

采用硫酸酸沉法从高硫钼酸铵溶液中回收钼的工艺研究^①

王晓亮, 沈裕军, 彭俊, 刘强, 周小舟

(长沙矿冶研究院有限责任公司, 湖南长沙 410012)

摘要: 针对钼精矿加压氧化-氨浸-净化工艺所得的高硫钼酸铵溶液, 为实现其中钼的高效回收, 采用硫酸中和酸沉钼酸铵, 考察了酸沉 pH 值、温度、时间、搅拌速度等因素对钼酸铵酸沉率的影响。结果表明, 钼酸铵酸沉率及硫含量主要受酸沉 pH 值的影响, 优化酸沉条件为: pH 值 2.5、温度 35 °C、时间 0.5 h、搅拌速度 220 r/min, 在此条件下钼酸铵酸沉率可达 93.14%。

关键词: 高硫钼酸铵溶液; 硫酸酸沉; 酸沉率; 钼

中图分类号: TF111

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2018.06.028

文章编号: 0253-6099(2018)06-0124-03

Recovery of Molybdenum from High-sulphate Ammonium Molybdate Solution by Sulfuric Acid Precipitation

WANG Xiao-liang, SHEN Yu-jun, PENG Jun, LIU Qiang, ZHOU Xiao-zhou

(Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy Co Ltd, Changsha 410012, Hunan, China)

Abstract: In order to efficiently recover molybdenum from the high-sulfate ammonium molybdate solution that was obtained after molybdenum concentrate was subjected to the process of pressurized oxidation-ammonia leaching-purification, sulfuric acid was added into ammonium molybdate solution for acid precipitation. And effects of factors, including pH value, temperature and time, as well as agitation speed, on the acid precipitation rate of ammonium molybdate were investigated. Results showed that the acid precipitation rate and sulfur content in ammonium molybdate were mostly affected by the pH value of acid precipitation. It is found that acid precipitation with the following optimum conditions, including pH value of 2.5, temperature of 35 °C, time of 0.5 h and agitation speed of 220 r/min, led to the precipitation rate of ammonium molybdate reaching 93.14%.

Key words: high-sulfate ammonium molybdate solution; sulfuric acid precipitation; acid precipitation rate; molybdenum

目前, 由钼精矿生产钼酸铵的主要工艺为传统的焙烧-氨浸-酸沉工艺^[1], 该工艺存在低浓度 SO₂ 污染及硝氮废水难处理等问题。全湿法冶金工艺包括氨碱联合浸出工艺^[2]、酸氧压煮工艺^[3]、碱氧压煮工艺^[4-5]及加压氧化氨浸工艺^[6]等正在得到重视。钼精矿加压氧化氨浸工艺包括加压氧化-氨浸-萃取回收铼-净化除杂-酸沉钼酸铵, 该工艺钼浸出率高, 能高效综合回收硫酸铵、伴生金属铼, 并可处理含铅非标钼精矿。目前工业上一般采用硝酸或盐酸中和酸沉四钼酸铵工艺, 鲜有硫酸中和酸沉钼酸铵的报道^[7-10]。本文以钼精矿加压氧化氨浸净化除杂液为原料, 开展硫酸酸沉钼酸铵实验研究, 考察了酸沉 pH 值、温度、时间等因素对钼酸沉率及硫含量的影响。

1 实 验

1.1 实验原料

实验所用试剂均为分析纯。实验所用原料为西藏某地钼精矿加压氨浸-净化除杂后的溶液, 其主要化学成分分析结果列于表 1。

表 1 钼精矿加压氨浸-净化液主要化学成分/(g · L⁻¹)

Mo	SO ₄ ²⁻	Zn	Mg	Cd	Cu	As	Si
92.0	218.4	0.02	0.03	0.04	0.002	0.0007	0.001

从表 1 可以看出, 净化液主要成分为钼及硫酸根, 主要组成为钼酸铵和硫酸铵, 重金属杂质离子及其他

① 收稿日期: 2018-06-02

作者简介: 王晓亮(1993-), 男, 湖南衡阳人, 硕士研究生, 主要从事稀有金属冶金研究。

阴离子杂质含量较低。

1.2 实验设备

实验设备主要包括数显恒温水浴锅、电子恒速搅拌机、真空抽滤设备、电热恒温干燥箱、PHS-3E型pH计等。

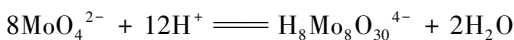
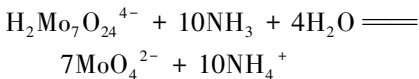
1.3 实验方法

往净化液中加入计量的浓硫酸调至溶液pH值为3.5,再缓慢滴加浓硫酸控制酸沉终点pH值,通过自发热和水浴控制温度,调节至指定搅拌转速,恒温反应0.5h,反应结束后快速过滤,滤饼用酸化水洗涤,于80℃下烘干,分析结晶母液中钼含量,并以此计算钼酸铵酸沉率。

