

引用格式: 陈志远, 江紫辉, 胡道, 等. 钼冶炼工艺发展现状及展望[J]. 有色设备, 2025, 39(6): 10-23.

CHEN Zhiyuan, JIANG Zihui, HU Qiu, et al. Current development status of molybdenum smelting technology[J]. Nonferrous Metallurgical Equipment, 2025, 39(6): 10-23.

# 钼冶炼工艺发展现状及展望

陈志远<sup>1</sup>, 江紫辉<sup>1</sup>, 胡道<sup>1</sup>, 李江涛<sup>1,2\*</sup>

(1. 中南大学 冶金与环境学院, 湖南长沙 410083;  
2. 稀有金属冶金与材料制备湖南省重点实验室, 湖南长沙 410083)

**[摘要]** 钼是一种重要的战略稀有金属, 广泛应用于钢铁、化工、航空航天等领域。辉钼矿是最重要的钼冶炼原料, 其氧化焙烧工艺一直是国内外主流的工艺。焙烧得到的氧化钼主要用作钢铁行业的添加剂, 也是生产钼铁的和钼酸铵化工产品的主要原料。随着优质辉钼矿资源的日益消耗, 低品位的复杂辉钼矿所占比重越来越大, 传统工艺面临着烟气治理难、综合收率低等诸多问题。为此, 本文归纳了近些年开展的辉钼矿冶炼工艺研究, 如加助剂焙烧工艺、氯化工艺、直接还原工艺和真空热分解工艺等火法工艺、硝酸常压氧化法、次氯酸钠分解法、酸碱介质氧压分解法和电氧化分解等湿法工艺, 分析对比了各工艺的特点, 展望了未来钼冶金的主要发展方向。

**[关键词]** 辉钼矿; 钼冶金; 氧化焙烧; 钼酸铵; 氧化钼; 钢铁; 火法冶炼; 湿法冶炼; 钼焙砂

**[中图分类号]** TF841.2 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1003-8884(2025)06-0010-14

**DOI:** 10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2025.06.002

## 0 引言

钼(Mo)作为一种重要的稀有金属, 具有高熔点、耐高温、抗腐蚀、导电性好等优异的物理化学性能, 被广泛应用于钢铁、有色冶金、新能源、国防军工、石油化工、机械加工等诸多领域<sup>[1-5]</sup>。在新能源光伏领域, 每1GW装机消耗钼约80t, 2025年全球光伏装机量预计达500GW, 可拉动钼需求4万t; 在国防军工领域, 钼基穿甲弹的穿透力较钨合金提升20%, 成为现代战争的关键材料。钼作为一种重要的战略性金属, 被许多国家列为战略储备资源<sup>[6]</sup>。

钼矿物资源主要有辉钼矿、钨钼钙矿、钼酸铁矿、铅钼矿等30多种, 其中辉钼矿(MoS<sub>2</sub>)储量最大、最具有经济价值。全球的钼矿资源储量主要分布在中国、美国、秘鲁、智利, 这4个国家的储量占全球钼储量的85.0%<sup>[7]</sup>。我国是钼资源大国, 资源量位居世界第一, 具有显著的优势地位, 但优质的辉钼矿资源消耗速度过快, 占全球消费的40%, 远期资

源储备安全保障存在隐患<sup>[8]</sup>。

目前, 我国钼冶炼行业的数智化、绿色化发展水平不高, 产业结构前强后弱, 钼产品单一化、同质化情况严重, 高端钼材仍依赖进口, 高纯钼制备技术与装备仍与发达国家有一定的差距。比如6N级高纯钼靶材的提纯技术被日企垄断, 万吨级真空自耗电弧炉的国产化率不足50%, 严重制约高端钼材产能释放。因此, 有必要对我国钼冶炼技术的现状进行深入分析, 探索钼行业未来发展的新方向, 为钼资源的高效清洁增值利用指引新的道路。

