

钼酸盐溶液离子交换钼钒分离机理

胡 健¹, 王学文¹, 肖连生¹, 宋松如^{1,2}

(1. 中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083; 2. 遵义钛业股份有限公司, 遵义 563004)

摘 要: 对钼酸盐溶液离子交换钼钒分离机理进行研究。研究表明, 在钼酸盐溶液中 V_2O_5 含量约为 0.5 g/L, 钒与钼在 pH 值为 6.5~8.5 的范围内分别以 $V_3O_9^{3-}$ 和 MoO_4^{2-} 的形态存在。由于强碱性阴离子交换树脂对 $V_3O_9^{3-}$ 的亲合力大于对 MoO_4^{2-} 的亲合力, 在交换过程中 $V_3O_9^{3-}$ 优先被吸附, 从而实现钼酸盐溶液中钼与钒的分离。在钼酸铵溶液中强碱性阴离子交换树脂的钒、钼分离系数为 295.62, 取工作穿透点为 0.02 g/L V_2O_5 , 可确保流出液用硝酸酸沉得到的钼酸铵产品中钒的含量小于 0.001 5%。

关键词: 钼; 钒; 离子交换; 分离机理

中图分类号: TF 841; TF 804.3; TF 803.23

文献标识码: A

Mechanism of vanadium removal from molybdate solution by ion-exchange

HU Jian¹, WANG Xue-wen¹, XIAO Lian-sheng¹, SONG Song-ru^{1,2}

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

2. Zunyi Titanium Industry Co. Ltd, Zunyi 563004, China)

Abstract: The mechanism of vanadium removal from ammonium molybdate solution by ion-exchange was studied. It is found that V(V) and Mo existing in ammonium molybdate solution are in the forms of $V_3O_9^{3-}$ and MoO_4^{2-} , respectively, when V_2O_5 concentration is about 0.5 g/L and the pH value is in the range of 6.5~8.5. The adsorption of $V_3O_9^{3-}$ is prior to that of MoO_4^{2-} by a strong base resin because the charges contained in $V_3O_9^{3-}$ are higher than those in MoO_4^{2-} , which made vanadium removed from the solution by ion-exchange. Experimental results show that the coefficient of vanadium separation from molybdenum is 295.62 for the resin in the ammonium molybdate solution, and the content of vanadium is less than 0.001 5% in the ammonium molybdate crystal that was obtained by adding nitric acid to the effluent collected till the breakthrough point up to 0.02 g/L V_2O_5 .

Key words: molybdenum; vanadium; ion-exchange; separation mechanism

钼是一种重要的稀有高熔点金属, 它与其他稀有高熔点金属一样, 其冶炼工艺过程包括矿石分解、纯化合物制备、金属粉末生产和致密金属钼生产4个主要工艺过程^[1]。自然界中钼矿的种类不少, 但只有辉钼矿, 钼酸钙矿, 钼酸铁矿或钼华矿, 钼酸铅矿, 及含碳镍钼矿等有工业价值^[2]。其中前4种矿可以通过选矿富集得到钼精矿, 而含碳镍钼矿的可选性很差, 一般都是直接从原矿中提取钼等有价金属。

随着现代工业的飞速发展, 钼的用量不断增加,

其价格也持续上涨, 优质钼矿资源越来越少, 现在许多钼冶金企业不得不处理高杂质含钼物料, 如含钼废石油催化剂^[3]、含碳镍钼矿^[4]及由含碳镍钼矿熔炼得到的高杂质钼铁合金等^[5]。这些含钼物料的共同特点是含有杂质钒, 钼、钒分离是处理这类物料制备纯钼化合物的一大难题。

由于钼和钒在水溶液中的性质十分相似, 钼、钒难以分离。为了获得合格的纯钼化合物, 近年来, 人们对钼、钒分离已进行了大量研究, 并找到了一些在

溶液中钼、钒分离的方法, 其中包括铵盐沉钒法^[3]、溶剂萃取法^[6-7]、电化学离子交换法^[8]、电化学还原反萃法^[9]、螯合树脂吸附法^[10-11]。铵盐沉钒法和溶剂萃取法对钼钒的分离都不彻底, 后3种方法可确保钼酸铵产品中V含量小于0.001 5%, 但电化学离子交换法和电化学还原反萃法操作工序烦琐, 而螯合树脂对钒的吸附容量很小, 工业使用都不方便。