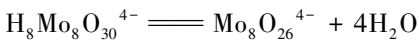
1.4 实验原理

由文献[11-12]可知,当pH大于4或5时,Mo(VI)以 MoO_4^{2-} 形式存在,随着pH值降低,则生成各种钼的同多酸聚合物。当钼酸盐被酸化,pH为4.0~5.0时,Mo(VI)以 $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ 形式存在,pH为2.5~4.0时,以 $\text{HM}_7\text{O}_{24}^{5-}$ 形式存在,pH为1.5~2.5时,以 $\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$ 形式存在。理论上,四钼酸铵的制备经过酸碱反应、缩水、相变3个过程。

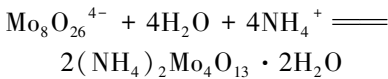
1) 酸碱反应:



2) 缩水反应:



3) 相变反应:



2 实验结果及讨论

2.1 酸沉终点pH值对钼酸沉率的影响

通过加入不同量的浓硫酸控制不同的净化液酸沉终点pH值。固定反应温度35℃,恒温反应0.5h,搅拌速度220r/min,酸沉终点pH值对钼酸沉率及钼酸铵中硫含量的影响如图1所示。

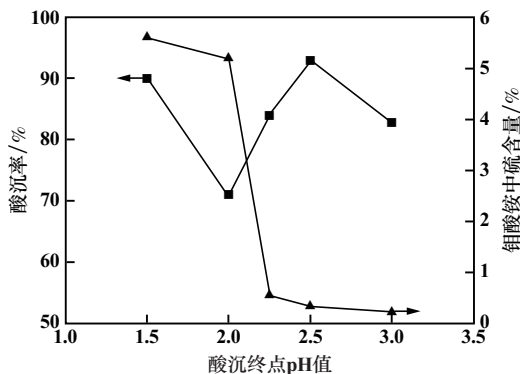


图1 酸沉终点pH值对钼酸沉率及钼酸铵中硫含量的影响

图1显示,随着酸沉终点pH值降低,钼酸沉率先增加后降低再增加。这是因为随着硫酸加入量增加,钼酸铵酸化聚合反应速度加快,钼酸沉率增加;之后继续增加硫酸用量,钼酸沉率降低,可能是因为硫酸与钼生成了硫酸氧钼络合物(易溶于酸),降低了钼酸沉率;继续增加硫酸用量时,生成钼酸沉淀,钼酸沉率增加。由图可见,终点pH值为2.5时,酸沉率最高,为93.02%。

当酸沉终点pH值由3.0降至2.25时,钼酸铵中硫含量很低,均小于0.05%,符合行业内钼酸铵产品对硫含量的要求;但当酸沉终点pH值由2.25降至1.5时,钼酸铵中硫含量急剧增加,由0.04%增至5.20%,这可能是由于净化液中含有少量 S^{2-} ,在此pH值条件下 S^{2-} 与 MoO_4^{2-} 生成了少量钼硫混合物,造成硫含量持续增加,且酸洗或水洗不能除去其中的硫,最终酸沉产物硫含量严重偏高。

酸沉终点pH值对钼酸铵酸沉率及硫含量影响较大,控制合适的酸沉终点pH值至关重要。综上所述,选择酸沉终点pH值为2.5。

2.2 酸沉温度对钼酸沉率的影响

酸沉终点pH值为2.5,其他条件不变,酸沉温度对钼酸沉率的影响如图2所示。

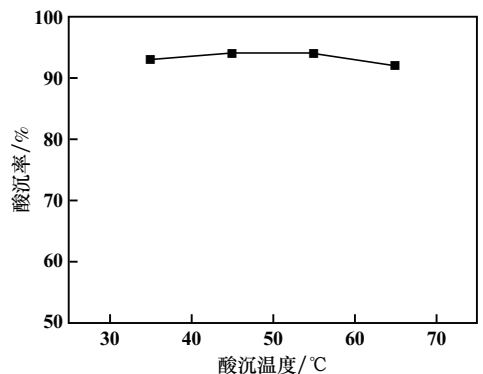


图2 酸沉温度对钼酸沉率的影响

由图2可知,酸沉温度由35℃升至65℃,酸沉率变化不大,在93%上下轻微波动。酸沉过程是个放热过程,在室温(25℃)时,酸碱中和自放热,可使溶液温度维持在35℃左右。通过水浴加热提高酸沉反应温度,在35~65℃范围内,酸沉率只是轻微波动。因此,酸沉温度35℃为宜。

2.3 反应时间对钼酸沉率的影响

酸沉温度35℃,其他条件不变,反应时间对钼酸沉率的影响如图3所示。由图3可知,反应时间从0.5h延长至2.5h,酸沉率由93.14%增至95.42%,增幅较小。说明硫酸酸沉钼酸铵反应速度较快,反应0.5h

