

利用弱碱性阴离子交换树脂从硫化后的 钨酸钠溶液中吸附除钼

霍广生^{1,2}, 彭超¹, 陈星宇^{1,2}, 廖春华¹, 陈静¹

(1. 中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083;

2. 中南大学 难冶有色金属资源高效利用国家工程实验室, 长沙 410083)

摘 要: 弱碱性阴离子交换树脂(伯胺型)可从钨酸盐溶液中优先吸附 $\text{MoO}_x\text{S}_{4-x}^{2-}$, 且负载树脂易于用 NaOH 解吸, 但当钨酸钠溶液中钼含量较低时其对钼的吸附容量很小。为提高其对钼的吸附容量, 研究钨酸钠溶液成分及硫化剂种类对钼吸附行为的影响。结果表明: 对于含 93 g/L WO_3 的钨酸钠溶液, 钼的吸附率和吸附容量随料液中钼浓度的增加而增大; 相对于 Na_2S , 以 NaHS 作为硫化剂可明显降低溶液的平衡 pH 值, 显著改善钼的硫化效果, 从而更有利于钼的吸附; 对于含 85 g/L WO_3 、7.6 g/L Mo、100 g/L Na_2CO_3 的钨酸钠溶液, 以 NaHS 作为硫化剂硫化后, 经动态吸附得到的钨酸钠溶液中, WO_3 与 Mo 的质量比达到 1970:1, 除钼率达 99.4%, 钨损失率仅为 1.5%, 钼的吸附容量(单位体积的湿树脂吸附的钼的质量)达 31 mg/mL。经 1.0 mol/L NaOH 溶液解吸后, 钼的解吸率达 97.3%。

关键词: 钨; 钼; 离子交换树脂; 硫化; 吸附

中图分类号: TF815

文献标志码: A

Removal of Mo from sulfurized tungstate solution by using alkalescent anion exchange resin

HUO Guang-sheng^{1,2}, PENG Chao¹, CHEN Xing-yu^{1,2}, LIAO Chun-hua¹, CHEN Jing¹

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

2. National Engineering Laboratory for Efficient Utilization of Refractory Nonferrous Metals Resources,
Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Thiomolybdate ($\text{MoO}_x\text{S}_{4-x}^{2-}$) has high affinity to alkalescent anion exchange resin (primary amine), and can be stripped with NaOH solution easily, but the adsorption capacity of Mo is very low when Mo content in Na_2WO_4 solution is low. To increase the adsorption capacity of Mo, the effects of Na_2WO_4 composition of solution and the kind of sulfurizing reagent on the adsorption behavior of Mo were studied. The results show that the adsorption rate and adsorption capacity of Mo increases with increasing Mo concentration for Na_2WO_4 solution containing 93 g/L WO_3 . The sulfurizing reagent NaHS, as a alternative to Na_2S , lowers the equilibrium pH value of solution and favors sulfurizing and adsorbing of Mo. The Na_2WO_4 solution containing 85 g/L WO_3 , 7.6 g/L Mo, 100 g/L Na_2CO_3 sulfurized with NaHS is adsorbed by means of column test, and mass ratio of WO_3 to Mo of the elution before breakthrough reaches 1970:1, the removal ratio of Mo is 99.4%, the loss rate of WO_3 is 1.5%, and the adsorption capacity of Mo is 31 mg/mL. The stripping ratio of Mo is 97.3% when the loaded resin stripped with 1 mol/L NaOH solution.

Key words: tungsten; molybdenum; anion exchange resin; sulfurizing; adsorption

钨、钼均为我国的传统优势资源,随着优质钨、钼资源的日益消耗,对于钨钼伴生复杂资源的利用越来越受到人们的重视。由于钨、钼同处于元素周期表的第Ⅵ副族,且受到镧系收缩效应的影响,二者的化学性质极为相似,因而给二者的有效分离带来了极大的困难^[1]。为了分离钨和钼,人们研究了离子交换法^[2-4]、溶剂萃取法^[5-8]和沉淀法^[9-14]等方法。这些方法主要用于从钨酸盐溶液中深度除去少量杂质钼或从钼酸盐溶液中深度除去少量杂质钨,当溶液中杂质钼或钨的含量过高时,上述方法难以适用。但是对于钨钼伴生资源,由于钨、钼含量较为接近,需研究与之相适应的钨钼分离新技术。