钼冶炼的主要原料是辉钼矿, 根据辉钼精矿的处理方式主要分为火法冶炼工艺和湿法冶炼工艺两大类。

## 1 辉钼矿的火法冶炼工艺现状

常见的辉钼矿火法冶炼工艺包括氧化焙烧工艺、固硫焙烧工艺、氯化焙烧工艺、直接还原工艺和真空热分解工艺。

**[收稿日期]** 2025-10-28

**[基金项目]** 国家自然科学基金面上项目(52174340), 国家重点研发计划项目(2022YFC2904505)、芙蓉学者计划。

**[第一作者]** 陈志远(2000—), 男, 山东德州人, 在读博士, 主要研究方向为有色金属冶金。

**[通信作者]** 李江涛(1982—), 男, 山东德州人, 博士, 教授, 主要研究方向为稀有金属冶金。

### 1.1 氧化焙烧工艺

辉钼矿氧化焙烧工艺是国内外主流的钼冶炼工艺<sup>[9]</sup>,得到的钼焙砂(工业氧化钼)主要作为钢铁行业的添加剂和生产钼铁的主要原料。氧化焙烧工艺根据反应设备不同,分为反射炉焙烧、多膛炉焙烧、回转窑焙烧和沸腾炉(流化床)焙烧。

#### 1.1.1 反射炉焙烧

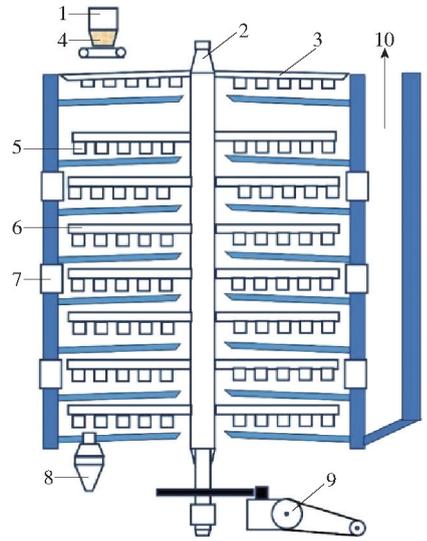
反射炉焙烧工艺具有设备结构简单、投资少、建设周期短等优势,但其有着诸多严重缺陷,如:热利用率低,能耗高,劳动强度大,生产率低,排放烟气量大且成分复杂难以处理,污染严重。2010年,中国工业和信息化部将反射炉焙烧工艺列入淘汰落后生产工艺装备名单<sup>[10]</sup>。

#### 1.1.2 多膛炉焙烧

国外辉钼矿焙烧主要采用多膛炉,具有生产能力大、物料氧化彻底(物料与空气逆向充分接触)、脱硫效果好、产品质量高等优点。全球有近百座多膛炉,分布在美国、智利、加拿大、俄罗斯等国家<sup>[11]</sup>。多膛炉一般由直径2~6m的8~16层炉床构成,焙烧过程中,从炉顶加入辉钼矿,从底层和分层鼓入空气,钼矿在悬浮的过程中被上升热气流氧化生成钼焙砂,烟气则自顶层或分层排出<sup>[12]</sup>。多膛炉的设备结构示意图如图1所示。美国Climax公司采用12层的Nichols-Herreshoff型多膛炉,直径6.5m,炉外层为钢结构<sup>[13]</sup>。国内首条钼精矿多膛炉焙烧生产线是由中国有色工程有限公司设计、洛阳栾川钼业集团股份有限公司和美国菲利浦道奇公司合作完成的<sup>[1]</sup>。2010年,金堆城钼业集团有限公司也引入了多膛炉焙烧工业,逐步取代了公司原有的20座钼焙烧反射炉,大幅提升了钼冶炼生产线的自动化程度和生产能力,解决了多年来烟气超标排放的历史问题。由于多膛炉设备投资成本高、操作繁琐、设备维护费用高,目前国内仍有部分中小企业采用回转窑、沸腾炉等焙烧设备。

#### 1.1.3 回转窑焙烧

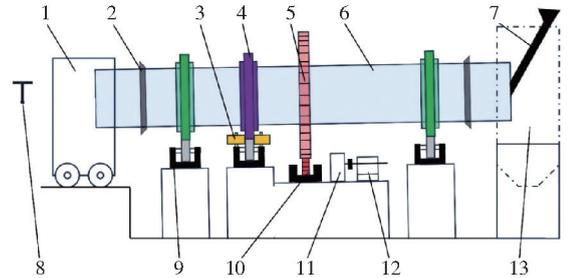
在回转窑焙烧工艺中,焙烧过程中矿料在窑体的旋转和重力的作用下,由窑尾向窑头方向持续移动,矿料在移动过程中与氧气接触氧化<sup>[14]</sup>。回转窑的设备结构示意图如图2所示。回转窑焙烧工艺的热效率和钼回收率比反射炉焙烧工艺高,烟气SO<sub>2</sub>浓度高且易于回收处理,设备造价比多膛炉工艺低,但其焙烧过程中温度控制难(由于硫化矿氧化过程释



