

钼酸铵生产线废水处理工艺探讨

田建荣

(金堆城钼业集团有限公司, 陕西 渭南 714000)

[摘要] 传统酸盐洗预处理钼酸铵生产工艺多使用强酸对工业氧化钼进行预处理,其废水中含有未反应的强酸、氮氧化物及重金属等物质,通常采用化学沉淀法进行处理,容易造成二次污染。通过对酸盐预处理工艺的钼酸铵生产线废水进行蒸发浓缩、化学沉淀处理,有效去除了废水中的酸和金属离子,产生的蒸发冷凝液和反应除杂滤液可返回酸洗工序循环利用,降低了酸盐预处理工艺的环保风险,提升了酸盐预处理工艺在钼酸铵生产中的优势。

[关键词] 酸盐预处理; 酸沉母液; 废水; 循环利用; 蒸发浓缩; 化学沉淀

[中图分类号] X78 **[文献标志码]** B **[文章编号]** 1008-5122(2022)01-0071-03

DOI: 10.19610/j.cnki.cn11-4011/tf.2022.01.017

0 前言

钼酸铵是一种重要的化工原料,是钼产业链的中间产品,包括四钼酸铵和二钼酸铵,在整个钼产业链中起承上启下的作用,既可以作为钼化工产品销售,又可以作为下游钼金属产业的原料^[1]。

钼酸铵生产工艺属于典型的湿法冶金工艺^[2],目前经典工艺主要有三种,分别是酸盐预处理工艺、水洗预处理工艺和离子交换工艺。酸盐预处理工艺采用硝酸作为预处理剂,可以同时生产四钼酸铵和二钼酸铵,产品品质好,生产线原料适应性强,但因采用硝酸作为预处理剂,预处理所产生的废水中含有大量未反应的强酸、氮氧化物及重金属,后续处理压力大。近年来,一些大型钼冶炼厂引进国外的无酸钼酸铵生产工艺,该工艺预处理采用水洗工艺。水洗预处理工艺采用纯水作为预处理剂,可避免酸盐预处理工艺的环保问题,但只能生产二钼酸铵产品,无法生产四钼酸铵,其产品种类和质量存在局限性。另外,酸洗废水中的钼含量一般为1.5 g/L左右^[3],而水洗废水中的钼含量基本上是酸洗废水的

10倍以上。水洗工艺的转化率相对较差,元素利用率较低。离子交换法采用树脂吸附原理把原料中的钼分离出来进行生产,是新型的生产工艺,应用相对较少^[4]。

通常采用化学沉淀法处理酸盐预处理工艺产生的废水,容易造成二次污染。如果可以解决酸洗工艺的废水处理问题,即可继续发挥酸盐预处理钼酸铵生产线的优势,生产多品种、多规格的高品质钼酸铵产品。

本文通过对酸洗废水进行浓缩蒸发、化学除杂处理,回收废水中的硝酸,分离废水中的盐类,实现了废水的循环利用。

1 实验

1.1 实验原料

钼酸铵生产工艺流程^[5]如图1所示。由于钼酸铵生产中第一次酸洗都加入纯水,后续都是将酸沉母液作溶剂循环利用,酸沉产生的母液的量和品质完全能满足酸洗适用,因此实验原料采用某公司钼酸铵生产线的酸沉母液,其主要化学成分见表1。实验所用的试剂主要有硫化铵。

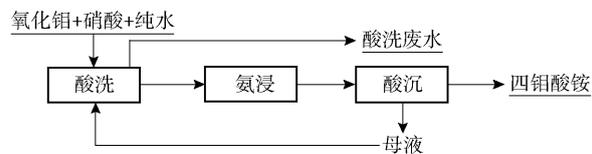


图1 钼酸铵生产工艺流程简图

[收稿日期] 2021-06-15

[作者简介] 田建荣(1978—),男,陕西富平人,大学本科,高级工程师,陕西省渭南市领军人才,陕西省科学技术奖一等奖获得者,主要从事钼湿法冶金及相关环保问题研究。

[引用格式] 田建荣.钼酸铵生产线废水处理工艺探讨

[J].有色冶金节能,2022,38(1):71-73.

