

地球化学对钨钼分离的借鉴

赵中伟, 何利华

(中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083)

摘 要: 进行多领域、跨学科的研究和借鉴, 是实现理论创新和技术革新的一种有效手段。冶金和地球化学是两个关系极为紧密的学科。地球化学领域所研究的诸如元素性质、元素在自然界的分布和分配, 以及元素的迁移形式与赋存状态等内容, 在冶金过程中也备受关注。以钨钼冶金过程中的钨钼分离为例, 简要地阐述地球化学理论在钨钼分离新工艺开发中的作用, 表明地球化学的相关理论和现有研究成果, 能为冶金过程新理论的建立和新工艺的开发提供新的思路, 具有重要的借鉴意义和实用价值。

关键词: 钨冶金; 钼冶金; 地球化学; 钨钼分离; 除钼

中图分类号: TF841.1

文献标志码: A

Enlightenment of geochemistry on separation of molybdenum and tungsten

ZHAO Zhong-wei, HE Li-hua

(School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Interdisciplinary and transdisciplinary researching is an effective approach for the innovation of theoretical and technology. And there is a close relation between metallurgical and geochemical. The important research contents in geochemistry, such as the properties, partitioning, distribution, migration forms, and occurrence of the elements in nature, have been also attracted much attention in metallurgy. Taking the separation of tungsten and molybdenum in tungsten and molybdenum metallurgy as an example, the enlightenment of geochemistry on the technology development of the separation of molybdenum and tungsten was described. The results indicate that the relevant theories and research achievements of geochemistry can provide new ideas for establishing new metallurgical theory and exploiting new process, which have important referential significance and practical value.

Key words: tungsten metallurgy; molybdenum metallurgy; geochemistry; separation of molybdenum and tungsten; molybdenum removal

钨、钼属于稀有高熔点金属, 是重要的战略金属。钨、钼及其化合物以其独特的物理、化学性质, 在国民经济和国防军工诸多领域内具有难以替代的作用^[1-2]。在元素周期表中, 钼和钨同属第VIB副族元素, 并分别处于第5和第6周期。“镧系收缩”现象使钨与钼具有相近的离子半径, 并表现出极为相似的物理化学性质, 是典型的相似元素。

由于化学性质相似, 钨钼共生现象在矿物资源中较为常见^[3], 且在提取冶金过程中, 钨和钼往往也具有相似的化学行为和相同的走向, 使其互为各自产品中最难除去的杂质元素。然而, 随着科技的发展, 高纯钨、钼材料的制备对其原料的品质提出了更高的要求。如我国国家标准 GB/T 10116-2007 规定仲钨酸铵 0 级产品中 $m(\text{Mo})/m(\text{WO}_3)$ 不得超过 20×10^{-6} , 而国家

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(51334008); 湖南省研究生科研创新项目(1105-71380100001)

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

标准 GB/T 3460—2007 规定钼酸铵 0 级产品中 $m(W)/m(MoO_3)$ 不大于 150×10^{-6} 。因此, 钨钼分离一直是钨、钼提取冶金中的关键工序之一。特别是近年来随着我国高品位优质黑钨矿的消耗殆尽, 高钼白钨矿已成为我国钨工业的战略性选择。例如, 我国多金属综合矿柿竹园矿, 钨储量占全国工业储量 1/4 以上, 其产出的钨精矿中 $m(Mo)/m(WO_3)$ 达 2.0% 左右; 河北栾川三道沟钨储量占全国工业储量 16% 以上, 其产出的钨中矿中 $m(Mo)/m(WO_3)$ 达 5% 以上, 再加上行洛坑等矿山, 高钼钨资源总储量占全国工业储量的 45% 以上^[1,4]。因此, 在新的资源形势下, 如何实现钨、钼的高效经济分离是一个亟待解决的难题。

任何相似元素之间的分离都是基于元素间的某些性质差异而实现的。而对于钨、钼的性质, 在地球化学学科中有较为深入的研究, 如刘英俊等^[5]所著的《钨的地球化学》一书就对钨的物理化学性质、结晶学与矿物学以及表生作用下钨的迁移和沉淀等地球化学性质进行了详细的阐述。钨的地球化学方面的研究, 在找矿勘探、矿石综合利用、海洋开发、成岩成矿等方面具有重要作用。实际上, 地球化学领域所研究的诸如元素的物理化学和晶体化学性质、元素在自然界的分布和分配, 以及元素的迁移形式与赋存状态等内容^[6-8], 在冶金过程中也备受关注。无疑, 地球化学的相关理论和研究成果可以在冶金过程中加以借鉴, 以此建立新的冶金理论体系, 强化新工艺的开发。

在此, 本文作者以钨钼冶金过程中的钨钼分离为立足点, 简要地阐述地球化学相关理论和研究成果对

钨钼分离工艺开发的借鉴。

1 基于钨亲氧、钼亲硫的地球化学性质差异

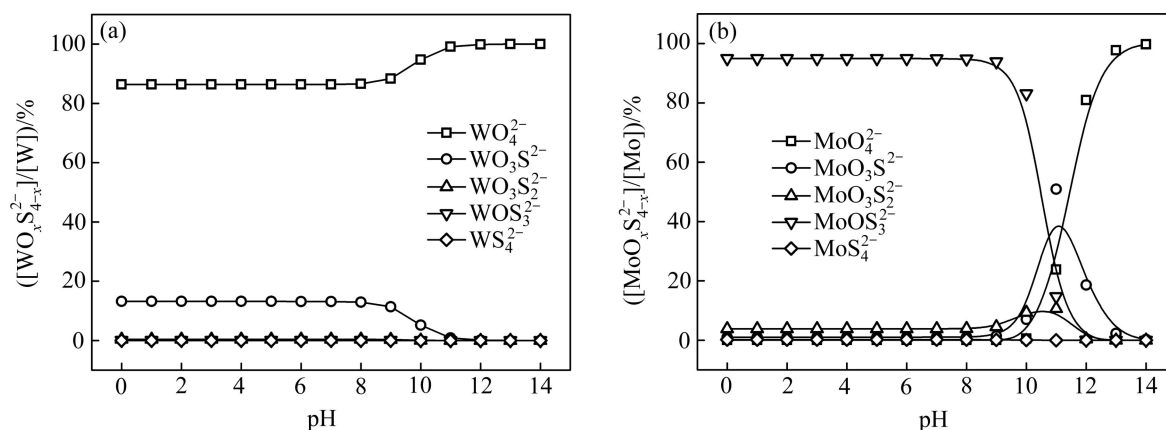
虽然钨与钼属同族元素, 且具有很接近的原子和离子半径、化合价以及相同类型的化合物, 但其地球化学性质却存在较大的差异, 尤其体现在对氧、硫亲和方面(见表 1)^[5, 9-10]。天然条件下钼表现出较强的亲硫性, 常以+4 价为主, 呈辉钼矿(MoS_2)的形式产出。在内生作用下钼一般不形成氧化物, 只有在高氧化条件下才能氧化成+6 价, 形成少量的钼酸盐矿物存在于辉钼矿矿床的氧化带中, 如钼钙矿和钼酸铅矿。而钨的价电子受 $4f^{14}$ 轨道的屏蔽, 较钼更容易失去电子, 在自然界中以+6 价为主, 表现出强烈的亲氧性, 其钨矿物主要呈钨酸盐产出, 常见的如白钨矿($CaWO_4$)和黑钨矿($Fe(Mn)WO_4$)。自然状态下钨的天然硫化物——硫钨矿 WS_2 则非常罕见。

