

新型硫化剂五硫化二磷对钨和钼的硫化热力学

张伟光¹, 赵中伟^{1,2}

(1. 中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083;

2. 中南大学 稀有金属冶金与材料制备湖南省重点实验室, 长沙 410083)

摘要: 目前钨冶炼企业广泛应用的除钼方法是基于钨钼与硫亲合力的差异, 针对该方法中存在的钼硫化剂含硫量低且价格高的问题, 提出以五硫化二磷 P_2S_5 作为新型硫化剂, 通过其水解产生硫氢根为钼的硫化提供硫源的设想, 并从热力学角度考察 P_2S_5 在水溶液中的水解过程及钨、钼的硫化行为。结果表明: P_2S_5 水解产生钼硫化所需要的硫氢根; 同时, 在 pH 值 7~9 的弱碱性溶液中, $n(S)/n(Mo)$ 为 8 时, 硫氢根可使溶液中的 MoO_4^{2-} 完全硫化为硫代钼酸根, 而 WO_4^{2-} 几乎不被硫化。硫化过程中 P_2S_5 水解还将产生 PO_4^{3-} , 在钨冶炼过程中可用现有技术除去。因此, 在钨钼分离工艺中, P_2S_5 有望成为一种新型高效的钼硫化剂。

关键词: 钨; 钼; 钼硫化剂; 五硫化二磷; 分离; 水解平衡; 硫化; 热力学

中图分类号: TF801

文献标志码: A

Thermodynamics of W and Mo sulfidation by using new sulfiding agent P_2S_5

ZHANG Wei-guang¹, ZHAO Zhong-wei^{1,2}

(1. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Hunan Key Laboratory for Metallurgy and Material Processing of Rare Metals, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Currently, molybdenum is removed from tungstate solution by taking the advantage of different affinity towards S between W and Mo. Aiming at the problem of low sulfur content and high price of Mo sulfiding agent existing in tungsten extractive industry, we try to utilize the phosphorus pentasulfide as a new sulfiding agent and wish the generated HS^- in the hydrolysis of P_2S_5 to provide the needed sulfur for Mo-sulfidation. Thus, the hydrolysis equilibrium of P_2S_5 in aqueous solution and thermodynamic behaviour of W and Mo sulfidation were studied detail. The results show that the generated HS^- in the hydrolysis of P_2S_5 can provide HS^- for Mo-sulfidation. And, when $n(S)/n(Mo)$ is 8 and the solution pH value is 7~9, MoO_4^{2-} can be completely sulfidized to MoS_4^{2-} , while tungsten still exists as WO_4^{2-} . In addition, although the impurity PO_4^{3-} is generated in the hydrolysis of P_2S_5 , it can be removed easily and economically through the current technology in tungsten extractive industry. Therefore, P_2S_5 is expected to be a new efficient Mo sulfiding agent in the separation process of W and Mo.

Key words: tungsten; molybdenum; Mo-sulfidation agent; phosphorus pentasulfide; separation; hydrolysis equilibrium; sulfidation; thermodynamics

钨钼分离一直是困扰钨提取冶金的技术难题。一方面是由于钨产品对杂质钼含量的要求极其严格, 根

据 GB 10116-88 标准, APT-0 级产品中钼的质量分数不大于 0.002%; 另一方面, 受钨系收缩的影响, 钨、

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(51334008)

收稿日期: 2013-10-25; 修订日期: 2014-01-05

通信作者: 赵中伟, 教授, 博士; 电话: 0731-88830476; E-mail: zhaozw@csu.edu.cn

钼的离子半径几乎相等,二者化学性质十分相似^[1-2]。相似元素的深度分离主要利用它们在物理或化学性质上的细微差异,由钼钨的地球化学性质可知,钨亲氧而钼亲硫。因此,可以通过控制一定的条件,使钼酸根被硫化成硫代钼酸根,而钨仍然以 WO_4^{2-} 形式存在^[3],进而再利用硫代钼酸根与 WO_4^{2-} 性质的较大差异,通过三硫化钼沉淀法、离子交换法、溶剂萃取法、活性炭吸附法以及选择性沉淀法,将钨酸盐溶液中的钼选择性除去。三硫化钼沉淀法的特征在于用酸将硫化后溶液的 pH 值调节至 2.5~3.0,可使钼生成三硫化钼沉淀除去^[4];离子交换和溶剂萃取法都是基于季铵基与硫代钼酸根强烈的亲合力,使其优先吸附或者萃取到离子交换树脂或者萃取剂上,实现钼钨的有效分离^[5-8];活性炭吸附法是基于活性炭的亲硫特性,会优先吸附溶液中的硫代钼酸根而 WO_4^{2-} 基本不被吸附^[9-10];选择性沉淀法是利用某些硫化物对硫代钼酸根的吸附共沉淀作用,将钼从钨酸盐溶液中除去^[11-13]。这类方法研究时间较长、技术较为成熟,已经在钨冶炼企业广泛应用,成为主流工艺^[14-15]。

目前,钨冶炼企业中的除钼工艺主要是在钨酸铵溶液中进行,所用硫化剂为 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液。然而, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液含硫量仅为 8%,并且较高的价格增加了钼钨分离的成本。因此,降低钼硫化剂的成本成为现阶段钼钨分离过程的关键^[16]。

国内钨冶炼科技工作者进行了大量新型钼硫化剂开发的研究,如以有机含硫化合物 CS_2 和 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ ^[17],或硫磺 S 作为钼硫化剂^[18]。这些硫化剂均需要 NaOH 强碱性溶液溶解后再加以利用。

P_2S_5 中硫含量高达 72%,按硫计价, P_2S_5 的价格仅仅为 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液的 1/5,且在水溶液中易水解。同时作为一种固体试剂,相对于 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液更加便于运输与储存。因此,若 P_2S_5 能够作为硫化剂使用,应该可以大幅降低钼钨分离的成本,同时会具有良好的工业应用前景^[19]。

