

强碱性阴离子交换树脂的钨钼解吸试验研究

王露露,王欣欣,王俊杰,陈利革,刘德智,罗 凯

(洛阳栾川钼业集团钨业有限公司,河南 栾川 471500)

摘要:研究了以 NaOH+NaNO₃ 为解吸剂、H₂O₂ 为强氧化剂,联合从 ZGA351 大孔强碱性阴离子交换树脂中解吸钨、钼。考察了联合解吸剂组成、NaOH 浓度、NaNO₃ 浓度、H₂O₂ 浓度及加入量、NaOH+NaNO₃/H₂O₂ 流速比、解吸次数对钨、钼解吸效果的影响。结果表明:在 NaOH 浓度 1.5 mol/L、NaNO₃ 浓度 5%、H₂O₂ 加入量为理论量 1.2 倍、H₂O₂ 浓度 30%、NaOH+NaNO₃/H₂O₂ 流速比 40 条件下进行 6 次解吸,钨、钼解吸率分别达 99.48%、99.38%,树脂的钼穿透吸附量 107.10 g/L,与新树脂的钼穿透吸附量 107.77 g/L 相当,说明 ZGA351 树脂进行一次解吸—循环吸附后对钼的吸附性能基本保持不变;一次解吸液中钨质量浓度 3.82 g/L,钼质量浓度 10.71 g/L,钼钨比 2.80,调酸后可直接投入工业生产后续工段用于制备钼酸铵产品;30 次解吸—吸附循环试验结果表明,树脂使用寿命可满足工业生产成本要求。该法同步完成了解吸液氧化和树脂再生,可简化工艺流程,降低生产成本,为大孔强碱性阴离子交换树脂的解吸工艺提供一种可行的工艺路线。

关键词:钨;钼;强碱性阴离子交换树脂;分离;解吸;吸附;氧化;再生

中图分类号:TF841.1;TF803.23;O647.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1009-2617(2024)01-0074-06

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2024.01.012

钨和钼作为稀有金属矿物资源被广泛应用于多个领域,同时钨钼相关产品对纯度要求也越来越高^[1],国标 GB/T 3460—2017 规定 MSA-0 级钼酸铵产品中 $w(\text{钼}) \leq 1 \times 10^{-5}$ 。钨钼共生矿石占我国现有白钨资源量的 80%^[2],相似的原子半径、化学价态和性质使得钨、钼分离成为难题^[3]。现有钨钼分离方法主要有沉淀法^[4]、萃取法^[5]、离子交换法^[6]等。其中,离子交换法因具有工艺流程短、易于操作、除杂高效等一系列优点得到广泛应用^[7]。该法是利用弱碱性或强碱性阴离子交换树脂对 MoS₄²⁻ 与 WO₄²⁻ 的交换势差异实现钨、钼分离,之后再根据树脂类型及工业生产需求选择适宜的解吸剂和解吸方法。弱碱性阴离子交换树脂多采用 NaOH 或 NH₃·H₂O 进行解吸^[8-9],强碱性阴离子交换树脂则须额外加入 NaClO、H₂O₂ 等强氧化剂进行辅助解吸^[10]。弱碱性阴离子交换树脂解吸较容易,但树脂对钼的吸附容量很小,废水产生量大,处理成本较高^[11]。相较于弱碱性阴离子树脂,强碱性阴离子交换树脂对 MoS₄²⁻ 的交换势更高、结合能力更强、穿透吸附

量更大^[12],但解吸相对困难,须加入强氧化性物质将 MoS₄²⁻ 氧化为交换势较弱的 MoO₄²⁻ 才能实现树脂解吸,而强氧化剂的加入易造成树脂结构损坏,从而缩短树脂使用寿命^[13-14]。因此,开发经济合理的解吸方法是强碱性阴离子交换树脂工业应用的关键。

