

溶剂萃取硫代钼酸盐分离钨钼^①

黄蔚庄 龚柏凡 张启修

(中南工业大学冶金系, 长沙 410083)

摘 要 研究了溶剂萃取硫代钼酸盐分离钨钼的基本参数。选用 N_{263} -TBP-煤油有机相体系, 水相为经除 P、As、Si 的工业钨酸钠溶液, 用盐酸调整溶液的 pH 值, 再加入适量的硫化碱进行处理, 调整 WO_3 浓度至 95 g/L 左右。研究了平衡时间和萃取剂浓度、极性改善剂浓度、相比、pH 值及温度对 Mo、W 萃取率的影响。结果表明: 该体系分相迅速, 平衡时间 3 min, 萃取可在 15~40 °C 范围内进行。

关键词 萃取 钨钼分离 硫代钼酸盐

溶剂萃取法分离钨钼是一项重要的研究课题。利用钨钼过氧络阴离子的可萃性差异进行分离, 可以使萃钼后钨酸盐溶液的含钼量降至 0.005 g/L 以下; 但由于双氧水加入量大, 且在萃取过程中有相当数量的钨与钼共萃, 含钨与钼的反萃液仍需辅以另外的流程进行分离回收而影响了其工业应用。用二-(2-乙基己基)磷酸作萃取剂, 在一定 pH 值下, 钼以 MoO_4^{2-} 离子被萃取。此方法的优点是钨不与钼共萃, 但因萃取平衡时间长, 钼的萃取又很不完全, 至今尚未取得重大突破。比较有工业应用前途的方法是用季铵盐作萃取剂, 在弱碱性介质中萃取分离钨钼。例如用 Aliquat336 作萃取剂, 芳香族的 SC150 作溶剂, 钨酸钠溶液中的钼借硫化碱转变成 MoS_4^{2-} 离子, 于一定 pH 条件下进行萃取, 可获得相当高的钼萃取率。有美国专利^[1, 2]报导了该法的轮廓, 而未发表萃取过程基本参数的研究结果。我们改用 TBP 为相调节剂, 煤油为稀释剂, 从研究萃取的基本规律开始, 直到成功地在混合室尺寸为 108 mm × 108 mm 的萃取槽上完成了 6 级萃取、3 级萃洗、单级三段反萃和 4 级反洗的工业试验。经过五个月的连续运转证明: 分相及流通性能良好, 萃余液中 $Mo/WO_3 \leq 0.01\%$, 满足了后续工序的要求, WO_3 的损失率小于 0.5%, 确保

了工艺的先进性。

1 实验方法

试验所用萃取剂为国产工业纯 N_{263} , 稀释剂煤油经磺化处理, 相调节剂为国产工业 TBP。水相为经除 P、As、Si 的工业钨酸钠溶液, 用稀盐酸调整 pH 值后加入适量的硫化碱进行处理。萃取前调整 WO_3 的浓度, 两相按一定的比例加入分液漏斗中, 在振动频率为 240~250 r/min 的振荡器上充分接触, 平衡后分相, 两相体积基本不变。取样分析料液及萃余液中 Mo 及 WO_3 的含量。萃入有机相中的 Mo 及 WO_3 量以差减法求得, 并以此计算 Mo 及 WO_3 的萃取率, 分别用 E_{Mo} 及 E_W 表示。萃取反应按下式进行:



2 结果与讨论

2.1 萃取平衡时间

萃取平衡时间试验结果见图 1。由图可见: 萃取反应的速度很快, 萃取平衡只需 3 min。

① 收稿日期: 1993-10-31; 修回日期: 1994-01-05

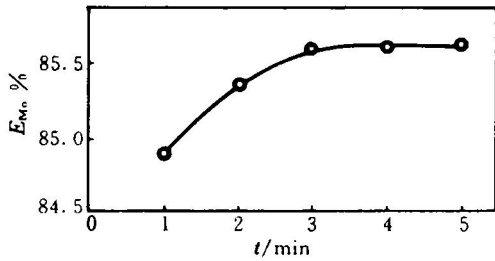


图 1 萃取平衡时间曲线

(1.2% N_{263} + 20% TBP 煤油;

