

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2022.09.016

废石化催化剂萃钒余液中钼的回收

马致远^{1,2,3}, 刘勇^{1,2,3}, 吕建芳^{1,2,3}, 吕先谨^{1,2,3}, 周吉奎^{1,2,3}

- (1. 广东省科学院资源利用与稀土开发研究所, 广州 510650;
2. 广东省矿产资源开发和综合利用重点实验室, 广州 510650;
3. 稀有金属分离与综合利用国家重点实验室, 广州 510650)

摘要:采用 N235+仲辛醇+磺化煤油萃取体系+氨水反萃体系对废石化催化剂萃钒余液进行钼的回收研究,考察了各因素对钼萃取率和反萃率的影响,并获得优化条件,同时对钼反萃液进行钼酸铵产品的制备。结果表明:在萃取条件为初始 pH 2.0、萃取体系 20% N235+5% 仲辛醇浓度+75% 磺化煤油、萃取相比 O/A=1/5、萃取时间 5 min 的条件下,Mo 萃取率达到 99.23%;反萃条件为反萃相比 O/A=5/1、氨水体积浓度 15%、反萃时间 3 min,Mo 反萃率达到 99.36%,反萃液中 Mo 浓度可满足沉钼要求;反萃液采用酸沉结晶法制备钼酸铵产品,钼以四钼酸铵产品析出,产品纯度为 99.62%,达到了 GB/T 3460—2007-MSA-3 标准。

关键词: N235; 钼; 萃取; 反萃; 钼酸铵

中图分类号: TF804.2; TF841.2

文献标志码: A

文章编号: 1007-7545(2022)09-0112-05

Separation and Extraction of Vanadium from Alkaline Leaching Solution of Spent Petrochemical Catalyst

MA Zhi-yuan^{1,2,3}, LIU Yong^{1,2,3}, LYU Jian-fang^{1,2,3}, LYU Xian-jin^{1,2,3}, ZHOU Ji-kui^{1,2,3}

(1. Institute of Resources Utilization and Rare Earth Development, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China;

2. Guangdong Provincial Key Laboratory of Development and Comprehensive Utilization of Mineral Resources, Guangzhou 510650, China;

3. State Key Laboratory of Separation and Comprehensive Utilization of Rare Metals, Guangzhou 510650, China)

Abstract: The extraction system (N235 + sec-octanol + sulfonated kerosene) + ammonia water back extraction system was proposed to study recovery of molybdenum from raffinate of vanadium extraction from waste petrochemical catalyst. Effects of factors on molybdenum extraction rate and back extraction rate were investigated to obtain the optimal conditions, and ammonium molybdate products were prepared from molybdenum back extraction solution. The results show that extraction rate of molybdenum is 99.23% under the conditions including initial pH value of 2.0, 20% N235 + 5% sec-octanol + 75% sulfonated kerosene, O/A = 1/5, and extraction time of 5 min. Back extraction rate of molybdenum is 99.36% under the conditions including O/A = 5/1, volume concentration of $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ of 15%, and back extraction time of 3 min. The concentration of Mo in back extraction solution can meet the requirement of molybdenum precipitation, which can be used to prepare ammonium molybdate products by acid precipitation crystallization method. Molybdenum is precipitated as ammonium tetrachromate product with purity of 99.62%. The ammonium molybdate products conform to the standard of GB/T 3460—2007-MSA-3.

Key words: N235; molybdenum; extraction; back extraction; ammonium molybdate

收稿日期: 2022-04-20

基金项目: 广州市科技计划项目(202102021060); 广东省科学院发展专项资金项目(2022GDASZH-2022010104)