试验研究了以 NaOH+NaNO₃ 为解吸剂、H₂O₂ 为强氧化剂联合从负载 MoS₄²⁻ 的饱和 ZGA351 大孔强碱性阴离子交换树脂(简称载钼树脂)中解吸钨钼,考察了联合解吸剂组成、NaOH 浓度、NaNO₃ 浓度、H₂O₂ 浓度及加入量、NaOH+NaNO₃/H₂O₂ 流速比、解吸次数对钨钼解吸效果的影响,以期为实现钨钼资源高效化利用提供一种简单、有效的方法。

1 试验部分

1.1 试验原料与试剂

ZGA351 载钼树脂:钨 38.5 g/L,钼 107.77 g/L,河南某冶炼公司制备仲钨酸铵(APT)离子交换过程中,对 MoS₄²⁻ 的吸附达饱和状态的树脂。

收稿日期:2023-09-13

第一作者简介:王露露(1999—),女,本科,助理工程师,主要研究方向为湿法冶金。

HNO₃ (65%)、NaOH、H₂O₂ (30%) 等,均为分析纯,购自天津市永大化学试剂有限公司。

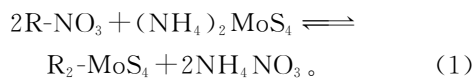
1.2 试验仪器

电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-5000,聚光科技)、离子交换柱(24/29,鹏宇科研玻璃仪器有限公司)及蠕动泵(BT100-3J,保定兰格恒流泵有限公司)。

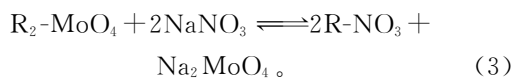
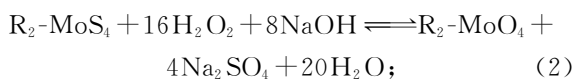
1.3 试验原理

ZGA351 大孔强碱性阴离子交换树脂经预处理后为 NO₃⁻ 型树脂,在制备 APT 离子交换过程中对 MoS₄²⁻ 吸附达饱和状态,得 ZGA351 载钼树脂。强碱性阴离子树脂与离子的结合能力排序为 MoS₄²⁻ > NO₃⁻ > MoO₄²⁻ (WO₄²⁻) > OH⁻, MoS₄²⁻ 与强碱性阴离子交换树脂结合力最强,解吸较为困难,因此,须添加强氧化剂将结合力强的 MoS₄²⁻ 氧化为结合力较弱的 MoO₄²⁻。考虑到 APT 产品纯度要求,试验选择绿色高效、无杂质引入的 H₂O₂ 为氧化剂。为简化流程操作、降低生产成本选用 NaNO₃ 在解吸过程中同步完成树脂再生,也有利于促进解吸反应正向进行。

树脂吸附 MoS₄²⁻ 的化学反应式^[15]为



树脂解吸过程发生的化学反应式如下:



ZGA351 载钼树脂采用 NaOH + NaNO₃ + H₂O₂ 进行一次动态联合解吸,所得一次解吸液为低钨高钼溶液,钼钨比达 3 左右,调酸后可投入工业生产后续工段用于制备钼酸铵产品。用 NaOH + NaNO₃ 配制成解吸剂后再进行多次动态解吸,考虑循环节水因素,可将多次解吸所得解吸液依次作为下一次解吸试验的解吸剂。通过动态循环解吸可使树脂解吸更均匀,避免发生氧化还原反应造成局部过热而对树脂性能造成不良影响。多次动态解吸可最大程度减少用水量和废水产生量,避免树脂吸附时前端出口样中钼质量浓度超标。解吸过程中,在碱性条件下同步完成树脂再生,可避免产生 H₂S 气体,无须添加 H₂S 处理装置,在简化流程操作和降低生产成本的同时,大大降低了风险,解吸后所得 NO₃⁻ 型 ZGA351

