2015年10月 October 2015

文章编号: 1004-0609(2015)10-2913-08



低品位钼精矿石灰焙烧-酸浸提取钼

陈许玲1,王海波1,甘 敏1,2,范晓慧1,张 麟2,邓 琼1,王 勇2,曾金林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:采用 XRD 和 TG-DSC 分析研究低品位钼精矿石灰氧化焙烧过程的反应机理,确定石灰法焙烧-酸浸提钼 工艺的优化参数。热重分析表明:石灰法焙烧主要发生 Ca(OH)₂的分解、MoS₂的氧化、MoO₂的再氧化及钼酸盐 的生成等反应,焙烧过程主要产生 MoO₂、MoO₃、CaMoO₄、CaSO₄等物相。XRD 分析表明:当温度高于 600 ℃、反应时间大于 90 min 时,焙砂中低价态钼的衍射峰完全消失,此时焙砂主要物相为 CaMoO₄和 CaSO₄,辉钼矿被 充分氧化;石灰焙烧适宜的条件为 Ca(OH)₂与钼精矿质量比 1:1、焙烧温度 650 ℃、焙烧时间 90 min,焙烧过程 硫的保留率可达 91.49%。钼焙砂酸浸适宜的浸出温度为 90 ℃、浸出时间为 2 h、H₂SO₄浓度为 70 g/L、液固比为 5:1,此时钼浸出率可达 99.12%,CaMoO₄ 被完全溶出。 关键词:低品位钼精矿;石灰焙烧;酸浸;物相变化

中图分类号: TF841.2 _______文献标志码: A

Extraction of molybdenum from low grade molybdenum concentrates by calcium-based roasting and acid leaching process

CHEN Xu-ling¹, WANG Hai-bo¹, GAN Min^{1, 2}, FAN Xiao-hui¹, ZHANG Lin², DENG Qiong¹, WANNG Yong², ZENG Jin-lin¹

School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China;
 Daye Non-Ferrous Metals Group Holdings Co., Ltd., Huangshi 435100, China)

Abstract: The mechanism of chemical reactions was studied on the oxidation of low grade molybdenum concentrate with addition of calcium oxide by the methods of XRD and TG-DSC, and the optimum conditions of calcium-based roasting and acid leaching were determined. The result of TG-DSC shows that the reactions are composed mainly of decomposition of Ca(OH)₂, oxidization of MoS₂, re-oxidization of MoO₂ and the formation of molybdate. The products are MoO₂, MoO₃, CaMoO₄ and CaSO₄ in the process of oxidation roasting. The XRD result shows that the diffractions of low valence state molybdenum can not disappear completely until roasting temperature exceeds 600 °C and roasting time is longer than 90 min. The main phases are CaMoO₄ and CaSO₄ in molybdenum calcine, and the molybdenite can be oxidized completely. The retaining ratio of sulfur can reach 91.49% under the conditions of mass ratio of Ca(OH)₂ to molybdenum can reach 99.12% under the suitable conditions of leaching temperature 90 °C, leaching time 2 h, sulfuric acid 70 g/L, the ratio of liquid to solid 5:1.

Key words: low grade molybdenum concentrate; calcium-based roasting; acid leaching; phase transformation

钼是一种稀有金属,具有高强度、高熔点、耐研 磨、耐腐蚀等优点,被广泛运用于冶金、航天航空、 光电材料等领域^[1]。2013 年,我国钼产量 8.57 万 t, 钼 消费量 8.94 万 t, 均居世界首位^[2]。随着钼矿资源的

