

稀有金属钼资源回收现状及进展

张汉鑫, 李慧, 梁精龙, 张立生

(华北理工大学冶金与能源学院 现代冶金技术教育部重点实验室, 河北 唐山 063009)

摘要: 金属钼作为一种稀有金属, 在含钼的废弃物中回收钼, 不仅可以降低钼矿的开采率, 也可以将废弃物进行有效利用。介绍了对含钼废弃物进行回收的必要性, 以废催化剂、选钼尾矿和含钼废水为主要回收原料, 列举了多种不同回收金属钼的方法, 如: Na_2CO_3 焙烧 - 水浸取法、焙烧 - 有机物萃取法、溶剂萃取法、离子交换法等。并且比较了这些方法的优缺点, 其中 Na_2CO_3 焙烧 - 水浸取法和离子交换法的钼回收率更高且对环境友好。综述了回收金属钼的研究现状, 对我国钼产业及钼回收工艺流程的研究发展进行展望。

关键词: 钼; 废催化剂; 选钼尾矿; 含钼废水; 研究现状; 展望

doi: 10.3969/j.issn.1000-6532.2020.01.009

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2020) 01-0047-03

钼在元素周期表的第 VIB 族, 属于过渡元素, 并且是一种稀有金属。在 1782 年从辉钼矿中分离出来, 确定元素符号为 Mo。钼的熔点很高, 具有膨胀系数小、导电率大、导热性好等优点, 并且在常温下不与酸碱反应, 稳定性良好。钼及其合金广泛应用在冶金、化工、环保和航空航天等领域, 是我国经济发展和科技研究不可或缺的重要物质^[1]。我国的钼资源储量位居世界第二, 但是近年来的大量开采导致钼矿资源渐渐枯竭^[2]。因此, 从含钼的再生资源中回收钼是当今的主要研究目标, 并且回收钼对环境保护具有重要意义。钼的再生资源主要有含钼废催化剂、选钼尾矿、含钼废水或浸出液、氨浸渣等废弃物, 如果直接丢弃或排放, 不仅会使大量的钼资源流失, 还会对环境造成严重污染, 因此回收并资源化利用这些再生资源势在必行。本文主要介绍了从多种的含钼的再生资源中回收钼的现状和方法, 并且对今后的钼资源回收进展进行展望。

1 废催化剂回收钼

目前 90% 以上的工业生产中都会加入催化剂, 是化工领域重要的化学物质^[3]。然而催化剂的活性会随时间的延长而明显降低, 最终无法继续使

用。我国每年产生的废催化剂大约 7 万 t^[4], 其中钼含量在 20% 以内^[5], 钼主要以硫化物形式存在, 几乎不溶于非氧化性酸、碱和水^[6]。目前国内外在废催化剂中回收金属钼的方法主要是 Na_2CO_3 焙烧 - 水浸取法和焙烧 - 有机物萃取法两种应用最广泛。在回收钼之前首先将废催化剂在高温下焙烧, 使其中的钼转化为可溶性盐, 再经浸出或萃取使钼变为离子进入液相, 其综合回收率可超过 85%, 钼的浸出率高达 95%^[7]。

李国斌和令玉林^[8]发现使用 Na_2CO_3 焙烧 - 水浸取法回收钴钼废催化剂中的钼, 得到了较佳工艺条件: 在 750℃ 将粒径为 120 μm 以内的废催化剂焙烧 2 h 后, 在 75℃ 下浸取 4 h, 液固比选择 6:1, 利用 EDTA 容量法测定钼的浸取率超过 93%, 然后利用滤液, 得到高纯钼酸钠。施有富和黄宪法^[9]在添加摩尔比为 1.3 的 Na_2CO_3 的钴钼废催化剂中回收钼, 在 150℃ 下经 2 h 浸取, 钼的浸出率为 90%, 然后利用加压浸出法处理浸出液, 加入浓度为 20% 的 N 235 萃取剂, 在 20℃ 下, 混合 3 min 后经过 4 级萃取发现钼的萃取率超过 99.5%, 并且调节反萃液的 pH 值得到质量良好的四钼酸铵。陈兴龙^[10]等人采用 Na_2CO_3 焙烧 - 水浸法在废石油催化剂中加入摩尔

