

文章编号:1673-9981(2007)03-0224-03

用粗钼酸制备钼酸铵工艺的研究

陈怀杰, 王继民, 林恬盛, 李杏英

(广州有色金属研究院, 广东 广州 510650)

摘要:以含钼废催化剂提取的粗钼酸为原料,采用多次酸洗→氨浸→酸沉结晶的工艺制备高纯钼酸铵,所制备的产品达到 GB3460-82 的 MSA-1 级标准,钼的直收率超过 95%。

关键词:钼酸铵;钼酸;酸洗母液;回收率

中图分类号: TQ110.6

文献标识码: A

钼酸铵主要用于石油工业催化剂,是制取钼制品,如钼粉、钼条、钼片、钼丝、钼杆等的重要中间产品,也是制取陶瓷彩釉、颜料及其他钼化合物的主要原料。

近年来,国内钼酸铵的生产发展迅速,2005 年我国钼酸铵的生产能力为 27400 t,2006 年钼酸铵的生产能力增加至 35000 t。随着我国石化工业的迅速发展,所产生的含钼废催化剂逐年增加,这些废催化剂可作为钼二次回收的重要来源。本文以含钼废催化剂提取的粗钼酸为原料,采用多次酸洗→氨浸→酸沉结晶的工艺,生产高纯钼酸铵,所制备的钼酸铵产品达到了 GB3460-82 的 MSA-1 级标准,且钼的回收率较高。

1 工艺研究

1.1 设备

直径 2 m 的不锈钢反应罐;直径 800 mm 离心机;抽滤槽。

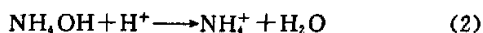
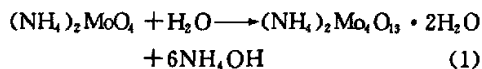
1.2 原料

$w(\text{Mo}) \approx 20\%$ 的粗钼酸(由石油化工和石油炼制生产过程中产生的废钼系催化剂,经氧化焙烧、氨浸、盐酸沉淀制得);质量分数 68% 浓硝酸;质量分数 22% 氨水;质量分数 50% 双氧水;工业级硝酸铁。

1.3 工艺流程

钼酸铵的生产工艺流程为:粗钼酸→一次酸洗→过滤→二次酸洗→过滤→精钼酸→氨浸→除杂→抽滤→钼酸铵溶液→酸沉→过滤→四钼酸铵晶体→烘干→钼酸铵产品。

钼酸铵的酸沉过程即酸碱中和过程。以生产四钼酸铵为例, pH 为 1.5~2.54, 中和过程的主要反应为:



2 结果与讨论

2.1 酸洗

在 200 kg 粗钼酸中加入一定量的双氧水,用硝酸-硝酸铵进行酸洗,酸洗液 pH 为 0.5~1.0,酸洗温度为 85~90℃,保温静置 40 min 后,用水冷却,使酸洗温度降至 45℃ 以下,用离心机将酸洗产品脱水,再用水将滤饼洗涤若干次,得约 100 kg 钼酸。将所得的钼酸用硝酸-硝酸铵进行二次酸洗后,可得约 85 kg 精钼酸。二次酸洗母液返回一次酸洗使用。经

收稿日期:2007-01-10

作者简介:陈怀杰(1981-),男,福建龙岩人,助工,学士。

300℃烘干后,精钼酸中的金属杂质含量列于表1。

表1 精钼酸中主要金属的含量

Table 1 Impurity contents in purified molybdic acid w/%

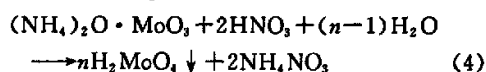
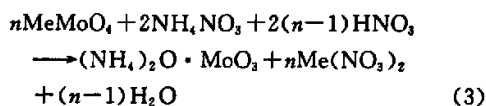
样品	Mo	Cu	Ni	K	Na	Ca	Mg	Al
1	55.8	0.007	0.001	1.8	0.18	0.006	0.004	0.001
2	56.3	0.008	0.001	1.6	0.19	0.006	0.004	0.001
3	56.2	0.008	0.001	1.5	0.18	0.006	0.004	0.001

酸洗母液中钼含量小于0.5 g/L,酸洗工序钼的回收率大于98%。可溶性硝酸盐残留于母液中,金属杂质的一次性去除率大于90%。采用硝酸-硝酸铵体系酸洗两次后,可有效地去除Al, Ni, Cu及Zn等金属离子杂质,并且K, Na, Ca, Mg等金属杂质及有机物等非金属杂质的含量也可有效降低。

双氧水的作用是使Mo充分氧化,消除“钼兰”,以提高钼金属的回收率。

酸洗母液中的 NO_3^- 对钾有溶解和洗脱的作用,钼酸铵产品中的钾含量受酸洗母液中 NO_3^- 浓度的影响较大,而与pH无关。硝酸根离子浓度越高,钼酸铵中的钾含量越低。改变母液中 NO_3^- 的含量,可以改变钼酸铵产品的钾含量,为生产不同含钾量的钼酸铵提供了一条途径^[1]。