树脂洗涤后还可循环使用。

2 试验结果与讨论

2.1 联合解吸剂组成的影响

取 100 mL ZGA351 载钼树脂,分别选用 NaOH、NaOH + NaNO₃、NaOH + H₂O₂、NaNO₃ + H₂O₂、NaOH + NaNO₃ + H₂O₂ 作为解吸剂进行动态解吸。其中,NaOH 浓度 1 mol/L、NaNO₃ 浓度 10%,H₂O₂ 加入量为理论加入量的 1.0 倍,H₂O₂ 浓度 30%,将 NaOH + NaNO₃ 配制成解吸剂,与 H₂O₂ 按流速比 30 通过三通管路汇入主管路后形成联合解吸剂,进行一次循环动态解吸,得到的一次解吸液调酸后用于后续回收工段制备钼酸铵产品。参照目前河南某冶炼公司离子交换工段解吸次数,将 NaOH 和 NaNO₃ 配制成解吸剂后进行二次循环动态解吸,避免吸附时前端出口样中钼质量浓度超标。联合解吸剂组成对钨、钼解吸率和解吸后树脂的钼穿透吸附量的影响试验结果如图 1 所示。

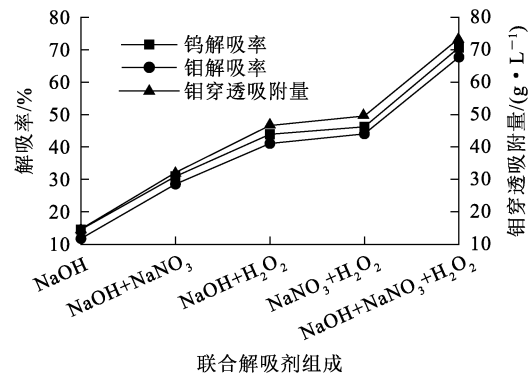


图 1 联合解吸剂组成对钨、钼解吸率和解吸后树脂的钼穿透吸附量的影响

解吸率越高,解吸后树脂的钼穿透吸附量越大,解吸效果越好。由图 1 看出:相较而言,以 NaOH + NaNO₃ + H₂O₂ 为联合解吸剂的钨钼解吸效果最好,相对应解吸后树脂再次吸附的穿透吸附量也最大。这是因为在解吸过程中,NaOH 可防止树脂解吸过程中因 pH 降低而导致的钨钼离子聚合,以及树脂结构被破坏导致的树脂失效;H₂O₂ 通过三通管路汇入主管路后能将 MoS₄²⁻ 氧化为交换势相对较低的 MoO₄²⁻,既可避免 H₂O₂ 直接作用于树脂,延长树脂使用寿命,又能防止 H₂O₂ 被过度稀释造成氧化性能减弱,实现

钼的高效解吸;由于 ZGA351 树脂对 NO_3^- 的吸附能力大于 MoO_4^{2-} , NaNO_3 作为再生剂,能提供 NO_3^- , NO_3^- 在与 MoO_4^{2-} 发生离子交换解吸的同时完成树脂再生,可直接进行循环利用,简化操作流程。在此试验条件下,用 $\text{NaOH} + \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ 进行联合解吸,钨解吸率为 70.65%,钼解吸率为 70.15%,穿透吸附量为 73.50 g/L。为获得满意的解吸效果,还需要进一步考察最佳解吸试验条件。

2.2 $\text{NaOH} + \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ 联合解吸钨、钼

2.2.1 NaOH 浓度对钨、钼解吸的影响

取 100 mL ZGA351 载钼树脂,以 $\text{NaOH} + \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ 为联合解吸剂动态解吸 2 次,其中 NaNO_3 浓度 10%、 H_2O_2 加入量为理论加入量的 1.0 倍、 H_2O_2 浓度 30%、 $\text{NaOH} + \text{NaNO}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$ 流速比 30。 NaOH 浓度对钨、钼解吸率及解吸后树脂的钼穿透吸附量的影响试验结果如图 2 所示。

