



HNO₃/NH₄NO₃ 预处理工艺强化低钼焙砂浸出

甘 敏^{1,2}, 曾金林¹, 范晓慧¹, 张 麟², 陈许玲¹, 王 勇², 邓 琼¹, 王海波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: 采用湿法浸出法提取低钼焙砂中的钼元素。采用 XRD 分析低钼精矿氧化焙烧所得钼焙砂的物相组成, 发现钼焙砂中因存在钼酸盐及低价钼, 导致氨浸的钼浸出率低。采用含 HNO₃/NH₄NO₃ 预处理的方法研究了低品位钼焙砂的强化提钼。结果表明: HNO₃/NH₄NO₃ 预处理使难溶钼酸盐转化为可溶于氨水的钼酸, 同时, 在酸盐效应的作用下抑制预处理过程钼的损失, 从而提高钼的综合回收率。HNO₃/NH₄NO₃ 预处理的适宜工艺参数: HNO₃ 浓度 120 g/L、NH₄NO₃ 浓度 100 g/L、液固比 3:1、浸出时间 120 min、浸出温度 90 ℃。与非预处理的直接氨浸相比, 氨浸渣中残留的钼含量从 20.00%降低到 5.13%, 钼的回收率从 75.90%提高到 95.38%。

关键词: 低品位钼精矿; 钼焙砂; 难溶钼酸盐; 预处理; 氨浸

中图分类号: TF84.2

文献标志码: A

钼作为一种重要的高熔点金属, 主要应用于钢铁、军事及石油化工等领域^[1-3]。当前国内外大多以标准钼精矿(含 $w(\text{Mo}) \geq 45\%$)作原料, 采用传统工艺(钼精矿—焙烧—氨浸—酸沉—结晶)生产钼酸铵或钼酸钠, 钼的回收率一般在 85%~92%^[4-5]。然而随着钼工业的发展, 高品位和易处理的含钼矿石越来越少, 低品位和复杂矿的比例逐渐增加, 其分离、提取技术的研究显得越来越迫切^[6-8]。

目前, 提高低品位钼精矿焙砂中钼回收率的方法主要有氨浸渣再处理^[9-10]和钼焙砂酸预处理^[11-12]。氨浸渣再处理^[10]一般是将氨浸渣再焙烧或湿法浸出, 使氨浸渣中的难溶钼酸盐转化为易溶于水的钼化合物, 与传统生产工艺相比, 氨浸渣再处理增加了钼生产的工艺流程。目前, 不少学者、生产厂家在氨浸前, 对钼焙砂进行酸预处理, 孙凯学等^[11]研究钼焙砂的酸洗工艺条件, 薛夏英^[12]研究酸预处理工艺中酸的加入量及种类, 结果表明, 钼焙砂经酸洗工艺后所得到的滤饼中杂质含量大大降低, 氨浸过程钼的浸出率提高。但在酸处理过程, 部分钼被溶解而使钼的损失增大, 不利于提高钼的总回收率^[13]。本文作者针对低品位钼精矿焙烧所得焙砂进行 HNO₃/NH₄NO₃ 预处理, 将难

溶于氨水的钼酸盐转化为可溶钼的同时, 减少预处理过程钼的损失, 从而高效回收利用低品位钼精矿中的钼。

1 实验

1.1 实验原料

实验用钼精矿的化学成分组成如表 1 所示。可知, 原料中钼含量为 39.27%, 为低品位钼精矿($w(\text{Mo}) < 45\%$ (质量分数)), 杂质含量高, 主要成分为 Fe、SiO₂、CaO、MgO。

钼精矿的 XRD 谱如图 1 所示。由图 1 可知, 钼精矿中主要矿物为辉钼矿, 脉石矿物主要有镁硅酸盐、硫铁矿等。

表 1 钼精矿化学成分

Table 1 Chemical composition of molybdenum concentrate (mass fraction, %)

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

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(513042453); 中国博士后科学基金特别资助(2014T70691); 中国有色矿业集团总公司科技项目(2013KJH06); 中南大学“创新驱动计划”(2015CX005); 湖南省战略金属矿产资源清洁高效利用协同创新中心资助