众所周知,钼对硫的亲合力远远大于钨对硫的亲合力,在弱碱性条件下,溶液中的 MoO_4^{2-} 可以被优先硫化为硫代钼酸根离子 $\text{MoO}_x\text{S}_{4-x}^{2-}$,而钨则仍以 WO_4^{2-} 的形式存在。 $\text{MoO}_x\text{S}_{4-x}^{2-}$ 对碱性阴离子交换树脂具有很强的亲合力,树脂的碱性越强, $\text{MoO}_x\text{S}_{4-x}^{2-}$ 对其亲合力越大。但是当用强碱性阴离子交换树脂吸附 $\text{MoO}_x\text{S}_{4-x}^{2-}$ 时,所吸附的 $\text{MoO}_x\text{S}_{4-x}^{2-}$ 很难被解吸下来,需在解吸剂中加入氧化剂次氯酸钠或 H_2O_2 ,将 $\text{MoO}_x\text{S}_{4-x}$ 氧化后方可被解吸下来^[2]。这不仅增加了操作难度,而且造成了对树脂的氧化。霍广生等^[3]研究了伯胺型弱碱性阴离子交换树脂对钨酸盐溶液中低含量 $\text{MoO}_x\text{S}_{4-x}^{2-}$ 的吸附和解吸行为,虽然树脂对钼的吸附容量很小,但树脂所吸附的 $\text{MoO}_x\text{S}_{4-x}^{2-}$ 易于被 NaOH 溶液解吸下来,从而克服了文献^[2]中 $\text{MoO}_x\text{S}_{4-x}^{2-}$ 难以解吸的困难。如能进一步提高树脂对钼的吸附容量,则将具有良好的应用前景。由离子交换平衡原理可知,离子交换树脂的吸附容量随溶液中待吸附离子平衡浓度的增加而增大。因此,本文作者将研究弱碱性阴离子交换树脂(伯胺型)对钨酸盐溶液中高浓度 $\text{MoO}_x\text{S}_{4-x}^{2-}$ 的吸附及解吸行为,以期提高树脂的吸附容量,并使之具有工业应用价值。

1 实验

1.1 实验原料

实验所用含钼钨酸钠溶液,根据实验需求的 WO_3 浓度和 Mo 浓度、采用分析纯的钨酸钠和钼酸钠配制。

实验所用 D309 离子交换树脂为大孔型弱碱性阴离子交换树脂,功能团为伯胺基,体积交换容量为 1.5 mmol/mL,每升湿树脂含水量为 0.3 L,购自江苏苏青

水处理工程集团有限公司。

其他主要试剂 Na_2S 、 NaHS 、 HCl 和 Na_2CO_3 均为分析纯。

1.2 实验方法

1) 料液的硫化^[15-16]

取一定体积的含钼钨酸钠溶液,用 1:1(体积比) HCl 调节料液的 pH 值为 7.0,然后按将 MoO_4^{2-} 硫化为 MoS_4^{2-} 所需 S^{2-} 量的理论量并使溶液中 S^{2-} 过量 2.0 g/L 加入 Na_2S 或 NaHS ,在 60 °C 下保温 2 h 即可。

2) 吸附实验

静态吸附实验:取一定量的离子交换树脂和 50 mL 待吸附溶液,置于 100 mL 锥形瓶内,在恒温水浴振荡器中振荡 2 h,然后将树脂与吸附后液分离,并分析吸附后液中 Mo 和 WO_3 的浓度。钨和钼的吸附率按下式计算:

$$\eta = \left[1 - \frac{\rho(V_0 + V_S w)}{\rho_0 V_0} \right] \times 100\% \quad (1)$$

式中: η 为 WO_3 或 Mo 的吸附率; ρ_0 为料液中 WO_3 或 Mo 的初始质量浓度(g/L); ρ 为吸附后液中 WO_3 或 Mo 的质量浓度(g/L); V_0 为料液的初始体积(L); V_S 为湿离子交换树脂的体积(L); w 为湿离子交换树脂的体积含水量。

动态吸附实验:准确量取 50 mL D309 湿树脂,装入直径为 10 mm 的离子交换柱内,然后使料液自上向下以一定的流速均速流入离子交换柱,并在离子交换柱末端每隔一定的体积收集一份流出液。