为了研究 P_2S_5 作为钼硫化剂的可行性,本文作者将从热力学角度来考察 P_2S_5 在水溶液中的水解平衡过程以及作为硫化剂时对钨、钼的硫化行为。

1 热力学数据的估算及热力学平衡的计算

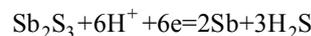
1.1 热力学数据的估算

由于缺乏磷的相关热力学数据,无法直接得出 P-S-H₂O 系各平衡反应的平衡常数,在此,本文作者利用文献中相关热力学数据和线性自由能关系原理,

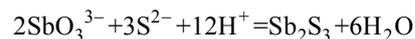
估算出 PO_3S^{3-} 、 $\text{PO}_2\text{S}_2^{3-}$ 、 POS_3^{3-} 、 PS_4^{3-} 的生成吉布斯自由能 $\Delta_f G^\ominus$ 值,从而得出 P-S-H₂O 系各平衡反应的平衡常数。具体估算方法如下。

首先推算 SbO_4^{3-} 和 SbS_4^{3-} 的 $\Delta_f G^\ominus$ 值。

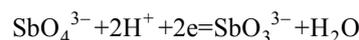
已知 H_2S 、 S^{2-} 和 H_2O 的 $\Delta_f G^\ominus$ 热力学数据分别为^[20] -33.4、85.8 和 -237.14 kJ/mol,根据以下反应方程式及其能斯特方程式^[21-22]:



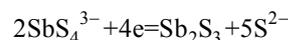
$$\varphi = -0.128 - 0.0591\text{pH} - 0.02955\lg[\text{H}_2\text{S}] \quad (1)$$



$$\text{pH} = 13.7121 + 0.08333\lg[\text{SbO}_3^{3-}][\text{S}^{2-}]^3 \quad (2)$$



$$\varphi = 0.5077 - 0.02955\lg\left\{\frac{[\text{SbO}_3^{3-}]}{[\text{SbO}_4^{3-}]}\right\} - 0.0591\text{pH} \quad (3)$$



$$\varphi = -0.7864 - 0.01478\lg\left\{\frac{[\text{S}^{2-}]^5}{[\text{SbS}_4^{3-}]^2}\right\} \quad (4)$$

通过 $\Delta_f G_m^\ominus = -zE^\ominus F$ 以及 $\Delta_f G_m^\ominus = -RT\ln K_a^\ominus$ 方程式,可以得到 SbO_4^{3-} 和 SbS_4^{3-} 的 $\Delta_f G^\ominus$ 值分别为 -596.84 和 -24.17 kJ/mol。 E^\ominus 为原电池的标准电动势。

同时,通过文献[23]可以得出, $\text{AsO}_3\text{S}^{3-}$ 、 $\text{AsO}_2\text{S}_2^{3-}$ 、 $\text{AsS}_3\text{O}^{3-}$ 和 AsS_4^{3-} 的 $\Delta_f G^\ominus$ 值分别为 -275.08、-309.33、-138.33 和 30.39 kJ/mol。已知及推算得出的 $\Delta_f G^\ominus$ 如表 1 所列。

表 1 25 °C 时磷、砷、锑的酸根离子及其硫代酸根的吉布斯生成自由能值

Table 1 $\Delta_f G^\ominus$ of MeO_4^{3-} 、 $\text{MeO}_3\text{S}^{3-}$ 、 $\text{MeO}_2\text{S}_2^{3-}$ 、 MeOS_3^{3-} and MeS_4^{3-} (Me=P, As, Sb)

Me	$\Delta_f G^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$				
	MeO_4^{3-}	$\text{MeO}_3\text{S}^{3-}$	$\text{MeO}_2\text{S}_2^{3-}$	MeOS_3^{3-}	MeS_4^{3-}
P	-1018.8 ^[20]	-	-	-	-
As	-648.4 ^[20]	-275.08	-309.33	-138.33	30.39
Sb	-596.84	-	-	-	-24.17

磷、砷和锑是同主族元素,其正盐以及硫代酸盐的性质相近,因此以上含磷、含砷和含锑的同系离子的吉布斯自由能值之间存在线性关系(线性自由能关系在有机和无机同系化合物中广泛存在)^[24-27];因此,以 MeS_4^{3-} 的 $\Delta_f G^\ominus$ 值对 MeO_4^{3-} 的 $\Delta_f G^\ominus$ 值作图,3 点在同一条直线上,如图 1 所示,计算可以得到 PS_4^{3-} 的 $\Delta_f G^\ominus$ 值为 393.61 kJ/mol。同时,以砷的正盐以及各硫代酸盐的 $\Delta_f G^\ominus$ 对磷的正盐及各硫代酸盐的 $\Delta_f G^\ominus$ 作图,5 点

在同一条直线上, 如图 2 所示, 从而得到 PO_3S^{3-} 、 $\text{PO}_2\text{S}_2^{3-}$ 和 PS_3O^{3-} 的 $\Delta_f G^\ominus$ 值分别为 -238.54 、 -309.40 和 44.40 kJ/mol 。

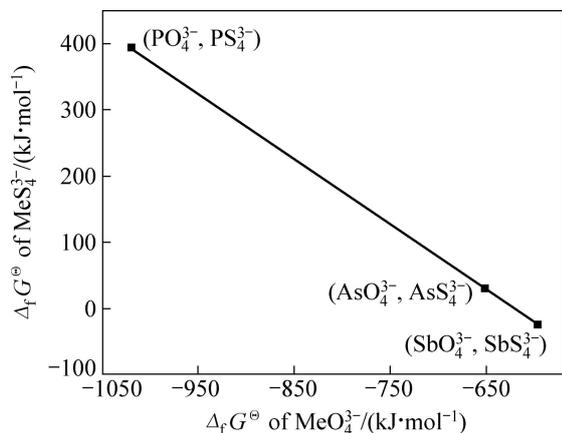


图 1 磷、砷、锑的含氧酸根与其四硫代酸盐的吉布斯自由能值间的同系线性关系

Fig. 1 Linear relation of $\Delta_f G^\ominus$ between MeO_4^{3-} and MeS_4^{3-} (Me=P, As, Sb)

