



铈钼矿硫酸焙烧提取铈钼

刘 康, 向秋林, 师留印, 黄 永

(中国核工业集团有限公司 核工业北京化工冶金研究院, 北京 101149)

摘 要: 采用硫酸焙烧-水浸法强化过程高效提取铈钼矿中的铈钼, 运用单因素试验考察焙烧过程参数对铈钼浸出率的影响。结果表明: 硫酸焙烧过程推荐参数为酸矿质量比 0.5:1、硫酸浓度 82%、焙烧温度 270 ℃、焙烧时间 120 min。优化条件下验证实验所得焙烧熟料水浸后铈钼浸出率可达 92%~93%和 81%~84%, 较现有低温直接酸浸过程铈浸出率(85%~90%)有一定提高, 钼浸出率(45%~50%)有大幅提高。对原矿、焙烧熟料、浸出渣物相进行 XRD 分析后发现, 铈钼矿经过硫酸焙烧和水浸后主要组分已由原矿中铝硅酸盐和 SiO_2 转变为浸出渣中 SiO_2 。

关键词: 铈钼矿; 硫酸焙烧; 水浸; 浸出率; 强化过程

文章编号: 1004-0609(2019)-04-0858-06

中图分类号: TF 841.2; TL212.1

文献标志码: A

我国核电工业的快速发展使天然铈需求未来将以每年 4% 的速度持续增长, 而传统单一铈矿资源日渐稀少, 故而从铈多金属共伴生矿中综合回收铈及其他有价组分正日益受到重视。这也成为保证天然铈有效供应的一种途径^[1-5]。

铈和钼化学性质较为相似(价电子为 6 个, 氧化值以 +4 和 +6 为主), 因此铈钼伴生矿比较常见, 国外处理铈钼伴生资源实例较多^[6-9]; 法国 Lodeve 公司使用碱法加压系统处理铈钼伴生矿石, 其中 Na_2CO_3 为浸出剂, 菱铁矿为氧化剂, 每年生产铈约 1000 t, 回收率 94%, 还生产大量副产品粗钼(15%Mo, 质量分数)。美国 Grants 公司和 Edgement 公司采用常压硫酸浸出处理含铈钼物料铈钼矿石与褐煤, 使用 NaClO_3 为氧化剂。墨西哥比亚阿尔达马厂使用常规碱浸处理含钼铈矿石, 浸出剂为 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$, 铈钼回收率分别为 68.7%、74.8%。埃及东南沙漠中的变质砂岩型铈矿中含有辉钼矿, 其在中采用共提取和共沉淀工艺使钼直接进入铈浓缩物产品中^[10-11]。印度铈业公司采用添加 Li_2SO_4 高温焙烧+碱浸方法从铈矿中回收钼, 回收率可达 93%^[12-14]。

国内某铈钼伴生矿中钼存在形式复杂, 除钼华、铁钼华、钨钼钙矿等钼矿物, 还普遍存在胶硫钼矿, 即以凝胶状、球粒产出的均质非晶质、胶质 MoS_2 。由于内生成矿次序所致, 呈黑色细粉末状或胶状产出的

非晶质、胶质 MoS_2 往往为附着在铈、钼矿物表面的表生矿, 并对所附着矿石形成致密硫化物包裹。因此其阻碍浸出剂向包裹体内部渗透及氧化剂对钼矿物氧化, 故使常规酸浸过程难度增加, 铈钼浸出率只维持在 85%~90%、45%~50%。应采用强化冶金过程破坏该包裹体从而提高铈钼回收率, 硫酸焙烧法作为一种强化方法已用于处理稀土精矿^[15]、红土镍矿^[16-17]、石煤^[18]、粉煤灰^[19-20]等矿物和二次资源, 但尚未见其在铈钼矿提取铈钼过程中应用的报道。

本文采用硫酸焙烧+水浸过程处理某铈钼伴生矿, 研究考察酸矿质量比、硫酸浓度、焙烧温度、焙烧时间等因素对铈钼浸出率影响, 旨在探索一种从难处理铈钼伴生矿中高效提取铈钼的技术路线。