收稿日期: 2015-02-09; **修订日期:** 2015-10-30

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

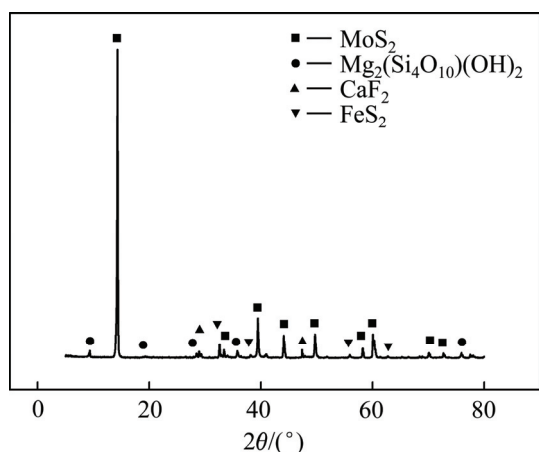


图1 低品位钼精矿的 XRD 谱

Fig.1 XRD pattern of low grade molybdenum concentrate

实验中用到的试剂有硝酸、硝酸铵、硝酸钾、硝酸钠、氨水, 品级均为分析纯。

1.2 实验方法

钼精矿焙烧采用 $d\ 38\ \text{mm} \times 550\ \text{mm}$ 石英玻璃反应罐, 其中放置一装料杯, 将 25 g 钼精矿小球装入料杯中。实验开始前, 向已达到预设温度的立式管炉中通入流量为 5 L/min 的氮气, 直至设备温度重新达到预设温度, 然后向反应罐中通入空气。焙烧一定时间后, 得到钼焙砂。

钼焙砂预处理的方法是在烧杯中按液固比加入一定量预处理液, 将烧杯置于恒温水浴锅中加热到实验温度后加入钼焙砂, 反应到预设时间后, 将预处理矿浆过滤, 得到含钼酸的预处理渣, 用于后续氨浸实验研究。

氨浸实验是按液固比量取一定量的氨水置于烧杯中, 把烧杯放入设定好温度的水浴锅中加热, 加入一定量的钼焙砂或预处理滤渣加入烧杯中, 浸出一定时间后, 过滤、烘干得到氨浸渣, 检测氨浸渣中的钼含量。

预处理过程在尽量将钼焙砂中的含钼矿物转化成钼酸的同时, 将钼尽量保留在滤渣中。因此, 采用钼的保留率评价预处理过程钼的损失情况, 钼保留率(φ)是指在预处理条件下钼元素保留在预处理渣中的量与其在钼焙砂中的总量之含量, 其计算式为

$$\varphi = \frac{M\vartheta}{Q\alpha} \times 100\% \quad (1)$$

式中: φ 为钼的保留率, %; Q 为钼焙砂干质量, g;

α 为钼焙砂钼含量, %; M 为预处理渣干质量, g; ϑ 为预处理渣中钼含量, %。

采用浸出率评价氨浸过程钼的浸出效率, 浸出率是指在氨浸条件下钼元素转入溶液中的量与其浸出前原料中钼总量的含量, 其计算式为^[14-15]

$$\psi = \frac{q\beta - \sigma}{q\beta} \times 100\% \quad (2)$$

式中: ψ 为钼的浸出率, %; ε 为钼的回收率, %; q 为氨浸前物料干质量, g; β 为氨浸前物料的钼含量, %; m 为氨浸渣渣干质量, g; σ 为氨浸渣中钼含量, %。

对于预处理-氨浸过程, 采用钼的回收率评价钼的总体回收情况, 钼的回收率(ε)是指钼焙砂经预处理、氨浸后, 钼元素转入到氨浸溶液中的量与钼焙砂中钼总量的含量, 其计算式为

$$\varepsilon = \varphi \times \psi \quad (3)$$

2 结果与讨论

2.1 低钼焙砂氨浸特征

在温度 675 °C、时间 2 h、空气流速为 108 mm/s 的焙烧条件下得到的钼焙砂, 其含钼 44.59%, 钼焙砂氨浸后, 氨浸渣中钼含量为 20.00%, 钼浸出率为 75.90%。采用 XRD 分析氨浸前后物相的变化, 其结果如图 2 所示。由图 2 可知, 钼焙砂中钼主要以 MoO_3 形式存在, 此外, 还存在 CaMoO_4 、 MoS_2 等。由氨浸

