



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114350983 A

(43) 申请公布日 2022. 04. 15

(21) 申请号 202111554262.9

C02F 103/16 (2006.01)

(22) 申请日 2021.12.17

C02F 101/20 (2006.01)

(71) 申请人 中核沽源铀业有限责任公司

地址 076561 河北省张家口市沽源县001号
信箱

(72) 发明人 程瑞泉 霍玉宝 张亚红 梁有才
李映兵 任志刚 任燕巢

(74) 专利代理机构 核工业专利中心 11007

代理人 董和煦

(51) Int. Cl.

G22B 34/34 (2006.01)

G22B 3/40 (2006.01)

G22B 3/44 (2006.01)

G22B 7/00 (2006.01)

C02F 9/04 (2006.01)

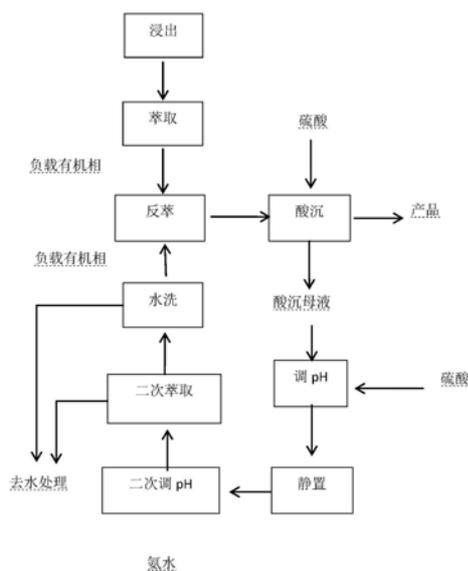
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种钼酸铵酸性废水中回收钼方法

(57) 摘要

本发明属于湿法冶金技术领域,具体涉及一种钼酸铵酸性废水中回收钼方法。本发明包括如下步骤:步骤1、钼矿石酸浸后的矿浆预处理;步骤2、对预处理后的溶液进行萃取;步骤3、对步骤2处理后的溶液反萃取;步骤4、对步骤3处理后的溶液酸沉;步骤5、对酸沉后的溶液调pH;步骤6、对调酸后的溶液二次萃取;步骤7、对步骤6处理后的溶液水洗。本发明能够实现钼的高效分离回收钼回收率可达99%以上,缩短工艺流程,节约试剂成本。



1. 一种钼酸铵酸性废水中回收钼方法,其特征在于:包括如下步骤:

步骤(1)、钼矿石酸浸后的矿浆预处理;步骤(2)、对预处理后的溶液进行萃取;步骤(3)、对步骤(2)处理后的溶液反萃取;步骤(4)、对步骤(3)处理后的溶液酸沉;步骤(5)、对酸沉后的溶液调pH;步骤(6)、对调酸后的溶液二次萃取;步骤(7)、对步骤(6)处理后的溶液水洗。

2. 根据权利要求1所述的一种钼酸铵酸性废水中回收钼方法,其特征在于:所述步骤(1)中,将钼矿石酸浸后的矿浆固液分离,所得浸出液加入絮凝剂浓密沉降,清液添加氧化剂调整溶液电位,静置澄清以降低溶液的固体悬浮物含量,静置后的上清液用助滤剂深度过滤,进一步降低溶液的浊度,溶液的浊度控制 $<50\text{ppm}$ 以下。

3. 根据权利要求2所述的一种钼酸铵酸性废水中回收钼方法,其特征在于:所述步骤(2)中,对步骤(1)得到的溶液,以三脂肪胺、磷酸三丁酯和磺化煤油的混合物进行钼的萃取,钼负载有机相经过酸洗、水洗工序后进入下一步的钼反萃取。

4. 根据权利要求3所述的一种钼酸铵酸性废水中回收钼方法,其特征在于:所述步骤(2)中,对步骤(2)酸洗水洗后的含钼有机相经水洗后进行反萃取钼,反萃取剂与有机相两相流量比 $A/O=1:3\sim 1:10$,反萃取温度为 $20\sim 35^{\circ}\text{C}$,混合接触时间 $3\sim 10\text{min}$ 。

5. 根据权利要求4所述的一种钼酸铵酸性废水中回收钼方法,其特征在于:所述的反萃取剂为 $10\sim 30\text{wt}\%$ 氨水,最后得到钼浓度在 $100\sim 140\text{g/L}$ 钼合格液,反萃后有机相酸化转型后萃取工艺。

