

钨钼分离专利技术研究进展^{*}

叶 波

(国家知识产权局专利局,北京 100088)

摘 要:钨、钼的许多性质都极为相似,钨钼分离一直是业界的一个技术难题。对中国钨钼分离技术领域的专利现状进行了综述,按沉淀法、离子交换法、溶剂萃取法的类别对目前钨钼分离专利技术进行了详细分析,以期对从事钨钼分离的研究者进行专利申请时提供参考。

关键词:钨;钼;分离;专利

中图分类号:TF803.2⁺3 文献标识码:A 文章编号:1001-0076(2016)01-0070-04

DOI:10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2016.01.012

The Latest Development of Patent Technology on Tungsten and Molybdenum Separation

YE Bo

(State Intellectual Property Office of the People's Republic of China, Beijing 100088, China)

Abstract: Many properties of the tungsten and molybdenum are very similar, Extraction separation of tungsten and molybdenum is a technical problem. In order to know the current situation of chinese patents in tungsten and molybdenum separation, The patent technology is reviewed in this paper. The main methods of the patent technology in the tungsten and molybdenum are precipitation, ion-exchange and solvent extraction at present. The technological scheme of each patent application was analyzed by category in order to provide preliminary reference to the researchers engaged in the separation of tungsten and molybdenum.

Key words: tungsten; molybdenum; separation; patent

钨和钼是重要的战略稀有金属,在工业上具有广泛的用途。钨、钼同属元素周期表中VIB族,由于受“镧系收缩”影响,二者的原子半径、原子结构、化学性质都极其相似,使得分离过程难度很大。许多伴生钨钼元素资源中钨钼以类质同相存在,采用选矿方法不能有效地将钨与钼元素分离,只能采用冶金工艺进行处理。本文对钨钼分离领域中国专利申请进行了检索,目前钨钼分离专利技术采用的方法主要有沉淀分离法、离子交换分离法、溶剂萃取分离法,本文将对这些专利技术中钨钼分离的主要方法进行概述^[1-4],以期对从事钨钼分离的研究者进行专利申请时提供参考。

1 沉淀分离法

沉淀分离法为钨钼分离的一种传统方法,现在许多研究者仍然致力于沉淀分离法的研究,并且取得了一定突破。沉淀分离法分离钨钼的主要方法有:硫化钼沉淀分离法、钨酸沉淀分离法、选择性沉淀分离法、络合均相分离法等等。硫化钼沉淀分离法是利用在弱碱性介质中钼对于硫离子的亲和力要比钨大,在一定的条件下使钼酸根离子硫化生成硫代钼酸根离子而被除去。钨酸沉淀分离法是利用钨酸在水及盐酸中的溶解度要小于钼酸,并且随着温度的升高,钼酸的溶解度增加的性质从钨酸中除去

* 收稿日期:2015-11-24

作者简介:叶波(1980-),专利审查员,从事有色金属冶金领域的专利审查。

部分钼。选择性沉淀分离法是根据钨钼化合物的性质的差异,从分子构效关系及空间诱导效应出发,设计并合成高效的除杂剂,利用除杂剂与钨酸盐溶液中钼的亲亲和选择性,在简单及温和的条件下使钼生成难溶且稳定的化合物沉淀,溶液中的钨却基本上不发生反应,从而实现钨钼的分离。络合均相分离法是采用双氧水(H_2O_2)作为络合剂,使六价的钨和钼生成过钨酸和过钼酸,过钨酸容易离解生成钨酸和双氧水(H_2O_2);过钼酸稳定,不易分解;往溶液中通入 SO_2 ,钨优先沉淀为钨酸,钼以钼酸形式留在溶液中,从而实现钨钼的分离^[1-3]。

沉淀分离法专利申请共6件,其中,授权专利申请5件、驳回专利申请1件。

广州有色金属研究院刘志强等^[4]发明了一种从钼钨精矿中分离钼和钨的方法。钼钨精矿是钨矿物或钼矿物经过选矿所得的精矿,含 WO_3 5% ~ 30%, MoO_3 15% ~ 30%,将钼钨精矿与还原剂,按钼钨精矿:还原剂的重量比为1:0.1~0.8混合均匀后,通入氯气(Cl_2)进行氯化焙烧,焙烧温度在500~1000℃之间,焙烧时间为0.5~8h,钼钨以氯化物的形式挥发,收集钼钨氯化物后再加入水或者稀盐酸中,搅拌0.5~8h后,生成钨氯合物沉淀及钼氯合物溶液,过滤并洗涤后,实现钨与钼分离。还原剂为石油焦、无烟煤或活性炭。氯化焙烧为沸腾氯化焙烧、熔盐氯化焙烧或回转窑氯化焙烧。该方法能处理不同钼钨含量的精矿,具有方法简单,试剂消耗量小等优点。