1 实验

1.1 原料和试剂

实验所用铈钼矿化学成分如表 1 所示, 其主要组分为 SiO_2 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 , 三者质量和已占总质量的 86%, 有价组分 U 占比为 0.192%, 其中 50% 的为 U^{6+} ; Mo 含量为 1.250%(质量分数)。该矿 XRD 谱见图 1。由图 1 可见, 铈钼矿主要物相为铝硅酸盐, 图谱中还有个别 U、Mo 衍射峰, 表明该矿在磨细至可过 74 μm

标准筛分析时已具有较好的解离度。图 2 所示为该矿的电子探针微区分析图。实验所用试剂 $\text{H}_2\text{SO}_4(98\%)$ 为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 去离子水为实验室自制。

表 1 铈钼矿化学成分

Table 1 Chemical composition of U-Mo ore (mass fraction, %)

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	K_2O
73.810	8.580	3.590	0.820	0.389	1.157
U	U^{6+}	Mo	ΣFe	Fe^{3+}	S
0.192	0.097	1.250	2.810	2.470	4.000

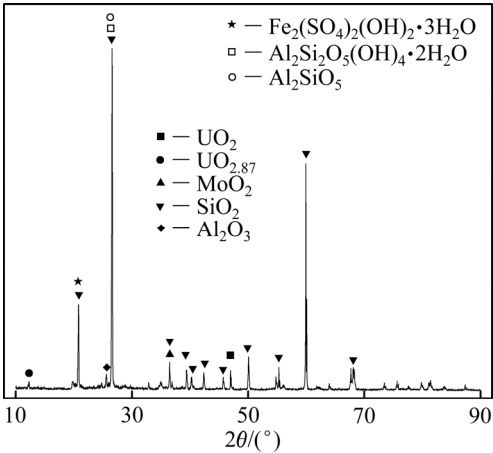


图 1 铈钼矿 XRD 谱
Fig. 1 XRD pattern of U-Mo ore

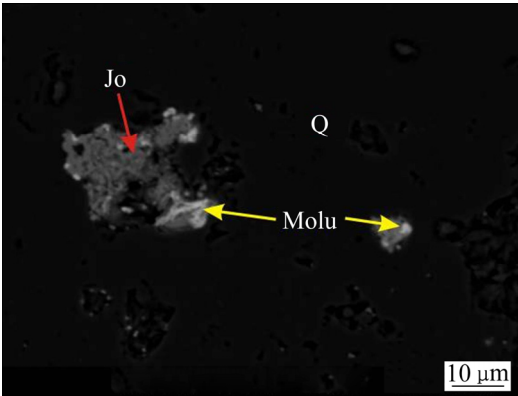


图 2 铈钼矿的 EMPA 像
Fig. 2 EMPA image of U-Mo ore (Molu—Moluranite; Jo—Jordisite; Q—Quartz)

1.2 实验过程和分析方法

块状铈钼矿经颚式破碎机粗碎、对辊式破碎机细碎、球磨机球磨至 $>98\%$ 颗粒粒径可通过 0.15 mm 标准筛。磨后矿石烘干去除附着水, 单次实验取 50 g 磨后铈钼矿与一定浓度硫酸按照实验设定酸灰质量比在

刚玉坩埚中混合均匀, 坩埚加盖后放入箱式电阻炉中升温至实验温度并保温一定时间。焙烧熟料磨细后在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 去离子水中以液固质量比 $5:1$ 和搅拌速率 600 r/min 浸出 6 h ; 经固液分离得熟料浸出液, 浸出渣烘干后和浸出液分别分析, 根据浸出液体积、浸出液 U 和 Mo 质量浓度、浸出渣质量、浸出渣 U 和 Mo 质量分数分别计算液计浸出率和渣计浸出率, 并取二者平均值作为单次实验 U、Mo 浸出率。实验流程图如图 3 所示。