钨、钼对硫、氧亲和性的差异不仅表现在自然成矿方面, 在水溶液中含钨、钼的盐类也表现出相似的特征。例如在含有硫化剂(能提供 S^{2-} 离子, 如 Na_2S 、 $(NH_4)_2S$ 和 H_2S 等)的酸性和弱碱性溶液中, 钼酸根(MoO_4^{2-})离子很容易被硫化成 MoS_4^{2-} 离子, 而钨则仍然以钨酸根(WO_4^{2-})的形式存在于溶液中(见图 1)^[11-12]。在此条件下, 钨、钼离子的性质差异较大, 有利于钨、钼相似元素的分离。

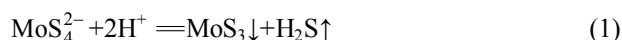
表 1 尔德施密特元素地球化学分类^[5, 9-10]

Table 1 Goldschmidt geochemical classification of elements^[5, 9-10]

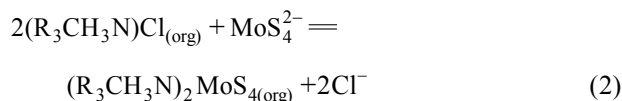
Type	Property of element	Element
Lithophile element	Lithophile elements are those that remain on or close to surface because they combine readily with oxygen, forming compounds that do not sink into the core	W, Al, Si, O, V, F, I, Cl, Br, Cr, K, Na, Li, Ca, Mg, rare earth
Siderophile element	Siderophile elements are high-density transition metals which tend to sink into core because they dissolve readily in iron either as solid solutions or in molten state	Fe, Ni, Co, Mn, Au, P, Mo, platinum group metal
Chalcophile element	Chalcophile elements are those that remain on or close to surface because they combine readily with sulfur and/or some other chalcogen other than oxygen, forming compounds which do not sink into the core	Mo, S, As, Se, Cu, Zn, Ag, Pb, Cr, Te, Sb
Atmophile element	Atmophile elements (also called “volatile elements”) are defined as those that remain mostly on or above the surface because they are, or occur in, liquids and/or gases at temperatures and pressures found on surface	H, C, N, O, Cl, Br, I, noble gas

图1 不同pH值条件下钨、钼的硫化^[11-12]Fig. 1 Sulfidation of molybdate and tungstate at various pH values^[11-12]: (a) WO_4^{2-} ; (b) MoO_4^{2-}

实际上,近几十年来的许多钨钼分离工艺都是基于这一性质差异而开发的。如在钨冶炼企业中最早被广泛应用的三硫化钼沉淀法^[13-14],其原理就是将硫化后的含钨钼溶液用酸调节pH值2.5~3.0,使钼以三硫化钼沉淀的形式去除(反应式(1)),而钨主要以偏钨酸根的形式存在于溶液中,达到钨钼分离的目的。此外,在钨冶炼中的“人造白钨—酸分解—氨溶”的经典工艺中,曾采用硫化抑钼沉钨法来实现钨钼的分离,即在制取人造白钨之前,将溶液进行硫化处理,使钼转变为不易与亲石元素 Ca^{2+} 形成沉淀的 MoO_4^{2-} 而抑制于溶液中,从而降低人造白钨中钼的含量^[15]。



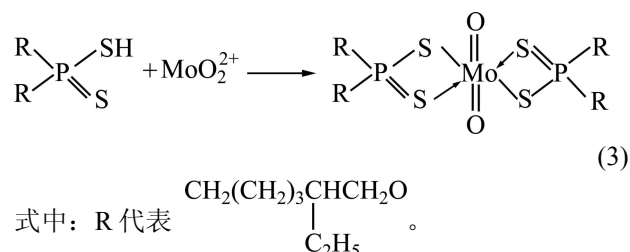
MoS_4^{2-} 与 WO_4^{2-} 的性质差异不仅体现在沉淀的形成条件及难易条件的不同,而且它们与萃取剂的萃合行为往往也表现出较大的差异。如季铵基对 MoS_4^{2-} 的亲合力远大于对 WO_4^{2-} 的亲合力,因而,可采用季铵盐萃取的方法将硫化后的钼去除,如反应式(2)所示:



MACLNNIS 等^[16-17]采用以甲基三辛基氯化铵(Aliquat 336)为代表的季铵萃取剂,在弱碱性溶液中实现了 MoS_4^{2-} 与 WO_4^{2-} 的分离,分离系数达到1100~5000,单级萃钼率达90%以上。此外,亦有研究采用N263为萃取剂来实现钨钼的分离,均取得了较好的分离效果^[18-20]。无独有偶,20世纪80年代所开发的强碱性阴离子交换法^[21-22]从硫化后的含钨溶液中吸附除钼工艺也是基于季铵基与 MoS_4^{2-} 强烈的

亲和力来实现钨钼分离的。

上述的三硫化钼沉淀法、硫化抑钼沉钨法以及含季铵基的溶剂萃取和离子交换法,首先是利用“钨亲氧、钼亲硫”的性质将钼进行选择性的硫化,再利用 MoS_4^{2-} 与 WO_4^{2-} 离子之间的性质差异实现钨钼的分离。而另一种更为直接和彻底地体现“钨亲氧、钼亲硫”性质的工艺是以含硫萃取剂或离子交换树脂直接处理未硫化的含钼的钨溶液,实现钼的选择性去除,达到钼钼分离的目的。如采用含巯基(—SH)的二-(2-乙基己基)二硫代磷酸(D_2EHDTPA)萃取剂就可有效地分离钨钼^[23]。在萃取过程所形成的萃合物中,原有的一SH红外光谱特征峰消失,相应的核磁共振分析表明—SH基团上的H发生了取代反应,且P=S键上的电子云向钼方向移动,形成了一定程度的配位键,其萃取机理如反应3所示。



2 基于镍钼矿与海洋含钼沉积岩的形成与演变

钨钼元素对氧、硫的亲合力存在较大的差异,利用此性质研究人员进行了大量卓有成效的工作,开发出了系列钨钼分离工艺。除此之外,近年来地质勘探表明,在我国南方下寒武统黑色岩系富含V、U、P、

REE、Ni、Mo 和 PGE 等元素,素有“多元素富集层”之称,其中比较重要的矿床有湘西北的 Ni-Mo-PGE 矿化带和遵义 Ni-Mo-PGE 矿化带^[24-25](见图 2)。通过对镍钼矿的有机地球化学的研究发现,在镍钼矿内部矿物成分复杂,主要的矿物有黄铁矿、硫钼矿、二硫镍矿、辉镍矿、辉砷镍矿、针镍矿及闪锌矿等^[26-27]。其中,二硫镍矿、针镍矿及硫钼矿是矿石中主要的含镍、钼矿物,绝大部分与黄铁矿形成胶状集合体,矿石普遍具有竹叶状(角砾状)、碎屑状、条带状构造(见图 3(a)和(b)),是沉积成岩的标志,且几乎所有的镍矿物均与胶状黄铁矿一起形成镍的集合体^[25, 28](连生)(见图 3(c)和(d))。