1 - 料仓; 2 - 回转轴; 3 - 干燥层; 4 - 精矿; 5 - 耙齿; 6 - 空气冷却的耙臂; 7 - 炉门; 8 - 出料斗; 9 - 传动装置; 10 - 送制酸厂

图1 多膛炉的结构示意

Fig.1 Schematic diagram of the multiple hearth furnace



1 - 活动窑门; 2 - 密封圈; 3 - 档轮; 4 - 滚圈; 5 - 大齿轮; 6 - 筒体; 7 - 加料管; 8 - 燃烧装置; 9 - 托轮; 10 - 小齿轮; 11 - 减速机; 12 - 电机; 13 - 灰箱

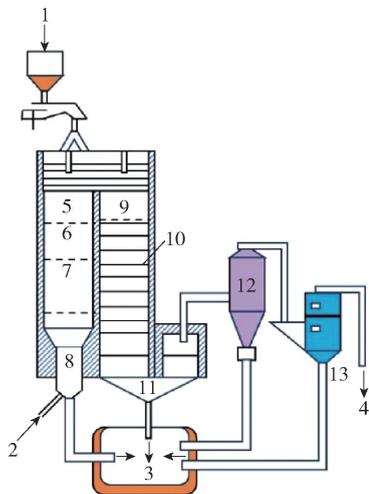
图2 回转窑的结构示意

Fig.2 Schematic diagram of the rotary kiln

放大量热),使得物料过热结块导致辉钼矿氧化不充分,产生的低价钼氧化物难以被浸出,且窑体易损坏,使用寿命较短。

#### 1.1.4 沸腾炉焙烧

辉钼矿沸腾炉焙烧的设备结构示意图如图3所示。沸腾炉由振动给料、气流分配装置、流化气预热装置和膨胀器等部分组成。焙烧过程中,空气从下而上流动,向上流动的气流使辉钼矿颗粒处于沸腾状态或流化状态<sup>[15]</sup>。沸腾焙烧过程中炉料不易结块,矿料氧化更充分,反应速度快,热效率高,但该工艺对原料物性要求高,处理的烟尘量大,烟气



1 - 加料斗; 2 - 还原气体; 3 - 贮矿池; 4 - 抽烟机; 5 - 预热带; 6 - 主炉; 7 - 加热管道; 8 - 加热带; 9 - 分布板; 10 - 副炉; 11 - 换热段; 12 - 沉降斗; 13 - 旋风集尘器; 14 - 泡沫除尘器

图 3 沸腾炉(流化床)结构示意图

Fig. 3 Schematic diagram of the boiling furnace (fluidized bed) structure

SO<sub>2</sub>浓度低,设备的参数控制精度要求极高、维护成本大。

随着高新技术的发展与应用,正在逐渐改变了传统冶金工业。当前钼冶金行业的自动化和智能化发展,已经从单点的自动化控制,演进到了全流程数字化和 AI 驱动的阶段<sup>[16-17]</sup>。行业内的领先企业如金钼集团、中铁资源鹿鸣矿业等,正通过部署智能管理系统和 AI 大模型,实现生产过程的精准预测与优化决策。金钼集团着力构建全产业链 AI 大脑,推动系统性智能化转型,组建“1 + 3 + N”生态化架构;中铁资源鹿鸣矿业则打造垂直领域的“钼光大模型”,实现生产经营“一键优化”。

### 1.2 固硫焙烧工艺

辉钼矿一般含硫在 20% 以上,由于焙烧产物三氧化钼在高温环境下易升华挥发,辉钼矿的氧化又属于强放热反应,在氧化焙烧过程中需要通入大量的空气来调控炉内温度,往往会产生大量低浓度的二氧化硫烟气,现阶段低浓度辉钼矿焙烧烟气制酸已经得到应用,但也时常出现二氧化硫超标排放的事件,这表明低浓度烟气制酸体系尚存在一定的问题,仍需进行技术改进。为解决焙烧工艺中 SO<sub>2</sub> 烟气排放的问题,许多科研人员开展了固硫焙烧的相关研究,通过向矿物中配入如苏打(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)、熟石灰[Ca(OH)<sub>2</sub>]等固硫剂,与产生的 SO<sub>2</sub> 反应生成硫

