铜冶炼烟灰中钼湿法回收试验研究①

张天柱，张志军
（中国矿业大学（北京）化学与环境工程学院，北京 100083）

摘　要：采用 NaOH 碱性浸出-N235 萃取-氨水反萃-沉淀焙烧工艺回收铜冶炼烟灰中钼元素，研究了浸出过程和萃取-反萃取过程中各因素对钼回收的影响。结果表明，适宜的浸出条件为：氢氧化钠浓度 6 mol/L、浸出时间 1.5 h、浸出温度 80 ℃、液固比 6∶1，该条件下钼浸出率为 82.44%；适宜的萃取-反萃条件为：萃取剂为 30% N235+10% 仲辛醇+60% 稀释剂、萃取时间 5 min、萃取相比 1∶15，反萃时间 6 min、反萃取相比 2∶1，该条件下钼萃取率和反萃率分别为 99.67% 和 92.95%。最终通过沉淀焙烧工艺制备出三氧化钼产品，钼质量分数由原料的 0.458% 提升至 60.08%，富集比为 131.18。该工艺可有效实现铜冶炼烟灰中钼资源的分离回收，为二次资源中钼的高效回收提供了可靠的技术路径。

关键词：铜冶炼烟灰；碱性浸出；萃取；钼；选择性沉淀；三氧化钼
中图分类号：TF803.2　　**文献标志码**：A　　doi：10.3969/j.issn.0253-6099.2026.01.020
文章编号：0253-6099(2026)01-0120-05

Experimental Study on Hydrometallurgical Route for Recovering Molybdenum from Copper Smelter Soot

ZHANG Tianzhu, ZHANG Zhijun
(*School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing* 100083, *China*)

Abstract: To recover molybdenum from copper smelter soot, a process consisting of NaOH leaching, N235 extraction, ammonia stripping and precipitation-roasting was employed. Effects of various factors on molybdenum recovery during leaching and extraction-stripping processes were investigated. The results show that under the following optimal leaching conditions, including NaOH at concentration of 6 mol/L, leaching at 80 ℃ for 1.5 h and a liquid-to-solid ratio of 6∶1, leaching rate of molybdenum is 82.44%; under the following optimal extraction and stripping conditions, including extractant consisting of 30% N235, 10% sec-octanol and 60% diluent, extraction for 5 min with phase ratio (O/A) of 1∶15 and stripping for 6 min with phase ratio (O/A) of 2∶1, the extraction and stripping rates of molybdenum are 99.67% and 92.95%, respectively. Finally, a molybdenum trioxide (MoO_3) product is produced by precipitation and roasting, with the mass fraction of molybdenum upgraded to 60.08% from 0.458% in raw material, presenting an enrichment ratio of 131.18. It is concluded that this processing technique can effectively separate and recover molybdenum resources from soot, providing a reliable technical route for efficient recovery of molybdenum from secondary resources.

Key words: copper smelter dust; alkaline leaching; extraction; molybdenum; selective precipitation; molybdenum trioxide

随着我国工业化进程的持续推进，铜资源消费需求呈现显著增长态势[1]。根据国家统计局统计数据，截至 2024 年，我国精炼铜产量已达到 1 364.40 万 t。在铜火法冶金工艺中，冶炼过程产生的高温烟气经布袋除尘器、旋风除尘器及电收尘等环保设备处理后，颗粒间相互作用形成具有复杂化学组成的冶炼烟灰。该烟灰不仅富集铜(Cu)、锌(Zn)、铅(Pb)、铋(Bi)、锡(Sn)、钼(Mo)等具有回收价值的有色金属元素[2-4]，还

① **收稿日期**：2025-08-15
基金项目：国家自然科学基金(52274281)
作者简介：张天柱(2000—)，男，山东滨州人，硕士研究生，主要研究方向为物质分离和提纯。E-mail：1449334168@qq.com
通信作者：张志军(1984—)，男，河北邯郸人，博士，教授，主要研究方向为物质分离和提纯。E-mail：zzjun1984@126.com

含有砷(As)、镉(Cd)等环境危害性重金属成分[5-6]。

钼(Mo)作为关键战略稀有金属，凭借其高密度、耐高温及耐腐蚀特性，在钢铁冶金、石化催化、航空航天及国防工业中不可或缺[7-9]。目前全球约 90% 的钼以工业三氧化钼和钼铁形式被消耗[10]，而随着优质原生矿资源日益枯竭，提升二次资源中钼的回收效率已成为缓解资源压力的重要途径。在铜冶炼过程中产生的烟灰，直接排放不仅造成资源流失，更引发重金属污染风险[11]。因此，从这类二次资源中选择性分离富集钼等金属，兼具资源循环与环境保护的双重意义。

