

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02100580. X

[43] 公开日 2002 年 11 月 6 日

[11] 公开号 CN 1377980A

[22] 申请日 2002. 2. 6 [21] 申请号 02100580. X
 [71] 申请人 王旭升
 地址 065000 河北省廊坊市钨钼材料厂技术中心
 共同申请人 王海燕
 [72] 发明人 王旭升 王海燕 付成水
 吴志勇 侯利华

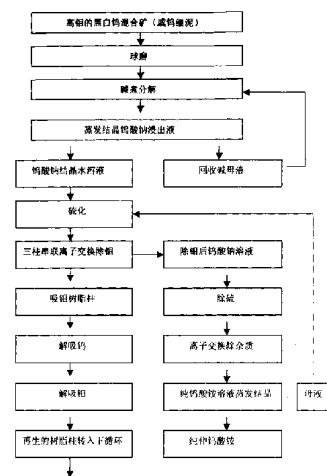
[74] 专利代理机构 石家庄冀科专利事务所有限公司
 代理人 王琪

权利要求书 3 页 说明书 11 页 附图 1 页

[54] 发明名称 一种用高钼钨矿制备高纯仲钨酸铵的方法

[57] 摘要

本发明提供一种利用三柱串联离子交换除钼技术处理高钼的黑白钨矿物或钨细泥,从而以较低成本得到高纯仲钨酸铵方法,这种用高钼钨矿制备高纯仲钨酸铵的方法包括:(1)、将钨矿或钨细泥球磨,碱煮浸出,过滤,浓缩钨酸钠结晶;(2)、水溶过滤钨酸钠,硫化;(3)、离子交换除钼;(4)、钨酸钠交后液除硫;(5)、离子交换除杂质,用氨水与氯化铵溶液解吸钨,制备钨酸铵溶液;(6)、蒸发结晶得到仲钨酸铵。本发明的技术进步效果表现在利用黑白钨混合矿要比黑钨精矿的价格低 1500 - 2000 元/吨,钨细泥价更低,约 5000 - 7000 元/吨,经济效益明显,如果处理钨细泥,经济效益更好,本发明为我国大量的黑白钨混合矿及钨细泥等高钼矿物提供了一种先进的冶炼新工艺。



ISSN 1008-4274

1、一种用高钼钨矿制备高纯仲钨酸铵的方法，包括：

- (1)、将钨矿或钨细泥球磨，碱煮浸出，过滤，浓缩钨酸钠结晶；
- (2)、水溶过滤钨酸钠，硫化；
- (3)、离子交换除钼；
- (4)、钨酸钠交后液除硫；
- (5)、离子交换除杂质，用氨水解吸钨，制备钨酸铵溶液；
- (6)、蒸发结晶得到仲钨酸铵；

其特征在于：

a、所述的(2)中钨酸钠溶液的 W_3 控制在130-180g/l， $PH < 12$ ，按照 S^{2-} 1~8g/l 加入 Na_2S 溶液，然后用稀 H_2SO_4 细调 PH 至 7-10，加热至60-80°C，保温0.5~5小时；

b、所述的(3)中采用三柱串联交换吸附和强碱性阴离子树脂，控制硫化料液的浓度为 W_3 在 50-150 g/l；流量 0.02-4.00 m^3/h ，除钼的吸附终点控制在交后液的 $W_3/Mo \geq 5000$ 时，串柱中的主柱停止进硫化液改进水；

c、所述的(4)中采用钨酸钠在碱性条件下鼓入空气，加热使 S^{2-} 生成硫单质或硫化物沉淀；

d、所述的(5)中亦可采用3柱串联交换吸附钨酸钠除去P、As、Si，氯化铵和氨水解吸制备纯钨酸铵溶液。

2、根据权利要求1所述的用高钼钨矿制备高纯仲钨酸铵的方法，其特征在于所述的(1)中结晶母液返回碱煮流程。

3、根据权利要求1所述的用高钼钨矿制备高纯仲钨酸铵的方法，其特征在于所述的(2)硫化工艺中也可采用室温硫化，时间在 20-60

小时。

4、根据权利要求 1 所述的用高钼钨矿制备高纯仲钨酸铵的方法，其特征在于所述的 (3) 离子交换除钼工艺中是以三根柱串接为一组，先单柱吸附到交后液瞬间取样分析 $WO_3/Mo \geq 5000$ 时，串柱中的主柱停止进硫化液改进水，使主柱内余下料液进一步吸附，未吸附的进入第二柱，洗涤至主柱流出呈无色时，分离出主柱待解，硫化料液从第二根继续进柱，同时，第三柱与备用柱（再生好的柱）串接，以保证三柱串联吸附，开始新的生产周期。

