

低品位钼精矿氧化焙烧过程的反应行为

甘 敏^{1,2}, 范晓慧¹, 张 麟², 姜 涛¹, 邱冠周¹, 王 勇², 邓 琼¹, 陈许玲¹

(1. 中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙 410083;

2. 大冶有色金属集团控股有限公司, 黄石 435100)

摘 要: 研究品位为 39.27% 的低品位钼精矿的氧化焙烧热力学、物相演变规律及焙烧特征。热力学分析表明: MoS_2 氧化的趋势仅次于 FeS_2 氧化趋势, 能生成多种价态的氧化物, 且生成的 MoO_3 可与多种金属氧化物反应生成钼酸盐, 其中生成钼酸钙的趋势最大。焙烧过程包括 MoS_2 氧化不充分、 MoO_3 稳定存在和钼酸盐生成 3 个阶段, 温度过高或时间过长易生成不利于后续钼溶出的钼酸盐和低价氧化钼, 适宜的焙烧温度为 650~675 °C、焙烧时间为 2 h 左右。氧化焙烧后, 氨浸的钼溶出率仅为 84.02%, 浸出渣中钼含量高达 13.93%, XRD 分析表明浸出渣的组成以钼酸钙为主。采用 Na_2CO_3 为浸出剂对氨浸渣进行二次浸出, 可将氨浸渣中的钼酸钙溶出, 最终钼的总回收率可达 90.82%。

关键词: 低品位钼精矿; 热力学; 氧化焙烧; 物相变化

中图分类号: TD982

Reaction behavior of low grade molybdenum concentrates in oxidation roasting process

GAN Min^{1,2}, FAN Xiao-hui¹, ZHANG Lin², JIANG Tao¹, QIU Guan-zhou¹, WANG Yong²,
DENG Qiong¹, CHEN Xu-ling¹

(1. School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Daye Nonferrous Metals Group Co., Ltd., Huangshi 435100, China)

Abstract: Thermodynamics of oxidation roasting, phase evolution rules and roasting characteristics of low grade molybdenum concentrate with grade of 39.27% were studied. Thermodynamics analyses show that the oxidation tendency of MoS_2 is second to that of FeS_2 , so it is easily oxidized and generates several oxide products. Furthermore, MoO_3 could react with various metal oxides to generate molybdate in which calcium molybdate generates most easily. Roasting process contains three stages of incomplete oxidization of MoS_2 , stable existence of MoO_3 and generation of molybdate. Molybdate and low valence molybdenum oxide, which go against subsequent leaching, will easily generate at over high temperature or for long time. The suitable temperature is 650–675 °C and the roasting time is 2 h. After roasting, ammonia leaching rate of molybdenum is only about 84.02%, residue of Mo in leaching residue reaches 13.93%. XRD analysis shows that calcium molybdate is the main component in leaching residue. When Na_2CO_3 is used as the leaching reagent, calcium molybdate can be extracted during leaching residue, and the ultimate recovery rate of Mo can reach 90.82%.

Key words: low grade molybdenum; thermodynamics; oxidation roasting; phase evolution

钼是一种稀有难熔金属, 具有广泛的用途, 近年来在航天航空和光电材料等高科技领域中的应用不断

扩大, 使得其成为战略性金属资源^[1-3]。我国钼储量丰富, 钼金属储量仅次于美国居世界第 2 位, 资源储量

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51304245, 51174253); 中国博士后科学一等资助基金项目(2013M540639); 中国有色矿业集团总公司科技项目(2013KJH06)

收稿日期: 2014-04-22; **修订日期:** 2014-07-18

通信作者: 范晓慧, 教授, 博士; 电话: 0731-88830542; E-mail: csufanxiaohui@126.com

占全球钼资源的 25% 左右^[4]。钼矿床类型复杂, 其中单一矿石的钼储量仅占全国总储量的 29.7%, 其余则为铜钼型、钼钨型、钼铁型等共生矿床^[5-6]。由于我国钼矿床以低品位为主, 且多为难选的共生矿, 导致我国众多矿山产出的钼精矿品位低。

国内外研究者一般采用氧化分解-氨浸工艺处理钼精矿^[7]。氧化分解是钼提取分离过程的重要工序, 其工艺主要有氧化焙烧分解工艺和湿法分解工艺两大类, 氧化焙烧分解工艺主要是通过空气将辉钼矿进行氧化, 而湿法分解工艺主要利用强氧化剂在水相中将其氧化成高价钼。湿法工艺虽然解决了 SO₂ 的污染问题, 但具有对设备要求苛刻、投资大和成本高等特点^[7-12]。而焙烧分解工艺不用消耗额外的氧气或氧化剂, 且自身氧化放热即可达到分解温度, 具有工艺简单、消耗小和成本低的特点, 是当前处理标准钼精矿 (Mo 含量大于 45%) 的主要工艺^[5, 13-17]。

低品位钼精矿尚无成熟的加工工艺和技术, 当前其研究以湿法为主, 有研究者采用常规酸浸和加压氧化等工艺对低品位钼精矿进行处理^[18-19]。但在湿法氧化过程中大量处理剂的加入导致钼的含量更趋贫化, 且众多杂质金属离子被同步溶出, 带来处理工艺流程复杂及设备增多等问题, 延长了富集周期并增加了生产成本。而焙烧法氧化低品位钼精矿, 由于其脉石矿物含量高, 导致其焙烧的难度大。因此, 本文作者通过分析低品位钼精矿氧化焙烧过程反应热力学, 结合物相变化以及低品位钼精矿的焙烧特征的研究, 揭示低品位钼精矿氧化焙烧过程的反应行为, 为低品位钼精矿高效氧化-溶出的过程提供理论依据。