3) 解吸实验

静态和动态解吸实验,均按类似于静态吸附和动态吸附的操作方式进行。

4) 分析方法

溶液中的 WO_3 浓度和 Mo 浓度均用电感耦合等离子光谱仪(Intrepid II XSP)进行分析。

2 结果与讨论

2.1 静态吸附实验

2.1.1 料液钨钼质量比对钨、钼吸附率的影响

以 Na_2S 为硫化剂硫化后,得到 WO_3 浓度为 93 g/L、 WO_3 与 Mo 质量比分别为 10:1、20:1、30:1、40:1 和 50:1 的钨酸钠料液,按吸附全部 Mo 所需理论量的 5 倍加入 D309 树脂,采用静态吸附的方式考察其对钨、钼的吸附效果,结果如图 1 所示。

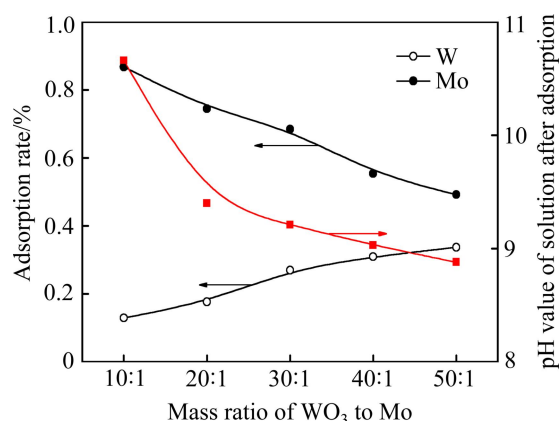


图1 料液钨钼质量比对钨、钼吸附率的影响

Fig. 1 Effect of mass ratio of WO_3 to Mo on adsorption rates of Mo and W

由图1可见,随着钨钼质量比的增大,即随着溶液中钼浓度的降低,钼的吸附率呈下降趋势,钨的吸附率呈上升趋势。众所周知,D309为弱碱性阴离子交换树脂,降低溶液pH值有利于提高其对阴离子的吸附能力。对于含钼钨酸钠溶液,虽然硫化前已将料液酸化至pH值为7.0,但呈强碱性的 Na_2S 的加入将导致料液的pH值显著回升。料液中钨钼比越大,则硫化时所需加入的 Na_2S 量越少,因此pH值回升的程度也越小。因此,吸附后液的pH值随料液钨钼质量比的增大而降低,这将有利于D309树脂对钨、钼的吸附。但与此同时,料液中大量的 WO_4^{2-} 亦与 MoO_4^{2-} 存在吸附竞争,溶液中钨的浓度越高、钼的浓度越低,则越不利于钼的吸附。显然,在上述实验条件下,钨的竞争吸附成为影响钼吸附率的主导因素。因此,随着钨钼质量比的增大,钼的吸附率呈下降趋势。

由图1可知,当钨钼质量比为10:1时,钼的吸附率最高,而钨的吸附率最低,二者的分离效果最好。而我国栾川地区每年产出大量钨钼质量比约为10:1的白钨中矿,经碳酸钠高压浸出后,得到的浸出液中 WO_3 的浓度约为100 g/L、Mo的浓度约为10 g/L、 Na_2CO_3 的浓度约为120 g/L,很适合硫化后用D309树脂吸附除钼。

2.1.2 处理不同钨钼质量比料液时钼的吸附容量

由上述实验所得到的料液钨钼质量比与钼吸附容量的关系如图2所示。

由图2可见,该树脂对钼的吸附容量随料液钨钼质量比的变化趋势,与图1中钼的吸附率随料液钨钼质量比的变化趋势相类似,导致该变化趋势的原因亦基本相同。

值得注意的是,对于上述 WO_3 与Mo质量为10:1~50:1的钨酸钠溶液,D309树脂对钼的吸附容量达13~23 mg/mL,而文献[3]中用D312(伯胺型)弱碱性阴离子交换树脂吸附 MoO_4^{2-} 时,对于 WO_3 与Mo质量比为200:1(含80 g/L WO_3 和0.4 g/L Mo)的钨酸钠料液,其对钼的吸附容量仅为2.5 mg/mL。因此,将D309弱碱性阴离子交换树脂用于从钼含量较高的钨酸盐溶液中除钼,在提高钼的吸附容量方面呈现出较为显著的效果。

