

氨浸法生产钼酸铵中钨的分离

范薇¹,黄普选²,姚莉²,康定学²

(1. 开封大学化工系,开封 475004;2. 河南大学化工学院,开封 475001)

摘要:用新生态 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 为主要成分制成一种新型复合分离剂,并应用于氨浸法生产钼酸铵的工业生产中。找到了钨钼分离的最佳条件,显著地降低了产品中钨和其它杂质的含量。

关键词:钼酸铵;钨;分离

中图分类号:TQ113.7⁺9 **文献标识码:**A **文章编号:**1006-4990(2001)05-0003-02

随着电子电器工业的发展,对钨钼系列产品的纯度要求越来越高^[1-2]。钨和钼在周期表中同属VIB族元素且受“镧系收缩”的影响,它们的原子半径相近、化学性质相似,使得钼酸根(MoO_4^{2-})和钨酸根(WO_4^{2-})很难分离。目前,钨钼分离主要方法有萃取法、离子交换法、纸上层析法和共沉淀法等^[3-5]。这些方法多数只适用于分析型的分离,而对大量钼酸铵中少量钨的工业化大规模有效分离方法,至今未见报导。本文以新生态的氢氧化铁为主成分制成了一种新型复合分离剂,并系统地研究了它对钨酸根和钼酸根的吸附作用,找出钨钼分离的最佳条件。在工业生产应用中取得了满意的分离效果,显著地降低了钼酸铵中钨和其它杂质的含量,除钨后产品达一级钼酸铵标准。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器:pH-3 酸度计;康氏振荡器;UV-250 紫外可见分光光度计(日本岛津公司);电磁搅拌器。

试剂: $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ (A.R)、 WO_3 (光谱纯)、 HCl (A.R)、 NaOH (A.R)、 FeCl_3 (A.R)、 KSCN (A.R),其它常用试剂均为分析纯。

1.2 贮备液配制

钼酸铵贮备液:用分析纯钼酸铵在使用前配制成含钼 10 mg/mL 的钼酸铵溶液备用。

钨酸钠贮备液:用光谱纯三氧化钨在使用前溶于 NaOH 溶液中配制成含钨 10 mg/mL 的钨酸钠溶液备用。

1.3 分析方法

无干扰物质时,钨、钼的分析均采用硫氰酸盐—分光光度法。钼酸铵产品中钨的分析方法采用国标“四苯砷氯酸盐—硫氰酸盐法”,其它元素按 GB3460—82 钼酸铵技术条件进行分析^[6-8]。

2 结果与讨论

2.1 平衡时间的选择

分别取 200 mg 钼酸铵和钨酸钠贮备液于烧杯中,加入适量的蒸馏水和相当于 1 g $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的 FeCl_3 溶液,调整溶液的 pH 至一定值。在电磁搅拌下,每隔一定时间取样测定结果见表 1。

表 1 MoO_4^{2-} 、 WO_4^{2-} 在 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 上的吸附平衡时间

搅拌时间/min	15	30	60	120	180	240
钨吸附量 /mg·g ⁻¹ 吸附剂	198.0	198.0	198.2	198.5	198.5	198.5
钼吸附量 /mg·g ⁻¹ 吸附剂	108	103	97	86	85	85

由表 1 可以看出,钨(W)在 15 min 达到吸附平衡,钼(Mo)则在 2 h 后达到吸附平衡,为便于比较,平衡时间选择 2 h。

2.2 吸附量 τ 和 pH 的关系

分别取含 10 mg 钨、钼的 WO_4^{2-} 和 MoO_4^{2-} 贮备液 20 mL,加入适量的蒸馏水和加入相当于 1 g $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的 FeCl_3 溶液,调整溶液的 pH 值,使其在 3~12 范围内变化。在不同的 pH 值下,振荡 2 h,静置、澄清后取样测定吸附量,结果见图 1,其中 MoO_4^{2-} 、 WO_4^{2-} 吸附量都是以含 Mo、W 量计。

