

Study on recovery of molybdenum from ferro molybdenum dust by leaching with sodium hydroxide

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

Iron molybdenum smelting dust is an important secondary source of molybdenum, bismuth, selenium, tin and other metals. Due to the high impurity content of other metals, it is difficult to recover the high yield of these metals. Therefore, the selective extraction of molybdenum from ferro molybdenum dust by NaOH alkaline leaching method was studied. The effects of the amount of NaOH, leaching temperature, leaching time and liquid-solid ratio on the leaching efficiency of molybdenum were investigated. The results show that under certain conditions, the optimal extraction conditions are NaOH 250g/t, room temperature and atmospheric pressure, leaching time 4 h, liquid-solid ratio 1.5:1 (mL/g). Under these conditions, the average leaching rate of molybdenum is 88.87%, and most of Tin and bismuth are enriched in the leaching residue. NaOH alkaline leaching process provides a simple and efficient method for extracting molybdenum from iron molybdenum smelting dust, and makes the waste residue become a secondary resource of rare metals.

Keywords

molybdenum iron dust; leach; rare and precious metal; secondary resources

钼铁烟尘中钼的氢氧化钠浸出回收研究

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

钼铁冶炼烟尘是钼、铋、硒、锡等金属的重要二次来源。由于其他金属的杂质含量高, 很难回收这些金属的高产率。为此, 研究了用NaOH碱浸法从钼铁烟尘中选择性提取钼的工艺。考察了NaOH用量、浸出温度、浸出时间和液固比对钼浸出效率的影响。结果表明: 在一定条件下, 从烟尘中提取钼的最佳工艺条件为: NaOH 250g/t、常温常压、浸出时间4 h、液固比1.5:1 (mL/g)。在此条件下, 钼平均浸出率为88.87%, 锡、铋大部分富集在浸出渣中。NaOH碱法浸出工艺为从钼铁冶炼烟尘中提取钼提供了一种简单、高效的方法, 使废渣成为稀有金属的二次资源。

关键词

钼铁烟尘; 浸出; 稀有金属; 二次资源

1 引言

钼是一种难熔稀有金属, 广泛应用于冶金、化工、航空航天等领域, 是发展高新技术产业不可再生的战略金属, 为国家现代化建设和加强国防安全作出了贡献[1-3]。目前, 超过 90% 的钼以工业三氧化钼和钼铁合金的形式消耗[4]。但在钼铁冶炼过程中, 会产生大量含钼烟尘。烟尘中含有钼、铋、银等经济价值较高的稀有金属。由于烟尘成分复杂, 长期叠加存放会造成一定的环境污染。由于烟尘中稀有贵重金属元素含量高, 一方面会造成资源的巨大浪费; 另一方面, 烟尘在堆场储存时, 由于水中溶解的某些元素, 如雨水侵蚀、淋滤、微生物作用等, 容易造成二次污染[5, 6]。烟尘既是

潜在的环境污染风险源, 又是可贵的资源, 应综合处理利用, 以获得最大的经济和环境效益。从烟尘中回收金属钼是一种非常普遍的方法, 既可以获取有价金属, 又可以避免环境污染, 对于企业的经济和环境效益实现具有极其重要的意义。

为了从钼铁冶炼烟尘中回收金属钼, 采用了湿法和火法两种不同的方法[7, 8]。湿法冶金因能耗低、废气排放少、金属回收效率高而优于火法冶金。湿法浸出钼主要是指使用浸出剂对含钼物质进行浸出, 使钼从固相转移到浸出液中, 根据浸出剂的类型一般可分为酸分解法、钠碱高压氧浸出法、次氯酸钠分解法。随后从浸出液中分离富集钼的方法一般有离子交换法、酸沉淀法和吸附法。湿法浸出钼虽然具有浸出率高、环境污染轻、适用范围广、能耗低的优点, 并且可以在浸出液的后续处理过程中直接制备出未使用的钼系列产品, 但也存在浸出液处理过程长、工艺繁琐等缺点。因此, 如何简单环保地解决烟尘中钼等有价金属的分离回收是