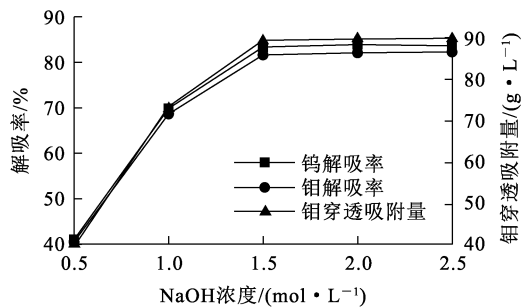


图 2 NaOH 浓度对钨、钼解吸率及解吸后树脂的钼穿透吸附量的影响

由图 2 看出,随 NaOH 浓度增大,钨、钼解吸率及解吸后树脂的钼穿透吸附量均先升高后趋于平稳; NaOH 浓度增至 1.5 mol/L 时,钨解吸率为 83.38%,钼解吸率为 83.14%,钼穿透吸附量为 89.38 g/L; NaOH 浓度小于 1.5 mol/L 时,解吸氧化过程会消耗 OH^- ,使解吸液 pH 降至中性或酸性,从而导致钨、钼解吸率和树脂穿透吸附量均较低,此时还会产生 H_2S 气体,存在安全风险; NaOH 浓度大于 1.5 mol/L 时,钨、钼解吸率无明显变化,但过量 NaOH 不但会增加试剂成本,而且会为后续树脂洗涤及一次解吸液调酸进入后续回收工段生产钼酸铵产品带来困难。综合考虑,确定 NaOH 浓度以 1.5 mol/L 为宜。

2.2.2 NaNO_3 浓度对钨、钼解吸的影响

取 100 mL ZGA351 载钼树脂,以 $\text{NaOH} + \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ 为联合解吸剂动态解吸 2 次,其中 NaOH 浓度 1.5 mol/L、 H_2O_2 加入量为理论加入量的 1.0 倍、 H_2O_2 浓度 30%、 $\text{NaOH} + \text{NaNO}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$ 流速比 30。 NaNO_3 浓度对钨、钼解吸率及解吸后树脂的钼穿透吸附量的影响试验结果如图 3 所示。

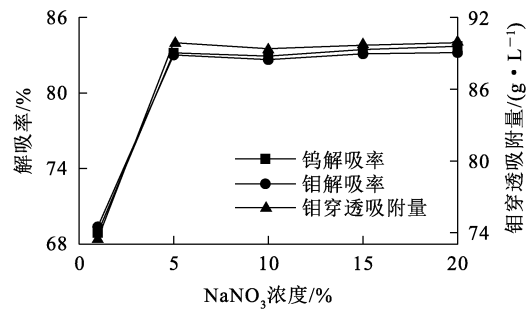


图 3 NaNO_3 浓度对钨、钼解吸率及解吸后树脂的钼穿透吸附量的影响

由图 3 看出,随 NaNO_3 浓度增大,钨、钼解吸率及解吸后树脂的钼穿透吸附量均先升高后趋于平稳; NaNO_3 浓度增至 5% 时,钨解吸率为 83.38%,钼解吸率为 83.51%,钼穿透吸附量为 89.88 g/L; NaNO_3 浓度小于 5% 时,解吸过程中 NO_3^- 含量不足,钨、钼离子不能从树脂上完全被交换分离,树脂无法彻底再生转型,导致钼穿透吸附量较小; NaNO_3 浓度大于 5% 时,钨、钼解吸率变化较小,但 NaNO_3 过量会造成试剂成本增加,后续树脂洗涤水量增大,还易使最终产品杂质含量超标。综合考虑,确定 NaNO_3 浓度以 5% 为宜。

2.2.3 H_2O_2 加入量对钨、钼解吸的影响

取 100 mL ZGA351 载钼树脂,以 $\text{NaOH} + \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ 为联合解吸剂动态解吸 2 次,其中 NaOH 浓度 1.5 mol/L、 NaNO_3 浓度 5%、 H_2O_2 浓度 30%、 $\text{NaOH} + \text{NaNO}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$ 流速比 30。 H_2O_2 加入量对钨、钼解吸率及解吸后树脂的钼穿透吸附量的影响试验结果如图 4 所示。可以看出,随 H_2O_2 加入量增加,钨钼解吸率均先升高后趋于平稳,解吸后树脂的钼穿透吸附量则先升高后快速降低; H_2O_2 加入量为理论量 1.2 倍时,钨解吸率为 89.61%,钼解吸率为 89.64%,钼穿透吸附量为 96.43 g/L。由于 H_2O_2 易分解,加