最近, 肖连生等^[12]发明的强碱性树脂阴离子交换法, 除钒效果好, 树脂交换容量大, 操作方便, 并在多家工厂推广应用。在此, 本文作者介绍强碱性阴离子树脂交换钼钒分离机理研究的最新成果。

1 实验

1.1 实验样品与试剂

实验料液为工业钼酸铵和合成的纯钼酸铵溶液、纯钒酸铵溶液、含钒钼酸铵溶液。合成料液由钼酸铵、偏钒酸铵试剂和去离子水配制而成, 料液成分列于表 1, 其中 1[#]为工业料液、2[#]为钼酸铵溶液、3[#]为钒酸铵溶液、4[#]为含钒钼酸铵溶液。实验所用的盐酸、氢氧化钠、钼酸铵、偏钒酸铵等试剂均为分析纯, 水为去离子水。实验所用的大孔强碱性阴离子交换树脂 A 由国内某树脂厂提供。

1.2 分析测试方法

钼的浓度用铜离子催化硫氰酸盐法在 722S 型分光光度计上测定, 钒的含量用硫酸亚铁铵法滴定, 氯离子的含量测定采用硝酸银滴定法。溶液的 pH 值由 PHS-25 数显 pH 计测定。溶液的拉曼光谱的测定在 JACO500 型(日产)Raman 光谱仪上进行。选用 Ar⁺激光

器为光源 (4 880 nm), 功率为 630 mW, 分辨率为 5 cm⁻¹; 计算机自动记录和处理数据。操作方法: 液体装入 0.5 mL 石英样品池; 启动光源、调好焦距; 每个样都先从 4 000~100 cm⁻¹粗扫一遍, 结果发现实验样品在 1 100~200 cm⁻¹范围有其特征峰; 确定测量范围后, 设定扫描次数自动记录测试数据。

1.3 实验方法

新树脂先用去离子水浸泡 24 h, 充分溶胀, 再用去离子水浸泡至出水清亮, 然后分别用 8% HCl 和 8% NaOH 的溶液交替处理 3 次, 每次用 2 倍树脂体积的酸或碱溶液处理后再用去离子水洗至接近中性。最后一次用 8% HCl 处理, 使树脂变为氯型备用。

静态吸附实验: 将 320 mL 料液与 5 mL 湿树脂加入到 500 mL 三角瓶内, 放在磁力搅拌器上, 转速为 150 r/min, 在室温(25±0.5) °C 搅拌吸附。吸附结束后, 滤出树脂, 分析溶液中的 Mo 和 V。每组数据对应一个实验点。

交换柱吸附实验: d 2×32 cm 玻璃离子交换柱, 30 mL 湿树脂, 室温(25±0.5) °C 顺流, 料液流速为 30 mL/h, 定期取离子交换柱流出液分析 Mo 和 V 的含量。

2 试验结果和讨论

2.1 钼与钒的分离

表 2 所列是用强碱性阴离子交换树脂 A 静态吸附含钒钼酸铵溶液的实验结果。表 2 显示, 搅拌 12 h 后 V 的吸附就接近平衡。由吸附 14 h 的实验结果得到钒、钼离子交换的表观分离系数 $\beta(V_2O_5/Mo)$ 为 295.62, 这表明, 在溶液中用离子交换树脂 A 可以分离钒与钼。

表 1 实验料液的成分

Table 1 Compositions of experimental solutions (g/L)									
No.	Sample	Mo	V ₂ O ₅	SiO ₂	P	As	Cl	W	pH
1 [#]	工业料液	63.85	0.56	<0.01	<0.01	<0.01	19.6	0.07	7.14
2 [#]	钼酸铵溶液	56.61	—	—	—	—	—	—	7.13
3 [#]	钒酸铵溶液	—	0.54	—	—	—	—	—	7.15
4 [#]	含钒钼酸铵溶液	57.29	0.57	—	—	—	—	—	7.12

表 2 含钒钼酸铵溶液静态吸附不同时间后的组成

Table 2 Compositions of ammonium molybdate solution containing vanadium after adsorption for different time (g/L)								
Composition	2 h	4 h	6 h	8 h	10 h	12 h	14 h	16 h
Mo	56.44	56.40	56.38	56.37	56.37	56.36	56.36	56.36
V ₂ O ₅	0.263	0.168	0.132	0.126	0.106	0.098	0.097	0.097

表观分离系数计算式为： $\beta(V_2O_5/Mo) = \rho c(Mo) \times R(V_2O_5) / [\rho(V_2O_5) \times R(Mo)]$ ，其中， $\rho(Mo)$ 和 $\rho(V_2O_5)$ 分别代表溶液中钼和钒的平衡浓度， $R(V_2O_5)$ 和 $R(Mo)$ 分别代表树脂上钼和钒的平衡浓度。

