煤直接液化油渣中钼铁回收技术研究

卢　巍[1,2]，单贤根[3,4]，高巧利[1]，谢　晶[3,4]，李顺桃[5]，李　导[3,4]

（1. 榆林中科洁净能源创新研究院，陕西 榆林　719099；
2. 中国科学院 大连化学物理研究所，辽宁 大连　116023；
3. 国能基石化工科技（上海）有限公司，上海　201108；
4. 煤炭直接液化国家工程研究中心，上海　201108；
5. 榆林学院 化学与化工学院，陕西 榆林　719099）

摘要：针对煤直接液化油渣（DCLR），研究了采用溶剂萃取—空气焙烧—硫酸浸出—萃取剂萃取—反萃取工艺流程从中回收 Mo 和 Fe。试验结果表明：经溶剂萃取后，DCLR 上残留的有机化合物被高效脱除，得到含有残碳和灰分的煤液化油渣萃余物（ER）；再将 ER 在 600～800 ℃下进行空气焙烧，可完全去除其中的残碳，使 Mo 和 Fe 富集在灰分中；对灰分用硫酸浸出，可有效浸出其中的 Mo、Fe、Al 等金属，Mo 和 Fe 最高浸出率分别达 93.10％和 99.12％；酸浸液用三辛癸烷基叔胺（N235）萃取剂同时萃取 Mo 和 Fe，但需加入助剂 NaCl，以形成 $FeCl_4^-$ 和 $MoO_2Cl_3^-$ 等配阴离子，从而获得理想的萃取效果，优化的萃取工艺条件为 NaCl 添加量 5％，N235∶仲辛醇∶煤油配比为 3∶2∶5，氢离子浓度大于 12 mol/L，相比 V_O/V_A 在 1/3～1/1 之间，萃取时间大于2.5 min，在该条件下，Mo 单次萃取率最高达 99.16％，Fe 萃取率接近 100％；用硫酸和氨水分步反萃负载有机相中的 Fe 和 Mo，在整个萃取—反萃过程中的 Fe 回收率达 97.90％ Mo 回收率达 94.01％。该法可为煤直接液化催化剂中高值金属的回收提供一种可行的解决方案。

关键词：煤直接液化油渣；钼；铁；回收；酸浸；萃取

中图分类号：TF803.2；TF841.2　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1009-2617(2026)02-0237-10

DOI：10.13355/j.cnki.sfyj.2026.02.014

煤炭直接液化是煤炭清洁高效利用和缓解我国石油资源对外依赖、保障能源安全的重要途径之一，可用于生产高品质的石脑油、汽油、柴油和溶剂油等燃料和化工产品[1-3]。在典型的煤炭直接液化过程中，通常以 Fe 作为催化剂[4]，其中如纳米级高活性水合氧化铁表现尤为突出，它能在反应过程中转变为活性相磁黄铁矿，并高度分散地负载于煤粉表面，具有很高的催化活性，目前已在国家能源集团百万吨级煤直接液化示范装置中已经成功应用并稳定运行十余年[5-6]。近年来，研究人员还探索了在煤直接液化催化剂中加入 Mo 以提高油收率的新工艺，并取得了重要进展[7]。但由于 Mo 价格较高，导致其在大规模商业煤直接液化装置中应用受限。当前，新疆、陕西榆林等地新建了一系列大型煤直接液化装置，七水硫酸亚铁年需求量接近 100 万 t，使得铁资源消耗量很大。因此研究从煤直接液化油渣（DCLR）中高效回收 Fe 和 Mo 的工艺，对于提升煤直接液化技术的环境效益和经济效益具有重要意义[8]。

DCLR 经溶剂萃取后所得产物为煤液化油渣萃余物（ER），ER 再经高温空气焙烧后得到灰分。DCLR 中的有机质、残碳等在溶剂萃取和焙烧过程中被全部去除。所得灰分的组成较复杂，主要含有铁、钼、铝、钠、镁、钙、硅、硫等金属和非金属的氧化物、硫化物、硫酸盐等，其中 Fe 和 Mo 主要来源于煤直接液化过程中添加的催化剂。灰分中 Fe 质量分数（以 Fe_2O_3 计）达 30％以上，同时含有一定量 Mo，因此具有较高的回收价值[9]。目前相关研究较少，且回收效果不佳，如采用磁分离法

收稿日期：2025-11-21；**修订日期**：2025-12-15

基金项目：国家重点研发计划（2023YFB4103400）。

第一作者简介：卢巍（1986—），男，博士，副研究员，主要研究方向为工业催化和化学工程。

从 ER 中回收 Fe 并取得了一定成果，但回收率不高[8,10]；采用升华法从 DCLR 中提取 Mo，回收率偏低，仅为 59%[11]。

针对 DCLR 中 Fe 和 Mo 金属回收率较低的问题，提出了一种基于湿法冶金的高效回收方法，其工艺流程为溶剂萃取—空气焙烧—硫酸浸出—萃取剂萃取—反萃，考察了各关键工艺条件对 Mo 和 Fe 回收率的影响，确定了优化条件。

1 试验部分

1.1 试验原料及流程

试验原料为国能基石化工科技(上海)有限公司中试得到的含 Mo 的 DCLR。

试验流程如下：

1)在容积为 3 000 mL 的索氏抽提器中，将 DCLR 用丙酮和 CS_2 混合溶剂回流萃取 12 h，得 ER；

2)ER 放在高温管式炉中，每次取 10 g 样品装入石英舟中，在空气气氛下，以 5 ℃/min 速度升温，待温度达设定温度后保温 10 h，冷却得灰分；

3)将灰分加入耐压瓶中并放入磁子，再加入浸出剂 H_2SO_4，之后将耐压瓶置于油浴锅中，升温至设定温度并保持一定时间，对灰分进行浸出；

4)将配好的萃取剂(N235、煤油和仲辛醇按一定体积配比)和酸浸液(酸浸液质量为 m_1，Mo 和 Fe 浓度分别为 c_1(Mo)和 c_1(Fe))按一定相比倒入分液漏斗，振荡一定时间后静置、分相，取样分析萃余水相中 Mo 和 Fe 元素含量，记为 c_2(Mo)和c_2(Fe)，计算 Mo 和 Fe 萃取率；