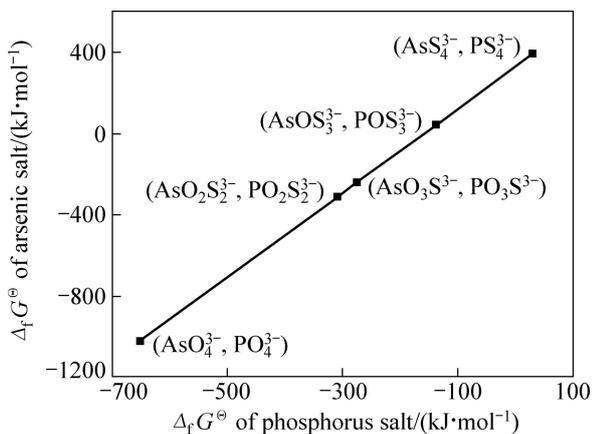
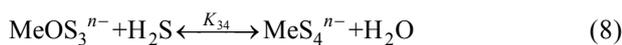
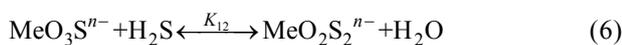
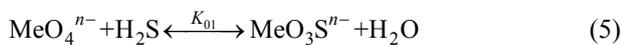


图 2 磷盐与砷盐的各级硫代酸根的吉布斯自由能值间的同系线性关系

Fig. 2 Linear relation of $\Delta_f G^\ominus$ between P compounds and As compounds

1.2 相关热力学平衡的计算

在 Me-S-H₂O 体系中, 存在以下平衡 (Me=P、Mo、W, n=2 或 3):



式中: K 为平衡常数。参考硫化条件, pH 值范围只限于中性至碱性, 因而不考虑钨酸根离子与钼酸根离子的水解反应。

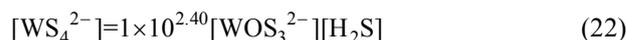
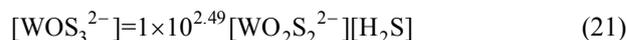
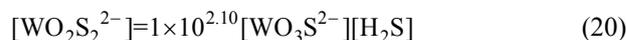
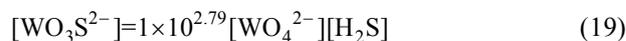
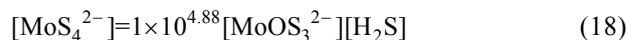
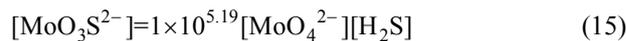
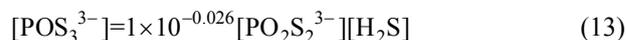
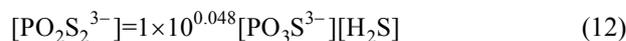
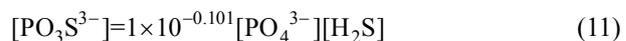
利用以上磷酸根离子及其各级硫代离子的 $\Delta_f G^\ominus$ 值, 根据式(5)、(6)、(7)和(8)可求出 P-S-H₂O 系各平衡反应的平衡常数分别为 $1 \times 10^{-0.101}$ 、 $1 \times 10^{0.048}$ 、 $1 \times 10^{-0.026}$ 和 $1 \times 10^{-0.025}$ 。25 °C 时反应式(5)~(10)的平衡常数如表 2 所示。

表 2 25 °C 时 Me-S-H₂O 系各平衡反应的平衡常数

Table 2 Equilibrium constants of relevant reaction formulas at 25 °C

Equation No.	lg $K_{(P)}$	lg $K_{(Mo)}$	lg $K_{(W)}$
(5)	-0.101	5.19	2.79
(6)	0.048	4.80	2.10
(7)	-0.026	5.00	2.49
(8)	-0.025	4.88	2.40
(9)	-7.00		
(10)	-17.00		

由于缺少各有关离子特别是含磷离子、含钼离子及含钨离子的活度系数参数, 在此, 计算中均以浓度代替活度。由热力学理论, 可以得出以下数学关系式:



$$[H^+][S^{2-}] = 1 \times 10^{-17.00} [HS^-] \quad (24)$$

2 结果与讨论

2.1 P_2S_5 的水解平衡

P_2S_5 在水溶液中的水解平衡, 由物质守恒定律可得:

$$[PO_4^{3-}] + [PO_3S^{3-}] + [PO_2S_2^{3-}] + [POS_3^{3-}] + [PS_4^{3-}] = [P] \quad (25)$$

$$[H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}] + [PO_3S^{3-}] + 2[PO_2S_2^{3-}] + 3[POS_3^{3-}] + 4[PS_4^{3-}] = [S] \quad (26)$$

给定磷、硫的浓度及体系的 pH 值, 联合式(11)~(14)和式(23)~(26), 可得到 1 个含 8 个未知数的方程组, 解此方程组可得含硫离子及含磷离子的浓度。进一步取其对数值, 可得到含硫离子和含磷离子随 pH 值变化的浓度对数值, 进而可以了解平衡 pH 值对于 P_2S_5 在水溶液中水解过程的影响。热力学计算取 $[S]=0.15$ mol/L, 由于硫是由新硫化剂 P_2S_5 所提供, 按照磷硫摩尔比 1:2.5, 因此 $[P]=0.06$ mol/L, 考察平衡 pH 值对于 P_2S_5 水解行为的影响。