1 实验

1.1 钼精矿工艺矿物学

采用铜选别过程回收得到的低品位钼精矿, 其化学成分如表 1 所列。该钼精矿品位较低, 钼含量为 39.27%, 未能达到标准钼精矿的品位 (>45%)。钼精矿中脉石成分主要为 SiO₂、CaO 和 MgO, 含量分别

表 1 低品位钼精矿的化学成分

Table 1 Chemical compositions of low grade molybdenum concentrate (mass fraction, %)

Mo	S	Cu	Fe	SiO ₂
39.27	29.73	0.66	3.04	9.77
Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
0.24	5.23	4.29	0.10	0.47

为 9.77%、5.23% 和 4.29%; 由于该钼精矿为硫化矿选铜过程回收的产品, 因此钼精矿中还残留一定量的含铜矿物和含铁矿物。

钼精矿矿物组成如表 2 所列。钼精矿中主要矿物为辉钼矿, 含量为 65.4%; 其次为硫化物, 包括黄铜矿、斑铜矿、黄铁矿等; 还含有赤铁矿和褐铁矿等铁氧化物, 铝硅酸盐、镁硅酸盐和石英等含硅脉石矿物, 以及方解石和白云石等碳酸盐。

表 2 钼精矿中主要矿物组成及其相对含量

Table 2 Main mineral compositions and relative contents of molybdenum concentrate

Mineral	Mass fraction/%
MoS ₂	65.4
CuFeS ₂ and Cu ₅ FeS ₄	2.4
FeS ₂	8.0
ZnS	0.02
PbS	0.02
FeAsS	0.02
Fe ₂ O ₃ and FeO(OH)·nH ₂ O	4.2
xAl ₂ O ₃ ·ySiO ₂ (Muscovite, Feldspar)	3.7
xMgO·ySiO ₂ (Chlorite, Talcum)	3.1
CaCO ₃ and CaMg(CO ₃) ₂	8.4
SiO ₂	3.7
Others	1.04

采用光学显微镜研究了矿物的嵌布特征, 结果如图 1 所示。结果表明: 辉钼矿多以单体矿物形式产出, 形状和粒径不一, 有鳞片状、板状和条状, 更多的是不规则粒状, 粒径一般在 0.02~0.20 mm 之间。辉钼矿与其他金属硫化矿关系密切, 约有 15% 的辉钼矿以连生体形式产出, 较常见的情况有: 与黄铜矿或黄铁矿连生; 被大颗粒黄铜矿包裹; 大颗粒辉钼矿包裹细粒黄铜矿; 与斑铜矿连生。

1.2 实验方法

本实验主要模拟气固对流传热和传质的氧化焙烧过程。先将钼精矿制备成具有一定粒度的小球, 在焙烧过程中向钼精矿小球构成的料层中通入空气, 使钼精矿与空气充分接触。钼精矿成球方法如下: 在钼精矿中配加 1% (质量分数) 膨润土, 充分混合后, 在圆盘造球机中将其制备成粒径为 5 mm 的小球, 球团经干燥后供后续焙烧实验使用。钼精矿氧化焙烧实验装置如图 2 所示, 焙烧实验在竖式电热炉中进行。首先将 25 g 粒径为 5 mm 的钼精矿球团装入料杯中, 料杯底

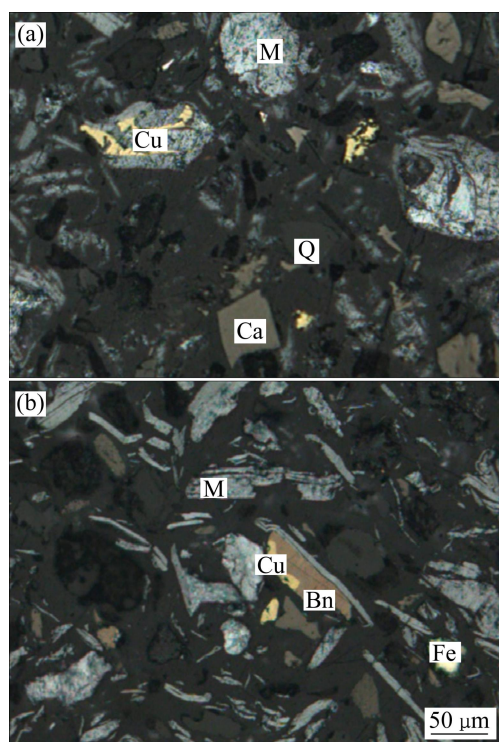


图 1 辉钼矿的嵌布特征

Fig. 1 Dissemination characteristics of molybdenite (M—Molybdenite; Cu—Copper pyrites; Bn—Bornite; Ca—Calcites; Q—Quartz; Fe—Pyrites)

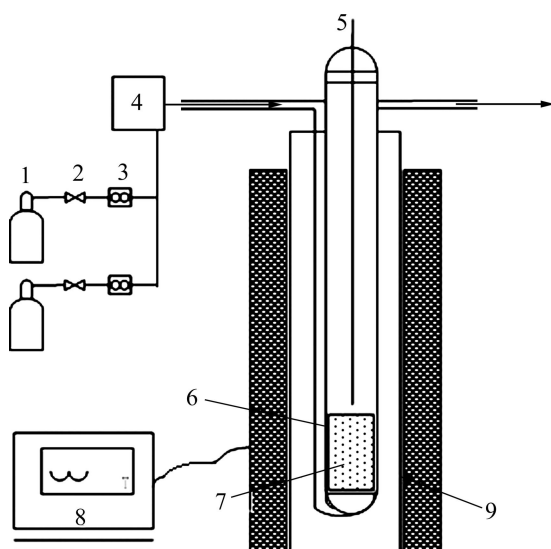


图 2 氧化焙烧试验装置示意图

Fig. 2 Schematic diagram experimental devices of oxidation roasting: 1—Gas bottle; 2—Relief valve; 3—Flowmeter; 4—Mixed bottle; 5—Thermocouple; 6—Quartz reactor; 7—Charging cup; 8—Temperature controller; 9—Vertical electrothermal furnace

