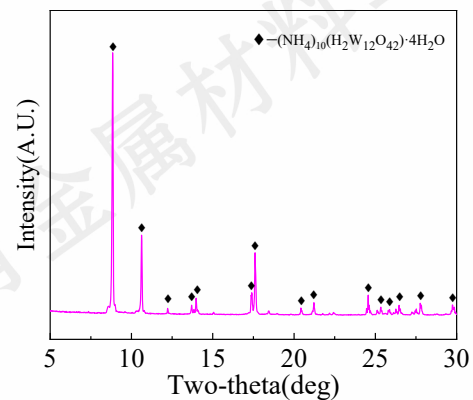


图 10 较佳工艺下生成 APT 晶体的 XRD  
Fig.10 XRD of APT crystal formed under better process conditions

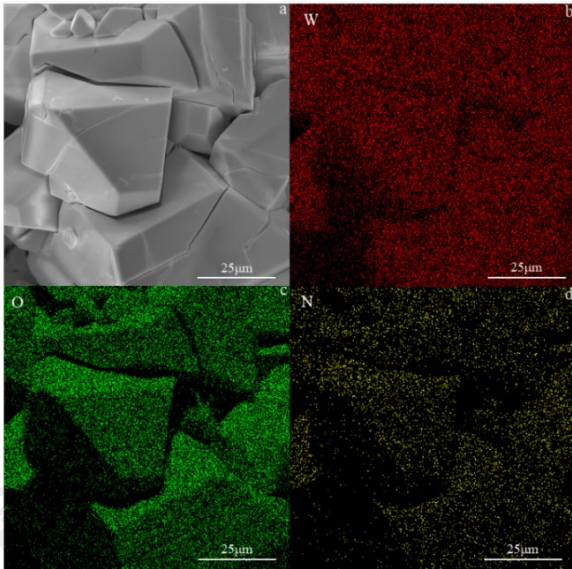


图 11 图 8(a)中 A 区域的 EDS 面扫描结果

Fig.11 Microscopic morphology of region A and the EDS surface scan results in Fig. 8

### 3 总结

为了制备高纯钨粉，需要调控中间产物 APT，本文通过单因素+Box-Behnken 响应曲面法对蒸发结晶工艺进行进一步的优化，实验结果有：

1) 通过 Design-Expert8.0.61 软件拟合实验数据，得到钨酸铵溶液蒸发结晶后产生的 APT 晶体的四种杂质总含量对蒸发温度(A)、搅拌线速度(B)、钨酸铵溶液初始浓度(C)的二次多项式回归模型，其方程式为：

$$\begin{aligned} \text{四种杂质总量} = & 38.80 - 3.21A + 0.44B - 4.05C \\ & - 1.40AB + 0.28AC + 1.55BC \\ & + 8.61A^2 + 8.13B^2 + 18.41C^2 \end{aligned}$$

2) 对 APT 中四种杂质元素的总含量而言，各实验因素的影响强弱为：钨酸铵溶液初始浓度>蒸发温度>搅拌线速度。其中，钨酸铵溶液初始浓度的影响最为显著；不同因素间的相互作用中，蒸发温度与搅拌线速度的相互作用不显著，搅拌线速度与钨酸铵溶液初始浓度、蒸发温度与钨酸铵溶液初始浓度相互作用均较为显著。

3) 在蒸发温度为 94℃，搅拌线速度为 1.25m/s，钨酸铵溶液初始浓度为 73g/L 的较佳工艺条件下，通过模型预测 APT 中四种杂质的总含量约为 38.278ppm，而验证实验得到的 APT 的四种杂质的总含量分别为 39.351ppm、40.020ppm、40.185ppm，均较接近预测值。在较佳条件下产生的 APT 晶体中四种杂质含量更少、纯度更高，达到 4N，为下一步氢还原及后续制备高纯度钨粉提供帮助。

4) 较佳工艺下生成的 APT 晶体为伴生有少量碎晶的柱

状长方体形貌，层状结构明显，相较于未经过蒸发结晶的 APT,前者粒径分布更为均匀，优化后的 APT 的 D50 为 22.6μm，晶粒细化明显，有利于后期高纯度 W 粉的粒度调控。