作者简介: 马致远(1988-), 男, 博士, 高级工程师; 通信作者: 吕建芳(1991-), 男, 博士, 工程师

随着科技的不断进步,钼及其化合物被广泛应用于钢铁工业、化工、电子技术、医药和农业等领域,其中钼酸铵是高纯度钼制品、钼催化剂、钼颜料等的基本原料^[1-4]。钼酸铵的种类较多,其中比较常见的有:二钼酸铵、四钼酸铵、七钼酸铵等。溶液中制备钼酸铵的方法一般有离子交换法、溶剂萃取法^[5-8]等。离子交换法是利用离子交换树脂的官能团特异性选择性吸附钼,实现与杂质的分离,进而通过蒸发结晶的方法制备钼酸铵产品,具有选择性好、回收率高、设备简单等优点^[9-10],但由于离子交换树脂具有一定的饱和度,不适于处理高浓度的钼溶液。相对来说,溶剂萃取法适用的钼浓度范围较大,具有操作简便、易于实现连续化、自动化控制、回收率高、成本低等特点,被广泛应用于含钼溶液中钼酸铵产品的制备^[11-12]。本文采用 N235+仲辛醇+磺化煤油体系对废石化催化剂萃钼余液进行萃取试验,采用氨水反萃体系对负载有机相进行反萃试验,采用酸沉结晶法从反萃液中制备钼酸铵产品试验,并对主要影响因素进行了优化分析。

1 试验部分

1.1 试验原料

原料为某废石化催化剂碱浸液经过 N263 萃取钼工艺处理后产生的萃余液,主要以钼为主要元素,含有少量的钒和微量的 Al、P、Si 等杂质。萃余液中 V、Mo、Al、P、Si 的含量分别为 3.77 g/L、0.13 g/L、17.11 mg/L、<0.01 mg/L、4.21 mg/L。

1.2 试验方法

萃取与反萃工艺采用的设备为萃取振荡器,将一定量配好的有机相或负载有机相与钼萃余液或反萃剂,按照一定的体积比例混合,置于分液漏斗中,设定振荡时间,振荡完毕后,静置分液。水相中的 V、Mo、Al、P、Si 等元素的分析均采用 ICP-OES 检测,以此计算工艺过程的萃取率和反萃率。

2 结果与讨论

2.1 萃取试验

2.1.1 初始 pH 的影响

试验条件:萃取剂(N235)体积浓度 30%、仲辛醇浓度 5%、萃取时间 3 min、萃取相比(有机相/水相体积比)O/A=1/3。初始 pH 对 Mo 萃取率的影响如图 1 所示。从图 1 可见,Mo 萃取率受 pH 的影响较大,随着 pH 的升高,Mo 萃取率降低,pH 由 2 升高至 6 时,Mo 萃取率由 98.82%降至 3.87%,这

是由于不同 pH 条件下,溶液中钼离子存在的形态不同,萃取剂中的官能团与不同形态的金属结合能力具有一定的差异性,导致钼的萃取效果变化较大。综合考虑,初始 pH 选取 2.0 较为合适。

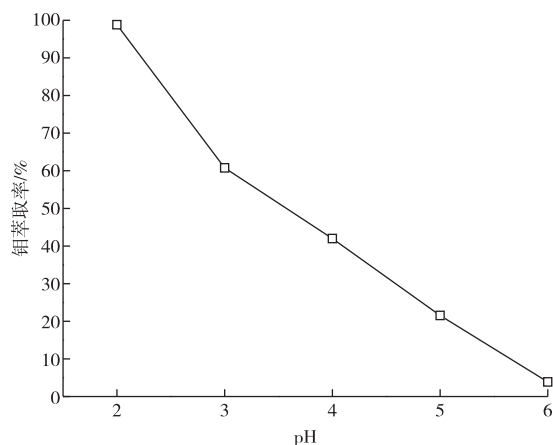


图 1 初始 pH 对钼萃取率的影响

Fig. 1 Effect of initial pH value on molybdenum extraction rate

2.1.2 萃取剂浓度的影响

试验条件:初始 pH 2.0、仲辛醇浓度 5%、萃取时间 3 min、萃取相比 O/A=1/3。萃取剂浓度对 Mo 萃取率的影响曲线见图 2。由图 2 可知,萃取剂的浓度从 10% 升高到 20% 时,Mo 萃取率从 62.17% 升高到 96.77%,再增加萃取剂浓度,Mo 萃取率升高则不明显。考虑经济效益因素,选择萃取剂的质量浓度为 20%。

