



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110760700 A

(43)申请公布日 2020.02.07

(21)申请号 201911063385.5

C22B 3/44(2006.01)

(22)申请日 2019.10.31

C01G 39/00(2006.01)

(71)申请人 洛阳栾川钼业集团股份有限公司

地址 471500 河南省洛阳市栾川县城东新区画眉山路伊河以北

(72)发明人 肖超 陈宁 许明臣 琚成新

李清伟 何亚清 肖连生 车文芳
候凯 田永红 徐森民

(74)专利代理机构 洛阳市凯旋专利事务所

41112

代理人 关贺涛

(51)Int.Cl.

C22B 34/34(2006.01)

C22B 3/12(2006.01)

C22B 3/28(2006.01)

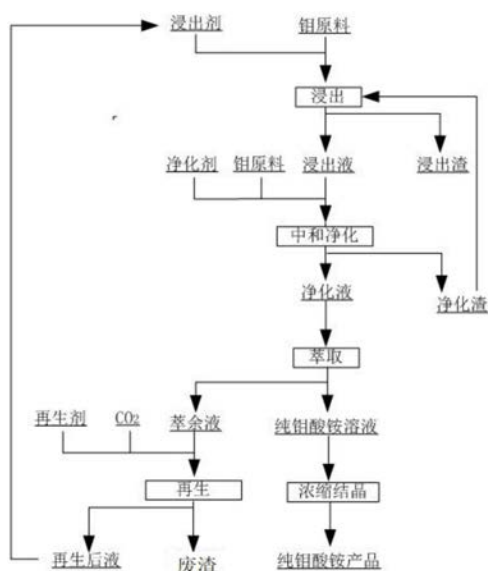
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

一种生产钼酸铵过程中废水零排放的清洁生产方法

(57)摘要

一种生产钼酸铵过程中废水零排放的清洁生产方法,该方法首先采用过量浸出剂浸出钼原料,过滤得到浸出液和浸出渣,浸出渣为弃渣;然后采用钼原料、净化剂与浸出液反应达到同时消耗残余浸出剂和除杂的目的,过滤得到净化液和净化渣,净化渣返回至压力浸出工序;净化液在pH值4.5~0.5,采用胺类萃取剂萃取,采用氨水反萃得到纯净钼酸铵溶液和萃余液;萃余液加入转化剂和二氧化碳,过滤得到硫酸钙和碳酸氢钠溶液;碳酸氢钠返回压力浸出,浸出剂得到再生。整个过程物料消耗少,钼回收率高,实现废水零排放。



1. 一种生产钼酸铵过程中废水零排放的清洁生产方法,其特征在于,具体步骤为:

1) 首先采用理论量1.02-5.0倍的浸出剂在温度为120-200℃浸出钼原料,过滤得到浸出液和浸出渣,浸出液备用,浸出渣为弃渣;

2) 采用钼原料、净化剂与步骤1)的浸出液反应消耗残余浸出剂,同时除去磷、硅、铁、铜杂质,过程反应温度为30-95℃,时间为0.5-24h,终点pH值为6.5-10.5,过滤得到净化液和净化渣,净化液备用,净化渣返回至压力浸出工序;

3) 用硫酸对净化液调整pH值至4.5-0.5,采用胺类萃取剂萃取,采用氨水反萃得到纯净钼酸铵溶液和萃余液;

4) 萃余液加入再生剂和过量的二氧化碳,过滤得到废渣和再生后液;再生后液能够返回压力浸出工序充当浸出剂;

5) 反萃液钼酸铵首先浓缩至30%,然后结晶、过滤得到钼酸铵产品。

2. 根据权利要求1所述的一种生产钼酸铵过程中废水零排放的清洁生产方法,其特征在于:所述的浸出剂为碳酸钠、碳酸氢钠、氢氧化钠和再生后液的一种或者混合物。

3. 根据权利要求1所述的一种生产钼酸铵过程中废水零排放的清洁生产方法,其特征在于:所述的钼原料为钼矿物通过焙烧得到的钼焙砂、钼二次资源中的一种或者混合物。

4. 根据权利要求1所述的一种生产钼酸铵过程中废水零排放的清洁生产方法,其特征在于:所述的净化剂为氯化镁、氧化镁、硫酸镁、氯化铝、氧化铝、硫酸铝中的一种或者混合物。

