

文章编号: 1004 - 0609(2003) 01 - 0234 - 07

# 相似元素的深度分离<sup>①</sup>

李洪桂, 赵中伟, 霍广生

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

**摘要:** 提出了一种分子设计和定向寻找分离试剂的新方法。以相似元素钨和钼的分离为例, 根据  $WO_4^{2-}$  和  $MoS_4^{2-}$  的结构特征, 从价键因素、亲水-疏水因素、几何因素等方面分析了它们与吸附剂的作用, 成功选择了有色金属硫化物作为选择性吸附剂, 实现钨和钼的高效分离, 并进一步探讨了吸附剂的改性优化和其它类似元素的深度分离问题。

**关键词:** 相似元素分离; 分子设计; 钨冶金; 吸附剂

**中图分类号:** TF 111.31

**文献标识码:** A

相似元素如镍和钴、钼和铌、锆和铪、稀土乃至钨和钼等的深度分离一直是困扰冶金界的重要技术难题。这些元素由于化学性质极为相似, 在提取冶金中极难分离, 人们在大量的探索实验当中尝试了金属置换、化学沉淀、溶剂萃取、离子交换等方法, 进行了大量的卓有成效的工作, 特别是不同于已有试剂, 在一定理论指导下进行了分离试剂的改性或合成。以研究比较成功的镍和钴萃取分离为例, 鉴于萃取剂  $P_{204}$ (二(2-乙基己基膦酸)) 分离系数不够理想, 袁承业等<sup>[1~4]</sup> 通过增大取代基的支链度以增大萃取时的空间位阻效应, 扩大了分离系数, 并建立了定量构效关系方程。邱电云等<sup>[5]</sup> 使用不饱和取代基来改良萃取剂, 从而得到各种苯乙烯膦酸类的化合物。值得一提的是  $P_{507}$ (2-乙基己基膦酸单 2-乙基己基酯) 的分离效果较  $P_{204}$  的强, 而  $P_{204}$  与  $P_{507}$  在结构上的区别只在于取代基中相差一个氧原子。由于氧的电负性较大, 这一变化使得取代基由吸电子性变为推电子性, 造成功能团的键合原子上电子密度增大, 从而使分离效果变好。可能受这一发现启发, 进一步去掉另外一个氧原子, 合成了 Cyanex272(膦酸), 使其效果又得到进一步增强<sup>[6]</sup>。但这些研究都是围绕一种特定的功能团来进行的改良工作, 这在药物化学中相当于围绕已知先导化合物或者说有效功能结构的类型衍化工作, 所得到的新化合物结构与性能在很大程度上取决于先导化合物的先天性质。如果能够借鉴相关学科的成功经验, 针对待分离元素而设计或定向寻找特定的

功能结构(相当于药物化学中先导化合物的产生), 再在此基础上进行优化, 将有可能获得事半功倍的效果。按照这一新途径, 作者以相似元素钨和钼的分离为对象, 借鉴矿物浮选理论的成就开发新的高效试剂。

## 1 理论分析

在钨的系列产品中, 钼是严格控制的杂质元素。但随着我国优质钨资源的不断消耗, 可供开采的保有资源中钼等杂质含量越来越高。而钨和钼同属 VB 族, 它们的离子半径十分相近, 络合能力等化学性质也相似。钨和钼的深度分离一直是冶金、化工领域中亟待解决的难题, 近半个世纪以来, 人们利用它们在物理、化学以及物理化学性质方面的微小差异进行分离, 开发了多种分离方法。

在生产上, 利用钨酸和钼酸在盐酸溶液中溶解度的差异, 可以在酸分解过程中, 控制较高酸度除去 50%~70% 的钼; 在蒸发结晶过程中控制适当的结晶率也可以使一定量的  $Mo(VI)$  留在结晶母液中而除去; 利用六价钼较六价钨更容易与过氧化氢作用生成过氧阴离子这一差异, 开发了采用过氧化氢氧化后用含磷萃取剂萃取除钼的工艺<sup>[7]</sup>; 另外, 当  $pH < 3$  时, 钼的同多酸会发生解聚, 生成  $MoO_2^{2+}$  阳离子, 而钨仍以聚合阴离子形式存在, 利用这一性质可以用  $P_{204}$ <sup>[8]</sup>、TBP<sup>[9]</sup>、亚砷<sup>[10]</sup> 等萃取剂除钼。蒋安仁等注意到  $WO_4^{2-}$  和  $MoO_4^{2-}$  混合溶液中和至  $pH$  为 7.5~8.1 时,  $WO_4^{2-}$  优先聚合成为仲钨

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: 2002-12-10; 修订日期: 2003-02-27

