



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105200246 B

(45)授权公告日 2018.06.29

(21)申请号 201510698722.3

(22)申请日 2015.10.22

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105200246 A

(43)申请公布日 2015.12.30

(73)专利权人 中南大学

地址 410083 湖南省长沙市麓山南路932号

(72)发明人 陈星宇 赵中伟

(74)专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限公司 11002

代理人 王文君

(51)Int.Cl.

C22B 34/34(2006.01)

C22B 34/36(2006.01)

C22B 3/46(2006.01)

(56)对比文件

CN 103103358 A, 2013.05.15,

CN 103160690 A, 2013.06.19,

CN 101880780 A, 2010.11.10, 全文.

CN 102162030 A, 2011.08.24, 全文.

CN 101921916 A, 2010.12.22, 全文.

US 4278644 A, 1981.07.14, 全文.

US 3969484 A, 1976.07.13, 全文.

王志宏等.络合均相法生产钨酸工艺的除钼研究.《稀有金属与硬质合金》.1991,(第04期), 3-5.

文颖频等.钨钼分离的研究与进展.《湖南冶金》.2005,第33卷(第06期),8-11.

刘政等.关于钨钼分离的研究与进展.《江西冶金》.2002,第22卷(第06期),21-24.

张邦胜等.沉淀法分离钨钼的研究进展.《江西有色金属》.2001,第15卷(第02期),26-29.

审查员 赖国栋

权利要求书2页 说明书5页

(54)发明名称

一种分离钨钼的方法

(57)摘要

本发明涉及一种分离钨钼的方法,包括:(1)向钨钼混合溶液中加入酸,调节pH值,得到钨酸和钼酸混合沉淀;(2)向混合沉淀中加入双氧水和酸,形成过氧钨酸,过氧钼酸;(3)将所得混合液加热,加入钨粉反应,过滤得到钨酸沉淀和含钼的酸性溶液;(4)所得钨酸煅烧制备三氧化钨,或者用氨水溶解得到钨酸铵溶液,再通过蒸发结晶制备APT;(5)采用萃取剂/离子交换树脂提取所得含钼的酸性溶液中的钼;(6)含有钼的有机相/树脂采用氨水反萃,得到钼酸铵溶液,经酸沉后得到四钼酸铵。该方法考虑了钨钼产品的生产工艺,使分离出来的钨或钼可以直接用于其产品的制备,分离效果好,操作过程简单易控,易于工业化推广应用。

1. 一种分离钨钼的方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 向钨钼混合溶液中加入酸,调节pH值至1~3,使钨和钼分别形成钨酸和钼酸的沉淀析出,过滤洗涤,得到钨酸和钼酸混合沉淀;

(2) 向钨酸和钼酸混合沉淀中加入双氧水,同时加入酸,搅拌反应,使钨形成过氧钨酸,钼形成过氧钼酸;

(3) 控制步骤(2)所得混合液温度为25~80℃,加入钨粉,使钨以钨酸的形式沉淀析出;过滤得到钨酸沉淀和含钼的酸性溶液;

(4) 所得钨酸沉淀经过洗涤后煅烧制备三氧化钨,或者用氨水溶解得到钨酸铵溶液,再通过蒸发结晶制备APT;

所得APT符合国家标准GB/T 10116-2007中APT-0标准;

(5) 采用萃取剂/离子交换树脂提取所得含钼的酸性溶液中的钼,萃余液/交后液返回用于步骤(1)或步骤(2)的混合液中;

(6) 含有钼的有机相/树脂采用氨水反萃,得到钼酸铵溶液,经酸沉后得到四钼酸铵;

所得四钼酸铵符合国家标准GB/T 3460-2007中MSA-0标准。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)中,所述钨钼混合溶液中 $W O_3$ 的浓度为1~300g/L,Mo的浓度1~300g/L。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)中,所述酸选自盐酸、硫酸、硝酸。

4. 根据权利要求1或3所述的方法,其特征在于,步骤(1)中,步骤(1)中,控制混合液温度为20~90℃。

5. 根据权利要求1或3所述的方法,其特征在于,步骤(2)中,所述双氧水与混合沉淀中钨钼之和的摩尔比为1~2:1。

6. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,步骤(2)中,所述双氧水质量分数为5~30%。

7. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,步骤(2)中,加酸量以维持混合液中酸浓度为0.5~5mol/L为宜。

8. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(3)中,钨粉的加入量以使混合液中钨与钼的摩尔比为0.2~2:1为宜。

9. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述分离钨钼的方法,包括如下步骤:

(1) 向钨钼混合溶液中加入酸,调节pH值至1~3,控制混合液温度为20~90℃,反应时间为10~120分钟,使钨和钼分别形成钨酸和钼酸的形式沉淀,再过滤洗涤得到钨酸和钼酸混合沉淀,并与溶液中的磷、砷、硅杂质分离;

(2) 向钨酸和钼酸混合沉淀中按与钨和钼的摩尔比为1~2:1加入质量分数为5~30%的双氧水,同时还加入酸,保持酸浓度为0.5~5mol/L,并搅拌反应,使钨形成过氧钨酸,钼形成过氧钼酸;

(3) 将混合液加热到25~80℃并按与钼的摩尔比为0.2~2:1加入钨粉使钨以钨酸的形式沉淀析出;过滤分离所得钨酸沉淀和含钼的酸性溶液;

(4) 所得钨酸经过洗涤后,煅烧制备三氧化钨,或者用氨水溶解得到钨酸铵溶液,再通过蒸发结晶制备APT;

(5) 所得含钼的酸性溶液,采用萃取剂/离子交换树脂提取其中的钼,萃余液/交后液返

回用于步骤(1)或(2)的混合液中；

(6) 含有钼的有机相/树脂采用氨水反萃,得到钼酸铵溶液,经酸沉后得到四钼酸铵。

一种分离钨钼的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及稀有金属冶金领域,特别是钨钼冶炼过程中钨钼分离的技术方法。

背景技术

[0002] 随着优质钨钼矿资源的不断开采与消耗,复杂钨钼共生矿物资源正逐渐被开采利用。但是在钨钼制品中的杂质含量严重影响其性能,对于钨制品来说最难除去的杂质元素是钼,而对于钼制品来说,钨则是最难分离的。为了提高钨钼制品的性能,钨钼的完全分离是必须的。因此,想要高效的利用这些钨钼共生矿物资源,钨钼的分离是关键。

[0003] 但是,钨钼极其相似的化学性质导致钨钼高效分离成为困扰钨钼冶金的技术难题。钨钼分离一般可以分为三类:第一是从钨酸盐溶液中除少量钼;第二是从钼酸盐溶液中除少量钨;第三是从钨钼含量相近的溶液中进行钨钼分离。对此许多研究者针对性的开发了各种钨钼分离的方法。(1)从钨酸盐溶液中除去钼的方法主要是在适当的条件下将钨钼溶液中的钼进行硫化,形成硫代钼酸盐。利用硫代钼酸根离子与钨酸根离子性质差异,可利用沉淀法、萃取法或离子交换法等进行分离。此类方法除了存在硫污染的问题外,还存在除钼深度不够,或不适应处理高Mo溶液,或效率不高等问题。当前从钨酸盐溶液中深度除钨的主流技术是利用含铜化合物吸附 MoS_4^{2-} 分离钨钼,此技术在中国已获得广泛应用。但是,当钼钨比超过1/20,其应用效果显著变差。而胍盐沉淀法则是另外一种不需进行硫化进行钨钼分离的方法。该法是利用钨酸根及钨的同多酸根与钼酸根及钼的同多酸根性质上的差异,在酸性条件下,钨和胍盐生成沉淀而钼仍在溶液里,从而达到钨钼分离的目的。但由于仲钨酸盐的结晶问题、钨钼聚合离子的生成以及这些离子本身性质差异不大等原因限制了这种方法的工业应用。(2)上述这些方法则不能应用到从钼酸盐溶液中除去微量钨。针对从钼酸盐溶液中深度除去微量钨的这一新的钼钨分离难题,许多学者做了一些研究。有研究发现伯胺对钼和钨具有一定的分离效果。采用单级萃取操作时,除钨率能就能达到92.7%,但钼损有近5%。也有利用钨、钼聚合能力差异,采用大孔碱性阴离子交换树脂将钼酸盐溶液中微量的钨去除,除钨率可达到96%,钼损不超过4%。但是需要先调整溶液pH值并放置5~12小时才能吸附。另外,也有采用多价过渡金属的氢氧化物或者水合氧化物吸附法,通过调整溶液体系pH达到一个较好的除钨效果。(3)以上这些方法基本上是针对微量钨或者微量钼的除去,而对于钨钼含量相近的溶液目前还没有成熟的分离技术。有专利通过采用过渡金属盐选择性沉淀钨钼混合溶液中钨,从而达到分离钨钼的目的。虽然此方法有一定效果,但是将原本已经通过碱分解进入到溶液中的高浓度钨沉淀,后续回收这些钨还需重新再分解含钨沉淀,造成原料的不必要损耗,使整个分离钨钼的成本大大提高。