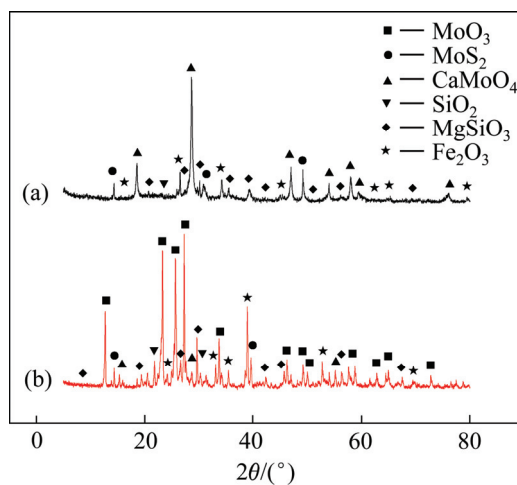


图2 钼焙砂与直接氨浸渣的 XRD 谱

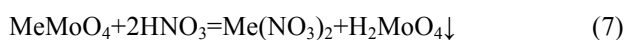
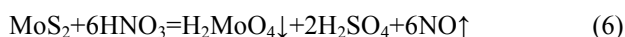
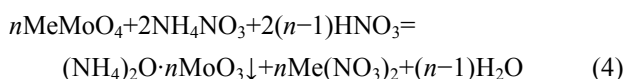
Fig. 2 XRD patterns of molybdenum calcine and residue of direct ammonia leaching: (a) Residue of direct ammonia leaching; (b) Molybdenum calcine

渣的物相可知, MoO_3 全部在氨浸过程被浸出, 而 CaMoO_4 、 MoS_2 残留在氨浸渣中, 这使得钼焙砂钼的浸出率低, 造成钼资源的损失。

2.2 预处理对钼焙砂浸出率的影响

针对钼焙砂直接氨浸浸出率低以及杂质含量高的特点, 在 HNO_3 浓度 120 g/L、 NH_4NO_3 浓度 100 g/L、 NaNO_3 浓度 100 g/L、 KNO_3 浓度 100 g/L、液固比 3:1、温度 90 °C、时间 120 min 条件下进行了 HNO_3 预处理钼焙砂的研究, 结果表明, 钼焙砂经 HNO_3 预处理—氨浸后, 渣中钼含量降至 4.23%(质量分数), 钼总浸出率提高到 83.73%。但在 HNO_3 预处理钼焙砂过程中, 钼保留率较低, 仅为 86.06%, 表明酸预处理过程中钼的损失率高。因此, 研究在 HNO_3 预处理时添加剂种类对钼保留率及浸出率的影响, 其结果见表 2。由表 2 可知, 加入硝酸盐后, 产生了“盐效应”, 提高钼的保留率和回收率能够有效地回收钼焙砂中的钼, 其中 NH_4NO_3 的效果最佳。

加入 $\text{HNO}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3$ 后, 主要发生的反应见反应式 (4)~(7)。可知, 钼焙砂经 $\text{HNO}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3$ 预处理后, 钼主要以 MoO_3 、 H_2MoO_4 以及多钼酸铵形式存在于预处理渣中, 而 Cu、Fe、Ca、Mg 等有害元素大部分以离子形式进入浸出液中被除去, 降低了这些金属元素进入氨浸过程的含量, 为后期净化打下了很好的基础^[16]。

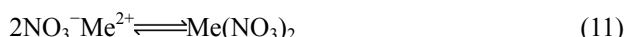
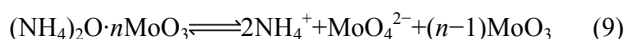


式中: Me^{2+} 为 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等的二价金属离子; n 为钼酸根个数, n 为 9~12。