对于镍钼矿的成因,地球化学家进行了大量的研究,表明湘西北黑色岩系中金属元素的富集是同生沉积作用的结果,具有热水沉积和生物化学沉积的双重地球化学特征。

实际上,这一过程与海洋地球化学中钼的变迁行为极为相似。DAHL 等^[29]对瑞士 Cadagno 湖中钼在海底沉积物过程进行研究发现,在上层的含氧海水中,钼主要以 MoO_4^{2-} 的形式存在;而在深海厌氧环境下,

由于含硫物质的存在, MoO_4^{2-} 会被硫化成 $\text{MoO}_{4-x}\text{S}_x^{2-}$ ($1 \leq x \leq 4$)^[30]。硫代钼酸根离子具有较高的活性,容易被黏土矿物以及无机氢氧化物吸附^[31-32]而

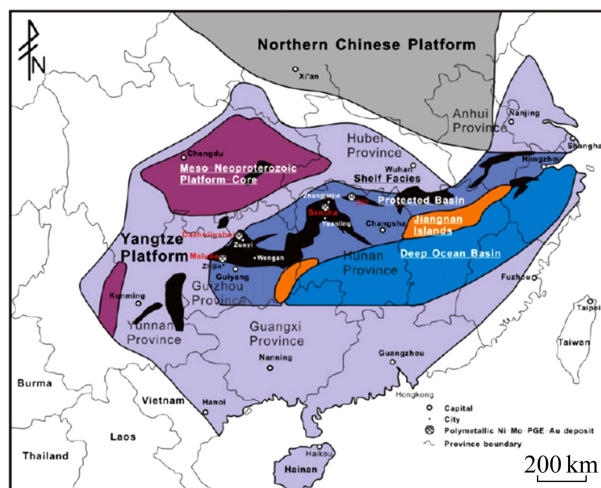


图 2 多金属 Ni-Mo-PGE-Au 硫化矿在我国南方的分布情况^[24-25]

Fig. 2 Sketch map showing locations of polymetallic Ni-Mo-PGE-Au sulfide ore deposits in South China^[24-25]

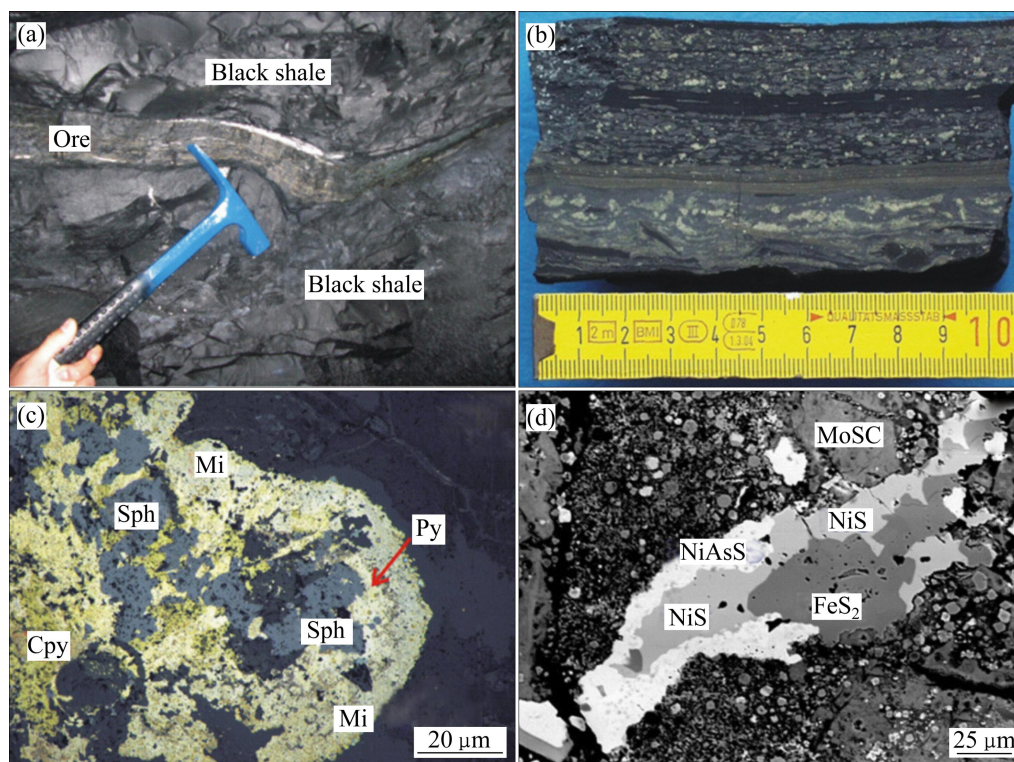


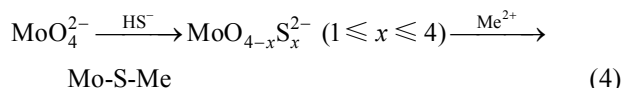
图 3 多金属 Ni-Mo-PGE-Au 硫化矿床的纹理^[28]

Fig. 3 Textures of polymetallic Ni-Mo-PGE-Au sulfide layer^[28]: (a) 5 cm-thick Ni-Mo-PGE-Au sulfide layer; (b) Intraformational polymictic clasts with interlayers of black shale material; (c) Photomicrograph (reflected light) of sphalerite, chalcopyrite and millerite intergrown with anhedral pyrite; (d) SEM back-scatter electron image of Ni-Mo-PGE-Au sulfide ore; Cpy—Chalcopyrite; Mi—Millerite; Py—Pyrite; Sph—Sphalerite

沉积在海底,再经地球化学作用而固定在沉积岩中,达到净化钼的效果。

有关厌氧海水环境下钼的自净化过程,人们进行了大量的研究工作。采用扫描电子显微镜(SEM)对海底黑色页岩的微观组织进行观察发现,钼通常沉积在黄铁矿(FeS_2)微粒的表面^[33]。钼在黑色页岩和海底沉积物中的固化过程可能存在以下两种情况:1)钼以 MoS_2 相的形式存在于黑色页岩或沉积物中;2)钼以 Fe-S-Mo 簇合物的形式存在。通过模拟海洋中钼的成岩过程发现,后一种为钼净化沉积的主要方式^[34]。此外,研究还发现, HS^- 在钼的净化沉积过程发挥了“地球化学转变开关”的作用,即当 HS^- 的浓度超过 $6.3 \times 10^{-5} \sim 2.5 \times 10^{-4}$ 所在的临界浓度范围时, MoO_4^{2-} 会转变为 $\text{MoO}_{4-x}\text{S}_x^{2-}$ ($1 \leq x \leq 4$),进而与过渡金属作用形成簇合物^[34]。BOSTICK等^[35]的研究也证实,黄铁矿对 MoS_4^{2-} 的吸附能力明显地强于对 MoO_4^{2-} 的吸附能力(见图4(a)^[34]),且通过对吸附钼的黄铁矿表面进行X射线精细结构谱检测表明其生成物确为 Fe-S-Mo 簇合物。

综上所述,过渡金属是天然厌氧海水中钼的有效去除剂,其过程反应如式(4)和图4(b)^[34]所示。



式中:Me为过渡金属。

结合镍钼矿的形成与海水中钼的行为及海底黑色页岩中钼的赋存状态,不难发现,钼的地球化学成矿

和海底含钼黑色页岩的成岩过程都与过渡金属及其硫化物等紧密相关。生物地球化学中的大量研究也表明,当钼酸盐被硫化成硫代钼酸盐时,很容易与过渡金属发生反应,生成相应的 Me-S-Mo 簇合物(Me为过渡金属)^[36-39]。