酸洗过程的主要反应为:



Me表示Cu, Fe, Mg和Ca等金属离子。

硝酸铵的加入产生盐效应,铵离子置换出钼酸中的金属离子,从而进一步降低钼酸中金属离子的含量;铵离子对钼有吸附作用,可使酸洗母液中的钼含量降低。用硝酸-硝酸铵酸洗可使滤饼中杂质的质

量分数低于3%,废水含钼量低于0.5 g/L,均比常规值低,除杂效果良好,降低了钼损失,为氨浸工序创造了有利条件,提高了生产的可操作性^[2]。

2.2 氨浸

二次酸洗后所得的精钼酸用浓氨水浸出,制得160 L钼酸铵溶液, pH为8~10,密度为1.26~1.30 g/mL。先向钼酸铵溶液中添加一定量的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$,以除Si和P等非金属杂质,再添加一定量的双氧水,充分静置,确保 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉降完全,抽滤后可制得高纯钼酸铵溶液。

可溶性铁盐,如硝酸铁在微碱性的钼酸铵溶液中首先水解生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶状沉淀,在凝聚过程中,胶状沉淀对溶液中的 SiO_3^{2-} 和 PO_4^{3-} 及某些金属离子具有很好的共沉淀作用,可将溶液中Si的质量分数从 $8 \times 10^{-4}\%$ 降至 $1 \times 10^{-4}\%$ 以下。 Fe^{2+} 生成的 $\text{Fe}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$ 络合物部分进入溶液,添加双氧水可使 Fe^{2+} 转化为 Fe^{3+} ,充分静置后,可使 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶状沉淀聚集沉降,将Fe彻底除去,从而使钼酸铵溶液得以净化^[3]。

2.3 钼酸铵晶体的制备

先用氨水将钼酸铵溶液的pH调整为10.0,再用 HNO_3 调整pH为1.7~2.5,将所产生的沉淀物用离心机过滤,获得75 kg(湿重)产品,烘干后可得68 kg以 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 为主的多钼酸铵白色晶体($w(\text{Mo}) > 56\%$), Mo直收率达95%以上。采用离心机过滤酸沉母液的目的是尽量缩短母液与产品接触的时间,减少结晶体产品的水解程度,以减少钼酸铵晶体中的杂质含量,增大产品的流动性。

用浓硝酸调整钼酸铵酸沉母液pH=0.5,酸沉母液中钼含量小于1.0 g/L,钼的总回收率达97%以上。采用本工艺所制备的钼酸铵成品的杂质含量列于表2。

表2 钼酸铵成品中主要元素的含量^[1]

Table 2 Impurity contents in ammonium molybdate

样品	w(Mo)/%	Ca	Mg	Cu	Fe	Pb	Al	Cl	K	Si	P	W
1	56.24	4	2	1	2	1	1	2	38	2	3	135
2	56.17	5	2	1	2	1	1	2	44	2	3	140
3	56.08	4	1	1	2	1	1	1	41	2	3	137
MSA-1级	≥56	8	6	3	6	5	6	—	100	6	5	—

注:1)杂质含量的计算以 MoO_3 为基。

由表2可知,采用本工艺所生产的钼酸铵达到了GB3460-82的MSA-1级的要求。

2.4 废液处理

在粗钼酸洗溶液和钼酸铵沉淀母液中添加 BaCO_3 ,可析出溶解度更低的钼酸钡,进一步回收Mo。废液用烧碱中和,将金属充分沉降后,即可排放。

3 结论

经多次酸洗粗钼酸,可有效降低钼酸铵成品中金属杂质的含量; $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶状沉淀在凝聚过程中可吸附去除Si和P等非金属杂质。严格控制酸洗和酸沉工艺条件,其中酸洗温度和酸沉pH,是生产钼

酸铵合格产品的主要影响因素。

采用本工艺所生产的钼酸铵达到GB3460-82的MSA-1级要求。本工艺流程简单,设备均为常用的标准设备,易于实现工业化生产。产品的纯度高,钼直收率超过95%,经济效益显著。

参考文献:

- [1] 薛夏英. 预处理液中硝酸根浓度对钼酸铵含钾量的影响[J]. 中国钼业, 1999, 23(5): 18-19.
- [2] 李锋. 铍盐对钼酸铵酸洗作用的研究[J]. 中国钼业, 2002, 26(1): 35-36.
- [3] 张之洁, 汪全发. 钼酸铵生产中杂质的分离方法[J]. 稀有金属与硬质合金, 1994, 119: 34-35.

Research into preparation of ammonium molybdate by purificating crude molybdic acid

CHEN Hui-jie, WANG Ji-min, LIN Tian-sheng, LI Xing-ying

(Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510650, China)

Abstract: Higher purity ammonium molybdate was produced by purificating crude molybdic acid recovered from spent catalysts containing molybdenum. The process included several times acid pickling, ammonium leaching and ammonium molybdate crystallizing. Ammonium molybdate gained by the process accords to MSA-1 of GB3460-82. The recovery rates of molybdenum were higher than 95%.

Key words: ammonium molybdate; molybdic acid; mother liquor of pickling solution; recovery rates