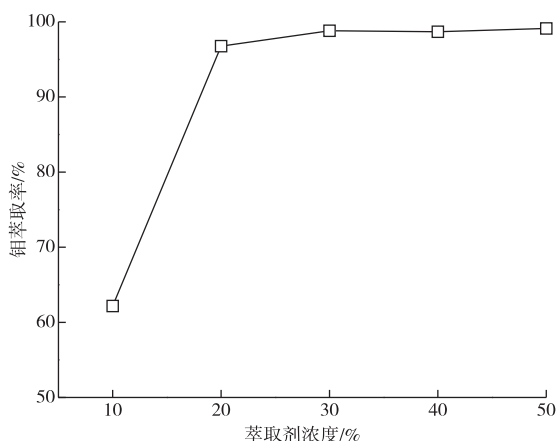


图 2 萃取剂浓度对钼萃取率影响

Fig. 2 Effect of extractant concentration on molybdenum extraction rate

2.1.3 萃取相比的影响

试验条件:初始 pH 2.0、萃取剂浓度 20%、仲辛醇浓度 5%、萃取时间 3 min。萃取相比对 Mo 萃

取率的影响曲线见图3。由图3可知,随着相比的不断降低,Mo萃取率随之降低。当相比为O/A在1/2~1/5时,萃取率变化较小,维持在96%左右,但试验发现,当相比为1/6时,有机相和水相混合震荡后容易发生乳化,不利于萃取的连续性,综合考虑富集情况,选择相比O/A为1/5较适宜。

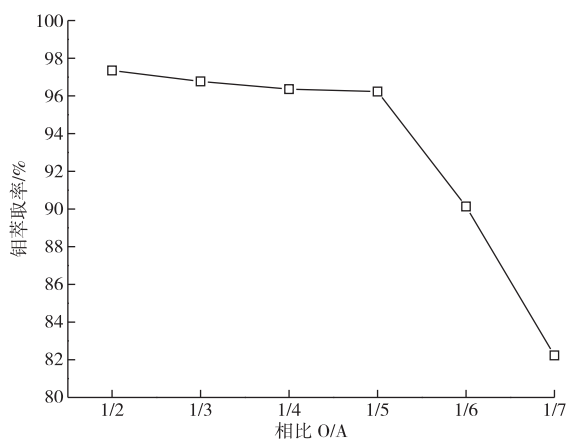


图3 萃取相比对钼萃取率影响

Fig. 3 Effect of O/A on molybdenum extraction rate

2.1.4 萃取时间的影响

试验条件:初始 pH 2.0、萃取剂浓度 20%、仲辛醇浓度 5%、萃取相比 O/A = 1/5。萃取时间对 Mo 萃取率的影响曲线见图4。如图4所示,当萃取时间少于 5 min 时,Mo 萃取率的提高显著,当萃取时间由 1 min 延长到 5 min 时,Mo 萃取率从 90.06% 提高到 99.23%;而当萃取时间超过 5 min 时,随着时间延长,萃取剂的萃取能力已经达到饱和,Mo 萃取率的变化趋于平缓,这说明 N235 在酸性溶液中萃取 Mo 的反应在 5 min 内就达到了反应