中南大学肖连生等^[5]发明了钨湿法冶金中钼钨混合铵盐溶液的钼钨分离工艺。包括:将硫化剂加入到钼钨的混合铵盐溶液中,钼钨混合铵盐溶液经过硫化处理,将硫化液于-10~10℃温度下静置或机械搅拌结晶,再进行固液分离;钼钨混合铵盐溶液中钼的浓度不低于5g/L;硫化剂为硫化铵水溶液或硫化氢气体。该工艺适应的溶液中钨、钼浓度范围广阔,钨的浓度不受限制,特别适合处理高钼浓度的钨酸铵溶液;钼钨分离与钼的回收利用于一道简单工序中完成,省去了钼钨分离工序后的钼回收作业,化学试剂节省。

中南大学王学文等^[6]发明了一种钨钼酸盐混合溶液分离提取钨钼的方法。将钨钼酸盐混合溶液的pH值调至4.0~10.0,首先加入镁盐或者铝盐进行净化除杂,然后再加入碳酸钙进行选择性沉钨,生产人造白钨矿,钼则留在溶液中,沉钨后液中的钼经

过离子交换树脂吸附或者用溶剂萃取剂萃取得到钼酸铵,人造白钨矿酸分解得到人造钨酸,人造钨酸经过氨溶和结晶后得到钨酸铵,人造白钨矿酸分解液综合回收利用,提钼后液加钙转型再生后返回钼钨金属冶金物料分解工序循环使用。本发明通过对传统技术改进思路的突破,用碳酸钙代替氯化钙,使钨冶金工艺得到合理优化,不仅确保了钨钼酸盐混合溶液中钨、钼的有效分离,而且实现了含钨钼冶金物料分解所用的碳酸钠和氢氧化钠再生循环使用,使传统钼钨冶金工艺改造成为资源节约型环境友好型的新工艺。

洛阳钼都钨钼科技有限公司普崇恩等^[7]发明了从钼钨浓度的钨酸盐溶液中分离钼并回收钼的方法。包括如下步骤:(1)硫化:将 H_2S 气体通入含有钼的钨酸盐溶液中,在溶液中生成一种或者多种硫代钼酸盐;(2)钼钨分离:将一种或者多种硫代钼酸盐与钨酸盐进行分离,将钼从含钼的钨酸盐溶液进行分离,从而得到分离了钼的钨酸盐溶液及含有钼的副产品。含钼的钨酸盐溶液中钼的浓度在2g/L以上。本发明硫化步骤的工艺条件非常宽松,使得本发明的方法特别适合于大规模生产中从钼浓度高的钨酸盐溶液中分离钨、钼。

中南大学赵中伟等^[8]发明了一种从钨钼酸盐混合溶液中沉淀分离钨钼的方法。将钨钼酸盐的混合溶液的pH值调节为7.0~12.0,然后向其中加沉淀剂使其与钨生成沉淀;经过液固分离后,得含钼酸盐溶液及富钨渣;富钨渣经过碱性溶液处理后回收钨;沉淀剂为硫酸锰、氯化锰、硝酸锰或碳酸锰等锰的二价化合物;钨钼酸盐溶液中 Mo/WO_3 的质量浓度比为0.3~3。经本发明处理后得到的钼酸盐或钨酸盐溶液,可用于现有钨、钼冶炼工艺生产钨、钼制品,也可直接适用于生产不同钨钼含量比的钨、钼制品。该方法流程短,设备简单,易于实施,成本低,且对环境无污染。

