

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C22B 7/00 (2006.01)
C22B 34/34 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200910020761.2

[43] 公开日 2010年3月31日

[11] 公开号 CN 101684523A

[22] 申请日 2009.4.29

[21] 申请号 200910020761.2

[71] 申请人 山东铝业公司

地址 255052 山东省淄博市张店区五公里路1号

[72] 发明人 卢家喜 隋健 贾元平 于健
邓琦 李芝顺 王玉军 牛立升

[74] 专利代理机构 青岛发思特专利商标代理有限公司
代理人 卢登涛

权利要求书1页 说明书5页 附图1页

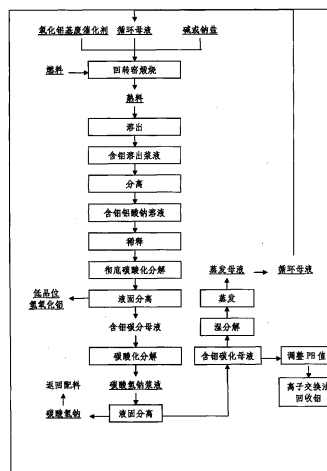
[54] 发明名称

从氧化铝基含钼废催化剂中回收钼的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种从氧化铝基含钼废催化剂中回收钼的方法，依次按照下列步骤进行：(1)将氧化铝基含钼废催化剂与循环母液、NaOH溶液和Na₂CO₃配料后入球磨机混合粉磨、煅烧得熟料，用调整液搅拌溶出，溶出液实施固液分离，得铝酸钠粗液；(2)将铝酸钠粗液稀释后，实施碳酸化分解得氢氧化铝浆液；浆液经分离后得低品位氢氧化铝和含钼碳分母液；(3)将高浓度碳酸钠溶液引入碳化塔实施碳酸化分解；碳酸钠与二氧化碳、水进一步反应后，析出碳酸氢钠结晶，形成碳酸氢钠浆液；碳酸氢钠浆液经沉降浓密后，过滤分离，得到固体碳酸氢钠和含钼碳化母液；(4)含钼碳化母液经蒸汽加热进行湿分解，将溶液中的碳酸氢钠热分解转换为碳酸钠后蒸发；(5)经过(1)至(4)步骤循环，调整pH值后用离子交换法提取钼。可以从钼含量

很低的废催化剂中回收钼，节约资源，科学合理，简单易行。



1、一种从氧化铝基含钼废催化剂中回收钼的方法，其特征在于依次按照下列步骤进行：

(1) 将氧化铝基含钼废催化剂与循环母液、NaOH 溶液和 Na_2CO_3 配料后入球磨机混合粉磨，配比控制 $(\text{Na}_2\text{O}) / \{(\text{Al}_2\text{O}_3) + (\text{Fe}_2\text{O}_3)\}$ 摩尔比为 1.0—1.2，粉磨料浆入回转窑煅烧得熟料；将熟料用调整液搅拌溶出；溶出液直接用分离设备实施固液分离，得铝酸钠粗液；

(2) 将铝酸钠粗液稀释后，向其中通入加压二氧化碳气体，实施彻底碳酸化分解，得到氢氧化铝浆液；浆液经分离设备分离后，得到低品位氢氧化铝和含钼碳分母液；

(3) 将高浓度碳酸钠溶液引入碳化塔，通入加压二氧化碳气体实施碳酸化分解；碳酸钠与二氧化碳、水进一步反应后，析出碳酸氢钠结晶，形成碳酸氢钠浆液；碳酸氢钠浆液经沉降浓密后，过滤分离，得到固体碳酸氢钠和含钼碳化母液；