当 HNO_3 过量时, 会与新生成的钼酸发生反应:



钼焙砂预处理过程中添加 NH_4NO_3 , 其参与的反应见反应式(9)~(11)。 NH_4NO_3 除提供反应必须的 NH_4^+ 外, 也提高了预处理液中 NO_3^- 的浓度, 抑制了钼在预处理溶液中的溶解, 提高了钼的保留率。由于 NH_4NO_3 的电离, 增大了 NH_4^+ 在预处理溶液中的浓度, 继而由于 NH_4^+ 的同离子效应, 使反应(8)的电离平衡向左移动, 从而降低了钼在预处理溶液中的含量, 提高钼保留率。



式中: Me^{2+} 为 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等的二价金属离子; n 为 1~4。

预处理得到的溶液经石灰中和沉降, 将溶液中的 Ca、Cu、Mg、Fe 等杂质含量降到国家规定的排放标准, 沉降渣中主要为 Ca、Cu、Mg、Fe 等成分以及少量的钼, 可集中处理以回收其中的钼。

2.3 $\text{HNO}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3$ 预处理的适宜条件

通过前面的研究可知, $\text{HNO}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3$ 组合能够有效提高预处理过程中钼的保留率以及浸出过程中钼的回收率, 因此, 研究适宜的预处理条件实现低钼焙砂中钼的回收。预处理液 pH 为 0.5 左右; 氨浸条件为: 氨水浓度 10%、氨浸时间 2 h、氨浸温度 70 °C、液固比 10:1。

2.3.1 浓度的影响

在 NH_4NO_3 质量浓度 100 g/L、浸出温度 90 °C、液固比 3:1、浸出时间 120 min 的条件下, 研究 HNO_3 质量浓度对钼焙砂预处理过程钼保留率和浸出过程钼回收率的影响, 其结果如图 3 所示。由图 3 可知, 随着 HNO_3 浓度的增大, 预处理过程中钼保留率和回收率随之增大。这是由于随着 HNO_3 浓度的增大, 难溶钼酸盐转化为钼酸的反应逐渐完全, 而且由于“盐效应”的影响, 降低了溶液中的钼含量, 提高了预处理过程的钼保留率。新生成的钼酸易被氨浸出, 从而提

表 2 预处理添加剂种类的影响

Table 2 Effect of type of pretreatment reagent

Pretreatment reagent	Mo retention rate during pretreatment/%	Mo content in ammonia leaching residue/%	Ammonia leaching rate/%	Comprehensive recovery rate/%
HNO_3	86.06	4.23	97.30	83.73
$\text{HNO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3$	98.19	5.13	97.14	95.38
$\text{HNO}_3 + \text{NaNO}_3$	91.84	4.88	97.28	89.34
$\text{HNO}_3 + \text{KNO}_3$	94.93	4.79	97.32	92.39

高了整个流程的钼回收率。但 HNO_3 过量时, 与新生成的钼酸发生反应(8), 从而降低了钼保留率和回收率, 当 HNO_3 浓度从 40 g/L 增大到 120 g/L 时, 预处理过程钼保留率及回收率逐渐增大; 继续增大 HNO_3 浓度, 过量的 HNO_3 与新生成的钼酸反应生成可溶于水的 $\text{MoO}_2(\text{NO}_3)_2$, 使钼保留率及回收率均有所降低。因此适宜的 HNO_3 浓度为 120 g/L。

在 HNO_3 浓度 120 g/L、浸出温度 90 ℃、液固比 3:1、浸出时间 120 min 的条件下, 研究 NH_4NO_3 浓度对钼焙砂预处理过程钼保留率和浸出过程钼回收率的影响, 其结果如图 4 所示。由图 4 可知, NH_4NO_3 浓度较低时, “盐效应”弱, 钼保留率较低; 随着 NH_4NO_3 浓度的增大, “盐效应”增强, 预处理钼保留率明显提高, 钼回收率增大。当 NH_4NO_3 浓度增加到 100 g/L 时, 钼保留率为 98.19%, 继续增大 NH_4NO_3 浓度, 各项指标变化不大。因此, 适宜的 NH_4NO_3 浓度为 100 g/L。

