

氢氧化钠分解不溶性钼酸盐的浸出热力学

李 飞, 陈星宇, 何利华, 吴金玲

(中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083)

摘 要: 辉钼矿经氧化焙烧转化成 MoO_3 的过程中, 伴生的铜铅铁等硫化矿亦被氧化, 并与 MoO_3 生成难溶钼酸盐。为减少因难溶钼酸盐带来的钼损失, 需要对这些钼酸盐进行再浸出处理。针对这些钼酸盐湿法浸出过程进行热力学分析, 绘制了 25 °C 时 $\text{Me-Mo-H}_2\text{O}$ (Me: Cu, Pb, Fe) 系组分的浓度对数-pH 图。利用热力学平衡图对氢氧化钠分解钼酸盐进行热力学分析。结果表明: 整个 pH 值范围可分为 H_2MoO_4 的稳定区、难溶钼酸盐的稳定区、 $\text{Me}(\text{OH})_n$ 的稳定区。高 pH 区钼酸盐中的 Me 转变为稳定的 $\text{Me}(\text{OH})_n$ 物相, 即实现了钼酸盐的碱分解。而 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 、 CuMoO_4 和 PbMoO_4 的碱浸出难度依次递增, 达到一定碱度时这 3 种难溶盐都能很好地分解, 并实现 Me 与 Mo 的分离。但过高的碱度又使大量的金属以羟基配合物离子的形式进入溶液, 增加了后续除杂难度。

关键词: 钼酸高铁; 钼酸铜; 热力学; 氢氧化钠; 浸出

中图分类号: TF111.31

文献标志码: A

Leaching thermodynamics of decomposing sparingly soluble molybdate by sodium hydroxide

LI Fei, CHEN Xing-yu, HE Li-hua, WU Jin-ling

(School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: When molybdenite was roasted, MoS_2 converts to MoO_3 . Meanwhile, sulfides associated with concentrate are oxidized to copper oxide and lead oxide and iron oxide or partial copper sulfate and lead sulfate and iron sulfate, which will react with MoO_3 to form sparingly soluble molybdate. Aiming to decrease the loss of molybdenum in the slag, these sparingly soluble salts have to be handled with. According to the laws of conservation of mass and simultaneous equilibria, the logarithm concentration-pH diagram of $\text{Me-Mo-H}_2\text{O}$ (Me: Cu, Pb, Fe) system was established on the basis of thermodynamic data at 25 °C. Thermodynamic analysis was carried out to discuss the technology of sodium hydroxide disintegrating sparingly soluble molybdate. The results show that the whole pH value of the system is divided into three areas. The first one is the stable area of H_2MoO_4 , the second area is the stable area of sparingly soluble molybdate, the third one is the stable area of $\text{Me}(\text{OH})_n$. In the third area, $\text{Me}(\text{OH})_n$ is gradually supersaturated in solution with the increase of pH value, so the $\text{Me}(\text{OH})_n$ is deposited as sediment, and MoO_4^{2-} goes into solution. As a result, the processing of sparingly soluble molybdate leached by sodium hydroxide is carried out. The incremental difficulty of alkali leaching order is as follows: $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, CuMoO_4 , PbMoO_4 . Over a certain alkalinity, copper, lead and iron could be leached out of molybdenum. But these metals will be dissolved numerously as hydroxyl complexes in the case of excessive basicity, which increases the difficulty of subsequent purification.

Key words: ferrimolybdate; copper molybdate; thermodynamics; sodium hydroxide; leaching

钼属于高熔点金属之一, 具有高导热系数、低热膨胀系数。因此, 钼金属被广泛用于各个行业。钢厂

是钼的最大消费者, 钼在钢铁冶金的消费量约占钼总消费量的 81%~82%^[1]。随着科技的进步, 性能越来越

基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2012AA063205)

收稿日期: 2014-01-20; 修订日期: 2014-06-06

通信作者: 陈星宇, 副教授, 博士; 电话: 0731-88830476; E-mail: xychen@csu.edu.cn

优异的各类含钼合金钢不断问世,以及钼催化剂、钼润滑剂添加剂、钼酸盐颜料的应用与发展对钼的市场需求量亦不断增加,致使对于钼资源的研究开发越来越受到各国科研机构及企业的重视^[2-3]。钼在自然界中主要以辉钼矿(MoS_2)的形式赋存,还伴生着方铅矿、黄铁矿和黄铜矿等多种硫化矿^[4],如金堆城钼矿床中86%铅金属量赋存于方铅矿中^[5]。

工业处理辉钼矿的传统方法主要是焙烧法^[6],氧化焙烧是火法处理辉钼矿中占统治地位的方法。辉钼矿经氧化焙烧生成氨溶性质好的三氧化钼,三氧化钼经氨浸得到钼酸铵溶液,再经一系列流程使钼转变为钼酸铵产品。但是在辉钼矿的焙烧过程中,550~600℃时精矿中伴生的硫化铜、硫化铅和硫化铁等也会发生氧化反应生成铜、铅和铁的氧化物和部分地生成硫酸盐,进一步与氧化钼结合生成铜、铅和铁等的难溶钼酸盐。这些难溶钼酸盐在后续 MoO_3 氨浸过程中不被浸出,使相当数量的钼损失在渣中,严重影响钼的回收率。随着钼金属的日益消费,高品位钼资源逐渐枯竭,低品位矿^[7-8]的开发利用已成必然趋势。据报道,塞浦路斯阿马克斯公司^[9]以低品位矿制造的工业氧化钼中含大量的钼酸铜、钼酸铅、钼酸铁等杂质,必须利用回收。另外,成分复杂的废钼酸盐催化剂^[10-12]、钼酸盐颜料等是非常宝贵的二次钼资源,由于主要矿物资源日渐匮乏,二次资源的回收利用对钼行业的可持续发展具有重要意义。