入量需略多于理论量, H_2O_2 加入量小于理论量 1.2 倍时, MoS_4^{2-} 不能被完全氧化为交换势较低的 MoO_4^{2-} , 从而导致钨钼解吸率和对应穿透吸附量较低; H_2O_2 加入量大于理论量 1.2 倍时, H_2O_2 会对树脂结构造成不可逆的损坏, 使钼穿透吸附量降低, 还会影响树脂使用寿命。综合考虑, 确定 H_2O_2 加入量为理论量 1.2 倍为宜。

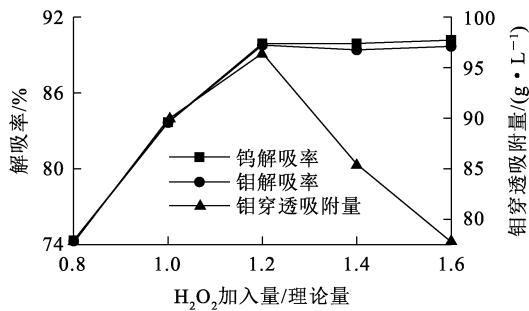


图 4 H_2O_2 加入量对钨、钼解吸率及解吸后树脂的钼穿透吸附量的影响

2.2.4 H_2O_2 浓度对钨、钼解吸的影响

取 100 mL ZGA351 载钼树脂, 以 $NaOH + NaNO_3 + H_2O_2$ 为联合解吸剂动态解吸 2 次, 其中 $NaOH$ 浓度 1.5 mol/L、 $NaNO_3$ 浓度 5%、 H_2O_2 加入量为理论量 1.2 倍、 $NaOH + NaNO_3 / H_2O_2$ 流速比 30。 H_2O_2 浓度对钨、钼解吸率及解吸后树脂的钼穿透吸附量的影响试验结果如图 5 所示。

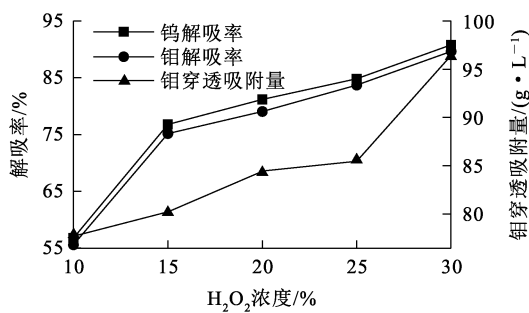


图 5 H_2O_2 浓度对钨、钼解吸率及解吸后树脂的钼穿透吸附量的影响

由图 5 看出, 随 H_2O_2 浓度增大, 钨、钼解吸率及解吸后树脂的钼穿透吸附量均升高: H_2O_2 浓度为 30% 时, 钨解吸率为 89.87%, 钼解吸率为 89.64%, 穿透吸附量为 96.43 g/L; H_2O_2 浓度较

低时, 其氧化性较弱, 对 MoS_4^{2-} 的氧化能力不足, 从而导致钨、钼解吸率及对应的钼穿透吸附量均较低。 H_2O_2 浓度越低, 联合解吸剂用量越大, 废水产生量也越大, 且还会导致一次解吸液中钨钼被过多稀释, 从而给后续回收处理工段带来困难; H_2O_2 浓度过高, 大于 30% 时, 工业应用储量易造成重大危险源, 危险性较高。综合考虑, 确定 H_2O_2 浓度以 30% 为宜。

