

用 TBP 从 POX 工艺酸沉浓缩液中 萃取分离 Mo、Re 的研究

勾明雷*, 牛青山

(河南科技大学化工与制药学院, 河南 洛阳 471023)

摘要:以 TBP 为萃取剂, 从 POX 工艺酸沉浓缩液中分离回收 Mo、Re, 分别考察了浓缩液 pH、相比(O/A)、萃取时间、萃取温度等对 Mo、Re 萃取率的影响。结果表明, 在 25℃、pH=2、相比 O/A=1:2 时, Mo 的萃取率可达 99.5%, Mo 对 Re 的分离系数高达 181 左右; 萃取 Mo 结束后, 将萃余液 pH 调至 -0.5 左右, 在 25℃、相比 O/A=1:1 条件下, Re 的萃取率可达 99.6%, Re 对 Mo 的分离系数高达 500 左右。

关键词:钼; 铼; 磷酸三丁酯; 萃取分离; POX 工艺

中图分类号:TF841

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)03-0152-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.03.034

Extraction of Mo and Re from POX concentrate after acid precipitation by TBP

GOU Ming-lei*, NIU Qing-shan

(School of Chemical Engineering & Pharmacy, Henan University of Science and Technology,
Luoyang 471023, China)

Abstract: Mo and Re are extracted from the concentrate after acid precipitation in POX technology by using TBP as extractant. Effects of pH, the ratio of organic phase to aqueous phase (O/A), time and temperature on the extraction rates of Mo and Re are investigated. The results show that the extraction rate of Mo can reach 99.5% and the separation factor of Mo to Re is about 181 at 25℃, pH=2 and O/A=1:2. After extraction of Mo is completed, pH of the raffinate is adjusted to -0.5, the extraction rate of Re can reach 99.6% and the separation factor of Re to Mo is about 500 at 25℃ and O/A=1:1.

Key words: molybdenum; rhenium; tributyl phosphate; extraction; POX technology

钼(Mo)和铼(Re)都是稀有贵金属,在工业上有着广泛的应用,是国民经济建设中不可替代的战略物资^[1-2]。目前已经发现的钼矿约有 20 多种,具有工业价值的主要有辉钼矿、钼酸钙矿、钼酸铁矿和钼酸铅矿等,其中以辉钼矿的工业价值最高、分布最广^[3]。铼没有独立的矿物,通常是以硫化物的形式(ReS₂、CuReS₂)分散在辉钼矿和铜斑矿中^[4]。

我国钼矿资源储量巨大,主要分布在河南栾川、陕西金堆城和吉林大黑山等,但与世界主要钼资源国(如美国、智利等)相比,我国钼矿品位偏低,多属低品位矿床,且铼的质量分数一般较低^[5-6]。目前,国内处理辉钼矿主要采用火法焙烧-氨浸工艺^[7]。在焙烧过程中,钼被氧化生成三氧化钼,与钼共生的铼被氧化成 Re₂O₇ 并升华进入烟道气中,随着温度的降低,一部分铼沉积并富集在烟道灰中^[8-9]。目前铼主要从含铼量较高的辉钼矿焙烧烟道灰和淋洗液中提取^[10]。但是,火法焙烧-氨浸工艺存在大量

低质量分数 SO₂ 及烟尘污染,铼难以完全回收,不适合处理低品位及复杂矿等缺点,取而代之的是更加环保和节能的湿法冶炼工艺^[11-12]。

目前,湿法冶炼辉钼矿主要有常压氧化分解法和高压氧化分解法(oxygen pressure oxidation,简称 POX)^[13-14]。与常压氧化分解相比,高压氧化分解的温度(160~250℃)和压力(1.5~3.5 MPa)相对较高,反应速度大大加快,不仅适用于处理中低品位的辉钼矿,还特别适用于处理有其他贵金属(如 Re、W、Ga、Bi 等)共伴生的复杂辉钼矿,金属的综合利用率较高^[15]。在 POX 工艺过程中,本课题组采用酸沉工序得到钼酸铵沉淀,经过滤、煅烧后得到高纯三氧化钼;然后采用反渗透(RO)膜技术,将酸沉后的溶液进行浓缩处理,以提高贵金属离子的浓度,再采用萃取法或离子交换法从酸沉浓缩液中回收贵金属^[16]。

