

文章编号:1004 - 9444 (2003) 06 - 0060 - 04

# 钼酸铵废液成分分析及其中硝酸铵的回收

王红梅

(德州学院,山东德州 253023)

**摘 要:**利用 x 射线衍射、扫描电镜 - 能谱分析、蒸馏滴定法等技术,分析了国产钼酸铵废液的化学成分。在此基础上,研究成功一种“二步分级沉淀回收废液中硝酸铵”的方法。实验室 kg 级小试证明,采用本文指导的技术,可以从废液中回收纯度不低于 99.5% 的优质硝酸铵,同时还可以将大体积的废液转化为少量能处置的固体残渣,为大规模治理钼酸铵废液,提供了先期技术依据。

**关键词:**钼酸铵废液;成分分析;硝酸铵回收

**中国分类号:**O61 **文献标示码:**A

## 1 引言

钼酸铵是以辉钼矿为原料制备重要稀有金属钼的中间产物,还可以直接用于分析化学试剂、颜料和织物防火剂等方面<sup>[1]</sup>。该产品生产过程伴随产生一种强酸性黄色废液,习惯上称为钼酸铵废液,我国钼冶炼厂每年生产中产生大量这种废液。目前采用“三次池沉降”后、用水稀释、再直接排放的方法进行处理,严重污染了生态环境。随着人们环境保护意识的增强,废液的治理已经成为相关厂家迫切需要解决的问题。关于钼酸铵废液的处理技术,目前尚未见报道。本研究的目的在于探索一条在实验室中处理钼酸铵废液的科学途径,为大规模治理钼酸铵生产中产生的废液提供先期的技术依据。为此,本研究从废液成分分析入手,在弄清废液成分的基础上,以溶液中金属离子的沉淀分离理论为指导,通过大量试验,最终研究成功一种从废液中回收硝酸铵,同时将大体积废液转化为能处置的少量残渣的技术。本文指导钼酸铵废液的成分分析和废液中硝酸铵的回收技术,并对回收工艺中沉淀剂选择及 pH 控制等关

键因素进行了讨论,为进一步扩大试验直至最终实现废液的治理、保护生态环境,提供了很有意义的途径。

## 2 实验部分

**2.1** 本研究中涉及的钼酸铵废液指陕西长安铝业公司钼酸铵生产车间“二次沉降后”未经加水冲稀的原液。分析中使用的试剂均为市售纯商品试剂。

### 1) 初步分析

**pH 值测定:**用精密 pH 试纸测定废液的 pH 值。

**固含量测定:**于直径 6~8 cm 称量器中,精确称入约 10g 废液,在水浴上蒸发近干后,转入 (95 ± 2) 烘箱,干燥直至恒重。称量干燥残余物,计算固含量。

**定量转移上干燥残余物至瓷坩锅中,经 750~800 高温灼烧后,供扫描电镜 - 能谱分析。**

### 2) X 射线衍射分析

使用日本电子 D/max 2400 型 X 射线衍射仪对废液中干燥残余物进行 XRD 分析,可获图谱,

收稿日期:2003 - 09 - 03;修回日期:2003 - 09 - 15

作者简介:王红梅(1976—),女,山东夏津人,学士。

经仪器微机库检,确定残余物的主要成分。

### 3) 扫描电镜 - 能谱分析

使用美国 PE 公司 JSM - 5800 扫描电镜及 F-SIS 能谱附件分析上述灼烧残渣。样品载台为铝制圆柱台,加厚了样台上的试样量,以清除本底干扰。定量结果可通过该仪器软件直接计算并打印显示。

### 4) 硝酸铵定量测定

硝酸铵的定量分析,通用的方法有蒸馏 - 滴定法和甲醛法两种<sup>[2]</sup>。甲醛法虽然简便但不适用于含有大量重金属离子又呈强酸性的钼酸铵废液,因此本研究选用蒸馏 - 滴定法。称取 5 g 试样,精确至 0.001 g,在水浴上蒸发近干后,转入 (95 ± 2) 烘箱中干燥 40 分钟,用 100 ml 蒸馏水,分五次将干燥残余物中的硝酸铵溶解并定量转入蒸馏瓶中。