表1 钼酸铵生产线酸沉母液主要化学成分

成分	Cu/ g·L ⁻¹	K/ g·L ⁻¹	Fe/ g·L ⁻¹	Na/ g·L ⁻¹	Ca/ g·L ⁻¹	Mg/ g·L ⁻¹	pH
含量	0.030	0.078	0.390	0.017	0.270	56.540	1

1.2 实验仪器

实验所用的主要仪器有三口烧瓶、冷凝器、加热套等。

1.3 实验方法

酸盐预处理废水流程如图2所示。在2500 mL的三口烧瓶中加入2000 mL的酸沉母液、400 g的工业氧化钼,同时加入35 mL的硝酸进行酸化,利用蒸汽加热至90℃,保温反应1 h后放料,对反应后物料进行压滤,滤饼中含水分30%左右。经计算,滤饼中含水分171 mL,此过程产生废水1830 mL。利用三口烧瓶对废水进行浓缩蒸发,蒸发形成的酸雾利用冷凝器进行回收,蒸发至瓶内液体约为原来液体的30%~40%。蒸发结束后,冷凝器回收到pH值为4~5的弱酸性液体1230 mL。蒸发残液冷却后,出现硝酸盐结晶;过滤后,加入130 mL浓氨水调节pH值至4左右,再加入硫化铵加热到90℃以上,保温反应0.5 h,溶液出现糊状的沉淀物,冷却后,利用抽滤装置进行抽滤,得到结晶盐和黑色废渣共计215 g,滤液193 mL。

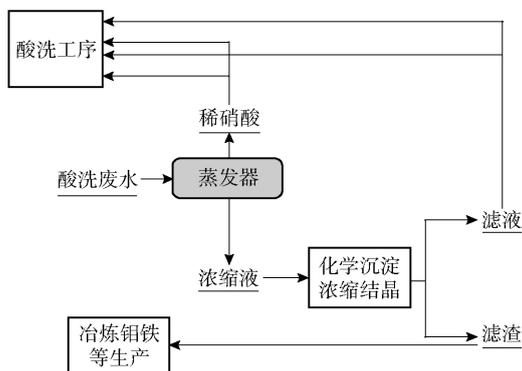


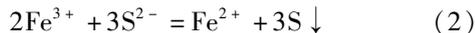
图2 酸盐预处理废水处理流程

1.4 实验中涉及的物理、化学原理

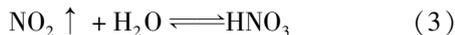
1) 利用不同温度区间下溶质的溶解度差异,将溶液中的离子结晶析出,达到降低溶液中离子浓度的目的。具体方式为通过加热浓缩溶液使溶质达到过饱和,再通过冷却结晶使溶液中的硝酸盐结晶沉淀,达到降低溶液中硝酸离子浓度的目的。

2) 通过加入化学试剂硫化铵使溶液中的金属离子沉淀,达到降低溶液中金属离子浓度的目的。

主要化学反应包括:



3) 利用化学反应平衡原理,通过加热使液体中的一部分硝酸分解成水和二氧化氮。



随着NO₂和水蒸气进入冷凝器,反应向生成硝酸的方向进行,最终都生成了稀硝酸。

2 结果讨论

2.1 物料平衡

酸洗废水处理系统的液体主要有三个来源,即酸沉母液、稀硝酸和浓氨水,去向为蒸发冷凝液和反应除杂滤液,其余水分通过水蒸气和滤渣损失。实验中测定了液体物料的体积,加入的酸沉母液、硝酸和浓氨水共计2165 mL,冷凝器收集到的稀硝酸和蒸发残液反应沉淀后过滤的滤液,共计1423 mL,差值为742 mL。数据表明,废酸处理系统返回钼酸铵生产系统的液体体积,比进口液体体积小了34%,这意味着整个工艺循环需要定期补水和其他溶液,以有利于钼酸铵生产系统的调节、稳定运行和良性循环,符合工程实际需要。