由于 MoO_4^{2-} 和 MS_4^{2-} (M=W或Mo)与过渡金属及其硫化物间的反应具有较大的差异^[40],再加上 MoO_4^{2-} 和 WO_4^{2-} 对硫的亲性和差别,这无疑构筑了一种以过渡金属化合物为除钼剂的新型钼钨分离工艺。

实际上,图4(b)^[34]所示的模型可以视为一个放大千万倍的烧杯,将海水换成含钼的钼酸盐溶液后,在同样的地球化学作用下,钼酸盐溶液中的钼会逐渐富集到海底沉积岩中,从而达到除钼的效果。

选择性沉淀法从钼酸盐溶液中除Mo、As、Sn和Sb新工艺^[41]可看成是通过模拟镍钼矿和海洋中含钼沉积岩(或黑色页岩)的成矿过程而发明的一种从钼酸盐溶液中深度除去杂质钼的新技术,其流程如图5^[41]所示。首先采用硫化剂 Na_2S 或 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 在弱碱性条件下将钼酸盐溶液进行硫化(将 MoO_4^{2-} 硫化为 MoS_4^{2-}),然后将过渡金属硫化物或盐加入至硫化后液反应一段时间后,经过滤洗涤即可得到除钼渣和纯净的钼酸盐。除钼渣经浸出、分离后,钼可进入钼冶炼工序生产钼酸铵,而过渡金属的溶液则可返回选择性沉淀法除钼过程。

图6^[42]所示为不同过渡金属硫化物从 Na_2WO_4 体系和 $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ 体系去除钼的情况。从图6中可以明

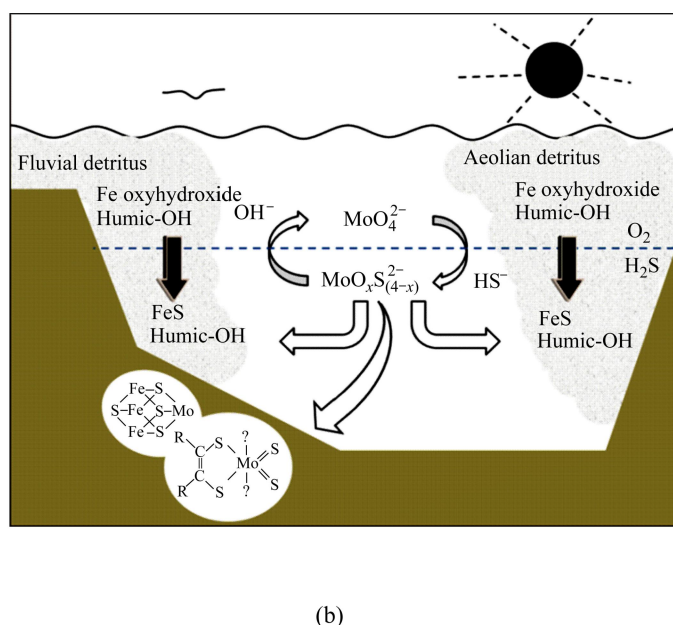
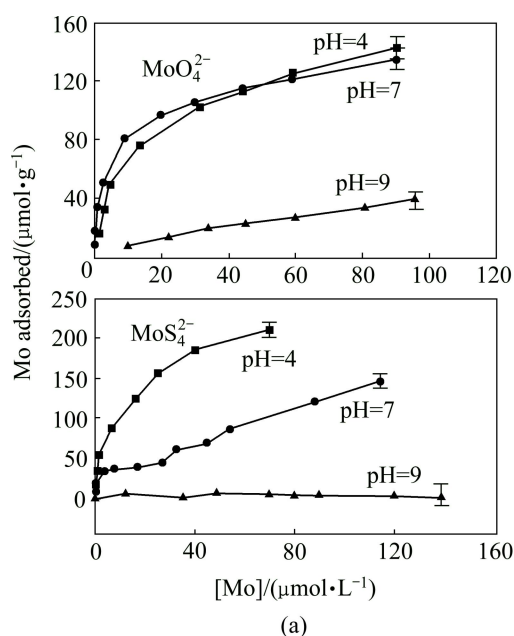


图4 厌氧海水中钼的自净化过程^[34]

Fig. 4 Processes of Mo scavenging in anoxic marine environments^[34]. (a) Adsorption of molybdate and tetrathiomolybdate on pyrite; (b) Model of Mo scavenging in anaerobic coastal basins

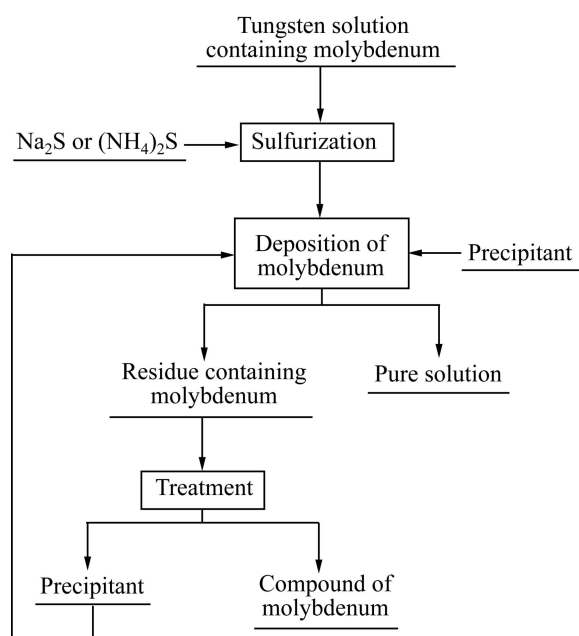


图 5 选择性沉淀法从钨酸盐溶液中除钼的流程图^[41]

Fig. 5 Flow sheet of selective precipitation method for Mo removal from tungstate solution^[41]

显地看出：过渡金属硫化物都具有一定的除钼效果，其中，以 CuS、NiS 和 CoS 3 种的除钼效果最佳。当 CuS、NiS 和 CoS 用量为其理论量的 3 倍时，其除钼率高达 95% 以上，净化后的钨溶液中钼含量低于 0.01 g/L，而 FeS、HgS 和 ZnS 3 种硫化物的除钼效果较差。目前，已广泛应用与工业生产的选择性沉淀法分离钨钼就是以 CuS 作为除钼剂的。

值得注意的是，在硫化过程中，除钼以外的其他杂质元素如 As、Sn 和 Sb 也会被硫化分别生成 $\text{AsS}_4^{3-}/\text{AsS}_3^{2-}$ 、 $\text{SnS}_4^{3-}/\text{SnS}_3^{2-}$ 和 $\text{SbS}_4^{3-}/\text{SbS}_3^{2-}$ ，并且硫化后杂质离子的性质与 MoS_4^{2-} 的性质非常相似。因此，它们的分配行为与走向与 MoS_4^{2-} 的也基本一致。换言之，采用选择性沉淀法除钼的同时，杂质离子也可能被有效地去除。表 2^[40] 所列为在除钼过程中杂质离子的去除情况。从表 2 可以看出，经过选择性沉淀

表 2 CuS 去除 As、Sb 和 Sn 杂质的效果^[40]

Table 2 Experimental results of As, Sb and Sn removal by CuS^[40]

Property	Mass fraction/%		
	As	Sn	Sb
Impurity content in APT obtained without de-molybdenum	35×10^{-6}	50×10^{-6}	12×10^{-6}
Impurity content in APT obtained after de-molybdenum	6×10^{-6}	5×10^{-6}	$<1 \times 10^{-6}$
Impurity removal rate/%	82.9	90.0	>91.7

Concentration of $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ solution is 200 g/L WO_3 ; contents of impurities As, Sb and Sn are all 0.1 g/L.

