

从废催化剂中回收钼

丁培新¹, 于元文², 沈孟长³

(1. 江苏常熟化工厂, 江苏常熟 215534; 2. 青岛燃气集团焦化制气公司; 3. 南京大学化学化工学院)

摘要:从废催化剂中回收钼是利国利民的重要研究课题, 针对当前回收工作中存在的技术问题进行了认真的探索, 成功地解决了回收中分离、沉淀等技术难题, 设计出了较为有效的回收工艺, 对焙烧条件、钼酸制备等问题进行了全面阐述。

关键词:废催化剂; 回收; 钼酸

中图分类号: TQ136.12 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-4990(2003)03-0040-02

Recovery of molybdenum from waste catalyst

DING Pei-xin¹, YU Yuan-wen², SHEN Meng-chang³

(1. Jiangsu Changshu Chemical Plant, Jiangsu Changshu 215534, China;

2. Qingdao Fuel Gas(Group), Coking Gas Co. Ltd., Qingdao

3. College of Chemistry & Chemical Engineering, Nanjing University)

Abstract: The existing problems in the separation and precipitation process for the recovery of molybdenum from waste catalyst are solved. The effective recovery technologies, such as roasting and molybdic acid preparation etc. are stated.

Key words: waste catalyst; recovery; molybdic acid

钼钨催化剂中钼含量达 7.5% (质量分数), 钨含量约 1.6%, Al_2O_3 在 70%~75%, 还有 As、S、Fe 及少量有机聚合物。在以往工作的基础上, 以多酸多碱化学学科理论为指导, 成功地解决了钼的分离、钼和钨的沉淀等关键问题, 研究出了较为有效的回收工艺。

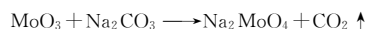
1 不同焙烧条件对钼浸出率的影响

1.1 不同钠盐的正交试验

由于三氧化钼是酸性氧化物, 难溶于水, 但钼的部分含氧酸盐是可溶于水的, 最典型的是钠盐 (Na_2MoO_4) 及铵盐 $[(NH_4)_2MoO_4]$ 。根据这一原理, 先将废催化剂与钠盐混匀焙烧, 将其转化成钼酸钠, 然后用水浸出, 选取 4 种钠盐并在不同的量比、温度、时间等因素进行择优。正交实验表明, 使用 Na_2CO_3 焙烧效果最好, 能在较低温度下得到较高的浸出率, Na_2CO_3 的用量以 30% (质量分数) 为佳。实验证明, 焙烧时间影响不大, 只要达到完全氧化即可。提高温度有利于 Mo 的浸出, 但随温度升高会产生钼的升华, 故选择 600 °C。

1.2 Na_2CO_3 量的确定

氧化焙烧过程中, Na_2CO_3 与 MoO_3 充分反应:



由于废催化剂含钼质量分数约 7.5%, 故理论上 100 g 废催化剂只需 8.20 g Na_2CO_3 即可, 与 MoO_3 充分反应生成 Na_2MoO_4 , 但由于废催化剂中含有大量的 Al_2O_3 并呈颗粒状, 与 Na_2CO_3 接触面很小, 反应难以完全, 要使 Mo 达到较高的浸出率, 必须加入质量分数过量 30% 的 Na_2CO_3 , 其过量的钠盐也会与催化剂中的 Al_2O_3 等成分进行一定的反应, 使少量 Al 成 Na_2AlO_2 而转入沉淀。

1.3 浸出条件对钼浸出率的影响

温度、时间、搅拌速度等条件对浸出率的影响 (当确定固、液质量比为 1:7 时)。结果表明, 浸出温度和时间对浸出率影响不大, 但搅拌对浸出率影响较大。

2 钼酸的沉淀试验

2.1 沉淀理论

由于钼酸盐可以在浓 HNO_3 中转化成水合钼酸 ($H_2MoO_4 \cdot H_2O$) 而析出浅黄色结晶, 加热到 61 °C 时脱水成白色的 H_2MoO_4 。钼酸钠在酸性溶液中有强大缩合能力, 能生成多钼酸根离子 (多钼酸盐), 溶液的酸性越强, 缩合程度越大, 形成多钼酸盐

分子量也越大,故析出 $(\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})_n$ 沉淀。 Mo^{6+} 在碱性溶液中是 $\text{MoO}_4^{2-} \xrightarrow{\text{加酸}} \text{HMoO}_4^- \xrightarrow[\Delta]{\text{增强酸}} \text{H}_2\text{MoO}_4 \xrightarrow{\text{强酸}} (\text{H}_2\text{MoO}_4)_n$, 即 H_2MoO_4 在强酸中缩合。

2.2 Na^+ 对钼酸沉淀的影响

由于焙烧时生成 Na_2MoO_4 , 并有大量过量的碳酸钠存在, 因而进行了不同钠量存在时对钼酸沉淀的影响试验。结果表明, 增加一定量的 Na^+ 对钼酸沉淀基本没有影响。