5. 根据权利要求1所述的一种生产钼酸铵过程中废水零排放的清洁生产方法,其特征在于:所述的再生剂为氧化钙、碳酸氢钙中的一种或者混合物。

一种生产钼酸铵过程中废水零排放的清洁生产方法

技术领域

[0001] 本发明属于钼冶炼领域,具体涉及一种生产钼酸铵过程中废水零排放的清洁生产方法。

技术背景

[0002] 钼酸铵作为一种重要的化工产品,广泛的应用于催化剂、防火剂、色料、农用微肥和化学药物等领域,也是生产钼粉及其金属钼产品的重要中间制品,在国民经济中起着重要的作用。

[0003] 目前,钼酸铵冶炼的主流工艺包括“钼精矿焙烧—酸洗—氨浸—净化—酸沉—氨溶结晶”等步骤。由于该工艺存在工艺复杂、成本高、劳动强度大、环境污染严重及氨浸渣中钼的回收率不高等问题,因此亟需开发成本更低、更环保的冶金方法来取代传统的工艺。

[0004] 目前国内采用的溶剂萃取法能够有效的缩短工艺流程,但是仍存在浸出剂消耗量大,成本高,萃余液中盐含量高而无法回用需要排放,造成废水排放量大等不足。

发明内容

[0005] 针对现有生产钼酸铵时,仍存在浸出剂消耗量大,成本高,萃余液中盐含量高而无法回用需要排放,造成废水排放量大的问题,本发明提供了一种生产钼酸铵过程中废水零排放的清洁生产方法。

[0006] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案:

[0007] 一种生产钼酸铵过程中废水零排放的清洁生产方法,具体步骤为:

[0008] 1) 首先采用理论量1.02-5.0倍的浸出剂在温度为120-200℃浸出钼原料,过滤得到浸出液和浸出渣,浸出液备用,浸出渣为弃渣;

[0009] 2) 采用钼原料、净化剂与步骤1)的浸出液反应消耗残余浸出剂,同时除去磷、硅、铁、铜杂质,过程反应温度为30-95℃,时间为0.5-24h,终点pH值为6.5-10.5,过滤得到净化液和净化渣,净化液备用,净化渣返回至压力浸出工序;

[0010] 3) 用硫酸对净化液调整pH值至4.5-0.5,采用胺类萃取剂萃取,采用氨水反萃得到纯净钼酸铵溶液和萃余液;

[0011] 4) 萃余液加入再生剂和过量的二氧化碳,过滤得到废渣和再生后液;再生后液能够返回压力浸出工序充当浸出剂;

[0012] 5) 反萃液钼酸铵首先浓缩至30%,然后结晶、过滤得到钼酸铵产品。

[0013] 所述的浸出剂为碳酸钠、碳酸氢钠、氢氧化钠和再生后液的一种或者混合物。

[0014] 所述的钼原料为钼矿物通过焙烧得到的钼焙砂、钼二次资源中的一种或者混合物。

[0015] 所述的净化剂为氯化镁、氧化镁、硫酸镁、氯化铝、氧化铝、硫酸铝中的一种或者混合物。

[0016] 所述的再生剂为氧化钙、碳酸氢钙中的一种或者混合物。

[0017] 采用如上所述的技术方案,本发明具有如下优越性:

[0018] 本发明所述的一种生产钼酸铵过程中废水零排放的清洁生产方法,能够在生产钼酸铵过程中,使萃余液中的盐含量保持相对较低,通过对萃余液再生,生成再生后液,再生后液能够在浸出工序中充当浸出剂,所以在整个生产钼酸铵的过程中并没有废液排出,为企业节省大量成本,同时,该方法也能够除去原料中的杂质,得到的钼酸铵也完全符合国家标准。