2.3.2 预处理温度的影响

在 HNO_3 浓度 120 g/L、 NH_4NO_3 浓度 100 g/L、液固比 3:1、浸出时间 120 min 的条件下, 研究不同预处理温度对钼焙砂浸出的影响, 其结果如表 3 所示。由

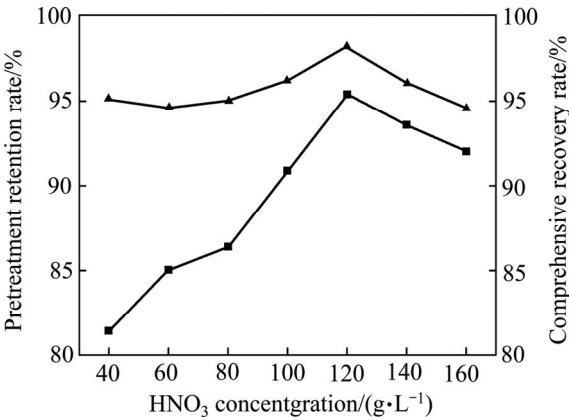


图 3 HNO_3 浓度对钼浸出的影响
Fig. 3 Effect of HNO_3 concentration on molybdenum leaching

表 3 预处理温度对钼浸出的影响

Table 3 Effect of pretreatment temperature on molybdenum leaching

Pretreatment temperature/℃	Mo retention rate during pretreatment/%	Mo content in ammonia leaching residue/%	Ammonia leaching rate/%	Comprehensive recovery rate/%
25	62.34	16.74	78.07	48.67
30	66.87	17.34	78.45	52.37
50	95.27	12.65	91.40	87.08
70	96.32	8.77	94.70	91.22
90	98.19	5.13	97.14	95.38

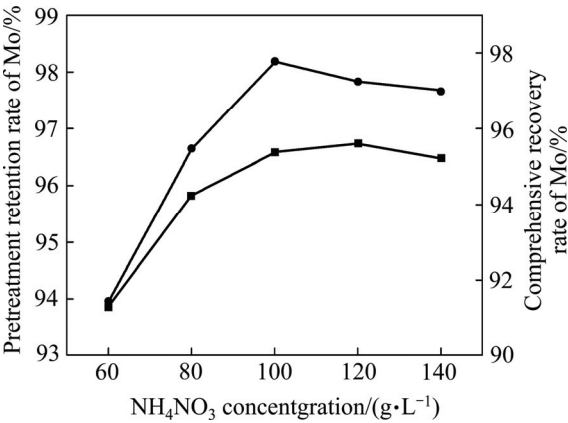


图 4 NH_4NO_3 浓度对钼浸出的影响
Fig. 4 Effect of NH_4NO_3 concentration on molybdenum leaching

表 3 可知, 提高预处理温度, 预处理过程钼的保留率、氨浸过程钼浸出率明显增大。升高温度, 有利于难溶钼酸盐转化为钼酸的反应, 同时增强硝酸盐的电离, 增大预处理液中 NH_4^+ 的浓度, 降低钼在溶液中的溶解度, 提高了预处理过程钼的保留率。由于难溶钼酸盐被溶出, 使得在预处理渣中易溶于氨水的钼含量得到提高, 增大了氨浸过程中钼的浸出率。当温度达到 90 ℃时, 预处理-氨浸钼焙砂浸出效果最佳。

2.3.3 预处理时间的影响

在 HNO_3 浓度 120 g/L、 NH_4NO_3 浓度 100 g/L、浸出温度 90 ℃、液固比 3:1 的条件下, 研究了不同预处理时间对钼浸出的影响, 其结果如表 4 所示。由表 4 可见, 随着预处理时间的延长, 钼保留率和回收率增大, 当预处理时间由 30 min 延长到 120 min, 预处理过程钼保留率和钼的回收率均增大; 继续延长时间到 150 min, 预处理钼保留率和钼的回收率变化不大。延长预处理时间, 在 “盐效应” 的作用下, 提高了预处理过程钼保留率, 同时难溶钼酸盐转化为钼酸的反应