(4) 含钼碳化母液经蒸汽加热进行湿分解，将溶液中的碳酸氢钠热分解转换为碳酸钠后蒸发，含钼蒸发母液作为循环母液配料使用；

(5) 经过 (1) 至 (4) 步骤循环，使钼逐步得到富集，加入无机酸调整 pH 值为 3-5，用离子交换法提取钼。

2、根据权利要求 1 所述的从氧化铝基含钼废催化剂中回收钼的方法，其特征在于铝酸钠粗液稀释后， Al_2O_3 浓度为 150-160g/l，氧化钠浓度为 180-200g/l， $\alpha_k=1.6-1.8$ ，碳酸化分解率 $\geq 99\%$ 。

3、根据权利要求 1 所述的从氧化铝基含钼废催化剂中回收钼的方法，其特征在于高浓度碳酸钠溶液中 Na_2CO_3 浓度为 340-360g/l， Al_2O_3 浓度为 0.5-1.0 g/l。

4、根据权利要求 1 所述的从氧化铝基含钼废催化剂中回收钼的方法，其特征在于高浓度碳酸钠溶液中 Na_2CO_3 的碳化转化率 $\geq 70\%$ ，结晶率为 50-60%。

5、根据权利要求 1 所述的从氧化铝基含钼废催化剂中回收钼的方法，其特征在于蒸发原液中 Na_2CO_3 浓度为 180-200g/l，蒸发母液中 Na_2CO_3 浓度为 340-350g/l。

从氧化铝基含钼废催化剂中回收钼的方法

技术领域

本发明涉及一种从氧化铝基含钼废催化剂中回收钼的方法，使钼的二次资源得到有效利用。

背景技术

石油化工行业产出的氧化铝基废催化剂含少量的钼，可通过一定的工艺加以回收，是提取钼的二次资源。

目前，国内外氧化铝基加氢脱硫废催化剂、氧化铝基镍系废催化剂一般采用湿法回收，主要工艺方法是：用酸、碱或其他溶剂溶解废催化剂的主要成分，滤液除杂纯化后，经分离可得难溶于水的硫化物或金属氢氧化物，干燥后按需要再进一步加工成最终产品。

现有的工艺方法无法有效处理钼含量很低的废催化剂，存在资源浪费。

发明内容

本发明的目的在于提供一种从氧化铝基含钼废催化剂中回收钼的方法，可以从钼含量很低的废催化剂中回收钼，节约资源，而且科学合理，简单易行，利于工业化实施。

本发明所述的从氧化铝基含钼废催化剂中回收钼的工艺方法，依次按照下列步骤进行：

(1) 将氧化铝基含钼废催化剂与循环母液、NaOH 溶液和 Na_2CO_3 配料后入球磨机混合粉磨，配比控制 $(\text{Na}_2\text{O}) / \{(\text{Al}_2\text{O}_3) + (\text{Fe}_2\text{O}_3)\}$ 摩尔比为 1.0—1.2，粉磨料浆入回转窑煅烧得熟料；将熟料用调整液搅拌溶出；溶出液直接用分离设备实施固液分离，得铝酸钠粗液。

(2) 将铝酸钠粗液稀释后，向其中通入加压二氧化碳气体，实施彻底碳酸化分解，得到氢氧化铝浆液；浆液经分离设备分离后，得到低品位氢氧化铝和含钼碳分母液。

(3) 将高浓度碳酸钠溶液引入碳化塔，通入加压二氧化碳气体实施碳酸化分解；碳酸钠与二氧化碳、水进一步反应后，析出碳酸氢钠结晶，形成碳酸氢钠浆液；碳酸氢钠浆液经沉降浓密后，过滤分离，得到固体碳酸氢钠和含钼碳化母液。

(4) 含钼碳化母液经蒸汽加热进行湿分解，将溶液中的碳酸氢钠热分解转换为碳酸钠后蒸发，含钼蒸发母液作为循环母液配料使用。

(5) 经过 (1) 至 (4) 的生产循环，钼逐步得到富集。当碳化母液中的钼富集到一定浓度后，将其引出，加盐酸、硝酸或硫酸等无机酸调整 pH 值为 3-5，用离子交换法提取钼。