基金项目: 中国博士后科学基金特别资助项目(2014T70691); 中国有色矿业集团总公司科技项目(2013KJJH06) 收稿日期: 2014-12-09; 修订日期: 2015-06-18 通信作者: 甘 敏,讲师; 电话: 13467517674; E-mail: csuganmin@126.com 不断开采,高品位钼资源日益匮乏,优质资源远不能 满足市场需求,因而贫、细、杂等难选矿石逐渐成为 提取钼的主要原料^[3-4]。低品位钼精矿因钼含量低(仅 为 20%~40%), 低于标准钼精矿(钼含量≥45%)的品位 要求, 且因 SiO₂、CaO、MgO、Cu 和 Fe 等杂质含量 高,在工业应用上存在诸多问题^[5]。传统提钼工艺主 要有火法和湿法两类。湿法工艺主要包括硝酸常压分 解工艺^[6-7]、氧压煮工艺^[8-10]、电氧化工艺^[11-14]、NaClO 分解工艺^[15-16]、生物浸出工艺^[17-18]等,其原理均是利 用溶液中强氧化剂使低价态钼转变为钼酸或钼酸盐后 溶出,其金属综合回收率高,适合处理各种品位的含 钼矿石,但由于浸出成本及设备问题的制约,国内目 前工业化程度相对较低。氧化焙烧--氨浸工艺是目前 处理钼精矿的主流工艺,具有成本低、生产效率高的 优势; 主要缺点是处理低品位钼精矿时, 尾气中 SO₂ 浓度低,制酸不经济,易造成环境污染,且焙烧过程 易生成不可氨溶的钼酸盐,钼综合回收率较低^[19]。

甘敏等^[20]研究了低品位钼精矿的氧化焙烧物相 演变规律, 焙烧过程包括 MoS2 氧化不充分、MoO3 稳定存在和钼酸盐生成3个阶段,其中低价氧化钼和 钼酸盐是导致其氨浸溶出率低的主要原因。为解决低 品位钼精矿冶炼困难的现状,杨红英等^[4]对钼含量为 25.40%的钼精矿采用氢氟酸-盐酸法预处理,获得了 钼含量(质量分数)为 49.94%的标准钼精矿,可直接采 用氧化焙烧--氨浸工艺进行后续提取,但预处理工艺 无法克服设备腐蚀、环境污染等问题。俞娟[21]采用焙 烧--氨浸--浸渣再浸出工艺处理低品位钼精矿,可使钼 综合回收率达到 96.80%; 李飞等[22] 对难溶钼酸盐的浸 出热力学分析时也证实,碱法再浸出可实现钼酸盐的 溶出。彭俊等[23]采用加钙氧化焙烧-低温硫酸化焙烧-水浸处理钼含量 5.42%的低品位镍钼矿, 钼浸出率可 达 97.33%, 该工艺既减轻了 SO2对环境的污染, 又促 进了后续钼的浸出。综合分析发现,上述工艺主要无 法解决流程长、处理量大等问题。为进一步降低成本, 减轻 SO2污染和提高钼回收率,本文作者拟采用石灰 焙烧-酸浸工艺提钼,通过揭示低品位钼精矿石灰法 焙烧过程的氧化机理,系统研究石灰焙烧和浸出工艺 过程的优化工艺技术参数,为低品位钼精矿的高效利 用提供理论依据和技术支持。

1 实验

1.1 实验原料

本实验中所用钼精矿来自铜矿选矿过程回收的副

产品,其化学成分如表1所示。由表1可知,钼和硫 的含量(质量分数)分别为39.27%和29.73%,主要杂质 成分由SiO₂、CaO、MgO、含铁矿物等组成。钼精矿 物的XRD 谱如图1所示。该钼精矿中的主要矿物有 辉钼矿(MoS₂)、碳酸钙(CaCO₃)、滑石(Mg₃(Si₄O₁₀)· (OH)₂)和黄铁矿(FeS₂)等。

表1 钼精矿主要化学成分

Table 1Main chemical compositions of molybdenumconcentrate (mass fraction,%)

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



图1 钼精矿的 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of molybdenite concentrate

采用光学显微镜分析精矿中主要矿物的嵌布关 系,结果如图2所示。由图2可以看出,辉钼矿为精 矿中的主要矿物,以单体形式产出者较多,粒径和形 状不一,有鳞片状、板状、条状,更多的是不规则粒 状。辉钼矿与黄铜矿、黄铁矿连生,或与黄铜矿相互 包裹,或与斑铜矿连生(见图2(a));原矿中还存在单独 黄铜矿、黄铁矿和斑铜矿(见图2(b))。综上分析可知, 钼精矿中钼含量低于标准钼精矿中的钼品位(≥45%), 并有少量辉钼矿与其他硫化矿交织共生,且杂质成分 复杂,是典型的低品位钼精矿。