6. 根据权利要求4所述的一种钼酸铵酸性废水中回收钼方法,其特征在于:所述步骤(4)中,对步骤(3)反萃取所得反萃液,首先通过将反萃液加热至 $50\sim 70^{\circ}\text{C}$ 加入镁盐搅拌 1h 后过滤初步除杂,所得溶液通过加入 $1\sim 10\%$ 活性炭再次净化,溶液进入沉淀工艺的到合格钼产品。

7. 根据权利要求6所述的一种钼酸铵酸性废水中回收钼方法,其特征在于:所述步骤(5)中,步骤(4)中酸沉母液通过加入 $10\sim 30\%$ 氨水调节溶液pH至 $6-8$,然后常温静置 $16\sim 24$ 小时后过滤,滤液再用 98% 硫酸调溶液pH至 $4-5$,得到二次调pH酸沉母液。

8. 根据权利要求7所述的一种钼酸铵酸性废水中回收钼方法,其特征在于:所述步骤(6)中,二次调pH值酸沉母液作为二次萃取原液通过N235萃取剂萃取分离母液中的钼,萃取控制萃取温度 $20-30^{\circ}\text{C}$,流比 $O/A=1-5:1$,控制相比 $O/A=1-2:1$,有机相连续,萃取级数 $3-5$ 级,含钼有机相进入水洗取工艺,萃余水进入水处理工艺。

9. 根据权利要求8所述的一种钼酸铵酸性废水中回收钼方法,其特征在于:所述步骤(6)中,N235萃取剂指浓度范围 $5-10\%$ 三辛胺+ $10-20\%$ 磷酸三丁酯+ $75-85\%$ 磺化煤油的有机混合物。

10. 根据权利要求8所述的一种钼酸铵酸性废水中回收钼方法,其特征在于:所述步骤(7)中,步骤(6)中的含钼有机相通过水洗后,负载有机相进入反萃取工艺,水洗液进入水处理工艺;水洗控制温度 $20-30^{\circ}\text{C}$,流比 $O/A=1-7:1$,控制相比 $O/A=1-2:1$,水相连续,水洗级数 $2-5$ 级。

一种钼酸铵酸性废水中回收钼方法

技术领域

[0001] 本发明属于湿法冶金技术领域,具体涉及一种钼酸铵酸性废水中回收钼方法。

背景技术

[0002] 钼在地球上的蕴藏量较少,其含量仅占地壳质量的0.1%,属于稀有贵金属。同时钼是一种不可再生资源,也是一种战略资源,由于其膨胀系数小,导电率大,导热性好使其广泛用于钢铁行业、有色金属、化工等领域,已成为国民经济中不可替代的战略物资。我国具有钼资源优势,钼矿储量居世界第2位。但随着钼资源在高科技和其他领域应用的不断扩大和发展,钼及其金属制品需求量也逐年增加,因此钼生产企业都十分看好钼的回收率,从而彰显出企业的实力和创造更大的效益。

[0003] 随着钼需求增加,钼酸法提取工艺快速发展,其分离净化办法有沉淀法、离子交换法、萃取法、活性炭吸附法等。分离出得含钼溶液经过传统的酸沉工艺和浓缩结晶工艺得到钼产品,两种沉淀工艺分离沉淀物后的酸性废水中均含有大量钼金属且含有Cu、Pb等重金属杂质,废水在流转过程中会出现沉淀物堵塞管路,造成设备腐蚀,如不处理不但会造成环境污染,而且换造成资源的严重浪费。因此,对钼湿法冶金中酸性废水处理及钼的回收具有一定的经济效益和显著的社会效益。

[0004] 国外钼酸铵生产废水中钼回收技术常见有活性炭吸附、萃取、离子交换及其无机盐工艺等。某国外钼酸铵生产企业在钼酸铵酸性废水中加入 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 在70℃左右搅拌30min后,沉淀析出 MoS_2 ,钼回收率大于90%。日本公害资源研究所伊势一夫等研究在2g/L钼溶液中使用硫酸调pH1.46,在25℃用活性炭吸附,钼残存率为30%。