本发明中：

铝酸钠粗液稀释后， Al_2O_3 浓度为 150-160g/l，氧化钠浓度为 180-200g/l， $\alpha_k=1.6-1.8$ ，碳酸化分解率 $\geq 99\%$ 。

高浓度碳酸钠溶液中 Na_2CO_3 浓度为 340-360g/l， Al_2O_3 浓度为 0.5-1.0 g/l。

高浓度碳酸钠溶液中 Na_2CO_3 的碳化转化率 $\geq 70\%$ ，结晶率为 50-60%。

蒸发原液中 Na_2CO_3 浓度为 180-200g/l，蒸发母液中 Na_2CO_3 浓度为 340-350g/l。

调整液是由流程中的部分物料洗水和液体碱溶液（NaOH 溶液）经过计算配制而成的用于熟料溶出的碱性溶液。循环母液就是含铝的蒸发母液。

循环母液、NaOH 溶液和 Na_2CO_3 的加入要求为：氧化铝基含铝废催化剂与循环母液、NaOH 溶液和 Na_2CO_3 配料后入球磨机混合粉磨，配比控制 $(\text{Na}_2\text{O}) / \{(\text{Al}_2\text{O}_3) + (\text{SiO}_2)\}$ 摩尔比为 1.0—1.2。

NaOH 溶液的重量浓度为 32%， Na_2CO_3 为碱粉，干基。

本发明从氧化铝基含铝废催化剂中回收铝的方法，通过采用煅烧、溶出和碳酸化分解等方式，不断循环进行，使铝逐步得到富集后，再将其引出，不仅可以实现从铝含量很低（重量含量在 0.6%以下）的废催化剂中回收铝，节约资源，而且科学合理，简单易行，利于工业化实施，具有显著的经济效益和社会效益。

附图说明

图 1、本发明工艺流程框图。

具体实施方式

下面结合实施例对本发明作进一步说明。

实施例 1

本发明所述的从氧化铝基含铝废催化剂中回收铝的方法，依次按照下列步骤进行：

(1) 配料烧结：将氧化铝基含镍催化剂废渣与循环母液、30%的 NaOH 溶液和 Na_2CO_3 配料后入球磨机混合粉磨，配比控制 $(\text{Na}_2\text{O}) / \{(\text{Al}_2\text{O}_3) + (\text{Fe}_2\text{O}_3)\}$ 摩尔比为 1.05-1.20，生料水分 42%，细度 $< 2\text{mm}$ ，温度 $47 \pm 2^\circ\text{C}$ ，生料入回转窑烧成，煅烧温度 1150-1200 $^\circ\text{C}$ ，时间 40 分钟。

(2) 碱性调整液溶出及固液分离：将熟料用调整液在溶出器内溶出成粗铝酸钠溶液，溶出调整液温度 $75 \pm 5^\circ\text{C}$ ， Al_2O_3 12g/l， Na_2O_k （苛性碱）135 g/l，用 NaOH 溶液和洗液调配，溶出时间 15 分钟。溶出后溶出液 Al_2O_3 210g/l， $\alpha_k=1.7$ ，温度 $75 \pm 5^\circ\text{C}$ 。溶出液直接通过真空分离设备实施固液分离，氧化铝、铝以可溶性钠盐的形式进入溶液形成粗液。

(3) 铝酸钠溶液彻底碳酸化分解：将提钒后的铝酸钠溶液进行稀释，稀释后 Al_2O_3 浓度为 155g/l，全碱浓度为 185 g/l， $\alpha_k=1.7$ 。然后通入压力 $\geq 1.1\text{kgf/m}^2$ 的 CO_2 气体进行彻底碳酸化分解，分解率 $\geq 99\%$ 。

(4) 对碳酸化分解母液进行液固分离，得到 Na_2CO_3 浓度为 350g/l， Al_2O_3 浓度为 0.5 g/l 的高浓度碳酸钠溶液和低品位氢氧化铝，低品位氢氧化铝纯度 $\geq 95\%$ 。