时,酸沉已较完全,继续延长反应时间,对酸沉率影响不大。因此,酸沉时间以0.5 h为宜。

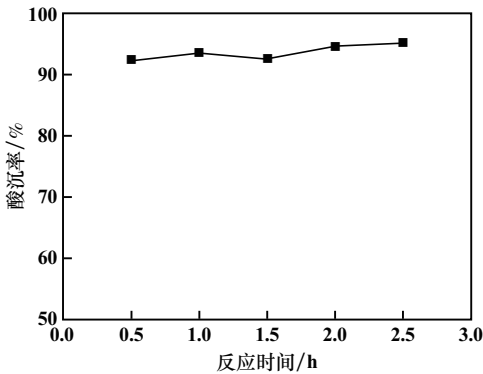


图3 反应时间对钼酸沉率的影响

2.4 搅拌速度对钼酸沉率的影响

反应时间0.5 h,其他条件不变,搅拌速度对钼酸沉率的影响如图4所示。

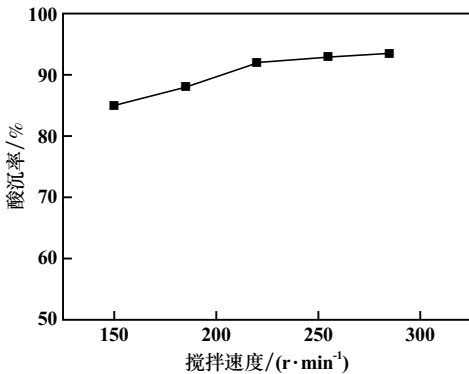


图4 搅拌速度对钼酸沉率的影响

由图4可知,当搅拌速度由150 r/min增至220 r/min时,酸沉率由85.15%增至93.32%,之后继续增加搅拌速度至285 r/min,酸沉率略有增加。搅拌速度不宜过高,否则会造成钼酸铵晶粒变细,夹带杂质增加。因此,搅拌速度以220 r/min为宜。

2.5 综合酸沉试验

根据上述实验进行了综合性验证实验,优化实验条件为:酸沉终点pH值2.5、反应温度35℃、反应时间0.5 h、搅拌速度220 r/min,实验结果列于表2。由表2可见,在优化条件下,硫酸酸沉钼酸铵实验重现性好,平均酸沉率可达93.14%,酸沉产物硫含量小于0.05%。

表2 综合酸沉试验结果

实验编号	母液钼含量/(g·L ⁻¹)	酸沉产物中钼含量/%	酸沉产物中硫含量/%	酸沉率/%
1	6.13	59.8	0.04	93.55
2	6.68	60.1	0.03	93.32
3	7.22	59.5	0.05	92.56
平均值	6.67	59.8	0.04	93.14

3 结 论

针对钼精矿加压氧化-氨浸-净化工艺所得的高硫钼酸铵溶液,采用硫酸酸沉法回收钼,优化工艺条件为:酸沉终点pH值2.5、温度35℃、时间0.5 h、搅拌速度220 r/min,在此条件下,钼酸铵酸沉率可达93.14%,钼酸铵含硫小于0.05%。

参考文献:

- [1] 谢 铿,王海北,张邦胜. 辉钼精矿加压湿法冶金技术研究进展[J]. 金属矿山,2014(1):74-79.
- [2] Schulmeyer W V, Orter H M. Mechanisms of the hydrogen reduction of molybdenum oxides[J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2002(20):2261-2293.
- [3] 张 亨. 钼酸铵的生产研究进展[J]. 中国钼业,2013(2):49-54.
- [4] 何树荣. 工业氧化钼实用生产技术及进展[J]. 材料开发与应用,2013(1):96-101.
- [5] 蒲敬文,鲁兴武,李冠军,等. 钼精矿制取四钼酸铵实验研究[J]. 甘肃冶金,2013(1):7-9.
- [6] 沈裕军,公彦兵,丁 喻,等. 通过加压氨浸从钼精矿中提取钼酸铵的方法. 中国:CN101736153A[P]. 2010-06-16.
- [7] 张 亨. 钼酸铵的生产研究综述[J]. 杭州化工,2012(2):11-15.
- [8] Aspila K I, Agemian H, Chau A S Y. A semi-automated method for the determination of inorganic, organic and total phosphate in sediments[J]. Analyst, 1976,101:187-197.
- [9] Kitson R E, Mellon M G. Colorimetric determination of phosphorus as molybdivanadophosphoric acid[J]. Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition, 1944,16(6):379-383.
- [10] Chen P S, Toribara T Y, Warner H. Microdetermination of phosphorus[J]. Analytical chemistry, 1956,28(11):1756-1758.
- [11] Toru Ozeki, Hiroshi Kihara. Study of equilibria in 0.03 mm molybdate acidic aqueous solutions by factor analysis applied to ultraviolet spectra[J]. Anal Chem, 1988,60:2055-2059.
- [12] Georg Johansson, Lage Pettersson, Nils Ingri. On the formation of Hepta and Octamolybdates in aqueous solution[J]. Acta Chem Scand A, 1979,33:305-312.

引用本文: 王晓亮,沈裕军,彭 俊,等. 采用硫酸酸沉法从高硫钼酸铵溶液中回收钼的工艺研究[J]. 矿冶工程,2018,38(6):124-126.