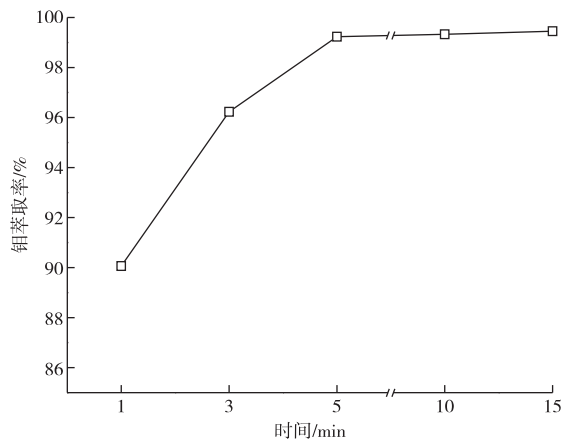


图4 萃取时间对钼萃取率影响

Fig. 4 Effect of extraction time on molybdenum extraction rate

平衡,再延长萃取时间对钼萃取效果的提高没有显著的影响。综合考虑,萃取时间选取 5 min 较适宜。

2.2 反萃试验

2.2.1 反萃相比的影响

试验条件:氨水体积浓度 10%、反萃时间 10 min。反萃相比对 Mo 反萃率的影响曲线见图5。当反萃相比 O/A 在 2/1~5/1 时,随着反萃相比的增大,反萃率变化较小。当相比超过 5/1 时,反萃率明显降低。当反萃相比过大时,氨水量不足,负载有机相中钼不能被完全萃取,降低了钼的反萃率;另外,相比超过 O/A=5/1 时容易出现第三相,对后续的分相不利。因此,选取合适的反萃相比为 5/1。

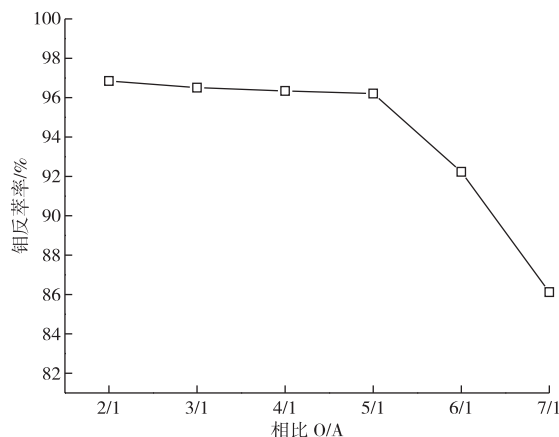


图5 反萃相比对钼反萃率的影响

Fig. 5 Effect of O/A on molybdenum back extraction rate

2.2.2 氨水浓度的影响

试验条件:反萃相比 O/A = 5/1、反萃时间 10 min。氨水浓度对 Mo 反萃率的影响见图6。由

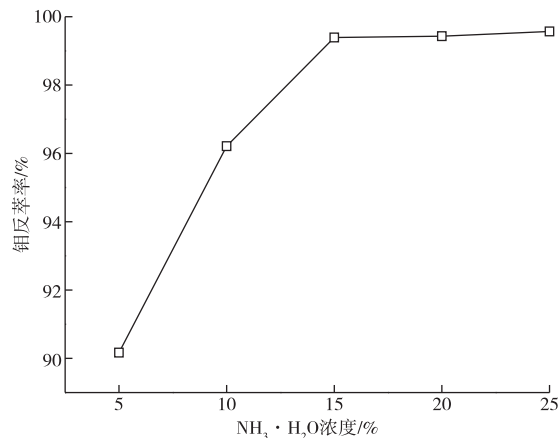


图6 氨水浓度对钼反萃率的影响

Fig. 6 Effect of NH₃ · H₂O concentration on molybdenum back extraction rate

图 6 可知,氨水浓度为 5%~15%时,随着氨水浓度的升高,Mo 反萃率变化显著,继续增加氨水浓度,Mo 反萃率变化趋于平缓,而且容易造成氨水过剩浪费。综合考虑 Mo 反萃率与成本,氨水浓度选择 15%。

2.2.3 反萃时间的影响

试验条件:反萃相比 O/A=5/1、氨水体积浓度 15%。反萃时间对 Mo 反萃率的影响曲线如图 7 所示,当反萃时间少于 3 min 时,Mo 反萃率的提高显著;而当时间超过 3 min 时,随着时间延长,Mo 反萃率反而降低,说明时间太长不利于两相分离,而且增加能耗,但反萃时间太短,两相反应不充分,反萃率低。综上,反萃时间选取 3 min 为最佳。