作者简介: 李洪桂(1934-), 男, 教授, 博士生导师

通讯联系人: 赵中伟, 教授, 博士生导师, 博士, 0731-8830476, zhongweizhao@hotmail.com

酸根离子, 而此时钼仍以  $\text{MoO}_4^{2-}$  形式存在。利用这一点可以用有机强碱结合钨而将钼留在母液中, 用胍盐沉淀钨<sup>[11, 12]</sup>或铵盐萃取剂进行乳状液膜法萃取钨。

还有一系列方法是基于钨和钼对硫的亲力的差异, 在中性或弱碱性溶液中加入一定量的  $\text{S}^{2-}$  或  $\text{HS}^-$ , 则钼酸根  $\text{MoO}_4^{2-}$  优先被硫化成为硫代钼酸根离子  $\text{MoS}_4^{2-}$ <sup>[13]</sup>。 $\text{MoS}_4^{2-}$  与  $\text{WO}_4^{2-}$  性质存在很大差异, 利用这种差异可以将钼选择性除去, 例如  $\text{MoS}_3$  沉淀法<sup>[14]</sup>、 $\text{N}_{263}$  萃取法<sup>[15, 16]</sup>、离子交换法<sup>[17]</sup>。特别值得一提的是, 我国开发的离子交换法, 一度曾是国际上最先进的除钼工艺。

但以上各种工艺普遍存在的缺点是除钼深度有限, 不适宜于从含钼高的料液中深度除钼, 此外有的工艺因过程太复杂、环境污染等而不能满足当前钨资源形势的要求, 因此有必要开发新的高效工艺。作者设想利用上述在弱碱性条件下钼表现出强的亲硫性质, 使钼转化成为  $\text{MoS}_4^{2-}$ , 从而扩大与  $\text{WO}_4^{2-}$  的性质差异, 进而开发特效吸附剂, 用于选择性将  $\text{MoS}_4^{2-}$  与  $\text{WO}_4^{2-}$  分离<sup>[18]</sup>。

考虑到近年来分子设计的理论和方法在医药、农药、催化剂、缓蚀剂等领域得到成功应用, 特别是近年来矿物浮选剂的开发已取得重大进展, 王淀佐等<sup>[19]</sup>提出的选矿药剂分子设计理论成功地从理论上预测了多种特效试剂。众所周知, 选矿和冶金是关系极为密切的两个学科, 它们所使用的许多物理、化学基础都是相同的, 国内外学者的研究工作中不乏相互交叉渗透的成功范例, 因此完全有可能借鉴矿物浮选理论, 开发相似元素钨和钼的深度分离新工艺。

### 1.1 浮选剂的分子设计理论

近年来随着各相关学科的发展, 选矿药剂的分子设计已引起人们越来越浓的兴趣。如 20 世纪 80 年代见百熙教授<sup>[20]</sup>提出借鉴药物化学的 6 个基本原理可以设计浮选药剂的观点。王淀佐教授<sup>[21~23]</sup>进行了大量有关浮选剂构效关系的研究工作, 提出了多种结构性能判据, 开发出一整套浮选药剂分子设计的理论和方法。与传统的找药方法相比, 通过分子设计可以根据特定矿物的理化性质“量身定做”特定的专属浮选剂, 从而避免了大量的合成和筛选试验, 提高了找药的命中率。

吸附剂设计问题与浮选剂的分子设计相比较, 相同之处在于都是要在现代物理、化学理论指导下寻找特效的专属的化合物以用于工业分离过程; 而

不同之处在于前者要求为溶液中的特定离子寻找一种理想的固体吸附剂(有机或无机), 后者却是为特定的固体矿物寻找一种理想的吸附质。因此只要将问题反过来考虑, 就可以利用选矿的系列理论和方法解决冶金问题。

根据浮选药剂分子设计的理论和方法<sup>[24]</sup>, 浮选剂分子由亲水基、亲矿物基和烃基组成, 如图 1 所示。浮选剂通过亲矿物基吸附在矿物表面, 化学吸附和表面化学反应是该过程中常见的重要作用方式, 比起物理吸附, 它们具有作用牢固、选择性好的特点; 亲水基是一些极性较大的基团, 如羧基、羟基、磺酸基、醚氧基等; 烃基主要是烷基、烯基、芳基等, 碳原子数为几个、几十个乃至高分子化合物。具体设计时, 先进行拆解元设计, 再做组合优化。表 1 列出了定量判据及其用途。

