

Experimental study on recovery of molybdenum leaching from iron molybdenum smelting dust

Qiang Wang Zhenchuan Liu Xiang Dai Defu Xiao Yong Li

Sino Shaanxi Nuclear Industry Group 224 Brigade Co. Ltd, Xi'an, Shaanxi, 710024, China

Abstract

In order to realize the efficient recovery of molybdenum resources in iron molybdenum smelting dust. In view of the material characteristics of ferro molybdenum dust with fine particle size and complex composition, it is difficult to separate and recover by traditional process. The relevant studies on the amount of NaOH, leaching time, liquid-solid ratio, NaOH concentration and leaching temperature were carried out. The results show that the molybdenum content in the leaching residue is 2.82% and the leaching rate of molybdenum is 90.98% under the leaching conditions of room temperature for 4h, liquid-solid ratio of 1.5:1 and the dosage of leaching agent NaOH is 250kg/t. The secondary recovery and utilization of molybdenum resources in the ferromolybdenum smelting dust are realized. This study provides relevant reference for the comprehensive recycling and utilization of solid waste resources.

Keywords

Molybdenum iron dust; Leach; Comprehensive recovery; Orthogonal test

钼铁冶炼烟尘回收钼浸出试验研究

王强 刘振川 戴翔 肖德富 李永

中陕核工业集团二二四大队有限公司, 中国·陕西 西安 710024

摘要

为实现钼铁冶炼烟尘中钼资源的高效回收利用, 针对钼铁冶炼烟尘的粒度特别细, 成分比较复杂的物料性质特点, 采用传统的工艺技术分离效率低下且回收较困难, 进行了NaOH用量、浸出时间、液固比、NaOH浓度和浸出温度的相关试验研究。研究表明: 在常温常压条件下浸出4小时、液固比为1.5:1、浸出剂NaOH的用量为250kg/t时, 浸渣中钼含量2.82%, 钼的浸出率为90.98%, 实现了对钼铁冶炼烟尘中钼资源的二次回收利用。该研究为钼铁冶炼烟尘的钼资源综合利用提供相关研究参考。

关键词

钼铁烟尘; 浸出; 综合回收; 正交试验

1 引言

钼是一种难熔金属, 具有导电性和导热性强、膨胀系数小、高温强度高、加工性能稳定、受压较易加工等优良独特性能 [1], 广泛应用于冶金、化工、航空航天等领域。我国钼资源丰富, 钼精矿生产集中度高, 目前国内从事钼加工企业有 300 家左右, 每年约产生 150000 吨冶炼烟尘。烟尘中有价金属赋存状态复杂, 分离回收困难, 多作为固废堆积, 造成较大的资源浪费。钼的二次资源主要有两个来源, 一是钼冶金过程中产生的含钼废渣、废液、烟尘等, 二是钼金属制品生产的废料和回收的含钼化学制品或者材料。目前国内外钼二次资源综合回收研究主要是针对选矿尾矿、冶炼渣、废含钼催化剂、废含钼合金等。

唐忠阳等人采用在碱分解-萃取工艺回收某冶炼厂除钼渣中的钼, 针对除钼渣中钼含量 13%~17%, 先通过碱分解得到浸出液, 再通过萃取工艺得到含钼 23~26g/L 钼酸铵的混合液, 萃取率达 98%, 实现了该除钼渣中钼的综合回收 [2]。张建刚则采用氨水中和的方法来回收钼酸铵生产废液, 以 25% ~ 28% 的氨水中和废液, 当 pH 值调至 5 ~ 7 时钼几乎全部进入渣中。对沉淀渣采用 Na_2CO_3 浸出的方法回收其中的钼, 回收率可达 79% [3]。Roya Mafi Gholami 等人采用嗜酸氧化亚铁硫杆菌和嗜酸氧化硫硫杆菌 (Acidithiobacillus ferrooxidans and Acidithiobacillus thiooxidans) 实现了废催化剂中钼的回收, 得到了含量 84%, 回收率 95% 的精矿产品 [4]。现有的研究多数针对于钼精矿产品提纯、除杂, 从废弃的电解液、催化剂中回收钼, 以及如何实现冶炼厂的烟尘治理, 达到环保排放标准, 而对于钼精矿冶炼烟尘中钼资源的二次回收利用却鲜有研究。

本次研究以钼铁冶炼烟尘为研究对象, 根据其中 Mo

【作者简介】王强 (1985—), 男, 中国湖北荆门人, 硕士, 高级工程师, 从事钼产品加工、地质勘查研究。

的化学形态与嵌布状态,针对性研发固废资源化利用技术,实现烟尘中 Mo 的绿色高效回收,同时探明其中 Bi、Ag 等稀贵金属的走向,为后续有价金属的回收提供参考依据,最终实现固废资源的高效综合回收利用。