2.3 钼酸铵产品的制备

往烧杯中倒入一定体积的钼反萃液,控制温度为 45 ℃左右,磁力搅拌器转速约 300 r/min,加入浓盐酸调节 pH 为 2 左右,搅拌 30 min,溶液出现大量的结晶,搅拌结束后,降温,并进行适当的搅拌,然后过滤,采用稀盐酸溶液洗涤,获得钼酸铵产品。将制备的钼酸铵产品进行化学成分分析,结果如表 1 所

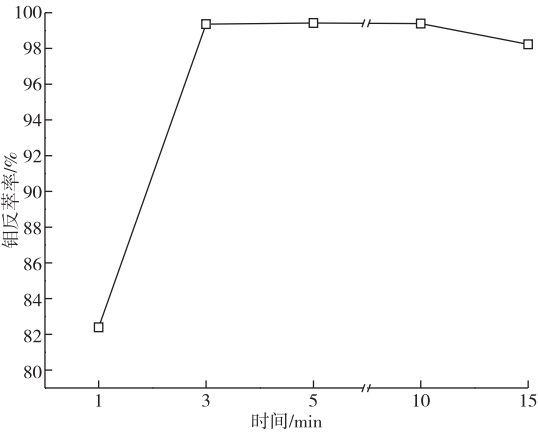


图 7 反萃时间对钼反萃率的影响

Fig. 7 Effect of time on molybdenum back extraction rate

示,Mo 含量为 60.9%,可推算所制备的钼酸铵产品中四钼酸铵((NH₄)₂Mo₄O₁₃)的纯度为 99.62%,产品符合 GB/T 3460—2007-MSA-3 标准,钼回收率达到 95.60%。

表 1 钼酸铵产品化学分析

Table1 Chemical analysis of ammonium molybdate product(mass fraction)													/%
元素	Mo	Al	Bi	Ca	Cd	Cu	Fe	Mg	Ni	Na	P	Pb	Sn
钼酸铵产品	60.9	<0.001	0.000 6	0.001 5	0.000 5	0.000 4	0.000 8	<0.001	0.000 6	0.004	0.000 7	0.000 3	0.000 4
GB/T 3460—2007-MSA-3	≥56 (四钼酸铵)	0.001	0.000 6	0.002	0.000 6	0.000 6	0.001	0.001	0.000 8	0.005	0.001	0.000 6	0.000 6

3 结论

- 1)采用 N235 萃取、氨水反萃、酸沉结晶处理某废石化催化剂萃钼余液是完全可行的。
- 2)最优萃取条件:初始 pH 2.0、萃取剂浓度 20%、仲辛醇浓度 5%、萃取相比 O/A=1/5、萃取时间 5 min,Mo 萃取率达到 99.23%。
- 3)最优反萃条件:反萃相比 O/A=5/1、氨水体积浓度 15%、反萃时间 3 min,Mo 反萃率达到 99.36%,反萃液中 Mo 浓度可满足沉钼要求。
- 4)反萃液采用酸沉结晶法制备钼酸铵产品,钼以四钼酸铵产品析出,钼回收率达到 95.60%,产品纯度为 99.62%,产品符合 GB/T 3460—2007-MSA-3 标准。

参考文献

[1] 蒋永林,刘秉国,曲雯雯,等.微波焙烧辉钼矿制备三氧化钼研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2019(3):35-39.
JIANG Y L, LIU B G, QU W W, et al. Study on

preparation of molybdenum trioxide from molybdenite by microwave roasting [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2019(3):35-39.

[2] 赵恒勤,井小静,刘红召,等. 钼精矿焙烧烟尘中回收铼和钼的研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2019(2):47-50.
ZHAO H Q,JING X J,LIU H Z,et al. Study on recovery of rhenium and molybdenum from roasting dust of molybdenum [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2019(2):47-50.

[3] 孙凯学. 钼酸铵制备技术研究现状[J]. 云南化工,2021, 48(10):32-34.
SUN K X. Research status of ammonium molybdate preparation technology[J]. Yunnan Chemical Technology, 2021,48(10):32-34.