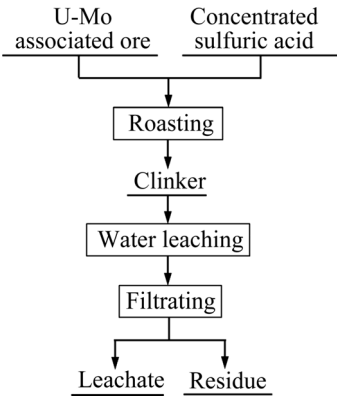


图 3 铈钼矿实验流程图
Fig. 3 Schematic diagram of U-Mo ore experiment

X 射线荧光光谱仪(XRF-1800X, SHIMADZU, 日本)分析铈钼矿化学成分; X 射线衍射仪(RigakuD: MAX-RB12KW, 日本)鉴定原矿、焙烧熟料和浸出渣物相; 电子探针分析仪(EMPA, JXA-8100, JEOL, 日本)对原矿进行微区成分分析; 浸出液中 U、Mo 质量浓度由 ICP 分析仪(OPTIMA 7000DV, Perkinelmer, 美国)测试; 原矿中 U 和 U^{6+} 、总 Fe 和 Fe^{3+} 、Mo 分析方法分别为硫酸-亚钛-钒酸铵容量法、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 滴定法、硫氰酸钾分光光度法。

2 结果与讨论

2.1 硫酸焙烧过程铈钼转化机制

铈钼矿硫酸焙烧过程主要化学反应如式(1)~(5)所示, 可见 UO_2 经 O_2 和浓 H_2SO_4 先氧化为 UO_3 , 然后化合生成 UO_2SO_4 ; 而 UO_3 直接与 H_2SO_4 化合为 UO_2SO_4 。胶铈钼矿 MoS_2 则被 O_2 和浓 H_2SO_4 氧化为 H_2MoO_4 。在后续水浸过程中 UO_2SO_4 可直接转入溶液, H_2MoO_4 则通过溶解为 MoO_4^{2-} 、再与 H_2SO_4 反应转变为 MoO_2^{2+} 等方式转入溶液。图 4 所示为以上反应的热力学 $\Delta_r G_m^\ominus$ 计算结果, 表明各个反应在硫酸焙烧过程参考温度区间内均有较大进行趋势, 这即为铈钼

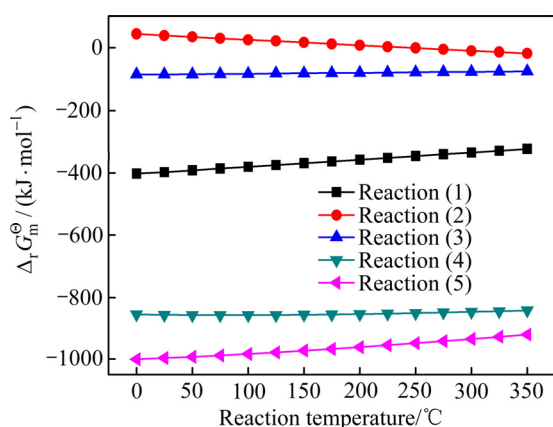
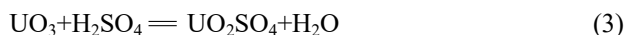
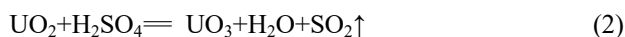
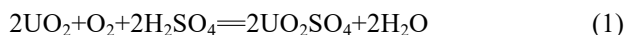


图4 铀钼矿硫酸焙烧过程主要化学反应热力学计算

Fig. 4 Main chemical reactions thermodynamic calculation of U-Mo ore sulfuric during acid roasting process