5)将负载 Mo 和 Fe 的有机相与反萃剂(质量为 m_2)按一定相比倒入分液漏斗，振荡一定时间后静置、分相，得再生萃取剂和反萃液，取样分析反萃液中 Mo 和 Fe 浓度，记为 c_3(Mo)和 c_3(Fe)，计算 Mo 和 Fe 反萃取率。将萃取—反萃全过程中回收的 Mo 和 Fe 总量与酸浸液中 Mo 和 Fe 总量进行对比，计算萃取—反萃取过程中 Mo 和 Fe 萃取率 y(Mo)、y(Fe)和回收率 η(Mo)、η(Fe)。计算公式如下：

$$y(\mathrm{Mo}) = \left[1 - \frac{c_2(\mathrm{Mo})}{c_1(\mathrm{Mo})}\right] \times 100\%$$

$$y(\mathrm{Fe}) = \left[1 - \frac{c_2(\mathrm{Fe})}{c_1(\mathrm{Fe})}\right] \times 100\%$$

$$\eta(\mathrm{Mo}) = \frac{m_2 c_3(\mathrm{Mo})}{m_1 c_1(\mathrm{Mo})} \times 100\%$$

$$\eta(\mathrm{Fe}) = \frac{m_2 c_3(\mathrm{Fe})}{m_1 c_1(\mathrm{Fe})} \times 100\%$$

1.2 表征与分析

ER 和灰分的粒度采用马尔文激光粒度仪(Mastersizer3000)进行测定；样品物相用德国 Bruker D8 advance X 射线衍射仪分析，以 Cu Kα 为辐射源，管电压为 40 kV，管电流为 40 mA，扫描速度为 5°/min，扫描范围为 5°～90°；样品形貌用日本 JEOL-IT800 场发射扫描电子显微镜测试，加速电压为 30～200 kV；样品元素组成用 XRF(Malvern Panalytical-ZETIUM)测定。

DCLR 和 ER 在空气条件下的热失重特性曲线用 STA 449 F5-QMS403 热同步-质谱联用仪测定，升温速率为 10 ℃/min，终温为 1 200 ℃。

浸出液和萃余水相中 Mo 和 Fe 含量用安捷伦 5800 ICP-OES 电感耦合等离子体发射光谱仪测定。

2 试验结果与讨论

2.1 ER 和灰分的制备及分析

试验首先研究 DCLR 和 ER 在空气环境下的热分解规律。经计算可知，ER 在 400、600、800、1 000、1 100 ℃下的质量损失分别为 34.79%、48.42%、53.30%、55.80%、60.27%。ER 在不同温度下焙烧所得灰分的主要组分见表 1。可以看出：ER 中除了含大量残碳(约 75%)外，还含有一定量 Fe、Mo、Ca、Al、Na、Mg 等金属元素，以及 Si 和 S 等非金属元素。

表 1 ER 及其在不同温度下焙烧所得灰分的主要组分

Table 1 Main components of ER and ash obtained by roasdting at different temperatures %

组分	ER	灰分				
		400 ℃	600 ℃	800 ℃	1 000 ℃	1 100 ℃
C	75.44	18.51				
Fe_2O_3	7.14	24.73	26.87	28.27	37.81	46.05
CaO	6.02	22.29	25.65	28.20	30.77	29.73
SO_3	7.15	10.58	17.67	14.16	5.29	1.56
SiO_2	2.45	12.45	16.02	16.39	15.35	12.00
Al_2O_3	0.86	6.74	8.11	8.06	6.30	5.52
Na_2O	0.27	2.19	2.77	1.92	1.26	1.39
MoO_3	0.16	0.36	0.39	0.43	0.69	1.01
MgO	0.12	1.02	1.28	1.33	0.87	0.76
TiO_2	0.14	0.45	0.44	0.46	0.62	0.47
SrO	0.09	0.22	0.23	0.26	0.44	0.52
Cl	0.04	0.02	0.03			
K_2O	0.03	0.08	0.09	0.10	0.05	0.08
P_2O_5	0.006					
ZnO	0.007					

DCLR 和 ER 在空气中焙烧时的热失重曲线如图 1 所示。可以看出：DCLR 的热失重曲线可以分为 5 个阶段，而 ER 的热失重曲线分为 4 个阶段；与 ER 相比，DCLR 在室温～280 ℃的升温区间内，质量损失达 23.93%，且在该温度范围内未观察到明显热效应，由此可推断，此过程的质量变化主要是 DCLR 吸附的有机物受热挥发脱附导致；ER 在室温～280 ℃的升温区间内质量基本不变，说明在溶剂萃取过程中，DCLR 中的易挥发有机物已经充分脱除；受热脱附有机物后的 DCLR 的热失重曲线与 ER 的热失重曲线相同，都分为 4 个阶段。