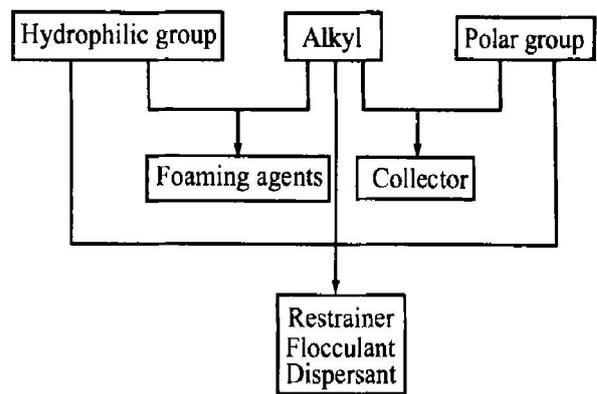


图 1 浮选剂结构模型示意图

Fig. 1 Structural model diagram of floatation reagent

由于非极性基对浮选剂与矿物的吸附和键合只存在间接影响, 因此价键因素主要考虑极性基的影响。键合原子是浮选药剂的关键, 它决定了药剂对矿物选择性的好坏和吸附的强弱。选矿药剂中最常见的键合原子为 N、S 和 O, 其中硫原子由于 3s、3p 轨道与 3d 轨道间能量差较小, 电子可以发生跃迁, 这使得它易于跟过渡金属的 d 电子重叠形成共价性较强的化学键; 而氧不具备这种性质, 更倾向于形成离子键; 另外按元素的地球化学分类, 硫属亲铜元素<sup>[25]</sup>, 铜、铅、锌、金、银、汞、砷、锑、铋等容易与硫化物形成共价型化合物, 氧跟亲石元素等形成离子型化合物, 这与软硬酸碱理论<sup>[26]</sup>一致。这些规律也可作为浮选药剂设计中最初的键合原子选择依据。

以硫化矿的常用捕收剂黄药为例, 其黄原酸基是亲矿物基, 以硫原子与矿物结合。由于电子的离

表1 浮选剂结构性能因素的定量判据及用途

Table 1 Quantitative criteria of floatation reagent's structure and quality and their uses

Factor	Quantitative criterion	Use
		2.5~ 3.3 collectors for sulphide ore
	Group electronegativity	3.3~ 3.9 collectors for transition metal oxidized ore
		3.9~ 4.2 collectors for oxidized ore
	MO parameters	
Valence bond	Electron density, $q_r$	For determination of bound atom
	Formal charge, $Q_r$	
	Frontier electron density, $f_r^E$ and $f_r^N$	Indicating ability for forming dative bond
	Super delocalization, $S_r^E$ and $S_r^N$	Indicating ability for forming feedback dative bond
	Flotation characteristic parameters	Collector $i < 0.5$
Hydrophilic and hydrophobic	$i = \frac{\sum (X_g - X_H)^2}{\sum n^\Phi}$	Dispersant $i > 3$
		Flocculant $i = 0.3 \sim 1.2$
	Fragment calculation method	For determination of length of nonpolar group
	Equilibrium of hydrophilic/ hydrophobic	$n = (\Delta X_R^2 + \Delta X_M^2) / R^\Phi$
Geometric	Width of group section $d_g$ , Fan's volume $V_w$	For judging selectivity of reagent

域作用，黄药中的两个硫原子的状态实际上是相同的，可以与金属形成四元螯合物。而黄药的非极性基—乙基提供疏水作用使硫化矿黏附于气泡实现浮游分选。

## 1.2 钨和钼分离试剂的分子设计

### 1.2.1 关于价键因素

由上述的分析可知，钨和钼分离过程中最好将钼以硫代钼酸根的形式除去，因而钨和钼分离的关键问题在于寻找一种合适的吸附剂，它只与硫代钼酸根而不与钨酸根作用。这和选矿药剂分子设计的工作刚好相反，若将钨和钼离子视为浮选剂的话，则问题就转化为寻找与之相匹配的待浮选矿物。

硫代钼酸根离子是一种极性离子，采用量子化学方法对其结构进行优化。结果表明，其4个硫原子是等价的，钼原子位于中心构成正四面体结构，S—Mo—S键夹角为 $109^\circ 47'$ ，它的前线轨道主要由硫原子的轨道组合而成，钼原子轨道的贡献几乎为0，因此在化学反应中硫代钼酸根将主要表现出硫的性质，相应地其键合原子为硫原子，这与黄药的黄原酸根离子中硫为键合原子这一点很相似。另外计算得到硫代钼酸根的Pauling标度基团电负性值为2.6，而黄药的为2.7。按表1的电负性判据，两极性基都适合用作硫化矿捕收剂的亲矿物基。