### 参考文献 References

- [1] Ma Yunzhu(马运柱), Liu Ye(刘业), Liu Wensheng(刘文胜) et al. *Rare Metals and Cemented Carbide*(稀有金属与硬质合金)[J], 2013, 41(4): 5-9.
- [2] Bao Rui(鲍瑞), Zhang Shuangyin(张双银), Yi Jianhong(易健宏) et al. *Cemented Carbide*(硬质合金)[J], 2021, 38(6): 446-453.
- [3] Ren P, Xiao L, Cai Z et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(4): 1267-1271.
- [4] Xiao Lairong(肖来荣), Peng Zhenwu(彭振武), Cai Zhenyang(蔡圳阳) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023,52(3): 1015-1021.
- [5] Lv Shijie(吕世杰), Luo Qiancheng(罗前程), Li Jiangtao(李江涛). *Nonferrous Metals Science and Engineering*(有色金属科学与工程)[J], 2021, 12(4): 19-26.
- [6] Zhao Z, Yang M, He L et al. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* [J], 2014, 24(3): 854-858.
- [7] Wan Linsheng(万林生), Chen Ling(陈玲), Xiao Xueyou(肖学有) et al. *China Tungsten Industry*(中国钨业)[J], 2009, 24(3): 36-38.
- [8] Wan Linsheng(万林生), Dai Yaqi(代亚琦), Zhao Lifu(赵立夫) et al. *China Tungsten Industry*(中国钨业)[J], 2009, 24(6): 20-22.
- [9] Sun Peimei(孙培梅), Li Honggui(李洪桂), Li Yunjiao(李运姣) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2001(3): 499-502.
- [10] He Liangdong(何良东), Liao Shanrong(廖善荣), Zhou Qiusheng(周秋生) et al. *China Tungsten Industry*(中国钨业)[J], 2016, 31(2): 63-67.
- [11] Wan Linsheng(万林生), Xi Xuekang(习雪康), Yan Yonghai(严永海) et al. *Rare Metals and Cemented Carbide*(稀有金属与硬质合金)[J], 2010, 38(4): 6-9.
- [12] Xu Ying(徐颖), Li Mingli(李明利), Zhao Xuanmin(赵选民) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2001 (6): 428-432.
- [13] Xu Lihua(徐利华), Cheng Huajin(程华金), Liu Qingsheng(刘庆生). *Rare Metals and Cemented Carbide*(稀有金属与硬质合金)[J], 2022, 50(2): 8-14.
- [14] Wang Jun(王俊), Wang Kelu(王克鲁), Lu Shiqiang(鲁世强) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022,51 (6): 2130-2136.
- [15] Dan Ningning(但宁宁), Li Jiangtao(李江涛). *Powder Metallurgy Materials Science and Engineering*(粉末冶金材料科学与工程)

- 程][J], 2020, 25(5): 363-368. 2023,52(10): 3581-3589.
- [16] Wan Linsheng(万林生). *Rare Metals*(稀有金属)[J], 1992(4): 250-255. [20] AGHAJANZADEH I, RAMEZANIANPOUR A M, AMANI A et al. *Construction and Building Materials*[J], 2024, 425: 135928.
- [17] Liu Guangyao(刘光耀). *Rare Metals and Cemented Carbide*(稀有金属与硬质合金)[J], 1991(3): 15-17. [21] ZHU D, CHEN Q, QIU T et al. *Journal of Rare Earths*[J], 2021, 39(1): 98-104.
- [18] Lu Hui(路辉), Xie Gang(谢刚), Wan Linsheng(万林生) et al. *Hydrometallurgy*(湿法冶金)[J], 2009, 28(4): 208-213. [22] Chen Liwen(陈利文), Hou Hua(侯华), Jin Yuchun(靳玉春) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018,47(4): 1174-1179.
- [19] Liu Jie(刘杰), Wang Kelu(王克鲁), Lu Shiqiang(鲁世强) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J],

## Ammonium tungstate evaporation crystallization purification based on single factor combined with Box-Behnken method

Xiao Lairong<sup>1</sup>, Li Shaohao<sup>1</sup>, Zhao Xiaojun<sup>1</sup>, Wang Xinyue<sup>1</sup>, Wang Zihao<sup>1</sup>, Cai Zhenyang<sup>1</sup>, Lu ekang<sup>1</sup>, Liu Sainan<sup>2</sup>, Li Qingkui<sup>3</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. School of Resource Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China;

3. School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** The single factor + Box-Behnken response surface method was used to optimize the impurity removal process of ammonium tungstate solution evaporation crystallization method to prepare higher purity ammonium paratungstate (APT). Firstly, in order to reduce the total content of four impurities (Na, K, S, Mo elements) in APT, the preferred range of crystallization temperature, stirring speed and initial concentration of ammonium tungstate solution was preliminarily determined by single factor method. Secondly, the evaporation crystallization impurity removal process of APT was further optimized by Box-Behnken response surface method, and the mutual influence of three factors on the total amount of four impurities in APT was studied. The results show that the order of influence of three factors on the total amount of four impurities is : initial concentration of ammonium tungstate solution > evaporation temperature > stirring speed ; the optimum process conditions were as follows : evaporation temperature 94 °C, stirring speed 1.25 m/s, initial concentration of ammonium tungstate solution 73 g/L. Under the experimental conditions, the total content of the four impurities in the prepared APT was reduced to 39.351 ppm, and the relative error with the optimal prediction value of the response surface method model was only 4.110 %, and the purity of APT reached 4N. The generated APT crystal is a columnar cuboid morphology with a small amount of broken crystals. The layered structure is obvious, the particle size distribution is uniform, and the grain refinement is obvious.

**Key words:** evaporative crystallization; APT; Ammonium tungstate solution; Response surface method; Impurity content

Corresponding author: Zhao Xiaojun, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, P. R. China, E-mail: zhaoxj@csu.edu.cn