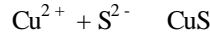
## 2.2 硝酸铵的回收和纯化

尝试采用离子柱交换法进行处理,但因成本高、分离效果差、所得硝酸铵纯度不合格而失败。本研究的思路是在弄清废液化学成分的基础上,采用设备简单、适合国情、可实施性强的科学合理的技术方案。该方案的原理是选用适当的沉淀剂并优化工艺条件,使废液中  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{MoO}_4^{2-}$  等十多种阳、阴离子转化为溶度积极小的沉淀与硝酸铵完全分离,余下的溶液通过简便的浓缩、冷却析晶、纯化便可获得高纯度的硝酸铵。由于硝酸铵是一种很好的工业炸药原料和农用肥料,回收后留下的残渣数量很少,而且尚可进一步提炼钼,所以这是一种变弊为利的好方法。本研究成功与否很大程度上取决于回收的硝酸铵纯度能否不低于 99.5%、灼烧残渣不高于 0.05%。以辉钼矿为原料制备钼酸铵经历了精砂焙烧、氨水浸出、硝酸酸化、硫化铵除杂等一系列工艺过程,伴随产生的废液是一种化学成分十分复杂的体系。因此从这种体系中回收高纯度硝酸铵具有一定难度。本研究根据金属离子沉淀分离理论,经过从百克量级到千克量级二十多次反复试验之后,终于获得成功。图 1 是最终确定的回收硝酸铵工艺流程。以下对该流程进行必要的说明。

### 1) 硫化铵一次沉降过滤除杂

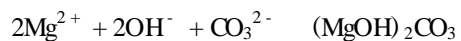
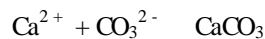
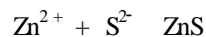
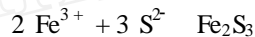
于耐酸搪瓷锅中加入三次池中沉降后的废液 2 kg,在搅拌下,缓缓加入约 15 ml 含硫 8% ~ 10% 的硫化铵溶液,使溶液的 pH 值维持在 1 左右。静置沉降一个多小时后,过滤,收集金黄色透明状滤液

(A)。在本过程中,废液中的  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{MoO}_4^{2-}$  与  $\text{S}^{2-}$  产生下列反应,从溶液中分离去除。



### 2) 氨水、碳酸铵二次沉降过滤除杂

在搅拌下,于滤液(A)中,徐徐加入约 550 ml 工业级氨水,控制 pH 值在 10 ~ 11。再加入 30 g 农用碳酸铵(优级品),缓缓加热到 60 ~ 70 °C,静置沉降 2.5 小时,过滤,收集澄清透明的滤液(B)。本操作利用下列反应,除去溶液中的  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 。



### 3) 中和、蒸发、浓缩

用 500 ml 约 33% 浓度的稀硝酸中和溶液(B),控制 pH 值在 5 ~ 6 之间,加热蒸发,浓缩中和液至原体积 1/5,得到母液(1)。此间,溶液中过量的氨转化为硝酸铵。即  $\text{NH}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3$ 。

### 4) 冷却、析晶及纯化

冷却浓缩液至室温,将得到的粗品硝酸铵,用布氏漏斗过滤。母液(1)蒸发至 180 ~ 200 ml 后,再次冷却析晶,抽滤得到另一份硝酸铵粗品及母液(3),合并两次的粗品,按其与水之比为 5:1,进行重结晶,得到母液(2)和湿品硝酸铵,经 (100 ± 2) °C 干燥制得产品。上述母液(2)和母液(3)合并称为二次母液,返回原废液循环使用。

## 3 结果和讨论

### 3.1 废液分析结果

废液原样组成见表 1、废液蒸干并灼烧后制得残渣的组成见表 2。

表 1 钼酸铵废液分析结果

外观	黄色
pH 值	0.5 ~ 1
固含量 (%)	20
水和 $\text{HNO}_3$ (%)	80
硝酸铵 (%)	16
杂质元素组成的盐类 (%)	4

表 2 灼烧残渣的元素组成(%)