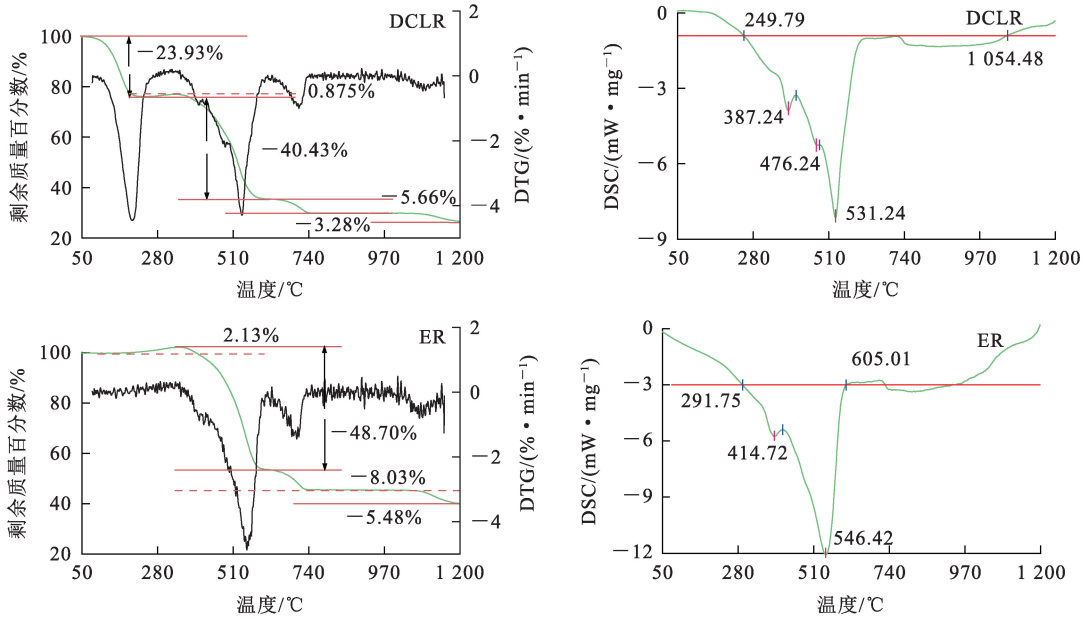


图 1　DCLR 和 ER 在空气中焙烧的热失重曲线

Fig. 1　Thermogravimetric curves of DCLR and ER roasted in air

由图 1 还可看出：ER 在空气中焙烧时，首先出现约 2.13%的质量增加，这与 ER 中具有较多 S 空位的 $Fe_{1-x}S$ 在空气中逐渐氧化变成 FeS 的过程有关[8]；温度达 410 ℃后，ER 质量开始下降，此时出现明显的放热现象，根据表 1 可知，400 ℃焙烧后，C 的质量分数降至 18.51%左右，其他金属和非金属元素含量反而有所提高，说明此时发生的是 ER 中 C 元素的氧化；该放热过程在 605 ℃时基本结束，此时 ER 质量损失率达 48.70%，说明 ER 中 C 元素在该温度下基本无残留，该结果与表 1 中结果基本一致，即 600 ℃下焙烧后所得灰分中没有 C 残留，其中 Fe_2O_3 质量分数达 26.87%；温度升至 700 ℃时，ER 质量损失率为 8.03%，而在 700～1 100 ℃区间基本无变化，根据表 1 可知，在 800～1 100 ℃下焙烧时，ER 中 S 元素含量持续下降，说明此时金属硫化物发生氧化脱硫，生成了金属氧化物和 SO_2 气体，如 FeS 被氧化成 Fe_2O_3，并释放出 SO_2[8]，考虑到在温度区间内 Na 元素含量也有一定程度的降低，推测 ER 中 Na_2SO_4 在残留少量 C 的环境中也发生了还原分解反应；温度高于 1 100 ℃后，ER 进一步失重，在 1 100～1 200 ℃焙烧过程中质量损失率为 5.48%。此时 Si、Al、Ca 等元素的含量也出现一定程度下降，说明在该温度范围下，一些较低沸点的元素开始挥发，而 Fe 和 Mo 含量一直升高，说明这 2 种元素在 ER 中的组成相对稳定，Fe_2O_3 分解温度为 1 565 ℃，因此其在1 200 ℃下可保持稳定，而 MoO_3 升华温度虽为 655 ℃左右，根据文献[11]结论推测，ER 中 Mo 可能与其他金属结合形成了沸点较高的钼酸盐等物质。综合考虑，以 600 ℃下焙烧所得灰分与原料进行后续试验。

ER 和所得灰分的粒径分布结果如图 2 所示。可以看出，ER 与灰分的粒径分布基本一致，集中在 10～100 μm 范围之间。经计算可

知，ER 平均粒径为11.0 μm，灰分平均粒径稍大，为23.3 μm，说明焙烧后颗粒发生了一定程度的团聚。

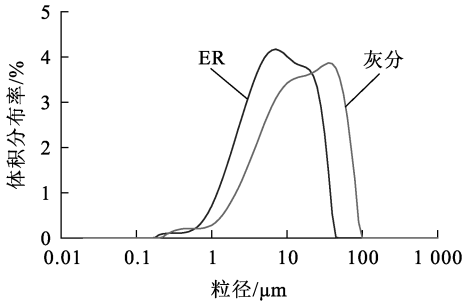


图 2 ER 和灰分的粒径分布

Fig. 2 Particle size distribution of ER and ash

2.2 灰分中 Mo 和 Fe 的浸出

2.2.1 浸出剂的选择

从含钼原料（如钼铁收尘灰、氨浸渣）中浸出 Mo 常用的浸出剂有 NaOH、H_2SO_4 和 HCl[12-14]。因此，试验分别以 30% NaOH 溶液（160 ℃，3 h）、37% HCl 溶液（95 ℃，3 h）、50% H_2SO_4 溶液（95 ℃，3 h）为浸出剂浸出灰分，所得浸出渣和浸出液的主要组分见表 2。可知：以 NaOH 为浸出剂时，Mo 元素大部分被浸出，Fe 元素留在浸出渣中，但浸出液中还含有部分 Ca、S、Si、Al 和大量 Na，表明以 NaOH 为浸出剂能有效浸出 Mo，但不能浸出 Fe，且 Na、Ca、Si 等杂质也会一同被浸出；以 HCl 为浸出剂时，Mo 和 Fe 元素均能被有效浸出，Si 留在浸出渣中，但大部分 Ca、S、Al、Na 元素会进入浸出液；而以 H_2SO_4 为浸出剂时，Mo 和 Fe 也能被有效浸出，Si 和 Ca 元素主要留在浸出渣中，这是因为 H_2SO_4 会与 Ca 元素形成难溶的 $CaSO_4$ 所致。由于 Mo 在强酸溶液中能形成 $Mo_7O_{24}^{6-}$、$Mo_8O_{26}^{4-}$ 等多钼酸根离子[15]，这些聚合离子溶解性较强，而灰分 Mo 含量较低，可以完全被溶解进入浸出液。

综上，优选能有效浸出 Mo 和 Fe、且反应温度更低的酸浸法浸出灰分。考虑到与 HCl 相比，H_2SO_4 能在有效浸出 Mo 和 Fe 同时，主要杂质 Si 和 Ca 都可留在渣中，有利于后续萃取 Mo、Fe，以及萃余水相的回收利用，因此优选 H_2SO_4 为浸出剂。

表 2 选用不同浸出剂时所得浸出渣和浸出液的主要组分

Table 2 Main components of leaching residue and leaching solution obtained by using different leaching agents %

组分	灰分	NaOH		HCl		H_2SO_4	
		浸出渣	浸出液*	浸出渣	浸出液*	浸出渣	浸出液*
Fe_2O_3	29.09	36.71		0.88	0.76	2.42	0.23
CaO	25.35	28.94	0.05	2.03	0.45	20.67	0.08
SO_3	17.67	0.64	2.83	3.98	0.26	38.41	41.61
SiO_2	15.35	20.54	0.04	90.62	0.01	35.87	
Al_2O_3	7.04	8.61	0.02	1.08	0.13	1.47	0.35
Na_2O	2.04	1.03	8.18	0.28	0.04	0.40	0.12
MgO	1.20	1.44		0.18		0.07	
MoO_3	0.68	0.04	0.09	0.031	0.02	0.02	0.05
TiO_2	0.51	0.59		0.52	0.01	0.11	0.02
SrO	0.35	0.44		0.002		0.24	
Cl	0.12	0.01	0.02	0.08	8.53	0.10	0.04
PbO	0.12	0.01				0.01	
K_2O	0.11		0.01	0.10		0.07	
P_2O_5	0.02	0.02	0.23		0.21		0.23
ZnO	0.02	0.03		0.01		0.01	

*. 组分分析为 XRF 半定量分析，剩余为 H_2O。

2.2.2 浸出条件对灰分中 Mo、Fe 浸出率的影响

2.2.2.1 酸灰比的影响

在硫酸浓度 40%、浸出温度 70 ℃、浸出时间 3 h 条件下，考察酸灰比对浸出率的影响，结果如图 3 所示。总体上，酸灰比对 Mo 浸出率影响不大；但 Fe 浸出率在酸灰比低于 2.7 时较低，高于 2.7 时反而下降。综合考虑，确定酸灰比以2.7为宜。

