



镍钼矿中钼、硫清洁回收工艺

唐施阳, 杨建广, 南天翔, 龙 伟

(中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083)

摘 要: 针对贵州地区复杂镍钼矿难以清洁高效利用的问题, 提出了碱性焙烧-净化-冷冻结晶-离子交换回收钼及副产物 Na_2SO_4 的清洁冶金工艺。采用单因素实验法, 考察了碱性焙烧-浸出过程中 Na_2CO_3 用量、焙烧温度、焙烧时间、浸出温度和浸出时间等因素对钼浸出率和浸出液成分的影响, 研究了冷冻结晶过程溶液中钼、硫含量对 Na_2SO_4 结晶率及产品纯度的影响。结果表明: 在 Na_2CO_3 用量为理论用量的1.2倍、焙烧温度 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 、焙烧时间 1 h 、浸出温度 $95\text{ }^\circ\text{C}$ 、浸出时间 1 h 的优化条件下, 钼的总浸出率为 94.68% 。经四次循环后, 浸出液中钼浓度约为 40 g/L 、硫浓度约为 90 g/L 。对循环浸出液冷冻结晶, 可得到结晶率为 89.61% 的 Na_2SO_4 。结晶母液经离子交换得到的高峰解析液中钼浓度可达 115 g/L 以上。

关键词: 镍钼矿; 清洁冶金; 冷冻结晶; Na_2SO_4 回收; 钼回收

文章编号: 1004-0609(2022)-04-1078-10

中图分类号: TF84; TQ115

文献标志码: A

引文格式: 唐施阳, 杨建广, 南天翔, 等. 镍钼矿中钼、硫清洁回收工艺[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(4): 1078-1087. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2022-37852

TANG Shi-yang, YANG Jian-guang, NAN Tian-xiang, et al. Clean recovering process of molybdenum and sulfur from nickel-molybdenum ores[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(4): 1078-1087. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2022-37852

钼具有高强度、耐腐蚀、耐研磨的特点, 广泛地应用于化工生产、医疗卫生及国防战略领域^[1]。镍钼矿是广泛存在于中国中西部地区的一种多金属复杂矿, 其贮量丰富, 目前已探明的储量达 937 万 t ^[2]。从矿物学的角度分析, 镍钼矿大多为沉积型黑色页岩^[3]。镍钼矿成分复杂, 镍、钼主要以辉砷镍矿、针镍矿和无定形胶硫钼矿等物相形式存在。此外, 镍钼矿中黄铁矿与镍矿、钼矿关系密切, 三者通常紧密嵌含甚至共同构成鲕粒, 使得原矿中的镍矿、钼矿与黄铁矿等矿之间分离困难, 现有选矿技术得到的镍、钼精矿难以达到冶炼工艺对矿物的

要求^[4-5]。

镍钼矿成分复杂且矿物嵌含密切, 难以通过选矿的方式富集其中的有价值组分, 直接冶炼是现阶段处理该矿的主要方式, 包括氧化焙烧-还原熔炼法^[6]、氧化焙烧-碱性浸出法^[7]、酸性体系氧压浸出法^[8]、 NaOH 氧化协同浸出法^[9]、碱性还原熔炼-水浸法^[10]等方法, 以上方法各有其优势, 但均存在有价值金属回收率低、工艺流程冗长、废水量大、 SO_2 烟气难以回收利用、经济效益差等问题。开发一种清洁高效的处理镍钼矿的工艺对我国镍资源高效利用、环境保护有重要且深远的现实意义。

针对上述工艺的 SO_2 烟气难以利用、有价值金属

基金项目: 国家重点研发专项课题资助项目(2018YFC1900403); 国家自然科学基金资助项目(52074362); 中南大学中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(2020zzts479)

收稿日期: 2020-11-13; **修订日期:** 2021-05-06

通信作者: 杨建广, 教授, 博士; 电话: 0731-88830470; E-mail: jianguang_y@163.com

回收率低、废水量大等问题, 本文作者提出碱性氧化焙烧-水浸-冷冻结晶-离子交换的工艺处理复杂镍钼矿。钼通过焙烧转化为 NaMoO_4 , 再通过浸出和离子交换工艺制得钼酸铵产品。硫以硫酸钠产品的形式回收, 避免了 SO_2 烟气的排放。镍等其他有价金属在浸出渣中富集。此外, 矿物中存在的少量可溶性杂质则在净化工艺中除去。体系中的浸出液经离子交换后可重新返回水浸工艺, 大大降低了废水的排放。本文作者提出的工艺具有有价金属回收效率高、其他金属富集效果好, 工艺简单等优点, 同时还解决了原矿中硫的资源化利用问题, 是一种发展潜力较大且环境友好的新型工艺。

1 实验

1.1 实验原料、试剂及设备

试验所用镍钼矿来自于贵州遵义地区, 经过筛后其粒度小于 $96\ \mu\text{m}$ 。原矿的主要元素含量和成分分别如表1和图1所示所示。由表1和图1可知, 该区所产镍钼矿以硫化矿和脉石为主, 其中主要金属元素为铁、硫、钼、镍、钙及少量铝、锌。镍钼矿中, 钼主要以无定型物相即胶硫化钼形式存在, 故图1中并无含钼衍射峰^[11]。

表1 镍钼矿主要元素成分表

Table 1 Main elements of nickel molybdenum ore (mass fraction, %)

O	S	Fe	Si	Ca	Mo
28.58	13.11	12.80	18.39	7.24	4.10
Al	Ni	P	As	Zn	
2.80	3.78	1.26	1.06	1.87	

试验所用试剂无水碳酸钠、无水硫酸钠、钼酸钠、硫酸镁、硫酸铝(国药集团化学试剂有限公司)为分析纯, 浸出液为去离子水(实验室自制), D318-III大孔弱碱型丙烯酸系阴离子交换树脂(安徽皖树化工有限公司)。

试验和检测设备包括: SX-10-12型马弗炉(天津市泰斯特仪器有限公司)、DF-101S型集热式磁力加热搅拌器(巩义市予华仪器有限公司)、BC-40立式恒温冷藏箱(深圳市先科电气有限公司)、Axios FASE型X射线荧光光谱仪(XRF, 荷兰帕纳科公司), ELAN6000型电感耦合等离子体发射光谱仪