矿物的物相转变及后续的水浸过程提供理论基础。



2.2 酸矿质量比对铀钼浸出率的影响

图5所示为酸矿质量比与铀钼浸出率关系曲线,其中酸矿质量比取值从0.1至1.5,且前半程取值间距为0.1,后半程取值间距为0.2。其他实验条件为硫酸浓度98%,焙烧温度270℃,焙烧时间120 min。由图5可见,U浸出率在酸矿质量比0.7时达到峰值93.55%,而Mo浸出率在酸矿质量比1.1时有峰值96.30%。二者拥有几乎相反的试验规律:即U浸出率先随酸矿质量比的增加缓慢上升,在越过峰值后则急剧降低;而Mo浸出率则是先随酸矿质量比的增加迅速提高,但在越过峰值后则缓慢降低。可见高酸矿质量比对Mo矿物转化很有利,而对U矿物转化有强烈抑制作用。这可能是由于在焙烧体系中硫酸加入量过多则会在化学反应和硫酸分解中生成过多 SO_2 ,其将已经氧化生成的 U^{6+} 重新还原为 U^{4+} ,致使U在后续水浸过程中无法进入溶液。两条曲线交点为酸矿质量比约0.8,故合适酸矿质量比应 <0.8 ,因此,综合U、Mo浸出率和酸耗等情况分析,推荐适宜酸矿质量比为0.5。

2.3 硫酸浓度对铀钼浸出率的影响

图6所示为硫酸浓度与铀钼浸出率关系曲线。其中硫酸浓度取值从70%至98%,间距为4%。其他实

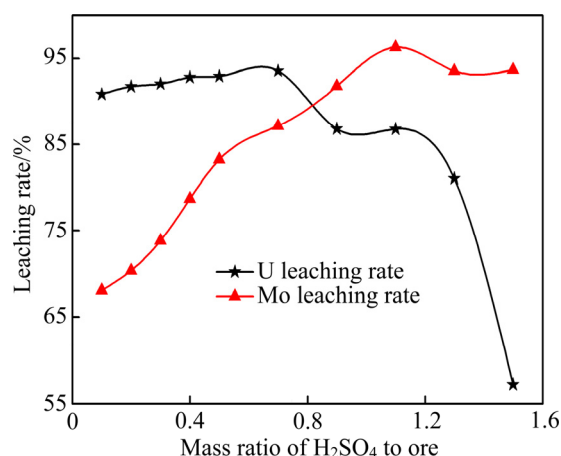


图5 酸矿质量比对铀钼浸出率的影响

Fig. 5 Effect of mass ratio of H_2SO_4 to ore on leaching rate of U and Mo

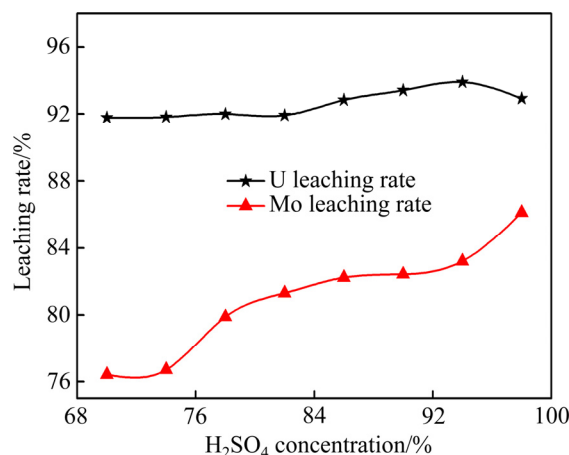
图6 H_2SO_4 浓度对铀钼浸出率的影响

Fig. 6 Effect of H_2SO_4 concentration on leaching rate of U and Mo

验条件为酸矿质量比0.5:1,焙烧温度270℃,焙烧时间120 min。由图6可见,U浸出率在硫酸浓度增加至82%时,几乎一直持平,并在硫酸浓度继续增大时有小幅增加;在硫酸浓度94%时,U浸出率出现峰值,为93.92%,随后,U浸出率出现小幅降低。而Mo浸出率则是随硫酸浓度的增加一直升高,并在硫酸浓度为98%时达到峰值(为86.13%)。该规律与图5中两条曲线交点之前部分较为类似。说明硫酸浓度与酸矿质量比同为硫酸焙烧过程的物料因素,且硫酸浓度升高所带来的体系酸量增加幅度和增加速率远小于酸矿质量比所带来的体系酸量变化,故Mo浸出率增长趋势较为平缓。考虑到酸耗是企业生产的重要经济技术指标,故在U、Mo浸出率没有特别大降低前提下应尽量减小硫酸浓度,因此,选取优化硫酸浓度为82%。