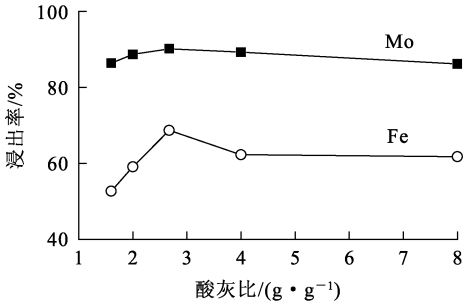


图 3 酸灰比对 Mo、Fe 浸出率的影响

Fig. 3 Effect of acid-ash ratio on leaching rates of Mo and Fe

2.2.2.2 浸出时间的影响

在硫酸浓度 40%、浸出温度 70 ℃、酸灰比2.7 条件下，考察浸出时间对浸出率的影响，结果如图 4 所示。Mo 浸出率随浸出时间变化不明显，说明灰分中的 Mo 较易浸出；而 Fe 浸出率随浸出时间延长而升高，说明 Fe 在浸出过程中浸出速率较慢。综合考虑，确定浸出时间以5 h为宜。

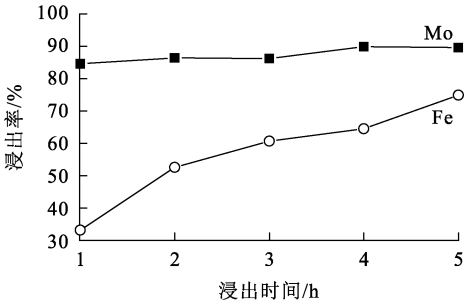


图 4　浸出时间对 Mo、Fe 浸出率的影响

Fig. 4　Effect of leaching time on leaching rates of Mo and Fe

2.2.2.3　浸出温度的影响

在硫酸浓度 40%、浸出时间 5 h、酸灰比 2.7 条件下，考察浸出温度对浸出率的影响，结果如图 5 所示。浸出温度对 Mo 浸出率影响不明显，进一步说明灰分中的 Mo 较易浸出，在较低浸出温度和较短浸出时间条件下即可得到较高的浸出率；Fe 浸出率在 50 ℃时只有 11.24%，但在温度升至 80 ℃时，可达 92.15%，进一步说明 Fe 需在较高浸出温度和较长浸出时间条件下才能被浸出。综合考虑，确定浸出温度以 90 ℃为宜。

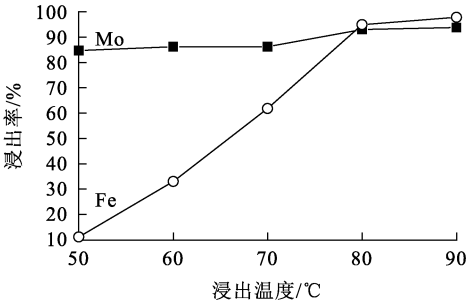


图 5　浸出温度对 Mo、Fe 浸出率的影响

Fig. 5　Effect of leaching temperature on leaching rates of Mo and Fe

2.2.2.4　硫酸浓度对浸出率的影响

在浸出温度 90 ℃、浸出时间 5 h、酸灰比 2.7 条件下，考察硫酸浓度对浸出率的影响，结果如图 6 所示。硫酸浓度为 30% 时，Mo 浸出率达 85.31%，而 Fe 浸出率只有 18.17%，说明较低的硫酸浓度不利于 Mo 和 Fe 的浸出；硫酸浓度升至 40%时，Mo 浸出率达 93.10%，Fe 浸出率达 99.12%；继续升高硫酸浓度，Mo 和 Fe 浸出率基本保持稳定。虽然用 98% 的浓硫酸能获得 98.31%的 Mo 浸出率，但综合考虑可操作性，确定硫酸浓度以 40%为宜。

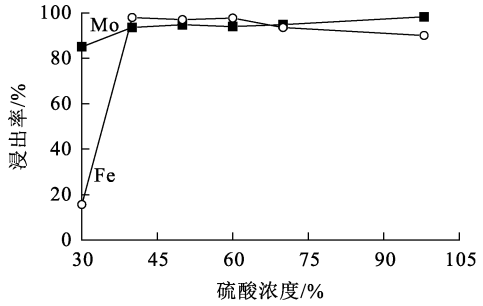


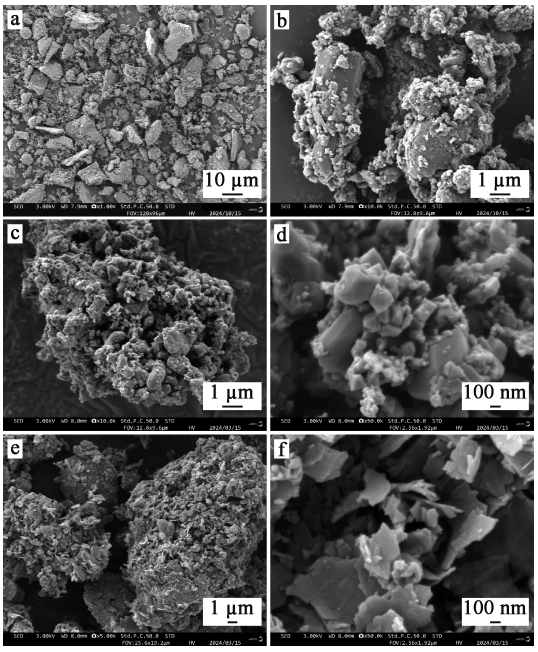
图 6　硫酸浓度对 Mo 和 Fe 浸出率的影响

Fig. 6　Effect of H_2SO_4 concentration on leaching rates of Mo and Fe

综上，确定灰分的优化浸出条件为：酸灰比 2.7，浸出时间 5 h，浸出温度 90 ℃，硫酸浓度 40%。

2.2.3　浸出渣的表征

ER、灰分和浸出渣的 SEM 照片如图 7 所示。由图 7(a)、(b)看出，ER 整体呈现出粘附的松散片状结构，这是因为其中仍含有较多的残碳所致。由图 7(c)和(d)看出：在 600 ℃下的空气气氛中焙烧后，灰分呈红色粉末状，这是其中含有 Fe_2O_3 所致，SEM 下观察到松散的颗粒。由图 7(e)和(f)看出：酸浸后，金属 Fe、Mo、Al 等被浸出，浸出渣呈灰白色，SEM 下观察到片状的结构应为 SiO_2 和 $CaSO_4$ 等无法被酸溶的残留物质。



a—ER，×1 000；b—ER，×10 000；c—灰分，×10 000；d—灰分，×50 000；e—浸出渣，×5 000；f—浸出渣，×50 000

图 7　ER、灰分和浸出渣的 SEM 照片

Fig. 7　SEM images of ER, ash and leaching residue

ER 和灰分的晶相如图 8 所示。由图 8(a)看出:ER 的组成主要包括 SiO_2、$CaCO_3$、Al_2O_3 和 Fe_2O_3,这与组分分析结果中较高的 Fe、Al、Ca、Si 含量相符;其中,S 元素应以 Fe_xS 和 SO_4^{2-} 形态存在,但没有形成较明显的晶相,无法在 XRD 中检测到;ER 中各组分的衍射峰强度较低,说明其中存在较多的残碳导致各组分的结晶性较差。由图 8(b)看出:在 600 ℃下焙烧所得灰分的主要组成虽与 ER 相同,但经焙烧去除残碳后,各组分的结晶性更佳,尤其 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 的峰明显增强,说明焙烧过程中还发生了较明显的团聚和晶化。此外,图 8 中检测到含 Mo 组分的特征峰,说明 Mo 在 ER 和灰分中以高分散的形态存在。