图 3 所示为平衡 pH 值对 P_2S_5 水解行为的影响。由图 3 可知, pH 值为 7 时, P_2S_5 水解产生的离子主要是 H_2S 、 HS^- 和 PO_4^{3-} , 浓度分别为 0.073、0.073 和 0.056 mol/L, 各级硫代磷酸根几乎不存在。随着 pH 值的升高, H_2S 逐渐电离为 HS^- , 当 pH 值大于 10 时, P_2S_5 水解产生的离子几乎全部为 HS^- 和 PO_4^{3-} 。因此, 在 pH 值 7~14 的范围内, P_2S_5 水解并不产生各级硫代磷酸根, 产生的 HS^- 提供了钼硫化所需要的硫源, 这为 P_2S_5 作为一种新的钼硫化剂提供了强有力的热力学

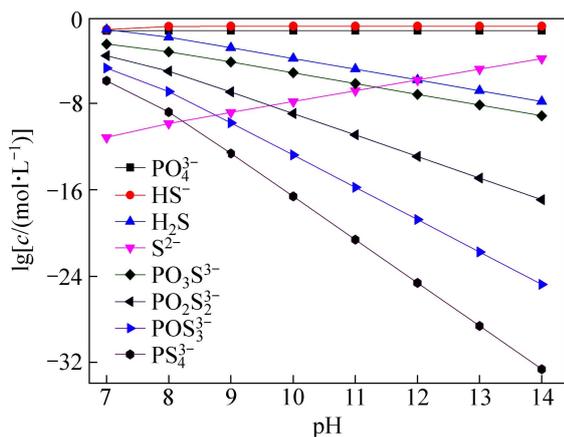


图 3 平衡 pH 值对 P_2S_5 水解行为的影响

Fig. 3 Effect of equilibrium pH value on hydrolysis of P_2S_5

证明。虽然 P_2S_5 水解产生杂质 PO_4^{3-} , 但是钨酸铵溶液中的 PO_4^{3-} 很容易通过成本低廉的磷酸铵镁盐法所除去, 这点已经从热力学和生产工业实践得以验证^[1,28]。

2.2 P_2S_5 为硫化剂时钼钨的硫化行为

2.2.1 钼-硫体系

在单独钼-硫体系中, 考察 P_2S_5 作为硫化剂时钼的硫化热力学行为, 由物质守恒定律可以得出:

$$[MoO_4^{2-}] + [MoO_3S^{2-}] + [MoO_2S_2^{2-}] + [MoOS_3^{2-}] + [MoS_4^{2-}] = [Mo] \quad (27)$$

$$[H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}] + [MoO_3S^{2-}] + 2[MoO_2S_2^{2-}] + 3[MoOS_3^{2-}] + 4[MoS_4^{2-}] + [PO_3S^{3-}] + 2[PO_2S_2^{3-}] + 3[POS_3^{3-}] + 4[PS_4^{3-}] = [S] \quad (28)$$

给定磷、钼、硫的浓度及体系的 pH 值, 联合式(11)~(18), 式(23)~(25)及式(27)~(28), 可得到 1 个含 13 个未知数的方程组, 解此方程组可得各含钼离子的浓度, 进一步取其对数值, 就可得到各含钼离子的浓度对数, 进而考察 P_2S_5 作为硫化剂时钼的硫化热力学行为。取 $[Mo]=3 \times 10^{-3}$ mol/L, $[S]=0.15$ mol/L, 按照 P_2S_5 中磷硫摩尔比 1:2.5, 则 $[P]=6 \times 10^{-2}$ mol/L。考察各含钼离子浓度随 pH 值变化的情况, 结果见图 4(a)。

同时为了考察 P_2S_5 加入量对钼硫化行为的影响, 取 $[Mo]=3 \times 10^{-3}$ mol/L, $pH=7.5$, P_2S_5 加入量按照钼钨摩尔倍数来计算, 结果见图 5(a)。

如图 4(a)所示, 当 $pH=14$ 时, 溶液中含钼离子全部为 MoO_4^{2-} 。随着溶液 pH 值的降低, MoO_4^{2-} 逐级被硫化, 各级硫代钼酸根浓度依次升高; 在 pH 值为 11~12 时, MoS_4^{2-} 浓度上升最大; 至 $pH<9$ 时, 溶液中的钼几乎全部以 MoS_4^{2-} 的形式存在, 浓度约为 3×10^{-3} mol/L。因此, 随着溶液 pH 值的降低, MoO_4^{2-} 逐步被硫化, 从高 pH 值下 MoO_4^{2-} 为主要离子存在形式逐步转化为低 pH 值下 MoS_4^{2-} 为主要离子形式存在。

如图 5(a)所示, 随着 P_2S_5 加入量的增大, MoO_4^{2-} 逐渐被硫化, 当 $n(S)/n(Mo)$ 为 4 时 MoO_4^{2-} 已经几乎不存在, 此时 MoS_4^{2-} 的浓度已经升高至 2.61×10^{-3} mol/L。至 $n(S)/n(Mo) \geq 8$ 时, MoS_4^{2-} 的浓度达到 3×10^{-3} mol/L, 溶液中含钼离子已经全部硫化为 MoS_4^{2-} 。因此, 随着 P_2S_5 加入量的增大, MoO_4^{2-} 最终将被硫化为 MoS_4^{2-} 。