部开有小孔供反应气体通过, 然后将盛有钼精矿球团的料杯装入规格为 $d\ 38\ \text{mm} \times 550\ \text{mm}$ 熔融石英玻璃

反应罐, 将反应罐放入电热炉的加热区, 在实验开始前, 向反应罐中通入流量为 $5\ \text{L/min}$ 的氮气, 直至反应罐内温度达到预设温度, 然后向反应罐中通入空气进行氧化。焙烧一定时间后, 将焙烧好的钼焙砂取出并取样供后续检测分析。

采用钼焙砂中可溶钼(溶于氨水)的含量以及焙烧过程钼精矿中硫的脱除率以评价氧化焙烧的效果。可溶钼含量是指钼焙砂中溶入氨水的钼占钼焙砂中钼总量的百分比, 其检测是将钼焙砂磨细至粒径在 $0.074\ \text{mm}$ 以下, 取 $5\ \text{g}$ 磨细的矿样置于 $50\ \text{mL}$ 烧杯中, 为保证钼焙砂中钼充分浸出, 采用过量的氨水在液固比为 $1:1$ 的条件下充分混匀, 在 $70\ ^\circ\text{C}$ 恒温箱内进行浸出实验, 过滤烘干后取样检测浸出渣中钼的含量。可溶钼含量的计算公式如下所示:

$$\varepsilon_{\text{Mo}} = \frac{m_1\alpha - m_2\gamma}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中: ε_{Mo} 为可溶钼含量; m_1 为用于浸出的钼焙砂质量; α 为钼焙砂中钼含量; m_2 为浸出渣质量; γ 为浸出渣中钼含量。

硫的脱除率是指焙烧过程挥发脱除的硫占钼精矿中硫总量的百分比, 其计算公式如下所示:

$$\mu_{\text{S}} = \frac{m_0\beta - m_1\theta}{m_0\beta} \times 100\% \quad (2)$$

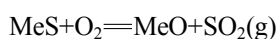
式中: μ_{S} 为硫的脱除率; m_0 为用于氧化焙烧的钼精矿质量; β 为钼精矿中硫的含量; m_1 为焙烧后钼焙砂的质量; θ 为焙烧后钼焙砂中残余硫的含量。

2 结果和讨论

2.1 钼精矿氧化焙烧热力学

低品位钼精矿焙烧过程是一个复杂的物理化学过程, 可能发生的反应主要有 3 类: 硫化物氧化体系、含钼矿物的氧化体系及生成的 MoO_3 与金属氧化物生成钼酸盐的体系。通过公式 $\Delta G_T^\ominus = \Delta H_{298}^\ominus - T\Delta\Phi_T'$ 进行热力学计算, 其中, $\Delta G_T^\ominus$ 为反应的标准吉布斯自由能, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta H_{298}^\ominus$ 为反应的标准标准摩尔生成热, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$; Φ_T' 为物质吉布斯自由能, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; T 为热力学温标, K 。得到钼精矿焙烧过程中固相反应的 $\Delta G_T^\ominus$ 与 T 的关系。

钼精矿在氧化焙烧过程中, 辉钼矿、黄铁矿和黄铁矿等硫化物发生氧化反应生成各种氧化物, 反应式如下所示:



(Me 为 Mo、Fe、Cu、Mg、Ca 等) (3)

硫化物氧化的热力学分析如图 3 所示, 在相同的氧化焙烧条件下, 钼精矿中硫化物发生氧化反应的趋势大小依次为 FeS_2 、 MoS_2 、 FeS 、 CaS 、 CuS 、 MgS 、 Cu_2S , 在 1400 K 以下温度均可自发进行。因此, 在钼精矿焙烧过程, FeS_2 被氧化的趋势最大, 而 MoS_2 也较容易被氧化。

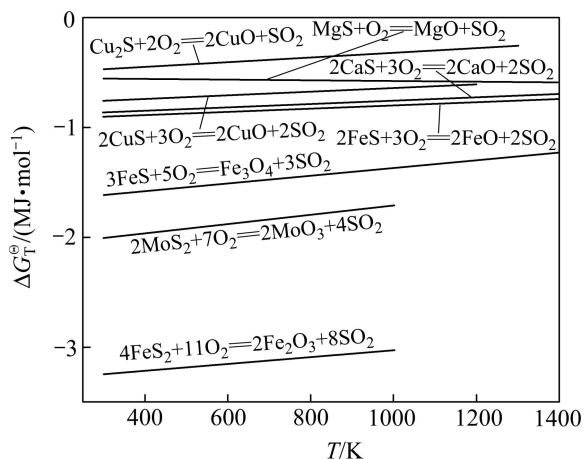
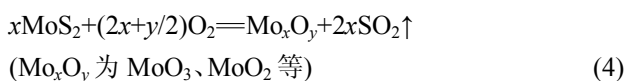


图 3 钼精矿中硫化物氧化反应 $\Delta G_T^0 - T$ 关系

Fig. 3 Relationship between ΔG_T^0 and T about sulfide oxidation reaction in molybdenum concentrate