[0005] 国内桂林等研究所将酸性废液用碱调节使Cu、Zn等离子沉淀析出,这些沉淀吸附包裹 MoO_4^{2-} 形成共沉淀使钼沉入渣中,可以回收95%钼。唐丽霞等采用纳滤膜系统处理钼酸铵生产酸性放废水,对钼的截留率达80~95%以上。刘敏婕等将酸性废水通过DK树脂和HA树脂动态处理,可以回收其中86~92%的钼和98%铜。

[0006] 但这些办法处理成本高,工艺复杂,钼的回收率集中在70~90%之间,未做到钼高效回收利用。因此,有必要研发出一种钼酸铵酸性废水回收钼工艺新流程。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于,本发明提供一种钼酸铵酸性废水中回收钼方法,为钼产品制备提供一条低成本、短流程、清洁环保的新途径。

[0008] 本发明采用的技术方案:

[0009] 一种钼酸铵酸性废水中回收钼方法,包括如下步骤:

[0010] 步骤1、钼矿石酸浸后的矿浆预处理;步骤2、对预处理后的溶液进行萃取;步骤3、对步骤2处理后的溶液反萃取;步骤4、对步骤3处理后的溶液酸沉;步骤5、对酸沉后的溶液调pH;步骤6、对调酸后的溶液二次萃取;步骤7、对步骤6处理后的溶液水洗。

[0011] 所述步骤1中,将钼矿石酸浸后的矿浆固液分离,所得浸出液加入絮凝剂浓密沉

降,清液添加氧化剂调整溶液电位,静置澄清以降低溶液的固体悬浮物含量,静置后的上清液用助滤剂深度过滤,进一步降低溶液的浊度,溶液的浊度控制<50ppm以下。

[0012] 所述步骤2中,对步骤1得到的溶液,以三脂肪胺、磷酸三丁酯和磺化煤油的混合物进行钼的萃取,钼负载有机相经过酸洗、水洗工序后进入下一步的钼反萃取。

[0013] 所述步骤2中,对步骤2酸洗水洗后的含钼有机相经水洗后进行反萃取钼,反萃取剂与有机相两相流量比A/O=1:3~1:10,反萃取温度为20~35℃,混合接触时间3~10min。

[0014] 所述的反萃取剂为10~30wt%氨水,最后得到钼浓度在100~140g/L钼合格液,反萃后有机相酸化转型后萃取工艺。

[0015] 所述步骤4中,对步骤3反萃取所得反萃取液,首先通过将反萃液加热至50~70℃加入镁盐搅拌1h后过滤初步除杂,所得溶液通过加入1~10%活性炭再次净化,溶液进入沉淀工艺的到合格钼产品。

[0016] 所述步骤5中,步骤4中酸沉母液通过加入10~30%氨水调节溶液pH至6-8,然后常温静置16~24小时后过滤,滤液再用98%硫酸调溶液pH至4-5,得到二次调pH酸沉母液。

[0017] 所述步骤6中,二次调pH值酸沉母液作为二次萃取原液通过N235萃取剂萃取分离母液中的钼,萃取控制萃取温度20-30℃,流比O/A=1-5:1,控制相比O/A=1-2:1,有机相连续,萃取级数3-5级,含钼有机相进入水洗取工艺,萃余水进入水处理工艺。

[0018] 所述步骤6中,N235萃取剂指浓度范围5-10%三辛胺+10-20%磷酸三丁酯+75-85%磺化煤油的有机混合物。

[0019] 所述步骤7中,步骤6中的含钼有机相通过水洗后,负载有机相进入反萃取工艺,水洗液进入水处理工艺;水洗控制温度20-30℃,流比O/A=1-7:1,控制相比O/A=1-2:1,水相连续,水洗级数2-5级。

[0020] 与现有技术相比,本发明的有益效果在于:

[0021] (1) 本发明提供一种钼酸铵酸性废水中回收钼方法,通过酸沉母液预处理实现溶液沉淀物不析出,保证溶液流转过程中管道通畅;

[0022] (2) 本发明提供一种钼酸铵酸性废水中回收钼方法,针对钼酸铵酸性废水通过二次萃取,实现钼的高效分离回收钼回收率可达99%以上,缩短工艺流程,节约试剂成本。