综上所述可知, 在中性至弱碱 pH 值范围及一定的 P_2S_5 加入量条件下, 溶液中的钼会被有效地硫化为

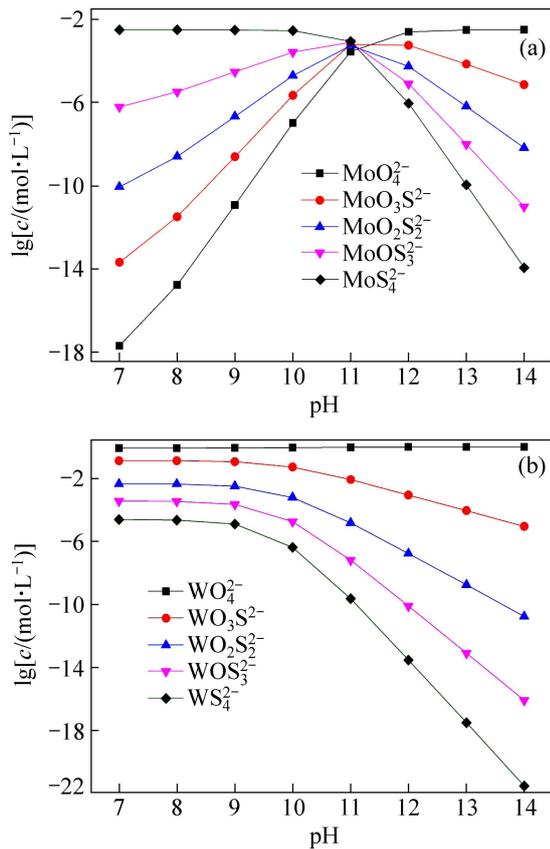


图 4 pH 值变化对钼与钨硫化行为的影响
Fig. 4 Effect of changing pH value on Mo (a) and W (b) sulfidation process

MoS_4^{2-} , 进而为钼的进一步除去打好基础。
2.2.2 钨-硫体系

在单独钨-硫体系中, 考察 P_2S_5 作为硫化剂时钨的硫化热力学行为, 由物质守恒定律可以得出:

$$[\text{WO}_4^{2-}] + [\text{WO}_3\text{S}^{2-}] + [\text{WO}_2\text{S}_2^{2-}] + [\text{WOS}_3^{3-}] + [\text{WS}_4^{2-}] = [\text{W}] \quad (29)$$

$$[\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}] + [\text{WO}_3\text{S}^{2-}] + 2[\text{WO}_2\text{S}_2^{2-}] + 3[\text{WOS}_3^{3-}] + 4[\text{WS}_4^{2-}] + [\text{PO}_3\text{S}^{3-}] + 2[\text{PO}_2\text{S}_2^{3-}] + 3[\text{POS}_3^{3-}] + 4[\text{PS}_4^{3-}] = [\text{S}] \quad (30)$$

给定磷、钨、硫的浓度及体系的 pH 值, 联合式 (11)~(18), 式(23)~(25)及式(29)~(30), 可得到 1 个含 13 个未知数的方程组, 解此方程组可得各含钨离子的浓度, 进一步取其对数值, 就可得到各含钨离子的浓度对数, 进而可以了解 P_2S_5 为硫化剂时钨的硫化热力学行为。

热力学计算取 $[\text{W}]=1 \text{ mol/L}$, $[\text{S}]=0.15 \text{ mol/L}$, 按照 P_2S_5 中磷硫摩尔比为 1:2.5, 则 $[\text{P}]=6 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 。

考察各含钨离子浓度随 pH 值变化的情况, 结果见图 4(b)。同时了为了考察 P_2S_5 加入量对钨硫化行为的影响, 取 $[\text{W}]=1 \text{ mol/L}$, $\text{pH}=7.5$, P_2S_5 加入量与钨-硫体系相同, 按照 $[\text{Mo}]=3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 硫钨摩尔倍数来计算, 结果见图 5(b)。

如图 4(b)所示, 当 pH 值为 7~14 时, 溶液中的含钨离子主要以 WO_4^{2-} 的形式存在。中性或弱碱性溶液 pH 值下, 有极少量的 WO_4^{2-} 硫化为 WO_3S^{2-} , 其他各级硫代钨酸根浓度不存在, 随着 pH 的升高, WO_3S^{2-} 将会水解, 在碱性溶液范围内钨几乎全部以 WO_4^{2-} 形式存在。

如图 5(b)所示, 在整个 P_2S_5 加入量考察范围内, 溶液中钨是以 WO_4^{2-} 为主。当 $n(\text{S})/n(\text{Mo})$ 为 8 时, WO_4^{2-} 浓度为 0.99 mol/L, 各级硫代钨酸根几乎不存在。随着 P_2S_5 加入量的增多, 极少部分的 WO_4^{2-} 将会被硫化。当加入量 $n(\text{S})/n(\text{Mo})$ 为 50 时, WO_4^{2-} 浓度降低为 0.86 mol/L, 同时 0.14 mol/L 的 WO_3S^{2-} 生成。

综上所述可知, 当使用新硫化剂 P_2S_5 时, 溶液中含钨离子主要是以 WO_4^{2-} 形式存在, 只有硫化剂大量加入的情况下, 才会有很小一部分的 WO_4^{2-} 被硫化成 WO_3S^{2-} 。

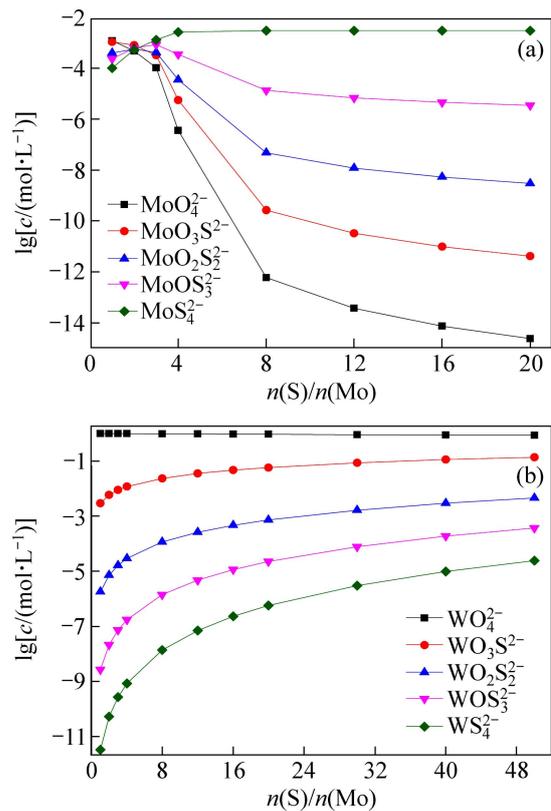


图 5 P_2S_5 加入量对钼与钨硫化行为的影响
Fig. 5 Effect of P_2S_5 dosage on Mo (a) and W (b) sulfidation process