图1所示是工业料液与强碱性阴离子交换树脂A接触时间为60 min的吸附曲线。从图1可以看出，树脂A对料液中的Mo和V都有吸附作用，但当流出液的体积接近树脂体积1倍时Mo就开始穿透，随着吸附的进行，流出液中Mo的浓度迅速增大。当流出液的体积达到8倍树脂体积时，Mo在流出液和料液中的浓度几乎相等，而此时流出液中的V还检测不到。只有当流出液的体积达到18倍树脂体积之后，才能在流出液中检测出微量的V。若取工作穿透点为0.02 g/L V_2O_5 ，树脂对V的交换容量达11.2 g/L，此时流出液的体积为22倍树脂体积。表3所列是前22倍树脂体积流出液经硝酸酸沉得到的钼酸铵产品的化学成分。

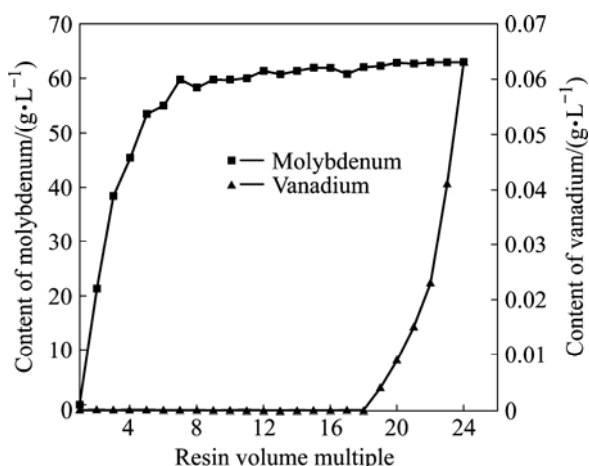


图1 树脂A的吸附曲线

Fig.1 Absorption curves of resin A

表3 钼酸铵晶体的化学成分

Table 3 Compositions of ammonium molybdate crystals (%)

Fe	Si	Mg	Ti
0.000 7	0.000 8	0.000 5	<0.000 5
V	Cu	Ca	
<0.001 5	<0.000 5	<0.001 0	

表3显示，当工作穿透点达到0.02 g/L V_2O_5 时停止吸附，可确保流出液硝酸酸沉得到的钼酸铵产品中钒的含量小于0.001 5%。用强碱性阴离子交换树脂A分离钼酸铵溶液中的V效果非常理想。钼酸盐溶液离子交换及硝酸酸沉过程的化学反应式为：

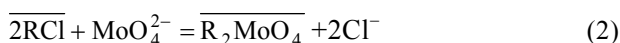
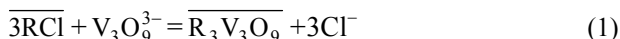


图2所示是负钒树脂用浓度大于1 mol/L的盐酸作解析剂，接触时间为60 min时得到的解析曲线。图2显示，树脂上吸附的V和Mo容易被盐酸解析下来。当解析液体积达2倍树脂体积时，解析液中V的浓度最高，解析液体积为6倍树脂体积时，解析液中的V和Mo的含量均低于0.1 g/L，此时钒的解析率达98.68%，可视为解析终点。选择盐酸作为负钒树脂的解析剂，是根据图3给出的溶液中V(V)的存在状态图确定的^[13-14]。因为在强酸性条件下，五价钒以 VO_2^+ 的形式存在，钼在pH值小于1.5之后就转变成 MoO_2^{2+} 或更复杂的阳离子^[15]，而阳离子在阴树脂上是不吸附的，所以，树脂上吸附的钒和钼得以解析，且在解析的同时树脂又被转化成氯型。负钒树脂解析过程的反应式为：

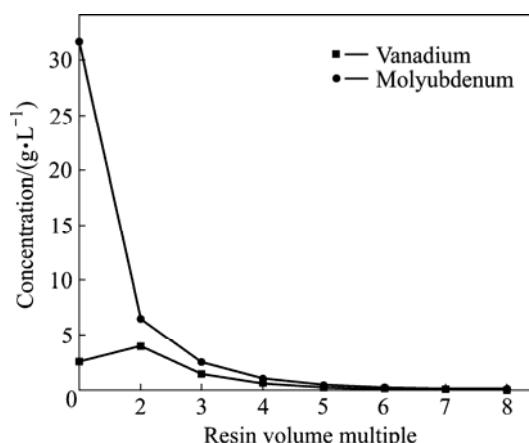
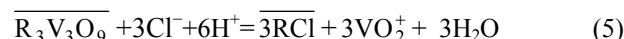
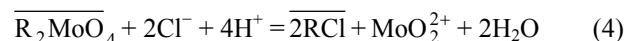