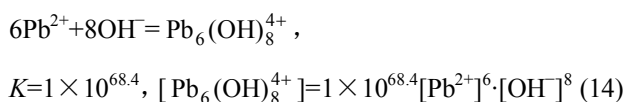
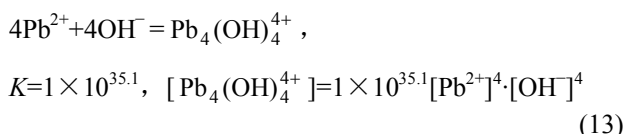
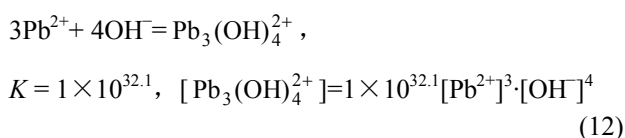
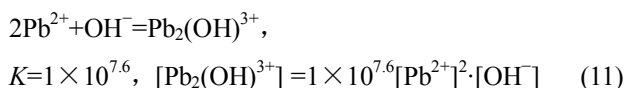
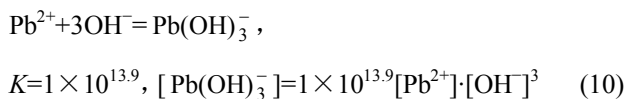
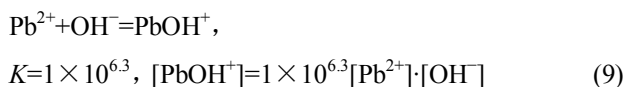
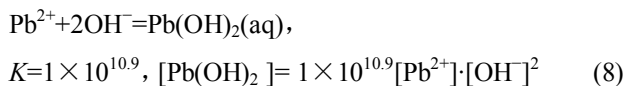
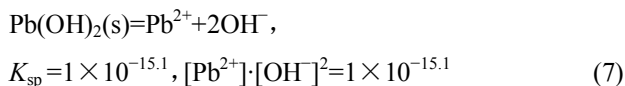
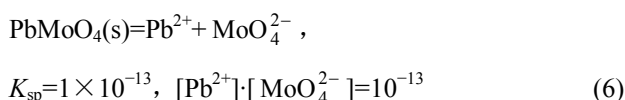
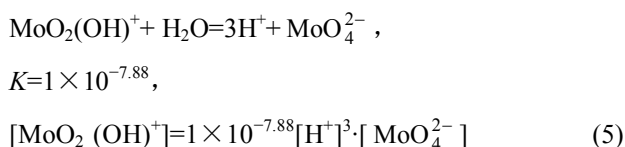
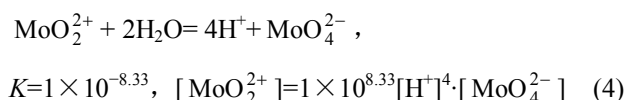
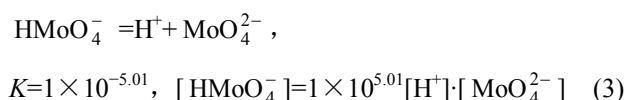
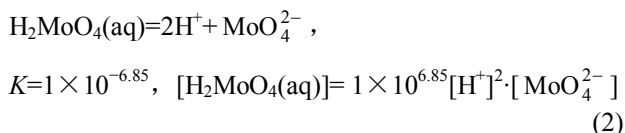
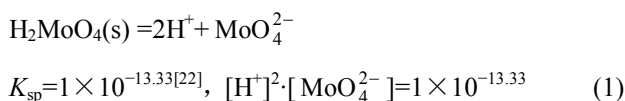
目前,从钼酸盐矿物中提取回收钼的技术手段不多,尤其对 CuMoO_4 ^[13-14]、 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ^[15-16]的研究却鲜见报道。分解难溶钼酸盐通常使用的浸出剂有硫化钠^[17]、氢氧化钠^[18]和碳酸钠等,其中比较常用的工艺有硫化钠浸出和氢氧化钠浸出。但目前关于钼酸铜、钼酸铅和钼酸铁湿法处理方面的研究报道都处于工艺研究阶段,对其浸出过程的理论问题研究报道很少,本文作者从热力学角度对氢氧化钠浸出不溶性 $\text{PbMoO}_4\text{-Fe}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-CuMoO}_4$ 混合盐进行理论分析,通过研究 $\text{Me-Mo-H}_2\text{O}$ 体系的溶解平衡,根据质量守恒原理和同时平衡原理^[19-20],并运用已有的热力学数据和热力学计算方法绘制 25℃时 $\text{Me-Mo-H}_2\text{O}$ 体系的浓度对数-pH 图。