对钨酸根的优化也得出了类似的正四面体结构，但其前线轨道主要由氧原子而非钨原子的轨道组合而成，表现出氧的性质，键合原子为氧原子，

这又与脂肪酸中的羧基相似。钨酸根的基团电负性值为3.9，而羧基的为4.1。钨酸根应象羧基一样可以用于氧化矿的捕收剂，但对硫化矿，可以预期它的亲和性将会很差。因此，使用硫化矿作为吸附剂，可望高选择性地吸附硫代钼酸根。

### 1.2.2 关于亲水-疏水因素

在浮选药剂的分子设计中，另一个需要考虑的问题是亲水-疏水平衡。这是由于水是极性试剂，亲矿物基也是极性基，因同性相亲而使极性基表现强的亲水性。浮选时，要求浮选剂能使矿物产生足够的疏水作用以使之浮游，这种疏水作用由非极性的烃基提供。烃基不但要克服极性的亲矿物基的亲水作用，还要克服矿物的亲水作用，因而烃基碳链要有足够的长度 $n$ 。王淀佐<sup>[24]</sup>提出了基于电负性原理的直链烃基预测公式 $n = (\Delta X_R^2 + \Delta X_M^2) / R^\Phi$ ，并成功地预报了一系列用于硫化矿浮选的磷型浮选剂的最佳烃基链长。在采用支链烃基时，可以使用碎片法将支链烃基折算成直链的当量 $n$ 值。

在提取冶金中分离杂质元素时，关心的是溶液的质量，并且溶液中也仅有吸附剂一种固体物质，所以并不一定要使吸附剂象矿物一样实现浮游，无论什么方法只要最终可以使液固分离即可。比如可以将吸附剂上柱成为固定床，象离子交换一样，使待处理溶液流过而实现离子的选择性吸附除去；也可以将吸附剂加入溶液，待吸附完全后过滤分离。这样不带烃基的“浮选剂”并不会造成分离上的问题，因此亲水-疏水的问题可以不予考虑。

### 1.2.3 关于几何因素

在浮选剂的研究与应用中都发现, 药剂分子与矿物晶格之间存在匹配关系, 二者的几何大小愈接近, 作用愈容易发生, 愈容易得到较大的覆盖密度, 特别是当药剂以化学吸附或表面反应的方式作用于矿物的表面时, 由于原子的键合对空间的位阻、距离等参数十分敏感, 几何因素的影响显得更为重要。在选矿中, 药剂作为静电配衡离子, 若极性基端面大, 则单位矿物表面中吸附的离子数目比较少, 吸附密度小。换言之, 药剂断面面积越大, 压缩矿物表面双电层的能力越小; 另外, 如果药剂吸附于双电层的紧密层中, 且极性基大小超过原紧密层厚度, 则要改变表面  $\xi$  电位; 再有, 如果药剂吸附进入层内, 则必须本身是矿物的定位离子, 其大小更需与矿物晶格相近。

考虑到定位离子大多就是矿物组成离子, 并且硫代钼酸根的键合原子—硫原子也是所筛选的吸附剂硫化物的组成原子, 这无疑是有利于吸附的。从文献[26]得元素半径值, 按文献[24]可以求得硫代钼酸根的基团直径为  $6.3 \text{ \AA}$ , 而钨酸根为  $4.1 \text{ \AA}$ 。

图 2 所示是捕收剂基团电负性—基团直径对画图<sup>[24]</sup>, 图中实心圆形表示硫代钼酸根的数据点, 实心正方形表示钨酸根的数据点, 其余为原图数据点。可以看出硫代钼酸根恰好落在上面的硫化矿的捕收剂区, 而钨酸根落在了下面的氧化矿的捕收剂区, 因此从几何因素考虑, 硫化矿也将选择性地与硫代钼酸根作用。

### 1.2.4 其它(容量、动力学)因素

对于浮选来说, 最好使用较少的捕收剂分离有价矿物, 相反, 对冶金分离来说追求的是使用定量的吸附剂来吸附更多的离子。虽然二者都追求快的吸附速度, 但在冶金中, 当存在相对较多的待吸附离子时, 不但需要大的容量, 更希望有高的吸附速度, 二者缺一不可。如强碱性阴离子树脂吸附法就由于动力学的限制, 在处理钼含量较高的溶液时力不从心, 造成实际生产中钼含量波动时操作的不稳定。

在选择硫化矿作为吸附剂的情况下, 为增加其吸附容量和吸附速度, 一方面可以采取增大其比表面积, 另一方面可以通过物理的或化学的方法增大其表面活性点浓度。天然硫化矿显然难以完全满足这一要求, 简单计算可知, 为吸附 1 g 钼竟需数百乃至上千平方米的表面积。细磨的硫化矿也不