O	25.63	Ca	3.63
Mg	1.59	Fe	27.34
Al	5.99	Cu	4.80
Si	0.50	Zn	2.32
S	5.45	Mb	19.38
K	3.38		

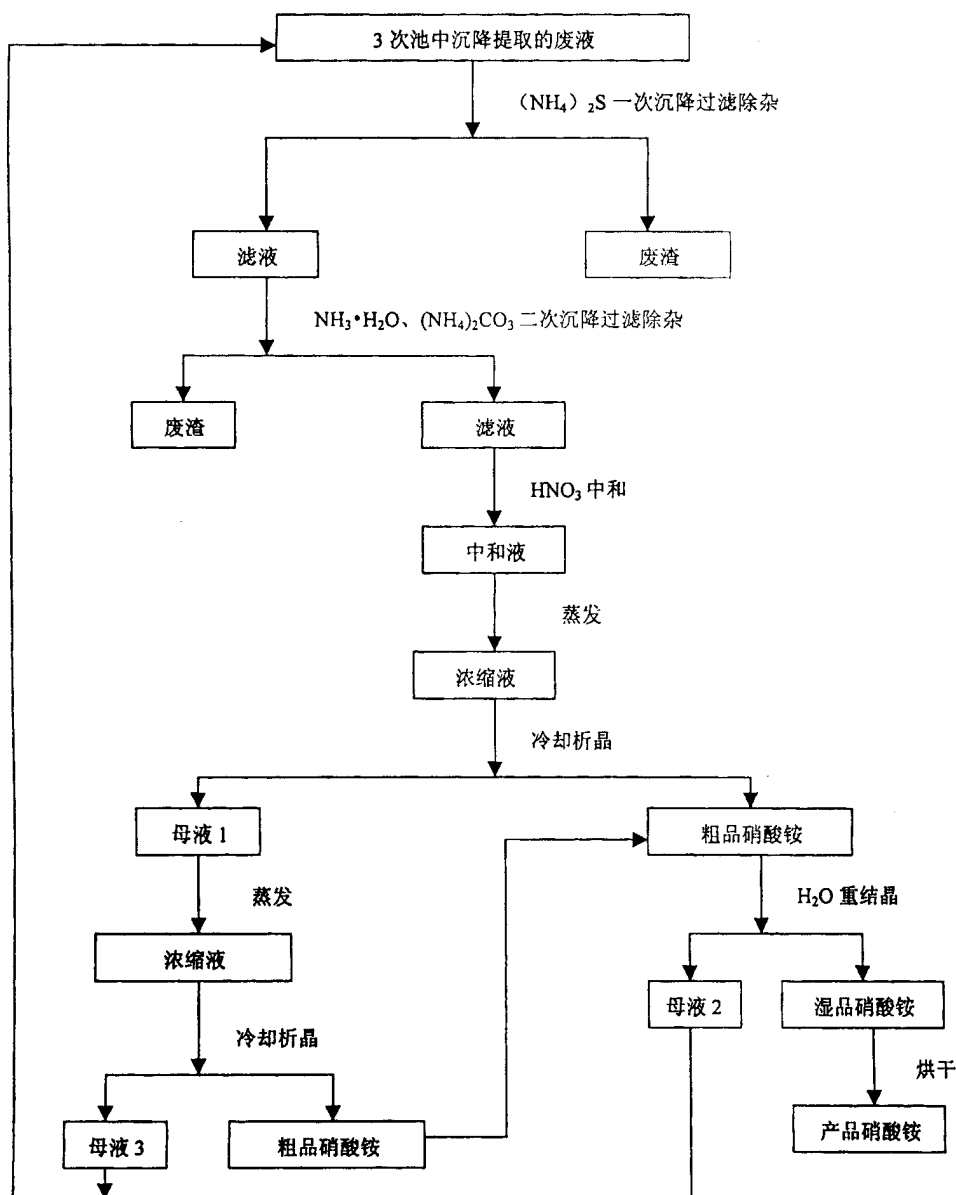
表 3 回收的硝酸铵与现行国家标准规定的工业硝酸铵技术指标对比

指标名称	国家标准优级品指标	本产品实测值
硝酸铵(%)	99.5	99.52
游离水(%)	0.3	0.1
灼烧残渣(%)	0.05	0.03
酸度	甲醛指示剂不显红色	甲醛指示剂不显红色