料液 pH=8.5; $Mo/WO_3=0.055\%$; 相比 $O/A=1/1$)

2.2 萃取剂浓度

料液 pH 值为 8.4~8.5, WO_3 浓度约 92 g/L, Mo/WO_3 比约为 0.051%。当 N_{263} 浓度为 0.8~1.5 vol.-% 时, 在不同相比 TBP 浓度条件下的试验结果列于表 1。

表 1 N_{263} 浓度对钼、钨萃取率的影响

N_{263} 浓度 (vol.-%)	TBP=15%			
	O/A=1/3		O/A=1/1	
	$E_{Mo}\%$	$E_W\%$	$E_{Mo}\%$	$E_W\%$
0.8	64.77	0.34	82.28	0.96
0.9	64.98	0.60	82.28	1.27
1.0	67.51	0.64	83.12	1.19
1.1	67.72	0.80	87.13	1.34
1.2	69.20	1.06	87.34	1.58
1.5	71.31	1.17	90.30	1.76

N_{263} 浓度 (vol.-%)	TBP=20%			
	O/A=1/3		O/A=1/1	
	$E_{Mo}\%$	$E_W\%$	$E_{Mo}\%$	$E_W\%$
0.8	66.10	0.14	73.73	0.22
0.9	66.95	0.39	75.21	0.41
1.0	68.64	0.34	75.42	0.62
1.1	70.13	0.76	75.85	0.79
1.2	70.34	0.88	75.85	0.92
1.5	73.73	0.88	80.80	1.02

由表 1 可见: 随着有机相中 N_{263} 浓度的升高, 钼和钨的萃取率都随之升高, 且钨的增长趋势还稍大些。 N_{263} 浓度过高, Mo 、 W 分离效果有所下降, 钨损亦会增大。在保证钼萃取率的前提下, 选择尽可能低的萃取剂浓度是适宜的。由于在本萃取体系中, 钼的萃取性能远优于钨, 故可控制萃取条件, 使钼接近饱和萃

取, 降低钨的共萃率。

2.3 极性改善剂 TBP 浓度

国内市场上没有 SC150 这类混合芳香类稀释剂, 故以前曾用重溶剂作 N_{263} 的稀释剂, 但是它具有毒性, 所以, 本研究选用 TBP 的煤油溶液作稀释剂。作为极性改善剂的 TBP 用量不但对分相性能、而且对钼钨分离效果有明显的影响。表 2 所示的为料液 pH8.5、 WO_3 浓度 93.29 g/L、 Mo/WO_3 比 0.051%、 N_{263} 浓度 1.0% 时, 不同相比条件下的 TBP 浓度试验结果。显而易见, 添加 TBP 使钼与钨的萃取率均呈下降趋势, 而钨萃取率下降幅度更大, 因而应选择适当高的 TBP 浓度。

表 2 极性改善剂 TBP 浓度对 Mo 、 W 萃取率的影响

TBP 浓度 (vol.-%)	O/A=1/1		O/A=1/3	
	$E_{Mo}\%$	$E_W\%$	$E_{Mo}\%$	$E_W\%$
5	84.39	1.32	73.00	0.78
10	83.54	1.05	71.10	0.70
15	83.54	1.04	70.68	0.58
20	83.76	0.44	70.68	0.27
25	83.12	0.27	68.78	0.31
30	82.70	0.27	67.93	0.24

2.4 萃取相比

由于原料成分的波动很难避免, 钨酸钠溶液中钼钨比时有变化。在萃取过程中, 为适应原料成分变化并保证除钼彻底, 适当调整萃取剂浓度很不现实, 比较可行的办法是调整相比。为此, 选用 Mo/WO_3 比不同的几种料液, 进行萃取相比试验, 以探讨钼钨萃取情况的变化规律。实验结果见图 2。

试验结果表明: 尽管萃取剂浓度不高, 仍可取低相比进行。这时虽然钼萃取率低些, 但可保证萃钼余液中 Mo/WO_3 比合格, 这是十分有利的。因为相对来说, 钨的共萃率要低得多, 可有效地控制钨的损失量。

