

文章编号: 1004-0609(2004)02-0302-04

不同金属硫化物从钨酸盐溶液中除钼的效果^①

霍广生, 赵中伟, 李洪桂, 孙培梅, 李运姣

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 针对钨冶炼过程中钨钼分离这一关键问题, 研究了利用 CuS, CoS, NiS, PbS, FeS, ZnS 和 HgS 等金属硫化物从钨酸盐溶液中除钼的效果。对含钼的 Na_2WO_4 或 $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ 溶液用 Na_2S 或 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 进行硫化处理, 使其中的 MoO_4^{2-} 转化为 MoS_4^{2-} , 然后加入上述金属硫化物进行除钼。结果表明, CuS, CoS 和 NiS 在 Na_2WO_4 或 $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ 溶液中均具有良好的除钼效果, 综合考虑经济、环保等因素, 认为 CuS 是最经济合理的钨钼分离新试剂。考察了试剂用量、反应温度和溶液 pH 值对除钼效果的影响, 并获得了最佳除钼工艺条件, 即在 CuS 试剂用量为理论量的 3~4 倍、室温下搅拌反应 1 h 的条件下, 可使溶液中的 Mo 从 0.6~0.77 g/L 降至 0.007~0.02 g/L, 除钼率达 96.0%~98.5%, 整个除钼过程中钨的回收率达 99.75% 以上。

关键词: 钨钼分离; 金属硫化物; 硫化; 钨冶金

中图分类号: TF 111.31

文献标识码: A

Removing molybdenum from tungstate solution with metal sulfides

HUO Guang-sheng, ZHAO Zhong-wei, LI Hong-gui, SUN Pei-mei, LI Yun-jiao

(College of Metallurgical Science and Engineering,

Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The effect of removing molybdenum from tungsten solution by using metal sulfides, such as CuS, CoS, NiS, PbS, FeS, ZnS and HgS, was studied. After the molybdenum contained in Na_2WO_4 or $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ solution was sulfurized from MoO_4^{2-} into MoS_4^{2-} by using Na_2S or $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, the metal sulfide was added into the solution to remove MoS_4^{2-} . It is shown that CuS, CoS and NiS are very effective for removing Mo from Na_2WO_4 or $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ solution. Considering the economic and environmental protection factors, CuS is considered as the proper reagent of removing Mo. The effects of the amount of metal sulfide used, the pH of solution and temperature on removing Mo from tungstate solution were studied. Under the optimum conditions, the Mo concentration can be reduced from 0.6~0.77 g/L to 0.007~0.02 g/L, the efficiency of de-molybdenum is 96.0%~98.5%, and the recovery of tungsten reaches 99.75% in this process.

Key words: removing molybdenum from tungstate; metal sulfide; sulfuration; tungsten metallurgy

随着优质钨资源的不断消耗以及用户对钨产品质量要求的不断提高, 钨钼分离已经成为钨冶金中的一个重大课题。从钨酸盐溶液中除钼的经典工艺是 MoS_3 沉淀法^[1], 但该工艺存在着严重的不足, 如除钼渣中钨损失严重、不能适应含钼高的原料、 H_2S 对环境污染严重等。近年来, 人们对钨钼分离方法进行了大量的探索研究, 主要有溶剂萃取法^[2]、离子交换法^[3-5]、离子浮选法^[6]、乳状液膜

法^[7, 8]、胍盐沉淀法^[9]等。其中以我国学者开发的强碱性阴离子交换法效果最为突出, 并实现了工业应用, 但目前仍存在树脂再生困难等不足之处。

以量子化学计算和浮选药剂分子设计理论为基础, 作者对钨钼化合物如 MoS_4^{2-} , MoO_4^{2-} , WS_4^{2-} 和 WO_4^{2-} 等进行了深入的研究^[10]。对于 MoS_4^{2-} , 其最高占据轨道(HOMO)主要由 S 原子轨道组成, 其中 4 个 S 原子在 HOMO 中的电子密度占绝对优

① 基金项目: 湖南省自然科学基金重点资助项目(97JJ1004)