2.2.5 $NaOH + NaNO_3 / H_2O_2$ 流速比对钨、钼解吸的影响

取 100 mL ZGA351 载钼树脂, 以 $NaOH + NaNO_3 + H_2O_2$ 为联合解吸剂, 其中 $NaOH$ 浓度 1.5 mol/L、 $NaNO_3$ 浓度 5%、 H_2O_2 浓度 30%, H_2O_2 加入量为理论量 1.2 倍, $NaOH$ 和 $NaNO_3$ 配制成解吸剂后和 H_2O_2 通过三通管路以一定流速比汇入主管路后形成联合解吸剂进行第 1 次循环动态解吸, $NaOH$ 和 $NaNO_3$ 配制成解吸剂后进行第 2 次动态解吸。 $NaOH + NaNO_3 / H_2O_2$ 流速比对钨、钼解吸率及解吸后树脂的钼穿透吸附量的影响试验结果如图 6 所示。

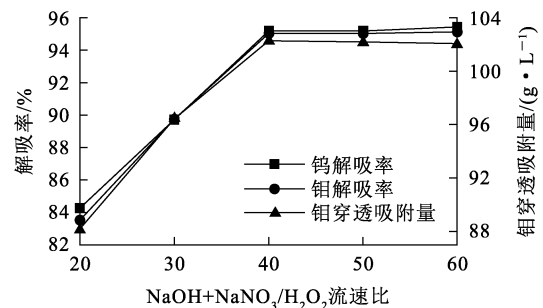


图 6 $NaOH + NaNO_3 / H_2O_2$ 流速比对钨、钼解吸率及解吸后树脂的钼穿透吸附量的影响

由图 6 看出, 随 $NaOH + NaNO_3 / H_2O_2$ 流速比增大, 钨、钼解吸率及解吸后树脂的钼穿透吸附量均先升高后趋于平稳: $NaOH + NaNO_3 / H_2O_2$ 流速比为 40 时, 钨解吸率为 94.81%, 钼解吸率为 94.92%, 钼穿透吸附量为 102.27 g/L; $NaOH + NaNO_3 / H_2O_2$ 流速比小于 40 时, 单位时间内解吸剂循环次数减少, 树脂动态吸附不均匀, 钨、钼解吸率及对应钼穿透吸附量较低。流速比过小易导致 H_2O_2 加入后发生的氧化还原反应剧烈, 从而引发树脂局部过热, 对树脂结构造成损坏, 影响使用寿命; $NaOH + NaNO_3 / H_2O_2$ 流速比大于 40

时,钨、钼解吸率无明显变化。综合考虑,确定NaOH+NaNO₃/H₂O₂流速比以40为宜。

2.2.6 解吸次数对钨、钼解吸的影响

取100 mL ZGA351载钼树脂,以NaOH+NaNO₃+H₂O₂为联合解吸剂进行1次循环动态解吸,其中NaOH浓度1.5 mol/L、NaNO₃浓度5%、H₂O₂加入量为理论量1.2倍、H₂O₂浓度30%、NaOH+NaNO₃/H₂O₂流速比40。再以NaOH+NaNO₃配制成解吸剂进行后续多次动态解吸。解吸次数对钨钼解吸率和解吸后树脂的钼穿透吸附量的影响试验结果如图7所示。

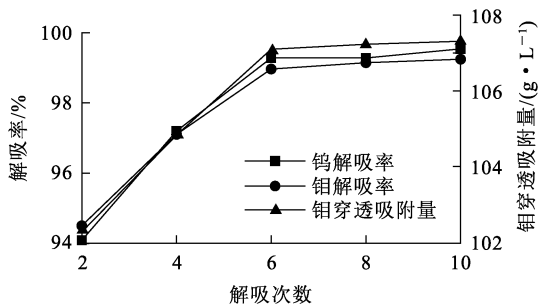


图7 解吸次数对钨、钼解吸率及解吸后树脂的钼穿透吸附量的影响

由图7看出,随解吸次数增加,钨、钼解吸率及钼穿透吸附量均先升高后趋于平稳:解吸6次时,钨解吸率为99.48%,钼解吸率为99.38%,钼穿透吸附量为107.10 g/L;解吸次数小于6次时,解吸剂对钨、钼离子的解吸不彻底,造成树脂转型不充分,钨、钼解吸率和对应的钼穿透吸附量较低;解吸次数大于6次时,钨、钼解吸率无明显变化。解吸次数过多会延长解吸时间,导致废水量增大,生产效率降低。综合考虑,确定解吸次数以6次为宜。考虑循环节水因素,可将2~6次解吸液依次用于下一批树脂1~5次的解吸试验。