5、根据权利要求 1 或 4 所述的用高钼钨矿制备高纯仲钨酸铵的方法，其特征在于所述的离子交换除钼工艺中吸钼柱的再生方法包括：

(1)、用含 Cl^- 100-170 g/l, OH^- 1-10 g/l 树脂的 NaCl 混合液作解钨剂先解吸钨，当定性测钨呈少量时改进水，继续将柱内解钨剂用完止；用水反冲柱内树脂，使吸钼树脂松散均匀，便于解钼；

(2)、用 $NaClO + NaCl + NaOH$ 混合液为解钼剂，其浓度组成分别为 0.5-3.5% 有效氯的 NaClO、10-30 g/l 的 Cl^- 、10-15 g/l 的 OH^- ，树脂内温升 $< 60^\circ C$ ，解钼液可集中回收或弃去。

6、根据权利要求 5 所述的用高钼钨矿制备高纯仲钨酸铵的方法，其特征在于将所述的解钨液分成两段液，一段液返回分批转入硫化，控制 $Cl^- < 10$ g/l，以保证正常的交前液 $Cl \leq 1.2$ g/l；二段液可补入 NaCl，使其在 Cl^- 100-160 g/l 作下循环旧解钨剂，解钨的前期先用 NaCl 旧剂，后期再加入的新 NaCl 混合液继续解钨。

7、根据权利要求 1 所述的用高钼钨矿制备高纯仲钨酸铵的方法，其特征在于所述的钨酸钠交后液除硫方法包括：在碱性钨酸钠溶液中加入钨渣搅拌，保温 $60-90^\circ C$ ，1-3 小时，生成硫化物沉淀。

8、根据权利要求 1 所述的用高钼钨矿制备高纯仲钨酸铵的方法，其

特征在于所述的 (5) 离子交换除杂质工艺中三柱串联离子交换方法包括：以三根柱串接为一组，先单柱吸附到交后液含 WO_3 0.07-0.09 g/l 时与第二柱串联，继续吸附至较大吸附容量时停进交前液，改进水，洗至无钨时切开第一柱待解，第二柱进交前液，同第一柱的吸附，当交后液达 WO_3 0.07-0.09 g/l 时，第二柱与第三柱串接，此法不断循环；切开后第一柱马上解吸钨作业，树脂再生后待命，结晶母液用来粗调工艺 (2) 中钨酸钠溶液的 PH。

一种用高钼钨矿制备高纯仲钨酸铵的方法

技术领域

本发明涉及到一种用高钼钨矿制备高纯仲钨酸铵的方法,属于冶金化工技术领域。

背景技术

我国的钨矿储量、开采量、生产初级制品量及出口量均为世界第一,由于大量的开采和无序竞争,我国的黑钨精矿供货相应减少。而大量的矿源为黑白钨混合矿及钨细泥等,均含较高的钼、钙等杂质,由于钨与钼在元素周期表中同属VIB族,其离子半径接近,故其化学性质相似。因此,钨与钼的分离就成为在钨的提取冶金中世界性难题,国内外对钨与钼分离的研究很多,选择的分离技术很多,几乎涉及现代所有的分离技术。但是,目前在工业生产中应用较好的钨钼分离技术基本上是离子交换法、选择性沉淀法。离子交换法由于操作环境好、除钼效果稳定可靠,操作简便,运行成本较低而显示其巨大的优越性。

中南大学(原中南工业大学)冶金系先后申请了三个除钼专利:

(1) 离子交换法分离钨酸盐溶液中的钼,专利号为88105712.6,主要应用于从钨酸钠溶液中除钼制取高纯钨酸钠产品和从钨酸铵溶液中除钼制取高纯仲钨酸铵产品;它是一种既能从钨酸钠溶液深度除钼又能从钨酸铵溶液深度除钼,能使用于各种不同的钨冶炼流程,技术经济指标较先进,比钨冶炼厂已经使用的其它除钼方法都优越,属国内外首创的除钼方法,使用的矿物原料为钨细泥。

(2) 用于金属的生产和精练的离子交换分离钨酸钠溶液中的P、As、Si、Mo制取纯钨酸铵的工艺,专利号为93111497.7,其特征在于:

通过三种途径完成离子交换分离 P、As、Si、Mo，原料液的调配，严格控制相关工艺参数，将阴离子交换树脂置于多个交换柱中，通过一次离子交换就能使 P、As、Si、Mo 四种杂质同时获得彻底分离，并一步获得净化的纯钨酸铵溶液，直接结晶出高纯仲钨酸铵产品的效果，本发明的工艺流程缩短，降低了产品的成本，易于工业化生产的实现。

(3) 密实移动床一流化床离子交换除钼技术，专利号为 98122929.8，其特征在于：用密实移动床及流化床代替固定床，处理经硫化预处理钨酸盐溶液，实现吸附过程的连续化，消除了解吸钼过程中因温度过高而烧坏树脂的危险，充分利用解吸剂，降低化学试剂消耗，操作方便。设备简单，投资少，大生产规模获得最佳除钼效果。其专利的优点为：对钼含量波动大的料液有很强适应性，除钼效果好（除钼率 > 99 %），负钼树脂流化床解吸速度快，解吸安全，复用性能好，生产效率高，试剂易采购，消耗少，运行成本低，树脂对钼的交换容量高，除钼工序钨的损失率 < 0.5 %，流化态洗涤效果好，洗水用量少，污水排放量少。操作方便，运行稳定。

上述三个除钼专利技术在应用中存在的不足情况如下：

(1) 应用于钨酸钠溶液除钼，若钨酸钠溶液的碱度过高（粗钨酸钠结晶含碱高），需加较多的无机强酸如硫酸或盐酸，对离子交换制取仲钨酸铵有较大影响，且该发明是采用单柱交换除钼，其吸附容量较低，再生次数增多。除钼率不够高，大约 83.9-97.4 %，若应用于钨酸铵溶液除钼，采用两步离子交换法新工艺，虽除钼率较高，约 91.27-97.11 %。制备的钨酸铵溶液加入 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 硫化剂价格高，又进行离子交换除钼，先要用解吸剂解钨，再用解钼剂解钼，故该法解吸剂成本较高，除钼后的钨酸铵若游离硫过高，在蒸发过程中一部分

还可能进入仲钨酸铵产品，导致含硫过高，此外，解吸钼过程不稳定，有时控制不好温度过高烧坏树脂。所以应用该专利的处理成本较高，影响其推广应用。

(2) 专利虽流程缩短，但硫化剂成本较高 (NaHS) 及调 PH 方法的费用高，离子交换虽采用多柱吸附，吸附容量较高，但由于采用一步法离子交换工艺，要将硫化料稀释至 WO_3 15-20g/l，料液量太大，多柱大小又不同，流量相差大，若保证了除钼又影响了生产量，若保证了生产量，除钼柱 (柱较小) 的流量又过大。另外，该专利生产仲钨酸铵存在一个较大的问题没解决，即一般硫化过程要有过量的 S^{2-} ，以保证 MoS_4^{2-} 硫代愈完全，而 S^{2-} 对阴树脂的亲合力大于 WO_4^{2-} ，即使料液中含少量的 S^{2-} ，也会被吸附在交换柱树脂上，当解吸时又被高 Cl^- 解吸下来，呈硫化物污染树脂，一部分会进入钨酸铵溶液，导致产品不合格，另一部分硫化物又进入旧剂，多次循环后使旧剂颜色不正常，对生产危害较大，故在应用中出现许多问题，无法推广成功。