收稿日期: 2018-10-08; 改回日期: 2018-12-24

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51674120); 河北省自然科学基金项目 (E2016209163); 河北省高等学校科学技术研究项目 (BJ2017050)

作者简介: 张汉鑫 (1995-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为熔盐电沉积。

通讯作者: 李慧 (1981-), 女, 博士, 副教授, 硕士研究生导师, 主要研究方向为资源综合利用与原料优化及金属材料制备。E-mail: 121775262@qq.com。

比为 1.5 的 Na_2CO_3 以回收金属钼。在 800°C 和 80°C 下分别焙烧、浸取 1 h, 钼的浸取率超过 98%, 然后将溶液的 pH 值调节至 3, 用 D 314 树脂经 90 min 的吸附后, 其吸附量为 78 mg/mL。许多丰等 [11] 比较了 Na_2CO_3 、 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 为三种浸出剂对钼浸出率的影响, 最终选择 Na_2CO_3 作浸出剂, 并且控制废催化剂粒度为 160-200 目, $m(\text{Na}_2\text{CO}_3):m(\text{废催化剂})=1:1$ 。通过碱浸、沉钼酸、沉钼酸铵的流程后, 回收了 85% 的金属钼, 并且将其中的 Ni、Co 等金属有效地分离回收。

Na_2CO_3 焙烧 - 水浸取法操作简单、金属回收率高而且产品纯度较高。但是首先要控制废催化剂的粒度, 否则金属的回收率会明显降低。另外要经过长时间的焙烧, 成本和能耗均较高, 不利于机械化大规模生产。

2 选钼尾矿回收钼

钼金属的需求量快速增长, 直接导致钼矿的开采量增大, 钼尾矿的排放量也随之增加。钼尾矿中钼主要以辉钼矿和硫化钼存在 [12], 总量不超过 0.1%, 通过粗选 - 多次精选或扫选工艺得到钼精矿, 实现钼资源有效回收利用。

张小波等 [13] 对钼含量为 0.07% 的尾矿进行“一粗七精两扫”回收辉钼矿。首先在尾矿中加入 1500 g/t 的石灰和 1000 g/t 的水玻璃, 将 55% 的尾矿细度控制在 0.074 mm, 再加入 150 g/t 的煤油和 50 g/t 的 2[#] 油再进行粗选, 最后将 71.09% 的钼精矿回收, 其品味为 45.24%。徐晓萍等 [14] 对含有 0.0093% 钼和 88% 硫化钼的尾矿采用浮选预回收钼, 在“一粗二扫一精”的粗选流程时加入 120 g/t 的煤油作捕收剂, 2[#] 油作起泡剂, 经 4 次精选后获得品位为 25.36% 的低品位钼, 其回收率超过 65%。孙大勇 [15] 等人对钼品位为 0.016% 的秘鲁某铜钼混合矿进行钼回收试验, 首先在混合矿中加入 60 g/t 的煤油, 将铜钼分离, 在“一粗三扫”过程中加入 7 kg/t 的 NaHS 作铜抑制剂和 167 g/t 的 CK 作脱药剂。最终分别得到钼精矿和铜精矿, 其中钼的品位超过 47%, 回收率为 87.72%, 铜的回收率超过 99.98%。袁亚君 [16] 在钼含量为 0.049% 的选铁尾矿中分别加入 1200 g/t 的水玻璃, 70 g/t 的煤油, 800 g/t 的硫酸锌, 500 g/t 的亚硫酸钠进行浮选并提高钼精矿的品位, 将粗精矿再磨后进行“七精两扫”精选流程, 得到品位为 47.62% 的钼精矿, 其回收率近似 75%。

含钼尾矿中不仅有金属钼, 还存在钨、锌、铜等有价金属, 利用选矿技术将其回收, 提高精

矿品位。并且其尾矿可以制作混凝土砌砖、缓释肥、硅肥等, 具有很高的商业价值和农业价值。

3 废水回收钼

在生产钼的过程中, 会产生大量的含钼废水, 从环境保护和资源利用角度出发, 将含钼废水中的钼加以回收具有重要意义 [17]。钼在废水中不是以金属阳离子的形式存在, 而是以钼酸根离子的形式存在, 其回收方法主要有溶剂萃取法、离子交换法等。离子交换法是通过重金属离子和离子交换树脂发生离子交换, 降低了废水中的金属浓度, 之后我们既可以将金属离子回收, 而且可以净化废水, 树脂交换之后还可通过再生剂对树脂进行再生。溶剂萃取法是将有机溶剂和含钼溶液混合, 使钼离子从一种溶剂中转移到另一种溶剂中, 经过多次反复萃取, 将大部分钼离子提取出来。