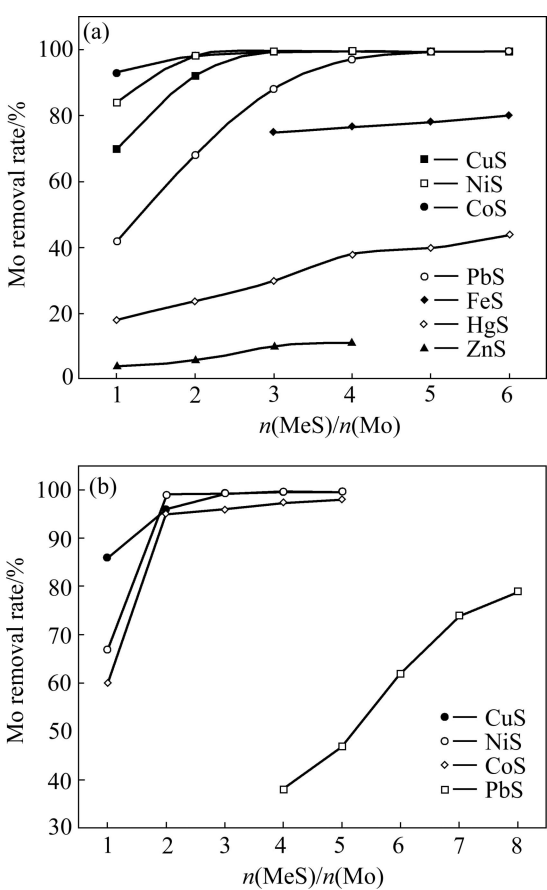


图 6 金属硫化物从钨酸盐溶液中的除钼效果

Fig. 6 Effects of metal sulfides for Mo removal from tungsten solution: (a) Na_2WO_4 solution (200 g/L WO_3 , 0.77 g/L Mo, pH=7.6); (b) $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ solution (150 g/L WO_3 , 0.7 g/L Mo, pH=9.4)

法除钼工艺后所得仲钨酸铵(APT)产品的杂质离子的含量明显低于不经除钼而直接蒸发结晶所得 APT 中的含量，表现较好的除 As、Sn 和 Sb 效果。

选择性沉淀法除了具有高效地去除 Mo、As、Sn 和 Sb 等杂质的效果外，还对钨矿原料和浸出料液具有很好的适应性^[43]。通过选用不同品位钨矿(见表 3)、不同处理工艺所得的料液为原料，采用选择性沉淀法

处理后其除钼都基本维持在 99%左右(见表 4), 除钼后液经蒸发结晶所得 APT 产品都符合 GB10116-88APT-0 标准(见表 5^[43])。

3 基于钨、钼地球化学成矿性质的差异

在自然界中, 钨既可与钙结合形成白钨矿(CaWO₄), 也可以与铁和锰形成诸如黑钨矿((Mn,Fe)WO₄)、钨铁矿(FeWO₄)和钨锰矿(MnWO₄)等矿物; 但是, 钼的氧化矿主要是以钙钼矿(CaMoO₄)和彩钼铅矿(PbMoO₄)的形态存在, 并没有发现钼与铁或锰形成的类似于黑钨矿的钼矿。更重要的是, 白钨矿中钨和钼为完全类质同象, 而在黑钨矿中则为有限代替或不代替^[3, 44]。

结构决定性质。白钨矿与黑钨矿中钨、钼的类质同象的差异, 与其矿物的晶体结构存在紧密联系。二价金属的钨酸盐的晶体结构随阳离子的不同而存在差别, 如黑钨矿属于单斜晶系, 而白钨矿属于四方晶系。根据地球化学成矿理论可知, 矿物的晶体结构与其构

成元素的性质密切相关。前苏联著名矿物学家 БЕЛЮБ 等^[45]提出力参数的概念, 可以很好地描述元素的相似性与差异性、矿物结构与性质的关系、矿物的成因规律以及矿物的晶体化学性质等内容。对于阳离子, 其力参数定义为 n 级电离势 I_n 与离子轨道半径 r_{orb}^{n+} 的比值, 以 γ_{orb}^{n+} 表示。其中, 部分阳离子的力参数如表 6^[45]所示。

力参数的相关理论认为, 矿物中各组成元素的力参数的差值($\Delta\gamma_{orb}^{n+}$)决定了矿物的晶体结构^[45]。对于含有两种阳离子 A^{m+} 和 B^{n+} 的氧化物 $A_xB_yO_{(xm+yn)/2}$, A^{m+} 和 B^{n+} 的力参数之差 $\Delta\gamma_{orb}^{n+}$ 决定了该氧化物的晶体结构及矿物学分类。当 B^{n+} 的力参数值远大于 A^{m+} 的力参数值时, B—O 键比 A—O 键要强得多, 以至于在晶体结构中可形成以 B^{n+} 为中心的含氧络阴离子。而当 A^{m+} 和 B^{n+} 的力参数接近时, 则 B^{n+} 不能与 O^{2-} 形成络阴离子, 而往往以氧八面体结构[BO₆]存在。

钨酸盐和钼酸盐晶体结构与其二价阳离子力参数的关系如表 7^[15]所示。当阳离子为力参数较小的 Ba²⁺、Pb²⁺、Sr²⁺和 Ca²⁺时, 与其形成的钨酸盐和钼酸盐的晶体结构均为四方晶系, 属白钨矿型。根据矿物学研究, 钨和钼的类质同象在四方晶系的天然矿物中明显。白

表 3 试车所用钨矿原料成分

Table 3 Composition of tungsten ore used in commercial-scale test

Plant	Raw material	Mass fraction/%				Decomposition method
		WO ₃	Mo	As	Sn	
A	Shizhuyuan scheelite concentrate	74.0	0.76	—	<0.04	Mechanical activation alkaline decomposition-ion exchange
B	Scheelite	65	—	—	—	Acid decomposition-ammonia leaching
C	Low grade tungsten ore	34.0	0.3	0.8	12.0	Soda sintering-ion exchange

表 4 除钼实验结果

Table 4 Test results of molybdenum removal

Sample No.	Batch treatment amount/m ³	Composition of raw solution/(g·L ⁻¹)		Composition of purified solution/(g·L ⁻¹)		Efficiency of molybdenum removal/%
		WO ₃	Mo	WO ₃	Mo	
A-1	32.5	204.9	0.625	201.2	0.005	99.18
A-2	32.5	208.9	0.535	203.3	0.006	98.79
A-3	32.5	209.2	0.891	200.0	0.004	99.51
B-1	14.5	226.3	2.550	183.4	0.012	99.42
B-2	18.0	205.0	1.053	186.5	0.015	99.43
B-3	18.0	196.3	0.762	186.3	0.017	99.64
C-1	6.7	170.3	0.601	156.4	0.009	98.37
C-2	6.7	205.2	0.710	188.6	0.011	98.32
C-3	6.7	200.3	0.681	181.2	0.004	99.25

表 5 APT 产品质量^[43]

Table 5 Quality of APT product^[43]