附图说明

[0023] 图1为本发明提供的一种钼酸铵酸性废水中回收钼方法流程图。

具体实施方式

[0024] 下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0025] 在本发明的描述中,需要说明的是,术语“中心”、“上”、“下”、“左”、“右”“竖直”、“水平”、“内”、“外”等指示的方位或位置关系为基于附图所示的方位或位置关系,仅是为了便于描述本发明和简化描述,而不是指示或暗示所指的装置或元件必须具有特定的方位、以特定的方位构造和操作,因此不能理解为对本发明的限制。此外,术语“第一”、“第二”、

“第三”仅用于描述目的,而不能理解为指示或暗示相对重要性。

[0026] 在本发明的描述中,需要说明的是,除非另有明确的规定和限定,术语“安装”、“相连”、“连接”应做广义理解,例如,可以是固定连接,也可以是可拆卸连接,或一体地连接;可以是机械连接,也可以是电连接;可以是直接相连,也可以通过中间媒介间接相连,可以是两个元件内部的连通。对于本领域的普通技术人员而言,可以根据具体情况理解上述术语在本发明中的具体含义。

[0027] 实施例1

[0028] 某含矿山企业酸沉工艺中酸沉母液中Mo浓度9.3g/L。如图所示,本发明提供了一种钼酸铵酸性废水中回收钼方法,具体步骤为:

[0029] 步骤1酸沉母液通过加入15%氨水 $8\text{L}/\text{m}^3$ (氨水加入量/酸沉母液量)调节溶液pH至6-8,然后常温静置24小时后过滤,滤液再用98%硫酸约 $2\text{L}/\text{m}^3$ (硫酸加入量/酸沉母液量)调溶液pH至4-5,得到二次调pH酸沉母液。

[0030] 步骤2二次调pH值酸沉母液作为二次萃取原液通过5%N235+15%TBP+80%磺化煤油的有机混合物萃取剂萃取分离母液中的钼,萃取控制萃取温度 $25-30^{\circ}\text{C}$,流比O/A=1:1-1.5,控制相比O/A=1:1,萃取时间5min,有机相连续,萃取级数5级,含钼有机相进入水洗取工艺,负载有机相钼浓度9~14g/L,萃余水进入水处理工艺,萃余水中钼0.016g/L。

[0031] 步骤3含钼有机相通过水洗后,负载有机相进入反萃取工艺,水洗液进入水处理工艺。水洗控制温度 $25-30^{\circ}\text{C}$,流比O/A=5:1,控制相比O/A=1-2:1,水相连续,水洗级数3级。

[0032] 步骤4反萃取剂与有机相两相流量比A/O=1:8,反萃取温度为 $30\sim 35^{\circ}\text{C}$,混合接触时间3min,反萃级数3级,所述的反萃取剂为16wt%氨水,最后得到钼浓度在 $120\sim 140\text{g}/\text{L}$ 钼合格液,反萃后贫有钼浓度小于 $0.100\text{g}/\text{L}$,反萃后有机相酸化转型后萃取工艺。

[0033] 最终效果:钼酸铵酸性废液钼萃取效率99.83%以上,反萃取效率在99.3%以上。

[0034] 实施例2

[0035] 某钼精矿加工企业酸沉工艺中酸沉母液中Mo浓度5.21g/L。如图所示,本发明提供了一种钼酸铵酸性废水中回收钼方法,具体步骤为:

[0036] 步骤1酸沉母液通过加入20%氨水 $3\text{L}/\text{m}^3$ (氨水加入量/酸沉母液量)调节溶液pH至6-8,然后常温静置16小时后过滤,滤液再用98%硫酸约 $2.5\text{L}/\text{m}^3$ (硫酸加入量/酸沉母液量)调溶液pH至4-5,得到二次调pH酸沉母液。

[0037] 步骤2二次调pH值酸沉母液作为二次萃取原液通过6.5%N235+12%TBP+81.5%磺化煤油的有机混合物萃取剂萃取分离母液中的钼,萃取控制萃取温度 $20-25^{\circ}\text{C}$,流比O/A=1:2-3,控制相比O/A=1-1.5:1,萃取时间4min,有机相连续,萃取级数3级,含钼有机相进入水洗取工艺,负载有机相钼浓度10~13g/L,萃余水进入水处理工艺,萃余水中钼0.015g/L。

[0038] 步骤3含钼有机相通过水洗后,负载有机相进入反萃取工艺,水洗液进入水处理工艺。水洗控制温度 $25-30^{\circ}\text{C}$,流比O/A=7:1,控制相比O/A=1-2:1,水相连续,水洗级数5级。