2.2 化学适应性

现有的酸盐预处理工艺使用的酸沉母液含有一定量的金属离子。酸洗废水处理,返回酸盐预处理系统的混合液指标要优于酸沉母液,才可以满足工艺要求。因此该工艺的化学适应性即要保证液体在循环过程中不会出现离子的富集,进而影响工艺运行。废水处理过程中,通过对废水进行高温浓缩,使溶液达到过饱和,再通过低温冷却实现晶体析出,可以去除大部分硝酸离子,再通过调节溶液的pH值和化学沉淀去除重金属离子,达到了进一步去除溶液中金属离子的目的,保证整个循环过程离子不会富集。

实验中对蒸发冷凝液和反应除杂滤液的混合液进行分析,其成分及相对酸沉母液的杂质去除率见表2。

表2 处理后混合液中杂质含量及去除率

成分	Cu	K	Fe	Na	Ca	Mg
混合液体/g·L ⁻¹	0.018	0.020	0.216	0.0091	0.1090	33.00
去除率/%	40.00	74.30	44.60	46.40	59.60	41.63

从表2中可以看出,经过浓缩结晶、化学沉淀后

的混合液,其各项化学指标都小于酸沉母液,这保证了整个系统循环的可靠性。

2.3 后续需要进一步研究的问题

1) 酸洗废水中的酸属于反应后的残留酸,蒸发过程中和大量水蒸气接触比较充分,保证了水蒸气对酸雾的吸收,化学平衡也利于硝酸形成的方向,实验过程利用湿润的 pH 试纸进行测试,显示没有酸性气体溢出。工业实践中采用普通板式塔或者填料塔,可以达到完全吸收;材质上,玻璃钢、不锈钢均在适用范围。

2) 从实验过程来看,蒸发过程只是按照体积比率进行控制,不能精确地反映液体的物理化学状态,后期工业化过程需要在这方面采取更具体、数字化的模式来进行标定。蒸发器的选择上,要求密封、有加热源、易于放料的普通蒸发设备即可,材质上建议使用不锈钢。

3) 硫化铵的加入量也是一个不确定的因素,因为原料酸洗废水中的各种杂质离子存在很大的不确定性,理论上硫化铵的加入量要超过金属杂质离子的量,工业实践中则需要根据生产经验的积累来确

定加入量。

3 结束语

实验结果表明,蒸发浓缩、化学沉淀法处理酸盐预处理废水,可有效去除废水中的酸和重金属离子,可以实现废水的循环利用,如果应用于工程,可解决废水处理产生的环保问题。该废水处理工艺具有可行性强、成本低、流程短、操作简便的特点,适用于同类型的氨氮废水处理。

[参考文献]

- [1] 向铁根. 钼冶金[M]. 长沙:中南大学出版社,2002:28-29.
- [2] 李峰,田建荣. 钼酸铵生产中废水的循环利用[J]. 河北化工,2007(10):68-69.
- [3] 桂林,王淑芳,马成兵. 钼酸铵生产中的废水处理[J]. 中国钼业,2006(6):27-28.
- [4] 刘敏捷,马全智,李辉. 离子交换法综合处理钼酸铵生产废水的研究[J]. 中国钼业,1999(10):25-26.
- [5] 荆春生. 钼酸铵生产工艺试验及实践[J]. 有色冶炼,2000(8):26-28.

Discussion on Wastewater Treatment Technology of Ammonium Molybdate Production Line

TIAN Jian-rong

Abstract: For the traditional production process adopting acid salt washing method to pretreat the ammonium molybdate, strong acid is mostly used to pretreat industrial molybdenum oxide. The wastewater generated from such process contains unreacted strong acid, nitrogen oxides and heavy metals, which are usually treated by chemical precipitation method and such method is easy to cause secondary pollution. Through evaporative thickening and chemical precipitation of the wastewater generated from the ammonium molybdate production line which adopts acid salt pretreatment process, the acid and metal ions are effectively removed, while the generated evaporation condensate and the filtrate resulting from impurity removal can be returned to the acid washing process for recycle, thereby reducing the risk in terms of environmental protection of the acid salt pretreatment process and promoting the advantages of this process in ammonium molybdate production process.

Key words: acid-salt pretreatment; mother solution resulted from acid precipitation; wastewater; recycle; evaporation concentration; chemical precipitation