(3) 的专利虽然可提高吸附容量，除钼率较高，解吸速度较快，试剂消耗较少，但生产效率不会很高，严格说离子交换过程不完全连续，因要定期将吸饱的树脂移动出柱，又要补充再生好的树脂入柱，使操作过程复杂化。

发明内容

本发明的目的在于提供一种利用三柱串联离子交换除钼技术处理高钼的黑白钨矿物或钨细泥，从而以较低成本得到高纯仲钨酸铵方法，以满足市场的需求。

本发明的技术方案是这样实现的：这种用高钼钨矿制备高纯仲钨酸铵的方法，包括：

(1)、将钨矿或钨细泥球磨，碱煮浸出，过滤，浓缩钨酸钠结晶；

- (2)、水溶过滤钨酸钠，硫化；
- (3)、离子交换除钼；
- (4)、钨酸钠交后液除硫；
- (5)、离子交换除杂质，用氨水解吸钨，制备钨酸铵溶液；
- (6)、蒸发结晶得到仲钨酸铵；

这种方法的技术特点是：

a、所述的（2）中钨酸钠溶液的 WO_3 控制在130-180g/l， $PH < 12$ ，按照 S^{2-} 1~8g/l 加入 Na_2S 溶液，然后用稀 H_2SO_4 细调 PH 至 7~10，加热至60-80℃，保温0.5~5小时；

b、所述的（3）中采用三柱串联交换吸附和强碱性阴离子树脂，控制硫化料液的浓度为 WO_3 在 50-150 g/l；流量 0.02-4.00 m^3/h ，除钼的吸附终点控制在交后液的 $WO_3/Mo \geq 5000$ 时，串柱中的主柱停止进硫化液改进水；

c、所述的（4）中采用钨酸钠在碱性条件下鼓入空气，加热使 S^{2-} 生成硫单质或硫化物沉淀；

d、所述的（5）中亦可采用3柱串联交换吸附钨酸钠除去P、As、Si，氯化铵和氨水解吸制备纯钨酸铵溶液。

所述的用高钼钨矿制备高纯仲钨酸铵的方法（1）碱煮浸出工艺中结晶母液返回碱煮流程。

所述的用高钼钨矿制备高纯仲钨酸铵的方法（2）硫化工艺中也可采用室温硫化，时间在 20-60 小时。

所述的用高钼钨矿制备高纯仲钨酸铵的方法（3）离子交换除钼工艺中以三根柱串接为一组，先单柱吸附到交后液瞬间取样分析 $WO_3/Mo \geq 5000$ 时，串柱中的主柱停止进硫化液改进水，使主柱内余下料液进一步吸附，未吸附的进入第二柱，洗涤至主柱流出呈无色时，

分离出主柱等解，硫化料液从第二根继续进柱，同时，第三柱与备用柱（再生好的柱）串接，以保证三柱串联吸附，开始新的生产周期。

所述的用高钼钨矿制备高纯仲钨酸铵的方法（3）离子交换除钼工艺中吸钼柱的再生方法包括：

（1）、用含 Cl^- 100-170 g/l, OH^- 1-10 g/l 树脂的 NaCl 混合液作解钨剂先解吸钨，当定性测钨呈少量时改进水，继续将柱内解钨剂用完止；用水反冲柱内树脂，使吸钼树脂松散均匀，便于解钼；

（2）、用 $\text{NaClO} + \text{NaCl} + \text{NaOH}$ 混合液为解钼剂，其浓度组成分别为有效氯 0.5-3.5% 的 NaClO 、10-30 g/l 的 Cl^- 、10-15 g/l 的 OH^- ，树脂内温升 $< 60^\circ\text{C}$ ，解钼液可集中回收或弃去。

所述的用高钼钨矿制备高纯仲钨酸铵的方法的延伸方案是将所述的解钨液分成两段液，一段液返回分批转入硫化，控制 $\text{Cl}^- < 10 \text{ g/l}$ ，以保证正常的交前液 $\text{Cl}^- \leq 1.2 \text{ g/l}$ ；二段液可补入 NaCl ，使其在 Cl^- 100-160 g/l 作下循环旧解钨剂，解钨的前期先用 NaCl 旧剂，后期再加入的新 NaCl 混合液继续解钨。