郴州钻石钨制品有限责任公司曾欣荣等^[9]发明了一种从钨冶炼产生的除钼渣中分离提取金属钨、钼的方法。以钨冶炼中经硫化法除钼得的除钼渣作为原料,除钼渣用碱溶液在搅拌和加热条件下溶解钨、钼金属元素,溶解得pH值大于9的碱性溶液,过滤,优选碱溶液为浓度在1~4mol/L之间的氢氧化钠溶液,加热温度在60~100℃之间;过滤得到碱性溶液,用酸中和至溶液的pH值为7.5~8.5,过滤;调酸至溶液的pH值为2~3,过滤得弱酸性的

含钨稀溶液和三硫化钼沉淀;将弱酸性的含钨稀溶液采取常规方法得含量在 100 ~ 200 g/L 的钨酸钠溶液。本发明仅使用常用酸、碱即可有效分离提取除钼渣中的钨、钼及铜等有价值金属,处理成本低,且处理过程的沉淀物、溶液均为可回收产品,无二次污染。

2 离子交换分离法

离子交换分离法是基于硫代钼酸根离子与钨酸根离子对于树脂的亲合力有差异从而实现钨与钼的分离。钼酸根离子先生成硫代钼酸根离子,并且在树脂中钨酸根离子和硫代钼酸根离子的交换势不同,可以先吸附硫代钼酸根离子,或先解吸钨酸根离子^[1-3]。

离子交换分离法专利申请共 2 件,其中,授权专利申请 1 件、1 件专利申请视为撤回。

中南大学赵中伟等^[10]发明了一种从高钨高钼混合溶液中深度分离钨钼的方法。包括:将高钨高钼混合溶液的 pH 值调至 6.5 ~ 8.5,然后通过装有细颗粒的大孔型弱碱性阴离子交换树脂的交换柱进行吸附,溶液中的钨被吸附,实现钨钼分离,高钨高钼溶液中 WO_3 质量浓度不低于 5 g/L, WO_3 与 Mo 质量比在 1 : 40 到 40 : 1 之间;处理不同钨浓度的溶液所需的交换柱高度和接触时间为: WO_3 浓度计为 CWO_3 、树脂床层高度计为 L、接触时间为 t (min),当 $5 \text{ g/L} \leq \text{CWO}_3 \leq 10 \text{ g/L}$ 时, $L \geq 80 \text{ cm}$ 、 $150 \leq t \leq L/0.2$;当 $10 \text{ g/L} < \text{CWO}_3 \leq 20 \text{ g/L}$ 时, $L \geq 100 \text{ cm}$ 、 $160 \leq t \leq L/0.2$;当 $20 \text{ g/L} < \text{CWO}_3 \leq 50 \text{ g/L}$ 时, $L \geq 120 \text{ cm}$ 、 $180 \leq t \leq L/0.2$;当 $\text{CWO}_3 > 50 \text{ g/L}$ 时, $L \geq 140 \text{ cm}$ 、 $200 \leq t \leq L/0.2$ 。本发明适用性广,可处理 WO_3 质量浓度在 5 g/L 以上,其与钼的质量比 WO_3/Mo 在 1 : 40 到 40 : 1 之间的钨钼混合溶液;分离工艺流程简短、设备简单;无需添加其他试剂,因而不会带入其他杂质,同时进一步降低了成本;分离效果好,有价值金属可全部回收。

中南大学霍广生等^[11]发明了一种离子交换分离钨酸盐和钼酸盐混合溶液中钨钼的方法。包括:将钨酸盐和钼酸盐的混合溶液用无机酸调整 pH 为 6.5 ~ 8.0,用 NaCl 或 NH_4Cl 调整溶液中 Cl^- 至 1 ~ 35 g/L,并放置陈化 1.0 ~ 48 h;然后将溶液匀速流过装有阴离子交换树脂的离子交换柱,控制料液的流速使料液与树脂的接触反应时间为 30 ~ 240 min,当交换后液中钨的质量浓度达到料液中原始钨质量浓度的 5% ~ 20% 时停止进料;然后用 Cl^- 浓度为 0.5 ~ 1.0 mol/L 的淋洗剂淋洗离子交换柱内的树