附图说明

[0019] 图1为本发明工艺流程图。

具体实施方式

[0020] 下面结合实施,对本发明作进一步描述,以下实施例旨在说明本发明而不是对发明的进一步限定。

[0021] 下列实施例1-6中浸出环节使用钼焙砂均为钼焙砂原料,其主要成分及比例为Mo 48.94%、Cu 3.3%、Fe 0.758%、K 0.254%、Na 0.155%、SiO₂ 12.5%、P 0.012%,净化环节同样都采用上述的钼焙砂原料,净化剂分别使用硫酸镁、氧化镁、氧化铝、硫酸铝;实施例1中萃余液经过再生处理制得的再生后液,该环节再生后液分为4份进行实施例2-5实施;实施例6中浸出使用浸出剂为碳酸钠。

[0022] 实施例1:

[0023] 钼原料为研磨后钼焙砂,浸出温度为140℃,碳酸氢钠固体加入的质量为钼焙砂质量的120%,纯水与钼焙砂加固体碳酸氢钠液固比为5:1,浸出时间为3h,转速为300r/min,钼的浸出率达到98.6%,得到浸出液中主要元素含量分别是Mo 96.5g/L、Si 0.56g/L、P 0.36g/L、Na₂CO₃ 26g/L,浸出液的pH值时9.8,原料中的铁元素和铜元素已经与浸出剂碳酸氢钠反应形成浸出渣,浸出渣还包括原料中以稳定形态存在的硅酸盐。

[0024] 用硫酸镁作为净化剂与研磨后的钼焙砂加入到上述的浸出液中,硫酸镁和钼焙砂使用量分别为浸出液质量的2%、20%,反应溶液温度为90℃,反应时间为3h,第一步中残余的浸出剂碳酸氢钠能够让中和剂钼焙砂继续浸出,同时让中和剂中的铁和铜元素形成沉淀,而净化剂硫酸镁则与浸出液中游离的少量的Si和P反应生产沉淀,最终形成净化渣,但是中和剂钼焙砂很有可能过量,所以在最终的净化渣中可能存在钼焙砂,故需要将净化渣返回到浸出工序,防止原料浪费。

[0025] 最终得到中和净化液,净化液的所含主要元素及成分分别为Mo105g/L、Si0.08g/L、P 0.02g/L、Na₂CO₃ 0.5g/L,净化液pH 7.2。说明硫酸镁能够一步实现浸出液的中和净化。

[0026] 加入硫酸将净化液调整pH值至4.5,采用胺类萃取剂萃取,采用氨水反萃得到纯净钼酸铵溶液和萃余液,这时萃余液为硫酸钠溶液;

[0027] 萃余液成分为Na₂SO₄ 120.2g/L,溶液pH 4.5,再生剂为氧化钙。氧化钙加入量为萃余液再生理论量的2倍,通入二氧化碳流量为1L/min,在30℃时反应5h,过滤得到再生后液成分为NaHCO₃ 142g/L,留作备用,废渣为硫酸钙和碳酸钙。说明萃余液(硫酸钠溶液)经过再生得到NaHCO₃溶液,能够有效返回浸出使用,避免废水排放。

[0028] 反萃液中钼浓度达到209.40g/L,反萃液钼酸铵首先浓缩至30%,然后结晶、过滤

得到钼酸铵产品,产品质量列于表1。结果表明,二钼酸铵产品达到《GB/T3460-2017》国标MSA-0要求。

[0029] 表1钼酸铵结晶产品

[0030]

物质	Na	K	Mg	Cu	Fe	Mo	Ti
样品	0.0005	0.0008	0.0002	0.0003	0.0003	56.42	0.0002
MSA-0	0.0005	0.0060	0.0003	0.0003	0.0005	56.4	0.0005
物质	Cd	Sb	Bi	Ni	Mn	Cr	W
样品	0.0005	0.0005	0.0005	0.0003	0.0003	0.0001	0.005
MSA-0	0.0005	0.0005	0.0005	0.0003	0.0003	0.0002	0.010
物质	As	Sn	Pb	P	Si	Al	Ca
样品	0.0004	0.0003	0.0003	0.0003	0.0005	0.0005	0.0005
MSA-0	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005

[0031] 实施例2:

[0032] 钼原料为研磨后钼焙砂,浸出温度为160℃,加入实施例1中的萃余液再生后液,即NaHCO₃,含量为142g/L,再生后液与钼焙砂液固比为5:1,浸出时间为6h,转速为380r/min,得到浸出液中主要元素含量分别是Mo 96.9g/L、Si 0.56g/L、P 0.36g/L、Na₂CO₃ 26g/L,浸出液的pH 9.8,钼的浸出率达到99.0%。说明再生后液能够返回浸出环节作为浸出剂使用,实现了钼酸铵废水零排放清洁生产。

[0033] 用硫酸铝作为净化剂与研磨后的钼焙砂加入到上述的浸出液中,硫酸铝和钼焙砂使用量分别为浸出液质量的2%、20%,反应溶液温度为90℃,反应时间为3h,最终得到中和净化液,净化液的所含主要元素及成分分别为Mo106.3g/L、Si 0.07g/L、P 0.01g/L、Na₂CO₃ 0.5g/L,净化液pH 7.2。说明该环节使用硫酸铝能够一步实现浸出液的中和净化。

[0034] 加入硫酸将净化液调整pH值至4.4,采用胺类萃取剂萃取,采用氨水反萃得到纯净钼酸铵溶液和萃余液,这时萃余液为硫酸钠溶液;

[0035] 萃余液成分为Na₂SO₄ 119.5g/L、pH 4.4,再生剂为氧化钙。氧化钙加入量为萃余液再生理论量的2倍,通入二氧化碳流量为1L/min,在30℃时反应5h,过滤得到再生后液成分为NaHCO₃ 139.8g/L,废渣为硫酸钙和碳酸钙。说明萃余液得到再生,能够有效返回浸出,避免废水排放。

[0036] 反萃液中钼浓度达到213.60g/L,反萃液钼酸铵首先浓缩至30%,然后结晶、过滤得到钼酸铵产品,产品质量列于表2。结果表明,二钼酸铵产品达到《GB/T3460-2017》国标MSA-0要求。

[0037] 表2钼酸铵结晶产品

[0038]

物质	Na	K	Mg	Cu	Fe	Mo	Ti
样品	0.0005	0.0008	0.0002	0.0003	0.0003	56.44	0.0002
MSA-0	0.0005	0.0060	0.0003	0.0003	0.0005	56.4	0.0005
物质	Cd	Sb	Bi	Ni	Mn	Cr	W
样品	0.0005	0.0005	0.0005	0.0003	0.0003	0.0001	0.005
MSA-0	0.0005	0.0005	0.0005	0.0003	0.0003	0.0002	0.010
物质	As	Sn	Pb	P	Si	Al	Ca

样品	0.0004	0.0003	0.0003	0.0003	0.0005	0.0005	0.0005
MSA-0	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005

[0039] 实施例3:

[0040] 钼原料为研磨后钼焙砂,浸出温度为160℃,加入实施例1中的萃余液再生后液,即NaHCO₃,含量为142g/L,再生后液与钼焙砂液固比为5:1,浸出时间为6h,转速为380r/min,钼的浸出率达到98.95%。说明再生后液能够返回浸出环节作为浸出剂使用。

[0041] 用氧化镁作为净化剂与研磨后的钼焙砂加入到上述的浸出液中,氧化镁和钼焙砂使用量分别为浸出液质量的2%、20%,反应溶液温度为90℃,反应时间为3h,净化液的所含主要元素及成分分别为Mo105.2g/L、Si 0.08g/L、P 0.013g/L、Na₂CO₃ 0.44g/L,净化液的pH 7.1。说明该环节使用氧化镁能够一步实现浸出液的中和净化。

[0042] 萃余液成分为Na₂SO₄ 122g/L、pH 4.5,再生剂为氧化钙。氧化钙加入量为萃余液再生理论量的2倍,通入二氧化碳流量为1L/min,在30℃时反应5h,过滤得到再生后液成分为NaHCO₃ 140.5g/L,废渣为硫酸钙和碳酸钙。说明萃余液得到再生,能够有效返回浸出,避免废水排放。

[0043] 反萃液中钼浓度达到206.0g/L,反萃液钼酸铵首先浓缩至30%,然后结晶、过滤得到钼酸铵产品,产品质量列于表3。结果表明,二钼酸铵产品达到《GB/T3460-2017》国标MSA-0要求。