作者简介:范薇,女,1967年生,讲师,已发表论文数篇,主持和参加过3项省、市科技攻关课题。

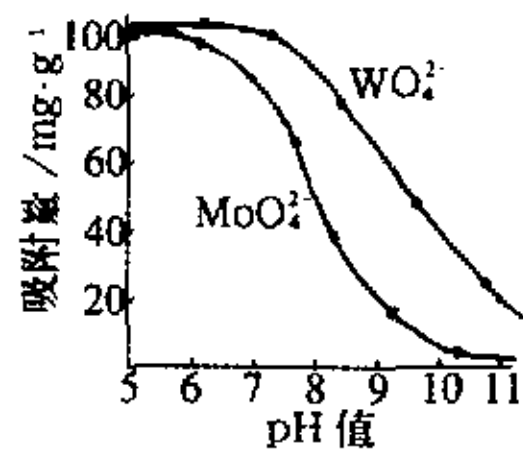


图1 吸附量随 pH 变化图

由图1可以看出, pH 值是影响吸附量的重要因素。由不同 pH 值下的吸附量, 用公式

$$K = (\text{mg 吸附质/g 吸附剂}) / (\text{mg 吸附质/mL 溶液})$$

$$\alpha_{W/Mo} = K_W / K_{Mo}$$

可算出相应的分配系数 K 和分离因素 α , 从而找出最佳 pH 值, 结果见图2。由图2可以看出钨钼分离的最佳 pH = 7.5 ~ 8.0。

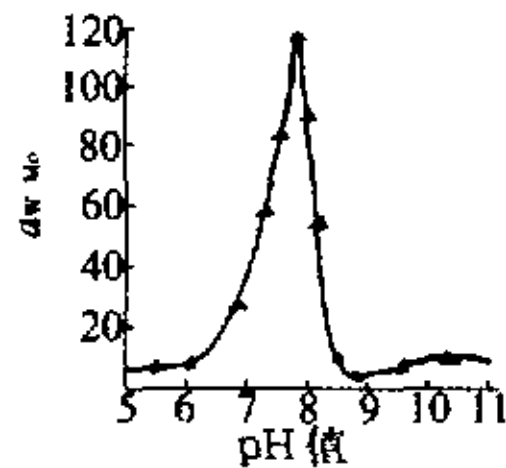


图2 分离因素随 pH 变化图

2.3 温度效应

振荡 2 h, 控制溶液的 pH = 8.0 ~ 8.1, 钨钼的吸附量随温度变化结果见表2。

表2 钨钼吸附的温度效应

温度/°C	20	30	40	50	70	90
$r_W / \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 吸附剂	85.0	84.0	79.0	75.0	76.5	82.7
$r_{Mo} / \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 吸附剂	1.1	1.3	17.0	23.9	32.2	42.9

由表2可以看出, 钨的吸附量随温度的升高略有降低, 超过一定温度时又有所回升, 钼的吸附量随温度的升高而升高, 故钨钼分离选择室温为宜。

2.4 混合体系中钨钼的分离

取含钨 10 mg 的 WO_4^{2-} 贮备液, 配制不同比例的 WO_4^{2-} / MoO_4^{2-} 溶液, 加入一定量的 $FeCl_3$ 溶液, 在室温、pH = 7.5 ~ 8.0、搅拌 2 h 的条件下进行分离, 结果见表3。

表3 不同含钨比例下的除钨效果

W/Mo	1/10	1/100	1/500	1/1 000	1/2 000	1/5 000
除 W 率/%	100	100	100	90	88	85

从表3可以看出, 随着钨在钨钼根中含量的减

少, 除钨效果虽略有下降, 但当钨含量为 1/5 000 时, 除钨率已达 85%, 可满足一般工业生产要求。特殊生产要求, 可通过增加吸附剂用量或加入一种新试剂制成高效复合分离剂, 来提高分离效果。

3 工业应用

将本研究提供的工艺条件, 室温、pH = 7.5 ~ 8.0、搅拌 2 h 的分离方法应用于漯河某生产厂家, 其未除钨产品和除钨后产品随机抽取的 3 批试样送省质检所, 检验结果见表4。

表4 复合分离剂在工业生产中的应用

编号	MoO ₃ /%	Si/%	Al/%	Fe/%	P/%	W/10 ⁻⁶
0	84.9	0.003 5	0.006	0.005	0.001	910
1	81.6	0.000 6	0.000 6	0.000 3	0.000 1	50
2	84.7	0.000 6	0.000 4	0.000 6	0.000 3	10
3	82.7	0.000 6	0.000 6	0.000 6	0.000 2	44
4	≥81.0	≤0.000 6	≤0.000 6	≤0.000 6	≤0.000 5	—
5	≥81.0	≤0.001	≤0.000 6	≤0.000 8	≤0.000 5	—
6	≥81.0	≤0.002	≤0.002	≤0.005	≤0.001	—

表4中所列 Si、Al、Fe、P 等均为难以达标的元素, 其它易达标元素未列入本表。0 号为未除钨产品分析结果, 1、2、3 号为除钨后产品分析结果, 4、5、6 号为 GB3460—82 中, 一、二、三级钼酸铵中 MoO_3 及其杂质含量的技术标准。

从表4可以看出, 以新生态 $Fe(OH)_3$ 为主成分的复合分离剂, 对钼酸铵中少量钨的分离是有效的。不仅显著地降低了产品中钨的含量, 且对 Si、Al、Fe、P 等一般方法难以除去的杂质有较好的分离效果。虽然 GB 3460—82 对钼酸铵中钨的含量没有要求, 但在实际生产中, 当钨含量超过 100×10^{-6} 时, 将影响后继产品的质量, 如钼丝拉伸时, 脆性增加易断裂。本研究所提供的工艺条件和分离方法, 除钨后产品质量可达到 GB 3460—82 一级钼酸铵标准, 为高纯钼酸铵的制备提供了一条有效途径。

参考文献:

- [1] 冶金工业情报标准研究所. 国外钨的提取和纯化方法介绍 [M]. 1973.
- [2] 周美玲等. 稀有金属, 1989, 12(4): 321.
- [3] 温华民. 稀有金属, 1988, 7(3): 195.
- [4] 王其两. 化学试剂, 1986, 8(4): 25.
- [5] Charles R Kurtak. CA, 62(14288J).
- [6] E B Sandell. Colorimetric determination of traces metals [M]. vol3, 388 ~ 392; 644 ~ 664.
- [7] 江西冶金所. 钨砂中钨及其伴生元素的分析 [M].
- [8] GB 3460—82, 钼酸铵技术条件.

(收稿日期: 2001-05-08)