脂,以使部分被树脂所吸附的 MoO_4^{2-} 离子被淋洗下来;最后 NaCl 和 NaOH 混合液或 NH_4Cl 和 NH_3 混合液作为碱性解吸剂将树脂上吸附的钨解吸下来,并使树脂得以再生;钨酸盐和钼酸盐混合溶液中 Mo/ WO_3 的摩尔浓度比为 0.25 ~ 2 500;阴离子离子交换树脂为大孔强碱性阴离子交换树脂。本发明可用于钨钼含量相近的钨酸盐和钼酸盐混合溶液中钨钼的分离,又可用于钼酸盐溶液中少量钨的深度除去;本发明的方法流程简单,易于实施,成本低,分离效果好且对环境无污染;通过本发明的方法采用的离子交换树脂易解析且再生容易。

3 溶剂萃取分离法

溶剂萃取分离法的原理是:化合物在两种互不相溶的溶剂中溶解度或者分配系数是不同的,从而使化合物从一种溶剂转移到另一种溶剂中,从而被提取出来的过程。主要有以下几种情况:一是利用硫代钼酸根离子与钨酸根离子的性质存在差异来进行分离;二是利用钼阳离子与钨阴离子的性质存在差异来进行分离;三是利用过氧络合物的性质存在差异来进行分离^[1-3]。

溶剂萃取分离法专利申请共 4 件,其中,授权专利申请 2 件、2 件专利申请目前还在实质审查中。

厦门钨业股份有限公司黄建华等^[12]发明了一种萃取分离钨钼的方法。用 N263 - 仲辛醇 - 煤油体系萃取分离钨酸铵溶液,空有机相组成为 20% 的 N263、20% 异辛醇和 60% 煤油, O/A = 1 : 1;首先将有机相硫化,即把空有机相和硫化剂混合并充分接触后静置分相,得到硫化好的有机相,再萃取除钼,即把高钼钨酸铵掺入硫化好的有机相中处理,经过二级以上萃取分离,得到低钼钨酸铵溶液。在本发明采用硫化有机相的方式,不存在污染钨酸铵溶液的问题,所以可以用硫化钠、硫化氢、多硫化物作为硫化剂;本发明从有机相配置、硫化过程、反萃过程入手,进行创新改进工艺,解决传统钨酸铵萃取除钼的低效率和高成本的问题。

中国科学院过程工程研究所宁朋歌等^[13]发明了一种复合胺 - 羟肟萃取剂萃取含钨钼酸盐溶液的钨钼分离方法:(1) 萃取前首先调整钨在钨酸钠溶液中的浓度使溶液中钨/钼元素质量比在 1/5 ~ 1/100 范围,并采用稀酸或者稀碱溶液调节含钨钼酸钠溶液 pH 值为 3 ~ 6;(2) 采用复合胺 - 羟肟 - 稀释剂配成的有机相萃取步骤 1 所配水溶液,所用方

法是在一定温度下,将有机相和含钨钼酸盐溶液放置于分液漏斗中混合,固定在振荡器上振荡一定时间后,取出分液漏斗静置分层,获得负荷钨及少量钼的有机相及高纯钼酸钠溶液;复合胺-羧脞-稀释剂萃取体系中各组分的配比质量百分比关系为(1~4):1:(95~98);复合胺为伯胺和仲胺的混合物,两者混合质量百分比是(1~3):1;萃取温度范围为10~50℃,萃取时间为1~30 min;(3)采用碱溶液对负荷有机相进行反萃再生,获得含少量钨、钼的浓缩液和再生的有机相,反萃条件为反萃剂质量浓度为0~15%;反萃温度为30~70℃;反萃时间为10~60 min。用本发明的方法从钼酸钠中分离钨钼,在最佳试验条件下,一级萃取可以将钨去除95.7%,经计算两级萃取后,钨去除率将超过99.95%,可以保证钼酸钠中钨钼质量比小于万分之一。另外,该体系操作简单,萃取之前无需做其他处理,萃取级数只需两级即可将钨完全去除。

河南科技大学刘振等^[14]发明了一种萃取分离钨钼用的复配溶剂及其使用方法。其由萃取剂仲碳伯胺与二-(2-乙基己基)磷酸混合而成;其中,仲碳伯胺的体积占复配溶剂总体积的30%~70%,其余为二-(2-乙基己基)磷酸。仲碳伯胺的体积占复配溶剂总体积的40%~60%。利用复配溶剂萃取分离钨钼的方法:(1)萃取;(2)逆流洗涤;(3)使用 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液反萃取。本发明萃取体系的适应性强,除钼可以在高钨浓度下进行,而且钼含量可在很大的幅度范围内变动,从而减少了设备投资和能源的损耗,可处理各种来源的钨酸钠溶液。