2.3 Al^{3+} 对钼酸沉淀的影响

1) 当选择浸钼固、液质量比为 1:7 时, 则浸 Mo 液组成如下: Mo 约 10 g/L, Al 约 0.8 ~ 1.0 g/L, Co 约 0, Na 15 ~ 17 g/L, As 约 100 ~ 150 mg/L, pH 约 12。

2) 钼可以形成一系列杂多酸及杂多酸盐, 例: $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 是一个同多酸盐, $\text{Na}_3[\text{P}(\text{Mo}_{12}\text{O}_{40})] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 则为杂多酸盐。

由于 Si、P、Al 处在同一周期, 它们最外电子层相似, 其它化学性质亦相仿, 故 Si、Al 形成杂多酸的势能很强, 当生成 $\text{H}_3\text{AlMo}_6\text{O}_{21}$ 时, 则干扰钼酸的沉淀。据文献报道, 在 pH=1 左右时, 有质量分数为 10% 左右的 12 钼磷酸存在, 本催化剂不含磷, 采用不锈钢反应器亦可避免 Si 的干扰。

根据焙烧原理, 我们就以 Na_2CO_3 为变量观察含 Al 量对钼酸沉淀的影响。结果显示选定 Na_2CO_3 质量分数为 25%、680 °C 焙烧 2~3 h 即可。

2.4 不同 pH 对钼酸沉淀影响的试验

通过在弱酸介质中对钼酸状态的研究, 发现在 pH>6.5 时, 钼酸以单体阴离子存在, 即 MoO_4^{2-} ; 在 pH 在 4~6 时是以 $(\text{HMoO}_4)_n \cdot \text{MoO}_4$ 聚合形式存在; 在 pH 在 1~4 时以 $(\text{H}_2\text{MoO}_4)_n$ 形式存在。

综上所述, 钼酸在溶液中的状态依赖于溶液的 pH, 并可显著地观测到一个阴离子占优势的区域过渡到阳离子占优势的区域, 这个区域与两性物质的等电点(即: MoO_2^+ 所带的正电荷与 MoO_4^{2-} 所带的负电荷相等时为等电点)相一致。因此对等电点讨

论有利于钼酸状态的了解。

纯钼酸的等电点在 pH=1.7 时(指在纯 HNO_3 体系中), Janure 从扩散法测得钼酸的等电点在 pH=0.9 处, 他的试验工作是在大量的中性盐中进行的, 因为这是离解常数的增加导致等电点的位移。根据以上原理以不同 pH 做钼酸的沉淀试验。实验表明, 当 pH=0.5 时钼的沉淀率可达 90% (质量分数) 左右。进一步观察 $(\text{HMoO}_4)_n$ 沉淀与静置时间的关系。经实验静止 1 h 以上即可分离。

3 制备钼酸及精制钼酸铵的要点

3.1 制备钼酸

1) 操作注意点: 为防止溶液外溢, 钼浸出液在加热搅拌下慢慢加入 1:1 HNO_3 或浓 HNO_3 , 因开始加酸时有大量 CO_2 气体放出。按计算量加入浓 HNO_3 不必测 pH。

2) 硝酸用量的计算: 所加 HNO_3 量应是与多余 Na_2CO_3 作用, 与 Na_2MoO_4 作用, 并使溶液 pH 达到 0.5。若按固液比 1:7, 则 700 mL 浸钼液需调 pH 至 0.5, 经计算所加 HNO_3 为 0.68 mol 相当于 45 mL。由于过量 Na_2CO_3 还有少量留于渣中, 故实际操作时浓 HNO_3 用量在 5.5 ~ 6.0 mL/g $\text{Mo}^{(6+)}$ 。

3.2 精制钼酸铵

1) 过程简述: 将所得粗钼酸用 0.5 mol/L HNO_3 少许洗涤, 加入过量的浓氨水, 将沉淀加热溶解, 可趁热滤杂, 浓缩至溶液呈现白色混浊, 自然冷却, 即有仲钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 晶体析出, 选择合适的温度可控制结晶速度, 以促使晶粒增大, 为确保仲钼酸铵纯度, 可用氨水洗涤。

2) 经计算氨水用量为 25% (质量分数) 氨水 1 mL/(g 钼)。

收稿日期: 2002-12-23

作者简介: 丁培新, 男, 工程师, 主要从事精细化工及纯水制备方面的生产与研究。

联系方式: 0512-52684121

新型助燃脱硫剂研制成功

青岛市润邦化工建材有限公司研制成功新型燃煤助燃脱硫剂, 并于日前通过青岛市科委组织的专家鉴定, 鉴定专家认为该技术达到国内领先水平。

新脱硫剂的使用, 不但不增加设备及运行费用, 不增加燃煤成本, 而且使用简单方便, 与煤充分拌匀即可。

这种脱硫剂的问世解决了燃煤对环境污染的难题, 可广泛适用于工业及民用等各种燃煤领域, 对实现我国国民经济可持续发展战略, 推动我国乃至世界环保工业的发展, 将起到积极的作用。