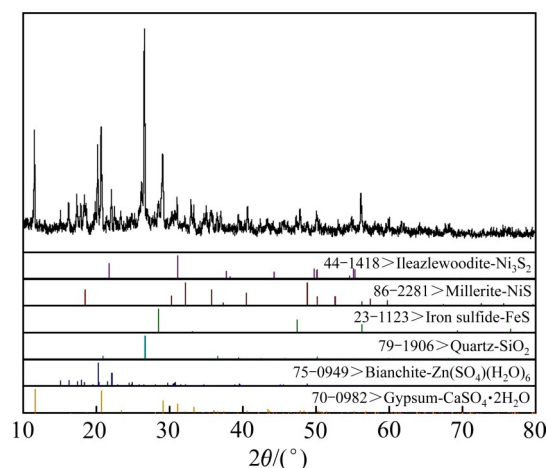


图1 镍钼矿原料的XRD谱

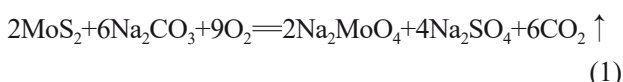
Fig. 1 XRD patterns of nickel molybdenum ore

(ICP-OES, 美国 Perkin-Elmer 公司), Rigaku3104型X射线衍射分析仪(XRD, 日本理学公司), Metrohm 861型连续双抑制型离子色谱仪(HPIC, 瑞士万通公司)。

1.2 实验原理和方法

1.2.1 实验原理

镍钼矿碱性焙烧过程的主要反应是金属硫化物与 Na_2CO_3 及 O_2 进行反应, 生成相应的金属盐和硫酸钠, 其主要反应方程式如方程(1)所示:



除主反应式(1)外, 体系还可能发生的反应及对应不同温度下吉布斯自由能如表2所示^[12]。

由表2可知, 焙烧过程中镍钼矿中的金属硫化物会与 Na_2CO_3 及 O_2 反应生成相应的金属盐或金属氧化物。硫化钼经焙烧后转化为 MoO_3 或可溶性 Na_2MoO_4 , 经过浸出进入浸出液中。杂质元素如铁、锌、镍和钙在焙烧后转化为复杂氧化铁、氧化锌、氧化镍和硫酸钙, 这些物相难以浸出, 因而与钼分离。焙砂经浸出后得到的浸出液中主要含有 Na_2MoO_4 及 Na_2SO_4 。

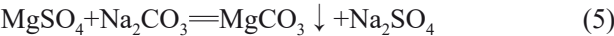
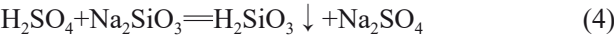
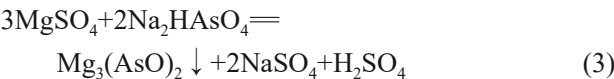
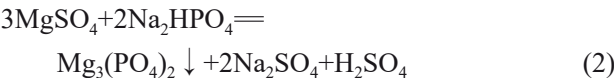
浸出过程中, 原矿中的磷、砷、硅等杂质元素也能被少量浸出。这些杂质元素的酸根离子在离子交换过程中行为与钼酸根相似, 降低钼酸铵产品的纯度。为获得为高的钼酸铵纯度, 需在离子交换工艺之前对浸出液进行净化。对浸出液的净化可采用

表2 不同温度下焙烧过程可能发生的反应及对应吉布斯自由能

Table 2 Gibbs free energy of possible reactions in roasting process at different temperatures

Reaction equation	$\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$		
	600 °C	700 °C	800 °C
$4\text{FeS}_2+8\text{Na}_2\text{CO}_3+15\text{O}_2=8\text{Na}_2\text{SO}_4+2\text{Fe}_2\text{O}_3+8\text{CO}_2$	-1268.8	-1240.7	-1213.1
$2\text{MoS}_2+2\text{FeS}+6\text{Na}_2\text{CO}_3+13\text{O}_2=2\text{FeMoO}_4+6\text{Na}_2\text{SO}_4+6\text{CO}_2$	-4173.8	-4051.4	-3929.8
$2\text{As}_2\text{S}_3+12\text{Na}_2\text{CO}_3+14\text{O}_2=4\text{Na}_3\text{AsO}_4+6\text{Na}_2\text{SO}_4+12\text{CO}_2$	-2478.8	-2443.4	-2406.9
$\text{ZnS}+\text{Na}_2\text{CO}_3+2\text{O}_2=\text{ZnO}+\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{CO}_2$	-628.6	-610.4	-592.3
$\text{NiS}+\text{Na}_2\text{CO}_3+2\text{O}_2=\text{NiO}+\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{CO}_2$	-632.6	-613.8	-595.0
$\text{SiO}_2+\text{Na}_2\text{CO}_3=\text{Na}_2\text{SiO}_3+\text{CO}_2$	-36.1	-48.5	-60.7
$4\text{FeS}_2+8\text{CaCO}_3+15\text{O}_2=2\text{Fe}_2\text{O}_3+8\text{CO}_2+8\text{CaSO}_4$	-4838.73	-4714.89	-4592.41
$2\text{MoS}_2+6\text{CaCO}_3+9\text{O}_2=\text{CaMoO}_4+\text{CaSO}_4+3\text{CO}_2$	-2904.45	-2847.21	-2790.64

成熟的镁盐净化法，利用 Mg^{2+} 与杂质离子反应生成各自的镁盐沉淀，以去除杂质离子，其原理如方程式(2)~(5)所示^[13]：



冻结结晶回收 Na₂SO₄ 利用了低温与高温下 Na₂SO₄ 溶解度差异较大的特点制得 Na₂SO₄ 产品，回收镍钼矿中的硫。此外，冷冻回收工艺降低了浸出液中，硫酸根的含量，有利于提高离子交换过程所得到的钼酸铵的纯度^[14]。Na₂MoO₄、Na₂SO₄、Na₂CO₃ 的溶解度曲线如图2所示。