图2 树脂A的解析曲线

Fig.2 Stripping curves of resin A

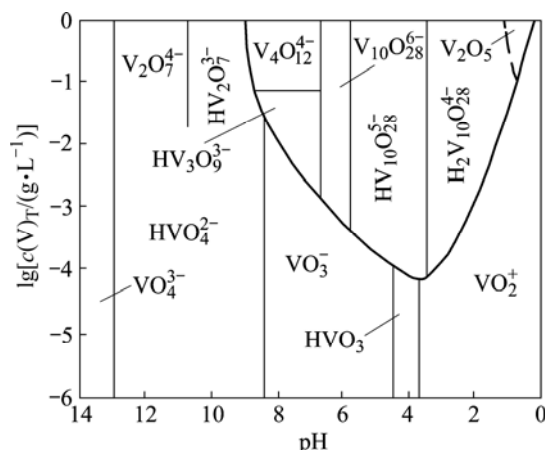


图3 溶液中V(V)的存在状态图

Fig.3 Forms of vanadium(V) existing in aqueous solution

2.2 钼与钒的分离机理探讨

图 4 所示是用离子交换柱除钒前、后的照片。氯型强碱性阴离子交换树脂 A 在吸附前是淡黄色, 与料液接触后树脂的颜色从上到下由淡黄色变成黄色, 最后变成黄绿色。进去的料液是黄绿色, 柱子流出的溶液是无色的。当达到工作穿透点时停止吸附, 用去离子水顺流洗至流出液中无 Mo, 取柱子上部黄绿色树脂用 6 mol/L 的盐酸解吸。结果发现解吸液中 Mo 与 V 的量的比接近 0.01, 而在钼的杂多酸分子中钼原子与中心原子个数比通常是十几比一^[2]。由此看出, 料液中钼与钒没有形成钒钼杂多酸盐。图 4(b) 中黄绿色树脂吸附的全是 V, 而黄色树脂吸附的是 Mo 和 V。实验结果显示, 在 pH 值为 6.5~8.5 的范围内, 料液中的钒可以用树脂 A 吸附除去。当 pH 值大于或等于 6.5 时, 钼酸盐溶液中的钼以钼酸根形式存在^[2]。结合图 3 可以进一步确认, 在 pH 值为 6.5~8.5 的范围内, 料液中钼和钒分别是以 $V_3O_9^{3-}$ 和 MoO_4^{2-} 的形态存在。

图 5 所示是纯钼酸铵溶液、纯钒酸铵溶液及由钼酸铵和钒酸铵合成的含钒钼酸铵溶液的拉曼测试结果。图 5(a) 表明, 纯钼酸铵溶液的 Raman 光谱在 1 100~200 cm^{-1} 范围内有 3 个特征峰。这 3 个峰可分别确定为: Mo=O 的对称伸缩振动峰位于 895 cm^{-1} ; Mo—O—Mo 的对称伸缩振动峰位于 840 cm^{-1} ; Mo—OH 的对称伸缩振动峰位于 317 cm^{-1} ^[16-17]。图 5(c) 显示, 纯钒酸铵溶液的 Raman 光谱在 1 100~200 cm^{-1} 范围内只有 1 个特征峰, 这个峰可确定为 V=O 的对称伸缩振动峰位于 945 cm^{-1} ^[18]。比较图 5(a) 和 (b) 可以看出, 纯钼酸铵溶液和含钒钼酸铵溶液的 Raman 光谱



图 4 离子交换柱吸附前、后照片

Fig.4 Pictures of resin column before and after adsorption: (a) Before adsorption; (b) After adsorption