[4] 田建荣. 钼酸铵生产中氨浸工序控制要素分析[J]. 中国钼业,2022,46(1):41-43.
TIAN J R. Influence of ammonia leaching process on molybdenm content in ammonia leaching residue[J]. China Molybdenum Industry, 2022,46(1):41-43.

[5] 王磊,周新文,唐丽霞. 离子交换树脂从酸性废水中回收钼的研究[J]. 中国钼业,2015,39(4):48-49.

- WANG L, ZHOU X W, TANG L X. Study on recycling Mo from the acidic waste water by ion exchange resin[J]. China Molybdenum Industry, 2015, 39(4): 48-49.
- [6] FU Y F, XIAO Q G, GAO Y Y, et al. Direct extraction of Mo(VI) from acidic leach solution of molybdenite ore by ion exchange resin: Batch and column adsorption studies[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2018, 28(8): 1660-1669.
- [7] 刘红召, 井小静, 张博, 等. 提高钼冶炼废酸中钼离子交换吸附性能的研究[J]. 稀有金属, 2019, 43(3): 312-318.
- LIU H Z, JING X J, ZHANG B, et al. Method for improving ion-exchange adsorption performance of Mo in spraying water[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2019, 43(3): 312-318.
- [8] 周小舟, 沈裕军, 彭俊, 等. 采用萃取法从高硫钼酸铵溶液中回收钼的研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2021, 49(2): 1-4.
- ZHOU X Z, SHEN Y J, PENG J, et al. Study on recovery of molybdenum from high-sulphate ammonium molybdate solution by extraction[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2021, 49(2): 1-4.
- [9] 刘付平. 两种N类吸附材料的合成及其对钼精矿焙烧淋洗液中铈回收应用研究[D]. 南昌: 东华理工大学, 2021.
- LIU F P. Synthesis of two N-type adsorption materials and their application in recovery of rhenium from leaching solution of molybdenum concentrate roasting [D]. Nanchang: East China University of Technology, 2021.
- [10] 赵可江, 王俊, 崔俊峰, 等. 絮凝沉淀法和离子交换法对比处理含钼地表水研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2021(6): 109-114.
- ZHAO K J, WANG J, CUI J F, et al. Comparison research on treatment of molybdenum contaminated surface water by flocculation precipitation and ion exchange method[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2021(6): 109-114.
- [11] 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.
- CAI Y Y, MA L W, XI X L. Research status on synergistic extraction of molybdenum from multi-element system containing molybdenum[J]. Hydrometallurgy of China, 2021, 40(3): 179-185.
- [12] 张孟磊. 加氢脱硫废催化剂中钼钴组分的高效分离与回收研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2021.
- ZHANG M L. Research of efficient separation and recovery molybdenum and cobalt from spent hydrosulfurization catalyst[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2021.

(上接第 100 页)

- [8] 熊甲成, 李存兄, 张利波, 等. 湿法炼锌有机物净化钴渣中钴的回收工艺研究[J]. 中国有色冶金, 2022, 51(1): 15-22.
- XIONG J C, LI C X, ZHANG L B, et al. Process for recovering cobalt from organically cobalt residue in zinc hydrometallurgy[J]. Journal of Materials Science and Technology, 2022, 51(1): 15-22.
- [9] 潘荣选, 俞鹰, 钱俊杰, 等. 福美钠钴渣回收钴的实验研究[J]. 广州化工, 2020, 48(7): 89-91.
- PAN R X, YU Y, QIAN J J, et al. Experimental study on recovery of cobalt from formamide sodium cobalt slag[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2020, 48(7): 89-91.
- [10] 吕拴锁. 消除工业硫化钠水溶液中黄色的技术改造[J]. 化工科技, 2000, 8(3): 57-60.
- LYU S S. Technical transformation about decolouring in aqueous solution of industrial grade sodium sulfide[J]. Chemical Science and Technology, 2000, 8(3): 57-60.