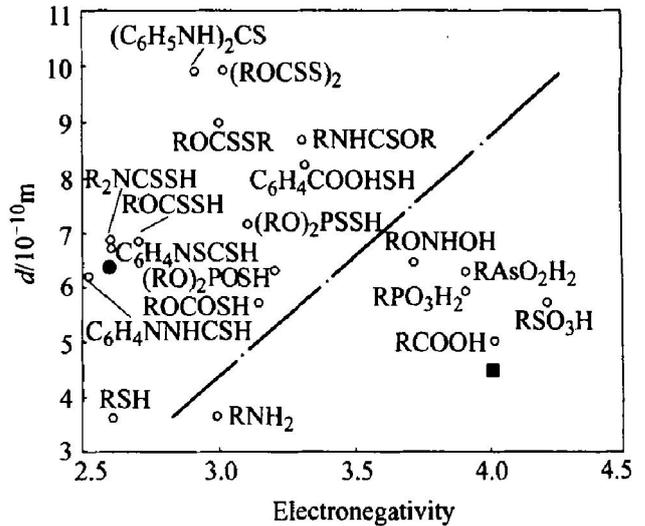


图 2 捕收剂基团电负性—基团直径对画图

Fig. 2 Diagram of collector's group electronegativity vs group diameter

过为  $72 \text{ \mu m}$  左右, 合比表面积小于  $1 \text{ m}^2/\text{g}$ , 这意味着只有大量使用吸附剂才能获得可以接受的容量和速度。

考虑到在过饱和溶液中, 由于迅速成核会形成大量纳米级颗粒, 这种颗粒比表面积大, 而且化学活性也较高, 因而可以使用新制得的硫化物作为沉淀剂<sup>[18, 27]</sup>。

## 2 实验验证

### 2.1 不同硫化物的除钼性能

根据上述理论分析, 利用不同硫化物作吸附剂, 研究了其吸附的效果。试验所用  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  料液含  $\text{WO}_3$  150 g/L, Mo 0.6 g/L, 在 pH 为 7.6, 游离  $\text{S}^{2-}$  2g/L 的条件下, 于室温下静置硫化 12 h, 后加入硫化物, 搅拌 2 h, 过滤, 分析溶液中残钼量及渣中的  $\text{WO}_3$  含量。

试验结果如表 2 所示。由表可知, CuS, NiS, CoS, PbS 等硫化物都具有很好的除钼效果,

表 2 除钼试验结果

Table 2 Experimental results of removing molybdenum

	Mo in solution/ ( $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	De molybdenum ratio/ %
NiS	0.003	99.4
CoS	0.004	99.3
PbS	0.016	97.1
FeS	0.131	76.0
ZnS	0.479	12.2
CuS	0.007	98.7

对 NiS, CoS 和 CuS 而言, 除钼率可达 98% 以上。

与此同时,对除钼渣进行分析表明,渣中含  $WO_3$  仅 1.5%~2%,钨的沉淀率小于 0.01%,选择性分离的效果很好。以上这些都充分证实了上述理论分析的正确性。

### 2.2 硫化矿吸附法的拓展性研究

考虑到砷、锑、锡等元素与钼一样都是亲硫元素,它们在一定条件下均能形成硫代酸根离子,例如  $AsS_4^{3-}$ ,  $SbS_4^{3-}$ ,  $SnS_3^{2-}$  等。与  $MoS_4^{2-}$  一样,它们的前线轨道都主要是硫原子轨道组合而成,键合原子主要为硫原子。在此基础上用  $CuS$  进行了从  $(NH_4)_2WO_4$  溶液中除去上述杂质的研究。试验方法为在纯  $(NH_4)_2WO_4$  (含  $WO_3$  200 g/L) 溶液中分别加入  $Na_3AsO_4$ ,  $Na_3SbO_4$  和  $Na_2SnO_4$ , 分别配成含 As, Sb 和 Sn 杂质各 0.1 g/L 的  $(NH_4)_2WO_4$  溶液,按上述同样方法加入  $S^{2-}$  进行硫化,再加入  $CuS$ , 过滤。但由于净液中微量 As, Sb 和 Sn 难以准确分析,故将除杂前与除杂后的溶液分别进行蒸发结晶,结晶率均控制为 90% 左右,对所得的两种 APT 进行光谱分析,对比其中杂质的变化情况,结果如表 3 所示。

表 3  $CuS$  除砷、锑和锡的效果

Table 3 Experimental results of removing As, Sb and Sn by  $CuS$

Property	As	Sn	Sb
Impurities content in APT obtained without de-molybdenum	$35 \times 10^{-6}$	$50 \times 10^{-6}$	$12 \times 10^{-6}$
Impurities content in APT obtained after de-molybdenum	$6 \times 10^{-6}$	$5 \times 10^{-6}$	$< 1 \times 10^{-6}$
Ratio of removing impurities/%	82.9	90.0	> 91.7