Plant	Mass fraction of main impurities/10 ⁻⁴									Crystal rate/%
	Mo	Sn	As	Si	Ca	Mg	Sb	Fe	Cu	
A	10.0	<1.0	5.0	7.0	6.0	5.0	3.0	8.0	<3.0	96–97
B	9.0	<1.0	7.0	8.0	5.0	5.0	4.0	7.0	1.0	95–98
C	11.0	<1.0	8.0	9.0	3.0	6.0	<1.0	7.0	<1.0	>95

表 6 部分阳离子的力参数值(γ_{orb}^{n+})^[45]

Table 6 γ_{orb}^{n+} values of some cations^[45]

Cation	Ba ²⁺	Pb ²⁺	Sn ²⁺	Sr ²⁺	Ca ²⁺	Mo ²⁺	Hg ²⁺	Cd ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺
γ_{orb}^{n+}	11.55	14.24	14.64	16.14	22.06	24.46	30.99	33.34	40.31	44.45	49.71	55.85
Cation	Mg ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Be ²⁺	Th ⁴⁺	Zr ⁴⁺	Pb ⁴⁺	Ti ⁴⁺	Sn ⁴⁺	Ge ⁴⁺	Si ⁴⁺	C ⁴⁺
γ_{orb}^{n+}	61.10	61.30	65.88	131.01	32.61	56.33	69.89	94.82	101.31	175.10	225.65	716.44
Cation	Ta ⁵⁺	Nb ⁵⁺	Sb ⁵⁺	V ⁵⁺	As ⁵⁺	B ⁵⁺	N ⁵⁺	W ⁶⁺	Mo ⁶⁺	Cr ⁶⁺	Se ⁶⁺	S ⁶⁺
γ_{orb}^{n+}	76.40	90.91	145.66	153.77	254.66	344.73	1254.62	107.02	123.62	217.79	349.36	520.77

钨矿中 $n(\text{Mo})/n(\text{W})$ 达 1/1.4, 富含钼的变种称钼白钨矿^[-]。此外, 钼铅矿中钼也可被钨代替, 其中 $n(\text{Mo})/n(\text{W})$ 可达 1, 富含钨的变种称钨铅钼矿^[44]。而当阳离子为力参数较高的 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Zn^{2+} 时, 其钨酸盐和钼酸盐均为单斜晶系, 属黑钨矿型。另外, 对于大力参数的 Cu^{2+} , 钨酸铜和钼酸铜均为三斜晶系。这表明, 随着阳离子力参数由小到大变化, 钨酸盐和钼酸盐晶体的对称性不断降低, 其晶体结构由四方晶

表 7 ABO₄ 型钨酸盐和钼酸盐晶体结构与其二价阳离子力参数的关系^[15]

Table 7 Relationship between γ_{orb}^{n+} of divalent cations and crystal structures of ABO₄-type molybdates and tungstates^[15]

Cation	γ_{orb}^{n+}	Tungstate	Molybdate
Ba ²⁺	11.55	Tet	Tet
Pb ²⁺	14.24	Tet	Tet
Sr ²⁺	16.14	Tet	Tet
Ca ²⁺	22.06	Tet	Tet
Cd ²⁺	33.34	Mon	Tet
Mn ²⁺	40.31	Mon	Mon
Fe ²⁺	44.45	Mon	Mon
Co ²⁺	49.71	Mon	Mon
Ni ²⁺	55.85	Mon	Mon
Zn ²⁺	61.30	Mon	Mon
Cu ²⁺	65.88	Tric	Tric

Tet represents tetragonal system; Mon represents monoclinic system; Tric represents triclinic system.

系, 过渡到单斜晶系, 再进一步演变为三斜晶系。

众所周知, 晶体结构相似的不同矿物之间往往存在着某些相似的矿物学性质。例如, 彩钼铅矿为四方晶系, 属于白钨矿族。与白钨矿类似, 彩钼铅矿中钨和钼也为完全类质同象^[46]。因此, 基于 ABO₄ 型钨酸盐结晶行为的相似性。本文作者提出了更为宽泛的预测, 即与 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 具有相似结晶特性的金属离子, 可能都倾向于与 WO_4^{2-} 形成 Mo 含量较低的沉淀。通过“人造黑钨”过程, 有望实现宏量钨钼的分离。

图 7^[15]所示为各二价阳离子的沉淀分离钨钼的情况。从图 7(a)可以看出, 力参数较小的 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Cd^{2+} 对钨钼的分离系数相对较小, 最大仅为 7.4; 力参数稍大 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 对钨钼的分离系数较大, 且 Mn^{2+} 的高达 110.9, 分离系数相对较小的 Co^{2+} 对钨钼的分离系数亦达 45.6; 而力参数最大的 Cu^{2+} 对钨钼的分离系数只有 11.4。从钨钼的分离效果来看, 实验结果与先前的预测结果是一致的。

此外, 从图 7(b)可以看出, 随着阳离子力参数增加, 沉钨率大体为先增加后降低的趋势, Mn^{2+} 的沉钨率最高; 而沉钼率大体为降低的趋势, Ni^{2+} 和 Zn^{2+} 的沉钼率达到最低, Cu^{2+} 的沉钼率略有升高。 Mn^{2+} 沉淀后液的钼钨比最高, 而 Ni^{2+} 和 Zn^{2+} 沉淀渣的钨钼比最高。

利用钨、钼地球化学成矿差异和矿物晶体结构与力参数的规律, 建立了“金属阳离子力参数-含钨酸盐晶型-钨钼分离效果”对应关系(见图 8^[47]), 即采用

力参数大、与钨酸盐或钼酸盐形成单斜晶系的阳离子具有很好的钨钼分离效果^[47]。

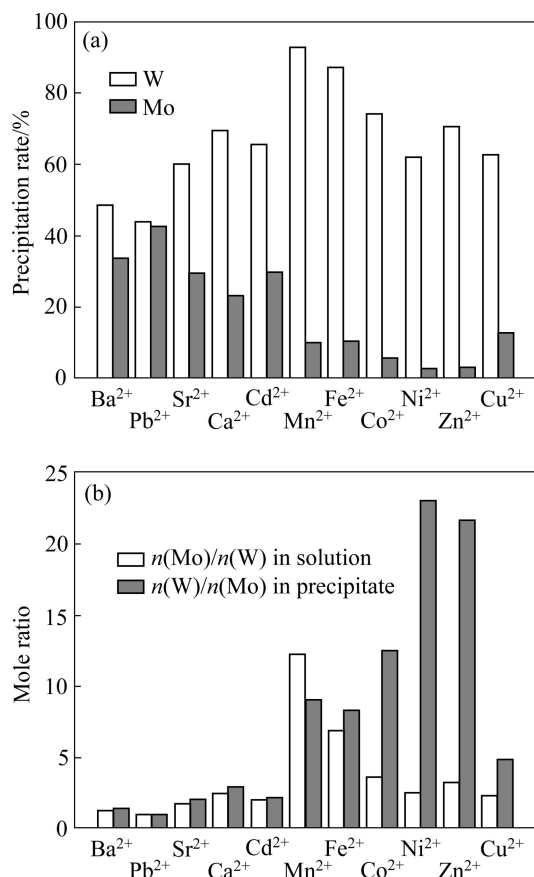


图7 二价阳离子从钨钼混合溶液中沉淀钨钼的效果^[15]