酸沉浓缩液为酸性介质,磷酸三丁酯(TBP)在酸性条件下能与金属阴离子配对,形成稳定的萃合

收稿日期:2018-07-12;修回日期:2019-01-07

基金项目:河南省科技攻关基金项目(182102310795);河南科技大学博士科研基金项目(13480049)

作者简介:勾明雷(1984-),男,博士,副教授,研究方向为非均相催化、湿法冶金、绿色工艺开发,通讯联系人,mingleigou@haust.edu.cn。

物进入有机相,而无法萃取金属阳离子^[17-18]。因此,笔者以 TBP 为萃取剂,从酸沉浓缩液中分离回收钼、铼,分别考察 pH、相比(O/A)、萃取时间、萃取温度等参数对钼、铼萃取率的影响,并优化工艺条件。

1 实验部分

1.1 试剂

实验原料为某公司 POX 工艺中试生产线的酸沉浓缩液,其主要成分如表 1 所示。磷酸三丁酯(分析纯)为萃取剂,煤油为稀释剂,用硫酸和氨水来调节溶液的 pH。

表 1 酸沉浓缩液中主要化学成分 (mg/L)

元素	样品		
	1	2	3
Mo	4023.90	4119.52	4378.08
Re	30.41	29.99	31.74
Fe	305.71	310.90	319.26
Cu	218.86	224.33	231.88
Mg	165.04	169.12	174.69
Si	147.73	148.86	150.02
Ca	137.22	139.05	143.21
Mn	10.25	11.05	11.87
Pb	3.16	3.58	3.93
Bi	0.52	0.55	0.61

1.2 实验步骤及分析方法

取一定体积的浓缩液置于三口烧瓶中,用硫酸或氨水调节其 pH,按设定的相比加入有机相,用电热恒温水浴锅加热至一定温度,机械搅拌器剧烈搅拌一段时间后,移入分液漏斗静置分层,检测水相中

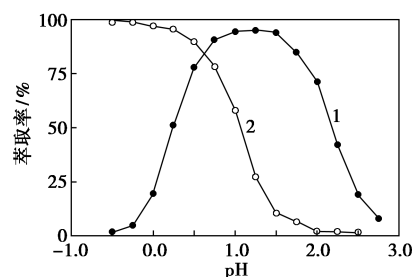
钼、铼的浓度。

利用电感耦合等离子原子发射光谱(ICP-AES)测定水相中金属离子的浓度,有机相中金属离子的浓度可通过物料守恒计算得到,并以此计算不同条件下萃取剂对钼、铼的萃取率。

2 结果与讨论

2.1 pH 对 Mo、Re 萃取率的影响

用硫酸或氨水调节 100 mL 浓缩液的 pH,以体积分数为 40% TBP (40% TBP + 60% 煤油) 为萃取剂,在 25℃、萃取时间为 0.5 h、相比(O/A)为 1:1 条件下,考察了 pH 对 Mo、Re 萃取率的影响,结果如图 1 所示。从图 1 中可以看出,Re 的萃取发生在 pH < 2.5, pH 越小,萃取率越高,最高可达 99.5%; Mo 的萃取率先随 pH 增大而增大,在 pH = 1.2 左右达到最大(约 95.1%),随后又随着 pH 的增大而减小。Mo、Re 的萃取反应可用式(1)、式(2)表示,在一定酸性条件下,TBP 与金属阴离子配对,形成稳定的萃合物进入有机相^[19]。而在 pH 较小时(pH < 1.2),MoO₄²⁻ 阴离子逐渐转化为 MoO₂²⁺ 阳离子,如式(3)所示,从而降低了 TBP 对 Mo 的萃取率^[20]。



1—Mo 的萃取率;2—Re 的萃取率

图 1 浓缩液 pH 对 Mo、Re 萃取率的影响

(上接第 151 页)

[8] 伊卓,刘希,方昭,等.三次采油耐温抗盐聚丙烯酰胺的结构与性能[J].石油化工,2015,44(6):770-777.

[9] Karimi S, Kazemi S, Kazemi N. Syneresis measurement of the HPAM-Cr (III) gel polymer at different conditions: An experimental investigation[J]. Journal of Natural Gas Science & Engineering, 2016, 34:1027-1033.

[10] 孙群哲,宋华,李锋,等.三元驱油用磺化聚丙烯酰胺的合成与性能研究[J].能源化工,2014,35(3):41-44.

[11] 朱麟勇,常志英,李妙贞,等.部分水解聚丙烯酰胺在水溶液中的氧化降解[J].高分子材料科学与工程,2000,16(1):11-34.