从表 3 可以看出,对性质与黄药中原黄酸根离子相似的硫代酸根离子而言,硫化物都有很好的吸附性能,进一步证实了上述理论分析的正确性。目前采用本工艺的工厂,部分是为了除钼,部分是为了除锡,也有两者兼除的。有关使用这一思路进行钨酸盐溶液的深度净化的试验室及工业试验结果可参见文献[28]。

### 2.3 各种参数对除钼效果的影响

在上述各种硫化物中,综合考虑工艺效果、经济和环境等方面因素,认为  $CuS$  最佳。因此以  $CuS$  作为除钼剂,全面研究了各种参数对除钼效果的影响,其试验条件与 2.1 节所述的相同。

图 3 所示为  $CuS$  用量对除钼效果的影响,可以看出使用 3~4 倍的用量就可将溶液中的钼除去 98% 以上。随着实际用量的增加,除钼率也逐步提高,但效果已不明显。由图 4 可以看出提高温度会使除钼率略有降低。图 5 表明 pH 的升高使除钼率明显降低,可能是由于高 pH 下有利于  $MoS_4^{2-}$  转化成  $MoO_xS_{4-x}^{2-x}$  甚至  $MoO_4^{2-}$  所致,尤其当  $pH > 9.5$  时除钼率降至 90% 以下。因此控制好 pH 是保证除钼效果的关键,实际操作时 pH 宜低于 9.0。