2.2.3 钼-钨-硫体系

在含钼钨酸盐溶液中，当 P₂S₅ 为硫化剂时由物质守恒定律可以得出：

$$\begin{aligned}
 & [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}] + [MoO_3S^{2-}] + 2[MoO_2S_2^{2-}] + \\
 & 3[MoOS_3^{2-}] + 4[MoS_4^{2-}] + [WO_3S^{2-}] + \\
 & 2[WO_2S_2^{2-}] + 3[WOS_3^{2-}] + 4[WS_4^{2-}] + \\
 & [PO_3S^{3-}] + 2[PO_2S_2^{3-}] + 3[POS_3^{3-}] + 4[PS_4^{3-}] = [S]
 \end{aligned}
 \tag{31}$$

当给定磷、钼、钨、硫的浓度及体系的 pH 值，联合式(11)~(25)，(27)，(29)及式(31)，可得到 1 个含 18 个未知数的方程组，解此方程组可得含钼离子及含钨离子的浓度。进一步取其对数值，就可得到含钼离子和含钨离子的浓度对数值。

按照工业料液要求，取 [Mo]=3×10⁻³ mol/L，[W]=1 mol/L，[S]=0.15 mol/L，[P]=6×10⁻² mol/L。考察钨酸盐溶液中 P₂S₅ 为硫化剂时 pH 值对钼及钨硫化行为的影响，结果见图 6(a)和图 6(b)。

同时为了考察钨酸盐溶液中 P₂S₅ 加入量对钼及钨硫化行为的影响，取 [Mo]=3×10⁻³ mol/L，[W]=1 mol/L，pH=7.5，P₂S₅ 加入量按照硫钼摩尔倍数来计算，结果见图 7(a)和图 7(b)。

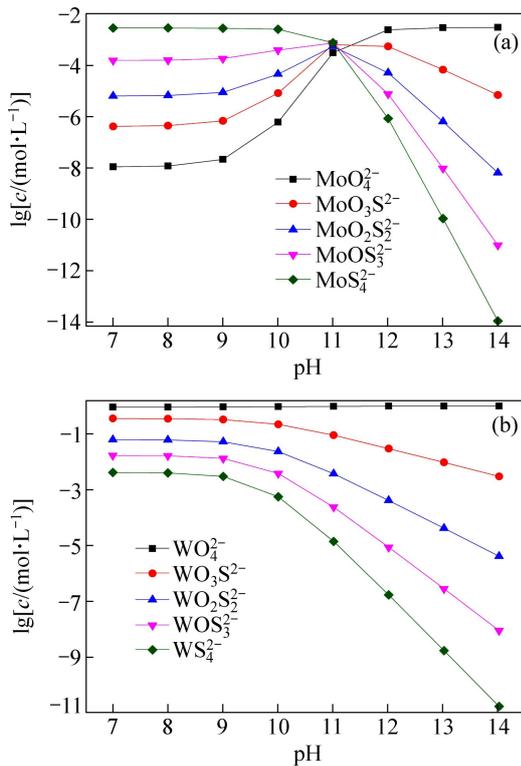


图 6 钨酸盐溶液中 pH 值变化对钼与钨硫化行为的影响
Fig. 6 Effect of pH value on Mo (a) and W (b) sulfidation process in tungstate solution

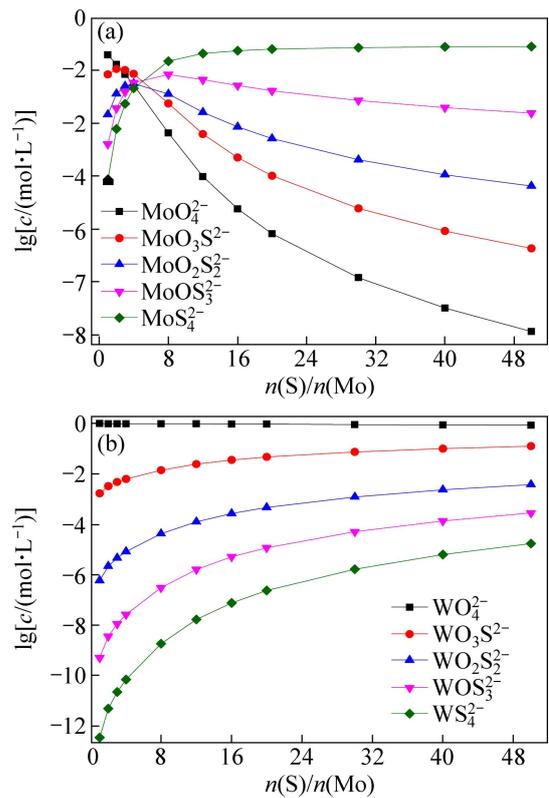


图 7 钨酸盐溶液中 P₂S₅ 加入量对钼与钨硫化行为的影响
Fig. 7 Effect of changing P₂S₅ dosage on Mo (a) and W (b) sulfidation process in tungstate solution