钼精矿氧化为强放热过程, 由于钼有多种价态, 其在氧化过程中可生成多种氧化物, 是一个复杂的气固多相化学反应。辉钼矿的氧化反应式如下所示:



在 Mo-S-O 体系中, 其热力学分析如图 4 和 5 所示。可知, 在 298~1400 K 的温度范围内, 钼精矿氧化

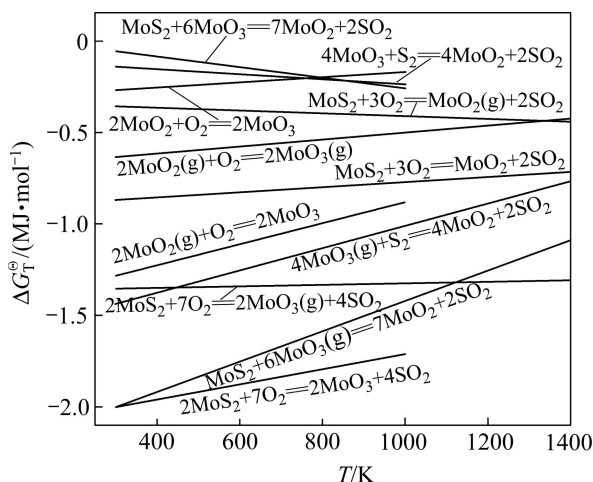


图 4 含钼矿物氧化反应中 $\Delta G_T^0 - T$ 关系

Fig. 4 Relationship between ΔG_T^0 and T about molybdenum bearing minerals oxidation reaction

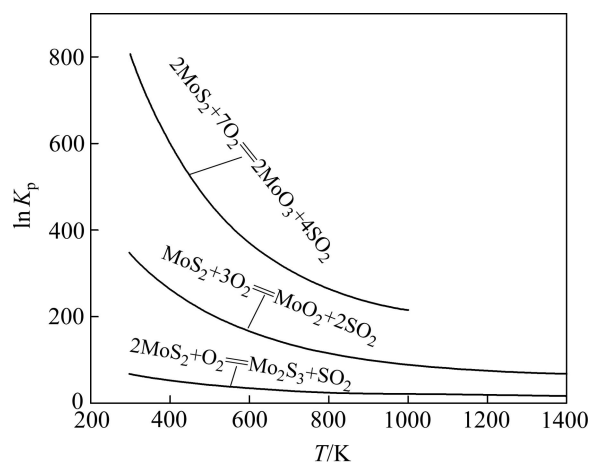
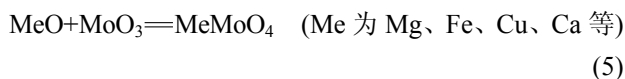


图 5 含钼矿物氧化反应中 $\ln K_p - T$ 关系

Fig. 5 Relationship between $\ln K_p$ and T about molybdenum bearing minerals oxidation reaction

过程生成 MoO_3 和 MoO_2 的固相反应均能自发发生, 但生成 MoO_3 的吉布斯自由能比生成 MoO_2 的低。由图 4 可知, 在正常的焙烧条件下, MoS_2 氧化生成 MoO_3 实际上是一个不可逆的强放热反应, 反应趋势大。由图 5 中 $\ln K_p$ 与 T 的关系可知, 在正常的焙烧温度范围内, MoS_2 氧化生成 MoO_3 的平衡常数 K_p 很大, 反应极易进行, 即使在较低的 O_2 分压下, 也能进行反应。但 $\text{MoO}_3(\text{s})$ 熔点较低 (795 °C), 若焙烧温度高于 MoO_3 熔点, MoO_3 将开始熔化从而导致精矿烧结, 恶化矿物粒子内部的氧化反应条件。在矿物粒子内部氧含量较低时, 由于 MoS_2 和 $\text{MoO}_3(\text{g})$ 的反应在正常焙烧温度下可自发进行, 易生成低价的氧化钼。因此, 钼精矿焙烧过程生成的钼矿物应该是 MoO_3 、 MoO_2 和 Mo_2S_3 等的混合钼化合物, 以 MoO_3 为主。

在氧化焙烧的环境下, MoO_3 将与一些伴生元素的金属氧化物或硫化物氧化生成的金属氧化物相互作用生成钼酸盐, 其反应式如下所示:



焙烧过程钼酸盐生成的热力学分析如图 6 所示。在 298~1400 K 的温度范围内, 金属氧化物与 MoO_3 的反应均能自发进行。金属氧化物与固态 MoO_3 生成钼酸盐的反应趋势由大到小的顺序为: CaO 、 CuO 、 MgO 、 FeO ; 金属氧化物与气态的 MoO_3 生成钼酸盐的反应趋势由大到小的顺序为: CaO 、 MgO 、 FeO 。因此, 焙烧过程中生成钼酸钙的趋势最大, 而钼酸钙为难溶盐, 会影响钼的浸出效率。

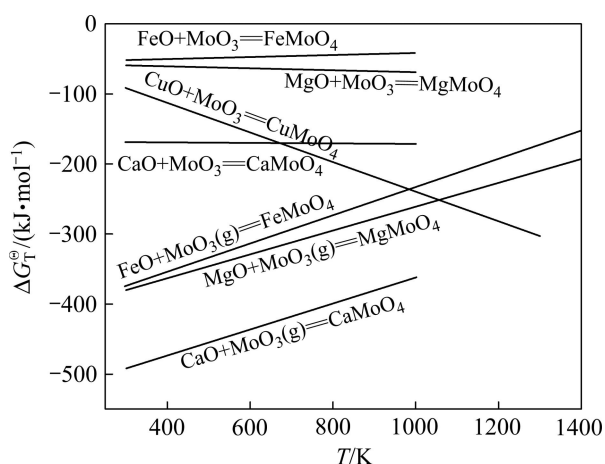


图 6 钼精矿氧化过程钼酸盐生成中 $\Delta G_T^0 - T$ 关系

Fig. 6 Relationship between ΔG_T^0 and T about molybdate generation in molybdenum concentrate oxidation process