Fig. 7 Effects of different divalent cations on metals precipitation^[15]

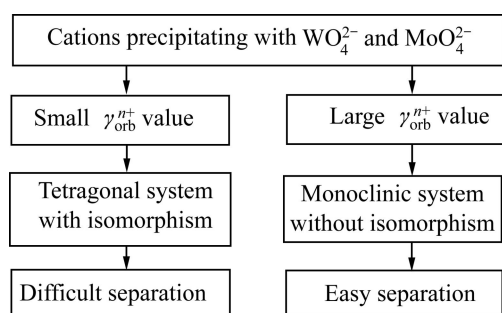


图8 金属阳离子力参数—含氧酸盐晶型—钨钼分离效果对应关系^[47]

Fig. 8 Correspondence between γ_{orb}^{II+} values of divalent cations, crystal structure of tungstate and molybdate and separation effect of W and Mo^[47]

4 结语

1) 冶金学科与地球化学学科具有很多相同的物

理、化学基础,它们之间的相互借鉴,无疑对新理论的建立和新工艺的开发具有重大意义。本文作者从钨和钼对硫、氧亲和力的地球化学性质差异、镍钼矿与海洋含钼沉积岩的形成与演变以及钨钼地球化学成矿性质的差异三方面,详细介绍了地球化学对钨/钼分离工艺开发的借鉴,表明地球化学理论对钨钼冶金都具有十分广泛的借鉴意义。

2) 地球化学理论对钨钼冶金领域新工艺的开发起到了良好的借鉴作用。实际上,地球化学不仅对钨钼冶金具有重要参考,对其他的冶金过程也同样具有很好的指导作用,如相似元素的分离、复杂难处理矿物的选择性浸出等工序往往可以利用该学科的相关理论来作为支撑,借此开发新的分离和冶炼工艺。众所周知,新的知识生长点和新的理论突破口往往处于学科的边缘及交叉地带。除了地球化学,其他的诸如浮选溶液化学、海洋化学、土壤学、生物化学、药物化学等学科,也同样对冶金过程具有很好的参考价值,而其关键是需要找到学科间的交叉点与切入点。因此,在今后的研究工作中,应充分重视学科间的相互借鉴,借以起到“它山之石可以攻玉”的效果。

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.
LI Hong-gui, YANG Jian-gao, LI Kun. Tungsten metallurgy[M]. Changsha: Central South University Press, 2010.
- [2] LASSNER E, SCHUBERT W D. Tungsten: Properties, chemistry, technology of the elements, alloys, and chemical compounds[M]. New York: Springer, 1999.
- [3] VERMAAS F H S. South African scheelites and an X-ray method for determining members of the scheelite-powellite series[J]. American Mineralogist, 1952, 37(9/10): 719-735.
- [4] 吕 莹, 李洪桂. 合理利用我国高钼钨精矿[J]. 中国钨业, 2005, 20(5): 15-16.
LÜ Ying, LI Hong-gui. Utilizing tungsten concentrates of high molybdenum rationally[J]. China Tungsten Industry, 2005, 20(5): 15-16.
- [5] 刘英俊, 马东升. 钨的地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1987.
LIU Ying-jun, MA Dong-sheng. Geochemistry of tungsten[M]. Beijing: Science Press, 1987.
- [6] 韩吟文. 地球化学[M]. 北京: 地质出版社, 2003.
HAN Yin-wen. Geochemistry[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2003.
- [7] KRAUSKOPF K B, BIRD D K. Introduction to geochemistry[M]. New York: McGraw Hill Book Company, 1967.
- [8] 刘英俊, 曹励明, 李兆麟, 王鹤年, 储同庆, 张景荣. 元素地

- 球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1984.
- LIU Ying-jun, CAO Li-ming, LI Zhao-lin, WANG He-nian, CHU Tong-qing, ZHANG Jing-rong. Elementary geochemistry[M]. Beijing: Science Press, 1984.
- [9] 马东升. 钨的地球化学研究进展[J]. 高校地质学报, 2009, 15(1): 19–34.
- MA Dong-sheng. Progress in research on geochemistry of tungsten[J]. Geological Journal of China Universities, 2009, 15(1): 19–34.
- [10] GOLDSCHMIDT V M. The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks[J]. Journal of Chemical Society (Resumed), 1937, 74(9): 655–673.
- [11] 卢江波, 赵中伟, 李洪桂. 钨钼的硫化反应热力学分析[J]. 中国钨业, 2005, 20(4): 33–38.
- LU Jiang-bo, ZHAO Zhong-wei, LI Hong-gui. Thermodynamic analysis on sulfidation of molybdate and tungstate[J]. China Tungsten Industry, 2005, 20(4): 33–38.
- [12] 霍广生, 赵中伟, 吴保林. 钼的硫化反应热力学分析[J]. 中南工业大学学报: 自然科学版, 2001, 32(3): 259–261.
- HUO Guang-sheng, ZHAO Zhong-wei, WU Bao-lin. Thermodynamic analysis on sulfidation of molybdate[J]. Journal of Central South University of Technology: Natural Science, 2001, 32(3): 259–261.
- [13] SMITH G S. Recovery of molybdenum and tungsten from ores: USA, 2229888[P]. 1944–01–25.
- [14] KURTAK C R. Separation of molybdenum from tungsten values: USA, 3173754[P]. 1965–03–16.
- [15] 赵中伟. 钨冶炼的理论与应用[M]. 北京: 清华大学出版社, 2013.
- ZHAO Zhong-wei. Tungsten metallurgy: Fundamentals and applications[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2013.
- [16] MACINNIS M B, KIM T K. Method for removing molybdenum from tungstate solutions by solvent extraction: USA, 4278642[P]. 1981–07–14.
- [17] MACINNIS M B, KIM T K. Separating molybdenum values from an aqueous solution containing tungsten by solvent extraction: USA, 4288413[P]. 1981–09–08.
- [18] 李菁华. 碱性介质中萃取分离钼、钨的研究[J]. 华东理工大学学报, 1988, 14(3): 280–285.
- LI Jing-hua. Separation of molybdenum from tungsten by liquid-liquid extraction with quaternary ammonium salt in alkaline medium[J]. Journal of East China Institute of Chemical Technology, 1988, 14(3): 280–285.
- [19] 李菁华. N263 萃取分离钼钨的硫代盐[J]. 稀有金属, 1989, 13(4): 296–300.
- LI Jing-hua. Separation of thiotungstate and thiomolybdate via N263 solvent extraction[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 1989, 13(4): 296–300.
- [20] 黄蔚庄, 龚柏凡. 溶剂萃取硫代钼酸盐分离钨钼[J]. 中国有色金属学报, 1995, 5(1): 45–47.
- HUANG Wei-zhuang, GONG Bo-fan. Separation of thiotungstate and thiomolybdate by solvent extraction[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1995, 5(1): 45–47.
- [21] 陈洲溪, 黄芍英, 周良益. 离子交换法分离钨酸盐溶液中的钼: 中国, CN 88105712[P]. 1989–12–06.
- CHEN Zhou-xi, HUANG Shao-ying, ZHOU Liang-yi. Separation of molybdenum for tungstate solution by ion exchange method: China, CN 88105712[P]. 1989–12–06.
- [22] 陈洲溪, 陈树翘. 用离子交换法分离钨酸盐溶液中的钼[J]. 中国钨业, 1996, 11(8): 8–15.
- CHEN Zhou-xi, CHEN Shu-qiao. Separation of molybdenum for tungstate solution by ion exchange method[J]. China Tungsten Industry, 1996, 11(8): 8–15.
- [23] 宋玉林, 段景林, 马根祥. D₂EHDTPA 萃取分离钼钨的研究[J]. 稀有金属, 1988, 12(1): 15–21.
- SONG Yu-lin, DUAN Jing-lin, MA Gen-xiang. Separation of molybdenum and tungsten by D₂EHDTPA[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 1988, 12(1): 15–21.
- [24] 罗泰义, 张欢, 李晓彪, 朱丹. 遵义牛蹄塘组黑色岩系中多元素富集层的主要矿化特征[J]. 矿物学报, 2003, 23(4): 296–302.
- LUO Tai-yi, ZHANG Huan, LI Xiao-biao, ZHU Dan. Mineralization characteristics of the multi-element rich strata in the niutitang formation black shale series, Zunyi, Guizhou, China[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2003, 23(4): 296–302.
- [25] 游先军, 戴塔根, 罗卫, 彭学勤, 鲍振襄, 包觉敏. 湘西北黑色岩系中的镍钼矿床及其贵金属矿化特征[J]. 地质找矿论丛, 2009, 24(1): 15–22.
- YOU Xian-jun, DAI Ta-gen, LUO Wei, PENG Xue-qing, BAO Zhen-xiang, BAO Xue-min. Ni-Mo deposits and noble metal mineralization in the black rock series in the northwest Huanan Province[J]. Contributions to Geology and Mineral Resources Research, 2009, 24(1): 15–22.
- [26] 刘琦, 赵爱林, 肖刚, 岳明新. 喷流沉积型多金属矿床中镍钼的赋存特征[J]. 岩矿测试, 2013, 32(1): 70–77.
- LIU Qi, ZHAO Ai-lin, XIAO Gang, YUE Ming-xin. The occurrence characteristics of nickel and molybdenum in sedimentary exhalative polymetallic deposit[M]. Rock and Mineral Analysis, 2013, 32(1): 70–77.
- [27] 游先军. 湘西下寒武统黑色岩系中的镍钼钒矿研究[D]. 长沙: 中南大学, 2010.
- YOU Xian-jun. Research on the Ni-Mo-V deposits in lower Cambrian black rock series in western Hunan[D]. Changsha: Central South University, 2010.
- [28] XU L G, LEHMANN B, MAO J W. Seawater contribution to polymetallic Ni-Mo-PGE-Au mineralization in Early Cambrian black shales of South China: Evidence from Mo isotope, PGE, trace element, and REE geochemistry[J]. Ore Geology Reviews, 2012, 52(8): 66–84.
- [29] DAHL T W, ANBAR A D, GORDON G W, ROSING M T, FREI