本文基于湿法冶金技术短流程、低污染的优势，开发了铜冶炼烟灰全湿法提钼创新工艺。通过物相分析(XRD 和 XRF)揭示铜冶炼烟灰中主要矿物富集形式以及含量，设计了碱性浸出-溶剂萃取-沉淀焙烧的技术路线，通过优化可控因素参数条件，实现钼的高效浸出与回收，为复杂固废资源化提供了绿色解决方案。

1　试验

1.1　试验原料

试验用铜冶炼烟灰(以下简称烟灰)取自内蒙古某铜冶炼厂，其粒度为-0.045 mm 粒级占 99%，烟灰主要化学成分分析结果和 XRD 图谱分别见表 1 和图 1。由表 1 和图 1 可知，烟灰中主要有价元素为 Pb、Zn、Cu 和 Mo，还有少量 Bi、Fe 等，主要化合物为 $PbSO_4$、PbS、ZnS 等物质，可以认为烟灰是多种金属化合物组成的混合物，成分复杂。

表 1　烟灰主要化学成分分析结果(质量分数)

Table 1　Chemical composition analysis of soot　%

Pb	Zn	Mo	Cu	Fe	S	Bi	K
36.09	13.20	0.46	3.32	1.73	12.98	1.18	0.86

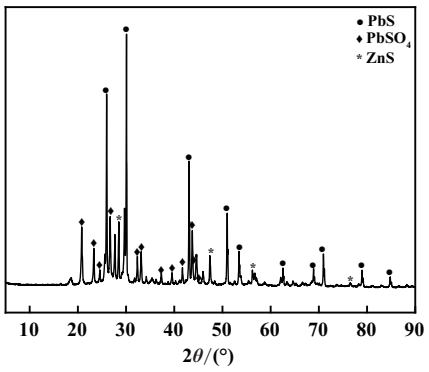


图 1　烟灰的 XRD 图谱

Fig. 1　XRD pattern of soot

1.2　试验设备与试剂

试验设备包括电子分析天平、真空抽滤机、电热鼓风干燥箱、箱式电阻炉、多头磁力搅拌器、紫外分光光度计等。

试验试剂包括分析纯氢氧化钠、硫酸、硫氢化钠和 25%～28% 的氨水以及萃取剂。试验用水为去离子水。

2　试验原理与方法

2.1　试验原理

采用碱浸的方式对目的元素进行浸出，其中钼生成可溶性盐进入浸出液中，杂质元素难以与氢氧化钠反应而进入浸出渣中，完成钼的选择性浸出。采用萃取的方式，基于钼酸根在两相间的分配差异，通过选择性配位实现从水相到有机相的转移，而其他元素则留在水相，实现钼酸根与其他杂质元素分离；反萃取通过破坏萃取络合物的稳定性，使钼从有机相反向转移至水相，通过萃取-反萃取过程，实现钼与其他杂质元素分离。用三硫化钼沉淀法处理反萃取溶液，使钼以三硫化钼(MoS_3)沉淀析出，然后在 500～550 ℃下焙烧三硫化钼，使其转化为三氧化钼(MoO_3)。

2.2　试验方法

烟灰碱性浸出-溶剂萃取-沉淀焙烧三步工艺试验步骤如图 2 所示。

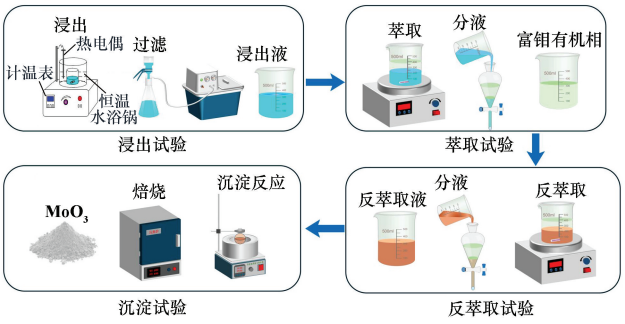


图 2　工艺试验步骤

Fig. 2　Steps in processing technique test

2.2.1　浸出

将一定量碱浸剂置于烧杯中，将烧杯放入电子恒温水浴箱，加热并搅拌，待温度达到设定值时，将适量烟灰置于烧杯中，记起始反应时间，反应完毕后进行真空抽滤，测量浸出液中钼酸根含量，并计算浸出率 $\eta_{浸出}$：

$$\eta_{浸出}=\frac{c\cdot V\cdot 10^{-3}}{\omega\cdot m_0}\times 100\% \qquad (1)$$

