

[文章编号] 1004-0609(2000)04-0539-03

钨酸盐溶液中除钼砷锑锡等杂质的研究^①

李洪桂, 孙培梅, 李运姣, 赵中伟, 苏鹏转, 刘茂盛

(中南工业大学 冶金科学与工程系, 长沙 410083)

[摘 要] 应用合成的改进型试剂 M_{115-a} , 研究了从钨酸盐溶液中选择性沉淀除钼、砷、锡、锑等杂质的新工艺。小型试验证明其除杂效果比用 M_{115} 有大幅度提高, 在温度为 20~60 °C, 沉淀剂 M_{115-a} 的用量为理论量的 3~4 倍以及保温时间为 1 h 时, 对含 WO_3 为 210 g/L, Mo 为 0.6 g/L, As, Sb, Sn 各为 0.2 g/L 的 $(NH_4)_2WO_4$ 溶液, 最终的纯溶液中 Mo 和 WO_3 的浓度比小于 0.5×10^{-4} , 同时溶液中的砷、锡、锑也大部分被除去, WO_3 回收率大于 99.9%。在结晶率为 90% 左右时, 所得 APT 中上述杂质的含量全部符合 GB10116-88-APT0 级标准。

[关键词] 钨钼分离; 选择性沉淀; 钨冶金

[中图分类号] TF111.31

[文献标识码] A

近年来, 用户对钨冶金产品中的杂质钼、砷、锑等含量要求日益严格, 而随着较高质量的钨资源的消耗, 钨冶金原料中上述杂质含量越来越高, 因此, 深度除去上述杂质成为钨冶金中的重大课题。

工业上从钨酸盐溶液中除钼的传统方法主要为 MoS_3 沉淀法^[1], 但其严重不足在于除钼时钨损失严重, 即使对含钼 $\leq 0.05\%$ 的精矿而言, 钨损失仍达 1%~1.5%, 因而不适宜处理高钼原料; 且除杂过程中产生大量 H_2S , 污染环境, 因而近 20 年来许多学者探索了新的除钼方法, 其中包括各种不同的萃取法^[2~4]、离子浮选法^[5]、胍盐沉淀法^[6]等, 这些方法都由于其某些缺点(如经济上的合理性、工艺上实施的难度等)难以在工业中采用。上世纪 80 年代末期以来我国^[7~9]及俄罗斯学者^[10]先后报导了强碱性阴离子交换法从钨酸盐溶液中除钼的工艺, 其中我国学者的工作在这方面取得了重大突破, 不论在净化的深度及对溶液中含钼量的适应能力等方面都超过了前人的报道, 已在我国实现工业化, 但仍有其不足。因此, 我们曾深入进行有关理论研究, 在此基础上, 发明了用 M_{115} 选择性沉淀法从包括钨酸钠、钨酸铵以及 APT 结晶母液中有效地除去上述杂质的新技术^[11], 其实质是利用含钨的离子与含钼离子在结构和离子半径上的差异, 加入极性化合物 M_{115} , 它优先与含钼的离子形成难溶化合物, 实现了其相互分离。近年来, 我们通过对 M_{115} 的改性处理, 进一步发明了其改进型号 M_{115-a} ,

其性能在很大程度上超过原有的 M_{115} , 并已用于工业生产。

1 实验方法

试验的 $(NH_4)_2WO_4$ 料液为某厂用离子交换法生产的 $(NH_4)_2WO_4$ 溶液, 其中 WO_3 的质量浓度为 210 g/L; 按试验要求补加 $(NH_4)_2MoO_4$ 和 Na_3AsO_4 以及 Na_2SnO_3 , 除钼浓度试验外, 其他试验均将钼的质量浓度控制为 0.6 g/L。将化学纯 $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ 和 Na_2MoO_4 溶于水, 配成适当成分的料液, 以进行 Na_2WO_4 溶液的除钼试验。

试验在 200 ml 的锥形瓶中进行, 通过水浴恒温, 在搅拌条件下缓缓加入 M_{115-a} , 继续保温并搅拌 60~100 min, 过滤, 由滤液分析钼等杂质含量。