- R, CANFIELD D E. The behavior of molybdenum and its isotopes across the chemocline and in the sediments of sulfidic Lake Cadagno, Switzerland[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(1): 144–163.
- [30] ADELSON J, HELZ G, MILLER C. Reconstructing the rise of recent coastal anoxia: Molybdenum in Chesapeake Bay sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65(2): 237–252.
- [31] ARNOLD G L, ANVAR A, BARLING J, LYONS T W. Molybdenum isotope evidence for widespread anoxia in mid-Proterozoic oceans[J]. *Science*, 2004, 304(5667): 87–90.
- [32] TRIBOVILLARD N, ALGEO T J, LYONS T, RIBOULLEAU A. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update[J]. *Chemical Geology*, 2006, 232(1): 12–32.
- [33] COVENEY J R M, GLASCOCK M D. A review of the origins of metal-rich Pennsylvanian black shales, central USA, with an inferred role for basinal brines[J]. *Applied Geochemistry*, 1989, 4(4): 347–367.
- [34] HELZ G, MILLER C, CHARNOCK J, MOSSELMANS J F W, PATTRICK R A D, GARNER C, DVAUGHAN D J. Mechanism of molybdenum removal from the sea and its concentration in black shales: EXAFS evidence[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(19): 3631–3642.
- [35] BOSTICK B C, FENDORF S, HELZ G R. Differential adsorption of molybdate and tetrathiomolybdate on pyrite (FeS_2)[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(2): 285–291.
- [36] DICK A, DEWEY D, GAWTGIRBE J. Thiomolybdates and the copper-molybdenum-sulphur interaction in ruminant nutrition[J]. *J Agric Sci*, 1975, 85(3): 567–568.
- [37] MASON J. The relationship between copper, molybdenum and sulphur in ruminant and non-ruminant animals: A preview[J]. *Veterinary Science Communications*, 1978, 2(1): 85–94.
- [38] OGRA Y, OHMACHI M T, SUZUKI K. Mechanisms of selective copper removal by tetrathiomolybdate from metallothionein in LEC rats[J]. *Toxicology*, 1996, 106(1): 75–83.
- [39] SUTTLE N. The interactions between copper, molybdenum, and sulphur in ruminant nutrition[J]. *Annual Review of Nutrition*, 1991, 11(1): 121–140.
- [40] 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): 234–241.
- LI Hong-gui, ZHAO Zhong-wei, HUO Guang-sheng. Deep separation of resemble elements[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2003, 13(1): 234–241.
- [41] 李洪桂, 孙培梅, 李运姣. 从钨酸盐溶液中沉淀除钼, 砷, 锑, 锡的方法: 中国, CN 97108113[P]. 1997–06–19.
- LI Hong-gui, SUN Pei-mei, LI Yun-jiao. A method for removal of Mo, As and Sn from tungstate solution: China, CN 97108113[P]. 1997–06–19.
- [42] 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): 302–306.
- HUO Guang-sheng, ZHAO Zhong-wei, LI Hong-gui, SUN Pei-mei, LI Yun-jiao. Removing molybdenum from tungstate solution with metal sulfides[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2004, 14(2): 302–306.
- [43] 李运姣, 李洪桂, 孙培梅, 苏鹏转, 赵中伟, 刘茂盛. 选择性沉淀法从钨酸盐溶液中除钼, 砷, 锡等杂质的工业试验[J]. *稀有金属与硬质合金*, 1999, 27: 1–4.
- LI Yun-jiao, LI Hong-gui, SUN Pei-mei, SU Peng-tuan, ZHAO Zhong-wei, LIU Mao-sheng. Commercial scale test of selective precipitation for removal of Mo, As and Sn from tungstate solution[J]. *Rare Metals and Cemented Carbides*, 1999, 27: 1–4.
- [44] 潘兆橹. 结晶学及矿物学[M]. 北京: 地质出版社, 1994.
- PAN Zhao-lu. *Crystallography and mineralogy*[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1994.
- [45] БЕЛЮБ Н В, ГОДОВИКОВ А А, БАКАКИН В В. Essays on theoretical mineralogy[M]. Moscow: Nauka, 1982.
- [46] 李荣胜, 许虹, 申俊峰. 结晶学与矿物学[M]. 北京: 地质出版社, 2008.
- LI Rong-sheng, XU Hong, SHEN Jun-feng. *Crystallography and mineralogy*[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2008.
- [47] CAO Cai-fang, ZHAO Zhong-wei, CHEN Xing-yu. Selective precipitation of tungstate from molybdate-containing solution using divalent ions[J]. *Hydrometallurgy*, 2011, 110(1): 115–119.

(编辑 陈卫萍)