试验结果还表明: 在相同相比条件下, Mo/WO_3 比高时, 钼的萃取率要高些, 这一点很有意义。当料液中钼含量较高时 (Mo/WO_3 比大些), 可以适当提高萃取相比, 以保证钼的萃取完全而不增加钨的损失。

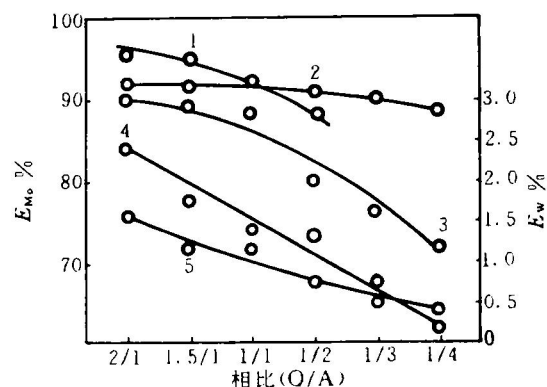


图2 萃取率随相比变化曲线

(1. 2% N_{263} + 20% TBP-煤油)

1—Mo, Mo/ WO_3 = 0.3%; 2—Mo, Mo/ WO_3 = 0.098%;
3—Mo, Mo/ WO_3 = 0.055%; 4—W, Mo/ WO_3 = 0.055%;
5—W, Mo/ WO_3 = 0.098%

2.5 料液的 pH 值

试验用 Na_2WO_4 溶液中的 Mo/ WO_3 比为 0.05%。试验料液一次制备, 分别调整 pH 值。有机相组成: 1.0% N_{263} + 20% TBP-煤油, 相比为 1:1, 试验结果见表 3。

表3 萃取 pH 值对 Mo、W 萃取率的影响

萃取 pH	7.5	7.9	8.3	8.7	9.1
Mo 萃取率 %	87.12	84.34	83.81	82.26	81.95
W 萃取率 %	0.45	0.48	0.48	0.49	0.75

结果表明: 随着料液 pH 值的升高, 钼萃取率呈有规律的递减变化, 而钨萃取率则有所升高, 但幅度都不很大。由于 pH 值过低, 钨易结晶析出, 妨碍萃取的顺利进行。因此, 一般萃取 pH 值拟稍高一点, 以 8.2~8.5 为宜。尽管钼萃取率稍有下降, 但不影响萃取完全, 而钨的共萃损失却可控制在可接受范围内。

2.6 萃取温度

如图 3 所示: 随着萃取温度的升高, 钼的萃取率有所下降, 可能与硫代钼酸根的氧化有关; 在常温下 (15~40℃), 仍能保持很高的钼萃取率, 且分相性能良好。

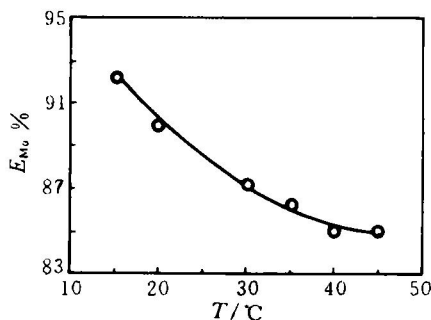


图3 钼萃取率随温度变化曲线

3 结论

(1) 钨酸钠溶液在相应条件下, 经碱金属硫化物处理后, 在弱碱性条件下可以用 N_{263} 对钼定量萃取。当料液钼含量波动时, 可适当调整萃取相比来保证除钼效果。一般情况下, N_{263} 浓度只需 1.0~1.2 vol.-%。

(2) 本萃取体系萃取平衡时间只需 3 min, 适应温度范围广 (15~40℃), 分相迅速, 对钼有很高的萃取率。同时, 有机溶剂中萃取剂含量低, 使用的化学试剂价廉易得, 为应用于生产创造了良好的条件。

(3) 极性改善剂 TBP 的水溶性大, 为保证产品的质量, 在后续的工作中应引起注意并辅以相应的措施。

参考文献

- 1 US 4 278 642. 1981.
- 2 US 4 888 413. 1981.