2.4 焙烧温度对铈钼浸出率的影响

图 7 所示为焙烧温度与铈钼浸出率关系曲线, 其中焙烧温度取值从 190 ℃至 310 ℃, 间距为 20 ℃。其他实验条件为酸矿质量比 0.5:1, 硫酸浓度 82%, 焙烧时间 120 min。由图 7 可见, 在所考察焙烧温度范围内 U 浸出率为 92%~93%, 近乎持平; Mo 浸出率随焙烧温度增长较快, 从 190 ℃时 61.92%增长至 270 ℃时峰值 85.79%, 当温度超过 270 ℃后其开始降低。温度是焙烧操作的过程因素, 其升高可有效降低目标金属与硫酸反应的活化能, 从而使 U、Mo 浸出率得以增加。此外, 该铈钼矿中 U 组分更易被氧化并与硫酸反应, 因此在较低焙烧温度时已有较高浸出率; 相对而言, 胶硫钼矿中 Mo 组分需在更高温度下才能被氧化并与硫酸反应, 这也为该铈钼矿中 Mo 使用常温酸浸时浸出率较低的原因。Mo 浸出率最后的降低可归因于温度过高使体系内硫酸分解进而有效酸量减少。因此, 综合考量 U、Mo 浸出率和能耗, 确定适宜焙烧温度为 270 ℃。

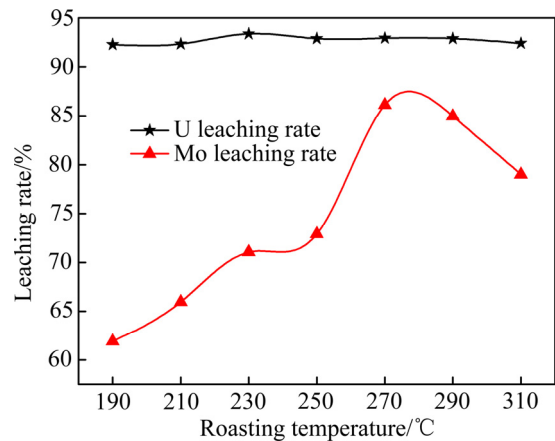


图 7 焙烧温度对铈钼浸出率的影响
Fig. 7 Effect of roasting temperature on leaching rate of U and Mo

2.5 焙烧时间对铈钼浸出率的影响

图 8 所示为焙烧时间与铈钼浸出率关系曲线, 其中焙烧时间取值从 20 min 至 120 min, 间距为 20 min。其他实验条件为酸矿质量比 0.5:1, 硫酸浓度 82%, 焙烧温度 270 ℃。由图 8 可见, 在所考察焙烧时间范围内 U 浸出率几乎无较大变化; Mo 浸出率随焙烧时间增加而持续增长。焙烧时间与焙烧温度类似, 均为焙烧操作过程因素。因此, O₂ 和 H₂SO₄ 要穿过胶硫钼矿包裹层并和被包裹 Mo 组分发生反应, 必需在一定焙烧温度下经过长时间的渗透累积才能完成该步骤。考虑到 U、Mo 浸出率, 因此, 120 min 可作为优化焙烧

时间参数。
采用以上单因素试验所得推荐参数进行铈钼矿硫酸焙烧 5 次平行验证试验, 结果如表 2 所示。可见 U、Mo 综合浸出率为 92%~93%、81%~84%。