[0004] 因此,基于以上分析,开发新的高效钨钼分离技术十分必要。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种分离钨钼的方法,特别适合处理高浓度钨钼混合溶液。该方法考虑了钨钼产品的生产工艺,使分离出来的钨或钼可以直接用于其产品的制备,分

离效果好,操作过程简单易控,易于工业化推广应用。

[0006] 为了实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0007] 一种分离钨钼的方法,包括以下步骤:

[0008] (1) 向钨钼混合溶液中加入酸,调节pH值至1~3,使钨和钼分别形成钨酸和钼酸的沉淀析出,过滤洗涤,得到钨酸和钼酸混合沉淀;

[0009] (2) 向钨酸和钼酸混合沉淀中加入双氧水,同时加入酸,搅拌反应,使钨形成过氧钨酸,钼形成过氧钼酸;

[0010] (3) 控制步骤(2)所得混合液温度为25~80℃,加入钨粉,使钨以钨酸的形式沉淀析出;过滤得到钨酸沉淀和含钼的酸性溶液;

[0011] (4) 所得钨酸沉淀经过洗涤后煅烧制备三氧化钨,或者用氨水溶解得到钨酸铵溶液,再通过蒸发结晶制备APT;

[0012] (5) 采用萃取剂/离子交换树脂提取所得含钼的酸性溶液中的钼,萃余液/交后液返回用于步骤(1)或步骤(2)的混合液中;

[0013] (6) 含有钼的有机相/树脂采用氨水反萃,得到钼酸铵溶液,经酸沉后得到四钼酸铵。

[0014] 本发明所述的方法中,步骤(1)中,所述钨钼混合溶液中 WO_3 的浓度为1~300g/L,Mo的浓度1~300g/L;

[0015] 本发明所述的方法中,步骤(1)中,所述酸选自盐酸、硫酸、硝酸。

[0016] 本发明所述的方法中,步骤(1)中,pH值1.0~2.6。

[0017] 本发明所述的方法中,步骤(1)中,控制混合液温度为20~90℃,优选30~80℃。

[0018] 本发明所述的方法中,步骤(2)中,所述双氧水与混合沉淀中钨钼之和的摩尔比为1~2:1,优选1.2~1.86:1。

[0019] 本发明所述的方法中,步骤(2)中,所述双氧水浓度为5~30%。

[0020] 本发明所述的方法中,步骤(2)中,加酸量以维持混合液中酸浓度为0.5~5mol/L为宜。

[0021] 本发明所述的方法中,步骤(3)中,钨粉的加入量以使混合液中钨与钼的摩尔比为0.2~2:1为宜。

[0022] 作为本发明优选的实施方式,所述分离钨钼的方法,包括如下步骤:

[0023] (1) 向钨钼混合溶液中加入酸,调节pH值至1~3,控制混合液温度为20~90℃,反应时间为10~120分钟,使钨和钼分别形成钨酸和钼酸的形式沉淀,再过滤洗涤得到钨酸和钼酸混合沉淀,并与溶液中的磷、砷、硅杂质分离;

[0024] (2) 向钨酸和钼酸混合沉淀中按与钨和钼的摩尔比为1~2:1加入浓度为5~30%的双氧水,同时还加入酸,保持酸浓度为0.5~5mol/L,并搅拌反应,使钨形成过氧钨酸,钼形成过氧钼酸;

[0025] (3) 将混合液加热到25~80℃并按与钼的摩尔比为0.2~2:1加入钨粉使钨以钨酸的形式沉淀析出;过滤分离所得钨酸沉淀和含钼的酸性溶液;

[0026] (4) 所得钨酸经过洗涤后,煅烧制备三氧化钨,或者用氨水溶解得到钨酸铵溶液,再通过蒸发结晶制备APT;