式中：c 为浸出液中钼质量浓度，mg/L；m_0 为试样质量，g；V 为浸出液总体积，L；ω 为试样中钼品位，$\omega=0.46\%$。

2.2.2　萃取-反萃取

将浸出液和萃取剂按一定相比置于烧杯中进行萃

取,待萃取完成后静置一段时间,使液相和有机相充分分层后,分液。然后将富钼有机相与一定浓度反萃剂进行反萃、分液。测量萃余液-反萃液中钼酸根含量,并计算萃取率 $\eta_{萃取}$ 和反萃率 $\eta_{反萃取}$:

$$\eta_{萃取} = \frac{c - c_{萃}}{c} \times 100\% \quad (2)$$

$$\eta_{反萃取} = \frac{c_A}{c_O \cdot R} \times 100\% \quad (3)$$

式中:c 为浸出液中钼质量浓度,mg/L;$c_{萃}$ 为萃余液中钼质量浓度,mg/L;c_O 为萃取后有机相中钼质量浓度,mg/L;c_A 为反萃取液中钼质量浓度,mg/L;R 为相比,是有机相与液相的体积比。

2.2.3 沉淀焙烧

将所得反萃取液置于锥形瓶中,利用三硫化钼沉淀法对反萃取液中的钼酸根进行沉淀,使钼以三硫化钼形式沉淀下来。将所得沉淀放入刚玉坩埚中,置于马弗炉中焙烧,得到较为纯净的三氧化钼产品。

2.3 检测方法

采用硫氰酸盐分光光度法测定钼含量。

3 结果与讨论

3.1 浸出试验

3.1.1 浸出时间对钼浸出率的影响

氢氧化钠浓度 6 mol/L、液固比 4∶1、浸出温度 80 ℃,研究了浸出时间对烟灰中钼浸出率的影响,结果如图 3 所示。浸出时间由 1.0 h 延长至 1.5 h 时,钼浸出率由 65.31%提升至 77.65%,继续增加浸出时间至 2.5 h,浸出率仅增加 1.45 百分点,表明反应体系已趋于动态平衡状态。动力学分析结果表明,初始阶段较高的 OH^- 浓度梯度有效驱动了钼化合物的溶出,随着浸出反应的进行,反应物浓度下降及产物层扩散阻力增加导致浸出速率逐步衰减。综合考虑,适宜的浸出时间为 1.5 h。

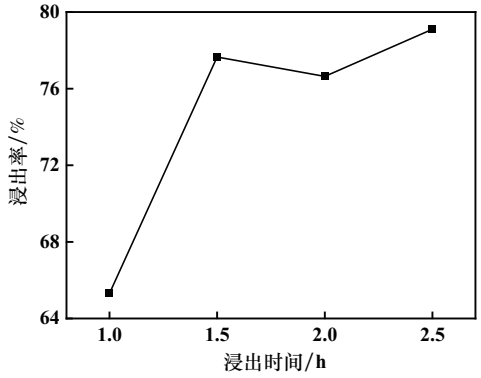


图 3 浸出时间对钼浸出率的影响

Fig. 3 Effect of leaching time on molybdenum leaching

3.1.2 液固比对钼浸出率的影响

浸出时间 1.5 h,其他条件不变,研究了浸出时间对烟灰中钼浸出率的影响,结果如图 4 所示。随着液固比增大,钼浸出率呈增大趋势,液固比 6∶1时,钼浸出率达到峰值 78.01%。动力学研究结果表明,增大液固比有效提高了溶液流体流动性,通过增大液固两相有效接触界面促进反应物传质效率,从而提升浸出速率。液固比增大到一定程度后,反应速率不再增加,浸出率趋于稳定。与此同时,过度提升液固比将导致浸出剂消耗量及后续处理成本显著增加。综合考虑,适宜的液固比为 6∶1。