(5) 70–80℃的高浓度碳分母液泵送进入碳化塔，自塔顶经各层筛板折流下行，压力 $\geq 2.5\text{kgf/m}^2$ 的 CO_2 气体经管道自碳化塔底部经各层筛板通气孔上行，与高浓度碳酸钠溶液逆向接触、反应生成碳酸氢钠，形成碳酸氢钠浆液。

(6) 40–60℃的碳酸氢钠浆液泵送到真空转鼓过滤机或水平胶带过滤机，实施液固分离。分离得到的碳酸氢钠晶体循环配料使用，滤液泵送进入碳酸氢钠湿分解工序。

(7) 含有碳酸氢钠的滤液经湿分解后，86–90%的碳酸氢钠被分解为碳酸钠。

(8) Na_2CO_3 浓度为 190g/l 的碳酸钠、碳酸氢钠混合液经泵送进入六效管式降膜蒸发器进行蒸发浓缩。最终得到的 Na_2CO_3 浓度为 345g/l 的蒸发母液循环配料使用。

(9) 重复 (1) 至 (8) 的生产过程，当碳化母液中的金属钼离子浓度 ≥ 50 g/l 时，部分溶液引出，加入盐酸调整溶液 pH 值为 3.5，实施离子交换法提钼。

实施例 2

本发明所述的从氧化铝基含钼废催化剂中回收钼的方法，依次按照下列步骤进行：

(1) 配料烧结：将氧化铝基含镍催化剂废渣与循环母液、30%的 NaOH 溶液和 Na_2CO_3 配料后入球磨机混合粉磨，配比控制 $(\text{Na}_2\text{O}) / \{(\text{Al}_2\text{O}_3) + (\text{Fe}_2\text{O}_3)\}$ 摩尔比为 1.06–1.15，生料水分 42%，细度 $< 2\text{mm}$ ，温度 $47 \pm 2^\circ\text{C}$ ，生料入回转窑烧成，煅烧温度 1100–1150℃，时间 50 分钟。

(2) 碱性调整液溶出及固液分离：将熟料用调整液在溶出器内溶出成粗铝酸钠溶液，溶出调整液温度 $75 \pm 5^\circ\text{C}$ ， Al_2O_3 12g/l， Na_2O_k 135 g/l，用 NaOH 溶液和洗液调配，溶出时间 20 分钟。溶出后溶出液 Al_2O_3 210g/l， $\alpha_k=1.7$ ，温度 $75 \pm 5^\circ\text{C}$ 。溶出液直接通过真空分离设备实施固液分离，氧化铝、钼以可溶性钠盐的形式进入溶液形成粗液。

(3) 铝酸钠溶液彻底碳酸化分解：将提钒后的铝酸钠溶液进行稀释，稀释后 Al_2O_3 浓度为 150g/l，全碱浓度为 190 g/l， $\alpha_k=1.7$ 。然后通入压力 $\geq 1.1\text{kgf/m}^2$ 的 CO_2 气体进行彻底碳酸化分解，分解率 $\geq 99\%$ 。

(4) 对碳酸化分解母液进行液固分离，得到 Na_2CO_3 浓度为 360g/l， Al_2O_3 浓度为 0.58 g/l 的高浓度碳酸钠溶液和低品位氢氧化铝，低品位氢氧化铝纯度 $\geq 95\%$ 。

(5) 70-80℃的高浓度碳分母液泵送进入碳化塔, 自塔顶经各层筛板折流下行, 压力 $\geq 2.5\text{kgf/m}^2$ 的 CO_2 气体经管道自碳化塔底部经各层筛板通气孔上行, 与高浓度碳酸钠溶液逆向接触、反应生成碳酸氢钠, 形成碳酸氢钠浆液。