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

一个亟待解决的问题。

本文研究的原料烟尘成分复杂，钼的物相分布相对分散，其中包括钼的钼酸盐、氧化物和硫化物。因此，本文采用氢氧化钠浸出体系对钼铁烟尘选择性浸出，使钼以 MoO_4^{2-} 的形式留在浸出液中。考察了 NaOH 浓度、液固比、浸出时间、浸出温度等因素对金属浸出效率的影响，确定了最佳浸出条件。并明确了烟尘中其他金属元素的走向。

2 实验

2.1 实验原料

本研究使用的钼铁烟尘来自国内某知名公司。烟尘含有少量水份，晒干后经混合缩分，用自封袋密封后使用。钼铁烟尘的化学组成和 XRD 谱图分析结果显示烟尘组成较为复杂，钼、锌、铜、铁、铋含量均在 1% 以上，钼含量较高，伴有少量稀有金属元素。烟尘的 X 射线衍射仪表征物相主要为 PbMoO_4 、 $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ 、 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 和 $(\text{Mg,Fe})_3(\text{Al,Si})_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ 。

表 1 烟尘主要化学元素组成 (massfraction, %)

Mo	Cu	Fe	Pb	Zn	Bi	Sn*	Se*
18.93	0.92	15.66	13.66	5.38	1.93	99.50	654

注：* 代表 g/t。

采用化学相分析法对含铁钼铁烟尘中钼的形貌进行分析，钼铁粉尘中的钼主要以钼酸铅的形式存在，也有部分以钼酸铁和硫化钼的形式存在。

表 2 钼的物相组成表 (%)

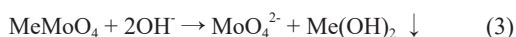
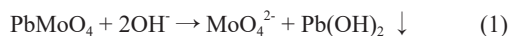
物相	钼铅矿化合物	铁钼华	辉钼矿	总计
含量	15.75	0.69	2.49	18.93
占比	83.20	3.65	13.15	100

烟尘粒级筛析可以看出，随着粉尘粒径的减小，粉尘中钼的含量逐渐增加。粒度为 -0.023mm 时，钼含量为 11.76%，钼分布率为 93.17%，钼主要分布在细粒甚至微细粒中。

2.2 实验原理

钼铁烟尘中的钼酸铅等钼化合物不溶于水，在碱性溶液中可转化为钠盐，易溶于热液中。钼酸铁是一种酸性氧化物，微溶于水，但易溶于碱生成钼酸钠。钼铁烟尘中的硫化钼不溶于氢氧化钠溶液，在浸出渣中富集。但浸出渣中的硫化钼经焙烧氧化为三氧化钼，再进行二次浸出，实现了钼铁烟中钼与其他金属的有效分离和金属钼元素的高效回收。

烟尘经 NaOH 浸出，钼以钼酸钠的形式进入溶液，如下式：



根据上述方程，烟尘中 Mo 与羟基 (OH) 反应形成钼酸

盐离子 (MoO_4^{2-})，浸出到溶液中。其他金属杂质形成氢氧化物进入浸出渣中。

2.3 实验流程

浸出实验在一个 1000mL 的烧杯中进行。首先，在烧杯中加入 200g 烟尘，加入碱性浸出剂，室温下搅拌浸出。浸出完成后，立即对浆液进行过滤，然后对浸出残渣进行清洗和干燥。然后用化学物相分析矿物成分。采用 XRD (Philipspw1825) 分析浸出渣的物相组成。采用扫描电子显微镜 (Nova Nano SEM 450) 对浸出残渣的微观结构进行了研究。采用 EPMA-1720 系列电子探针测定了样品中主要元素的分布和含量。采用电感耦合等离子体发射光谱仪对浸出渣和滤液中的钼含量进行了测定。

利用浸出渣中钼的含量，计算钼的浸出率。钼的浸出率按渣计算。其公式为：

$$\eta_s = \left(1 - \frac{\lambda_s \times Q_s}{\lambda_0 \times Q_0}\right) \times 100\% \quad (4)$$

式中 η_s 为渣计钼浸出率，%； λ_s 为浸出渣中钼含量，%； Q_s 为浸出渣质量 (干渣)，g； λ_0 为原料中钼的含量，%； Q_0 为原料质量，g。