[0027] (5) 所得含钼的酸性溶液,采用萃取剂/离子交换树脂提取其中的钼,萃余液/交后

液返回用于步骤(1)或(2)中的混合液中;

[0028] (6) 含有钼的有机相/树脂采用氨水反萃,得到钼酸铵溶液,经酸沉后得到四钼酸铵。

[0029] 采用本发明书所述的分离钨钼的方法分离出来的钨或钼可以直接用于其产品的制备,分离效果好,操作过程简单易控,易于工业化推广应用。

具体实施方式

[0030] 以下实施例用于说明本发明,但不用来限制本发明的范围。

[0031] 实施例1

[0032] 一种分离钨钼的方法,包括以下步骤:

[0033] (1) 先向 WO_3 浓度为150g/L、Mo浓度为100g/L的钨钼混合溶液中加入硫酸调pH值为2.0,搅拌反应,控制反应温度为60℃,反应30分钟,反应完成后经过滤、洗涤得到钨酸和钼酸混合沉淀;

[0034] (2) 按与钨钼之和的摩尔比1.8:1的比例向混合沉淀中加入浓度为28%的双氧水,同时加入2mol/L的HCl;

[0035] (3) 控制溶液温度为25℃,并按与钼的摩尔比为0.5:1加入钨粉,使钨以钨酸的形式沉淀析出;过滤得到钨酸沉淀和含钼的酸性溶液;

[0036] (4) 所得钨酸沉淀采用氨水溶解,再蒸发结晶得到APT,产品达到国家0级产品;

[0037] (5) 采用离子交换树脂将含钼的酸性溶液中的钼提取,离子交换后液经补加硫酸后再返回步骤(1)或步骤(2)用于沉淀钨酸和钼酸的反应;

[0038] (6) 负载钼的树脂用氨水解吸得到钼酸铵溶液,经酸沉制备得到四钼酸铵,杂质含量达到国标0级产品要求。

[0039] 实施例2

[0040] 一种分离钨钼的方法,包括以下步骤:

[0041] (1) 先向 WO_3 浓度为285g/L、Mo浓度为50g/L的钨钼混合溶液中加入盐酸,调pH值为2.6,搅拌反应,控制反应温度为80℃,反应60分钟,反应完成后经过滤、洗涤得到钨酸和钼酸混合沉淀;

[0042] (2) 按与钨钼之和的摩尔比为1.65:1加入浓度为30%的双氧水,同时加入1.8mol/L的HCl;

[0043] (3) 将溶液加热到45℃,并按与钼的摩尔比为0.2:1加入钨粉,使钨以钨酸的形式沉淀析出;过滤得到钨酸沉淀和含钼的酸性溶液;

[0044] (4) 所得钨酸沉淀经煅烧得到氧化钨;

[0045] (5) 采用离子交换树脂将含钼的酸性溶液中的钼提取,离子交换后液经补加硫酸后再返回步骤(1)或步骤(2)用于沉淀钨酸和钼酸的反应;

[0046] (6) 负载钼的树脂用氨水解吸得到钼酸铵溶液,经酸沉制备得到四钼酸铵,杂质含量达到国标0级产品要求。

[0047] 实施例3

[0048] 一种分离钨钼的方法,包括以下步骤:

[0049] (1) 先向 WO_3 浓度为210g/L、Mo浓度为10g/L的钨钼混合溶液中加入硫酸,调pH值为

2.6, 搅拌反应, 控制反应温度为50℃, 反应45分钟, 反应完成后经过滤洗涤得到钨酸和钼酸混合沉淀;

[0050] (2) 按与钨钼之和的摩尔比为1.3:1加入浓度为25%的双氧水, 同时加入2mol/L的硫酸;

[0051] (3) 将溶液加热到50℃, 并按与钼的摩尔比为1.2:1加入钨粉, 使钨以钨酸的形式沉淀析出; 过滤得到钨酸沉淀和含钼的酸性溶液;

[0052] (4) 所得钨酸沉淀采用氨水溶解, 再蒸发结晶得到APT, 产品达到国家0级产品;

[0053] (5) 采用溶剂萃取将含钼的酸性溶液中的钼提取, 萃余液返回步骤(1)或步骤(2)用于析出钨酸沉淀的反应;