离子交换过程利用弱酸条件下钼的杂多酸根与树脂中的氯离子交换，再用氨水作为解析剂，使树

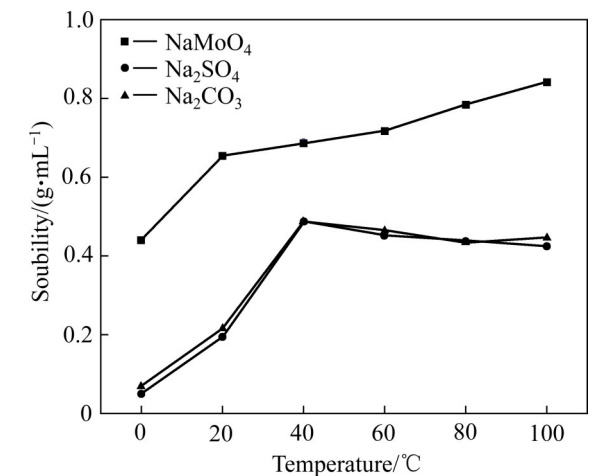
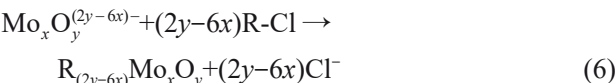


图2 Na₂MoO₄、Na₂SO₄、Na₂CO₃ 的溶解度曲线
Fig. 2 Solubility curves of Na₂MoO₄, Na₂SO₄ and Na₂CO₃

脂吸附的钼的杂多酸根进入解析液，其原理见方程式(6)所示^[15]。



1.2.2 实验方法

本研究所用工艺流程如图3所示，采用单因素条件试验对整个工艺流程进行参数优化，得出最佳工艺条件。同时，采用综合条件试验探究浸出过程各元素走向。碱性焙烧过程主要考察固硫剂 (Na₂CO₃) 用量、焙烧温度、及焙烧时间对后续钼浸出率的影响；浸出过程主要考察进出温度和浸出时间对钼浸出率的影响；冻结结晶回收过程主要考察溶液成分对 Na₂SO₄ 回收率的影响。硫酸钠结晶后

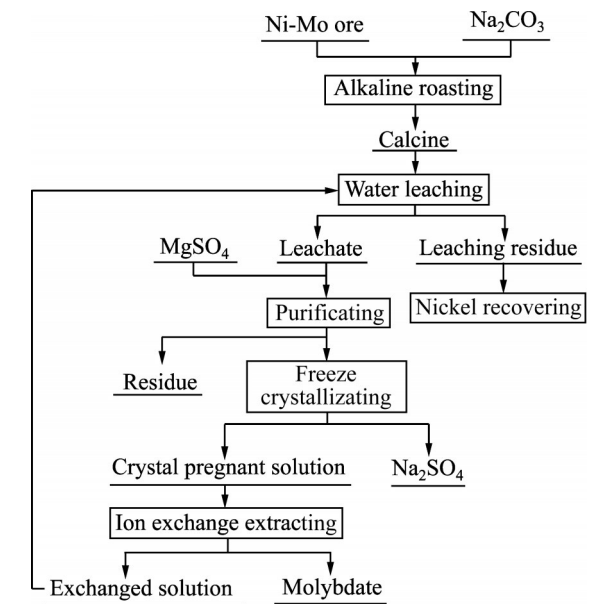


图3 镍钼矿清洁回收钼工艺流程图
Fig. 3 Flow chart of clean recovery of Mo from Ni-Mo ore

液可直接采用离子交换实现对钼的回收。

称取 50 g 镍钼矿并向其中加入适当比例的 Na_2CO_3 , 经充分混合后送入马弗炉中, 在一定的焙烧温度及焙烧时间下进行焙烧试验, 焙烧完成后, 回收焙砂并取样分析; 称取一定质量的, 加入锥形瓶中, 在一定的固液比、浸出温度和浸出时间下进行浸出, 浸出完成后, 回收浸出渣并取样分析。重复浸出过程完成循环浸出试验; 待浸出液中 Na_2SO_4 富集到一定浓度后, 在适当温度下加入 MgSO_4 除去其中的杂质离子。冷冻结晶试验采用模拟液置于恒温冷藏柜中试验, 并用除杂后的浸出液验证, 对冷冻过程产生的结晶取样分析。硫酸钠结晶后液经 pH 调节后, 采用 D318-III 树脂进行离子交换实现对钼的回收。试验过程中原料和各中间产物的物相结构和化学成分采用 XRD、XRF、ICP-OES、HPIC 等多种测试方法测试。

镍钼矿焙烧-水浸过程, 中钼的浸出率按式(7)计算:

$$L_{\text{Mo}} = \frac{\rho_{\text{Mo}} \times V}{w \times m} \times 100\% \quad (7)$$

式中: L_{Mo} 为钼的浸出率(%); ρ_{Mo} 为浸出液中钼的浓度(g/L); V 为浸出液的体积(mL); w 为原矿中钼的品位(%); m 为原矿的质量(g)。

冷冻结晶中 NaSO_4 的结晶率按式(8)计算:

$$C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = \frac{m \times w}{V \times \rho_s} \times 100\% \quad (8)$$

式中: $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ 为硫酸钠的结晶率(%); m 为干燥后 Na_2SO_4 的质量(g); w 为结晶中硫的质量分数(%); V 为除杂后液的体积(mL); ρ_s 为除杂后液中硫的浓度(g/L)。

2 结果与讨论

2.1 镍钼矿焙烧-浸出工艺

2.1.1 Na_2CO_3 用量对钼浸出率的影响

在焙烧温度 750 °C、焙烧时间 2 h、浸出固液比 1:4 (g/mL, 下同)、浸出温度 95 °C、浸出时间 2 h 的条件下考察 Na_2CO_3 用量分别为理论用量的 1.0 倍、1.1 倍、1.2 倍、1.3 倍时对钼浸出率和 CO_3^{2-} 浓度的影响。试验结果如图 4 所示。