酸盐,同时与氧化生成的 MoO<sub>3</sub> 反应生成钼酸盐,然后浸出固硫后的钼焙砂,将钼浸取到液相中,再经净化、结晶等工序制备钼酸盐产品。主要的固硫焙烧工艺研究有钙盐固硫焙烧工艺、钠盐固硫焙烧工艺、钾盐固硫焙烧工艺和镁盐固硫焙烧工艺。

#### 1.2.1 钙盐固硫焙烧工艺

辉钼矿钙盐固硫焙烧工艺是以熟石灰 [Ca(OH)<sub>2</sub>] 作为固硫剂,与辉钼矿混合后进行氧化焙烧。该工艺由美国于 1968 年提出,具体流程如图 4 所示。将辉钼矿与熟石灰充分混合后,在 500 ~ 600 °C 下进行烧结,烧结过程中主要的化学反应方程式见式(1)~(2)。经烧结,辉钼矿中的钼铼组分被转化为高钼酸钙和高铼酸钙,然后将烧结矿料破碎后,进行水浸处理,基于高钼酸钙在水中的溶解度远低于高铼酸钙的特点,实现钼铼组分的选择性分离。水浸渣经过硫酸酸浸处理使有价伴生组分进入浸出液中,然后酸浸渣经过氨浸-酸沉结晶的操作工序后,钼组分转变为钼酸铵,经过焙烧处理后生产出 MoO<sub>3</sub> 产品。

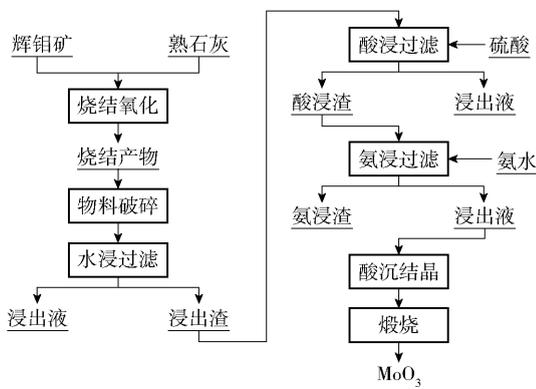
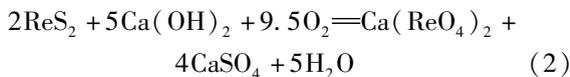
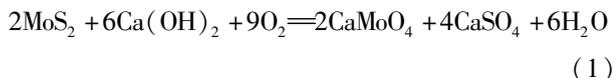


图 4 辉钼矿钙化焙烧工艺流程图(固硫剂:熟石灰)

Fig. 4 Flow chart of molybdenite calcification roasting (sulfur fixer: Ca(OH)<sub>2</sub>)

邹振球等<sup>[18]</sup>采用石灰焙烧辉钼矿-稀硫酸浸出-萃取回收钼铼流程工艺,全流程钼回收率可达 95%,Re 回收率超过 87%。辉钼矿钙盐固硫焙烧工艺处理低品位复杂钼矿效果良好,SO<sub>2</sub> 气体排放量较少,且能够有效回收矿物中的伴生铼组分。由于硫最终转化为硫酸钙,使得浸出过程产出了大量

的有害渣,且整个工艺流程繁琐复杂。

与熟石灰[Ca(OH)<sub>2</sub>]相比,石灰石(CaCO<sub>3</sub>)作为工业固硫剂应用更为广泛,有着贮存方便、稳定性好、廉价易得等优点。Zhou 等<sup>[19]</sup>提出辉钼矿碳酸钙固硫焙烧工艺,主要工艺流程为CaCO<sub>3</sub>氧化焙烧-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>浸出,如图5所示。在氧化焙烧过程中,MoS<sub>2</sub>转化为CaSO<sub>4</sub>和CaMoO<sub>4</sub>,反应方程式如式(3)所示。(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>浸出时,生成(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>和CaCO<sub>3</sub>,反应方程式如式(4)、(5)所示。(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>浸出生成的浸出渣中主要成分为CaCO<sub>3</sub>和SiO<sub>2</sub>,可重复使用。浸出液经酸沉结晶制备钼酸铵产品后,结晶母液中主要成分为(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,将其中添加CaCO<sub>3</sub>(浸出渣),可将(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>转化为(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,反应方程式如式(6)所示,滤去硫酸钙沉淀后,滤液可返回浸出工序,实现循环利用。