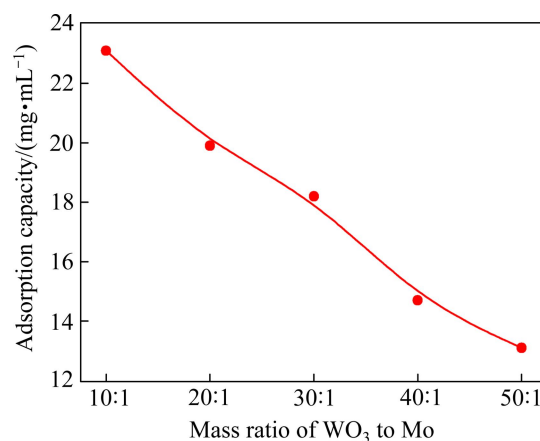


图2 钼吸附容量与料液钨钼质量比的关系

Fig. 2 Relationship between adsorption capacity of Mo and mass ratio of WO_3 to Mo

2.1.3 不同硫化剂对钨钼吸附率的影响

在实验室配制含100 g/L WO_3 、10 g/L Mo和120 g/L Na_2CO_3 的钨酸钠料液,分别以 Na_2S 和 NaHS 为硫化剂进行硫化,硫化后的料液中含87.5 g/L WO_3 和8.8 g/L Mo。考察不同硫化剂对D309树脂吸附钨、钼效果的影响,结果如图3、表1和2所示。

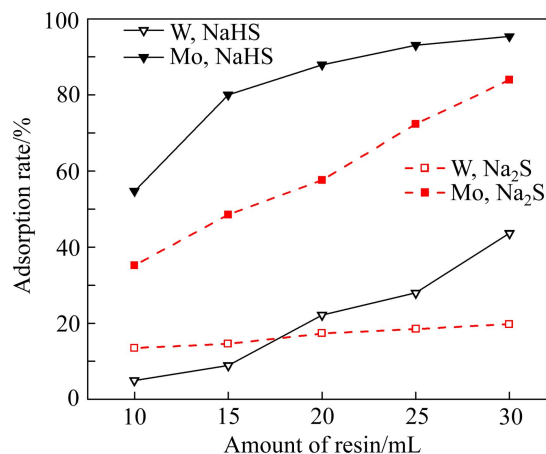


图3 不同硫化剂对钨、钼吸附率的影响

Fig. 3 Effect of sulfurizing reagent on adsorption rates of Mo and WO_3

表 1 吸附后溶液的 pH 值

Table 1 pH values of solution after adsorption

Sulfurizing reagent	pH value of solution after adsorption with different amount of resin				
	10 mL	15 mL	20 mL	25 mL	30 mL
Na ₂ S	9.64	9.50	9.37	9.22	8.99
NaHS	8.72	8.25	8.15	8.10	8.05

由表 1 可知,对于参照工业生产料液配入 Na₂CO₃ 的钨酸钠料液(WO₃ 与 Mo 的质量比为 10:1),同样以 Na₂S 作为硫化剂并加入 15 mL 湿树脂(相当于吸附全部钼所需理论量的 5 倍)吸附后,吸附后液的 pH 值为 9.50,与图 1 中未配入 Na₂CO₃ 的情况相比(pH=10.66),pH 值明显降低。显然,这是由于加入的大量 Na₂CO₃ 具有 pH 缓冲作用。虽然溶液 pH 值明显降低,但是钼的吸附率却仅为 48.5%,明显低于图 1 中的结果。这是由于大量的碳酸根阴离子吸附竞争的结果。

为进一步提高钼的吸附率,在本研究中以 NaHS 为硫化剂进行了同样的硫化及吸附实验。由于 NaHS 的碱性远低于 Na₂S 的碱性,因此吸附后液的 pH 值显著降低。当树脂用量为 15 mL 时,吸附后液 pH 仅为 8.25,而此时钼的吸附率也提高至 80%。

由文献[13]的热力学计算可知, MoO₄²⁻ 的硫化产物依硫化程度不同,依次有 MoO₃S²⁻、MoO₂S₂²⁻、MoOS₃²⁻ 和 MoS₄²⁻, 其对胺基的亲合力也依次增加。溶液平衡 pH 值越低,则 MoO₄²⁻ 的硫化程度越高。当溶液平衡 pH<8.75 时,钼几乎全部以硫化程度最高的 MoS₄²⁻ 的形态存在,此时钼和钨对树脂的亲合力的差别最大。因此,以 NaHS 为硫化剂时,不仅明显降低了溶液的 pH 值,而且提高了钼的硫化程度,因此钼的吸附率明显高于以 Na₂S 作为硫化剂的结果。