由图 4 可知, 随着 Na_2CO_3 用量从理论用量的 1.0 倍增加到 1.1 倍量时, 钼的浸出率明显增加, 从

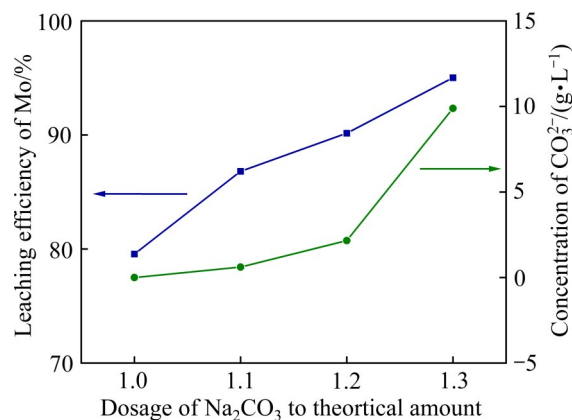
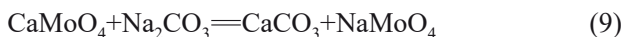


图4 Na_2CO_3 用量对 Mo 浸出率和 CO_3^{2-} 的影响

Fig. 4 Effect of Na_2CO_3 dosage on leaching efficiency of Mo and concentration of CO_3^{2-}

79.56% 增至 86.81%, 当继续增加 Na_2CO_3 用量时, 钼的浸出率虽然有一定提升, 但提升较缓。当 Na_2CO_3 用量为理论用量的 1.3 倍时, 钼的浸出率达到最大, 为 95.02%。 Na_2CO_3 用量的逐渐增加溶液中 CO_3^{2-} 的浓度也逐渐增加, 当 Na_2CO_3 用量为理论用量的 1.3 倍时, 溶液中 CO_3^{2-} 浓度显著增加, 达到 9.89 g/L。 Na_2CO_3 用量的增加会使得除杂过程消耗过多的 MgSO_4 , Na_2CO_3 的溶解性与 Na_2SO_4 相似, 不利于 Na_2SO_4 的冷冻结晶过程。原料中的 SiO_2 会与 Na_2CO_3 反应而降低实际参与故硫反应的 Na_2CO_3 的量。当 Na_2CO_3 用量为理论量时, 原矿中的 MoS_2 无法完全转化为 Na_2MoO_4 , 仍有少部分钼以 MoO_3 的形式存在。在本研究所用的浸出体系下 MoO_3 难以直接浸出, 故浸出率仅为 79.56%。提高 Na_2CO_3 用量能够提高焙烧过程中钼的转化率, 同时焙烧过程中过剩的 Na_2CO_3 也能提高浸出过程的碱度, 有利于钼的浸出。浸出液中少量的 CO_3^{2-} 也能与难溶性钼酸盐转化, 提高钼的浸出率(方程式(9))。此外, 游离的 CO_3^{2-} 也能够降低浸出液中 Ca、Mg、Zn 等杂质元素的含量有利于浸出液的净化过程。综合考虑, Na_2CO_3 最佳用量为理论用量的 1.2 倍。



2.1.2 焙烧温度对钼浸出率的影响

在 Na_2CO_3 用量为理论用量的 1.2 倍、焙烧时间 2 h、浸出固液比 1:4、浸出温度 95 °C、浸出时间 2 h 的条件下考察焙烧温度(分别为 650 °C、700 °C、750 °C、800 °C)对钼浸出率和 CO_3^{2-} 浓度的影响, 结果如图 5 所示。

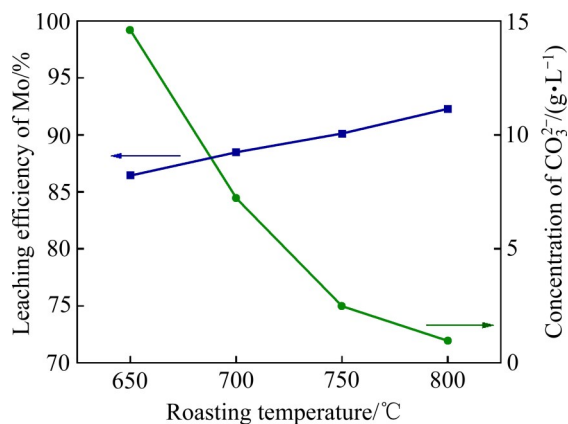


图5 不同焙烧温度下钼的浸出率和 CO_3^{2-} 浓度的影响

Fig. 5 Effect of roasting temperature on leaching efficiency of Mo and concentration of CO_3^{2-}

由图5所示,当温度低于700 °C时,钼浸出率较低,不超过90%。随着温度升高,钼的浸出率逐渐增加;当温度达到800 °C时,钼浸出率为92.29%。温度升高提高了原料中镍钼矿和 Na_2CO_3 的反应活性,有利于原料中过量的 Na_2CO_3 与镍钼矿中各种矿物的反应,促进原矿中钼向 Na_2MoO_4 的转化,从而提高浸出过程中钼的浸出率。此外,温度升高也有利于焙烧过程生成的各种难溶钼酸盐如 FeMoO_4 的分解,生成相应的金属氧化物和 MoO_3 ,有利于后继浸出工艺。增加温度会提高钼浸出率,但 Na_2CO_3 的熔点温度为851 °C,当温度高于851 °C时, Na_2CO_3 会与原矿中其他物质混合成为共融体,使得熔点温度降低,生成熔盐,整体反应过程将发生变化,不符合理想低温焙烧过程,综合考虑,镍钼矿的最佳焙烧温度为800 °C

2.1.3 焙烧时间对钼浸出率的影响

在 Na_2CO_3 用量为理论用量的1.2倍、焙烧温度为800 °C、浸出固液比1:4、浸出温度95 °C、浸出时间2 h的条件下考察焙烧时间(分别为0.5 h、0.75 h、1 h、1.5 h、2.0 h)对钼浸出率和 CO_3^{2-} 浓度的影响,其结果如图6所示。

由图6可知,随着焙烧时间继续增加,钼的浸出率先迅速上升再率略微下降。当焙烧时间为0.5 h时,溶液中 CO_3^{2-} 浓度较高,为7.4 g/L;随着焙烧时间的增加,溶液中钼浓度维持在9.4 g/L以上, CO_3^{2-} 浓度为1.0 g/L。焙烧时间的适当延长将会使反应发生的更彻底,使得镍钼矿中的钼能够完全转