(6) 40-60℃的碳酸氢钠浆液泵送到真空转鼓过滤机或水平胶带过滤机, 实施液固分离。分离得到的碳酸氢钠晶体循环配料使用, 滤液泵送进入碳酸氢钠湿分解工序。

(7) 含有碳酸氢钠的滤液经湿分解后, 82-86%的碳酸氢钠被分解为碳酸钠。

(8) Na_2CO_3 浓度为185g/l的碳酸钠、碳酸氢钠混合液经泵送进入六效管式降膜蒸发器进行蒸发浓缩。最终得到的 Na_2CO_3 浓度为340g/l的蒸发母液循环配料使用。

(9) 重复(1)至(8)的生产过程, 当碳化母液中的金属钼离子浓度 $\geq 50\text{g/l}$ 时, 部分溶液引出, 加入硝酸调整溶液pH值为3.6, 实施离子交换法提钼。

实施例3

本发明所述的从氧化铝基含钼废催化剂中回收钼的方法, 依次按照下列步骤进行:

(1) 配料烧结: 将氧化铝基含镍催化剂废渣与循环母液、30%的NaOH溶液和 Na_2CO_3 配料后入球磨机混合粉磨, 配比控制 $(\text{Na}_2\text{O}) / \{(\text{Al}_2\text{O}_3) + (\text{Fe}_2\text{O}_3)\}$ 摩尔比为1.05-1.1, 生料水分42%, 细度 $< 2\text{mm}$, 温度 $47 \pm 2^\circ\text{C}$, 生料入回转窑烧成, 煅烧温度1000-1050℃, 时间60分钟。

(2) 碱性调整液溶出及固液分离: 将熟料用调整液在溶出器内溶出成粗铝酸钠溶液, 溶出调整液温度 $75 \pm 5^\circ\text{C}$, Al_2O_3 12g/l, Na_2O_k 135g/l, 用NaOH溶液和洗液调配, 溶出时间13分钟。溶出后溶出液 Al_2O_3 210g/l, $\alpha_k=1.7$, 温度 $75 \pm 5^\circ\text{C}$ 。溶出液直接通过真空分离设备实施固液分离, 氧化铝、钼以可溶性钠盐的形式进入溶液形成粗液。

(3) 铝酸钠溶液彻底碳酸化分解: 将提钼后的铝酸钠溶液进行稀释, 稀释后 Al_2O_3 浓度为152g/l, 全碱浓度为187g/l, $\alpha_k=1.7$ 。然后通入压力 $\geq 1.1\text{kgf/m}^2$ 的 CO_2 气体进行彻底碳酸化分解, 分解率 $\geq 99\%$ 。

(4) 对碳酸化分解母液进行液固分离, 得到 Na_2CO_3 浓度为355g/l, Al_2O_3 浓度为1g/l的高浓度碳酸钠溶液和低品位氢氧化铝, 低品位氢氧化铝纯度 $\geq 95\%$ 。

(5) 70-80℃的高浓度碳分母液泵送进入碳化塔, 自塔顶经各层筛板折流下行, 压力 $\geq 2.5\text{kgf/m}^2$ 的 CO_2 气体经管道自碳化塔底部经各层筛板通气孔上行, 与高浓度碳酸钠溶液逆向接触、反应生成碳酸氢钠, 形成碳酸氢钠浆液。

(6) 40-60℃的碳酸氢钠浆液泵送到真空转鼓过滤机或水平胶带过滤机, 实施液固分离。分离得到的碳酸氢钠晶体循环配料使用, 滤液泵送进入碳酸氢钠湿分解工序。

(7) 含有碳酸氢钠的滤液经湿分解后，80-90%的碳酸氢钠被分解为碳酸钠。

(8) Na_2CO_3 浓度为 195g/l 的碳酸钠、碳酸氢钠混合液经泵送进入六效管式降膜蒸发器进行蒸发浓缩。最终得到的 Na_2CO_3 浓度为 347g/l 的蒸发母液循环配料使用。

(9) 重复 (1) 至 (8) 的生产过程，当碳化母液中的金属钼离子浓度 ≥ 50 g/l 时，部分溶液引出，加入硫酸调整溶液 pH 值为 3.3，实施离子交换法提钼。