上述实验中, D309 树脂对钼的吸附容量如表 2 所示。

由表 2 可知,参照工业生产在钨酸钠料液中配入 Na₂CO₃ 后,通过使用 NaHS 作为硫化剂,可显著提高

表 2 使用不同硫化剂时 D309 树脂对钼的吸附容量

Table 2 Adsorption capacities of Mo with different sulfurizing reagents

Sulfurizing reagent	Adsorption capacity of Mo with different amount of resin/(mg·mL ⁻¹)				
	10 mL	15 mL	20 mL	25 mL	30 mL
Na ₂ S	15.5	14.2	12.7	12.6	12.3
NaHS	24.0	23.5	19.4	16.4	14.0

钼的吸附率和吸附容量。

2.2 静态解吸实验

以伯胺型弱碱性阴离子交换树脂吸附 MoO_xS_{4-x}²⁻ 时,其最大的优点在于,被树脂所吸附的 MoO_xS_{4-x}²⁻ 易于被 NaOH 溶液解吸下来。

以不同浓度的 NaOH 溶液作为解吸剂,先采用静态解吸的方式对负载树脂进行解吸,然后再用 NaOH(2 mol/L)+H₂O₂(5%)作为解吸剂对残留的钨和钼进行氧化解吸,根据两次解吸得到的钨、钼量分别计算钨、钼的解吸率,结果如表 3 所列。

表 3 不同浓度的 NaOH 溶液时钨、钼的解吸率

Table 3 Desorption rates of Mo and WO₃ at different concentrations of NaOH

Element	Desorption rate of Mo and WO ₃ with different concentrations of NaOH/(%) ¹⁾			
	0.5 mol/L	1.0 mol/L	1.5 mol/L	2.0 mol/L
Mo	99.42	99.46	99.57	99.65
WO ₃	99.92	99.97	99.92	99.95

1) Desorption time of 10 min.

由表 3 可见,以 0.5 mol/L 以上的 NaOH 对负载 D309 树脂进行静态解吸时,10 min 就可使 99.4% 以上的钼和几乎所有的钨解吸下来,解吸效果非常理想。

2.3 动态吸附与解吸实验

对以 NaHS 为硫化剂进行硫化后得到的含 85 g/L WO₃、7.6 g/L Mo 和 100 g/L Na₂CO₃ 的钨酸钠溶液进行动态吸附与解吸实验,分别得到流出曲线和解吸曲线,结果分别如图 4 和 5 所示。

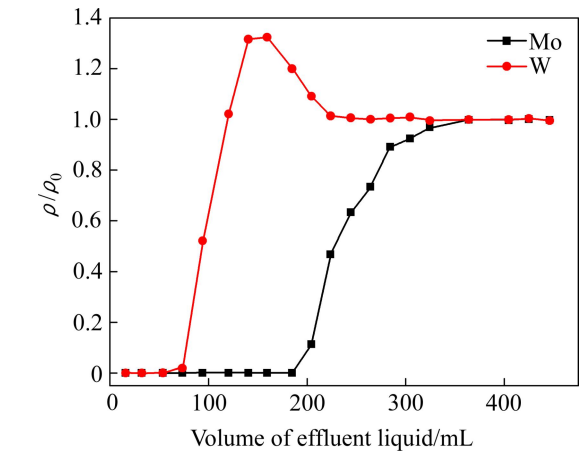


图 4 钨、钼的动态吸附流出曲线

Fig. 4 Elution curves of W and Mo with column test (flow rate of 0.5 mL/min)

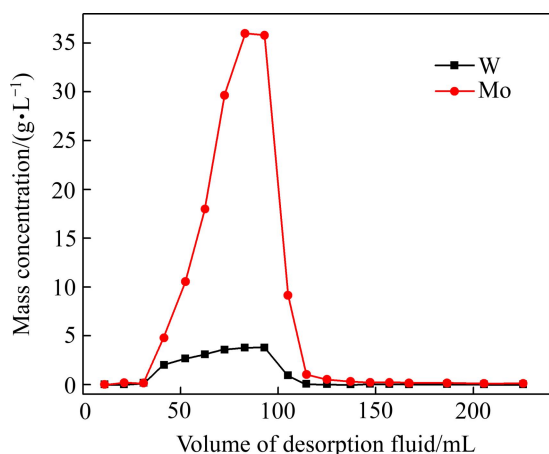


图5 钨、钼的动态解吸曲线

Fig. 5 Desorption curves of W and Mo with column test (flow rate of 1.0 mL/min, 1.0 mol/L NaOH)