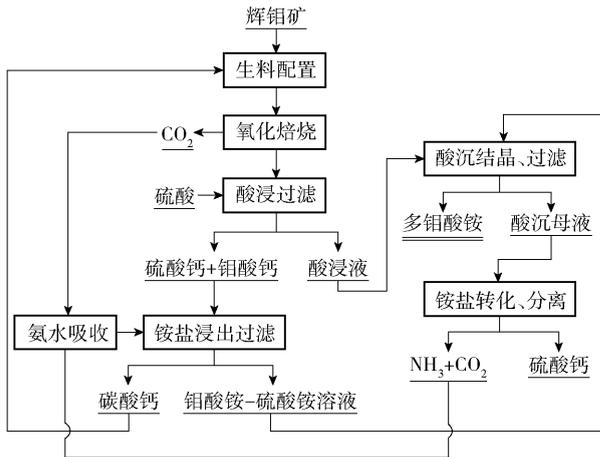
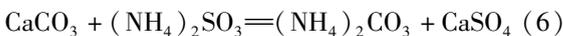
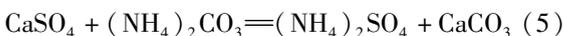
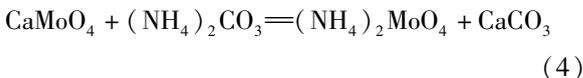
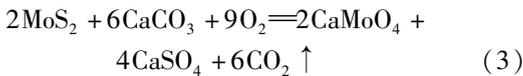


图5 辉钼矿钙化焙烧工艺流程(固硫剂:CaCO<sub>3</sub>)

Fig. 5 Flow chart of molybdenite calcification roasting (sulfur fixer: CaCO<sub>3</sub>)



### 1.2.2 钠盐固硫焙烧工艺

辉钼矿钠化焙烧工艺是以苏打(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)作为固硫剂,与辉钼矿充分混合后,进行氧化焙烧,将钼组分转变为具有水溶性的钼酸钠(Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>),硫组分被苏打捕集,形成硫酸钠(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>),之后通过水浸令钼组分进入液相中,实现钼与其他杂质元素选

择性分离的效果。在实际的钠化焙烧工艺中,在烧结氧化过程中,会向混合物料中加入一定量的氧化剂,以此促进物料氧化完全。

牟文宁等<sup>[20]</sup>研究在辉钼矿中加入碳酸钠进行烧结熔合,将辉钼矿和碳酸钠依照一定比例混合后,加入一定量硝酸钠作为氧化剂。烧结过程中的主要反应如式(7)所示。具体工艺流程如图6所示。烧结产物以熔融态被放出,经过冷却结块,破碎水浸后,钼组分被富集在液相中。经过过滤后得到含有钼酸钠和硫酸钠的浸出液。对滤液进行氨沉处理后得到钼酸铵产品,再焙烧钼酸铵产品得到MoO<sub>3</sub>产品。此工艺下,钼的浸出率可达99%,但焙烧原料的碳酸钠价格较高,造成工艺成本较大,且产生大量的钠盐废水难以治理。

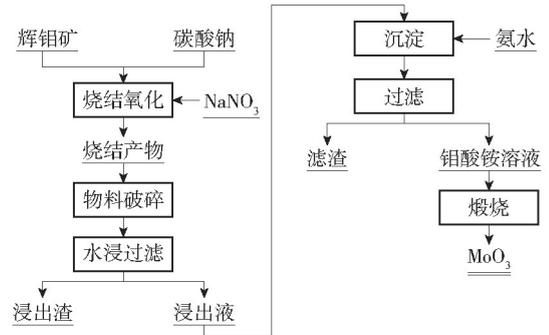
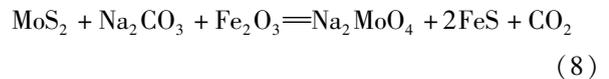
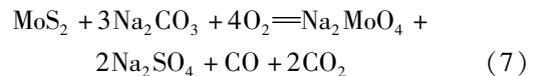