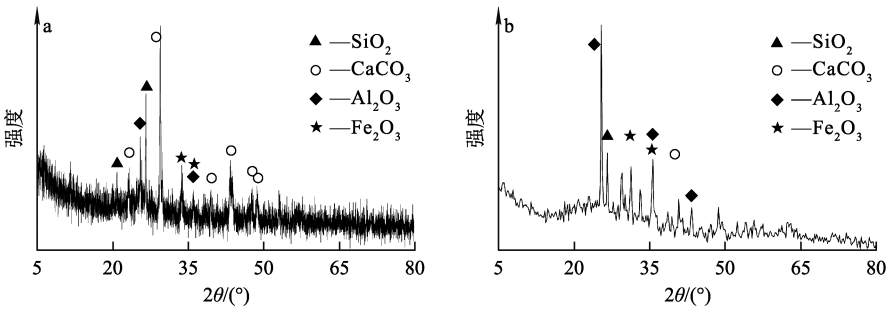


图 8 ER(a)和灰分(b)的 XRD 图谱

Fig. 8 XRD patterns of ER (a) and ash (b)

2.3 酸浸液中 Mo、Fe 的萃取

试验选用 N235 为萃取剂,研究了在不同条件下从酸浸液中萃取 Mo 和 Fe 的效果。Mo 和 Fe 都是多变价且性质复杂的过渡金属,它们在不同离子浓度和酸度溶液中会有多种存在形态。高酸度溶液中 Mo、Fe 存在形态如下[16]:−2<pH<0 时,铁主要以 Fe^{3+} 存在;0<pH<1.26 时,铁主要以 $Fe(SO_4)^+$ 存在;1.26<pH<2.5 时,铁主要以 $Fe(SO_4)_2^-$ 形式存在;−2<pH<0 时,Mo 主要存在形态为阳离子型的钼酰离子 MoO_2^{2+};0.5<pH<1.4时,Mo 主要存在形态为 $Mo_{18}O_{56}^{4-}$;1.4<pH<2.5 时,Mo 主要存在形态为 $HMo_8O_{26}^{3-}$、$Mo_8O_{26}^{4-}$。综上可知,在 pH<0 的高酸溶液中,Mo 和 Fe 主要以阳离子形式存在。

2.3.1 氯离子浓度对 Mo、Fe 萃取率的影响

以 30%N235-20%仲辛醇-50%煤油为有机相,在萃取时间 5 min、溶液中氢离子浓度14 mol/L、相比 $V_O/V_A=1/1$ 条件下,添加不同浓度的 NaCl 溶液,考察氯离子浓度对 Mo、Fe 萃取率的影响,结果如图 9 所示。可以看出,Cl^- 的存在对 N235 萃取 Mo 和 Fe 有关键作用:不加入 NaCl 时,Mo 萃取率只有12.13%,Fe 几乎无法被萃取,这是由于在强酸溶液中,Fe 存在形式为 Fe^{3+},Mo 存在形式为 MoO_2^{2+},N235 在萃取过程中被硫酸酸化形成 $2(R_3NH)_2SO_4$[17],无法与阳离子发生交换并释放出 SO_4^{2-};加入 NaCl 溶液后,由于 Cl^- 具有较强的配位能力,可与 Fe^{3+} 形成 $FeCl_4^-$ 配阴离子,与 MoO_4^{2+} 形成 $MoO_2Cl_3^-$ 等阴离子[13],从而能够被酸化的 N235 萃取;当 NaCl 浓度升至 5%时,Mo 萃取率可达 99.16%,Fe 萃取率接近 100%,萃取效果较好;进一步升高 NaCl 浓度,Fe 和 Mo 萃取率变化不明显。

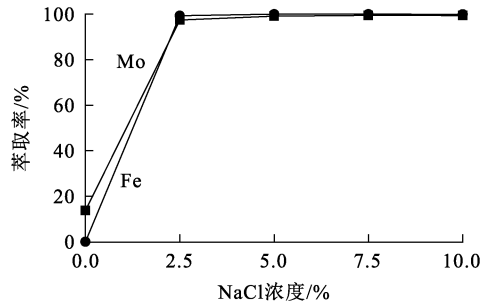


图 9 NaCl 浓度对 Mo、Fe 萃取率的影响

Fig. 9 Effect of NaCl concentration on extraction rates of Mo and Fe

2.3.2 氢离子浓度对 Mo、Fe 萃取率的影响

以 30%N235-20%仲辛醇-50%煤油为有机相,在萃取时间 5 min、氯化钠浓度 5%、相比 $V_O/V_A=1/1$ 条件下,考察酸浸液中氢离子浓度对 Mo、Fe 萃取率的影响,结果如图 10 所示。可以看出,氢离子的存在有利于 Mo 和 Fe 的萃取:氢离子浓度从 8 mol/L 升至 14 mol/L 时,Mo 和

Fe 萃取率均呈上升趋势，这是因为较强的酸性有助于活化 N235 萃取剂，使其中的活性基团发生质子化反应，恢复其与 Fe 和 Mo 的结合能力[18]；当氢离子浓度升至 14 mol/L 时，Mo 萃取率达 98.46%，Fe 萃取率接近 100%。

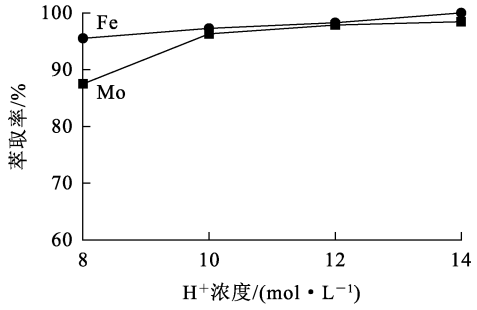


图 10　氢离子浓度对 Mo、Fe 萃取率的影响

Fig. 10　Effect of H^+ concentration on extraction rates of Mo and Fe

2.3.3　N235 体积分数对 Mo、Fe 萃取率的影响

在萃取时间 5 min、氯化钠加入量 5%、氢离子浓度 14 mol/L、相比 $V_O/V_A=1/1$ 条件下，考察 N235 体积分数对 Mo、Fe 萃取率的影响，结果如图 11 所示。可以看出：随 N235 体积分数增大，Mo 萃取率由 87.13%升至 99.16%，说明增大 N235 体积分数有利于萃取 Mo；Fe 萃取率随 N235 体积分数增大变化不明显，说明 N235 对 Fe 的萃取选择性高于 Mo[19]，可见在含 Fe 的高酸溶液中，需加入较大体积分数的 N235(>20%)才能获得较好的 Mo 萃取效果。