2 结果与讨论

2.1 除钼试验

2.1.1 从 $(NH_4)_2WO_4$ 溶液中除钼

在含 Mo 为 0.6 g/L 的 $(NH_4)_2WO_4$ 溶液中, 沉淀剂用量对除钼的影响如表 1 所示。从表 1 可知, 沉淀剂用量增加, 除钼率升高, 当加入量超过理论量 4 倍时, 进一步增加的意义不大。搅拌时间对除钼效果的影响如表 2 所示。从表 2 可知, 除钼效果随搅拌时间延长而提高。溶液中钼浓度对除钼效果

① [基金项目] 湖南省自然科学基金资助项目

[收稿日期] 1999-06-25; [修订日期] 1999-09-29

[作者简介] 李洪桂(1935-), 男, 教授, 博士生导师。

的影响如表3所示。表中数据为3~5次试验的平均值。由表可知,沉淀剂用量为理论用量的4倍、搅拌时间为1h、温度为50℃及钼含量小于2g/L时,除钼处理后溶液最终含钼量稳定在0.016g/L以下;当钼含量为4g/L时,虽然除钼率达99.1%,除钼后的溶液中钼浓度仍偏高,但可通过适当延长搅拌时间来解决。实验表明,温度对除钼效果的影响不明显。以含Mo 0.6g/L, WO₃ 210g/L的(NH₄)₂WO₄溶液1.5L为料液,在最佳条件进行综合试验,试验温度为50℃,保温时间1.0h,沉淀剂用量为理论量的4倍,除钼后溶液含Mo为0.010g/L,除钼率为98.5%。试验得干渣7.4g,渣中含WO₃为2.78%,Mo 12.03%。渣中WO₃损失占总钨量的0.074%,回收率大于99.9%。

根据文献[11]的数据可知,在相近的的试验条

表1 沉淀剂用量对除钼效果的影响

Table 1 Effect of amount of M_{115-a} on demolybdenum

Ratio of M _{115-a} amount used to stoichiometric M _{115-a} amount	Mo in Solution		Efficiency of demolybdenum / %
	$\rho(\text{Mo}) / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$\frac{\rho(\text{Mo})}{\rho(\text{WO}_3)} / \%$	
2	0.03	0.014	95.0
3	0.015	0.007	97.5
4	0.01	0.0048	98.3
5	0.008	0.004	98.7
6	0.008	0.004	98.7

Note: At 50℃ and 1h

表2 搅拌时间对除钼效果的影响

Table 2 Effect of stirring time on demolybdenum

Stirring time / h	Mo in purified Sol.		Efficiency of demolybdenum / %
	$\rho(\text{Mo}) / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$\frac{\rho(\text{Mo})}{\rho(\text{WO}_3)} / \%$	
0.5	0.04	0.019	93.3
1.0	0.01	0.0048	98.3
1.5	0.008	0.004	98.7
2.0	0.006	0.003	99.0

Note: amount of M_{115-a} used stoichiometric M_{115-a} amount = 4, 50℃

表3 溶液中钼浓度对除钼效果的影响

Table 3 Effect of Mo concentration on demolybdenum

Mo concentration / ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	Mo in purified Sol.		Efficiency of demolybdenum / %
	$\rho(\text{Mo}) / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$\frac{\rho(\text{Mo})}{\rho(\text{WO}_3)} / \%$	
0.2	0.008	0.004	96.0
0.6	0.01	0.0048	98.3
1.0	0.012	0.0057	98.8
2.0	0.016	0.0076	99.2
4.0	0.038	0.0134	99.1

Note: Amount of M_{115-a} used/ stoichiometric amount of M_{115-a} = 4, 50℃, 1h

件下,当以M₁₁₅为沉淀剂时,溶液中残余钼的质量浓度为0.036g/L,除钼率为94.0%,因此,M_{115-a}的除钼性能明显超过M₁₁₅。

2.1.2 从Na₂WO₄溶液中除钼

Na₂WO₄溶液中,WO₃的质量浓度为137g/L,Mo为0.6g/L。当沉淀剂用量为理论量的4倍时保温1.0h,过滤后,溶液中钼的质量浓度为0.016g/L。因此,用本方法从Na₂WO₄溶液中除钼,同样能收到良好的效果。