由图4可见,对于钼而言,在前185 mL流出液中,钼的浓度几乎为0,到205 mL时钼开始穿漏,流出液中钼的浓度上升到0.86 g/L,如果此时停止交换,则钼的工作交换容量达31 mg/mL,流出液中 WO_3 与Mo质量比为1970:1,除钼率达99.4%,除钼效果非常理想。对于钨而言,流出液体积为50 mL时开始穿漏,之后钨的浓度迅速上升,但是流出液体积在120~205 mL区间内,流出液中 WO_3 的浓度超过了初始浓度 ρ_0 (85 g/L)。这表明,在离子交换柱内,存在着 $\text{MoO}_x\text{S}_{4-x}^{2-}$ 对 WO_4^{2-} 的排代过程,即由于 $\text{MoO}_x\text{S}_{4-x}^{2-}$ 对树脂的亲合力大于 WO_4^{2-} 对树脂的亲合力,初期离子交换柱内吸附的 WO_4^{2-} 会随着树脂内空余功能团的减少而被 $\text{MoO}_x\text{S}_{4-x}^{2-}$ 排代下来。同时,与前述的静态吸附实验相比,动态吸附时钼的吸附容量明显提高,这也是由于离子交换柱内存在这一排代过程,从而提高了树脂对钼的饱和度。

由图5可知,钼的解吸曲线的解吸峰窄而高,表明钼易于解吸。全部解吸液中Mo与 WO_3 的质量比为6.23:1,结果表明,当树脂吸附饱和后,除钼过程钨的损失仅为1.5%。通过用NaOH和 H_2O_2 混合溶液再次对树脂进行氧化解吸后,计算得钼的解吸率为97.3%,解吸效果非常好。

3 结论

1) 以伯胺型弱碱性阴离子交换树脂D309吸附钨酸盐溶液中的 $\text{MoO}_x\text{S}_{4-x}^{2-}$,当溶液中钼浓度较高时,

树脂对钼的吸附容量显著提高,动态吸附时钼的吸附容量达31 mg/mL,具有实用价值。同时,吸附了 $\text{MoO}_x\text{S}_{4-x}^{2-}$ 的D309树脂可用浓度为1.0 mol/L的NaOH溶液进行解吸,解吸率达到97.3%。

2) 对于含有碳酸钠的含钼钨酸盐溶液,以NaHS作为硫化剂可以显著提高钼的吸附率和吸附容量,从而克服了由于碳酸根的竞争吸附而带来的对钼吸附效果的不利影响。

3) 由于在离子交换柱内存在着 $\text{MoO}_x\text{S}_{4-x}^{2-}$ 对 WO_4^{2-} 的排代过程,因此动态吸附过程钼的吸附容量及除钼效果均优于静态吸附过程。

REFERENCES

- [1] 李洪桂, 赵中伟, 霍广生. 相似元素的深度分离[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(1): 234-240.
LI Hong-gui, ZHAO Zhong-wei, HUO Guang-sheng. Deep separation of resemble elements[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(1): 234-240.
- [2] 肖连生, 张启修, 龚柏凡, 黄芍英. 密实移动床-硫化床离子交换技术从钨酸盐溶液中分离钨钼试验研究[J]. 矿冶工程, 2001, 21(3): 66-71.
XIAO Lian-sheng, ZHANG Qi-xiu, GONG Bo-fan, HUANG Shao-ying. Separation of molybdenum from tungstate solution by a combination of moving packed bed and fluid bed ion exchange technique[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2001, 21(3): 66-71.
- [3] 霍广生, 李洪桂, 孙培梅, 李运姣, 苏鹏转. 弱碱性阴离子交换树脂在钨钼分离中的应用[J]. 中南工业大学学报: 自然科学版, 2000, 31(1): 30-33.
HUO Guang-sheng, LI Hong-gui, SUN Pei-mei, LI Yun-jiao, SU Peng-tuan. The application of alkalescent ion exchange resin in the process of separating tungsten and molybdenum[J]. Journal of Central South University of Technology: Natural Science, 2000, 31(1): 30-33.
- [4] 张家靓, 赵中伟, 陈星宇, 刘旭恒. W-Mo-H₂O体系钨钼分离的热力学分析[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(5): 1463-1470.
ZHANG Jia-liang, ZHAO Zhong-wei, CHEN Xing-yu, LIU Xu-heng. Thermodynamic analysis for separation of tungsten and molybdenum in W-Mo-H₂O system[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(5): 1463-1470.
- [5] 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 Bo-fan, ZHANG Qi-xiu. Separation of W and Mo by solvent extracting thiomolybdate[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1999, 5(1): 45-47.
- [6] 卢博, 谢方浩, 邓声华, 乔珊, 杨幼明. N263-仲辛醇-煤油体系萃取分离钨钼[J]. 硬质合金, 2011, 28(5): 311-315.