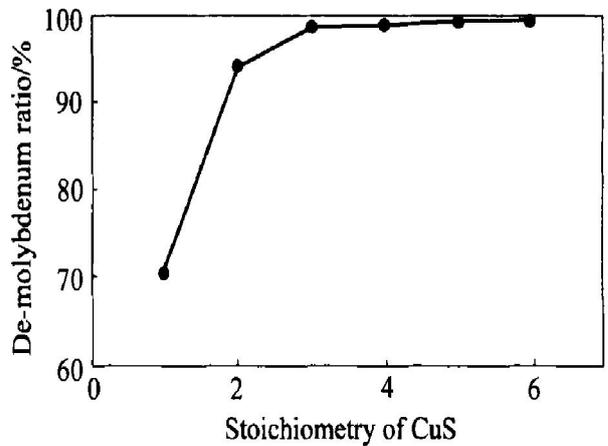


图 3  $CuS$  用量对除钼效果的影响

Fig. 3 Effect of amount of  $CuS$  on de-molybdenum ratio

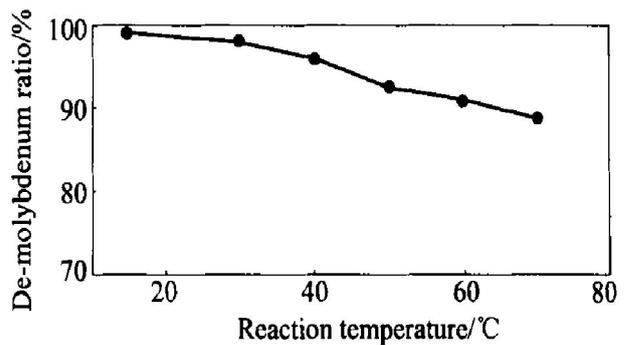


图 4 反应温度对除钼效果的影响

Fig. 4 Effect of reaction temperature on de-molybdenum ratio

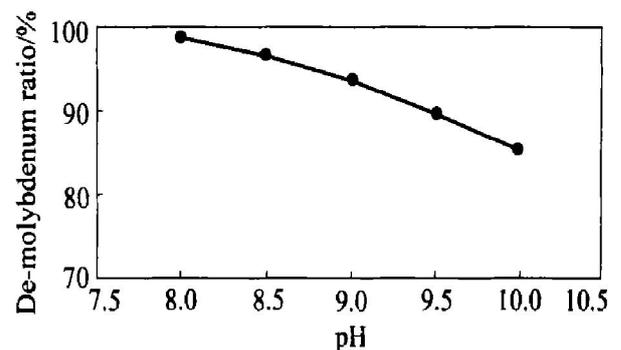


图 5 溶液 pH 对除钼效果的影响

Fig. 5 Effect of pH on de-molybdenum ratio

按以上方法设计开发的除钼新工艺已在国内 17 个厂家成功应用, 生产能力占全国的 70% 强。

## REFERENCES

- [1] 袁承业, 袁身刚, 胡水生. 一元烷基磷(膦)酸酯萃取钴镍反应中取代基空间效应的经验参数[J]. 化学学报, 1987, 45(7): 625-630.  
YUAN Cheng-ye, YUAN Shen-gang, HU Shu-sheng. The experimental parameters of the special substituent effect on the reaction of extracting Co and Ni with monadic alkyl phosphonate ester [J]. Chemical Acta, 1987, 45(7): 625-630.
- [2] 李树森, 袁承业. 酸性磷化合物萃取金属反应中取代基空间效应的分子力学研究[J]. 物理化学学报, 1989, 5(1): 56-61.  
LI Shu-shen, YUAN Cheng-ye. The study on the molecular dynamics of the special substituent effect on the reaction of extracting metals with acidic phosphorous compounds[J]. Physical Chemistry Acta, 1989, 5(1): 56-61.
- [3] 许庆仁, 蒋亚东. 酸性磷型萃取剂的结构与萃取钴、镍性能关系的研究[J]. 应用化学, 1989, 6(4): 1-7.  
XU Qing-ren, JIANG Ya-dong. Study on the relations between the structures and qualities of acidic phosphorous extractant in extracting Co and Ni [J]. Applied Chemistry, 1989, 6(4): 1-7.
- [4] 许庆仁. 酸性磷型萃取剂的结构与其萃取钴(II)和镍(II)性能的关系[J]. 中国有色金属学报, 1999, 9(1): 139-144.  
XU Qing-ren. Structure of acidic organophosphorus extractants and their extraction behaviours for Co(II) and Ni(II) [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1999, 9(1): 139-144.
- [5] QIU Dian-yun, ZHENG Long-gao, Ma Rong-jun. Behaviour-structure relations in the extraction of cobalt(II), nickel(II), copper(II) and calcium(II) by monoacidic organophosphorus extractants solvent [J]. Extraction and Ion Exchange, 1989, 7(6): 937-950.
- [6] ZHU Tun. Comparative study on kinetic behaviour of solvent extraction of  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  with organophosphorus extractant [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 1993, 44(3): 343-349.
- [7] 李绍秀, 张秀娟. 三烷基氧化膦萃取钨、钼的机理研究[J]. 化学世界, 1998, 5: 257-260.  
LI Shao-xiu, ZHANG Xiu-juan. Study on the mechanism of extracting Mo and W with TOPO [J]. Chemistry World, 1998, 5: 257-260.
- [8] Esnault F, Robaglia M, Lataed J M. Separation of molybdenum and tungsten by a liquid ion-exchange method[A]. SAE Preprints. Soc of Chem Ind[C]. Uginer Carbone, 1974. 2765-2785.
- [9] Kousaburo O, Kiichiro N, Rumiko S, et al. Solvent-extraction behavior of molybdenum (VI) with 1, 5-diphenylcarbazone and the extraction-spectrophotometric determination of molybdenum (VI) [J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1984, 57(11): 3130-3133.
- [10] 徐延彪, 郑录. 石油亚砷萃取钨(VI)的研究[J]. 华东化工学院学报, 1986, 12(5): 645-648.  
XU Yan-die, ZHENG Lu. Study on extracting Mo(VI) with petroleum sulfoxide [J]. Journal of Huadong Chemical Engineering Institute, 1986, 12(5): 645-648.
- [11] 蒋安仁, 庞震, 蒋伟中. 钨酸铵或钨酸钠的生产方法[P]. 中国 881056170, 1988.  
JIANG An-ren, PANG Zhen, JIANG Wei-zhong. A method for producing  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$  or  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  [J]. CN 881056170, 1988.
- [12] 蒋安仁. 利用钨钼同多酸形成能力的差异进行钨钼沉淀分离[J]. 稀有金属与硬质合金, 1989, 2: 26-29.  
JIANG An-ren. Separation of molybdenum from tungstate by using precipitation method according to the difference in forming W-Mo isopoly acid [J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 1989, 2: 26-29.
- [13] Erickson B E, Helz G R. Molybdenum(VI) speciation in sulfidic waters: Stability and liability of thiomolybdates [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2000, 64(7): 1149-1158.
- [14] Beckstead L W, Huggins D K, Chou E C. Precipitation of molybdenum sulfide from aqueous solution [J]. Journal of Metals, 1985, 37(7): 42-45.
- [15] MacInnis, Martin B, Kim, et al. Method for removing molybdenum from tungstate solutions by solvent extraction [P]. US 4278642, 1981.
- [16] 李菁华. N263 萃取分离钨钼的硫代酸盐[J]. 稀有金属, 1989, 13(4): 296-298.  
LI Jing-hua. Separation of Mo from tungstate by extracting thiomolybdate with N263 [J]. Rare Metals, 1989, 13(4): 296-298.
- [17] 陈洲溪, 黄苟英, 周良益, 等. 离子交换法分离钨酸盐溶液中的钼[P]. 中国 88105712, 1988.  
CHEN Zhou-xi, HUANG Sha-ying, ZHOU Liang-yi, et al. Removing molybdenum from tungstate solution by using ion exchange method [J]. CN 88105712, 1988.
- [18] 赵中伟. 钨冶炼理论、工艺研究[D]. 长沙: 中南工业大学, 1997.  
ZHAO Zhong-wei. Study on the Theories and Processes of