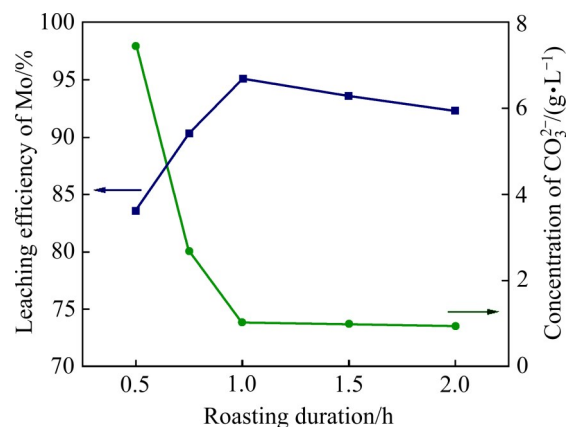


图6 焙烧时间对Mo浸出率和 CO_3^{2-} 浓度的影响

Fig. 6 Effect of roasting time on leaching efficiency of Mo and concentration of CO_3^{2-}

化为 Na_2MoO_4 ,从而提高钼的浸出率;当焙烧时间超过1 h后,钼的浸出率缓慢降低。较长的焙烧时间增强了钼的挥发,降低了溶液中钼浓度。焙烧时间为1 h时整体反应就已基本完成,综合考虑,镍钼矿的最佳焙烧时间为1 h。

2.1.4 浸出温度对钼浸出率的影响

在 Na_2CO_3 用量为理论用量的1.2倍,焙烧温度为800 °C,焙烧时间1 h,浸出固液比1:4,浸出时间2 h的条件下分别考察浸出温度在80 °C、85 °C、90 °C和95 °C时,对钼浸出率和 CO_3^{2-} 浓度的影响。试验结果如图7所示。

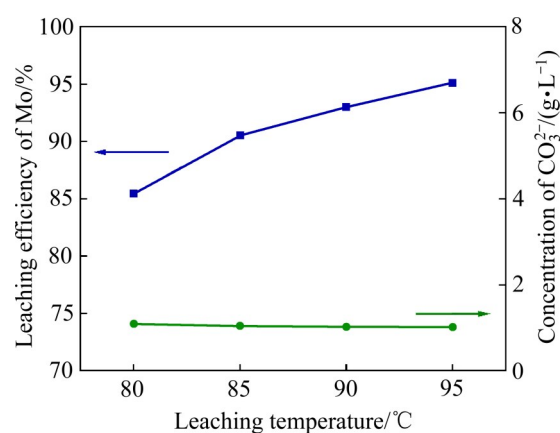


图7 浸出温度对Mo浸出率和 CO_3^{2-} 浓度的影响

Fig. 7 Effect of leaching temperature on leaching efficiency of Mo and concentration of CO_3^{2-}

由图7可知,钼的浸出率随着浸出温度的增加而逐渐增加,当浸出达到95 °C时,钼浸出率增长至95.12%。随着浸出温度的增加溶液中钼浓度也

逐渐增加, 而 CO_3^{2-} 浓度略有降低, 一方面增加浸出温度使得 Na_2MoO_4 的溶解度逐渐增加, 另一方面温度的提高也加快了 Na_2MoO_4 的浸出过程, 故钼浸出率和溶液中钼浓度增加。此外, 温度的升高也有利于溶液中游离的 CO_3^{2-} 与焙砂中难溶性钼酸盐如 CaMoO_4 、 NiMoO_4 的转化, 降低 CO_3^{2-} 的浓度也有利于钼的进出过程^[16]。综合考虑, 镍钼矿焙砂的最佳进出温度为 $95\text{ }^\circ\text{C}$ 。

2.1.5 浸出时间对钼浸出率的影响

在 Na_2CO_3 用量为理论用量的 1.2 倍, 焙烧温度为 $800\text{ }^\circ\text{C}$, 焙烧时间 1 h, 浸出固液比 1:4, 浸出温度为 $95\text{ }^\circ\text{C}$, 条件下考察浸出时间(分别为 0.5 h、0.45 h、1 h、1.5 h、2.0 h)对钼浸出率和 CO_3^{2-} 浓度的影响。试验结果如图 8 所示。

由图 8 可知, 浸出时间对钼浸出率的影响并不显著, 当浸出时间为 0.5 h 时, 浸出率为 91.41%; 随着浸出时间增加, 钼浸出率基本保持稳定。浸出

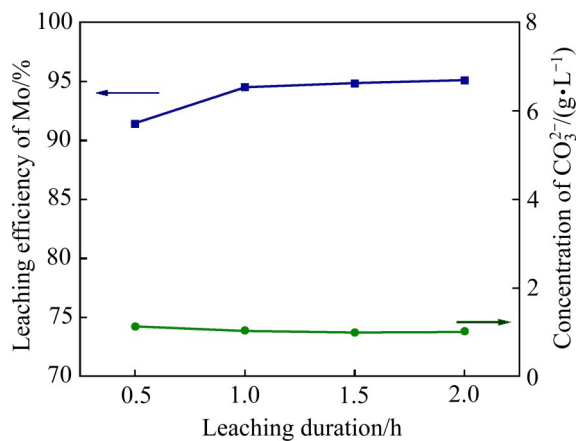


图8 浸出时间对 Mo 浸出率和 CO_3^{2-} 浓度的影响

Fig. 8 Effect of leaching duration on leaching efficiency of Mo and concentration of CO_3^{2-}

表4 综合条件实验焙烧-浸出过程物料平衡表

Table 4 Analysis of equilibrium during leaching under comprehensive condition

Element	Content of Ni-Mo ore (200 g), w/%	Content of residue (110.88 g), w/%	Concentration of leachate (200 mL), $\rho/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	Leaching equilibrium		
				In residue/%	In leachate/%	Error/%
Mo	4.10	0.31	38.81	4.42	94.68	-0.90
S	13.31	7.56	89.04	32.63	65.76	-1.61
As	1.06	1.12	4.21	61.75	39.72	1.46
Si	16.39	27.43	1.53	97.80	0.93	-0.87
P	1.26	2.10	0.54	97.40	4.29	1.69