2.6 焙烧熟料和浸出渣表征

图 9 所示为焙烧熟料 XRD 谱。由图 9 可见, 在

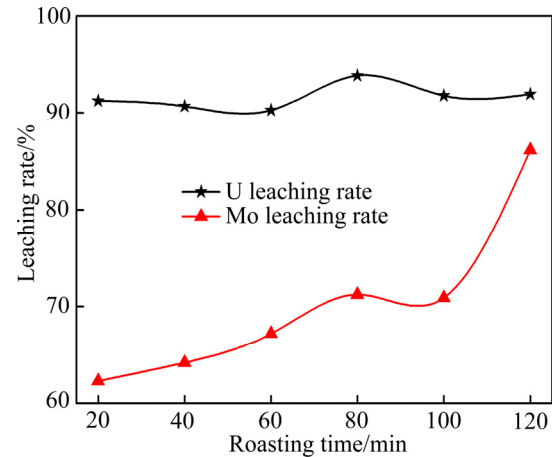


图 8 焙烧时间对铈钼浸出率的影响
Fig. 8 Effect of roasting time on leaching rate of U and Mo

表 2 铈钼矿硫酸焙烧过程验证实验
Table 2 Verification experiments of U-Mo ore sulfuric roasting process

Time	Leaching rate/%	
	U	Mo
1	92.85	82.71
2	92.91	83.56
3	93.08	84.02
4	92.39	81.93
5	92.77	82.95

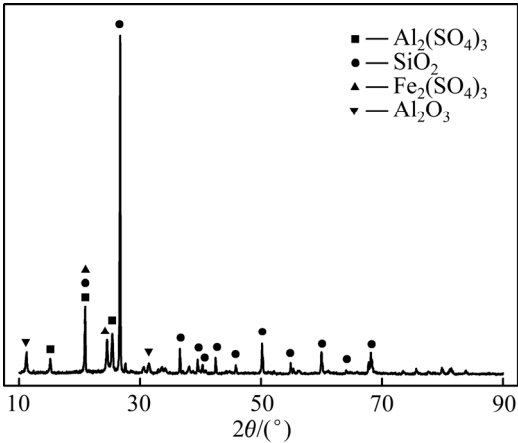


图 9 铈钼矿硫酸焙烧熟料 XRD 谱
Fig. 9 XRD pattern of sulfuric acid roasting clinker from U-Mo ore

焙烧熟料中主要物相已由原矿中的铝硅酸盐转变为 SiO_2 ，而 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 则分别以其硫酸盐 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 形式存在，此外还有个别未反应完全的 Al_2O_3 特征峰存在。图 10 所示为浸出渣 XRD 谱。由图 10 可看出，焙烧熟料经过水浸后可溶物均已进入浸出液中，而渣中则只剩 SiO_2 。

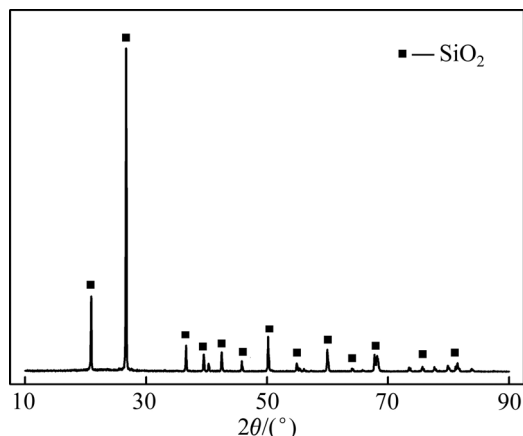


图 10 焙烧熟料水浸渣 XRD 谱

Fig. 10 XRD pattern of water leaching residue from roasting clinker

3 结论

1) 通过热力学计算表明，U、Mo 组分在硫酸焙烧过程中将会转变为 UO_2SO_4 、 H_2MoO_4 。前者水浸直接进入溶液，后者在水浸中则继续转变为 MoO_4^{2-} 、 MoO_4^{2-} 。

2) 铀钼矿硫酸焙烧过程所得推荐技术参数为酸矿质量比 0.5:1、硫酸浓度 82%、焙烧温度 270 °C、焙烧时间 120 min，所得焙烧熟料经热水浸出后获得 U 和 Mo 浸出率可达 92%~93%和 81%~84%。

3) XRD 分析结果显示，铀钼矿经过硫酸焙烧和水浸，主要物相由原矿中铝硅酸盐和 SiO_2 转变为熟料中 SiO_2 和可溶性硫酸盐再到浸出渣中单一 SiO_2 。

REFERENCES

[1] 杨雨山, 喻清, 胡南, 丁德馨. 微波预处理对堆浸铀尾渣中铀浸出行为的影响及机理[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(6): 1356–1363.
YANG Yu-shan, YU Qing, HU Nan, DING De-xin. Effect of microwave pretreatment on leaching behavior of uranium in heap-leached uranium tailings and its mechanism[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(6): 1356–1363.