收稿日期: 2003-05-08; 修订日期: 2003-09-01

作者简介: 霍广生(1972-), 男, 博士。

通讯作者: 霍广生, 博士; 电话: 0731-8830476; E-mail: gshuo@163.net

势, 且均暴露于分子末端, 而 Mo 在 HOMO 中的电子密度几乎为零。可以判断, 当 MoS_4^{2-} 作为电子给予体参与反应时, S 原子将成为亲电试剂攻击的主要位置, 即 MoS_4^{2-} 中的 S 原子具有作为键合原子的条件; 而以 S 原子作为键合原子的捕收剂则对硫化矿具有专属性。根据浮选药剂分子设计理论^[11], MoS_4^{2-} 符合作为硫化矿浮选药剂的基本条件, 因此可以将 MoS_4^{2-} 视作不带非极性基的硫化矿捕收剂。而 WO_4^{2-} 则不具有类似的性质。

借鉴浮选理论, 即: 浮选工艺是利用浮选剂将矿物从溶液中浮起并富集, 在钨钼分离中可以选择合适的硫化矿(或有色金属硫化物)作为钨钼分离的新试剂, 将 MoS_4^{2-} 选择性的沉淀下来从而实现与 WO_4^{2-} 的分离。作者筛选了 CuS, CoS, NiS, PbS, FeS, ZnS, HgS 等金属硫化物作为钨钼分离的可能试剂, 对其除钼的反应性进行了详细的理论研究^[10], 并取得了中国发明专利^[12]。本文研究上述试剂除钼的效果及影响因素, 以进一步通过试验筛选出最为合理的钨钼分离试剂。

1 实验

1.1 实验原料

实验原料 $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ 溶液(含 WO_3 200 g/L, Mo 0.77 g/L)为某工厂离子交换高峰液; Na_2WO_4 溶液(含 WO_3 150 g/L, Mo 0.6 g/L)由分析纯 Na_2WO_4 试剂配制而成; $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液(S^{2-} 质量浓度为 80 g/L)为市购分析纯试剂; Na_2S 溶液(S^{2-} 质量浓度为 80 g/L)用市购分析纯 Na_2S 固体配制而成; CuS, CoS, NiS, PbS, FeS, ZnS, HgS 为试验室制备。

1.2 实验设备

所有除钼实验均在实验室自制的恒温水浴装置中进行, 溶液 pH 值采用 LMI DP5000pH 计测量, 溶液中的钼含量采用硫氰酸盐比色法在 751-GW 紫外可见分光光度计上进行比色分析。

1.3 实验方法

取一定量的 Na_2WO_4 或 $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ 料液, 在一定的条件下加入 Na_2S 或 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液使其中的 MoO_4^{2-} 充分硫化为 MoS_4^{2-} , 而钨在溶液中仍以 WO_4^{2-} 的形态存在。通过恒温水浴控制在适当的温度, 在搅拌的条件下加入一定量的钨钼分离试剂,

并继续恒温搅拌 1~1.5 h, 最后过滤, 分析滤液中的钼浓度。

2 结果与分析

2.1 从 Na_2WO_4 溶液中除钼

针对上述可能的钨钼分离新试剂, 首先以 CuS 作为具体研究对象, 主要考察试剂用量及反应温度等因素对除钼效果的影响。

2.1.1 试剂用量对除钼效果的影响

实验中试剂用量按所需理论量的 n 倍计算, 加入后在室温下搅拌 1 h, 结果如表 1 所示。

表 1 CuS 用量对除钼效果的影响

Table 1 Effect of amount of CuS on demolybdenum efficiency

Amount of CuS(n)	$\rho(\text{Mo}) / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{Mo}) / \rho(\text{WO}_3)$	Efficiency of demolybdenum / %
1	0.161	1.2×10^{-3}	70.5
2	0.032	2.3×10^{-4}	94.1
3	0.008	5.9×10^{-5}	98.5
4	0.007	5.1×10^{-5}	98.7
5	0.005	3.7×10^{-5}	99.1
6	0.005	3.7×10^{-5}	99.1