2.3 树脂再生性能测试

取100 mL ZGA351载钼树脂,每次解吸试验以NaOH+NaNO₃+H₂O₂为联合解吸剂,其中NaOH浓度1.5 mol/L、NaNO₃浓度5%、H₂O₂浓度30%、H₂O₂加入量为理论量1.2倍、NaOH+NaNO₃/H₂O₂流速比40,解吸分6次进行。为验证树脂使用寿命能否满足工业生产成本要求,在上述最优解吸条件下进行30次动态解吸—吸附循环试验。树脂循环使用次数对钨、钼

解吸率和解吸后树脂的钼穿透吸附量的影响试验结果如图8所示。

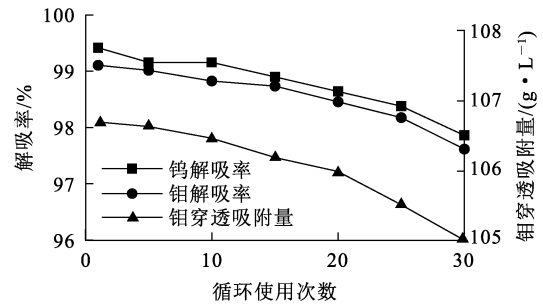


图8 循环使用次数对钨、钼解吸率和解吸后树脂的钼穿透吸附量的影响

由图8看出,钨、钼解吸率和解吸后树脂的钼穿透吸附量均随动态解吸—吸附循环次数增加而降低;循环到第30次时,钨、钼解吸率分别达97.92%、97.89%,相较第1次解吸—吸附循环分别降低1.56%、1.49%,钼穿透吸附量为105 g/L,相较第1次解吸—吸附循环降低2.1 g/L。说明树脂再生性能良好,使用寿命符合生产折损要求,可用于工业化生产应用。

3 结论

1)采用NaOH+NaNO₃+H₂O₂作为联合解吸剂,在NaOH浓度1.5 mol/L、NaNO₃浓度5%、H₂O₂浓度30%、H₂O₂加入量为理论量1.2倍、NaOH+NaNO₃/H₂O₂流速比40的最优条件下,解吸6次后钨解吸率为99.48%,钼解吸率为99.38%,解吸后树脂的钼穿透吸附量为107.10 g/L,相较于新树脂107.77 g/L,解吸后树脂吸附量几乎不受影响。

2)一次解吸液中钨质量浓度3.82 g/L,钼质量浓度10.71 g/L,钼钨比2.80,调酸后可投入工业生产后续工段用于制备钼酸铵产品。树脂经30次解吸—吸附循环后,钨、钼解吸率分别为97.92%、97.89%,钼穿透吸附量为105 g/L,树脂再生性能良好,使用寿命可满足工业生产折损要求。

3)该法流程简单,成本低,废水产生量少,不产生H₂S气体,解吸过程中可同步完成解吸液氧化和树脂再生,通过三通管路添加H₂O₂的方式能避免氧化过程对树脂寿命造成影响,具有一定推广应用价值。

参考文献:

- [1] 李洪桂,赵中伟,霍广生. 相似元素的深度分离[J]. 中国有色金属学报,2003(1):234-240.
- [2] 潘兆槽. 结晶学及矿物学:下册[M]. 北京:地质出版社,1985:222-226.
- [3] 蔡圆圆,马立文,席晓丽. 从含钼多元素体系中协同萃取钼的研究现状[J]. 湿法冶金,2021,40(3):179-185.
- [4] SMITH G S. Recovery of molybdenum and tungsten from ores;US939888[P]. 1944-01-25.
- [5] NING P, CAO H B, ZHANG Y. Selective extraction and deep removal of tungsten from sodium molybdate solution by primary amine N1923[J]. Separation and Purification Technology,2009,70(1):27-33.
- [6] 肖连生,龚柏藩,王学文,等. 一种从高浓度钼酸盐溶液中深度净化除去微量钨的方法;CN101264933[P]. 2008-09-17.
- [7] 郑枝木. 湿法冶金过程中钨的除钼纯化[J]. 福建冶金,2018,47(2):34-36.
- [8] 袁斌,邓舜勤. 用离子交换法从钨溶液中分离钼[J]. 湿法冶金,2003,22(2):69-78.
- [9] 郭超,肖连生,曹佐英. 一种新型树脂从钨酸盐溶液中分离钼的研究[J]. 中国钨业,2010,25(4):31-34.
- [10] 杨骁,肖连生. 特种树脂吸附沉淀法从钨酸铵溶液中分离钼的研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2010(4):37-40.
- [11] 霍广生,李洪桂,孙培梅,等. 弱碱性阴离子交换树脂在钨钼分离中的应用[J]. 中南工业大学学报(自然科学版),2000(1):30-33.
- [12] 赵文迪,章晓林,王其宏,等. 钨钼分离工艺及机理研究进展[J]. 有色金属工程,2019,9(4):41-48.
- [13] 肖连生,张启修,龚柏藩,等. 密实移动床-流化床离子交换除钼技术在工业上的应用[J]. 中国钨业,2001(2):26-29.
- [14] 肖连生,张启修,龚柏藩,等. 密实移动床-流化床离子交换技术从钨酸盐溶液中除钼试验研究[J]. 矿冶工程,2001(3):66-68.
- [15] 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(4):42-45.

Tungsten and Molybdenum Desorption of Strong Basic Anion Exchange Resin

WANG Lulu, WANG Xinxin, WANG Junjie, CHEN Lige, LIU Dezhi, LUO Kai

(Luoyang Luanchuan Molybdenum Group Tungsten Co., Ltd., Luanchuan 471500, China)

Abstract: The desorption of tungsten and molybdenum from ZGA351 porous strong basic anion exchange resin using NaOH+NaNO₃ as desorption agent and H₂O₂ as strong oxidant was studied. The effects of combined adsorbent composition, concentration of NaOH, concentration of NaNO₃, concentration and dosage of H₂O₂, flow rate ratio of NaOH+NaNO₃/H₂O₂ and desorption times on the desorption of tungsten and molybdenum were investigated. The results show that under the conditions of NaOH concentration of 1.5 mol/L, NaNO₃ concentration of 5%, H₂O₂ addition of 1.2 times the theoretical dosage, H₂O₂ concentration of 30%, the NaOH+NaNO₃/H₂O₂ flow rate of 40 for 6 times, the tungsten and molybdenum desorption rate are 99.48% and 99.38%, respectively. The molybdenum penetration adsorption capacity of the resin is 107.10 g/L, which is similar to that of the new resin 107.77 g/L, indicating that the adsorption properties of ZGA351 resin remained basically unchanged after one desorption and cyclic adsorption. The mass concentration of tungsten in the primary desorption solution is 3.82 g/L, the mass concentration of molybdenum is 10.71 g/L, and the ratio of molybdenum to tungsten is 2.80. After adjusting the acid, it can be directly put into the subsequent industrial production section to make ammonium molybdate products. The results of 30 desorption and adsorption cycles show that the service life of the resin can meet the requirements of industrial production cost. The method synchronizes the process of liquid absorption oxygenation and resin regeneration. The process is simplified, the production cost is reduced, and a feasible process route is explored for the desorption process of large pore strong basic anion exchange resin.

Key words: tungsten; molybdenum; strong basic anion exchange resin; separation; desorption; adsorption; oxidation; regeneration