1 lgc-pH 图的绘制及计算过程

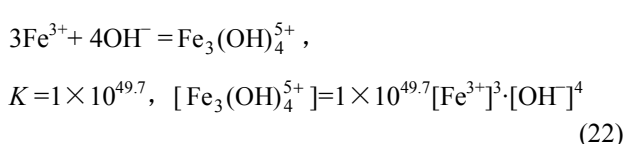
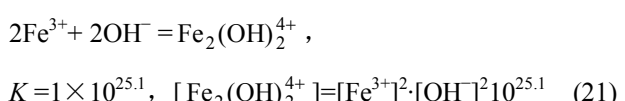
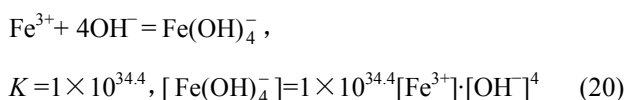
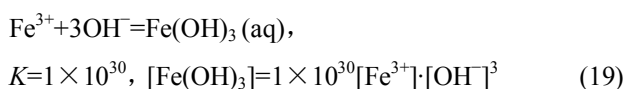
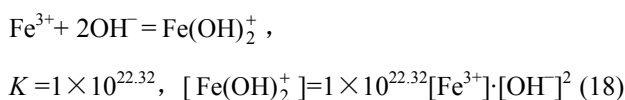
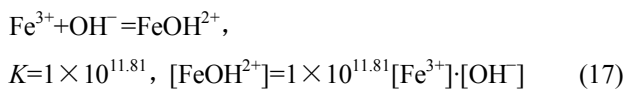
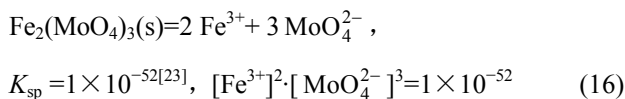
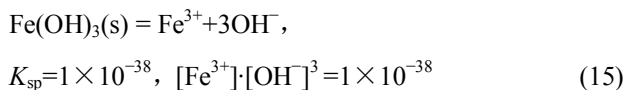
1.1 Me-Mo-H₂O 体系相关平衡反应及热力学数据

溶液中存在的平衡反应式表述如下,在缺少有关离子活度的情况下,实验中计算均以浓度代替活度。

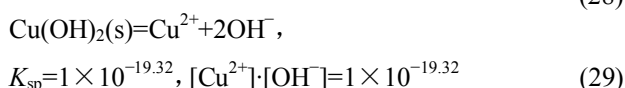
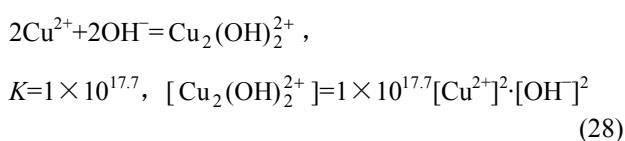
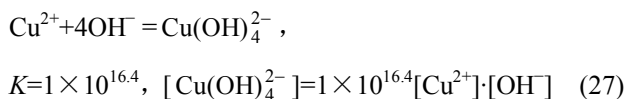
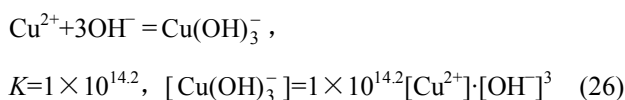
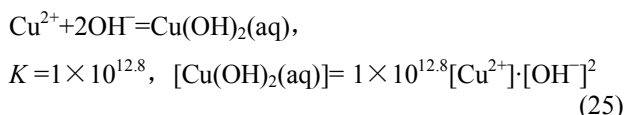
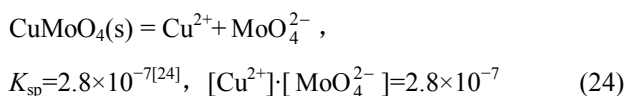
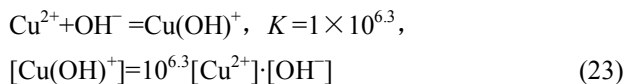
由所有平衡关系式可得出,溶液中各游离离子均满足表中所列方程。25℃时, $\text{Pb-Mo-H}_2\text{O}$ 系平衡方程式及平衡常数^[21]:



25℃时 $\text{Fe-Mo-H}_2\text{O}$ 系平衡方程式及平衡常数:

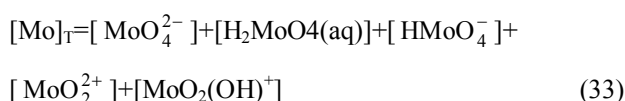
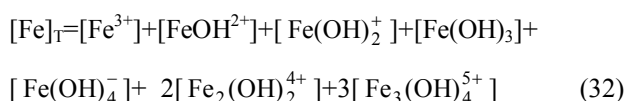
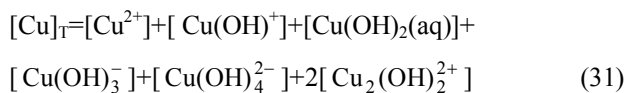
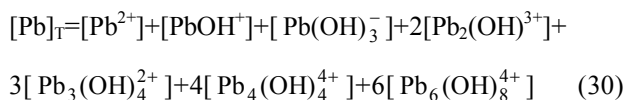