2.4 物理表征

为弄清含铁钼尘中钼的赋存形态，对含铁钼尘进行了扫描电镜分析。通过 SEM 可以看出，烟灰形态为局部包裹白色物质的球状颗粒，主要是在钼铁冶炼过程中钼酸盐等物质形成的物质覆盖，同时在烟尘形成的过程中，不同形态的钼可能与杂质颗粒反应形成致密层，难以与浸出剂接触，这是影响浸出反应的主要因素之一。EDS 分析结果表明，钼和铅含量较高，结合 XRD 表征，钼主要以钼酸铅的形式存在。

3 结果与讨论

3.1 不同浸出时间对钼浸出率的影响

在钼铁烟尘质量为 200 g，NaOH 用量为 110 g、液固质量比为 2:1、反应温度为常温条件下，随着反应时间的增加，钼的浸出率增加。反应时间的延长，浸出时间在 4h 之前，钼浸出率由 91.09% 提高到 92.66%。反应时间 4 h 后，钼浸出率的升高幅度逐渐减小，浸出反应趋于稳定。在钼提取率较高、能耗较低条件下，将浸出时间固定在 4 h。

3.2 不同液固比对钼浸出率的影响

在钼铁烟尘质量为 200 g，NaOH 用量为 110 g、反应时间为 4 h、反应温度为常温条件下，钼浸出率随着液固比的增加先增加然后趋于稳定，当液固比小于 1.5 时，钼浸出率由 90.37% 提高到 91.95%。当液固比大于 1.5 时，钼浸出反应趋于平衡。综合考虑，液固比为 1.5:1 更为合适。

3.3 不同 NaOH 用量对钼浸出率的影响

在钼铁烟尘质量为 200g、液固质量比为 1.5:1、反应时间为 4h、反应温度为室温的条件下，随着 NaOH 用量的增加，钼的浸出率增加。当 NaOH 用量小于 50g 时，钼浸出率由 75.30% 迅速提高到 92.24%，这是因为随着氢氧化钠用量的

增加,钼酸铅的溶解反应向右进行。当氢氧化钠用量增加到50g时,钼浸出率的增加幅度逐渐减小,钼浸出反应趋于平衡。综合考虑,选择NaOH用量50g比较合适。

3.4 不同浸出温度对钼浸出率的影响

在钼铁烟尘质量为200g、NaOH用量为50g,液固质量比为1.5:1、反应时间为4h,随着反应温度的升高,钼的浸出率增大。浸出温度在65℃之前,钼浸出率由88.26%提高到92.52%。一方面,钼在氢氧化钠溶液中的溶解度随温度的增加而增加;钼酸铅的分解反应是吸热反应;因此,随着反应温度的升高,反应平衡向正方向移动,钼浸出速率逐渐增大。浸出温度在65℃之后,钼酸铅分解基本完成,钼浸出率的提高趋于平缓。虽然提高温度可以提高钼浸出率,但钼浸出率的提高幅度较小。为了保证较高的钼浸出率,考虑到能耗、生产率等因素,反应温度为室温更合适。

3.5 优化实验

通过以上的系列实验研究,可得出钼铁烟尘碱性浸出的优化工艺条件:氢氧化钠与铁钼烟尘的质量比为0.25,液固比为1.5:1,反应温度为常温,反应时间为4h。为优化工艺条件,进行了3次实验,在优化的实验条件下,钼平均浸出率为88.87%,碱浸渣中平均钼含量为3.48%。碱浸渣的XRD图谱如图1所示。