### 3.2 回收的硝酸铵质量和回收率

按上述方法连续处理废液三批,所得到的硝酸铵为洁白色晶状固体.为评价其质量,采用国家标准方法进行检测,结果列入表 3

由表 3 可知,本研究回收的硝酸铵符合国家标准优级品的技术要求.连续回收三批,制得率在 80%~82%之间



### 3.3 沉淀剂的选择及 pH 控制

本文回收硝酸铵的方法实质是将该废液中的铁、铜、钙、钼等近十种杂质元素的阳、阴离子转化为容积度极小的无机物沉淀从溶液中去除。留在粗品中的少量的杂质用重结晶的方法进一步分离。沉淀剂的选择是十分重要的。选择原则是:(1)能充分沉淀废液中的杂质离子;(2)不能引进新的元素;(3)原料来源广泛,成本低。根据该原则本研究选用硫化铵、氨水、碳酸铵,前两种本身就是从辉钼矿生产钼酸铵的原材料,后一种是去除钙镁的廉价材料。两步分级沉淀是十分必要的。单独使用硫化铵达不到完全分离的目的。单独使用氨水或碳酸铵由于废液中的  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  可能形成络离子很难沉淀完全。三种沉淀剂同时加入,获得的产品灼烧残渣含量超标。其主要原因是废液中的  $\text{Cu}^{2+}$  和其他杂质离子形成沉淀的 pH 值条件悬殊。在溶液中存在大量  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{NH}_3$  的条件下,过高的 pH 值铜将形成络离子,依然留在废液中。而在低 pH 值得条件下,其它离子又不能沉淀完全。以  $\text{Fe}^{3+}$  为例,按照容度积理论计算,当介质的 pH 在 5~4 时,  $\text{Fe}^{3+}$  既可以  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  的形式完全沉淀。但本实验证明为制得高纯度的硝酸铵,必须将 pH 提高到 10~11。

这可能是因为溶液中存在大量硝酸铵等电子介质、超强的离子效应及  $\text{NH}_4^+$  的作用导致 pH 低于 10 时,  $\text{Fe}^{3+}$  不能沉淀完全。

### 3.4 过量氨的中和及母液的循环使用

在第二步沉淀分离去杂阶段,要使 pH 提高到 10~11,势必引进过量的氨水。因此过滤蒸发浓缩之前应加入适当浓度的硝酸进行中和,以免蒸发过程中氨的逸散污染,中和产物是硝酸铵。如此过量的氨还得到充分利用,可谓一举两得。硝酸的加入量,以控制中和液最终 pH 在 5 左右为宜, pH 过低,产品质量不合格,过高,氨气的污染与浪费依然存在。

母液的循环利用可提高硝酸铵的回收率。本研究证实母液连续循环使用三次并不影响最终产品的质量,若在进一步试验中,发现过多的循环将影响产品质量时,可考虑将其作为农用肥料,因为母液中的杂质含量很低。

### 参考文献:

- [1] 宁振茹,等编译. 钼冶金[M]. 北京:北京化学工业出版社,1999. 12.
- [2] GB2945 - 89,硝酸铵[S].

## Analysis of ammonium molybdate waste liquid and recovery of ammonium nitrate from waste liquid

WANG Hong - mei

(Dezhou University, Dezhou Shandong 253023, China)

**Abstract:** The ammonium molybdate waste liquid was analyzed with some techniques, such as XRD, SEM - EDS, and titrimetric method after distillation, etc. Based on the results obtained from this analysis, a two - step precipitating and separating method to recover ammonium nitrate from the waste liquid has been developed. The experiment in our laboratory proves that by using this method, the ammonium intact with a purity of not less than 99.5% can be recovered, at the same time, a large amount of waste liquid can also be transformed into a small amount of solid residue, thus basically solve the problem of bringing the waste liquid under control.

**Key words:** ammonium molybdate waste liquid; element analysis; recover ammonium nitrate