Cu-Mo-H₂O 系平衡方程式及平衡常数(25 °C):

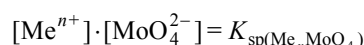


1.2 溶解组分 lg α -pH 图的绘制

由质量守恒和同时平衡原理可知, 溶液中总铅、总铜、总铁、总钼分别满足:



难溶钼酸盐的分解过程中恒有 Me_xMoO_4 的溶解平衡, 故 Me^{n+} 和 MoO_4^{2-} 的浓度恒满足如下关系式:



从表 1~3 中提供的平衡关系式可知, 在不同 pH 条件下, 生成的沉淀物不同。若不考虑钼的各种复杂同多酸, 当 pH 值较低时, 体系中 MoO_4^{2-} 转变为 H_2MoO_4 沉淀, 金属则以 Me^{n+} 形式存在; 当 pH 值较高时, Me^{n+} 转变为 $\text{Me}(\text{OH})_n$ 沉淀。以此作为限定条件, 对该体系进行热力学分析计算。

根据平衡关系式, 当体系中只有 H_2MoO_4 时, 在 Pb-Mo-H₂O 体系中, 溶液中各游离组分满足式(1)~(14)、(30)和(33); Fe-Mo-H₂O 体系中, 溶液中各游离组分满足式(1)~(5)、(16)~(22)、(32)、(33); Cu-Mo-H₂O 体系中, 溶液中各游离组分满足式(1)~(5)、(23)~(29)、(31)和(33)。

当体系中固体只有 Me_xMoO_4 时, 可得



此时, Pb-Mo-H₂O 体系中, 溶液中各游离组分满足式(2)~(6)、(8)~(14)、(30)和(33); Fe-Mo-H₂O 体系中, 溶液中各游离组分满足式(2)~(5)、(16)~(22)、(32)和(33); Cu-Mo-H₂O 体系中, 溶液中各游离组分满足式(2)~(5)、(23)~(28)、(31)和(33)。

当体系中固体只有 $\text{Me}(\text{OH})_n$ 时, 在 Pb-Mo-H₂O 体系中, 溶液中各游离组分满足式(2)~(14)、(30)和(33); 在 Fe-Mo-H₂O 体系中, 溶液中各游离组分满足式(2)~(5)、(15)~(22)、(32)和(33); 在 Cu-Mo-H₂O 体系中, 溶液中各游离组分满足式(2)~(5)、(23)~(29)、(31)和(33)。

根据以上计算和平衡关系, 可求得生成 H_2MoO_4 和 $\text{Me}(\text{OH})_n$ 的边界线 a 和 b 处对应的 pH 值, 列于表

1; 并绘制出 25℃时 Pb-Mo-H₂O 体系、Fe-Mo-H₂O 体系和 Cu-Mo-H₂O 体系溶液组分的 lg*c*-pH 图, 分别如图 1、2 和 3 所示。

表 1 Me_xMoO₄ 分解的边界 pH

Table 1 Boundary pH of Me_xMoO₄ decomposition

Line	Boundary pH		
	PbMoO ₄	Fe ₂ (MoO ₄) ₃	CuMoO ₄
<i>a</i>	6.17	5.13	4.94
<i>b</i>	11	5.83	5.97