2 试验部分

2.1 试验原料

钼铁冶炼烟尘为粉末状,经试验分析,钼含量为 18.93%,金含量为 0.7g/T,银含量为 1054.3g/T,铜含量为 0.92%,铁含量为 15.66%,铅含量为 13.66%,锌含量为 5.38%。钼铁冶炼烟尘中钼的含量 18.93%,达到了综合回收利用标准。

对钼铁冶炼烟尘样品进行钼的物相检测分析。Mo 主要以钼华的形式存在,还有少量的铁钼华等钼酸盐和其他钼矿物(如辉钼矿等)。铁钼华是辉钼矿的氧化产物,辉钼矿经氧化、淋滤,呈配合物形态与可溶性铁盐相遇,形成铁钼华沉淀,从而包裹在钼华表面,影响钼的浸出。常规的氨水碱浸无法充分完成对钼的浸出,综合考虑选择强碱 NaOH 作浸出剂。

2.2 试验方法

采用正交试验设计实验过程。首先,研究 NaOH 用量、浸出时间、液固比、NaOH 浓度、浸出温度条件不同对钼浸出率的影响,然后,固定浸出条件,利用正交表来安排与分析多因素试验,从而确定较优浸出条件。浸出过程实验步骤为:首先称取一定量的钼铁烟尘加入氢氧化钠溶液,然后按照设定时间、液固比、温度,进行浸出,浸出完成后进行固液分离。分离后进行五次洗涤,洗涤后使用真空过滤机进行抽滤,得到浸出渣和浸出液,浸出渣使用风干燥箱烘干,烘干后的浸出渣进行制样并取样进行钼含量测定。

3 试验结果与讨论

以钼浸出率为指标,确定 NaOH 用量、浸出时间、液固比、NaOH 溶液浓度、浸出温度等最优参数。

3.1 NaOH 用量试验

NaOH 能够增强矿物表面的疏水性。在常温条件下浸出 6h、液固比 3:1 时,研究 NaOH 用量对钼浸出率的影响。从不同氢氧化钠用量的条件试验来看,NaOH 用量为 576kg/t,常温浸出 6h,浸出率为 90.40%,NaOH 用量为 384kg/t,常温浸出 6h,浸出率为 88.82%,NaOH 用量为 768kg/t,常温浸出 6h,浸出率为 88.63%。可以看出 NaOH 用量为 576kg/t。

3.2 浸出时间试验

浸出时间对浸出效率影响显著。在常温条件下、液固比 3:1、浸出剂 NaOH 用量 576kg/t 时浸出,研究浸出时间对钼浸出率的影响。随着浸出时间的增加,钼的浸出率呈现出先增加后降低的趋势。浸出时间 2h、4h、6h、8h,碱浸渣中的钼分别为 2.92%、2.40%、2.69%、2.96%,对应的浸

出率分别为 91.09%、92.66%、92.03%、91.31%。浸出 4h 时,钼浸出率达 92.66%;之后随着浸出时间增长,钼浸出率提高不明显。综合考虑,确定适宜的浸出时间为 4h。

3.3 液固比试验

液固比的大小既影响浸出试剂耗量,又影响矿浆的黏度,从而影响浸出效率。在常温条件下浸出 4h、浸出剂 NaOH 用量 576kg/t 时,研究液固比对钼浸出率的影响。液固比分别为 0.8:1, 1:1, 1.2:1, 1.5:1, 2:1 时钼的浸出率分别为 91.83%、91.95%、91.85%、91.66% 以及 90.37%。当液固比为 0.8:1, 1:1, 1.2:1, 1.5:1 时,钼浸出率变化幅度不大。综合考虑液固比对浸出率和浸出剂有效浓度的影响,选择液固比为 1.5:1。

3.4 NaOH 浓度试验

NaOH 浓度能够影响浸出速率。NaOH 浓度增加能够提高钼的浸出,达到平衡后就不会产生较大影响。在常温条件下浸出 4h、液固比 1.5:1 时,研究不同 NaOH 浓度对钼浸出率的影响。随 NaOH 浓度增加,钼浸出率显著提高;NaOH 用量为 166g/L(250kg/t) 时继续增加 NaOH 用量,钼浸出率变化不大。因此,根据试验结果选择氢氧化钠浓度为 166g/L(250kg/t)。

3.5 浸出温度试验

升高温度可加快反应动力学速度,但温度过高会增大能耗。在液固比 1.5:1、浸出剂 NaOH 用量 250kg/t 浸出 4h 时,研究温度对钼浸出率的影响。在所考察的浸出温度范围内,随着温度的升高,Mo 的浸出率逐渐增大。温度在 75℃ 时,钼的浸出率为 92.58%,在常温条件下钼的浸出率为 90.22%。综合考虑到能耗以及工艺实施的便利性,选择浸出温度为常温。