如图 6(a)所示，当 pH 值大于 13 时，溶液中含钼离子主要为 MoO₄²⁻，浓度为 2.93×10⁻³ mol/L。随着 pH 值的降低，MoO₄²⁻ 逐级被硫化，各级硫代钼酸根浓度依次升高；在 pH 值为 11~12 时，MoS₄²⁻ 浓度上升最大；至溶液为中性及弱碱性(pH<9)，溶液中的钼主要以 MoS₄²⁻ 的形式存在，浓度为 2.84×10⁻³ mol/L，同时存在很小一部分的 MoOS₃²⁻，浓度为 0.15×10⁻³ mol/L。

如图 7(a)所示，随着 P₂S₅ 加入量的增大，MoO₄²⁻ 逐渐被硫化，其浓度逐渐降低，当 n(S)/n(Mo) 为 8 时，MoO₄²⁻ 已全部转化为硫代钼酸根。继续增加至 n(S)/n(Mo) 为 50 时，溶液中主要为 MoS₄²⁻，浓度达到 2.84×10⁻³ mol/L。

钨酸盐溶液中钼的硫化行为与钼-硫体系中钼的硫化行为基本相同(图 4(a)和图 5(a))。即在中性至弱碱 pH 值范围及一定的 P₂S₅ 加入量条件下，钨酸盐溶液中的钼被有效地硫化为 MoS₄²⁻。

如图 6(b)所示，当 pH 值为 7~14 时，溶液中的含钨离子仍然主要以 WO₄²⁻ 的形式存在。在中性及弱碱性 pH 值时，有极少量的 WO₄²⁻ 硫化为 WO₃S²⁻，随着 pH 的升高，WO₃S²⁻ 将会水解，在碱性溶液范围内钨

几乎全部以 WO_4^{2-} 形式存在。

如图 7(b)所示, 在整个 P_2S_5 加入量考察范围内, 溶液中钨主要是以 WO_4^{2-} 为主。当 $n(\text{S})/n(\text{Mo})$ 为 8 时, WO_4^{2-} 浓度为 0.99 mol/L, 各级硫代钨酸根几乎不存在。随着 P_2S_5 加入量的增多, 极小部分的 WO_4^{2-} 将会被硫化。当加入量 $n(\text{S})/n(\text{Mo})$ 为 50 时, 会有极小部分的 WO_3S^{2-} 生成, 浓度为 0.13 mol/L。

综上所述, 钨酸盐溶液中钨的硫化行为与钨-硫体系中钨的硫化行为基本相同(图 4(b)和图 5(b))。即钨酸盐溶液中钨依然主要是以 WO_4^{2-} 形式存在, 基本没有各级硫代钨酸根的生成。

因此, P_2S_5 为硫化剂时, 控制适当的条件下, 钨酸盐溶液中钨酸根可以选择性地被硫化, 从热力学上证明了 P_2S_5 是一种新型高效的钨硫化剂, 将会更好地实现钨酸盐溶液钨的去除。

3 结论

1) 在 pH 值 7~14 范围溶液内, P_2S_5 极易水解, 产生的 HS^- 提供了钨硫化所需要的硫源。

2) 使用新硫化剂 P_2S_5 时, 弱碱性溶液中, $n(\text{S})/n(\text{Mo})$ 为 8 时, P_2S_5 水解生成的硫氢根使钨酸盐溶液中的 MoO_4^{2-} 完全硫化为硫代钨酸根, 而 WO_4^{2-} 几乎不被硫化。从热力学上证明了 P_2S_5 作为新型高效硫化剂的可行性, 可以更好地实现钨酸盐溶液中钨的去除。

3) 热力学计算表明, P_2S_5 水解后磷主要以 PO_4^{3-} 的形态存在, 考虑到目前钨冶炼中磷酸根的去除已经是相当成熟的工艺。因此, 新型硫化剂在钨钼分离工业中应该具有良好的工业应用前景。

REFERENCES

[1] 李洪桂, 羊建高, 李 昆. 钨冶金学[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2010: 211-228.
LI Hong-gui, YANG Jian-gao, LI Kun. Tungsten metallurgy[M]. Changsha: Central South University Press, 2010: 211-228.

[2] WIBERG E, WIBERG N, HOLLEMAN A F. Inorganic chemistry[M]. San Diego: Academic Press, 2001: 1386.

[3] 李洪桂. 稀有金属冶金学[M]. 长沙: 中南大学出版社, 1990: 55-56.
LI Hong-gui. Rare metal metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1990: 55-56.

[4] LASSNER E, SCHUBERT W D. Tungsten, properties, chemistry, technology of the element, alloys, and chemical compounds[M]. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999: 35-44.

[5] HUANG W, ZHANG Q, GONG B, HUANG S, LUO A. Production of pure ammonium tungstate by one-step removal of P, As, Si, Mo through ion-exchange[J]. Int J Refract Met Hard Mater, 1995, 13(4): 217-220.

[6] 黄蔚庄, 龚柏凡, 张启修. 溶剂萃取硫代钨酸盐分离钨钼[J]. 中国有色金属学报, 1995, 5(1): 45-47.
HUANG Wei-zhuang, GONG Bai-fan, ZHANG Qi-xiu. The separation of tungsten and molybdenum by solvent extraction of thiomolybdate[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1995, 5(1): 45-47.

[7] MACINNIS M, KIM T. Separation molybdenum values from an aqueous solution containing tungsten by solvent extraction: USA 4288413[P]. 1981-09-08.

[8] MACINNIS M, KIM T. Method for removing molybdenum from tungstate solution by solvent extraction: USA 4278642[P]. 1981-09-08.

[9] GONG B, HUANG W, ZHANG Q. A study on separation of molybdenum from tungsten by an adsorption process using activated carbon[J]. Int J Refract Met Hard Mater, 1996, 14(5/6): 319-323.

[10] ZHAO Z, XIAO L, SUN F, HUO G, LI H. Study on removing Mo from tungstate solution by activated carbon loaded with copper[J]. Int J Refract Met Hard Mater, 2010, 28(4): 503-507.