所述的用高钼钨矿制备高纯仲钨酸铵的方法（4）钨酸钠交后液除硫延伸方法包括：在碱性钨酸钠溶液中加入钨渣搅拌，保温 60-90 $^\circ\text{C}$ ，1-3 小时，生成硫化物沉淀。

所述的用高钼钨矿制备高纯仲钨酸铵的方法（5）离子交换除杂质工艺中三柱串联离子交换方法包括：以三根柱串接为一组，先单柱吸附到交后液含 WO_3 0.07-0.09 g/l 时与第二柱串联，继续吸附至较大吸附容量时停进交前液，改进水，洗至无钨时切开第一柱待解，第二柱进交前液，同第一柱的吸附，当交后液达 WO_3 0.07-0.09 g/l 时，第二柱与第三柱串接，此法不断循环；切开后第一柱马上解吸钨作业，树脂再生后待命，结晶母液用来粗调工艺（2）中钨酸钠溶液的 PH。

本发明的技术进步效果表现在利用黑白钨混合矿要比黑钨精矿的价格低 1500-2000 元/吨，钨细泥价更低，约 5000-7000 元/吨，经济效益明显，如果处理钨细泥，经济效益更好，本发明为我国大量的黑白钨混合矿及钨细泥等高钼矿物提供了一种先进的冶炼新工艺。

附图说明

图 1 为本发明的工艺原则流程图

具体实施方式

下面结合本发明的工艺原则流程图，说明本发明的具体实施方式：

(1)、将黑白钨矿或钨细泥球磨，碱煮浸出，过滤，浓缩钨酸钠结晶：

高钼的钨矿物经碱压煮出料后，压滤要控制 WO_3 160—190g/l，母液进行碱回收处理，蒸发结晶出粗钨酸钠过滤要吸干；

(2)、水溶过滤钨酸钠，硫化：

a、钨酸钠溶液调PH

水溶后的钨酸钠溶液控制 WO_3 130—180g/l，碱度 1-5g/l，把结晶仲钨酸铵的母液用来粗调钨酸钠溶液碱度，根据生产量，按钨酸钠

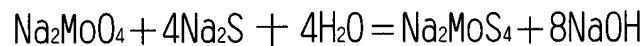
(浓)：结晶母液=1：0.2-1.0 的比例混合搅拌，使溶液 $PH < 12$ ，这样，使结晶仲钨酸铵母液不另行处理，直接返回主流程。但要控制溶液的 Cl^- 含量 $< 10g/l$ ，如果结晶母液含 Cl^- 较高，应少量加入。控制结晶母液含 Cl^- 的较好办法是离子交换采用三柱串联工艺，以保证纯钨酸铵溶液 $Cl^- < 4g/l$ 。

b、硫化

严格控制溶液的 PH 和游离的 S 浓度，钨酸钠溶液的 WO_3 控制在 130-180g/l，按照 S^{2-} 1-8g/l 加入 Na_2S 溶液 (含 S^{2-} 15-80g/l, $Be \approx 5-25$)，然后用稀 H_2SO_4 细调 PH 至 7-10，加热至 60-80°C，保

温 0.5-5 小时，一直搅拌有利于结晶母液中 NH_3 的排出，工业生产中一般采用高温硫化为宜。室温硫化也可以，但其时间要长许多倍，一般要 20-60 小时。

硫化（代）的基本原理：在硫化（代）的工艺条件下， MoO_4^{2-} 与 S^{2-} 生成 MoS_4^{2-} ，它对阴树脂的亲合力非常大，比 WO_4^{2-} 等的吸附能力要大很多，这样，就能使钨与钼分离。硫化反应式如下：

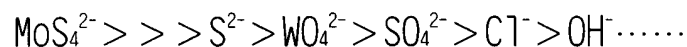


硫化反应越彻底，钨与钼的分离效果越好，硫化过程中游离的 S^{2-} 浓度及溶液的 PH 为主要因素。钨酸钠溶液含 WO_3 要控制 130-170g/l，过高过低均对生产不利。