从表 1 可见, CuS 作为一种新的钨钼分离试剂, 其除钼效果是非常理想的, 当其用量为理论量的 3~4 倍时, 可将溶液中的 Mo 降至 0.010 g/L 以下, 除钼率达 98% 以上, 其除钼深度完全能够满足生产需要。随着试剂用量的增加, 除钼率亦逐渐提高, 但再增加试剂用量已无必要。

2.1.2 溶液 pH 值对除钼效果的影响

由于硫化后的料液 pH=8.0 左右, 因此实验中将硫化后的料液用稀 NaOH 溶液调整 pH 分别到 8.5, 9.0, 9.5 和 10, 然后再加入理论量 3 倍的 CuS 在室温下搅拌 1 h, 以考察溶液 pH 对 CuS 除钼行为的影响, 结果如表 2 所示。

表 2 溶液 pH 值对除钼效果的影响

Table 2 Effect of pH on demolybdenum efficiency

pH	$\rho(\text{Mo}) / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{Mo}) / \rho(\text{WO}_3)$	Efficiency of demolybdenum / %
8.0	0.008	5.9×10^{-5}	98.5
8.5	0.019	1.4×10^{-4}	96.5
9.0	0.034	2.5×10^{-4}	93.6
9.5	0.057	4.2×10^{-4}	89.6
10.0	0.081	5.9×10^{-4}	85.3

由表 2 可见,随着溶液 pH 值的提高,除钼率呈下降趋势,尤其是当溶液 pH> 9.5 以后除钼率已降至 90% 以下。因此,为了获得较高的除钼率,应使溶液保持适当低的 pH 值。对于 Na_2WO_4 料液,硫化后的溶液 pH 值应控制在 9.0 以下。

2.1.3 反应温度对除钼效果的影响

实验中 CuS 用量为理论量的 3 倍,反应时间为 1 h,结果如表 3 所示。

表 3 反应温度对除钼效果的影响

Table 3 Effect of temperature on demolybdenum efficiency

Temperature/ ℃	$\rho(\text{Mo}) /$ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{Mo}) /$ $\rho(\text{WO}_3)$	Efficiency of demolybdenum / %
15	0.008	5.9×10^{-5}	98.5
30	0.011	8.1×10^{-5}	97.9
40	0.024	1.8×10^{-4}	95.6
50	0.042	3.1×10^{-4}	92.3
60	0.051	3.7×10^{-4}	90.7
70	0.063	4.6×10^{-4}	88.5

由表 3 可见,提高反应温度对除钼不利,当反应温度高于 40 ℃ 时对除钼效果的影响更为显著。因此,除钼反应适宜在相对较低的温度下进行,一般在室温下即可获得很好的除钼效果。造成这一现象的原因可能是,温度升高会有利于 CuS 颗粒的团聚长大,从而降低了其比表面积和反应活性,最终导致除钼效果的降低。

同时,为了考察除钼过程中的钼损失情况,对除钼渣的化学成分进行了分析。分析结果表明,一般情况下除钼渣中含 Mo 为 15%~22%,而 WO_3 的含量一般在 0.2%~5.0%。这相当于每除去 1 kg Mo 仅损失 0.01~0.25 kg WO_3 。也就是说,对于 $\rho(\text{Mo}) / \rho(\text{WO}_3) = 1\%$ 的钨酸盐料液,整个除钼过程钼的回收率为 99.99%~99.75%,这一结果优于目前的所有除钼工艺。

由上述实验结果可见,以 CuS 作为除钼试剂,在其用量为理论量的 3~4 倍时,一般在室温下搅拌反应 1 h 即可获得理想的除钼效果,且整个过程的钼损失非常少。

2.1.4 其他几种除钼新试剂的除钼试验结果

对于 CoS, NiS, PbS, FeS, ZnS 和 HgS 等几种可能的钨钼分离新试剂,主要研究了其用量对除钼效果的影响,其他条件对除钼效果的影响未做研究,而是参考前面 CuS 除钼的试验结果。结果如图