- LU Bo, XIE Fang-hao, DENG Sheng-hua, QIAO Shan, YANG You-ming. Extraction separation of tungsten and molybdenum from N263-sec-octyl alcohol-kerosene solution[J]. Cemented Carbide, 2011, 28(5): 311-315.
- [7] 赵小翠, 郑明东, 黄宪法, 桂林. 废催化剂中钼和钨的溶剂萃取分离研究[J]. 中国钼业, 2008, 32(2): 28-32.
- ZHAO Xiao-cui, ZHENG Ming-dong, HUANG Xian-fa, GUI Lin. Study on the solvent extractive separation of molybdenum and tungsten from spent catalyst[J]. China Molybdenum Industry, 2008, 32(2): 28-32.
- [8] NING Peng-ge, CAO Hong-bin, ZHANG Yi. Selective extraction and deep removal of tungsten from sodium molybdate solution by primary amine N193[J]. Separation and Purification Technology, 2009, 70: 27-33.
- [9] 霍广生, 赵中伟, 李洪桂, 孙培梅, 李运姣. 不同金属硫化物从钨酸盐溶液中除钼的效果[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(2): 302-305.
- HUO Guang-sheng, ZHAO Zhong-wei, LI Hong-gui, SUN Pei-mei, LI Yun-jiao. Removing molybdenum from tungstate solution with metal sulfide[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(2): 302-305.
- [10] LI Hong-gui, HUO Guang-sheng, SUN Pei-mei, ZHAO Zhong-wei, LI Yun-jiao. Developing new reagent for selectively precipitation of molybdenum from tungstate solution[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2003, 13(1): 184-187.
- [11] ZHAO Zhong-wei, CAO Cai-fang, CHEN Xing-yu. Separation of macro amounts of tungsten and molybdenum by selective precipitation[J]. Hydrometallurgy, 2011, 108: 229-232.
- [12] ZHAO Zhong-wei, CAO Cai-fang, CHEN Xing-yu. Separation of macro amounts of tungsten and molybdenum by precipitation with ferrous salt[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(12): 2758-2763.
- [13] 杨晓, 肖连生. 特种树脂吸附沉淀法从钨酸铵溶液中分离钼的研究[J]. 有色金属: 冶炼部分, 2010(4): 37-40.
- YANG Qiao, XIAO Lian-sheng. Study on separation molybdenum with special resin adsorption precipitation method from ammonium tungstate solution[J]. Nonferrous Metals: Extractive Metallurgy, 2010(4): 37-40.
- [14] 肖超, 肖连生, 曹佐英. 从钼酸盐溶液中分离微量钨的机理研究[J]. 中国钼业, 2011, 35(2): 29-32.
- XIAO Chao, XIAO Lian-sheng, CAO Zuo-ying. Study on mechanism of removing trace tungsten from molybdate solution[J]. China Molybdenum Industry, 2011, 35(2): 29-32.
- [15] 霍广生, 赵中伟, 李洪桂, 孙培梅, 李运姣. 钨酸盐溶液中钼的硫化理论与实践[J]. 矿冶工程, 2003, 23(6): 46-49.
- HUO Guang-sheng, ZHAO Zhong-wei, LI Hong-gui, SUN Pei-mei, LI Yun Jiao. Theory and practice of sulfuration of molybdate in tungstate solution[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2003, 23(6): 46-49.
- [16] ERICKSON B E, HELZ G R. Molybdenum(VI) speciation in sulfuric waters: Stability and liability of thiomolybdates[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2000, 64(7): 1149-1158.
- (编辑 陈卫萍)