2.2 钼精矿氧化过程物相演变规律

研究不同焙烧温度下氧化焙烧产物的物相变化规律, 如图 7 所示。随着焙烧温度的变化, 低品位钼精矿氧化焙烧过程中物相组成也发生变化。当焙烧温度为 600 °C 时, 由于钼精矿中 FeS_2 发生氧化反应的趋势最大, 因此 FeS_2 已开始氧化生成 Fe_2O_3 ; 而辉钼矿虽然开始反应, 但 MoO_3 衍射峰强度较弱, 钼焙砂的物相仍以辉钼矿为主, 主要是由于在 600 °C 温度下辉钼矿的氧化反应速度较慢。随着温度从 600 °C 升高到 675 °C, 矿物中的钼与氧的反应更充分, MoS_2 的衍射

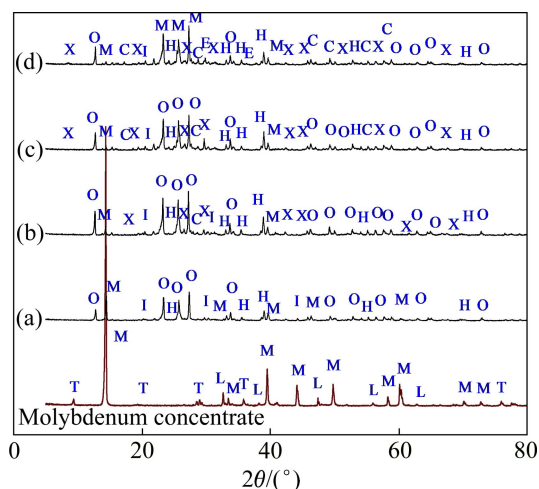


图 7 焙烧 2 h 后不同焙烧温度下钼焙砂的物相变化

Fig. 7 Phase evolution of molybdenum calcine roasted for 2 h at different roasting temperatures: (a) 600 °C; (b) 650 °C; (c) 675 °C; (d) 700 °C (O— MoO_3 ; M— MoS_2 ; C— CaMoO_4 ; E— FeMoO_4 ; H— Fe_2O_3 ; I— SiO_2 ; L— FeS_2 ; T— $\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$; X— Mg_2SiO_6)

峰强度减弱, 而 MoO_3 的衍射峰强度显著增强, 表明辉钼矿(MoS_2)的氧化占据主导地位, 且 MoS_2 及硫的大量消耗使其与 MoO_3 的交互反应减少, 体系中 MoO_3 稳定存在, 焙烧产物以 MoO_3 为主。同时, Fe_2O_3 衍射峰强度增强, 黄铁矿进一步被氧化, 当温度达到 650 °C 时, 开始有 CaMoO_4 生成, 矿物中的 Mg 和 Si 等矿物也开始生成透辉石 Mg_2SiO_6 。随着反应温度继续升高到 700 °C, 钼焙砂中 MoO_3 的衍射峰强度增幅减小, 辉钼矿的氧化较为完全。此时 Ca 和 Fe 等金属氧化物与 MoO_3 显著发生反应, 因此, CaMoO_4 和 FeMoO_4 衍射峰强度增强。 CaMoO_4 难溶于碱性溶液, CaMoO_4 生成不仅影响浸出的效果, 且由于 CaMoO_4 与 MoO_3 共晶温度低, 使焙砂在低于 MoO_3 熔点温度立即发生烧结, 使块料难以彻底氧化脱硫。因此, 对于低品位钼精矿, 其适宜的焙烧温度范围为 650~675 °C。

研究了不同焙烧时间下低品位钼精矿氧化焙烧产物的物相变化规律, 如图 8 所示。当焙烧时间为 1 h 时, 钼精矿中的部分钼元素经氧化得到 MoO_3 , 由于氧化时间太短, 钼元素不能充分氧化, 故部分钼仍以辉钼矿(MoS_2)的形式存在于钼焙砂中, 而黄铁矿由于反应热力学优势已被氧化成 Fe_2O_3 。当焙烧时间延长至 2 h, 反应体系中辉钼矿氧化占据反应优势, MoO_3 衍射峰强度明显增强, 辉钼矿衍射峰强度急剧减弱, 钼焙砂中的 Mo 大部分以 MoO_3 的形式存在。同时, 出现强度较弱的钼酸钙衍射峰, 有少量的钼酸盐生成。当焙烧时间延长至 2.5 h, MoO_3 衍射峰强度反而降低, 而钼酸盐等杂质衍射峰强度增强, 表明辉钼矿完全氧

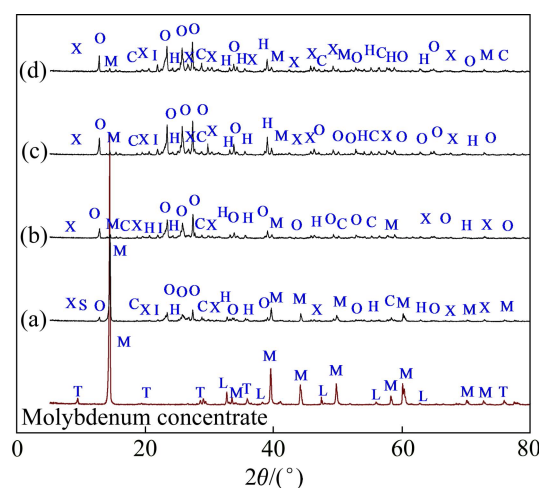


图 8 焙烧温度 675 °C 下焙烧不同时间钼焙砂的物相变化

Fig. 8 Phase evolution of molybdenum calcine roasted at 675 °C for different roasting times: (a) 1 h; (b) 1.5 h; (c) 2 h; (d) 2.5 h (O— MoO_3 ; M— MoS_2 ; C— CaMoO_4 ; H— Fe_2O_3 ; I— SiO_2 ; L— FeS_2 ; T— $\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$; X— Mg_2SiO_6)