[12] 刘宁,王小勇,董俊,等.部分水解聚丙烯酰胺有机交联剂的研制[J].当代化工,2011,40(8):798-800.

[13] 党明岩.交联壳聚糖树脂[M].北京:化学工业出版社,2009.

[14] 贾伟建,李真真,丁珊,等.基于京尼平交联的壳聚糖膜的制备

及性能研究[J].功能材料,2017,48(5):5070-5076.

[15] 邓强,徐敬芳,顾雪凡.水溶性酚醛树脂的合成及其交联性能研究[J].化学研究与应用,2011,23(10):1324-1327.

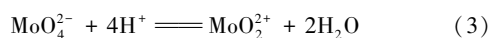
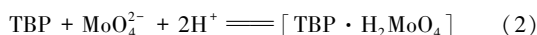
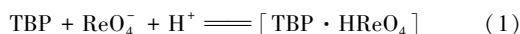
[16] 冯新德,焦书科.聚丙烯酰胺的水解[J].化学学报,1958,24(3):26-37.

[17] Choi B I, Jeong M S, Lee K S. Temperature-dependent viscosity model of HPAM polymer through high-temperature reservoirs[J]. Polymer Degradation & Stability, 2014, 110:225-231.

[18] 左架,张发军,安英丽,等.聚丙烯酰胺凝胶的动态行为及温敏相变[J].高分子学报,1999,4(4):385-390.

[19] 周吉生.部分水解聚丙烯酰胺链结构与驱油机理的研究[D].吉林:吉林大学,2004.

[20] 曲彩霞,李芙蓉,曹绪龙,等.原子力显微镜与动态光散射研究疏水缔合聚丙烯酰胺微观结构[J].高分子通报,2013,(6):57-63. ■



用分离系数 $\beta_{\text{Mo/Re}}$ 表示不同 pH 下 TBP 萃取 Mo、Re 的选择性,结果如表 2 所示。由表 2 可以看出,在 pH=2 左右,Mo 对 Re 的分离系数高达 181,

表 2 不同 pH 下 Mo、Re 的分离系数

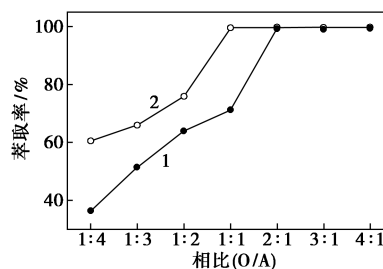
pH	D_{Mo}	D_{Re}	$\beta_{\text{Mo/Re}}$
-0.50	0.05	29.67	0.002
-0.25	0.20	22.03	0.009
0.00	0.31	19.50	0.02
0.25	1.29	7.73	0.17
0.50	3.40	4.98	0.68
0.75	14.78	2.11	6.64
1.00	23.08	0.47	49.11
1.25	19.34	0.39	49.59
1.50	12.09	0.22	54.95
1.75	8.99	0.07	128.43
2.00	1.81	0.01	181
2.25	0.43	0.006	71.67
2.50	0.11	0.002	55

注: $D = M_{\text{org}}/M_{\text{aq}}, \beta_{\text{Mo/Re}} = D_{\text{Mo}}/D_{\text{Re}}$

而在 pH<0 时,Re 才有较高的分离系数,Mo、Re 的萃取分离都是基于此来实现的。首先,调整浓缩液 pH=2,将溶液中的大部分 Mo 萃取进入有机相,Re 留在溶液中;然后调整浓缩液 pH=-0.5,再将溶液中大部分 Re 萃取进入有机相,Mo 留在溶液中。

2.2 相比(O/A)对 Mo、Re 萃取率的影响

将 100 mL 浓缩液 pH 调整至 2,按设定的相比(O/A=4:1、3:1、2:1、1:1、1:2、1:3、1:4)加入不同体积的 40% TBP,25℃ 剧烈搅拌 0.5 h,移入分液漏斗静置分层,测定水相中 Mo、Re 的浓度;然后将萃余液的 pH 调整至 -0.5,按设定的相比(O/A=4:1、3:1、2:1、1:1、1:2、1:3、1:4)加入不同体积的 40% TBP,同样在 25℃ 下剧烈搅拌 0.5 h 后,移入分液漏斗静置分层,测定水相中 Mo、Re 的浓度。不同相比(O/A)下 Mo、Re 的萃取率如图 2 所示。从图 2 中可以看出,Mo 和 Re 的萃取率都随着相比(O/A)的增加逐渐增大,当相比 O/A=2:1 时,Mo 的萃取率可达 99% 以上;而当相比 O/A=1:1 时,Re 的萃取率也可达 99% 以上。综合考虑萃取剂的消耗量和萃取率,萃取 Mo 的相比 O/A 为 2:1,萃取 Re 的相比 O/A 为 1:1。