1.2 试验方法及评价指标

将钼精矿与氢氧化钙(分析纯)按质量比配矿、混 匀后,取15g混匀矿放入耐高温坩埚中,按照设定的



图 2 辉钼矿的显微结构特征 Fig. 2 Microstructure characteristics of molybdenite: (a) Raw ore; (b) Monomer sulfide ore

温度置于马弗炉中氧化焙烧,待试验达到预定焙烧时 间后在惰性气氛下冷却至室温,并称量。将不同焙烧 条件下获得的钼焙砂研磨至粒度小于 0.074 mm 的为 80%(质量分数)以上,取样分析硫含量;另取 5 g 不同 焙烧条件下的钼焙砂,按设定的液固比溶于盛有稀硫 酸的烧杯中,搅拌均匀后密封,置于预先设定温度的 水浴锅中恒温浸出,待达到预定浸出时间后,真空过 滤,干燥称量,分析钼含量。评价指标主要有钼浸出 率 α_{Mo} 和硫保留率 β_{S} ,其计算式如下:

$$\alpha_{\rm Mo} = \left(1 - \frac{m_3 w_3}{m_2 w_2}\right) \times 100\% \tag{1}$$

$$\beta_{\rm S} = \frac{m_2 \varepsilon_2}{m_1 \varepsilon_1} \times 100\% \tag{2}$$

式中: *m*₁、*m*₂、*m*₃分别为钼精矿、钼焙砂和浸渣的质 量, g; *w*₁、*w*₂、*w*₃分别为钼精矿、钼焙砂和浸渣中 钼品位,%; ε₁、ε₂分别为钼精矿、钼焙砂中硫含量,%。

2 结果与分析

2.1 石灰法焙烧工艺的研究

研究了不同焙烧工艺参数对辉钼矿氧化和固硫的 影响。焙烧后对焙砂采用酸浸处理,通过钼的浸出率 反映焙砂的氧化效果。焙砂酸浸条件如下:硫酸浓度 70 g/L、浸出温度 90 ℃、浸出时间 2 h、液固比 5:1。 2.1.1 Ca(OH)₂用量的影响

首先研究了钼精矿与 Ca(OH)₂ 在空气中加热的反应行为,将钼精矿与 Ca(OH)₂ 在空气气氛、升温速率10 ℃/min 条件下进行 TG-DSC 分析,结果如图 3 所示。由图 3 可见,在低温阶段主要为钼精矿中水分、浮选药剂等易挥发部分的析出;在 400~470 ℃的温度范围内,主要发生了 Ca(OH)₂ 的分解;温度为470~696 ℃时,存在 3 个明显的放热峰,温度分别为530.5、574.4 和 640.9 ℃,反应生成 MoO₂、MoO₃和 CaMoO₄ 速度最大的温度点,反应主要由式(3)~(7)组成,最终产物为 CaMoO₄和 CaSO₄。当温度高于 696 ℃时,部分滑石发生了分解。

 $MoS_2+3.5O_2 = MoO_3+2SO_2$ (3)

 $MoS_2 + 3O_2 = MoO_2 + 2SO_2 \tag{4}$

$$2MoO_2 + O_2 = 2MoO_3 \tag{5}$$

$$MoO_3 + CaO = CaMoO_4 \tag{6}$$

$$2SO_2 + 2CaO + O_2 = 2CaSO_4 \tag{7}$$

在考察钼精矿与 Ca(OH)₂在空气介质中热重分析 的基础上,选择焙烧温度 650 ℃、焙烧时间 90 min 的



图 3 钼精矿与 Ca(OH)₂ 质量比为 1:1 时的 TG-DCS 曲线 Fig. 3 TG-DCS curves at mass ratio of Ca(OH)₂ to molybdenum concentrate 1:1