1 所示。

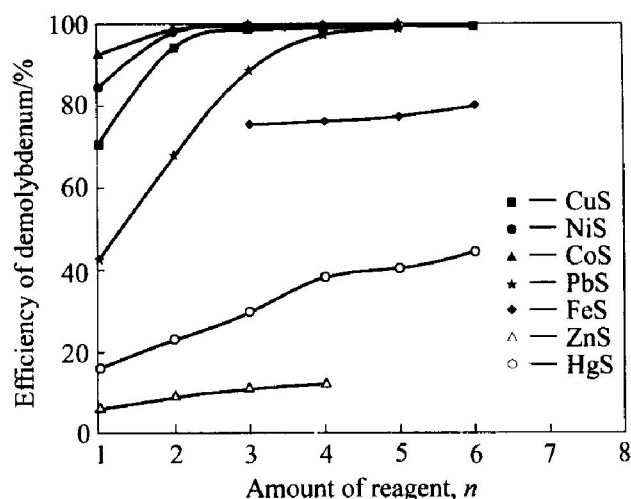


图 1 试剂用量对 Na_2WO_4 溶液除钼效果的影响

Fig. 1 Effect of amount of reagents on demolybdenum from Na_2WO_4 solution

从除钼效果来看, CuS, NiS, CoS 和 PbS 在 Na_2WO_4 溶液体系中具有良好的除钼效果,而 FeS, ZnS 和 HgS 的除钼效果很差,基本无应用价值。因此, CuS, NiS, CoS 和 PbS 具备了作为钨钼分离试剂的首要条件。

但是,除了除钼效果以外,还应考虑资源、经济及环保等因素。虽然 NiS 和 CoS 具有很好的除钼效果,但镍和钴的价格均远高于铜,而使用 PbS 作为钨钼分离试剂则存在着环保上的缺陷。

综上所述,对于从 Na_2WO_4 溶液除钼,在上述可能的钨钼分离新试剂中,以 CuS 最为经济合理,具有非常重要的工业应用价值。

2.2 从 $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ 溶液中除钼

对于从 $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ 溶液中除钼,由于其与从 Na_2WO_4 溶液中除钼没有本质上的差异,因此在参考 Na_2WO_4 溶液中除钼实验结果的基础上,仅研究了试剂用量对除钼效果的影响。

将 $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ 溶液用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 进行硫化处理后,加入适量的试剂,在室温下搅拌反应 1 h,然后过滤并分析滤液中的钼含量,结果如图 2 所示。

结果表明, CuS, NiS 和 CoS 在 $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ 溶液体系中同样具有良好的除钼效果,而 FeS, ZnS 和 HgS 在 $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ 溶液体系中则基本上不具除钼效果,因此未在图 2 中表示出来。PbS 在 $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ 溶液体系中的除钼效果也远不如在 Na_2WO_4 溶液中的效果好。因此,只有 CuS, NiS 和 CoS 具备了作为钨钼分离试剂的首要条件。同样,

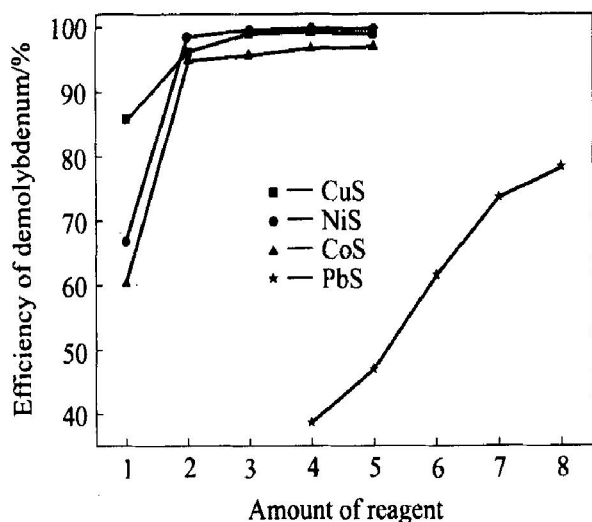


图2 试剂用量对 $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ 溶液除钼效果的影响

Fig. 2 Effect of amount of reagents on demolybdenum from $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ solution

考虑到经济、环保等其他因素,显然 CuS 最适合作为 $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ 溶液的除钼新试剂。