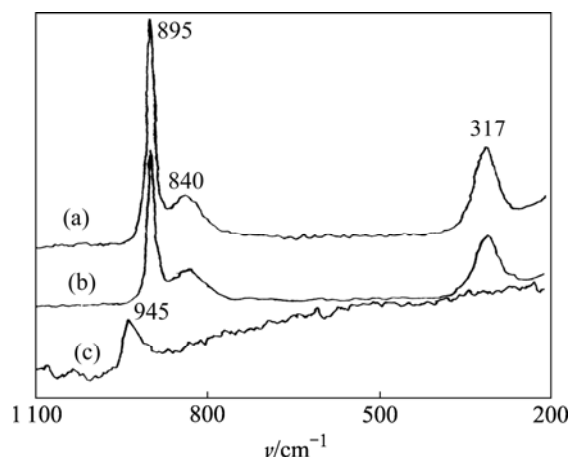
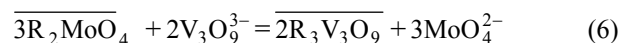


图 5 合成溶液的拉曼光谱图

Fig.5 Raman spectra of synthetic solutions: (a) Pure ammonium molybdate solution; (b) Ammonium molybdate solution containing vanadium; (c) Pure ammonium vanadate solution

的特征峰完全重叠。这进一步证明, 料液中的钼酸根与钒酸根没有发生缩合形成杂多酸根。图 5(b) 中 V=O 特征峰消失的原因, 可能是由于 Mo=O 的特征峰太强, 将 V=O 的特征峰掩盖了。

由于在 pH 值为 6.5~8.5 范围内, 料液中钒主要以 $V_3O_9^{3-}$ 的形态存在, 钼以 MoO_4^{2-} 的形态存在。 $V_3O_9^{3-}$ 所带的电荷比 MoO_4^{2-} 所带的电荷多, 强碱性阴离子交换树脂 A 对 $V_3O_9^{3-}$ 的亲合力大于对 MoO_4^{2-} 的亲合力, 也就是说 $V_3O_9^{3-}$ 的交换势大于 MoO_4^{2-} 的交换势, 料液中 $V_3O_9^{3-}$ 优先被树脂 A 吸附, 并且在交换过程中 V 与 Mo 在树脂上可以发生式(6)所示的置换, 所以用离子交换法可以分离钼酸盐溶液中的钒。



正是由于 V 与 Mo 在树脂上发生了置换, 才使得交换过程树脂的颜色由黄色变为黄绿色。另外, 图 1 所示的在 12~18 倍树脂体积的流出液中, Mo 的浓度略高于料液中 Mo 的浓度也是由于 V 与 Mo 在树脂上发生置换造成的。

3 结论

1) 在 pH 值为 6.5~8.5 的范围内, 含钒钼酸盐溶液中的钒不与钼发生缩合形成钒钼杂多酸盐, 它们分别以 $V_3O_9^{3-}$ 和 MoO_4^{2-} 的形态存在。由于强碱性阴离子交换树脂 A 对 $V_3O_9^{3-}$ 的亲合力大于对 MoO_4^{2-} 的亲合力, 从而可以用离子交换法分离钼酸盐溶液中的钒。

2) 强碱性阴离子交换树脂 A 的钒、钼的分离系数达 295.62。当含钒钼酸铵溶液离子交换的工作穿透点取 0.02 g/L V_2O_5 时, 流出液用硝酸酸沉得到的钼酸铵产品中 V 的含量小于 0.001 5%。