[0044] 表3钼酸铵结晶产品

[0045]

物质	Na	K	Mg	Cu	Fe	Mo	Ti
样品	0.0005	0.0008	0.0002	0.0003	0.0003	56.42	0.0002
MSA-0	0.0005	0.0060	0.0003	0.0003	0.0005	56.4	0.0005
物质	Cd	Sb	Bi	Ni	Mn	Cr	W
样品	0.0005	0.0005	0.0005	0.0003	0.0003	0.0001	0.005
MSA-0	0.0005	0.0005	0.0005	0.0003	0.0003	0.0002	0.010
物质	As	Sn	Pb	P	Si	Al	Ca
样品	0.0004	0.0003	0.0003	0.0003	0.0004	0.0005	0.0005
MSA-0	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005

[0046] 实施例4:

[0047] 钼原料为研磨后钼焙砂,浸出温度为160℃,加入实施例1中的萃余液再生后液,即NaHCO₃,含量为142g/L,再生后液与钼焙砂液固比为5:1,浸出时间为6h,转速为380r/min,钼的浸出率达到99.12%。说明再生后液能够返回浸出环节作为浸出剂使用。

[0048] 用氧化铝作为净化剂与研磨后的钼焙砂加入到上述的浸出液中,氧化铝和钼焙砂使用量分别为浸出液质量的2%、20%,反应溶液温度为90℃,反应时间为3h,最终得到中和净化液,净化液的所含主要元素及成分分别为Mo106.6g/L、Si 0.07g/L、P 0.01g/L、Na₂CO₃ 0.47g/L,净化液的pH 7.2。说明该环节使用氧化铝能够一步实现浸出液的中和净化。

[0049] 萃余液成分为Na₂SO₄ 118.2g/L、pH 4.5,再生剂为氧化钙。氧化钙加入量为萃余液再生理论量的2倍,通入二氧化碳流量为1L/min,在30℃时反应5h,过滤得到再生后液成分为NaHCO₃ 139.7g/L,废渣为硫酸钙和碳酸钙。说明萃余液得到再生,能够有效返回浸出,避免废水排放。

[0050] 反萃液中钼浓度达到211g/L,反萃液钼酸铵首先浓缩至30%,然后结晶、过滤得到钼酸铵产品,产品质量列于表4。结果表明,二钼酸铵产品达到《GB/T3460-2017》国标MSA-0要求。

[0051] 表4钼酸铵结晶产品

[0052]	物质	Na	K	Mg	Cu	Fe	Mo	Ti
	样品	0.0005	0.0007	0.0002	0.0003	0.0003	56.44	0.0002
	MSA-0	0.0005	0.0060	0.0003	0.0003	0.0005	56.4	0.0005
	物质	Cd	Sb	Bi	Ni	Mn	Cr	W
	样品	0.0005	0.0005	0.0005	0.0003	0.0003	0.0001	0.005
	MSA-0	0.0005	0.0005	0.0005	0.0003	0.0003	0.0002	0.010
	物质	As	Sn	Pb	P	Si	Al	Ca
	样品	0.0004	0.0003	0.0003	0.0003	0.0004	0.0005	0.0005
	MSA-0	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005

[0053] 实施例5:

[0054] 浸出条件为研磨后钼焙砂,加入萃余液再生后液NaHCO₃含量为142g/L,浸出温度为160℃,再生后液与钼焙砂,液固比为5:1,浸出时间为6h,转速为380r/min,钼的浸出率达到98.88%。说明再生后液能够返回浸出环节作为浸出剂使用。

[0055] 用氯化铝作为净化剂与研磨后的钼焙砂加入到上述的浸出液中,氯化铝和钼焙砂使用量分别为浸出液质量的2%、20%,反应溶液温度为90℃,反应时间为3h,最终得到中和净化液,净化液的所含主要元素及成分分别为Mo105.4g/L、Si 0.06g/L、P 0.015g/L、Na₂CO₃ 0.5g/L,净化液的pH 7.3。说明该环节使用氯化铝能够一步实现浸出液的中和净化。