硫化料存放过程中，由于含过量的 S^{2-} ，未硫化好的 MoO_4^{2-} 可继续硫化，但随着存放时间的增加， MoS_4^{2-} 也逐渐被空气中的氧发生反应，缓慢地转变为 MoO_4^{2-} 。因此，硫化液的存放时间不能超过 6-8 天。否则要重新返回硫化，才能保证除钼效果。

(3)、离子交换除钼；

硫化料液中一般含有 WO_4^{2-} 、 MoS_4^{2-} 、 S^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- ，及 OH^- 等阴离子，它们对阴树脂的亲合力大小排列如下：



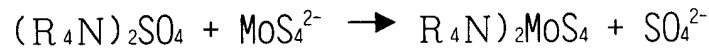
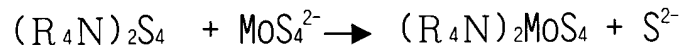
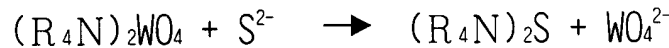
离子交换的离子浓度对其亲合力有较大影响，故控制硫化料液的浓度，从生产考虑，一般以 WO_3 50-150g/l 为宜，钼的浓度一般可不严格控制，视生产料液而定即可达到分离效果。

本发明采用阴离子交换树脂，从生产考虑，选用 201X7 型强碱性阴树脂较好，再生性能也较好，且与正常生产制备纯钨酸铵溶液的树脂相同，便于管理。

本发明采用三柱串联离子交换吸附比单柱的好，具有较高的吸

附容量、较好的除钼效果（除钼率 > 95 %），减少树脂再生次数和钨的损失，降低辅助材料的消耗，有利于除杂等。

离子交换过程的主要反应如下：



随着硫化料液不断地进柱， MoS_4^{2-} 几乎全部被吸附在阴树脂上， WO_4^{2-} 大部分进入交后液， S^{2-} 少量进入交后液，达到钨与钼分离的目的。

离子交换过程的流量也是重要的因素之一，在满足生产和设备允许的情况下，一般其流量控制较低为好（0.02-4.00m³/h）。

除钼的吸附终点控制，一般从生产考虑，交后液的 $WO_3/Mo \geq 5000$ ，即交后液瞬间取样分析 $WO_3/Mo \geq 5000$ 时，串柱中的主柱停止进硫化液改进水，使主柱内余下料液进一步吸附，未吸附的进入第二柱，洗涤至主柱流出呈无色时，分离出主柱等解，硫化料液从第二根继续进柱。同时，第三柱与备用柱（再生好的柱）串接，以保证三柱串联吸附，开始新的生产周期。除钼后的溶液按生产用量分批转入除 S^{2-} 及稀释，进入正常的离子交换工序制备纯钨酸铵溶液。

吸钼柱的再生：将吸附钼的交换柱洗涤至无钨（用定性测钨方法），用NaCl混合液（含 Cl^- 100-170 g/l，1-10 g/l树脂）作解吸

剂先解吸钨，因硫化料液含大量的钨，虽经串柱吸附，阴树脂上仍吸附大量的 WO_4^{2-} (WO_3 100-170 g /kg 树脂)，钼的吸附容量约 10-50 g /kg 树脂，故解钨液中含有较多的 WO_3 、Mo、 Cl^- 等杂质，为了便于回收，将解钨液分成两段液，一段液含有较多的 WO_3 、Mo，一定量的 $Cl^- < 100$ g / l，返回分批转入硫化，控制 $Cl^- < 10$ g / l，以保证正常的交前液 $Cl^- \leq 1.2$ g / l；二段液含 WO_3 、Mo 较低， Cl^- 较高 (> 100 g / l)，可补入 NaCl，使其 Cl^- 100-160 g / l 作下循环的解钨剂（称旧剂）。解钨的前期先用 NaCl 旧剂，后期再用适量的新 NaCl 混合液继续解钨，当定性测钨呈少量时改进水，继续将柱内解钨剂用完。用水反冲柱内树脂，使吸钼树脂松散均匀，便于解钼。