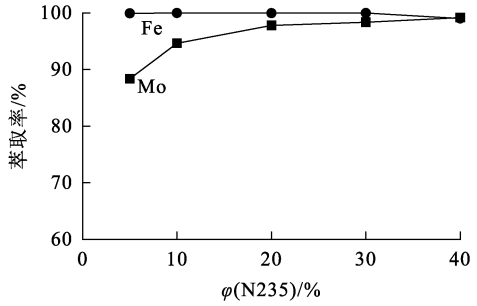


图 11　N235 体积分数对 Mo、Fe 萃取率的影响

Fig. 11　Effect volume fraction of N235 on extraction rates of Mo and Fe

2.3.4　仲辛醇体积分数对 Mo 和 Fe 萃取率的影响

在萃取时间 5 min、氯化钠浓度 5%、氢离子浓度 14 mol/L、相比 $V_O/V_A=1/1$、N235 体积分数 20%条件下，考察仲辛醇体积分数对 Mo、Fe 萃取率的影响，结果如图 12 所示。可以看出，随仲辛醇体积分数增大，Mo 萃取率明显下降，而 Fe 萃取率几乎保持不变，该结果与图 11 一致。进一步证明 N235 萃取剂对 Fe 的萃取选择性优于 Mo，加入仲辛醇几乎不影响 Fe 的萃取，但不利于 Mo 的萃取。但仲辛醇作为一种极性化合物，能够通过羟基与金属离子的配位作用，增强目标物质的选择性转移能力，同时能够改善有机相的流动性，降低黏度，增强萃取剂的稳定性，缩短有机相与水相的分相时间。试验中发现，仲辛醇体积分数低于 20%时，有机相与水相有一定混溶，水相中出现部分难以分离的乳化层，因此萃取剂中仲辛醇体积分数以不低于 20%为宜。

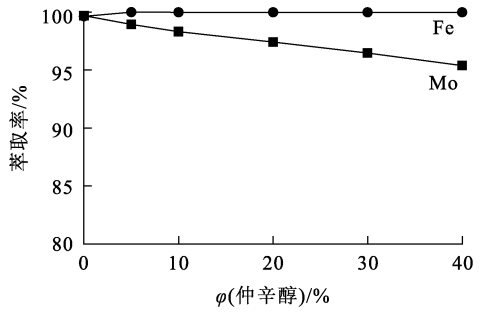


图 12　仲辛醇体积分数对 Mo、Fe 萃取率的影响

Fig. 12　Effect volume fraction of of 2-octanol on extraction rates of Mo and Fe

2.3.5　相比对 Mo、Fe 萃取率的影响

以 30%N235-20%仲辛醇-50%煤油为有机相，在萃取时间 5 min、氯化钠浓度 5%、氢离子浓度14 mol/L 条件下，考察相比 V_O/V_A 对 Mo、Fe 萃取率的影响，结果如图 13 所示。在 V_O/V_A 考察范围内，Fe 和 Mo 萃取率变化均不大，说明在 Mo 和 Fe 浓度较低的溶液中，相比 V_O/V_A 对 Mo 和 Fe 的萃取效果影响较小。

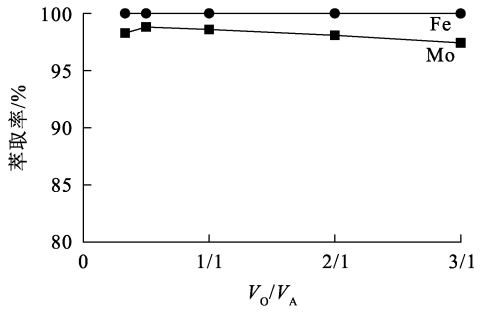


图 13　相比 V_O/V_A 对 Mo、Fe 萃取率的影响

Fig. 13　Effect of V_O/V_A on extraction rates of Mo and Fe

2.3.6 萃取时间对 Mo、Fe 萃取率的影响

以 30%N235-20%仲辛醇-50%煤油为有机相，在氯化钠浓度 5%、V_O/V_A=1/1、氢离子浓度 14 mol/L 条件下，考察混合时间对 Mo、Fe 萃取率的影响，结果如图 14 所示。可以看出，萃取时间对 Mo、Fe 萃取率的影响很小，萃取时间超过 2.5 min 后，即可获得很理想的 Mo 和 Fe 萃取效果。

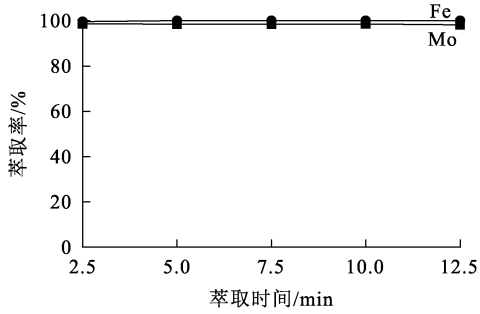


图 14 萃取时间对 Mo、Fe 萃取率的影响

Fig. 14 Effect of extraction time on extraction rates of Mo and Fe

综上，确定较优的萃取条件为：氯化钠浓度 5%，氢离子浓度大于 12 mol/L，仲辛醇体积分数 20%，N235 体积分数 30%，相比 V_O/V_A 在 1/3～1/1 之间，萃取时间大于 2.5 min。在该条件下进行单级萃取时，Mo 萃取率最高可达 99.16%，Fe 萃取率最高接近 100%，此时分相时间为 60 s。

2.3.7 验证萃取试验

取含 393 mg/L Mo、1 620 mg/L Fe 的浸出液 60 mL，以 30%N235-20%仲辛醇-50%煤油为有机相，在上优化萃取条件下（氢离子浓度14 mol/L，相比 V_O/V_A=1/3）萃取 3 次，计算每次萃取的 Fe 和 Mo 萃取量和萃取率，结果见表 3。

表 3 酸浸液萃取试验结果

Table 3 Extraction experiments results of acid leaching solution

萃取次数	萃余水相中 ρ(Fe)/(mg·L^{-1})	Fe 萃取量/mg	Fe 萃取率/%	萃余水相中 ρ(Mo)/(mg·L^{-1})	Mo 萃取量/mg	Mo 萃取率/%
1	1.32	97.12	99.92	4.39	23.32	98.88
2	1.50	97.11	99.91	12.09	22.85	96.92
3	2.15	97.07	99.87	35.09	21.47	91.07