2.2 同时除钼砷锡锑等杂质

为在除钼的同时除去砷、锡、锑等杂质,在(NH₄)₂WO₄溶液中加入钼、砷、锡、锑等杂质,按上述综合试验的条件进行除杂后,蒸发至结晶率为90%左右,进行光谱分析。其结果如表4所示。从表4可知,产品中上述杂质含量均低于GB10116—88APT—0级标准。

表4 除钼砷锡锑等杂质的综合试验结果

Table 4 Result of the removal of Mo, As, Sn, Sb

No.	Composition before demolybdenum / ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)					Composition of APT obtained / ($10^{-4}\%$)				
	Mo	As	Sn	Si	Sb	Mo	As	Sn	Si	Sb
1	0.6	0.15	0.15	0.15	0.15	8	< 1	0.9	< 1	< 1
2	0.6	0.05	0.05	0.05	0.05	6	< 1	1.0	4.6	< 1

3 工业应用

本工艺在完成上述小型试验并进而在某厂完成工业试验的基础上,立即在国内九个钨冶金厂投产,分别用以从离子交换所得的(NH₄)₂WO₄溶液及APT结晶母液中除钼、砷、锡等杂质。

3.1 从(NH₄)₂WO₄溶液中除钼砷锡

各厂处理的溶液体积每批为2~8m³,所处理的(NH₄)₂WO₄溶液的代表性成分及用本工艺除杂后的指标如表5所示。从表5可知,在工业生产条件下,本工艺取得了良好的除杂效果。

表5 工业试验所用(NH₄)₂WO₄溶液成分及所得APT成分

Table 5 Result of industrial experiment

No	Composition before demolybdenum / ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)				Mo content in solution after demolybdenum / ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	Composition of APT obtained / ($10^{-4}\%$)		
	WO ₃	Mo	Sn	As		Mo	As	Sn
1	231.62	1.3	0.0117	0.0712	0.012	3	2	0.8
2	227.24	1.19			0.013	9	1	0.8

3.2 结晶母液的处理

按照传统工艺, $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ 溶液经蒸发结晶后得产品 APT 和结晶母液, $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ 溶液中所含的杂质主要富集在结晶母液中, 母液中除含残留的 WO_3 , Mo, As, Si, P 等杂质外, 当 $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ 溶液来自离子交换工艺时, 母液中还含有价物质 NH_4Cl , 为处理这种母液以回收 WO_3 , 过去在工业上主要采用沉淀人造白钨法, 其流程长、 WO_3 回收率低、三废排放量大。某厂用本工艺处理其结晶母液(母液中 Mo 的质量浓度为 0.1~0.5 g/L, WO_3 为 15~18 g/L)时, 加沉淀剂后, 母液 Mo 含量降至 0.005 g/L 以下。与此同时, As 等杂质亦部分被除去, 有价物质 WO_3 和 NH_4Cl 则保留在溶液中, 可直接返回主流程, 相对于传统的沉淀人造白钨工艺而言, WO_3 回收率可提高 10% 左右, NH_4Cl 的利用率由 0 提高至 70%~80%, 且消除了全部废水。

4 结论

1) 新开发的选择性沉淀法除杂工艺能有效地除去钨酸盐溶液中的钼、砷、锡等杂质; 采用改进型沉淀剂 $\text{M}_{115\text{-a}}$, 当净化前溶液中 Mo 的质量浓度为 0.6 g/L, WO_3 为 210 g/L 时, 净化后 Mo 和 WO_3 的质量浓度比可降至 0.005% 以下, WO_3 回收率大于 99.9%, $\text{M}_{115\text{-a}}$ 的性能明显优于 M_{115} 。

2) 工业实践证明, 本技术的特点是流程和设备简单、成本低、易于掌握, 能有效地用于 APT 结晶母液处理, 回收其中各有价成分。

[REFERENCES]