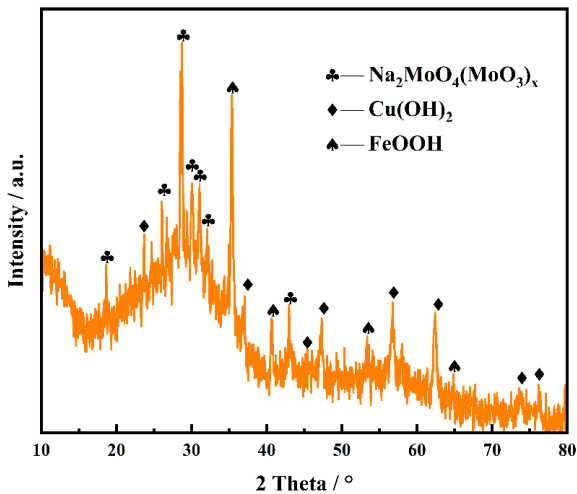


图1 碱浸渣 XRD 图谱

从图1可以看到三个物相,分别是 $\text{Na}_2\text{MoO}_4(\text{MoO}_3)_x$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 和 FeOOH 。 FeOOH 和 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 衍射峰的出现表明,在碱性浸出过程中,钼铁烟尘中的部分铁、铜化合物转化为氢氧化物沉淀。碱浸渣中有3%~4%的钼,这可能是因为在碱浸过程中,杂质金属离子与 OH^- 离子反应生成氢氧根沉淀,并发生钼包裹现象,导致浸出剂与钼较难接触,这才是影响浸出的主要因素。为了实现碱浸渣中钼的进一步回收,必须采用强化浸出的方法实现钼的高效回收。

碱法浸出后浸出液中钼含量为100950mg/L,硒含量为6167.5mg/L。浸出液中两种元素含量较高是由于钼和硒具有较好的碱溶性。浸出渣中铋、锡含量分别为3.08%和627.8g/t,

富集在浸出渣中。从资源综合利用的角度看,在综合回收Mo元素的过程中,应注意Bi、Se、Sn金属元素的变化趋势,以实现上述元素的综合回收利用,并在浸出过程中仍需注意钼、铋、锡、硒金属元素。并在后期的钼浸出工艺中,探讨是否可以同步回收。

4 结语

钼铁烟尘作为钼的二次资源在当前研究报道中尚少,烟尘长期的堆放,会造成资源的浪费与环境的污染风险,本研究报道为此类烟尘中钼的高效回收提出了技术依据。

通过考察各种因素对钼铁烟尘碱性浸出工艺的影响,确定了钼铁烟尘碱性浸钼的最佳工艺条件:氢氧化钠与铁钼烟尘的质量比为0.25,液固质量比为1.5:1,反应时间为4h,反应温度为室温。在此条件下,钼浸出率为88.87%,浸出渣中钼含量为3.48%。考虑到碱浸渣中还存在3%~4%的钼,有必要采用强化浸出法进一步回收金属钼元素。

钼铁烟尘中主要以钼元素为主,还含有其他少量的稀有金属元素,所以在回收钼的同时应兼顾考虑到其他有价金属的回收与走向。

参考文献

- [1] Abdollahi H, Noaparast M, Shafaei S Z, et al. Acidic leaching with chlorate as oxidizing agent to extract mo and re from molybdenite flotation concentrate in a copper plant[J]. Separation
- [2] Abe K, Kano Y, Ohshima M, et al. Effect of Adding Mo to Fe-Ce-K Mixed Oxide Catalyst on Ethylbenzene Dehydrogenation[J]. Journal of the Japan Petroleum Institute, 2011, 54(5): 338-343.
- [3] Afsahi M M, Kumar R V, Sohrabi M, et al. Reaction kinetics of direct hydrogen reduction of molybdenum disulfide in the presence of lime: A single pellet experimental investigation[J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2014, 75: 1-7.
- [4] Agnew S R, Leonhardt T. The low-temperature mechanical behavior of molybdenum-rhenium[J]. JOM, 2003, 55(10): 25-29.
- [5] Li L, Zhang G, Liu H, et al. Antimony and arsenic migration and environmental impacts on river draining in the Dachang multi-metalliferous mine area in Guangxi, China[J]. Research of Environmental Sciences, 2009, 22(6): 682-687.
- [6] HU Bin, YAO Jin-jiang, WANG Zhi-you, ZHOU Zuo-dong. The review of arsenic removal technologies of arsenic ashes[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2013, 29(5): 41-44.
- [7] An G, Sun J, Liu R Z, et al. Mechanical properties of molybdenum products prepared by using molybdenum powders with different micro-morphologies[J]. Rare Metals, 2015, 34(4): 276-281. <https://linkspringer.53yu.com/article/10.1007/s12598-013-0194-y>
- [8] Abe K, Kano Y, Ohshima M, et al. Effect of Adding Mo to Fe-Ce-K Mixed Oxide Catalyst on Ethylbenzene Dehydrogenation[J]. Journal of the Japan Petroleum Institute, 2011, 54(5): 338-343.