逐渐完全, 增大了后续氨浸过程的钼浸出率, 但时间过长, 浸出率将改变不大而又影响生产周期。因此, 预处理的适宜时间为 120 min。

2.3.4 预处理液固比的影响

在 HNO_3 浓度 120 g/L、 NH_4NO_3 浓度 100 g/L、浸出温度 90 ℃、浸出时间 120 min 的条件下, 研究了不同预处理液固比对钼浸出的影响, 其结果如表 5 所示。由表 5 可知, 增大液固比, 预处理过程钼保留率先升高后降低, 而氨浸过程中钼浸出率先增大后趋于平缓。矿浆浓度随液固比的变化相应变化, 随着液固比增大, 矿浆浓度降低, 流动性变好, 改善反应生成物向浸出液中扩散的条件, 有利于难溶钼酸盐转化为钼酸的反应, 从而增大氨浸过程钼的浸出率, 但液固比过大, $\text{HNO}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3$ 耗量增大, 使钼焙砂中的钼酸盐得到充

分溶解, 过量的 HNO_3 与新生成的钼酸反应, 从而降低了钼保留率; 预处理渣中的钼酸在氨浸过程全部被浸出, 因此预处理渣氨浸过程钼浸出率趋于平缓。因此, 预处理适宜的液固比为 3:1。

综上所述可知, 预处理的最佳条件是 HNO_3 浓度 120 g/L, NH_4NO_3 浓度 100 g/L, 浸出温度 90 ℃, 液固比 3:1, 浸出时间 120 min, 在此条件下, 预处理过程钼保留率为 98.19, 预处理-氨浸整个流程钼的回收率达到 95.38%, 最终氨浸渣钼含量将至 5.13%。

2.4 预处理效果

$\text{HNO}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3$ 预处理钼焙砂可以提高氨浸过程钼的浸出率。对 $\text{HNO}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3$ 预处理后的浸渣进行化学分析, 其结果见表 6。由表 6 可知, 预处理过程

表 4 预处理时间对钼浸出的影响

Table 4 Effect of pretreatment time on molybdenum leaching

Pretreatment time/min	Mo retention rate during pretreatment/%	Mo content in ammonia leaching residue/%	Ammonia leaching rate/%	Comprehensive recovery rate/%
30	95.26	10.81	93.05	88.64
60	96.14	6.88	95.99	92.28
90	96.13	5.42	96.96	93.21
120	98.19	5.13	97.14	95.38
150	98.09	4.94	97.30	95.44

表 5 预处理液固比对钼浸出的影响

Table 5 Effect of liquid-solid ratio of pretreatment on molybdenum leaching

Liquid-solid ratio of pretreatment	Mo retention rate during pretreatment/%	Mo content in ammonia leaching residue /%	Ammonia leaching rate/%	Comprehensive recovery rate/%
1:1	96.40	13.78	88.74	85.55
3:1	98.19	5.13	97.14	95.38
5:1	95.86	5.00	97.21	93.19
7:1	94.41	4.53	97.49	92.04
9:1	92.49	4.23	97.64	90.31

表 6 $\text{HNO}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3$ 溶液预处理效果

Table 6 Effect of pretreatment in $\text{HNO}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3$ solution

Element	Mass fraction/%		Dissolution rate during pretreating/%
	Molybdenum calcine before pretreating	Residue produced by pretreating	
Mo	45.59	50.01	1.81
Ca	5.59	1.55	75.71
Fe	3.79	1.09	74.81
Cu	0.79	0.079	91.24
Mg	4.4	2.30	54.21
Al	1.49	1.20	29.45

各金属杂质大部分被溶出。其 XRD 物相分析如图 5 所示, 可知钼焙砂经预处理后, CaMoO_4 的衍射峰消失, 钼大部分以易溶于氨水的 MoO_3 、 H_2MoO_4 形式存在。