[0056] 萃余液成分为Na₂SO₄ 119.7g/L、pH 4.5,再生剂为氧化钙。氧化钙加入量为萃余液再生理论量的2倍,联系通入二氧化碳流量为1L/min,在30℃时反应5h,过滤得到再生后液成分为NaHCO₃ 141.0g/L,废渣为硫酸钙和碳酸钙。说明萃余液得到再生,能够有效返回浸出,避免废水排放。

[0057] 反萃液中钼浓度达到208.8g/L,反萃液钼酸铵首先浓缩至30%,然后结晶、过滤得到钼酸铵产品,产品质量列于表5。结果表明,二钼酸铵产品达到《GB/T3460-2017》国标MSA-0要求。

[0058] 表5钼酸铵结晶产品

[0059]	物质	Na	K	Mg	Cu	Fe	Mo	Ti
	样品	0.0005	0.0007	0.0002	0.0003	0.0003	56.42	0.0002
	MSA-0	0.0005	0.0060	0.0003	0.0003	0.0005	56.4	0.0005
	物质	Cd	Sb	Bi	Ni	Mn	Cr	W
	样品	0.0005	0.0005	0.0005	0.0003	0.0003	0.0001	0.005
	MSA-0	0.0005	0.0005	0.0005	0.0003	0.0003	0.0002	0.010
	物质	As	Sn	Pb	P	Si	Al	Ca
	样品	0.0004	0.0003	0.0003	0.0003	0.0004	0.0005	0.0005
	MSA-0	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005

[0060] 实施例6:

[0061] 浸出条件为研磨后钼焙砂,浸出温度为140℃,碳酸钠固体加入的质量为钼焙砂质量的56%,纯水与钼焙砂加固体碳酸钠,液固比为5:1,浸出时间为3h,转速为300r/min,钼的浸出率达到98.9%,得到浸出液,所含主要元素及成分分别为Mo 96.1g/L、Si 0.55g/L、P 0.35g/L、Na₂CO₃ 23g/L,浸出液pH 9.8,说明使用碳酸钠能够保证浸出过程钼的溶出。

[0062] 用氯化镁作为净化剂与研磨后的钼焙砂加入到上述的浸出液中,氯化镁和钼焙砂使用量分别为浸出液质量的2%、20%,反应溶液温度为90℃,反应时间为3h,最终得到中和净化液,净化液的所含主要元素及成分分别为Mo106.1g/L、Si 0.06g/L、P 0.014g/L、Na₂CO₃ 0.44g/L,净化液的pH 7.2。说明氯化镁能够一步实现浸出液的中和净化。

[0063] 萃余液成分为Na₂SO₄ 118.8g/L、pH 4.5,再生剂为碳酸氢钙。碳酸氢钙加入量为萃余液再生理论量的2倍,联系通入二氧化碳流量为1L/min,在30℃时反应5h,过滤得到再生后液成分为NaHCO₃ 140.5g/L,废渣为硫酸钙和碳酸钙。说明萃余液得到再生,能够有效返回浸出使用,避免废水排放。

[0064] 反萃液中钼浓度达到212.60g/L,反萃液钼酸铵首先浓缩至30%,然后结晶、过滤得到钼酸铵产品,产品质量列于表6。结果表明,二钼酸铵产品达到《GB/T3460-2017》国标MSA-0要求。

[0065] 表6钼酸铵结晶产品

[0066]

物质	Na	K	Mg	Cu	Fe	Mo	Ti
样品	0.0005	0.0006	0.0002	0.0003	0.0003	56.43	0.0002
MSA-0	0.0005	0.0060	0.0003	0.0003	0.0005	56.4	0.0005
物质	Cd	Sb	Bi	Ni	Mn	Cr	W
样品	0.0005	0.0005	0.0005	0.0003	0.0003	0.0001	0.005
MSA-0	0.0005	0.0005	0.0005	0.0003	0.0003	0.0002	0.010
物质	As	Sn	Pb	P	Si	Al	Ca
样品	0.0004	0.0003	0.0003	0.0003	0.0005	0.0005	0.0005
MSA-0	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005