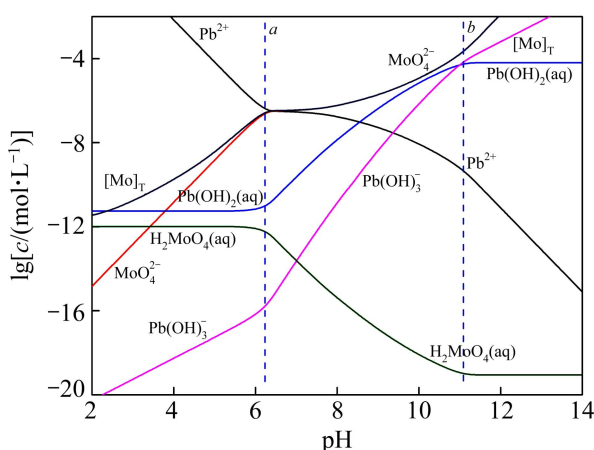


图 1 25℃时 Pb-Mo-H₂O 体系的 lg*c*-pH 图

Fig. 1 lg*c*-pH diagram of Pb-Mo-H₂O system at 25 °C

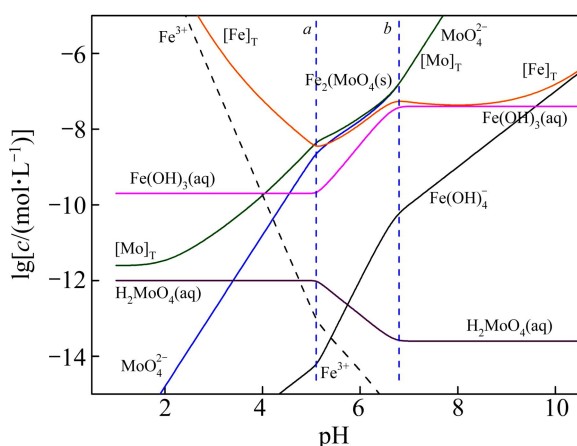


图 2 25℃时 Fe-Mo-H₂O 体系的 lg*c*-pH 图

Fig. 2 lg*c*-pH diagram of Fe-Mo-H₂O system at 25 °C

2 结果与讨论

由于钼酸盐性质相近, 各体系中离子的存在形式相似, 故 3 个体系的 lg*c*-pH 图非常相似。由图 1、2

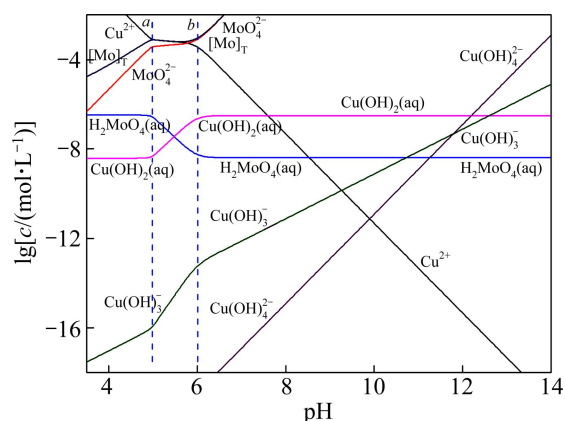


图 3 25℃时 Cu-Mo-H₂O 体系的 lg*c*-pH 图

Fig. 3 lg*c*-pH diagram of Cu-Mo-H₂O system at 25 °C

和 3 可见, 3 个体系中各离子浓度变化趋势一致, 在 $pH_a < pH < pH_b$ 范围内, Me_xMoO₄ 稳定存在, pH 低于或高于这个范围时, 难溶盐开始分解。在 $pH < pH_a$ 时, MoO₄²⁻ 会结合 H⁺ 生成 H₂MoO₄ 沉淀, 该过程实际上是钼酸盐的酸分解。该过程耗酸高, 效率低、设备腐蚀严重, 一般不被采纳。

在 $pH_a < pH < pH_b$ 时, 即 Me_xMoO₄ 的稳定区内, 溶液中所有离子基团都由沉淀的溶解平衡所制约, 其溶度积在所有 pH 值范围内为一定值, 即 $[Me^{n+}]^x \cdot [MoO_4^{2-}] = K_{sp}$ 。随着溶液 pH 值的上升, OH⁻ 浓度逐渐增加, 其与 Meⁿ⁺ 的结合能力也逐渐增强, 因而 3 个图中 Me 的各种羟基配合物浓度不断增加, 而游离的 Meⁿ⁺ 离子浓度则受到强烈抑制而不断下降。由于 Me_xMoO₄ 的溶度积一定, 游离 Meⁿ⁺ 浓度下降, 相应的 MoO₄²⁻ 浓度则迅速上升。其他各种含钼离子基团的浓度变化则与 MoO₄²⁻ 离子之间的平衡而变化。而且由于 pH 值增加时 OH⁻ 的活度增加, 当可溶性 Me(OH)_n 浓度恒定时, 游离 Meⁿ⁺ 浓度必定迅速下降, 如图 1~3 中 Meⁿ⁺ 浓度曲线所示; 而由于 Me_xMoO₄ 溶解平衡的制约关系, 相应地 MoO₄²⁻ 浓度则会迅速增加, 并且随着溶液碱性的增强, 钼的平衡浓度增大; 当溶液 pH 值高于图中虚线 *a* 处的 pH(*pH_a*) 值时, 可溶性 Me(OH)_n 的浓度不再恒定, 而是呈不断增加的趋势, 当到达 *b* 线对应的 pH(*pH_b*) 值时, 其浓度达到过饱和, 溶液中开始析出 Me(OH)_n 的固体, 也就是说 Me_xMoO₄ 将不断转变成 Me(OH)_n 固体和 MoO₄²⁻ 而被浸出, 这在工业上称为碱性浸出, 其反应为 $Me_xMoO_4(s) + xnOH^- = xMe(OH)_n(s) + xMoO_4^{2-}$, Me(OH)_n 在此区域内为惟一稳定固相物质。值得注意的是, [Me]_T 浓度的变化趋势仍然是随着溶液 pH 值的升高而增加,

其原因是金属离子与氢氧根生成了各种羟基配合物而进入溶液。

对比图 1~3 可见, pH 稳定区域宽度由小到大依次为 CuMoO_4 、 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 、 PbMoO_4 , 但转化成氢氧化物沉淀的开始 pH 值的稳定区域宽度由小到大的顺序依次为 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 、 CuMoO_4 、 PbMoO_4 , 这表明 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 的转化较 CuMoO_4 容易, CuMoO_4 的转化较 PbMoO_4 容易, 在足够碱度时, 这 3 种难溶盐都能很好地浸出并实现 Me 和 Mo 分离。