时间从 1h 增长到 2 h 时, 溶液中钼浓度从 9.6 g/L 略有增长至 9.7 g/L , CO_3^{2-} 浓度则保持稳定。延长镍钼矿焙砂的进出时间, 有利于难溶性钼酸盐的物相转换(方程(9))。因此, 随着浸出时间从 0.5 h 延长至 1.0 h, 钼的浸出率有一定的上升, CO_3^{2-} 的浓度有一定的降低。继续增加进出时间, 钼的浸出率无明显提升。综合考虑, 最佳浸出时间应为 1 h。

2.1.6 综合条件试验

在 Na_2CO_3 用量为理论用量的 1.2 倍、焙烧温度为 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 、焙烧时间 1 h、浸出固液比 1:4、浸出温度为 $95\text{ }^\circ\text{C}$ 、浸出时间为 1 h 时, 循环浸出 4 次以提高浸出液中钼的浓度。浸出液成分及各参数如表 3 所示。

表3 综合条件试验浸出液的主要成分

Table 3 Main elements in leachate under comprehensive condition experiment

Composition	Mo	CO_3^{2-}	S
Concentration/ $(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	38.81	4.13	89.04

综合条件试验结果表明, 经过循环富集后溶液中钼达到 38.81 g/L , 硫浓度达到 89.04 g/L 。

焙烧后焙砂中还可能含有 FeMoO_4 、 NiMoO_4 和其他难以直接浸出的物象, 但该物相在碱性条件下可转化为可溶性 MoO_4^{2-} 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ^[17], 然而镍钼矿结构和成分复杂, 部分胶硫钼矿被黄铁矿完全包裹, 或转化为 CaMoO_4 等难以浸出的物象^[18], 在后继浸出工艺中进入渣相。

对综合条件试验所得的实验结果进行元素平衡分析, 其结果如表 4 所示。

综合条件试验结果可知, 镍钼矿中钼、硫将直接浸出; 原矿中的硫基本进入溶液和渣相, 固硫率接近100%。此外, 原矿中部分磷、砷、硅等杂质在焙烧过程中会生成可溶性物相, 进入浸出液中, 需在后继工艺中净化。

2.2 浸出液净化工艺

将镍钼矿浸出液的pH调至9左右, 在98℃的条件下, 加入理论量1.5倍的 MgSO_4 , 反应30 min, 净化后的浸出液杂质含量见表5所示。

表5 净化后浸出液中杂质元素的含量

Table 5 Content of impurity element in purified leachate (concentration, g/L)

Mo	S	As	Si	P
37.94	90.43	0.011	0.015	0.012

净化结果表明, 浸出液经净化后杂质元素含量低, 主要杂质磷、砷、硅等基本除净, 为后继冷冻结晶和离子交换过程提供了有利条件。

2.3 净化液提硫工艺

2.3.1 钼浓度对冷冻结晶过程的影响

在硫浓度为70 g/L(即 Na_2SO_4 浓度为310.63 g/L)、冷冻结晶温度4℃的条件下考察钼浓度分别为30、40、50和60 g/L时对冷冻结晶过程的影响, 其结果如图9所示。

由图9可知, 随着钼浓度的增加, Na_2SO_4 的结晶率先增加后下降, 当钼浓度为40 g/L时, 结晶率达到最大, 为93.61%, 此时结晶为长条状结晶。

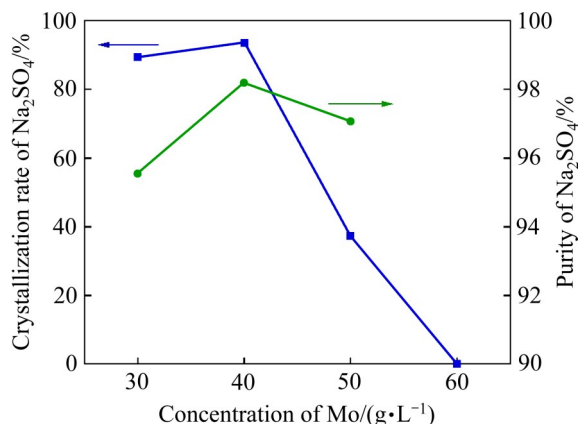


图9 Mo浓度对 Na_2SO_4 结晶率及纯度的影响

Fig. 9 Effect of Mo concentration on crystallization rate and purity of Na_2SO_4

继续增加浓度钼浓度至60 g/L时, 溶液并无结晶产生。经过分析后, 所得产物 Na_2SO_4 的纯度均大于95%。出现无法结晶的原因是因为当溶液中钼含量高于40 g/L时, 硫酸钠的晶核出现的过程变缓, 甚至可能完全不产生晶核。 Na_2MoO_4 的存在使得 Na_2SO_4 的溶解度显著增加, 在降低体系内 Na_2SO_4 过饱和度的同时也延长了 Na_2SO_4 成核的诱导期。因此, Na_2SO_4 结晶过程变缓, 甚至不能结晶; 当溶液中钼含量高于60 g/L时, Na_2MoO_4 使得 Na_2SO_4 的极限饱和度增大, 使得溶液中得 Na_2SO_4 过饱和度无法达到第二介稳区, 从而无法均相成核, 同时钼含量过高还可能增加界面能, 这将导致成核过程所需突破的吉布斯能量势垒过高, 从而降低成核率^[19]。另外, 由于溶液中存在大量 Na_2MoO_4 , 使得一部分 Na_2MoO_4 吸附于 Na_2SO_4 表面, 从而抑制了 Na_2SO_4 的晶核产生及长大。综上所述, 浸出液冷冻结晶的最佳钼浓度为40 g/L。

2.3.2 硫浓度对冷冻结晶过程的影响

在钼浓度为40 g/L(即 Na_2MoO_4 浓度为85.83 g/L)、冷冻结晶温度为4℃的条件下, 考察硫浓度(分别为60 g/L、70 g/L、80 g/L、90 g/L)对冷冻结晶过程的影响, 结果如图10所示。