[0067] 由上述的各个实施例可以看出,在浸出工序选用的浸出剂的作用是,将原料中的钼浸出,同时出去部分杂质,如铜和铁,所以在选用浸出剂的时候,除了碳酸钠、碳酸氢钠外,还可选用氢氧化钠,或者是碳酸钠、碳酸氢钠和氢氧化钠任意组合的混合物。

[0068] 而钼原料也可以是焙烧得到的钼焙砂,也可以使钼二次资源,再或者是两者的混合物。

[0069] 而再生剂选用氧化钙和/或碳酸氢钙,钙离子能够与萃余液中的硫酸根离子充分反映,形成废渣,在过量二氧化碳的情况下,多余的钙离子最终也会以碳酸钙沉淀的形式形成废渣。

[0070] 尽管已经结合示例性实施例详细描述了本发明的方法,但是本领域技术人员应该明白,在不脱离权利要求所限定的精神和范围的情况下,可以对实施例进行修改。

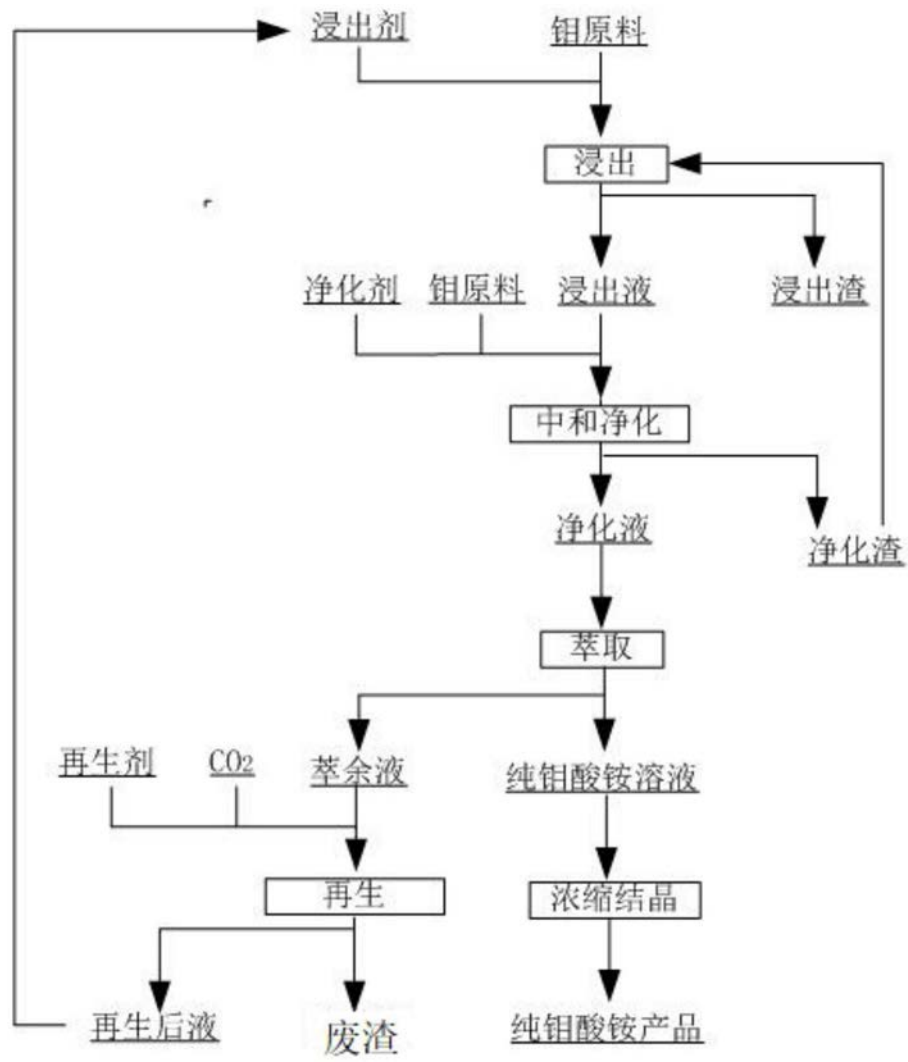


图1