图 4~6 所列为 Me-Mo- H_2O 体系中 $[\text{Me}]_{\text{T}}$ 与 $[\text{Mo}]_{\text{T}}$ 的 $\lg c$ -pH 图。由图 4~6 可见, 在 b 线的右边, 随着 pH 值上升, $[\text{Me}]_{\text{T}}$ 与 $[\text{Mo}]_{\text{T}}$ 之间的距离愈来愈远, 而且 $[\text{Mo}]_{\text{T}}$ 直线上升, 表明在强碱体系中难溶钼酸盐能被显著浸出并分离 Me 和 Mo。值得注意的是, 当 pH 值超过 12 以后, $[\text{Me}]_{\text{T}}$ 浓度明显上升, 这是因为随着 pH 的增大, 羟基的活性增加, 使得 Me^{n+} 与 OH^- 的配

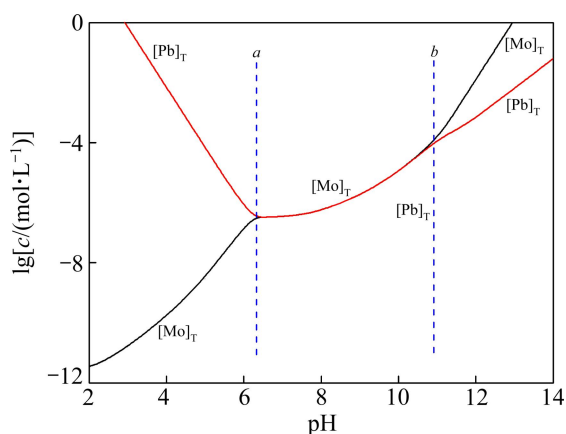


图 4 25 °C 时 Pb-Mo- H_2O 体系中 $[\text{Pb}]_{\text{T}}$ 与 $[\text{Mo}]_{\text{T}}$ 的 $\lg c$ -pH 图
Fig. 4 $\lg c$ -pH diagram of $[\text{Pb}]_{\text{T}}$ and $[\text{Mo}]_{\text{T}}$ in Pb-Mo- H_2O system at 25 °C

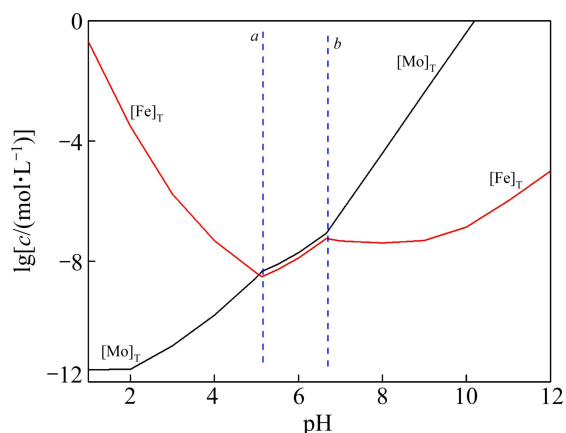


图 5 25 °C 时 Fe-Mo- H_2O 体系中 $[\text{Fe}]_{\text{T}}$ 与 $[\text{Mo}]_{\text{T}}$ 的 $\lg c$ -pH 图
Fig. 5 $\lg c$ -pH diagram of $[\text{Fe}]_{\text{T}}$ and $[\text{Mo}]_{\text{T}}$ in Fe-Mo- H_2O system at 25 °C

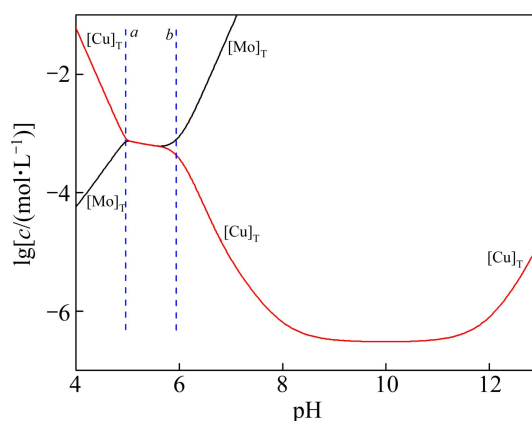
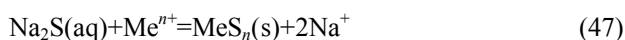


图 6 25 °C 时 Cu-Mo- H_2O 体系中 $[\text{Cu}]_{\text{T}}$ 与 $[\text{Mo}]_{\text{T}}$ 的 $\lg c$ -pH 图
Fig. 6 $\lg c$ -pH diagram of $[\text{Cu}]_{\text{T}}$ and $[\text{Mo}]_{\text{T}}$ in Cu-Mo- H_2O system at 25 °C

合能力大大加强, Me^{n+} 与羟基生成多种羟基配合物进入溶液, 由于有较多的杂金属存在于浸出液, 故在后续的冶炼操作中 pH 回调时, 就会因 Me^{n+} 浓度上升, 而抑制 MoO_4^{2-} 浓度, 造成 MoO_4^{2-} 与 Me^{n+} 重新结合生成难溶钼酸盐二次沉淀而影响总回收率。解决的办法是添加 Na_2S 作为抑制剂, 使之形成更稳定的硫化物沉淀, 过滤除去, 反应如下:



由图 4~6 可见, 在碱浸出区域体系中游离的物质浓度: $[\text{Fe}]_{\text{T}} < [\text{Cu}]_{\text{T}} < [\text{Pb}]_{\text{T}}$ 。再次印证这些难溶钼酸盐回收利用的困难程度: PbMoO_4 的高于 CuMoO_4 的, CuMoO_4 的高于 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 。

以上分析结果与文献研究结果是吻合的, 如赵德平等^[25]报道了用 KOH 处理含 Mo 25.62 % 的彩钼铅矿、含 Mo 8.21% 的高铁钼铅矿以及含 Mo 58.40% 的辉钼矿, 浸出率见表 2^[25]。

表 2 用 20% KOH 的浸出各矿的浸出结果^[25]

Table 2 Leaching result of concentrates by 20% KOH^[25]

Concentrate	Molybdenite	Wulfenite	Iron wulfenite
Leaching rate	0.77%	97.09%	98.64%

廖元双等^[26]报道了用 NaOH 处理含 Mo 13.48%、含 Pb 40.1% 的彩钼铅矿, 当 NaOH 用量为理论用量的 4.3 倍、温度为 80 °C、浸出 120 min、液固比为 4:1 时, Mo 的浸出率达到 95.3%。

综上所述, 在合适的 pH 范围内, NaOH 分解不溶 PbMoO_4 - $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ - CuMoO_4 混合盐中的钼是可行的, 不但碱耗量低, 而且钼与杂金属分离效果好。

3 结论

1) 绘制出 25 °C 时 Me-Mo-H₂O 的浓度对数-pH 图, PbMoO₄ 的稳定范围为 6.17 < pH < 11, Fe₂(MoO₄)₃ 的稳定范围为 5.13 < pH < 5.83, CuMoO₄ 的稳定范围为 4.94 < pH < 5.97, 转化的困难程度为 Fe₂(MoO₄)₃ 的转化较 CuMoO₄ 容易, CuMoO₄ 的转化较 PbMoO₄ 容易。

2) 阐述了溶液中铁、铜和铅与钼的各种离子基团随 pH 值的变化规律, 指出钼酸盐在溶液 pH 低于 pH_a 时, 为酸性浸出, 钼转变为 H₂MoO₄ 固体形式被分解; pH 高于 pH_b 时, 实现钼酸盐的碱性浸出, 钼以 MoO₄²⁻ 的形式进入溶液, 而此时浸出液中的金属主要以羟基配离子的形式存在, 高碱度区域体系中游离的物质浓度: [Fe]_T < [Cu]_T < [Pb]_T。

3) NaOH 分解不溶性 PbMoO₄-Fe₂(MoO₄)₃-CuMoO₄ 混合盐是可行的, 控制碱度让铜、铅和铁等少进入溶液体系。针对过量的铜、铁和铅羟基配离子, 添加 Na₂S 为抑制剂, 形成更稳定的硫化物沉淀过滤除去。不但碱耗量低, 而且钼与杂金属分离效果好。

REFERENCES

- [1] 张文钺, 刘燕. 钼多用性洞见[J]. 中国钼业, 2013, 37(2): 1-10.
ZHANG Wen-zheng, LIU Yan. Insights on molybdenum versatility[J]. China molybdenum industry, 2013, 37(2): 1-10.
- [2] 李洪桂. 有色金属提取冶金手册-稀有高熔点金属(上)[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1999: 259-277.
LI Hong-gui. A handbook for extractive metallurgy of nonferrous metals-Rare refractory metals: Part 1[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1999: 259-277.
- [3] 张启修, 赵秦生. 钨钼冶金学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005: 42-61.
ZHANG Qi-xiu, ZHAO Qing-sheng. Metallurgy of tungsten and molybdenum[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2005: 42-61.
- [4] 彭俊, 王学文, 王明玉, 肖彩霞. 从镍钼矿中提取镍钼的工艺[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(2): 553-559.
PENG Jun, WANG Xue-wen, WANG Ming-yu, XIAO Cai-xia. Extraction process of molybdenum and nickel from Ni-Mo ore[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(2): 553-559.
- [5] 王漪靖. 钼精矿铅高原因分析及对策[J]. 中国钼业, 2002, 26(6): 11-14.
WANG Yi-jing. Analysis and countermeasure on high content of lead in molybdenum concentrates[J]. China molybdenum industry, 2002, 26(6): 11-14.
- [6] 李洪桂. 稀有金属冶金学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1990: 68.
LI Hong-gui. Metallurgy of rare metals[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1990: 68.
- [7] 杨洪英, 俞娟, 佟琳琳, 罗文杰. 低品位复杂钼精矿的提纯工艺[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(7): 2013-2018.
YANG Hong-ying, YU Juan, TONG Lin-lin, LUO Wen-jie. Purification process of low-grade complex molybdenite concentrate[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(7): 2013-2018.
- [8] 曹占芳, 钟宏, 姜涛, 刘广义. 德兴铜矿辉钼矿精矿的选择性电氧化浸出与分离过程[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(8): 2290-2295.
CAO Zhan-fang, ZHONG Hong, JIANG Tao, LIU Guang-yi, WANG Shuai. Selective electric-oxidation leaching and separation of Dexing molybdenite concentrates[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(8): 2290-2295.
- [9] 张文钺. 试论钼业技术创新[J]. 中国钼业, 2005, 29(3): 3-5.
ZHANG Wen-zheng. Discussion of technical innovation for molybdenum[J]. China Molybdenum Industry, 2005, 29(3): 3-5.
- [10] SOARES A P V, PORTELA M F, KIENNEMANN A, MILLET J M M. Iron-molybdate deactivation during methanol to formaldehyde oxidation: effect of water[J]. Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 2002, 75(1): 13-20.
- [11] TONG Dong-shen, CHEN Tong, MA Fei, KANG Tao. Transesterification of dimethyl carbonate with phenol over a bimetallic molybdenum and copper catalyst[J]. Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 2008, 94(1): 121-129.
- [12] BI Jin-hong, WU Ling, ZHANG Yong-fan, LI Zhao-hui. Solvothermal preparation, electronic structure and photocatalytic properties of PbMoO₄ and SrMoO₄[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 91(1): 135-143.
- [13] LEYZEROVICH N, BRAMNIK K, BUHRMESTER T, EHRENBERG H. Electrochemical intercalation of lithium in ternary metal molybdates MMoO₄ (M: Cu, Zn, Ni and Fe)[J]. Journal of Power Sources, 2004, 127(1): 76-84.
- [14] HABER J. The role of surfaces in the reactivity of solids[J]. Pure and Applied Chemistry, 1984, 56: 1663-1676.
- [15] DURHAM N. Solubilities of natural and synthetic ferrimolybdate[J]. The American Mineralogist, 1965, 50: 12-18.
- [16] RAPPOSCH M, ANDERSON J, KOSTINER E. Crystal structure of ferric molybdate, Fe₂(MoO₄)₃[J]. Inorganic Chemistry, 1980, 19(11): 3531-3539.
- [17] 马飞, 赵中伟, 曹才放, 张刚. 硫化钠分解彩钼铅矿热力学研究[J]. 中国钼业, 2008, 32(1): 44-47.
MA Fei, ZHAO Zhong-wei, CAO Cai-fang, ZHANG Gang.