钼焙砂经 $\text{HNO}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3$ 预处理-氨浸工艺后, 钼的回收率可达 95.38%。由图 5 的氨浸渣物相组成可知最终氨浸渣中 MoO_3 、 H_2MoO_4 的衍射峰已全部消失, 说明 MoO_3 、 H_2MoO_4 在氨浸中全部被浸出, 残留于渣中的钼主要以未氧化的 MoS_2 存在。

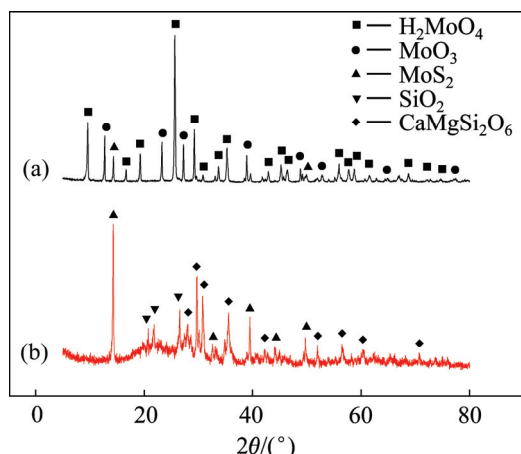


图 5 预处理渣与最终氨浸渣的 XRD 谱

Fig. 5 XRD patterns of residue of pretreatment and residue of final ammonia leaching

3 结论

1) 采用传统工艺处理低品位钼精矿, 由于焙烧时生成了大量的难溶钼酸盐, 导致了钼浸出率低, 造成钼资源的流失, 因此, 必须采用强化措施来提高钼浸出率, 减少钼资源的损失。

2) 采用 $\text{HNO}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3$ 预处理强化浸出低品位钼焙砂, 适宜工艺条件是: HNO_3 浓度 120 g/L、 NH_4NO_3 浓度 100 g/L、液固比 3:1、浸出时间 120 min、浸出温度 90 °C。在此工艺条件下, 钼的回收率达到 95.38%。

3) 化学分析和 XRD 分析表明: 低品位钼焙砂经过 $\text{HNO}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3$ 预处理后, 难溶钼酸盐完全转化为易溶于氨水的钼酸, 提高了钼的回收率。

REFERENCES

[1] 俞娟, 杨洪英, 周长志, 柴双. 某难选铜钼混合矿分离浮选试验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2008(6): 6-9.
YU Juan, YANG Hong-ying, ZHOU Chang-zhi, CHAI Shuang.

Experimental study on separating a refractory copper-molybdenum mixed ore[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2008(6): 6-9.

[2] CAO Zhan-fang, ZHONG Hong, QIU Zhao-hui, LIU Guang-yi, ZHANG Wen-xuan. A novel technology for molybdenum extraction from molybdenite concentrate[J]. Hydrometallurgy, 2009, 99(5): 2-6.

[3] 甘敏, 范晓慧, 张麟, 姜涛, 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, 24(12): 3115-3122.
GAN Min, FAN Xiao-hui, ZHANG Lin, JIANG Tao, 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, 24(12): 3115-3122.

[4] JOSEPH D L, LEONID N S. Thermodynamic modeling of atmospheric hydrometallurgical removal of[J]. Hydrometallurgy, 2014, 150: 9-13.

[5] VANDENBERGA J A M, YANG Y, NAUTA H H K, VAN SANDWIJK A, REUTER M A. Comprehensive processing of low grade sulphidic molybdenum ores[J]. Minerals Engineering, 2002, 15: 879-883.

[6] KUMAR M, MANKHAND T R, MURTH D S R, MUKHOPADHYAY R, PRASAD P M. Refining of a low-grade molybdenite concentrate[J]. Hydrometallurgy, 2007, 86(2): 56-62.

[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): 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.

[8] WANG Ming-yu, WANG Xue-wen, LIU Wan-li. A novel technology of molybdenum extraction from low grade Ni-Mo ore[J]. Hydrometallurgy, 2009, 79(2): 126-130.

[9] CHEN Yun, FENG Qi-ming, SHAO Yan-hai, ZHANG Guo-fan, OU Le-ming, LU Yi-ping. Investigations on the extraction of molybdenum and vanadium from ammonia leaching residue of spent catalyst[J]. International Journal of Mineral Processing, 2006, 79(1): 42-48.