条件下,研究了 Ca(OH)₂用量对焙烧效果的影响,其 结果如图 4 所示。随着 Ca(OH)₂与钼精矿质量比的增 加,钼浸出率和硫保留率提高显著,但比例提高到一 定程度时,钼浸出率和硫保留率变化不大或有所降低。 当 Ca(OH)₂与钼精矿为理论配比(通过计算得到其质 量比为 0.84:1)时,钼浸出率和硫保留率分别为 73.33% 和 85.92%;当 Ca(OH)₂与钼精矿质量比达到 1:1 时, 钼浸出率达到最大,焙砂中硫的保留率稳定在 90%左 右。试验发现,Ca(OH)₂与钼精矿质量比超过 1.1:1, 硫的保留率虽有微量上升,但浸出过程中酸耗明显增 加,浸出率反而降低。因此,适量的 Ca(OH)₂ 可将 MoS₂转变为 CaSO₄和易酸溶的 CaMoO₄,减少 SO₂ 的排放,并显著提高钼的浸出率。根据以上试验结果, 确定 Ca(OH)₂与钼精矿适宜的质量比为 1:1。





2.1.2 焙烧温度的影响

在 Ca(OH)₂ 与精矿质量比为 1:1、焙烧时间为 90 min 的条件下研究了焙烧温度对焙烧效果的影响,其 结果如图 5 所示。由图 5 可知: 当温度从 550 ℃升高 到 650 ℃,钼浸出率和硫保留率提高明显,分别由 81.03%、83.72%提高到 99.12%、91.49%,这是因为 一定范围内提高焙烧温度有利于加快物料中钼的氧化 和硫的吸附。当焙烧温度由 650 ℃升高至 675 ℃时, 硫保留率仍呈小幅度增加趋势,而钼浸出率降低,其 原因是温度达到 675 ℃时,反应的放热效应明显增强, 该过程部分 MoO₃未及时与 CaO 反应,而与 CaMoO₄ 形成 MoO₃-CaMoO₄ 共熔物,物料烧结现象明显,对 未反应的 MoS₂颗粒形成包裹,并对 O₂的扩散传输产 生障碍,不利于 MoS₂ 氧化反应速率的提升,并最终 阻碍物料中低价态钼转变为 CaMoO₄,导致钼浸出率 降低。综合以上分析,焙烧温度确定为 650 ℃。

采用X射线衍射技术研究了不同焙烧温度下钼精 矿与 Ca(OH)₂反应的物相变化,结果如图 6 所示。由 图 6 可知:在 400 ℃左右,钼相主要由 MoS₂组成, 当温度达到 450 ℃时,才出现少量 MoO₂、MoO₃和 CaO 的衍射峰,说明当温度达到 450 ℃时,MoS₂开始 氧化,Ca(OH)₂开始分解;当温度达到 500 ℃时,MoS₂ 和 MoO₃ 衍射峰明显减弱,同时还出现了 CaMoO₄和 CaSO₄的衍射峰,说明此时 MoS₂氧化生成的 MoO₃、 SO₂与 CaO 开始剧烈反应,由于 MoO₃的不可酸溶, 部分 MoS₂仍未氧化完全,这是钼浸出率仅为 60%左 右的主要原因。当温度在 600 ℃以上时,主要的衍射 峰为 CaMoO₄和 CaSO₄,温度继续提高,焙砂的物相



图 5 焙烧温度对钼浸出率和硫保留率的影响

Fig. 5 Effect of roasting temperature on molybdenum leaching rate and sulfur retention rate