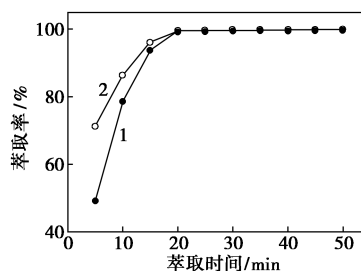


1—Mo 的萃取率;2—Re 的萃取率

图 2 相比(O/A)对 Mo、Re 萃取率的影响

2.3 萃取时间对 Mo、Re 萃取率的影响

先将 100 mL 浓缩液 pH 调整至 2,按相比 O/A=2:1 加入体积分数为 40% TBP,在 25℃ 剧烈搅拌不同时间,移入分液漏斗静置分层,测定水相中 Mo、Re 的浓度;然后将萃余液的 pH 调整至 -0.5,按相比 O/A=1:1 加入体积分数为 40% TBP,同样在 25℃ 下剧烈搅拌不同时间后,移入分液漏斗静置分层,测定水相中 Mo、Re 的浓度。不同萃取时间下 Mo、Re 的萃取率如图 3 所示。在 25℃、pH=2、相比 O/A=1:2 条件下,随着萃取时间的增加,Mo 的萃取率逐渐增大,萃取时间为 20 min 时,Mo 的萃取率达到 99% 以上,此后 Mo 的萃取率几乎保持不变。同样,在 25℃、pH=-0.5、相比 O/A=1:1 条件下,Re 的萃取率也随着萃取时间的增加而增大,萃取时间为 20 min 时,Re 的萃取率达到 99% 以上,此后保持不变。为确保 TBP 萃取 Mo、Re 达到最大化,萃取时间可适当延长至 25~30 min。



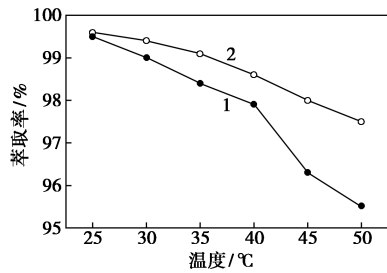
1—Mo 的萃取率;2—Re 的萃取率

图 3 萃取时间对 Mo、Re 萃取率的影响

2.4 萃取温度对 Mo、Re 萃取率的影响

将 100 mL 浓缩液 pH 调整至 2,按相比 O/A=2:1 加入体积分数为 40% TBP,分别在不同温度(25、30、35、40、45、50℃)下剧烈搅拌 0.5 h,移入分液漏斗静置分层,测定水相中 Mo、Re 的浓度;然后将萃余液的 pH 调整至 -0.5,按相比 O/A=1:1 加入体积分数为 40% TBP,同样在不同温度(25、30、35、40、45、50℃)下剧烈搅拌 0.5 h 后,移入分液漏斗静

置分层,测定水相中 Mo、Re 的浓度。不同温度下 Mo、Re 的萃取率如图 4 所示。从图 4 中可以看出, Mo、Re 的萃取率均随着萃取温度的升高而逐渐减小,这是因为 TBP 萃取 Mo、Re 的反应属于放热反应,随着温度的升高,萃取平衡[式(1)、式(2)]向左移动,导致 Mo、Re 的萃取率下降。因此,考虑能耗和萃取实验结果,TBP 萃取分离 Mo、Re 选择在常温(25℃)下进行。



1—Mo 的萃取率;2—Re 的萃取率

图 4 温度对 Mo、Re 萃取率的影响

3 结论

以体积分数为 40% TBP (40% TBP+60% 煤油) 为萃取剂,从 POX 工艺酸沉浓缩液中分离回收 Mo、Re,分别考察了浓缩液 pH、相比(O/A)、萃取时间、萃取温度等对 Mo、Re 萃取率的影响。所得结论如下:

(1) Re 的萃取发生在 $\text{pH} < 2.5$, pH 越小,萃取率越高,pH=-0.5 时达到 99.5%;Mo 的萃取率先随 pH 增大而增大,在 $\text{pH} = 1.2$ 左右达到最大(约 95.1%),之后又随着 pH 的增大而减小。经测定,在 $\text{pH} = 2$ 左右,Mo 对 Re 的分离系数高达 181,而在 $\text{pH} < 0$ 时,Re 才有较高的分离系数。