中南大学张贵清等^[15]发明了一种从钨钼混合溶液中萃取分离钨钼的方法。其包括以下步骤:(1)将有机相与水相料液接触进行萃取,钼萃入有机相,钨留在萃余液中;水相料液是指含有双氧水的酸性钨钼混合水溶液;有机相为萃取剂与稀释剂的混合物;萃取剂为三烷基氧化磷和磷酸三丁酯的混合物;(2)负载有机相采用碱性反萃剂进行反萃取,获得含钼溶液;反萃后的有机相返回第一步重复利用。萃取剂占有机相的体积百分比为40%~85%,余量为稀释剂;萃取剂中三烷基氧化磷与磷酸三丁酯的体积比在1/8~1/80之间;稀释剂为液态烃类有机物。含有双氧水的酸性钨钼混合水溶液为含有钨、钼和 H_2O_2 的钠盐或铵盐溶液。萃取为多级逆流萃取过程,萃取过程的流比在1/10~10/1之间,萃取级数为3~15级,流比是指有机相与水相料液

的体积流量之比。反萃取为单级或多级逆流萃取过程,反萃取过程的流比在1/1~10/1之间,反萃取级数为1~4级,流比是指负载有机相与碱性反萃剂溶液的体积流量之比。本发明采用一种新的二元混合萃取剂从含有 H_2O_2 的钨钼混合溶液中萃取分离钨钼,该方法钨钼分离效果好,钨共萃损失小,有机相流失少,环境污染小,易于实现工业化,特别适合高钼含量的钨酸盐溶液中分离钨钼。

4 结语

本文对钨钼分离领域专利申请进行了分类和概述,主要有沉淀法、离子交换法和溶剂萃取法。12件专利申请中,授权专利申请8件、驳回专利申请1件、1件专利申请视为撤回、2件专利申请目前还在实质审查中。

参考文献:

- [1] 张辉,刘振,马向东,等. 钨钼提取冶金中钨钼分离的研究进展[J]. 稀有金属与硬质合金,2013,41(2):6-9.
- [2] 文颖频,熊洁羽. 钨钼分离的研究与进展[J]. 湖南冶金,2005,33(6):8-11.
- [3] 刘旭恒,孙放,赵中伟. 钨钼分离的研究进展[J]. 稀有金属与硬质合金,2007,35(4):42-45.
- [4] 刘志强. 一种从钨钼精矿中分离钼和钨的方法:102864300A[P]. 2013-01-09.
- [5] 肖连生. 钨湿法冶金中钼钨混合铵盐溶液的钼钨分离工艺:102140578A[P]. 2011-08-03.
- [6] 王学文. 一种钨钼酸盐混合溶液分离提取钨钼的方法:101880780A[P]. 2010-11-10.
- [7] 普崇恩. 从高钼浓度的钨酸盐溶液中分离钼并回收钼的方法:101736171A[P]. 2010-06-16.
- [8] 赵中伟. 一种从钨钼酸盐混合溶液中沉淀分离钨钼的方法:101565778A[P]. 2009-10-28.
- [9] 曾欣荣. 一种从钨冶炼产生的除钼渣中分离提取金属钨、钼的方法:101333598A[P]. 2008-12-31.
- [10] 赵中伟. 一种从高钨高钼混合溶液中深度分离钨钼的方法:102329962A[P]. 2012-01-25.
- [11] 霍广生. 一种离子交换分离钨酸盐和钼酸盐混合溶液中钨钼的方法:102162030A[P]. 2011-08-24.
- [12] 黄建华. 一种萃取分离钨钼的方法:104120257A[P]. 2014-10-29.
- [13] 宁朋歌. 一种复合胺-羧脞萃取剂萃取含钨钼酸盐溶液的钨钼分离方法:103320612A[P]. 2013-09-25.
- [14] 刘振. 一种萃取分离钨钼用的复配溶剂及其使用方法:102925685A[P]. 2013-02-13.
- [15] 张贵清. 一种从钨钼混合溶液中萃取分离钨钼的方法:102876906A[P]. 2013-01-16.