化后，继续延长焙烧时间将增加钼酸盐形成的反应时间，对钼精矿焙烧产品质量不利。因此，在焙烧温度为 675 ℃ 条件下，钼精矿氧化的适宜焙烧时间为 2 h。

2.3 低品位钼精矿氧化焙烧特征

研究了焙烧温度对钼精矿中硫脱除率的影响，以及焙烧温度对钼焙砂中可溶钼(MoO_3)比例的影响，结果如图 9 所示。随着温度的升高，钼精矿脱硫率呈升高趋势，焙砂中可溶钼的比例逐渐增加，当温度增至 650 ℃ 时，钼精矿脱硫率达到 90% 以上；而当温度为 675 ℃ 时，钼焙砂中可溶钼比例达到最高值(84.02%)；当温度继续升高时，由于钼酸钙等钼酸盐的生成，钼焙砂中可溶钼含量反而降低，将影响后续钼的溶出。

研究了焙烧时间对钼氧化和硫脱除的影响，如图 10 所示。当焙烧时间为 0.5~2 h，随时间延长钼矿

氧化越来越充分，钼精矿脱硫率逐步提高，钼焙砂中可溶钼比例增加，脱硫率也从 58.58% 增至 90% 以上，可溶钼比例从 50.16% 增至 84.02%；当焙烧时间超过 2 h，脱硫率增长均趋于平缓，钼焙砂中可溶钼比例有所降低。

在焙烧温度 675 ℃、焙烧时间 2 h，以及在氨水充分过量的条件下，低品位钼精矿焙烧后，钼的浸出率仅为 84.02% 左右，明显低于高品位钼精矿钼的浸出率(>90%)。分析了低品位钼精矿焙烧-氨浸后的浸出渣中化学成分，如表 3 所列。氧化焙烧后所得可溶钼溶解于氨水而被浸出，因此 Mo 含量大幅下降，但浸出渣中 Mo 的残存量仍比较高，达到 13.93%。

表 3 浸出渣化学分析

Table 3 Chemical compositions of residue from ammonia leaching (mass fraction, %)

Mo	S	Cu	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
13.93	1.04	0.47	8.88	24.24	3.82	9.44	8.37

采用 XRD 分析了浸出渣的矿物组成，如图 11 所示。钼焙砂氨浸后所得浸出渣中， MoO_3 的衍射峰完全消失，表明该部分钼已完全溶解于氨水而被浸出。而钼酸钙的衍射峰强度非常强，浸出渣中主要的含钼矿物为钼酸钙，同时辉钼矿衍射峰强度也较强，表明少量辉钼矿因低品位钼精矿焙烧过程易烧结而没有被氧化。浸出渣中含有不少难溶的镁铁尖晶石(MgFe_2O_4)、镁橄榄石(MgSiO_3)以及石英等。

单采用氨水浸出钼焙砂，浸出率低，难溶于氨水

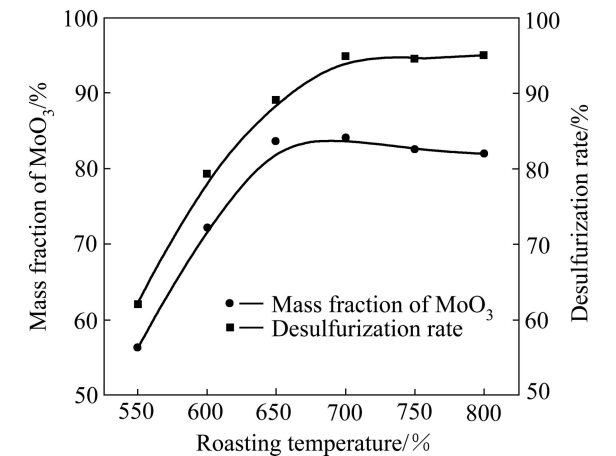


图 9 焙烧 2 h 后不同焙烧温度对钼精矿氧化焙烧的影响
Fig. 9 Effect of different roasting temperatures on oxidation roasting of molybdenum concentrate after roasting for 2 h

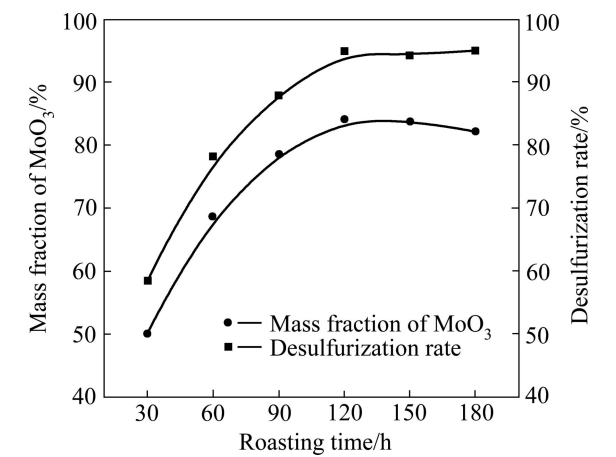


图 10 焙烧温度为 675 ℃ 时不同焙烧时间对钼精矿氧化焙烧的影响
Fig. 10 Effect of roasting time on oxidation roasting of molybdenum concentrate at 675 ℃