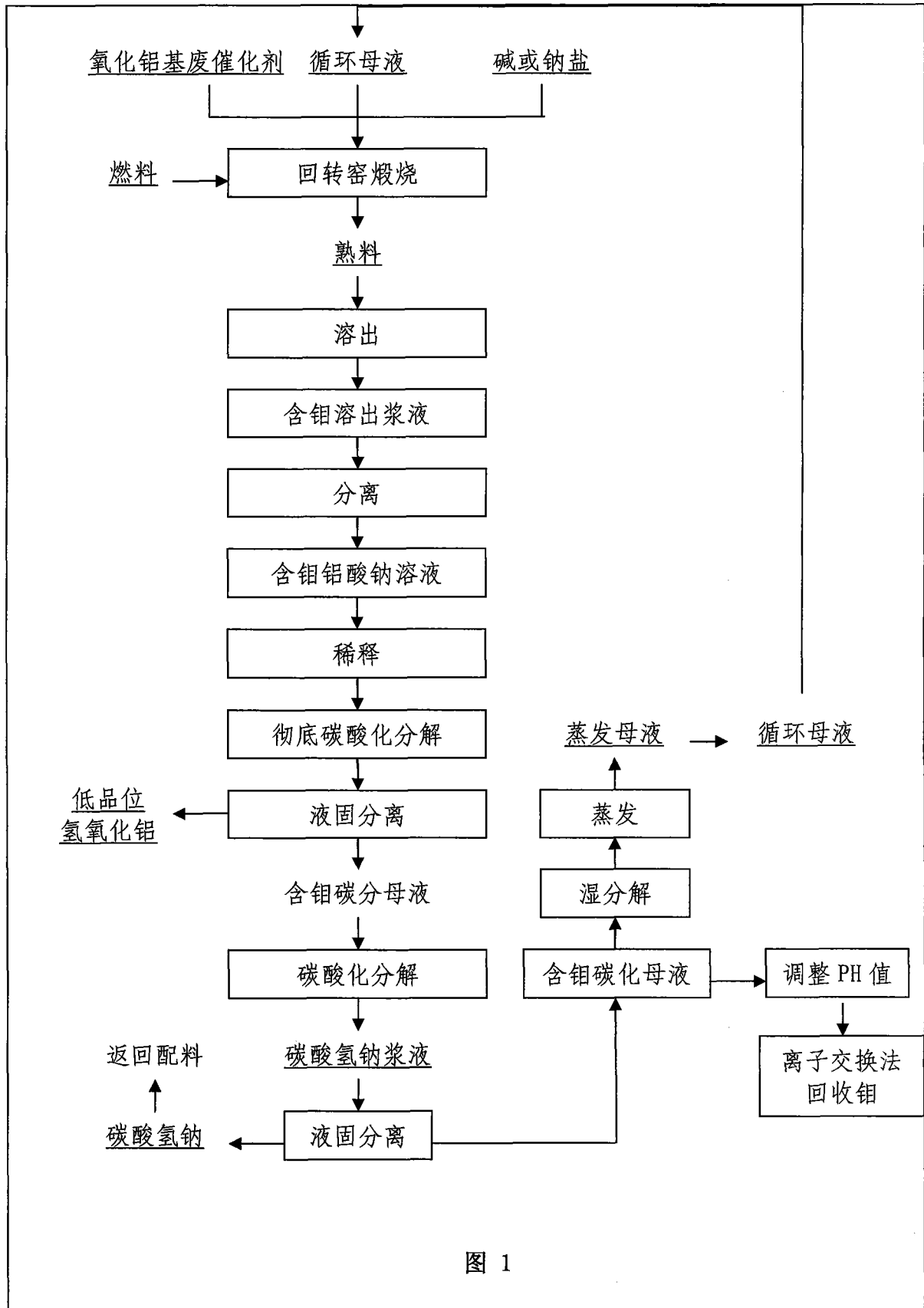


图 1