- Tungsten Metallurgy [D]. Changsha: Central South University of Technology, 1997.
- [19] 王淀佐. 浮选理论新进展 [M]. 北京: 科学出版社, 1992.
- WANG Dian-zuo. New Evolve in Flotation Theories [M]. Beijing: Science Press, 1992.
- [20] 见百溪. 浮选药剂分子结构及其规律性—用高等药物化学原理探讨浮选药剂分子的设计 [J]. 有色金属, 1983, 35(1): 48-57.
- JIAN Bai-xi. The molecular structures and their regulations of flotation reagents—discussing the flotation reagents molecular design by using the principals of high reagent chemistry [J]. Nonferrous Metals, 1983, 35(1): 48-57.
- [21] 林强, 王淀佐. 二烷基硫代次膦酸合成及其对黄铁矿和毒砂的浮选性能 [J]. 有色金属(选矿部分), 1994, 4: 28-31.
- LIN Qiang, WANG Dian-zuo. The composing of di-alkyl thio-phosphinic acid and its abilities for flotating pyrite and arsenopyrite [J]. Nonferrous Metals (Flotation Part), 1994, 4: 28-31.
- [22] 杨晓玲, 林强, 王淀佐. 新型捕收剂二烷基硫代次膦酸的结构设计及浮选非硫化矿物性能 [J]. 有色金属, 1999, 51(3): 30-35.
- YANG Xiao-ling, LIN Qiang, WANG Dian-zuo. The structure design of new collector dialkyl thio-phosphinic acid and its abilities for flotating non-sulphide ore [J]. Nonferrous Metals, 1999, 51(3): 30-35.
- [23] 林强, 杨晓玲, 王淀佐.  $\alpha$ -膦基膦酸酯对硫化矿物的捕收性能 [J]. 有色金属, 1997, 49(3): 23-28.
- LIN Qiang, YANG Xiao-ling, WANG Dian-zuo. The flotation abilities of  $\alpha$ -hydroximino phosphonate ester for sulphide ore [J]. Nonferrous Metals, 1997, 49(3): 23-28.
- [24] 王淀佐. 浮选剂作用原理及应用 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1982.
- WANG Dian-zuo. Flotation Reagent—Fundamentals and Application [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1982.
- [25] 别洛夫 H B, 戈道维柯夫 A A, 齐进英译. 理论矿物学概论 [M]. 北京: 地质出版社, 1988: 27-32.
- Bielof H B, Gerdowakef A A, QI Jin-ying transl. Theoretical Mineralogy Generality [M]. Beijing: The Geology Press, 1988. 27-32.
- [26] 陈念贻. 键参数函数及其应用 [M]. 北京: 科学技术出版社, 1976.
- CHEN Ni-ai. Bond Parameter Functions And Their Uses [M]. Beijing: Science Press, 1976.
- [27] 霍广生. 钨冶炼过程中钨钼分离新工艺及其理论研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2001.
- HUO Guang-sheng. The New Techniques and Basic Theory of Removing Molybdenum From Tungstate In the Process of Tungsten Metallurgy [D]. Changsha: Central South University, 2001.
- [28] 李洪桂. 钨酸盐溶液中除钼砷锑锡等杂质的研究 [J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(4): 539-541.
- LI Hong-gui. Removal of Mo, As, Sb and Sn from tungstate solution [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(4): 539-541.

## Deep separation of resemble elements

LI Hong-gui, ZHAO Zhong-wei, HUO Guang-sheng

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** A novel method is developed for designing and/or directional searching the reagents using in separation of resemble elements. According to the differences in chemical and structural characters of  $WO_4^{2-}$  and  $MoS_4^{2-}$ , the actions of them to separator molecular such as bonding, hydrophile/hydrophobia and geometry are discussed by using mineral flotation as reference. Metal sulfides are chosen for separation of W and Mo. Besides, the optimization of process and the extending to separation of other elements are discussed. Practice shows that novel theory is effective.

**Key words:** separation of resemble elements; molecular design; tungsten metallurgy; adsorbing agent

(编辑 杨兵)