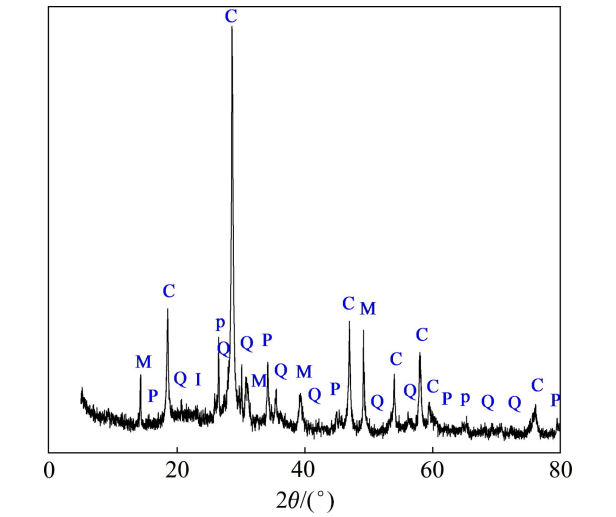


图 11 浸出渣的 XRD 谱
Fig. 11 XRD analysis of residue from ammonia leaching (M— MoS_2 ; I— SiO_2 ; C— CaMoO_4 ; P— MgFe_2O_4 ; Q— MgSiO_3)

的钼酸钙难以被浸出。因此, 需对氨浸渣进行进一步处理, 以提高钼的回收率。在浸出温度 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、浸出时间 2 h 、液固比 $3:1$ 和搅拌机转速 250 r/min 的条件下, 研究了不同浸出剂对氨浸渣进行再处理的浸出效果, 其结果如图 12 所示。浸出效果最好的为 Na_2CO_3 , 其次为 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 再次为 $\text{HCl}(40\text{ g/L})+\text{NH}_4\text{Cl}$ 和 $\text{HNO}_3(40\text{ g/L})+\text{NH}_4\text{Cl}$ 。当采用 Na_2CO_3 对氨浸渣进行二次浸出时, 钼的总浸出率可达 90.82% , 主要是由于钼酸钙与 Na_2CO_3 反应生成可溶的钼酸钠而被浸出。

综上所述, 针对氧化低品位钼精矿, 为钼回收率高的提取效果, 其加工的合理工艺路线如图 13 所示。

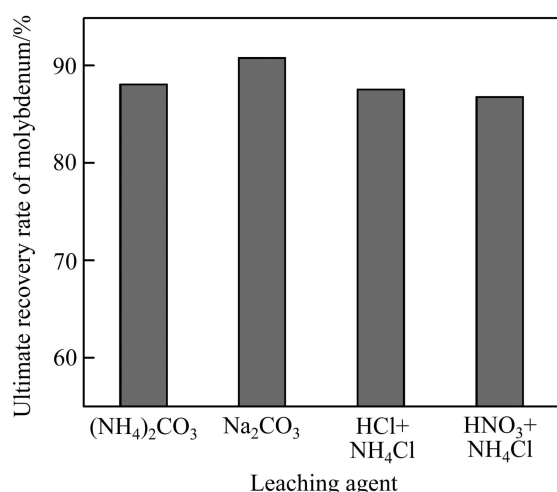


图 12 氨浸渣二次浸出对钼总溶出率的影响

Fig. 12 Effect of secondary extraction of leaching residue on ultimate recovery rate of molybdenum

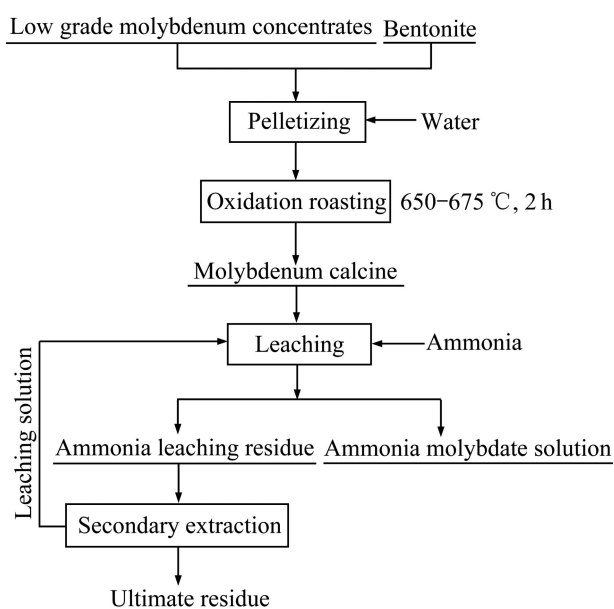


图 13 低品位钼精矿处理的工艺流程

Fig. 13 Technological process of treatment on molybdenum concentrate

3 结论

1) 低品位钼精矿焙烧过程是一个复杂的物理化学过程, 发生硫化物氧化、含钼矿物氧化和钼酸盐生成等多种反应。热力学分析表明: 钼精矿中硫化物的氧化顺序为 FeS_2 、 MoS_2 、 FeS 、 CaS 、 CuS 、 MgS 、 Cu_2S , 其中 MoS_2 较易氧化; 辉钼矿氧化可生成多种价态的产物, 故钼矿物经焙烧后可能是 MoO_3 、 MoO_2 和 Mo_2S_3 等的混合物; 氧化生成的 MoO_3 可与金属氧化物自发生成钼酸盐, 其中钼酸钙最易生成。