陈晓青 [18] 将浓缩液和钼酸铵废水以比例 1:2.5 混合, 利用浓度为 25% ~ 28% 的稀氨水调节 pH 值范围为 3 ~ 3.5, 得到钼含量超过 35% 的滤渣, 这种滤渣可以用于生产钼铁合金。刘红召 [19] 等人利用离子交换法对钼钨矿浸出渣中回收金属钼和钨, 得到较佳工艺条件为控制 pH 值范围为 4-5, 采用 D 314 树脂, 在流速为 2.55 mL/min 以下, 以 $\text{NH}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为解析剂, 可以将 99.62% 的钼和 99.46% 的钨同时回收。王磊等 [20] 利用离子交换法回收酸性废水中的钼, 首先比较了 S984、A100 和 Ls-36y 三种树脂对钼的回收率及其对杂质的去除率, 然后利用 15% 的氨水对树脂进行解析。最终发现 Ls-36y 树脂对钼的吸附量为 146.44 mg/mL, 解析液中的杂质离子去除效果明显, 可以直接生产含钼产品。梁建龙 [21] 等人优化了钼酸铅矿浸出钼的工艺条件, 首先选择硫化钠作浸出剂, 原矿粒度控制到 -3 mm, 经 36 d 柱浸试验发现钼浸出率为 72.5%。得到富集钼的浸出液通过强碱性阴离子树脂 201 × 7 进行吸附, 解析剂为 4 mol/L $\text{NH}_4\text{Cl} + 2 \text{ mol/L NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, 最终钼的回收率为 99.8%。然后在 345 ~ 355K 温度下加入氨水得到七钼酸铵, 经检验发现符合国家质量标准。郭双华 [22] 利用 D 314 离子交换树脂对沉钼母液进行回收钼试验, 在 25-30 $^\circ\text{C}$ 下, 调节 pH 值为 4, 经 2 h 吸附后, 钼的吸附率超过 93%, 然后以 0.8g/L 的氨水溶液作解析剂, 钼的解析率为 94.36%, 钼浓度已超过 90 g/L。

离子交换法工艺简单, 产品质量高, 环境污染小 [23], 并且树脂选择性多样。溶剂萃取法虽然成本低, 萃取率高, 但是有些萃取剂易挥发、毒性大、对环

境污染严重,而且溶剂的pH值对萃取率的影响很大。因此离子交换法在环境保护方面优于溶剂萃取法。

4 结 论

钼作为一种稀有金属,其优良的物理化学性质使得钼成为经济发展过程中不可或缺的材料。随着经济的发展和高科技技术的创新,钼的二次资源化回收利用的工艺流程也越来越成熟。在现有的回收工艺的基础上,继续努力开发和优化从含钼的废弃物中提取钼的工艺流程,并且减少对环境的污染伤害,实现可持续发展的目标,促进我国钼工业的绿色高效发展。

参考文献:

- [1] 张启修,赵秦生. 钨钼冶金 [M]. 北京:冶金工业出版社, 2005.
- [2] 张文朴. 我国钼资源综合利用与再生研发进展评述 [J]. 中国资源综合利用, 2006, 24(12):4-7.
- [3] Abdel-Aal E A, Rashad M M. Kinetic study on the leaching of spent nickel oxide catalyst with sulfuric acid[J]. Hydrometallurgy, 2004, 74(3-4):189-194.
- [4] 刘公召,阎伟,梅晓丹,等. 从废加氢催化剂中提取钼的研究 [J]. 矿冶工程, 2010, 30(2):70-72.
- [5] 薛军,肖殿珍,王伟. 废钼催化剂中低钼含量的测定 [J]. 中国钼业, 2005, 29(3):39-40.
- [6] F.R. Valenzuela, J.P. Andrade, J. Sapag, et al. The solvent extraction separation of molybdenum and copper from acid leach residual solution of Chilean molybdenite concentrate[J]. Minerals Engineering, 1995, 8(8):893-904.
- [7] 李富荣,唐晓. 废钼镍催化剂回收技术现状与分析 [J]. 中国资源综合利用, 2011, 29(11):17-19.
- [8] 李国斌,令玉林. 从钼钼废催化剂中回收钼的新工艺研究 [J]. 无机盐工业, 2006, 38(1):47-49.
- [9] 施友富,黄宪法. 从钼钼废催化剂中回收钼 [J]. 资源再生, 2007(1):29-32.
- [10] 陈兴龙,肖连生,徐劼,等. 从废石油催化剂中回收钼和钨的试验研究 [J]. 矿冶工程, 2004, 24(3):47-49.
- [11] 许多丰,王开群,赵宏,等. 钼钼废催化剂回收利用的研究 [J]. 中国有色冶金, 2005(3):45-47.
- [12] 潘鑫,韩登峰,史帅星,等. 浮选柱超声预处理浮选难选钼尾矿研究 [J]. 有色金属:选矿部分, 2012(1):59-63.
- [13] 张小波,王宇斌,彭祥玉,等. 从河南某选钼尾矿中回收钼铁试验研究 [J]. 矿业研究与开发, 2015(8):52-55.
- [14] 徐晓萍,高玉德,孟庆波. 利用某钼尾矿回收钼及制备硅肥的研究 [J]. 材料研究与应用, 2018(1).
- [15] 孙大勇,祁忠旭,董宗良,等. 秘鲁某铜矿铜钼混合精矿综合回收钼试验研究 [J]. 矿业研究与开发, 2018(1):38-42.
- [16] 袁亚君. 某选铁尾矿中回收钼的试验研究 [J]. 有色矿冶, 2018(1):22-25.
- [17] 李建,刘建. 磷类萃取剂萃取钼(VI)的性能研究 [J]. 湿法冶金, 2007, 26(3):146-149.
- [18] 陈晓青,惠越. 关于钼酸铵水洗废水回收钼的研究 [J]. 广州化工, 2013, 41(7):117-119.
- [19] 刘红召,曹耀华,王威,等. 离子交换法从钼钼氧化矿浸出渣洗水中回收钼、钨试验研究 [J]. 湿法冶金, 2015, 34(1).
- [20] 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(4):48-49.
- [21] 梁建龙,刘慧娟,史文革,等. 钼酸铅矿碱法堆浸和离子交换回收钼的试验研究 [J]. 南华大学学报:自然科学版, 2017, 31(2):20-24.
- [22] 郭双华. 用 D314 离子交换树脂从沉钼后液中回收钼 [J]. 湿法冶金, 2015(6):471-473.
- [23] 于世昆,伍艳辉. 铈的分离提取研究进展 [J]. 中国钼业, 2010, 34(2):7-12.

Current Status and Progress of Rare Metal Molybdenum Resource Recovery

Zhang Hanxin, Li Hui, Liang Jinglong, Zhang Lisheng

(Key Laboratory of Ministry of Education for Modern Metallurgy Technology, College of Metallurgy and Energy, North China University Of Science And Technology, Tangshan, Hebei, China)

Abstract: As a rare metal, metal molybdenum recovers molybdenum from molybdenum-containing waste, which not only reduces the mining rate of molybdenum ore, but also makes effective use of waste. The necessity of recycling molybdenum-containing waste is introduced. The waste catalyst, molybdenum tailings and molybdenum-containing waste water are the main raw materials for recycling. A variety of different methods for recovering molybdenum are listed, such as Na_2CO_3 roasting-water leaching method, calcination-organic extraction method, solvent extraction method, ion exchange method. The advantages and disadvantages of these methods were compared, in which the Na_2CO_3 roasting-water leaching method and the ion exchange method have higher molybdenum recovery rates and are environmentally friendly. The research status of recycled metal molybdenum is reviewed, and the research and development of molybdenum industry and molybdenum recycling process are prospected.

Keywords: Molybdenum; Spent catalyst; Molybdenum tailings; Molybdenum-containing wastewater; Research status; Development prospects