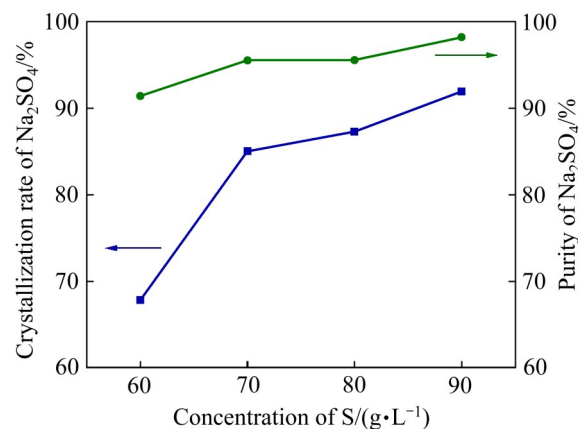


图10 硫浓度对 Na_2SO_4 结晶率及纯度的影响

Fig. 10 Effect of S concentration on crystallization rate and purity of Na_2SO_4

由图10可知, 随着硫浓度的增加, Na_2SO_4 的结晶率及产物纯度均成上升趋势, 当硫浓度达到90 g/L时, Na_2SO_4 结晶率达到最大, 为91.92%, 同时产物纯度也最大, 为98.21%。结合试验现象, 随着硫含量的增加, 结晶产品的质量有显著增加, 当硫浓度为90 g/L时, 在溶液体积为100 mL的条

件下, 得到结晶产物 92.34 g, 但经过干燥后仅 37.28 g, 溶液体积剩余 52 mL。当溶液中 Na_2SO_4 含量过高时, 冷却结晶的结晶率与理论结晶率相差较大。 Na_2SO_4 在冻结结晶时优先生成 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 晶体, 其结晶过程需大量游离态的水, 此时溶液中溶剂水的总量随着 Na_2SO_4 的结晶而逐渐降低, 溶剂的减少也使得 Na_2SO_4 在溶液中的溶解量降低, 增大了硫酸钠在溶液中的过饱和度, 促进了 Na_2SO_4 在溶液中的结晶, 从而使溶液体积减少。综合考虑, 浸出液冻结结晶硫的最佳浓度为 90 g/L。

2.3.3 冻结结晶综合条件试验

在上述冻结结晶分离 Na_2SO_4 试验所得的规律基础上, 以净化后的浸出液为原料(硫浓度为 90.43 g/L)进行冻结结晶验证实验。在 4 °C 进行冻结结晶试验, 得到 70.59 g 结晶产物, 其成分如表 6 所示, 结晶产物 XRD 谱如图 11 所示。

表 6 综合条件试验冻结结晶产物主要成分表

Table 6 Main elements and content of product under comprehensive condition (mass fraction, %)

O	S	Na	Mo
46.32	22.96	32.59	0.10

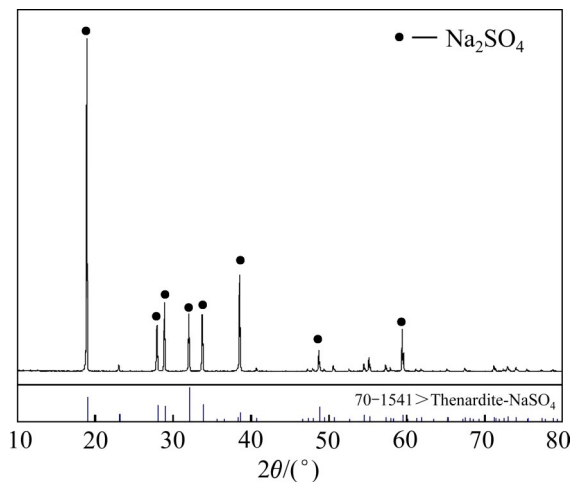


图 11 结晶产物的 XRD 谱

Fig. 11 XRD patterns of crystal product

结合表 6 及图 11 可知, 硫酸钠的结晶率为 89.61%, 产物中含有少量杂质物质, 主要以 Mo 的化合物为主。 Na_2SO_4 结晶纯度较高, 还可通过重结晶的方法进一步提高 Na_2SO_4 的纯度, 同时回收其中的钼。

2.4 Na_2SO_4 结晶后液提钼工艺

用 D318-III 树脂, 在 pH 为 3, 料液接触时间为 1 h, 的条件下进行离子交换, 并用 10% 的氨水解析, 对得到的解析液进行分析, 得到的高峰解析液成分如表 7 所示。

表 7 离子交换后高峰解析液的主要成分含量

Table 7 Content of main element in fastigium stripping aqueous during ion exchange (g/L)

Mo	S	Na
115.34	0.14	0.02

由表 7 可知, 得到的高峰解析液中含钼可达到 115 g/L 以上, 杂质硫、钠的含量低, 解析液含钼高经蒸发结晶后可用于生产钼的各种产品。

3 结论

1) 钼回收的最佳工艺条件为: Na_2CO_3 用量为理论用量的 1.2 倍, 焙烧温度为 800 °C, 焙烧 1 h, 浸出固液比 1:4, 浸出温度为 95 °C, 浸出时间为 1 h 的条件下循环浸出 4 次, 在此工艺条件下钼浸出率达到 94.68%, 浸出液中钼达到 38.81 g/L, 硫浓度达到 89.04 g/L。

2) 利用 Na_2SO_4 在低温溶解度低的特点回收 Na_2SO_4 在工艺上是可行的。冻结结晶过程是一个物理过程, 受 Na_2MoO_4 的浓度影响较大。在钼含量约为 40 g/L、硫含量为 90 g/L, 冷冻温度 4 °C 的最佳条件下 Na_2SO_4 的结晶率为 89.61%。

3) 在溶液 pH 为 3、料液接触时间 1 h、解吸剂为含 NH_3 量 10% 氨水、解吸剂接触时间 1 h 的条件下, 对硫酸钠结晶后液进行离子交换, 可以得到含钼 115 g/L 以上的高峰解析液。

REFERENCES

- [1] 向铁根. 钼冶金[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2002: 15-18.
XIANG Tie-gen. Molybdenum metallurgy[M]. Changsha: Central South University Press, 2002: 15-18.
- [2] WANG Ming-shuang, WEI Chang, FAN Gang, et al. Molybdenum recovery from oxygen pressure water leaching residue of Ni-Mo ore[J]. Rare Metals, 2013, 32(2): 208-212.
- [3] WANG Ming-shuang, WEI Chang, FAN Gang, et al. Selective extraction of Mo from a Ni-Mo ore using pressure