图 6 不同焙烧温度下焙烧产物的 XRD 谱

Fig. 6 XRD patterns of roasted products at different roasting temperatures

不再发生变化, 钼相己基本完全转变为 CaMoO₄。 2.1.3 焙烧时间的影响

在 Ca(OH)2 与钼精矿质量比为 1:1、焙烧温度 650℃的条件下,研究了焙烧时间对焙烧效果的影响, 其结果如图7所示。由图7可见: 焙烧时间对钼浸出 率、硫保留率的影响均较明显; 当焙烧时间由 30 min 延长到 90 min 时, 钼浸出率由 85.89%提高到 99.12%, 硫保留率由 94.50%降低到 91.49%; 但当焙烧时间超 过 90 min 后, 钼浸出率和硫保留率变化不大。这是由 于焙烧前期 MoS₂ 的氧化不完全, 钼酸钙的生成量较 少,造成钼浸出率较低,而硫主要以未反应完全的 MoS2和 CaSO4保留在钼焙砂中。由于此时 CaO 充分 过剩, 生成的 SO₂基本能完全固定在焙烧中, 因此, 硫保留率高;但随着焙烧时间的延长,MoS2中钼大部 分转化为钼酸钙,钼浸出得到改善,而部分逸出的 SO, 在焙烧过程中未被及时吸附,造成硫保留率稍有下降; 焙烧完全后, 钼浸出率、硫保留率均变化不大。综合 分析确定焙烧时间为90 min。



图 7 反应时间对钼浸出率和硫保留率的影响 Fig. 7 Effect of roasting time on molybdenum leaching rate and sulfur retention rate

不同焙烧时间下焙烧产物的 XRD 谱如图 8 所示。 由图 8 可知:当焙烧时间为 10 min 时,MoS₂ 衍射峰 强度明显减弱且部分消失,同时出现大量的 CaMoO₄ 和 CaSO₄ 的衍射峰,并出现 MoO₂、CaO 的衍射峰, 这说明该过程中 Ca(OH)₂ 分解产生的 CaO 与 MoS₂ 的 氧化产物 MoO₃、SO₂迅速反应,由于环境温度急剧上 升,部分 SO₂ 未被 CaO 有效吸附,因此,该时段为 SO₂ 最大逸出时段。当焙烧时间为 30~60 min 时,MoS₂ 衍射峰强度明显减弱,CaMoO₄ 衍射峰强度明显增强; 当焙烧时间大于 90 min 时,MoS₂基本氧化完全,焙



图8 不同焙烧时间下焙烧产物的 XRD 谱

Fig. 8 XRD patterns of roasted products for different roasting time

砂的主要物相由 $CaSO_4$ 和 $CaMoO_4$ 组成。

2.2 酸浸工艺参数对钼浸出的影响

在焙烧温度 650℃、焙烧时间 90min、Ca(OH)₂与 钼精矿质量比为 1:1 的条件下,进一步研究浸出温度、 硫酸浓度、浸出时间和液固比对钼浸出率的影响,结 果如图 9 所示。

由图 9(a)可知,温度对钼的浸出率影响较大,随 着温度的升高,浸出率逐渐提高。因温度升高,钼酸 钙溶解速度增加,溶液黏度降低,使分子、离子的扩 散速度明显加快,浸出剂进入矿物晶格和产物扩散更 加迅速,钼的浸出率得到提高,90℃时浸出率可达 99%以上, 故选择浸出温度为 90 ℃。由图 9(b)可知, 钼的浸出率随着硫酸用量的增加而提高,硫酸浓度越 大,H⁺浓度增加,结合 MoO₄²⁻的概率随之增加,更有 利于破坏晶格结构,从而钼浸出率就越高,但硫酸用 量增加会加大酸浸废液的处理量,综合考虑,选定硫 酸浓度为 70 g/L。由图 9(c)可知,随着浸出时间的延 长,浸出剂可充分接触矿物,提高钼浸出率,当浸出 时间达到2h,浸出率趋于稳定,因此,最佳浸出时间 为2h。由图9(d)可知,随着液固比增加,矿浆流动性 增强,矿物与浸出剂的接触更加充分,浸出率随之提 高,当液固比超过 5:1 时,浸出率变化不大,综合考 虑,选择液固比为5:1。

对最佳焙烧条件下获得的焙砂及最佳浸出条件下的酸浸渣进行 XRD 分析,其结果如图 10 所示。由图 10 可知: 焙砂中 CaMoO₄特征峰在酸浸后彻底消失,



Fig. 9 Effect of leaching conditions on leaching rate of molybdenum: (a) Leaching temperature; (b) Sulphuric acid consumption; (c) Leaching time; (d) Liquid-solid ratio