3.6 正交试验

正交试验设计是利用正交表来安排与分析多因素试验的一种设计方法。它是由试验因素的全部水平组合中,挑选部分有代表性的水平组合进行试验的,通过对这部分试验结果的分析了解全面试验的情况,找出最优的水平组合。基于条件因素的试验结果,在各个因素均取最优条件下,钼的浸出率提升不大,考虑到各因素之间的交互作用。为了解不同浸出影响因素间是否有交互影响作用,设计了二因素三水平的交互试验,正交表为 $L_9(3^4)$ 。试验的二个因素均选定三个水平,如表 3.1 所示。正交试验安排及试验结果如表 3.2 所示。

表 3.1 因素水平表

水平 / 因素	A	B
	液固比	NaOH 浓度 (g/L)
1	1:1	130
2	1.2:1	160
3	1.5:1	190

表 3.2 试验方案及试验结果

试验号	1	2	3	4	浸出率/%
	A-液固比	B-氢氧化钠浓度	AB	空列	
试验 1	1	1	1	1	81.02
试验 2	1	2	2	2	83.12
试验 3	1	3	3	3	86.81
试验 4	2	1	2	3	81.22
试验 5	2	2	3	1	84.1
试验 6	2	3	1	2	88.46
试验 7	3	1	3	2	83.8
试验 8	3	2	1	3	88.66
试验 9	3	3	2	1	89.20
K ₁	83.65	82.013	86.047	84.773	/
K ₂	84.593	85.293	84.513	85.127	/
K ₃	87.22	88.157	84.903	85.563	/
极差 R	3.57	6.144	1.534	0.79	/

表中 K₁、K₂、K₃ 表示在每个因素条件下对应水平的试验结果的和，R 表示在每个因素下 K 的最大值减最小值。由极差 R₂>R₁ 可知，各因素主次为 B>A；因素 A 中 K₃>K₂>K₁，因素 B 中 K₃>K₂>K₁，同时试验 9 试验结果最优，可确定优方案为 A₃B₃。用方差分析法 (α=0.05) 分析试验结果，如表 3.3 所示。

表 3.3 试验方案及试验结果

差异源	SS	df	MS	F	显著性
液固比 A	20.534	2	10.267	21.845	*
NaOH 浓度 B	56.698	2	28.349	60.317	*
AB	3.81	2	1.905	4.053	/
误差	0.94	2	0.47	/	/
总和	81.982	8	/	/	/

由表 3.3 可知，F_A>F_{0.05}，F_B>F_{0.05}，表明若要显著水平 α=0.05，则认为液固比与 NaOH 浓度的效应均是显著的。因此控制液固比与 NaOH 浓度进行浸出实验，浸出实验数据如下表 3.4 所示。

由表 3.4 可知，随着 NaOH 浓度逐渐增加，浸渣中钼的含量逐渐降低，浸出率也逐渐升高。所以，考虑经济利润成本，降低 NaOH 用量，NaOH 浓度在 160~190g/L 之间，选取液固比为 1.5:1，NaOH 用量为 250kg/t。

表 3.4 浸出实验数据表

液固比	NaOH 浓度/(g/L)	NaOH 用量/(kg/t)	浸出率/%
1:1	130	130	81.02
1:1	160	160	83.12
1:1	190	190	86.81
1.2:1	130	156	81.22
1.2:1	160	192	84.10
1.2:1	190	228	88.46
1.5:1	130	195	83.80
1.5:1	160	240	88.60
1.5:1	190	285	89.20

3.7 直接浸出验证试验

试样 200g 在浸出剂氢氧化钠用量 250kg/t，浸出时间 4h，液固比 1.5:1，常温条件下浸出。在综合条件下，试验 1、试验 2、试验 3 的碱浸渣钼含量分别为 3.08%、2.63%、2.77%，钼浸出率分别为 90.35%、91.53%、91.06%，三次是试验浸渣中钼的平均含量 2.82%，钼平均浸出率为 90.98%。

4 实验结论

通过物相分析 Mo 主要以钼华的形式存在，还有少量的铁钼钒酸盐和辉钼。烟尘粒度 -0.023mm 占比 92.52%，粒度过细，无需再磨，但影响后续固液分离过程，所以适合采用化学处理的方法提取金属钼。

通过系统的试验研究，确定了 NaOH 常温常压碱浸的最佳浸出条件。浸出条件：NaOH 用量 250kg/t、液固比 1.5:1、浸出时间 4h、浸出温度常温，浸渣中钼含量 2.82%，钼平均浸出率为 90.98%。

参考文献

- [1] 周园园,王京,唐萍芝等.全球钼资源现状及供需形势分析[J].中国国土资源经济,2018,31(03):32-37.DOI:10.19676/j.cnki.1672-6995.000067.
- [2] 唐忠阳,李洪桂,霍广生.高压氧分解-萃取法回收铜钼中矿中的钼[J].稀有金属与硬质合金,2003(01):1-3.
- [3] 张建刚,柯子勤.利用焦化氨水生产复合肥氯化过磷酸钙[J].河北化工,2001(02):44-48.
- [4] Wang M,Wang X,Liu W. A novel technology of molybdenum extraction from low grade Ni-Mo ore[J]. Hydrometallurgy,2008,97(1).