(2) 在 25℃、 $\text{pH} = 2$ 、相比 $\text{O/A} = 1:2$ 时,Mo 的萃取率可达 99.5%,Re 几乎不被萃取。

(3) 萃取 Mo 结束后,将萃余液 pH 调至 -0.5 左右,在 25℃、相比 $\text{O/A} = 1:1$ 条件下萃取 Re,Re 的萃取率可达 99.6%。

(4) 该方法能够简单、高效地分离回收 POX 工艺酸沉浓缩液中的 Mo、Re,具有良好的应用前景。

参考文献

[1] 向铁根. 钼冶金(修订版)[M]. 长沙:中南大学出版社,2009:17-23.
 [2] 张文钰. 铼的生产与应用研究进展[J]. 中国钼业,2008,32:5-12.
 [3] Crusius J, Calvert S, Pedersen T, et al. Rhenium and molybdenum

enrichments in sediments as indicators of oxic, suboxic and sulfidic conditions of deposition[J]. Earth and Planetary Science Letters, 1996,145:65-78.

- [4] Amer A. The hydrometallurgical extraction of rhenium from copper industrial wastes[J]. JOM, 2008, 60(8):52-54.
 [5] 刘军民. 我国钼资源现状及对策[J]. 中国有色金属, 2009, 4:60-61.
 [6] 姚公一. 我国钼矿业发展的现状、趋势及对策[N]. 中国矿业报, 2015-05-07.
 [7] 李洪桂. 稀有金属冶金学[M]. 北京:冶金工业出版社, 2006:68-75.
 [8] Joo S H, Kim Y U, Kang J G, et al. Recovery of rhenium and molybdenum from molybdenite roasting dust leaching solution by ion exchange resins[J]. Materials Transactions, 2012, 53(11):2034-2037.
 [9] Brandaleze E, Bazan V, Orozco I, et al. Application of thermal analysis to the rhenium recovery process from copper and molybdenum sulphides minerals[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2018, 133(1):435-441.
 [10] Entezari A, Karamoozian M, Nasab M E. Investigation on selective rhenium leaching from molybdenite roasting flue dusts[J]. Journal of Mining and Environment, 2013, 4(2):77-82.
 [11] Reynolds V R. Hydrometallurgical processing of molybdenite ore concentrates; US, 4165362[P]. 1970-08-21.
 [12] Ketcham V R, Coltrinari E L, Hazen W W. Pressure oxidation process for the production of molybdenum trioxide from molybdenite; US, 6149883[P]. 2000-11-21.
 [13] 公彦兵, 沈裕军, 丁喻, 等. 辉钼矿湿法冶金研究进展[J]. 矿冶工程, 2009, 29(1):78-81.
 [14] Medvedev A S, Aleksandrov P V. Investigations on processing low-grade molybdenum concentrate by the nitric-acid method[J]. Russian Journal of Non-ferrous Metals, 2009, 50:353-356.
 [15] 蒋雨娟, 奚正平, 李来平, 等. POX 处理钼精矿研究新进展[J]. 现代矿业, 2009, 483(7):5-13.
 [16] 勾明雷, 牛青山, 魏学峰, 等. 一种利用湿法冶炼钼精矿制备高纯三氧化钼的方法; CN, 2017108829384[P]. 2017-09-26.
 [17] Lee J, Zhu T, Jha M K, et al. Solvent extraction of Cu(I) from waste etch chloride solution using tri-butyl phosphate (TBP) diluted in 1-octanol[J]. Separation and Purification Technology, 2008, 62:596-601.
 [18] Hosseinzadeh M, Alizadeh M, Ranjbar M. Optimization of Re solvent extraction from molybdenite roasting dust leaching solution and the performance evaluation of extraction in a multi-stage mixer-settler[J]. International Journal of Mineral Processing, 2014, 130:88-94.
 [19] Alamdari E K, Darvishi D, Haghshenas D F, et al. Separation of Re and Mo from roasting-dust leach-liquor using solvent extraction technique by TBP[J]. Separation and Purification Technology, 2012, 86:143-148.
 [20] Park K H, Kim H I, Parhi P K. Recovery of molybdenum from spent catalyst leach solutions by solvent extraction with LIX 84-I[J]. Separation and Purification Technology, 2010, 74:294-299. ■