REFERENCES

- [1] Zelicman A N. Metallurgy of Refractory Rare Metals [M]. Moscow: Metallurgy Press, 1986. 50. (in Russian)
- [2] 黄蔚庄, 龚柏凡, 张启修. 钨钼萃取分离半工业试验研究[J]. 中南矿冶学院学报, 1994, 24: 50-55.
HUANG Wei-zhuang, GONG Bai-fan, ZHANG Qi-xiu. Pilot test for separating molybdenum and tungsten with solvent extraction[J]. Journal of Central South Institute of Mining and Metallurgy, 1994, 24: 50-55.
- [3] 陈洲溪, 黄芍英, 周良益, 等. 离子交换法分离钨酸盐溶液中的钼[P]. CN88105712. 1988.
CHEN Zhou-xi, HUANG Shao-ying, ZHOU Liang-yi, et al. Removing Molybdenum from Tungstate Solution by Using Ion Exchange Technics[P]. CN88105712. 1988.
- [4] 张启修, 龚柏凡, 黄芍英, 等. 离子交换法一步分离磷、砷、硅、钼制取纯钨酸铵的工艺[P]. CN93111497. 7, 1993.
ZHANG Qi-xiu, GONG Bai-fan, HUANG Shao-ying, et al. Process of producing APT with one-step ion exchange removing P, As, Si and Mo[P]. CN93111497. 7, 1993.
- [5] 肖连生, 龚柏凡, 黄芍英, 等. 离子交换法一步法制取高纯仲钨酸铵的扩大试验[J]. 中国有色金属学报, 1996, 6(3): 54-58.
- XIAO Lian-sheng, GONG Bai-fan, HUANG Shao-ying, et al. Enlarge scale experiment for producing high purified APT with one-step ion exchange[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1996, 6(3): 54-58.
- [6] 霍广生, 孙培梅, 李洪桂, 等. 离子浮选法从钨酸盐溶液中分离钨钼[J]. 中南工业大学学报, 1999, 30(3): 252-254.
HUO Guang-sheng, SUN Pei-mei, LI Hong-gui, et al. Separating molybdenum from the tungstate solution by ion flotation method[J]. Journal of Central South University of Technology, 1999, 30(3): 252-254.
- [7] 李绍秀, 王向德, 张秀娟. 乳液液膜法分离钨钼的研究—弱碱性体系[J]. 膜科学与技术, 1996, 16(2): 8-14.
LI Shao-xiu, WANG Xiang-de, ZHANG Xiu-juan. Separation of tungsten and molybdenum by emulsion liquid membrane—Weak basic separation system[J]. Membrane Science and Technology, 1996, 16(2): 8-14.
- [8] 李绍秀, 王向德, 张秀娟. 乳液液膜法分离钨钼的研究—酸性体系[J]. 膜科学与技术, 1996, 16(3): 33-39.
LI Shao-xiu, WANG Xiang-de, ZHANG Xiu-juan. Separation of tungsten and molybdenum by emulsion liquid membrane—Acidic separation system[J]. Membrane Science and Technology, 1996, 16(3): 33-39.
- [9] 蒋安仁. 胍盐法提取钨时 Mo、As、P 的除去[J]. 稀有金属, 1991(1): 10-12.
JIANG An-ren. Removing Mo, As and P from tungstate solution by using guanidinium salt[J]. Rare Metals, 1991(1): 10-12.
- [10] LI Hong-gui, HUO Guang-sheng, SUN Pei-mei, et al. Developing new reagent for selectively precipitation of molybdenum from tungstate solution[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2003, 13(1): 184-187.
- [11] 王淀佐, 林强, 蒋玉仁. 选矿与冶金药剂分子设计[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1996. 8-11.
WANG Dian-zuo, LI Qiang, JIANG Yu-ren. Molecular Design of Reagents for Mineral and Metallurgical Processing[M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1996. 8-11.
- [12] 李洪桂, 孙培梅, 李运姣, 等. 从钨酸盐溶液中沉淀除钼、砷、锑、锡的方法[P]. CN97108113. 1, 1997.
LI Hong-gui, SUN Pei-mei, LI Yun-jiao, et al. The Precipitation Method for Removing Mo, As, Sb and Sn from Tungstate Solution[P]. CN97108113. 1, 1997.

(编辑 袁赛前)