[11] 李洪桂, 孙培梅, 李运姣, 赵中伟, 霍广生, 苏鹏转, 刘茂盛. 从钨酸盐溶液中沉淀除钨、砷、锑、锡的方法: 中国专利, ZL 97108113.1[P]. 1997-06-19.
LI Hong-gui, SUN Pei-mei, LI Yun-jiao, ZHAO Zhong-wei, HUO Guang-sheng, SU Peng-tuan, LIU Mao-sheng. The precipitation method for removing Mo, As, Sb and Sn from tungstate solution: China, ZL 97108113.1[P]. 1997-06-19.

[12] LI H, HUO G, SUN P, ZHAO Z, LI Y, SU P, LIU M. Developing new reagent for selectively precipitation of molybdenum from tungstate solution[J]. Trans. Nonferrous Metals Society of China, 2003, 13(1): 184-187.

[13] MINCZEWSKI J, CHWASTOWSKA J, DYBCZYNSKI R. Separation and preconcentration methods in inorganic trace analysis[M]. Chichester: Ellis Horwood Ltd, 1982: 40-61.

[14] 龚柏凡, 张启修. 基于硫代钨酸盐分离钨钼的研究小结[J]. 中国钨业, 1995, 10(8): 10-14.
GONG Bai-fan, ZHANG Qi-xiu. The research summary of tungsten-molybdenum separation based on the thiomolybdates[J]. China Tungsten Industry, 1995, 10(8): 10-14.

[15] 龚柏凡, 黄蔚庄. 钨酸钠溶液中硫代钨酸根离子生成条件的研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 1987(1/2): 41-45.
GONG Bai-fan, HUANG Wei-zhuang. The research of generating thiomolybdate ions in the tungstate solution[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 1987(1/2): 41-45.

[16] ZHAO Z, ZHANG W, CHEN X, CAO C, LI J, LIU X. Study on removing Mo from tungstate solution using coprecipitation-adsorption method based on a novel

- Mo-sulfidation process[J]. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 2013, 52(4): 358–363.
- [17] 张启修, 肖连生, 龚柏凡, 席晓丽. 钨钼分离的硫代钼酸盐制备方法: 中国专利, CN 1251825A[P]. 1998–10–20.
ZHANG Qi-xiu, XIAO Lian-sheng, GONG Bai-fan, XI Xiao-li. The preparation method of thiomolybdate for the separation of tungsten and molybdenum: China, CN 1251825A[P]. 1998–10–20.
- [18] 张启修, 曹佐英, 肖连生. 含钼的钨酸钠溶液中分离钼用的硫代钼酸盐制备方法: 中国专利, CN 1413912A[P]. 2001–10–16.
ZHANG Qi-xiu, CAO Zuo-ying, XIAO Lian-sheng. The preparation method of thiomolybdate in the tungstate solution containing molybdenum: China, CN 1413912A[P]. 2001–10–16.
- [19] ZHANG W, ZHAO Z, CHEN X. The behaviour of phosphorus impurities in the novel selective precipitation process[J]. *Hydrometallurgy*, 2013, 139: 111–115.
- [20] SPEIGHT J. *Lange's handbook of chemistry*[M]. New York: McGRAW-HILL, 2004: 1240–1261.
- [21] 邓纶浩, 杨显万. Sb_2S_3 矿浆电解热力学[J]. *昆明理工大学学报*, 2000, 25(6): 49–53.
DENG Lun-hao, YANG Xian-wan. Thermodynamics for electro-slurry process of Sb_2S_3 [J]. *Journal of Kunming University of Science and Technology*, 2000, 25(6): 49–53.
- [22] 赵瑞荣, 石西昌. 铋冶金物理化学[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2006: 99–102.
ZHAO Rui-rong, SHI Xi-chang. *Physical chemistry of Sb metallurgy*[M]. Changsha: Central South University Press, 2006: 99–102.
- [23] HELZ R, TOSSELL J. Thermodynamic model for arsenic speciation in sulfidic waters: A novel use of ab initio computations[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(18): 4457–4468.
- [24] BENSON S, BUSS J. Additivity rules for the estimation of molecular properties, thermodynamic properties[J]. *J Chem Phys*, 1958, 29(3): 546–572.
- [25] 赵中伟, 霍广生. Li-Mn-H₂O 系热力学分析[J]. *中国有色金属学报*, 2004, 14(11): 1926–1933.
ZHAO Zhong-wei, HUO Guang-sheng. Thermodynamic analysis of Li-Mn-H₂O system[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2004, 14(11): 1926–1933.
- [26] 赵中伟, 刘旭恒. Li-Fe-P-H₂O 系热力学分析[J]. *中国有色金属学报*, 2006, 16(7): 1257–1263.
ZHAO Zhong-wei, LIU Xu-heng. Thermodynamic analysis of Li-Fe-P-H₂O system[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2006, 16(7): 1257–1263.
- [27] 赵中伟, 梁新星, 刘旭恒, 何利华, 陈星宇, 司秀芬, 陈爱良. 磷酸铁离子筛卤水提锂热力学分析[J]. *中国有色金属学报*, 2013, 23(2): 559–567.
ZHAO Zhong-wei, LIANG Xin-xing, LIU Xu-heng, HE Li-hua, CHEN Xing-yu, SI Xiu-fen, CHEN Ai-liang. Thermodynamic analysis of Li-extraction from brine using $FePO_4$ ion-sieve[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2013, 23(2): 559–567.
- [28] 彭少方, 郑昌琼, 尹光福. 超级合金废料回收过程中净化除磷的热力学分析[J]. *成都科技大学学报*, 1985(2): 13–21.
PENG Shao-fang, ZHENG Chang-qiong, YIN Guang-fu. The thermodynamic analysis on eliminating phosphorus the process of the recovery of superalloy scrap[J]. *Journal of Chengdu University of Science and Technology*, 1985(2): 13–21.

(编辑 龙怀中)