Fig. 10 XRD patterns of molybolenum calcine before and after leaching

表明酸浸过程中钼酸钙被完全溶出;浸出渣中主要成分为 CaSO₄、石膏(Ca(SO₄)(H₂O)₂)和滑石(Mg₃(Si₄O₁₀)·(OH)₂)。这说明钼精矿经石灰焙烧-酸浸工艺处理后, 钼可以得到完全回收。

3 结论

1) 热重分析表明:石灰法焙烧过程主要发生包括 Ca(OH)₂ 分解、低价钼氧化、CaMoO₄ 与 CaSO₄ 生成 等多种反应。XRD 分析表明:最终焙烧产物的主要物 相为 CaMoO₄和 CaSO₄。

2) 石灰焙烧过程中 Ca(OH)₂ 与钼精矿质量比宜 控制在 1:1 左右,在保证 CaMoO₄充分生成的同时减 少浸出耗酸量;焙烧温度不宜高于 650 ℃,当温度过 高时,易产生 MoO₃-CaMoO₄ 共熔物,不利于 MoS₂ 的充分氧化。确定最优焙烧条件如下:焙烧温度 650 ℃、焙烧时间 90 min,此时硫保留率可达 91.49%。

3)浸出温度和硫酸浓度对钼浸出率影响较显著, 钼浸出率随浸出温度和硫酸浓度的增加而提高。最佳 酸浸条件为浸出温度 90 ℃、硫酸浓度 70 g/L、浸出时 间 2 h、液固比 5:1,此时钼的浸出率可达 99.12%。

REFERENCES

- [1] 黄 卉,陈福亮,姜 艳,容 会,朵云峰,杨志鸿. 我国钼 资源现状及钼的冶炼分析[J]. 云南冶金, 2014, 43(2): 66-70.
 HUANG Hui, CHEN Fu-liang, RONG Hui, DUO Yun-feng, YANG Zhi-hong. The current situation of domestic molybdenum resources and molybdenum smelting analysis[J]. Yunnan Metallurgy, 2014, 43(2): 66-70.
- [2] 吴海瀛. 2013 年国际市场走势及近期估计[J]. 中国钼业, 2014, 38(3): 51-58.
 WU Hai-ying. International molybdenum market summary and recent assessments in 2013[J]. China Molybdenum Industry, 2014, 38(3): 51-58.
- [3] 胡 磊,肖连生,张贵清,曾 理.从高杂质低品位钼焙砂中 苏打高压浸出钼的试验研究[J]. 矿冶工程, 2012, 32(6): 66-70.
 HU Lei, XIAO Lian-sheng, ZHANG Gui-qing, ZENG Li. Experimental study on leaching molybdenum at high pressure with Soda from low grade molybdenum calcine with high impurities[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2012, 32(6): 66-70.
- [4] 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): 2012-2018.
 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): 2012-2018.
- [5] 张文钰. 从低品位钼精矿或钼中间产品生产工业氧化钼、二 钼酸铵和纯三氧化钼[J]. 中国钼业, 2004, 28(4): 33-35. ZHANG Wen-zheng. Production of technical molybdenum oxide, ammonium dimolybdate and pure molybdenum trioxide from low grade molybdnite concentrates or molybdenum intermediate product[J]. China Molybdenum Industry, 2004, 28(4): 33-35.
- [6] 张启修,赵秦生. 钨钼冶金[M]. 北京:冶金工业出版社,2005:
 26-32.

ZHANG Qi-xiu, ZHAO Qin-sheng. Metallurgy of tungsten and molybdenum[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2005: 26–32.

- [7] MANOJ K, MANKHAND T R, MURTHY D S R, MUKHOPADHYAY R, PRASAD P M. Refining of a low-grade molybdenite concentrate[J]. Hydrometallurgy, 2007, 86(3): 56–62.
- [8] 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(6):110-113.
 PENG Jian-rong, YANG Da-jin, CHEN Jia-xi, YAN Jiang-feng.
 Experimental study on alkaline leaching of crude molybdenite under pressure of oxygen[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2007, 31(6):110-113.