[0054] (6) 负载钼的有机相用氨水解吸得到钼酸铵溶液, 经酸沉制备得到四钼酸铵, 杂质含量达到国标0级产品要求。

[0055] 实施例4

[0056] 一种分离钨钼的方法, 包括以下步骤:

[0057] (1) 先向W₂O₃浓度为20g/L、Mo浓度为100g/L的钨钼混合溶液中加入硫酸, 调pH值为1.0, 搅拌反应, 控制反应温度为30℃, 反应120分钟, 反应完成后经过滤洗涤得到钨酸和钼酸混合沉淀;

[0058] (2) 按与钨钼之和的摩尔比为1.2:1加入浓度为18%的双氧水, 同时加入3mol/L的硫酸;

[0059] (3) 将溶液加热到80℃, 并按与钼的摩尔比为2.0:1加入钨粉, 使钨以钨酸的形式沉淀析出; 过滤得到钨酸沉淀和含钼的酸性溶液;

[0060] (4) 所得钨酸沉淀采用氨水溶解, 再蒸发结晶得到APT, 产品达到国家0级产品;

[0061] (5) 采用溶剂萃取将含钼的酸性溶液中的钼提取, 萃余液返回步骤(1)或步骤(2)用于析出钨酸沉淀的反应;

[0062] (6) 负载钼的有机相用氨水解吸得到钼酸铵溶液, 经酸沉制备得到四钼酸铵, 杂质含量达到国标0级产品要求。

[0063] 实施例5

[0064] 一种分离钨钼的方法, 包括以下步骤:

[0065] (1) 先向W₂O₃浓度为90g/L、Mo浓度为85g/L的钨钼混合溶液中加入硝酸, 调pH值为1.9, 搅拌反应, 控制反应温度为90℃, 反应90分钟, 反应完成后经过滤洗涤得到钨酸和钼酸混合沉淀;

[0066] (2) 按钨和钼的摩尔比为1.86:1加入浓度为25%的双氧水, 同时加入2.5mol/L的硫酸;

[0067] (3) 将溶液加热到40℃, 并按与钼的摩尔比为1.6:1加入钨粉, 使钨以钨酸的形式沉淀析出; 过滤得到钨酸沉淀和含钼的酸性溶液;

[0068] (4) 所得钨酸沉淀经煅烧得到氧化钨;

[0069] (5) 采用溶剂萃取将含钼的酸性溶液中的钼提取, 萃余液返回步骤(1)或步骤(2)用于析出钨酸沉淀的反应;

[0070] (6) 负载钼的有机相用氨水解吸得到钼酸铵溶液, 经酸沉制备得到四钼酸铵, 杂质含量达到国标0级产品要求。

[0071] 实施例6

[0072] 一种分离钨钼的方法,包括以下步骤:

[0073] (1) 先向 WO_3 浓度为115g/L、Mo浓度为98g/L的钨钼混合溶液中加入盐酸,调pH值为1.8,搅拌反应,控制反应温度为75℃,反应60分钟,反应完成后经过滤洗涤得到钨酸和钼酸混合沉淀;

[0074] (2) 按钨和钼的摩尔比为1.55:1加入浓度为30%的双氧水,同时加入1.5mol/L的硝酸;

[0075] (3) 将溶液加热到80℃,并按与钼的摩尔比为0.9:1加入钨粉,使钨以钨酸的形式沉淀析出;过滤得到钨酸沉淀和含钼的酸性溶液;

[0076] (4) 所得钨酸沉淀采用氨水溶解,再蒸发结晶得到APT,产品达到国家0级产品;

[0077] (5) 采用离子交换树脂将含钼的酸性溶液中的钼提取,离子交换后液经补加硫酸后再返回步骤(1)或步骤(2)用于沉淀钨酸和钼酸的反应;

[0078] (6) 负载钼的树脂用氨水解吸得到钼酸铵溶液,经酸沉制备得到四钼酸铵,杂质含量达到国标0级产品要求。

[0079] 虽然,上文中已经用一般性说明及具体实施方案对本发明作了详尽的描述,但在本发明基础上,可以对之作一些修改或改进,这对本领域技术人员而言是显而易见的。因此,在不偏离本发明精神的基础上所做的这些修改或改进,均属于本发明要求保护的范围。