- Thermodynamic analysis on sodium sulfide decomposition of wulfenite[J]. China Molybdenum Industry, 2008, 32(1): 44–47.
- [18] 张 刚, 赵中伟, 李江涛, 陈爱良, 霍广生, 李洪桂. 氢氧化钠分解钼酸铅矿的热力学分析[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2008, 39(5): 902–906.
- ZHANG Gang, ZHAO Zhong-wei, LI Jiang-tao, CHEN Ai-liang, HUO Guang-sheng, LI Hong-gui. Thermodynamics analysis on sodium hydroxide decomposition of wulfenite[J]. Journal of Center South University: Science and Technology, 2008, 39(5): 902–906.
- [19] 巨少华, 唐谟堂, 杨声海. 用 MATLAB 编程求解 Zn (II)-NH₄Cl-NH₃-H₂O 体系热力学模型[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2005, 36(5): 821–827.
- JU Shao-hua, TANG Mo-tang, YANG Sheng-hai. Thermodynamics model of Zn-NH₄Cl-NH₃-H₂O system using MATLAB programming[J]. Journal of Center South University: Science and Technology, 2005, 36(5): 821–827.
- [20] 杨建广, 唐谟堂, 杨声海, 唐超波, 陈永明. Sn (IV)-Sb (III)-NH₃-NH₄Cl-H₂O 体系热力学分析及其应用[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2005, 36(4): 582–586.
- YANG Jian-guang, TANG Mo-tang, YANG Sheng-hai, TANG Chao-bo, CHEN Yong-ming. Thermodynamic analysis of Sn(IV)-Sb(III)-NH₃-NH₄Cl-H₂O system and its application[J]. Journal of Center South University: Science and Technology, 2005, 36(4): 582–586.
- [21] KOTRLÝ S, ŠUCHA L. handbook of chemical equilibria in analytical chemistry[M]. Ellis Horwood Limited, 1985: 414.
- [22] BARD A J, PARSONS R, JORDAN J. Standard potentials in aqueous solutions[M]. CRC Press, 1985: 26–30.
- [23] FOLLETT R F, BARBER S A. Molybdate phase equilibria in soil[J]. Soil Science Society of America Journal, 1967, 31(1): 26–29.
- [24] GROBLER S R, SURI S K. Solubilities of the molybdates and tungstates of silver and copper (II) in water by ion-selective electrodes[J]. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1980, 42(1): 51–53.
- [25] 赵德平, 吴继华, 阮鸿兴. 钼矿石中钼的化学物相分析[J]. 云南冶金, 2000, 29(5): 48–50.
- ZHAO De-ping, WU Ji-hua, RUAN Hong-xing. The chemical phase analysis of molybdenum concentrate [J]. Yunnan metallurgy, 2000, 29(5): 48–50.
- [26] 廖元双, 杨大锦, 鲁顺利. 钼铅矿提钼工艺研究[J]. 有色金属: 冶炼部分, 2006, 4: 26–27.
- LIAO Yuan-shuan, YANG Da-jin, LU Shun-li. Study on molybdenum recovering from wulfenite[J]. Non-ferrous Metals: Extractive Metallurgy, 2006(4): 26–27.

(编辑 龙怀中)