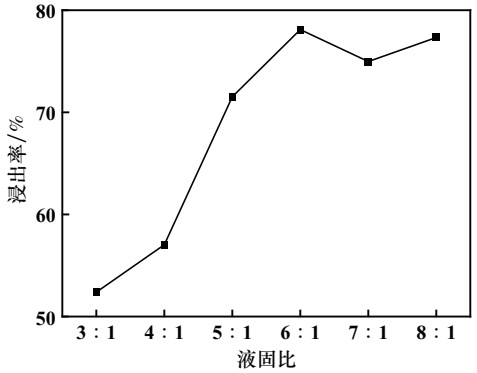


图 4 液固比对钼浸出率的影响

Fig. 4 Effect of liquid-solid ratio on molybdenum leaching

3.1.3 浸出温度对钼浸出率的影响

液固比 6∶1,其他条件不变,研究了浸出温度对烟灰中钼浸出率的影响,结果如图 5 所示。浸出温度从 50 ℃升高至 90 ℃,浸出率从 64.61%提升至 82.44%。升高温度通过两种机制增强反应动力学:① 热力学活化效应加速了反应物分子的迁移速率,促使更多 OH^- 扩散至固相表面;② 溶液黏度降低,显著改善了流体力学特性,强化了液固界面传质效率。浸出温度超过 80 ℃后,随着温度升高,浸出率增幅变缓,适宜的浸出温度为 80 ℃。

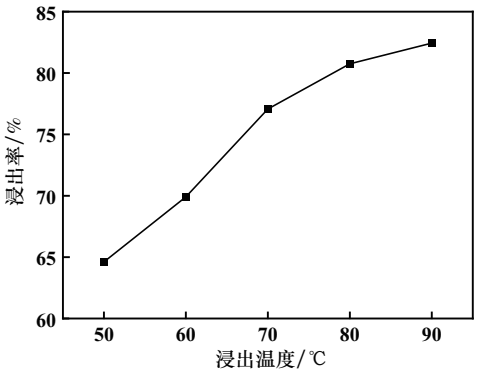


图 5 浸出温度对钼浸出率的影响

Fig. 5 Effect of leaching temperature on molybdenum leaching

3.2　萃取-反萃取试验研究

3.2.1　萃取时间对钼萃取率的影响

以 3.1 中优化条件下所得浸出液为原料,萃取剂为 N235(30%)+仲辛醇(10%)+稀释剂(60%),萃取相比(O/A)1∶5,萃取次数为 1 次,萃取时间对浸出液中钼萃取率的影响如图 6 所示。萃取率随着萃取时间延长而逐步上升,萃取时间 5 min 时萃取率达到 99.53%,基本认为浸出液中钼全部被萃取进入有机相中,适宜的萃取时间为 5 min。

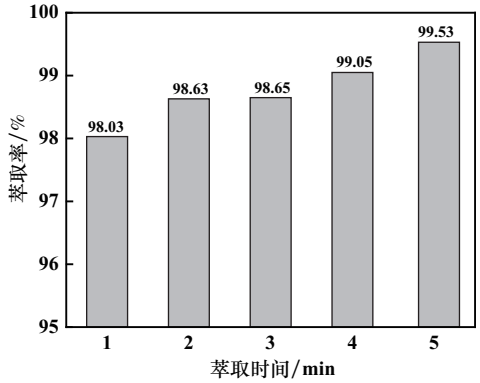


图 6　萃取时间对钼萃取率的影响

Fig. 6　Effect of extraction time on molybdenum extraction

3.2.2　萃取相比对钼萃取率的影响

萃取时间 5 min,其他条件不变,研究了萃取相比对浸出液中钼萃取率的影响,结果如图 7 所示。萃取相比从 1∶4 减小至 1∶15,萃取率变化较小;之后相比再减小,萃取率减小。随着相比减小,有机相与水相比值减小,与水相接触的有机相减少,导致有机相无法将钼萃取完全;而相比过大,会造成萃取剂用量过大,考虑到 N235 萃取剂用量与成本,适宜的萃取相比(O/A)取 1∶15,该条件下钼的萃取率为 99.67%。

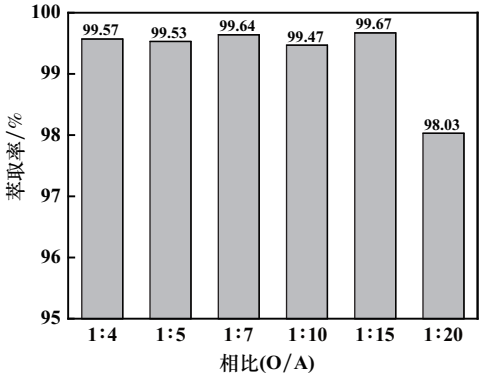


图 7　萃取相比对钼萃取率的影响

Fig. 7　Effect of phase ratio on molybdenum extraction

3.2.3　萃取次数对钼萃取率的影响

萃取相比(O/A)为 1∶15,其他条件不变,研究了萃取次数对浸出液中钼萃取率的影响,结果如图 8 所示。对 N235 萃取剂进行 4 次重复试验,4 次萃取率均超过 99%,说明经过反萃取后的 N235 萃取剂依然具有良好的萃取效果,重复萃取对萃取剂基本不产生影响,实际应用中可以对萃取剂进行重复利用,残留在有机相中的钼对萃取过程影响较小,后续试验制得的有机萃取剂可重复使用,回收利用有机相可以大大降低药剂损耗以及钼的损失。