[0039] 步骤4反萃取剂与有机相两相流量比A/O=1:10,反萃取温度为 $20\sim 25^{\circ}\text{C}$,混合接触时间3min,所述的反萃取剂为20wt%氨水,最后得到钼浓度在 $100\sim 130\text{g}/\text{L}$ 钼合格液,反萃后贫有钼浓度小于 $0.050\text{g}/\text{L}$,反萃后有机相酸化转型后萃取工艺。

[0040] 最终效果:钼酸铵酸性废液钼萃取效率99.71%以上,反萃取效率在99.57%以上。

[0041] 实施例3

[0042] 某钼酸铵生产企业酸沉工艺中酸沉母液中Mo浓度13.2g/L。如图所示,本发明提供一种钼酸铵酸性废水中回收钼方法,具体步骤为:

[0043] 步骤1酸沉母液通过加入10%氨水 $7\text{L}/\text{m}^3$ (氨水加入量/酸沉母液量)调节溶液pH至6-8,然后常温静置8小时后过滤,滤液再用98%硫酸约 $3\text{L}/\text{m}^3$ (硫酸加入量/酸沉母液量)调溶液pH至4-5,得到二次调pH酸沉母液。

[0044] 步骤2二次调pH值酸沉母液作为二次萃取原液通过5.5%N235+14%TBP+80.5%磺化煤油的有机混合物萃取剂萃取分离母液中的钼,萃取控制萃取温度25-30℃,流比O/A=1:1,控制相比O/A=1-1.5:1,萃取时间4min,有机相连续,萃取级数5级,含钼有机相进入水洗取工艺,负载有机相钼浓度13g/L,萃余水进入水处理工艺,萃余水中钼0.025g/L。

[0045] 步骤3含钼有机相通过水洗后,负载有机相进入反萃取工艺,水洗液进入水处理工艺。水洗控制温度25-30℃,流比O/A=3:1,控制相比O/A=1-2:1,水相连续,水洗级数3级。

[0046] 步骤4反萃取剂与有机相两相流量比A/O=1:10,反萃取温度为20~25℃,混合接触时间3min,所述的反萃取剂为10wt%氨水,最后得到钼浓度在110~130g/L钼合格液,反萃后贫有钼浓度小于0.080g/L,反萃后有机相酸化转型后萃取工艺。

[0047] 最终效果:钼酸铵酸性废液钼萃取效率99.81%以上,反萃取效率在99.38%以上。

[0048] 实施例4

[0049] 某钼酸铵生产企业酸沉工艺中酸沉母液中Mo浓度7.36g/L。如图所示,本发明提供一种钼酸铵酸性废水中回收钼方法,具体步骤为:

[0050] 步骤1酸沉母液通过加入25%氨水 $3\text{L}/\text{m}^3$ (氨水加入量/酸沉母液量)调节溶液pH至6-8,然后常温静置12小时后过滤,滤液再用98%硫酸约 $2\text{L}/\text{m}^3$ (硫酸加入量/酸沉母液量)调溶液pH至4-5,得到二次调pH酸沉母液。

[0051] 步骤2二次调pH值酸沉母液作为二次萃取原液通过6%N235+15%TBP+79%磺化煤油的有机混合物萃取剂萃取分离母液中的钼,萃取控制萃取温度20-30℃,流比O/A=1:1-1.5,控制相比O/A=1-1.5:1,萃取时间3min,有机相连续,萃取级数4级,含钼有机相进入水洗取工艺,负载有机相钼浓度10-12g/L,萃余水进入水处理工艺,萃余水中钼0.018g/L。

[0052] 步骤3含钼有机相通过水洗后,负载有机相进入反萃取工艺,水洗液进入水处理工艺。水洗控制温度20-25℃,流比O/A=4:1,控制相比O/A=1-2:1,水相连续,水洗级数5级。

[0053] 步骤4反萃取剂与有机相两相流量比A/O=1:9,反萃取温度为20~25℃,混合接触时间3min,所述的反萃取剂为25wt%氨水,最后得到钼浓度在100~110g/L钼合格液,反萃后贫有钼浓度小于0.060g/L,反萃后有机相酸化转型后萃取工艺。