由表 3 看出：有机相对 Fe 的萃取率较高，经 3 次萃取后仍保持在99.87%，而对 Mo 的萃取率略低，经 3 次萃取后从 98.88%降至91.07%，说明 N235 萃取剂对 Mo 虽有较好的萃取性能，但对 Fe 的萃取选择性优于 Mo。考虑到有色金属 Mo 的价值更高，后续拟进一步探索使用协同萃取剂（如 N235/P507）从含有 Fe、Ni、Mg、Al、P 等的酸性溶液中优先萃取 Mo[20-21]。

2.4 负载 Mo 和 Fe 有机相的反萃取

取 20 mL 负载 Mo 和 Fe 的有机相，用 20 mL、0.01 mol/L 硫酸反萃取 3 次，之后再用 10 mL、0.01 mol/L 硫酸反萃取 1 次，回收 Fe；再用 10 mL、10%氨水反萃取脱除 Fe 的负载有机相 4 次，回收 Mo，结果见表 4。

表 4 负载 Mo 和 Fe 的有机相反萃取试验结果

Table 4 Stripping experiments results of Mo/Fe loaded extractant

工序	反萃次数	Fe		Mo	
		水相中 ρ/(mg·L^{-1})	脱附量/mg	反萃水相 ρ/(mg·L^{-1})	脱附量/mg
硫酸反萃	1	8 211	164.22	424.00	8.48
	2	4 546	90.92	45.57	0.91
	3	1 438	28.76	30.18	0.60
	4	155	1.55	14.09	0.14
	反萃率/%	98.00		14.98	
氨水反萃	1	0.33	0.003 3	5 325	53.25
	2	0.20	0.002	293	2.93
	3	0.61	0.006 1	17	0.17
	4	0.27	0.002 7	1.54	0.02
	反萃率/%	0.004 8		83.32	

可知：硫酸对 Fe 的反萃取效果较好，反萃取率可达98.00%，但同时有14.98%的 Mo 被反萃取；氨水对有机相中残留 Fe 的反萃取能力很弱，反萃取率仅为 0.004 8%，但对 Mo 的反萃取率可达 83.32%。综合硫酸和氨水反萃取结果可知，Mo 总反萃取率达98.30%，Fe 总反萃取率达98.00%。

根据表 3，Fe 和 Mo 萃取率分别为 99.90%和 95.62%，经计算可知，Fe 和 Mo 在整个萃取—反萃取过程中的回收率分别为 97.90%和 94.01%。

3　结论

采用溶剂萃取—空气焙烧—硫酸浸出—萃取剂萃取—反萃取工艺流程可高效回收煤直接液化油渣(DCLR)中的 Mo 和 Fe。DCLR 经溶剂萃取和焙烧可得到不含残碳且富集 Mo 和 Fe 的灰分。用 H_2SO_4 溶液作为浸出剂，在优化条件下浸出灰分，Mo 和 Fe 浸出率最高分别达 93.10% 和 99.12%，绝大部分 Si、Ca 等低值元素留在浸出渣中。进一步以 30% N235-20% 仲辛醇-50% 煤油为有机相，并添加 5% NaCl 作为助剂，在氯化钠浓度 5%、氢离子浓度大于 12 mol/L、相比 V_O/V_A 在 1/3～1/1之间、萃取时间大于 2.5 min 条件下进行单级萃取时，Mo 萃取率最高可达 99.16%，Fe 萃取率最高接近 100%。负载 Mo 和 Fe 的有机相再采用稀硫酸和氨水分步反萃取 Fe 和 Mo，在整个萃取—反萃取过程中的回收率分别为 97.90%和94.01%。该法可为煤直接液化技术的催化剂回收提供一种可行的解决方案。

由于 N235 萃取剂对 Fe 的选择性优于 Mo，导致 Fe 在萃取过程中优先 Mo 被萃取，使得高价值的 Mo 回收率仍有提升空间。后续有必要进一步研究优化萃取剂和萃取—反萃取工艺，以提高 Mo 的选择性和回收率。

参考文献：

[1] 李文博. 煤直接液化技术发展方向及建议[J]. 中国石化，2024(8)：44-46.
LI Wenbo. Development directions and suggestions for direct coal liquefaction technology[J]. Petro China，2024(8)：44-46.

[2] 苏益民，单贤根，李慧萍，等. 催化剂酸性质对煤直接液化油加氢改质反应性能的影响[J]. 煤炭转化，2025，48(3)：56-65.
SU Yimin，SHAN Xian'gen，LI Huiping，et al. Effects of acid properties of catalysts on performance of direct coal liquefied oil hydrotreating[J]. Coal Conversion，2025，48(3)：56-65.

[3] 王澳齐，刘雨蓉，景莹莹，等. 煤直接液化油加氢制高能量密度燃料[J/OL]. 煤炭科学技术，1-9[2025-11-01]. https://link.cnki.net/urlid/11.2402.TD.20250509.1236.005.
WANG Aoqi，LIU Yurong，JING Yingying，et al. Direct coal liquefaction oil hydrogenation to produce high energy density fuel[J/OL]. Coal Science and Technology，1-9[2025-11-01]. https://link.cnki.net/urlid/11.2402.TD.20250509.1236.005.

[4] 刘沐鑫，颜艳艳，黄顺进，等. 煤直接液化过程中循环溶剂自身反应对供氢的影响[J]. 煤炭转化，2025，48(3)：12-20.
LIU Muxin，Yan Yanyan，HUANG Shunjin，et al. Effect of recycle solvent self-reaction on hydrogen donation in direct coal liquefaction[J]. Coal Conversion，2025，48(3)：12-20.

[5] 贺少挺，李文博，赵渊. 煤直接液化催化剂活性形态研究进展[J]. 煤质技术，2024，39(4)：15-23.
HE Shaoting，LI Wenbo，ZHAO Yuan. Research progress on active form of catalyst for direct coal liquefaction[J]. Coal Quality Technology，2024，39(4)：15-23.

[6] 谢晶，李克健，章序文，等. 煤直接液化铁系催化剂研究进展[J]. 神华科技，2014，12(3)：74-77.
XIE Jing，LI Kejian，ZHANG Xuwen，et al. Progress and prospect in the study of iron-based catalysts in direct coal liquefaction[J]. Shenhua Science and Technology，2014，12(3)：74-77.

[7] 刘敏. 煤直接液化催化剂及其作用机理研究进展[J]. 煤质技术，2021，36(2)：81-89.
LIU Min. Research progress of direct coal liquefaction catalyst and its catalytic mechanism[J]. Coal Quality Technology，2021，36(2)：81-89.