- KETCHAM J. Pressure oxidation process for the production of molybdenum trioxide from molybdenite. United States Patent, US6149883[P]. 2000–11–21.
- [10] VICLOR J. Pressure oxidation process for the production of molybdenum trioxide from molybdnite. US6149883[P]. 2000-11-21.
- [11] CAO Zhan-fang, ZHONG Hong, LIU Guang-yi, FU Jian-gang, WANG Shuai, QIU Yun-ren. Electric-oxidation kinetics of molybdenite concentrate in acidic NaCl solution[J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2009, 87(6): 939–944.
- [12] FU Jian-gang, ZHONG Hong. Electro-oxidation process for molybdenum concentrates[J]. Journal of Central South University of Technology, 2005, 12(2): 134–140.
- [13] 曹占芳, 钟 宏, 姜 涛, 刘广义, 王 帅. 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.

 [14] 符剑刚, 钟 宏, 黄永平, 卜向明. Mn³⁺/Mn²⁺间接电氧化法分

[14] 行动剂, 钾 宏, 與水平, 下问列. Mn⁻⁷ //Mn⁻ 问接电氧化法分 解辉钼矿[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2004, 35(5): 797-801.

FU Jian-gang, ZHONG Hong, HUANG Yong-ping, PU Xiang-ming. Indirect electro-oxidation of molybdenite by Mn³⁺/Mn²⁺[J]. Journal of Central South University of Technology (Science and Technology), 2004, 35(5): 797–801.

- [15] 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.
- [16] ANTONIJEVIC M M, PACOVIC N V. Investigation of molybdenite oxidation by sodium dichromate[J]. Minerals Engineering, 1992, 5(2): 223–233.
- [17] ROMANO P, BLÁZQUEZ M L, ALGUACIL F J, MUÑOZ J A, BALLESTER A, GONZÁLEZ F. Comparative study on the chalcopyrite bioleaching of a molybdenite concentrate with mesophilic and thermophilic bacteria[J]. FEMS Microbilology Letters, 2001, 196(1): 71–75.
- [18] OLSON G J, CLARK T R. Bioleaching of molybdenite[J]. Hydrometallurgy, 2006, 82(3): 133–136.
- [19] 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.
- [20] 甘 敏,范晓慧,张 麟,邱冠周,王 勇,邓 琼,陈许玲. 低品位钼精矿氧化焙烧过程的反应行为[J].中国有色金属学报,2014(12):3115-3122.

GAN Min, FAN Xiao-hui, ZHANG Lin, QIU Guan-zhou, WANG Yong, DENG Qiong, CHEN Xu-ling. Reaction behavior of low grade molybdenum concentrates in oxidation roasting process[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014(12): 3115–3122.

- [21] 俞 娟,杨洪英,陈燕杰,范有静. 低品位钼精矿的钼提取研究[J].东北大学学报(自然科学版),2011,32(8):1141-1144.
 YU Juan, YANG Hong-ying, CHEN Yan-jie, FAN You-jing. Extraction of molybdenum from low-grade molybdenum concentrates[J]. Journal of Northeastern University (Nature Science), 2011, 32(8): 1141-1144.
- [22] 李 飞,陈星宇,何利华,吴金玲. 氢氧化钠分解不溶性钼酸

盐的浸出热力学[J]. 中国有色金属学报, 2014(11): 2921-2927. LI Fei, CHEN Xing-yu, HE Li-hua, HU Jin-ling. Leaching thermodynamics of decomposing sparingly soluble molybdate by sodium hydroxide[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014(11): 2921-2927.

[23] 彭 俊, 王学文, 王明玉, 肖彩霞, 施丽华. 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, SHI Li-hua. Extraction process of molybdenum and nickel from Ni-Mo ore[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(2): 553-559.

(编辑 龙怀中)