[2] 李密, 张彪, 张晓文, 黄婧, 丁德馨, 叶勇军. 从低品位铀尾矿中氧化浸出铀[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(1): 145–154.
LI Mi, ZHANG Biao, ZHANG Xiao-wen, HUANG Jing, DING De-xin, YE Yong-jun. Oxidizing leaching of uranium from low-grade uranium tailings[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27(1): 145–154.

[3] 李密, 黄婧, 戴士祥, 张晓文, 张彪, 丁德馨. 采用 HF 和 HClO_4 从铀尾矿中浸出铀的试验研究[J]. 中国矿业大学学报, 2016, 45(3): 639–645.
LI Mi, HUANG Jing, DAI Shi-xiang, ZHANG Xiao-wen, ZHANG Biao, DING De-xin. Extraction of uranium from uranium tailings by acid leaching with HF and HClO_4 [J]. Journal of Chinese University of Mining & Technology, 2016, 45(3): 639–645.

[4] OHASHI Y, MURASHITA S, NOMURA M. Extraction of uranium from solid waste containing uranium and fluorine[J]. Minerals Engineering, 2014, 61: 32–39.

[5] COSTINE A, NIKOLOSKI A N, COSTA M D, CHONG K F, HACKL R. Uranium extraction from a pure natural brannerite mineral by acidic ferric sulphate leaching[J]. Minerals Engineering, 2013, 53: 84–90.

[6] 邢会敏, 刘艳, 陈刚, 高仁喜, 田胜军. 国外铀钼伴生矿综合回收技术[J]. 铀矿冶, 2006, 25(4): 186–191.
XING Hui-min, LIU Yan, CHEN Gang, GAO Ren-xi, TIAN Sheng-jun. Multipurpose recovery techniques of uranium-molybdenum intergrown ores at abroad[J]. Uranium Mining and Metallurgy, 2006, 25(4): 186–191.

[7] LOUNIS A, GAVACH C. Treatment of uranium leach solution by electrodialysis for anion impurities removal[J]. Hydrometallurgy, 1997, 44(1/2): 83–96.

[8] BABCOCK W C, FRIESEN D T, LACHAPPELLE E D. Liquid membranes for separating uranium from vanadium and uranium from molybdenum[J]. Journal of Membrane Science, 1986, 26(3): 303–312.

[9] RAO K A, NATARAJAN R, PADMANABHAN N P H. Studies on recovery of copper, nickel, cobalt and molybdenum values from a bulk sulphide concentrate of an Indian uranium ore[J]. Hydrometallurgy, 2001, 62(2): 115–124.

[10] LASHEEN T A, AHMADY M E, HASSIB H B, HETAL A S. Oxidative leaching kinetics of molybdenum-uranium ore in H_2SO_4 using H_2O_2 as an oxidizing agent[J]. Frontiers of Chemical Science and Engineering, 2013, 7(1): 95–102.

[11] LASHEEN T A, IBRAHIM M E, HASSIB H B, HELAL A S. Recovery of molybdenum from uranium bearing solution by solvent extraction with 5-Nonylsalicylaldoxime[J]. Hydrometallurgy, 2014, 146: 175–182.

[12] LANDA E R. Leaching of molybdenum and arsenic from uranium ore and mill tailings[J]. Hydrometallurgy, 1984,