解钼是树脂再生的重要作业，是采用离子交换法除钼的关键之一。解钼剂为 $NaClO + NaCl + NaOH$ 混合液，其浓度组成分别为有效氯 0.5-3.5 % 的 NaClO、10-30 g / l Cl^- 、10-15 g / l OH^- ，这种混合液有利于解钼，温升较低（10-20°C）确保树脂内温升 $< 60^\circ C$ ，不烧损树脂。解钼液含有较多的钼和少量的 WO_3 等， WO_3 损失 < 0.5 %，根据实际情况可集中回收或弃去。

解吸过程的流量控制比吸附流量要低约一半左右即可，尽量控制较低的流速。柱底要尽量防止产生“死角”，必要时反冲一下再解吸，确保解吸完全。树脂再生后颜色基本上恢复原色，若使用一段时间后其颜色深化可用 2N 左右盐酸进行酸洗处理。

(4) 除钼后的交后液除 S^{2-} 工艺

一般硫化料液含有过量的 S^{2-} ，虽经串柱吸附可使 S^{2-} 一部分被吸附上树脂，由于处理量较大，每柱的树脂定量，故仍有一部分 S^{2-} 进入交后液。因为 S^{2-} 比 WO_4^{2-} 的吸附能力强，如果不事先除去，就会严重影响正常的离子交换作业， S^{2-} 上柱影响钨的吸附容量，解吸过程生成硫化物，

污染树脂，部分进入纯钨酸铵溶液，影响产品质量，另一部分硫化物进入解吸液，循环多次后使解吸剂（旧剂）带色（浅墨绿色）。

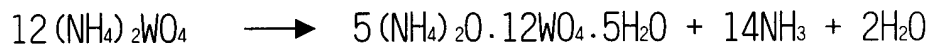
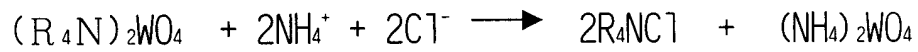
除 S^{2-} 的基本原理：在碱性溶液中加热鼓入空气，使 S^{2-} 生成硫单质或硫化物沉淀。试验中发现加入少量的钨渣搅拌，60-90℃保温1-3小时，因渣中含重金属容易生成硫化物沉淀，效果好，用 $Cu(NH_3)_4^{2+}$ 试剂定性测 S^{2-} ，直至无 S^{2-} 。工业上用低钼压煮出料的 Na_2WO_4 溶液（含渣）按1：1左右对混搅拌0.5-1小时，测验至无 S^{2-} ，这是最经济的。若无低钼的 Na_2WO_4 溶液，可加入少量的NaOH溶液，调 $PH > 14$ 鼓入空气，加热，并加入少量钨渣，工艺同上。过滤后获得无 S^{2-} 的 Na_2WO_4 溶液，可转入正常的离交工序制备纯钨酸铵溶液，经蒸发结晶制取合格的仲钨酸铵产品。

(5)、离子交换除杂质，制备钨酸铵溶液

除钼后的溶液经过除 S^{2-} 和过滤，可转入正常的离交除P、As、Si工序制备纯钨酸铵溶液，为了确保蒸发的结晶母液直接返回主流程，不需另行回收处理，其含 $Cl^- < 12g/l$ ，利用三柱串联离交新工艺，使纯钨酸铵溶液的 Cl^- 含量由10 g/l降为3g/l左右。因此，最好离交除P、As、Si采用串柱新工艺，可使结晶母液含 $Cl^- < 10g/l$ ，还可以降低氯化铵消耗。该串柱工艺是以三根柱串接为一组，先单柱吸附到交后液含 WO_3 约0.08 g/l左右时与第二柱串联，继续吸附至较大吸附容量时停进交前液，改进水，洗至无钨时切开第一柱待解，第二柱进交前液，同第一柱的吸附，当交后液达 WO_3 约0.08 g/l时，第二柱与第三柱串接，此法不断循环；切开后第一柱马上解吸钨作业，树脂再生后待命。

主要反应是：





方法优点是吸附容量明显增加，除杂效果好，钨的损失少，辅助材料消耗较少，缺点是周期较长，产量受点影响，增加设备投资就可克服。