2) 随着焙烧温度升高以及焙烧时间延长, 体系中 FeS_2 最先氧化生成 Fe_2O_3 , 而后辉钼矿(MoS_2)的氧化占据主导地位, 焙砂中 MoS_2 含量减少, MoO_3 含量显著增加; 但当温度太高或焙烧时间太长, 体系中易生成难溶的钼酸盐, 不利于钼的后续溶出。适宜的焙烧温度为 $650\sim 675\text{ }^{\circ}\text{C}$, 焙烧时间为 2 h 左右。

3) 低品位钼精矿氨浸的溶出率仅为 84.02% , 可溶钼(MoO_3)虽然完全溶解, 但难溶的钼酸盐和少量未彻底氧化辉钼矿仍残留在浸出渣中。将氨浸渣进行二次浸出, 当以 Na_2CO_3 为浸出剂时, 可将氨浸渣中的钼酸钙浸出, 最终钼的总溶出率可达 90.82% 。

REFERENCES

- [1] 罗振中. 钼的应用及其发展[J]. 中国钼业, 1998, 27(2): 7-10.
LUO Zheng-zhong. Application and development of molybdenum[J]. China Molybdenum Industry, 1998, 27(2): 7-10.
- [2] ZHANG Jiu-xing. The mechanism of strengthening and toughening of rare earth molybdenum alloy[C]// Proceeding of the 13th International Plansee Seminar. Bildstein: Metallwerk, 1993.
- [3] LINDSTROM R E, SCHEINER B J. Extraction of molybdenum from ores by electro-oxidation[J]. Bureau of Mines Metals Recovery Program USBM Tech Progress Rep, 1972, 10(5): 4-7.
- [4] 张文朴. 我国钼资源中稀贵金属的综合利用与再生回收研发进展[J]. 稀有金属与硬质合金, 2007, 35(2): 35-40.
ZHANG Wen-pu. Progress of research and development of utilization and reproduction reclamation of china rare and noble metals in molybdenum resources[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2007, 35(2): 35-40.
- [5] 向铁根. 钼冶金[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2002: 1-20.
XIANG Tie-gen. Molybdenum metallurgy[M]. Changsha: Central South University Press, 2002: 1-20.
- [6] 吴爱祥. 我国钼资源的分布与特征[J]. 中国钼业, 1994, 53(4):

- 5-6.
- WU Ai-xiang. Distribution and characteristic of china molybdenum resources[J]. China Molybdenum Industry, 1994, 53(4): 5-6.
- [7] 张启修, 赵秦生. 钨钼冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005.
- ZHANG Qi-xiu, ZHAO Qin-sheng. Tungsten-molybdenum metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2005.
- [8] WARREN I H, MOUNSEY D M. Factors influencing the selective leaching of molybdenum with sodium hypochlorite from copper/molybdenum sulphide minerals[J]. Hydrometallurgy, 1983, 10(3): 343-357.
- [9] BHAPPU R R, REYNOLDS E H, STAHMENNW S. Studies on hypochlorite leaching of molybdenum[J]. Unit Processes in Hydrometallurgy, 1963: 95-113.
- [10] 彭建蓉, 杨大锦, 陈加希, 阎江峰. 原生钼矿加压碱浸试验研究[J]. 稀有金属, 2007, 31: 110-113.
- PENG Jian-rong, YANG Da-jin, CHEN Jia-xi, YAN Jiang-feng. Study on pressure alkaline leaching original molybdenum[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2007, 31: 110-113.
- [11] CAO Zhan-fang, ZHONG Hong, LIU Guang-yi. Electric-oxidation kinetics of molybdenite concentrate in acidic NaCl solution[J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2009, 87(6): 93-94.
- [12] 符剑刚, 钟 宏, 彭 斌. 超声强化电氧化法湿法分解辉相矿[J]. 过程工程学报, 2005, 5(4): 389-392.
- FU Jian-gang, ZHONG Hong, PENG Bin. Study on ultrasonic strengthening wet digestion of molybdenite by electro oxidation method[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2005, 5(4): 389-392.
- [13] SHARMA T. Physico-chemical processing of low grade manganese ore[J]. International Journal of Mineral Processing, 1992, 35(3/4): 191-203.
- [14] 任宝江. 回转窑焙烧钼精矿的生产实践[J]. 有色金属: 冶炼部分, 1999(2): 18-20.
- REN Bao-jiang. Production practice of molybdenum concentrate roasting by rotary kiln[J]. Nonferrous Metals: Extractive Metallurgy, 1999(2): 18-20.
- [15] MEHUGH L F, BARCHERS D E. Roasting of molybdenite on concentrates containing flotation oils. US, 4523948[P]. 1985-06-18.
- [16] MEHUGH L F, GODSSEHALK J, KUZIOR M. Climax conversionIII[C]// Vancouver: The X VI Canadian Institute of Mining and Metallurgy Annu Meeting, 1977: 8.
- [17] MAHESH C J, MAY W A. Fluidized-bed roasting of molybdenite concentrates. US, 6190625[P]. 2001-02-20.
- [18] 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): 2016-2018.
- YANG Hong-ying, YU Juan, TONG Lin-lin, LUO Wen-jie. Purification process of low grade complex molybdenum concentrates[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(7): 2016-2018.
- [19] WANG Si-fu, WEI Chang, DENG Zhi-gan, LI Cun-xiong, LI Xin-bing, WU Jun, WANG Ming-shuang, ZHANG Fan. Extracion of molybdenum and nickel from Ni-Mo ore by pressure acid leaching[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(10): 3083-3088.
- (编辑 王 超)