[0054] 最终效果:钼酸铵酸性废液钼萃取效率99.76%以上,反萃取效率在99.45%以上。

[0055] 对于本领域技术人员而言,显然本发明不限于上述示范性实施例的细节,而且在不背离本发明的精神或基本特征的情况下,能够以其他的具体形式实现本发明。因此,无论从哪一点来看,均应将实施例看作是示范性的,而且是非限制性的,本发明的范围由所附权利要求而不是上述说明限定,因此旨在将落在权利要求的等同要件的含义和范围内的所有变化囊括在本发明内。不应将权利要求中的任何附图标记视为限制所涉及的权利要求。

[0056] 此外,应当理解,虽然本说明书按照实施方式加以描述,但并非每个实施方式仅包含一个独立的技术方案,说明书的这种叙述方式仅仅是为清楚起见,本领域技术人员应当将说明书作为一个整体,各实施例中的技术方案也可以经适当组合,形成本领域技术人员

可以理解的其他实施方式。

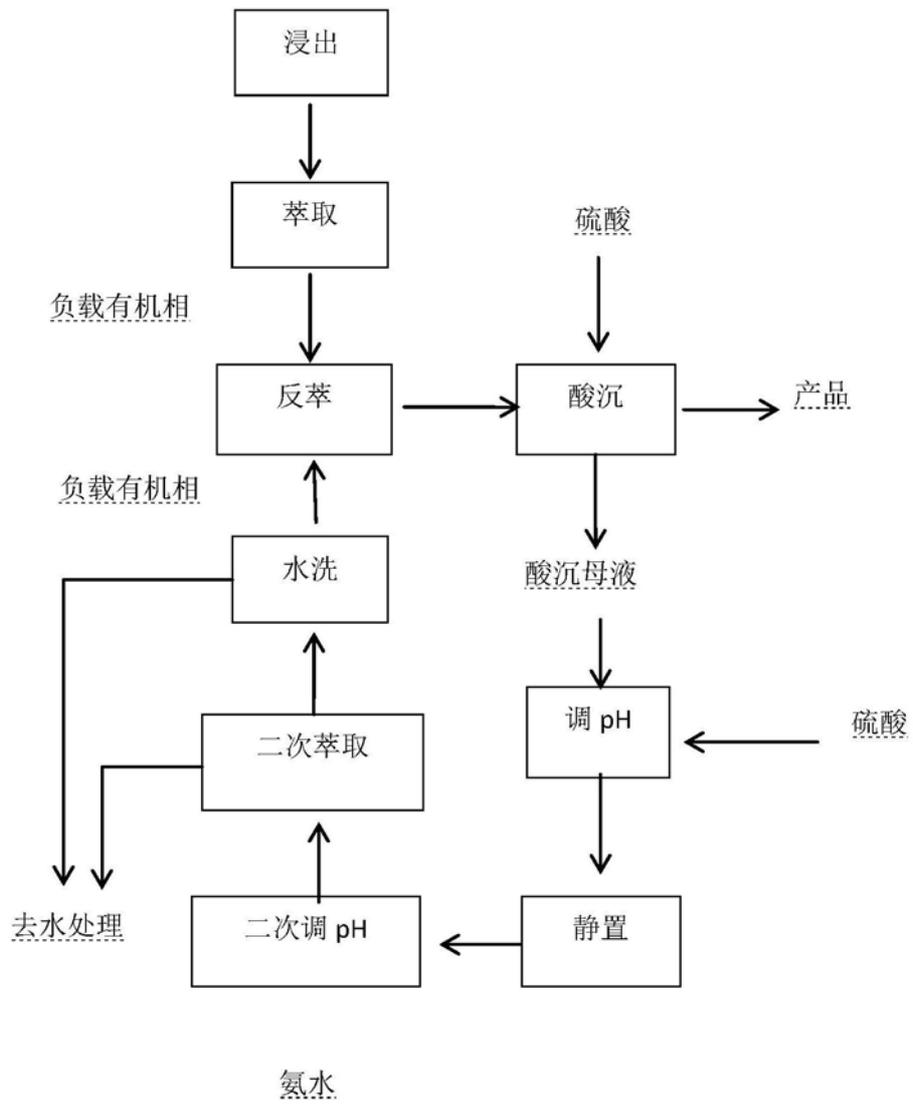


图1