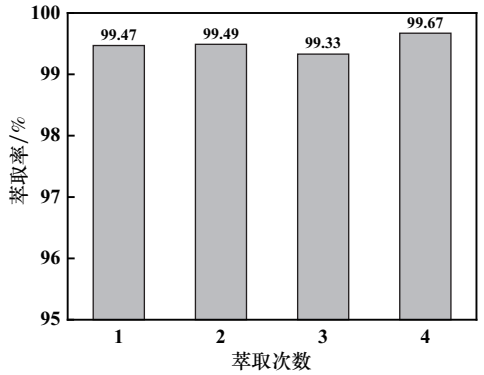


图 8　萃取次数对钼萃取率的影响

Fig. 8　Effect of extraction times on molybdenum extraction

3.2.4　反萃取时间对钼反萃率的影响

萃取剂为 N235(30%)+仲辛醇(10%)+稀释剂(60%),萃取相比(O/A)为 1∶15,萃取次数为 1 次,反萃取相比(O/A)1∶2,研究了反萃取时间对钼反萃率的影响,结果如图 9 所示。随着反萃取时间延长,反萃率逐步上升,反萃取时间超过 6 min 以后,反萃取基本达到平衡,适宜的反萃取时间为 6 min。

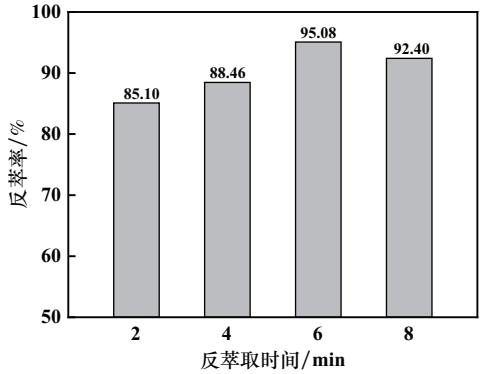


图 9　反萃取时间对钼反萃率的影响

Fig. 9　Effect of time on molybdenum stripping

3.2.5　反萃取相比对钼反萃率的影响

反萃取时间 6 min,其他条件不变,研究了反萃取相比对钼反萃率的影响,结果如图 10 所示。随着相比增大,水相含量减少,与水相接触的有机相减少,有机相中的钼无法反应完全;而相比过小,钼浓度较低,无

法取得良好的富集效果。适宜的反萃取相比(O/A)为2∶1,此时钼的反萃率为92.95%。

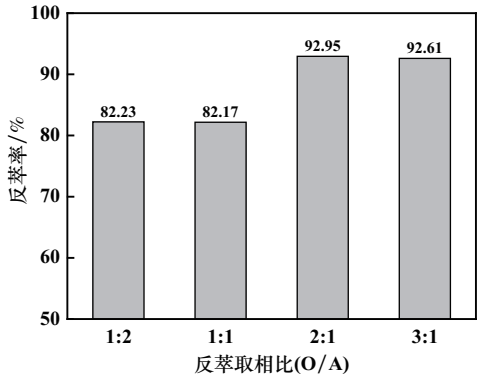


图10 反萃取相比对钼反萃率的影响

Fig. 10 Effect of phase ratio on molybdenum stripping

3.3 钼沉淀试验研究

以3.2中优化条件下所得反萃液为原料,加入NaHS溶液对反萃取液进行硫化,加入NaHS溶液后,溶液澄清,无明显沉淀生成,说明前面步骤中,一些杂质离子如Pd、Cu、Zn等含量较低,S^{2-}主要与MoO_4^{2-}反应得到MoS_4^{2-}。

经过酸沉、过滤后,测定滤液中钼含量,发现钼沉淀率在99%左右,说明通过沉淀法可以将反萃液中钼基本上沉淀出来,再经焙烧处理,测定沉淀中钼质量分数为60.08%,富集比为131.18,得到了较为纯净的MoO_3。