[10] 陈敏. 回收氨浸渣中钼资源的新工艺研究与生产实践[J]. 中国钼业, 2011, 35(5): 4-6.
CHEN Min. New technology and production practice on the recovery of ammonia leaching residue from molybdenum resources[J]. China Molybdenum Industry, 2011, 35(5): 4-6.

[11] 孙凯学, 姜太, 刘智全. 酸盐预处理系统研究[J]. 河北化工, 2010, 33(1): 8-10.
SUN Kai-xue, JIANG Tai, LIU Zhi-quan. Research on acid salt pretreatment[J]. Hebei Chemical, 2010, 33(1): 8-10.

[12] 薛夏英. 生产高纯钼酸铵酸盐预处理加酸种类研究[J]. 中国

- 钼业, 2000, 24(6): 42–44.
- XUE Xia-ying. Study on the species of adding acid in the pretreatment of acid and salt on the production of high purity ammonium molybdate[J]. China Molybdenum Industry, 2000, 24(6): 42–44.
- [13] SAHA A K, SRINIVASAN S R, AKREKAR D D. Acid treatment for purification and enrichment of low-grade molybdenite concentrate[J]. National Metallurgical Laboratory Journal, 1985, 27(3/4): 46–55.
- [14] FORWARD F A, WARREN I H. Extraction of metals from sulphides by wet methods[J]. Metallurgical Reviews, 1960: 137–164.
- [15] PRASAD P M, MANKHAND T R, PRASAD A J K. Molybdenum extraction processes: An overview[J]. National Metallurgy Laboratory Technical Journal, 1997, 39(2): 39–58.
- [16] 向铁根. 钼冶金[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2002: 69–73.
- XIANG Tie-gen. Molybdenum metallurgy[M]. Changsha: Central South University Press, 2002: 69–73.

Strengthening leaching for low grade molybdenum calcine by $\text{HNO}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3$ pretreatment technology

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

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

2. Daye Non-Ferrous Metals Group Holdings Co., Ltd., Huangshi 435100, China)

Abstract: Molybdenum was extracted by hydrometallurgy leaching from low grade molybdenum calcine. The mineral compositions of the calcine roasted from low grade molybdenum concentrate were tested by X-ray diffraction. The results indicate that the leaching rate by ammonia is low because of the existence of molybdate and low state of molybdenum phase in the molybdenum calcine. The strengthening leaching for low grade molybdenum calcine by $\text{HNO}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3$ pretreatment was investigated. The results show that the undissolved molybdate is translated into dissolved molybdate in ammonia leaching by the $\text{HNO}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3$ pretreatment. Meanwhile, the loss of molybdenum is restrained with the effect of acid and salt. Thus, the comprehensive recovery rate of molybdenum is improved. The operating parameters of optimum process is established as follows: HNO_3 concentration is 120 g/L, NH_4NO_3 concentration 100 g/L, liquid-solid ratio 3:1, pretreating time 120 min, reaction temperature 90 °C. Compared with the direct ammonia leaching without pretreatment, the molybdenum content in the ammonia leaching residue reduces from 20.00% to 5.13%, and the comprehensive recovery rate of molybdenum increases from 75.90% to 95.38% with the processing of pretreating-ammonia leaching.

Key words: low grade molybdenum concentrate; molybdenum calcine; undissolved molybdate; pretreatment; ammonia leaching

Foundation item: Project(513042453) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (2014T70691) supported by Postdoctoral Science Foundation, China; Project(2013KJJH06) supported by China Nonferrous Metal Mining (Group) Co., Ltd, China; Project(2015CX005) supported by Innovation Driven Plan of Central South University, China; Project supported by Hunan Provincial Co-Innovation Center for Clean and Efficient Utilization of Strategic Metal Mineral Resources, China

Received date: 2015-02-09; **Accepted date:** 2015-10-30

Corresponding author: FAN Xiao-hui; Tel: +86-731-88830542; E-mail: csufanxiaohui@126.com

(编辑 李艳红)