- 13(2): 203–211.
- [13] FOURIE M, MAYER W C M H, WESTHUIZEN D J V D, KRIEG H M. Uranium recovery from simulated molybdenum-99 production residue using non-dispersive membrane based solvent extraction[J]. *Hydrometallurgy*, 2016, 164: 330–333.
- [14] LECARME C B, BARON P, CHEVALIER J L, MADIC C. Acidic organophosphorus solvent extraction process for the purification of molybdenum in tailings from uranium ore treatment[J]. *Hydrometallurgy*, 1997, 47(1): 57–67.
- [15] 王秀艳, 马莹, 张丽萍, 张军, 白彦, 许延辉, 郝先库. 包头稀土精矿浓硫酸低温焙烧分解工艺研究[J]. *稀土*, 2003, 24(4): 29–31.
- WANG Xiu-yan, MA Ying, ZHANG Li-ping, ZHANG Jun, BAI Yan, XU Yan-hui, HAO Xian-ku. New technique of decomposition of rare earth concentrate[J]. *Chinese Rare Earths*, 2003, 24(4): 29–31.
- [16] GUO X Y, LI D, PARK K H, TIAN Q H, WU Z. Leaching behavior of metals from a limonitic nickel laterite using a sulfation roasting leaching process[J]. *Hydrometallurgy*, 2009, 99(3/4): 144–150.
- [17] LI D, PARK K H, WU Z, GUO X Y. Response surface design for nickel recovery from laterite by sulfation roasting leaching process[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2010, 20(S1): s92–s96.
- [18] 刘万里, 王学文, 王明玉, 胡健, 张力萍. 石煤提钒低温硫酸化焙烧矿物分解工艺[J]. *中国有色金属学报*, 2009, 19(5): 943–948.
- LIU Wan-li, WANG Xue-wen, WANG Ming-yu, HU Jian, ZHANG Li-ping. Mineral decomposition process of vanadium recovery from stone coal by low temperature sulphating roasting[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2009, 19(5): 943–948.
- [19] 刘康, 薛济来, 刘亮, 罗文博, 缪骏, 朱骏. 粉煤灰浓硫酸焙烧过程及其非等温动力学[J]. *化工学报*, 2015, 66(4): 1337–1343.
- LIU Kang, XUE Ji-lai, LIU Liang, LUO Wen-bo, MIAO Jun, ZHU Jun. Roasting process and non-isothermal kinetics for sulfating roasting of coal fly ash[J]. *CIESC Journal*, 2015, 66(4): 1337–1343.
- [20] 刘康, 薛济来, 朱骏, 谭奇伟. 粉煤灰硫酸焙烧熟料溶出液的除铁过程研究[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2016, 47(10): 3295–3301.
- LIU Kang, XUE Ji-lai, ZHU Jun, TAN Qi-wei. Process study on iron removal of leachate from coal fly ash sintered by concentrated sulfuric acid[J]. *Journal of Central South University(Science and Technology)*, 2016, 47(10): 3295–3301.

U and Mo extraction from U-Mo ore during sulfuric acid roasting process

LIU Kang, XIANG Qiu-lin, SHI Liu-yin, HUANG Yong

(Beijing Research Institute of Chemical Engineering and Metallurgy,
China National Nuclear Corporation, Beijing 100083, China)

Abstract: The intensification process consisting of sulfuric acid roasting – water leaching was conducted to extract U, Mo from U-Mo ore, and the single factor experiments were performed to investigate the effect of roasting process parameters on U and Mo leaching rates. The results show U and Mo leaching rates can reach 92%–93% and 81%–84%, respectively, at recommended processing parameters: mass ratio of H_2SO_4 to ore 0.5:1, sulfuric acid concentration of 82%, roasting temperature of 270 °C and roasting time of 120 min, which have minor increase of U and substantial increase of Mo compared with present U and Mo leaching rates 85%–90% and 45%–50% from direct acid leaching process under low temperature, respectively. The XRD analysis results of original ore, clinker and leached residue show that the main phases of U-Mo ore endured sulfuric acid roasting and water leaching change from aluminosilicate and SiO_2 in raw ore to SiO_2 in leached residue.

Key words: U-Mo ore; sulfuric acid roasting; water leaching; leaching rate; intensification process

Foundation item: Project((2014)-111) supported by the Core Competency Enhancement Program of China National Nuclear Corporation

Received date: 2018-05-25; **Accepted date:** 2018-08-18

Corresponding author: LIU Kang; Tel: +86-10-51674234; E-mail: langzity1106@163.com

(编辑 李艳红)