4 结论

1) 采用氢氧化钠碱性浸出-N235萃取-氨水反萃取-沉淀焙烧工艺处理铜冶炼烟灰可提取到较为纯净的MoO_3产品,品位60.08%,富集比131.18。该工艺可有效实现铜冶炼烟灰中钼资源的分离回收,为二次资源中钼的高效回收提供了可靠的技术路径。

2) 铜冶炼烟灰浸出的适宜条件为:浸出剂浓度6 mol/L、浸出时间1.5 h、浸出温度80 ℃、浸出液固比6∶1,该条件下钼浸出率为82.44%。萃取-反萃取的适宜条件为:萃取剂为N235(30%)+仲辛醇(10%)+稀释剂(60%)、萃取时间5 min、萃取相比(O/A)1∶15、反萃取相比(O/A)2∶1、反萃取时间6 min,该条件下钼萃取率为99.67%、反萃率为92.95%,溶液中的钼得到净化富集。

参考文献(References):

[1] 刘耀汉,石龙祥,俞伟. 构建铜冶炼新发展理念[J]. 有色金属(冶炼部分), 2025(3):135-145.
LIU Yaohan, SHI Longxiang, YU Wei. Constructing new development concept for copper smelting[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2025(3):135-145.

[2] CHEN Y J, ZHU S, TASKINEN P, et al. Treatment of high-arsenic copper smelting flue dust with high copper sulfate: Arsenic separation by low temperature roasting[J]. Minerals Engineering, 2021, 164: 106796.

[3] 袁佳,张荥斐,田佳,等. 铜烟灰矿物学基因特性研究及选择性浸出工艺[J]. 矿冶工程, 2021,41(5):83-88.
YUAN Jia, ZHANG Xingfei, TIAN Jia, et al. Mineralogical and genetical properties of copper smelting dust and its selective leaching process[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2021,41(5):83-88.

[4] 赵祝鹏,王瑞强,张善辉,等. 砷锑烟灰中锑砷的浸出工艺研究[J]. 世界有色金属, 2022(2):119-121.
ZHAO Zhupeng, WANG Ruiqiang, ZHANG Shanhui, et al. Study on leaching of antimony and arsenic from ash containing arsenic and antimony[J]. World Nonferrous Metals, 2022(2):119-121.

[5] 胡中求,瞿军,郭莉,等. 球磨预处理强化铜冶炼烟灰中砷与有价金属高效分离[J]. 中国有色金属学报, 2020,30(8):1915-1924.
HU Zhongqiu, QU Jun, GUO Li, et al. Selective leaching of arsenic and valuable metals in copper smelting soot strengthened by ball milling pretreatment[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020,30(8):1915-1924.

[6] JAROŠÍKOVÁ A, ETTLER V, MIHALJEVIČ M, et al. Characterization and pH-dependent environmental stability of arsenic trioxide-containing copper smelter flue dust[J]. Journal of Environmental Management, 2018,209:71-80.

[7] BIN YAQUB T, HEBBAR KANNUR K, VUCHKOV T, et al. Molybdenum diselenide coatings as universal dry lubricants for terrestrial and aerospace applications[J]. Materials Letters, 2020,275:128035.

[8] DING X, HUANG Y, LI S P, et al. 3D architecture reduced graphene oxide-MoS_2 composite: Preparation and excellent electromagnetic wave absorption performance[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2016,90:424-432.

[9] 李飞,彭苗苗,胡智怡,等. 酸溶液中溶剂萃取法分离钼(Ⅵ)/铁(Ⅲ)的研究进展[J]. 矿冶工程, 2023,43(2):118-124.
LI Fei, PENG Miaomiao, HU Zhiyi, et al. Research progress in separation of molybdenum(Ⅵ) and iron(Ⅲ) in acidic solutions by solvent extraction[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2023,43(2):118-124.

[10] LIU B B, ZHANG B, HAN G H, et al. Clean separation and purification for strategic metals of molybdenum and rhenium from minerals and waste alloy scraps: A review[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2022,181:106232.

[11] LIU X X, WU F H, QU G F, et al. Recycling and reutilization of smelting dust as a secondary resource: A review[J]. Journal of Environmental Management, 2023,347:119228.

引用本文:张天柱,张志军. 铜冶炼烟灰中钼湿法回收试验研究[J]. 矿冶工程, 2026,46(1):120-124.
ZHANG Tianzhu, ZHANG Zhijun. Experimental study on hydrometallurgical route for recovering molybdenum from copper smelter soot[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2026,46(1):120-124.