- [1] Zelieman A N. Metallurgy of Refractory Rare Metals, (in Russia) [M]. Moscow: Metallurgy Press, 1986. 50.
- [2] HUANG Wei-zhuang(黄蔚庄), GONG Bo-fan(龚柏凡), ZHANG Qi-xiu(张启修). 钨钼萃取分离半工业试验研究 [J]. Journal of Central South Institute of Mining and Metallurgy (中南矿冶学院学报), 1994, 24: 50-55.
- [3] ZHENG Qing-yuan and FAN Hui-hao. Separation of molybdenum from tungsten by di-*n*-ethylhexyl phosphoric acid extractant [J]. Hydrometallurgy, 1986, 16: 263-270.
- [4] Kim T K. Separation of molybdenum from tungsten by solvent extraction of alkali tungstate solution [P]. US4255396, 1981.
- [5] HU Guang-sheng(霍广生), SUN Pei-mei(孙培梅), LI Hong-gui(李洪桂), et al. 离子浮选法从钨酸盐溶液中分离钨钼 [J]. Journal of Central South University of Technology(中南工业大学学报), 1999, 30(3): 252-254.
- [6] JIANG An-ren(蒋安仁). 胍盐法提取钨时 Mo、As、P 的除去 [J]. Rare Metals(稀有金属), 1991(1): 10-12.
- [7] CHEN Zhuo-xi(陈州溪), HUANG Shao-ying(黄芍英), ZHOU Liang-yi(周良益), et al. 离子交换法分离钨酸盐溶液中的钼 [P]. CN88105712.
- [8] ZHANG Qi-xu(张启修), GONG Bo-fan(龚柏凡), HUANG Shao-ying(黄芍英), et al. 离子交换法一步分离磷、砷、硅、钼制取纯钨酸铵的工艺 [P]. CN93111497.
- [9] XIAO Lian-sheng(肖连生), GONG Bo-fan(龚柏凡), HUANG Shao-ying(黄芍英), et al. 离子交换法一步法制取高纯仲钨酸铵的扩大试验 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1996, 6(3): 54-58.
- [10] Aphiohin A. Separation of molybdenum from tungstate solution by ion-exchange method [J]. Journal of Practical Chemistry, (in Russia), 1989, 5: 985-989.
- [11] LI Hong-gui(李洪桂), SUN Pei-mei(孙培梅), LI Yun-jiao(李运姣), et al. 选择性沉淀法从钨酸盐溶液中除钼、砷、锑、锡等杂质的研究 [J]. China Tungsten Industry(中国钨业), 1998, 4: 17-19.

Removal of Mo, As, Sb and Sn from tungstate solution

LI Hong-gui, SUN Pei-mei, LI Yun-jiao, ZHAO Zhong-wei, SU Peng-tuan, LIU Mao-sheng
(Central South University of technology, Changsha 410083, P. R. China)

[Abstract] According to the difference between tungsten compound and compounds of molybdenum, arsenic, antimony and tin, a novel process for selective precipitation of Mo, As, Sb and Sn from tungstate solution has been developed by means of the precipitating agent $\text{M}_{115\text{-a}}$, with the $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ solution containing WO_3 , Mo, As, Sn and Sb of ρ_{WO_3} , ρ_{Mo} , ρ_{As} , ρ_{Sn} and ρ_{Sb} were 210, 0.6, 0.15, 0.15 and 0.05 g/L respectively, more than 99% of the Mo and most of As, Sb, Sn could be removed under the condition of 50 °C, 1 h and the amount $\text{M}_{115\text{-a}}$, 3~4 times of stoichiometric amount, the Mo/ WO_3 in the purified solution is lower than 0.5×10^{-4} , and the recovery of WO_3 is more than 99.9%. This process has been adopted in 5 tungsten plants in our country. And industrial practice has proved that it is more effective than the traditional process.

[Key words] separation of molybdenum from tungsten; selective precipitation; tungsten metallurgy (编辑 龙怀中)