[8] 李导，高山松，王洪学，等. 煤液化固渣萃余物的组成结构及铁催化剂活性相回收[J]. 煤炭学报，2024，49(4)：2115-2123.
LI Dao，GAO Shansong，WANG Hongxue，et al. Composition and structure of extraction residue of direct coal liquefaction residue and recycle of active phase of iron catalyst[J]. Journal of China Coal Society，2024，49(4)：2115-2123.

[9] 李佩，李雯瑜，夏浩，等. 煤直接液化残渣资源化利用研究进展[J]. 山东化工，2023，52(20)：103-104.
LI Pei，LI Wenyu，XIA Hao，et al. Recent progress in development of efficient utilization of direct coal liquefaction residue[J]. Shandong Chemical Industry，2023，52(20)：103-104.

[10] 神华集团有限责任公司. 一种煤液化萃取残渣中回收钼的方法：201610952723.0[P]. 2017-03-22.

[11] 吴春灵. 煤直接液化残渣中金属钼回收技术研究[D]. 北京：中国石油大学(北京)，2022.

[12] 肖朝龙，肖连生，龚柏凡. 采用 N235 从镍钼矿盐酸浸出液中萃取钼的研究[J]. 中国钼业，2011，35(2)：7-11.
XIAO Chaolong，XIAO Liansheng，GONG Baifan. A Study of extracting on molybdenum from hydrochloric acid leach liquor of Ni-Mo ore using N235[J]. China Molybdenum Industry，2011，35(2)：7-11.

[13] 杨艳，樊建军. 高品位氨浸渣中钼的回收及利用研究[J]. 中国钼业，2016，40(6)：37-39.
YANG Yan，FAN Jianjun. The recycling and utilization of molybdenum in high ammonia leaching slag[J]. China Molybdenum Industry，2016，40(6)：37-39.

[14] 窦中堃，张家靓，陈永强，等. 废加氢催化剂熔炼合金酸浸液中钼、镍萃取分离研究[J]. 有色金属科学与工程，2024，15(1)：1-7.
DOU Zhongkun，ZHANG Jialiang，CHEN Yongqiang，et al. Separation of molybdenum and nickel from acidic

leaching solution of melted alloy of waste hydrogenation catalyst by solvent extraction[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering,2024,15(1):1-7.

[15] 彭苗苗,高酸性体系中钼/铁萃取分离与富集[D]. 吉首:吉首大学,2024.

[16] 朱薇,肖连生,肖超,等. N235 萃取镍钼矿硫酸浸出液中钼的研究[J]. 稀有金属与硬质合金,2010,38(1):1-4.
ZHU Wei,XIAO Liansheng,XIAO Chao,et al,Molybdenum extraction with N235 from the sulphuric acid leach liquor in Ni-Mo ore[J]. Rare Metals and Cemented Carbides,2010,38(1):1-4.

[17] 廖小丽. 从高酸度溶液中萃取钼及回收酸的研究[D]. 长沙:中南大学,2014.

[18] 和晓才,谢刚,李怀仁,等. 高铁、高硅溶液中萃取钼[J]. 有色金属(冶炼部分),2012(1):16-19.
HE Xiaocai,XIE Gang,LI Huairen,et al. Extraction separating Mo^{2+} from solution with high Si and Fe containing[J]. Non-Ferrous Metals (Extractive Metallurgy),2012(1):16-19.

[19] 蔡圆圆,马立文,席晓丽. 从含钼多元素体系中协同萃取钼的研究现状[J]. 湿法冶金,2021,40(3):179-185.
CAI Yuanyuan,MA Liwen,XI Xiaoli. Research status on synergistic extraction of molybdenum from multi-element system containing[J]. Hydrometallurgy of China, 2021, 40(3): 179-185.

[20] 张伟,吴才贵,宫晓丹,等. P507+N235 高酸砷铁反萃溶液处理工艺的优化[J]. 有色金属(冶炼部分),2022(11):30-36.
ZHANG Wei, WU Caigui, GONG Xiaodan, et al. Treatment process optimization of P507+N235 high-acid iron and arsenic stripping solution[J]. NonFerrous Metals (Extractive Metallurgy),2022(11):30-36.

[21] 陈志远,江紫辉,胡逍,等. 钼冶炼工艺发展现状及展望[J]. 有色设备,2025,39(6):10-23.
CHEN Zhiyuan, JIANG Zihui, HU Qiu, et al. Current development status of molybdenum smelting technology[J]. Nonferrous Metallurgical Equipment,2025,39(6):10-23.

Recovery of Molybdenum and Iron from Direct Coal Liquefaction Residue

LU Wei[1,2], SHAN Xiangen[3,4], GAO Qiaoli[1], XIE Jing[3,4], LI Shuntao[5], LI Dao[3,4]

(1. *Yulin Innovation Institute of Clean Energy, Yulin* 719099, *China*;
2. *Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian* 116023, *China*;
3. *CHN Energy Cornerstone Chemical Technology (Shanghai) Co., Ltd., Shanghai* 201108, *China*;
4. *National Engineering Research Center for Direct Coal Liquefaction, Shanghai* 201108, *China*;
5. *College of Chemistry And Chemical Engineering, Yulin University, Yulin* 719099, *China*)

Abstract: A process of solvent extraction — air roasting — sulfuric acid leaching-extraction with extractant-stripping was studied for the recovery of Mo and Fe from direct coal liquefaction residue (DCLR). The results show that after solvent extraction, the residual organic compounds in DCLR are efficiently removed, and the coal liquefaction residue extractant residue (ER) containing residual carbon and ash is obtained. ER is then air-roasted at 600－800 ℃ to completely remove the residual carbon, with Mo and Fe being enriched in the ash. The ash is leached with sulfuric acid to effectively extract Mo, Fe, Al, and other metals, with the highest leaching rates of Mo and Fe reaching 93.10% and 99.12%, respectively. The acid leaching solution is extracted with tri-n-octylamine (N235) extractant to simultaneously extract Mo and Fe, but NaCl is added to form complex anions such as $FeCl_4^-$ and $MoO_2Cl_3^-$, achieving an ideal extraction effect. The optimized extraction process conditions are NaCl addition of 5%, N235 ∶ sec-octyl alcohol ∶ kerosene ratio of 3 ∶ 2 ∶ 5, and hydrogen ion concentration greater than 12 mol/L, phase ratio V_O/V_A between 1/3 and 1/1, and extraction time greater than 2.5 min. Under the conditions, the single extraction rate of Mo is as high as 99.16%, and the extraction rate of Fe is close to 100%. Fe and Mo in the organic phase are sequentially stripped with sulfuric acid and ammonia, and the recovery rates of Fe and Mo in the entire extraction－stripping process are 97.90% and 94.01%, respectively. The method can provide a solution for the recovery of high-value metals in direct coal liquefaction catalysts.

Key words: direct coal liquefaction residue (DCLR); Mo; Fe; recovery; acid leaching; extraction