3) 用强碱性阴离子交换树脂 A 吸附钼酸盐料液中的钒, 负钒树脂用 1:1 的盐酸作解析剂, 工艺简单, 操作方便, 分离效果好, 得到的钼酸铵产品质量好。

REFERENCES

- [1] 李洪桂. 稀有高熔点金属(上)[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1999: 279–362.
LI Hong-gui. Rare refractory metals[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1999: 279–362.
- [2] 张启修, 赵秦生. 钨钼冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005: 61–64.
ZHANG Qi-xiu, ZHAO Qin-sheng. Metallurgy of tungsten and molybdenum[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2005: 61–64.
- [3] 陈兴龙, 肖连生, 徐 劫, 汪劲松. 从废石油催化剂中回收钒和钼的试验研究[J]. 矿业工程, 2004, 24(2): 47–49.
CHEN Xing-long, XIAO Lian-sheng, XU Jie, WANG Jin-song. A study on recovering vanadium and molybdenum from spent catalyst[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2004, 24(2): 47–49.
- [4] 贺青花, 何旭初 何金初. 湘西镍钼富矿氧化焙烧研究[J]. 湖南冶金, 1999, 3(2): 14–17.
HE Qing-hua, HE Xu-chu, HE Jin-chu. Study on oxidizing roasting of the west Hunan nickel molybdenite richened[J]. Hunan Metallurgy, 1999, 3(2): 14–17.
- [5] 王学文, 肖连生, 龚柏凡, 李青刚. 一种高杂质钼铁合金生产钼酸铵的方法: 中国, CN1850623[P]. 2006–10–25.
WANG Xue-wen, XIAO Lian-sheng, GONG Bai-fan, LI Qing-gang. A technique for producing ammonium molybdate from high impurity molybdenum-iron ore: China, CN1850623 [P]. 2006–10–25.
- [6] ZHANG Ping-wei, KATSUTOSHI I. Extraction and selective stripping of molybdenum(VI) and vanadium (IV) from sulfuric acid solution containing aluminum(III), cobalt(II), nickel(II) and iron(III) by LIX 63 in Exxsol D80[J]. Hydrometallurgy, 1996, 41: 45–53.
- [7] KOMASAWA I, HOSOBATA H, OTAKE T. Solvent extraction process for separation and purification of molybdenum and vanadium by tri-*n*-butyl phosphate in xylene[J]. Chemical Engineering of Japan, 1987, 2(2): 183–185.
- [8] HENRY P, van LIERDE A. Selective separation of vanadium from molybdenum by electrochemical ion exchange[J]. Hydrometallurgy, 1998, 48: 73–81.
- [9] TAKAYUKI H, KOMASAWA I. Electro-reductive stripping of vanadium in solvent extraction process for separation of vanadium and molybdenum using tri-*n*-octylmethylammonium chloride[J]. Hydrometallurgy, 1993, 33: 73–81.
- [10] 曾 理, 肖连生 李青刚, 向小艳. 离子交换法从钼酸铵溶液中分离钒钼的研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2006, 34(2): 1–4.
ZENG Li, XIAO Lian-sheng, LI Qing-gang, XIANG Xiao-yan. Study of separation of vanadium from ammonium molybdate solution by ion exchange[J]. Rare Metal and Cemented Carbides, 2006, 34(2): 1–4.
- [11] 李青刚, 肖连生, 王学文. 从钼酸铵溶液中分离去除钒的净化方法: 中国: CN1792819[P]. 2006–06–28.
LI Qing-gang, XIAO Lian-sheng, WANG Xue-wen. Purification process for removing vanadium from ammonium molybdate solution: China CN1792819[P]. 2006–06–28.
- [12] 肖连生, 王学文, 李青刚, 龚柏凡. 一种含钒钼酸盐溶液深度除钒方法: 中国, CN101062785[P]. 2007–10–31.
XIAO Lian-sheng, WANG Xue-wen, LI Qing-gang, GONG Bai-fan. A technique for deep removal vanadium from the molybdate solution which contains vanadium: China, CN101062785[P]. 2007–10–31.
- [13] 张青莲, 申泮文. 无机化学丛书, 第八卷: 钛分族钒分族铬分族[M]. 北京: 科学出版社, 1991: 239–240.
ZHANG Qing-lian, SHEN Pan-wen. Inorganic chemistry series, Volume 8: Titanium, vanadium and chromium[M]. Beijing: Science Press, 1991: 239–240.
- [14] BAILAR J C. Comprehensive inorganic chemistry, Vol.3[M]. Oxford: Pergamon Press, 1973: 520–526.
- [15] 张邦胜, 蒋开喜, 王海北, 施友富. 萃取法分离钨钼的研究进展[J]. 有色金属, 2004, 56(4): 89–91.
ZHANG Bang-sheng, JIANG Kai-xi, WANG Hai-bei, SHI You-fu. Progress in W/Mo separation by solvent extraction[J]. Nonferrous Metals, 2004, 56(4): 89–91.
- [16] DURASAMY T, RAMANAN A. $Na_{x/2}Bi_{1-x/2}Mo_xV_{1-x}O_4$ and $Bi_{1-x/3}Mo_xV_{1-x}O_4$ new scheelite-related phases[J]. Solid State Ionics, 1999, 120: 233–237.
- [17] SEGUIN L, FIGLARZ M, CAVAGNAT I R. Infrared and Raman spectra of MoO_3 molybdenum trioxides and $MoO_3 \cdot xH_2O$ molybdenum trioxide hydrates[J]. Spectrochimica Acta: Part A, 1995, 51: 1323–1344.
- [18] KELLER D E, VISSER T, SOULIMANI F, KONINGSBERGER D C, WECKHUYSEN B M. Hydration effects on the molecular structure of silica-supported vanadium oxide catalysts: A combined IR, Raman, UV-vis and EXAFS study[J]. Vibrational Spectroscopy, 2007, 43: 140–151.

(编辑 杨 华)