- alkaline leaching[J]. Hydrometallurgy, 2015, 153(3): 6–11.
- [4] ZHAO Zhong-wei, LI Jiang-tao, CAO Cai-fang, et al. Recovery and purification of molybdenum from Ni-Mo ore by direct air oxidation in alkaline solution[J]. Hydrometallurgy, 2010, 103(1/2/3/4): 68–73.
- [5] 彭俊, 王学文, 王明玉, 等. 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, et al. Extraction process of molybdenum and nickel from Ni-Mo ore[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(2): 553–559.
- [6] PARK J O, KIM H S, JUNG S M. Use of oxidation roasting to control NiO reduction in Ni-bearing limonitic laterite[J]. Minerals Engineering, 2015, 71: 205–215.
- [7] 皮关华. 镍钼矿制备钼酸铵的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2007. PI Guan-hua. Studies on preparing ammonium molybdate from Ni-Mo minerals[D]. Changsha: Central South University, 2007.
- [8] WANG Si-fu, WEI Chang, DENG Zhi-gang, et al. Extraction 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.
- [9] WANG Ming-yu, WANG Xue-wen, LIU Wan-li. A novel technology of molybdenum extraction from low grade Ni-Mo ore[J]. Hydrometallurgy, 2009, 97(1/2): 126–130.
- [10] 陈龙, 唐朝波, 陈永明, 等. 高碳镍钼矿碱性还原熔炼-水浸分离与提取镍钼[J]. 过程工程学报, 2018, 18(5): 981–988.
- CHEN Long, TANG Chao-bo, CHEN Yong-ming, et al. Separation and extraction of nickel and molybdenum by alkaline reduction smelting-water leaching from high carbon Ni-Mo ore[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2018, 18(5): 981–988.
- [11] 朱军, 王彦君, 李营生. 高碳镍钼矿的浸出试验研究[J]. 矿冶工程, 2009, 29(2): 75–78.
- ZHU Jun, WANG Yan-jun, LI Ying-sheng. Experimental study on leaching of high carbon nickel-molybdenum ore[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2009, 29(2): 75–78.
- [12] 叶大伦, 胡建华. 实用无机物热力学数据手册[M]. 2版 北京: 冶金工业出版社, 2002: 33–44.
- YE Da-lun, HU Jian-hua. Handbook of practical inorganic thermodynamics data[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002: 33–44.
- [13] 张启修, 赵秦生. 钨钼冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005: 116–120.
- ZHANG Qi-xiu, ZHAO Qin-sheng. Molybdenum and tungsten metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2005: 116–120.
- [14] ESPINOSA-MARZAL R M, SCHERER G W. Crystallization of sodium sulfate salts in limestone[J]. Environmental Geology, 2008, 56(3/4): 605–621.
- [15] 李青刚, 张启修, 肖连生. 离子交换树脂吸附镍钼矿氯浸液中钼的研究[J]. 稀有金属, 2007, 31(3): 351–356.
- LI Qing-gang, ZHANG Qi-xiu, XIAO Lian-sheng. Adsorption of molybdenum from chlorination leaching solution of Ni-Mo ore by ion-exchange[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2007, 31(3): 351–356.
- [16] 甘敏, 范晓慧, 张麟, 等. 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, et al. Reaction behavior of low grade molybdenum concentrates in oxidation roasting process[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(12): 3115–3122.
- [17] 李青刚. 从镍钼矿中制取钼酸铵的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2010.
- LI Qing-gang. Study of production ammonium molybdate from Ni-Mo ore [D]. Changsha: Central South University, 2010.
- [18] 胡岳华, 孙伟, 王丽. 黑色岩系石煤钒矿和镍钼矿的选矿[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2015: 38–41.
- HU Yue-hua, SUN Wei, WANG Li. Beneficiation of V-bearing stone coal and Ni-Mo ore in black shale series[M]. Changsha: Central South University Press, 2015: 38–41.
- [19] MARLIACY P, SOLIMANDO R, BOUROUKBA M, et al. Thermodynamics of crystallization of sodium sulfate decahydrate in $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4$: application to $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ -based latent heat storage materials[J]. Thermochimica Acta, 2000, 344(1/2): 85–94.

Clean recovering process of molybdenum and sulfur from nickel-molybdenum ores

TANG Shi-yang, YANG Jian-guang, NAN Tian-xiang, LONG Wei

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

Abstract: The Ni-Mo ore is a kind of refractory ore, which has been neglected for several decades, due to the absence of an efficient treatment process. In this paper, a metallurgy process including alkaline roasting, purification, freezing crystallization, and ion exchange for extraction of molybdenum and Na_2SO_4 from Ni-Mo ore has been proposed. The effects of Na_2CO_3 dosage, roasting temperature, roasting duration, leaching temperature and leaching duration on the leaching efficiency of molybdenum and the composition of the leachate were investigated by single-factor experiment. In addition, the effects of the concentration of molybdenum and sulfur in the leachate on the crystallization efficiency and purity of Na_2SO_4 were studied. The result shows the leaching efficiency of molybdenum is 94.68% with the optimal conditions in roasting-leaching process of the dosage of Na_2CO_3 is 1.2 times of the theoretical amount, the roasting temperature of 800 °C, the roasting duration of 1 h, and the leaching temperature of 95 °C. The purity of Na_2SO_4 produced by freezing crystallization process is 97.45% with the optimum condition of the concentration of molybdenum about 40 g/L and sulfur about 90 g/L. The concentration of molybdenum in stripping aqueous is 115 g/L, which is obtained by ion exchange.

Key words: Ni-Mo ore; clean metallurgy; freezing crystallization; Na_2SO_4 recovery; molybdenum recovery

Foundation item: Project(2018YFC1900403) supported by the National Key Research and Development Program of China; Project(52074362) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(2020zzts479) supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities of Central South University, China

Received date: 2020-11-13; **Accepted date:** 2021-05-06

Corresponding author: YANG Jian-guang; Tel: +86-731-88830470; E-mail: jianguang_y@163.com

(编辑 龙怀中)