图6 辉钼矿钠化焙烧工艺流程图(氧化剂:NaNO<sub>3</sub>)

Fig. 6 Process flow diagram of molybdenite sodium roasting (Oxidizer: NaNO<sub>3</sub>)

Mehra 等<sup>[21]</sup>研究在辉钼矿钠化焙烧工艺中用Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>替代硝酸钠作为氧化剂。烧结过程中的主要反应如式(8)所示,具体工艺流程如图7所示。前期工艺流程相同,当水浸步骤将钼组分富集在液相后,通过向滤液中加入CaCl<sub>2</sub>产生CaMoO<sub>4</sub>沉淀,实现钼的选择性提取。



### 1.2.3 钾盐固硫焙烧工艺

根据某些钼深加工企业的客户特定需求,将钾盐作为有益元素补加到钼酸铵制备过程中,以提高钼酸铵产品中钾含量,比如制备掺钾钼材、改善钼材加工性能等<sup>[22]</sup>。另外,当前钼酸铵产品的国标要求中对K杂质要求宽松,为其他杂质含量的10倍以

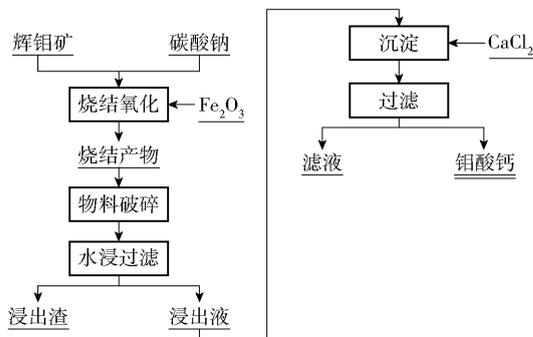


图 7 辉钼矿钠化焙烧工艺流程图 (氧化剂:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )

Fig. 7 Flow chart of molybdenite sodium roasting (oxidizer:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )

上,钼净化转型压力小。鉴于此,文献[23]提出了采用 KOH 来固硫氧化焙烧辉钼矿,将钼和铼转化为可溶性盐,提高钼铼的收率,同时将硫资源转化为可溶性的硫酸钾,解决  $\text{SO}_2$  烟气的问题,实现硫资源的利用。采用 KOH 固硫氧化焙烧,大幅降低了焙烧温度(低至  $400\text{ }^\circ\text{C}$ ),提高了钼的浸出率,钼浸出率可达 99.35%。焙烧后的物料经水浸得到了钼酸钾、硫酸钾的浸出液,然后经过浓缩结晶处理得到含氢氧化钾的结晶母液和脱碱结晶,再采取钾盐沉淀法对脱碱结晶溶液中的 P、As、Si 杂质进行除杂,得到高纯钼酸钾-硫酸钾溶液,最后给出 2 条制备路线:其一是使钼酸钾-硫酸钾溶液进行酸化聚合,制得聚合态的钼酸钾晶体产品和硫酸钾结晶母液;其二是采用离子交换工艺,制备低钾钼酸铵产品。在制备钼产品的同时,可以回收硫酸钾作为农肥副产品。主要流程示意如图 8 所示<sup>[23]</sup>。

### 1.2.4 镁盐固硫焙烧工艺

辉钼矿镁盐固硫焙烧工艺是针对钠/钙化焙烧工艺中存在的固硫剂价格昂贵、副产品价值低、废水量大且不易处理、废渣量大等弊端,提出的一种以工业氧化镁作为焙烧助剂,通过辉钼矿镁化焙烧-酸浸-萃取提钼-酸沉结晶工艺实现钼组分的提取。工业氧化镁是一种常用的固硫剂,固硫效果好,价格低廉。采用氧化镁作为焙烧助剂,将钼和硫同时转化为水溶性的钼酸镁和硫酸镁,利用镁盐溶解度高的特点,提高钼直收率和固硫率,降低浸出渣率,同时增值副产硫酸镁。主要的流程如图 9 所示<sup>[24]</sup>。

文献[24]采用该工艺处理高铜低品位辉钼矿 (Mo 18.32%、Cu 12.80%、Fe 17.71%),其浸出率分别可达 97.40%、99.10%、2.57%,然后采用萃

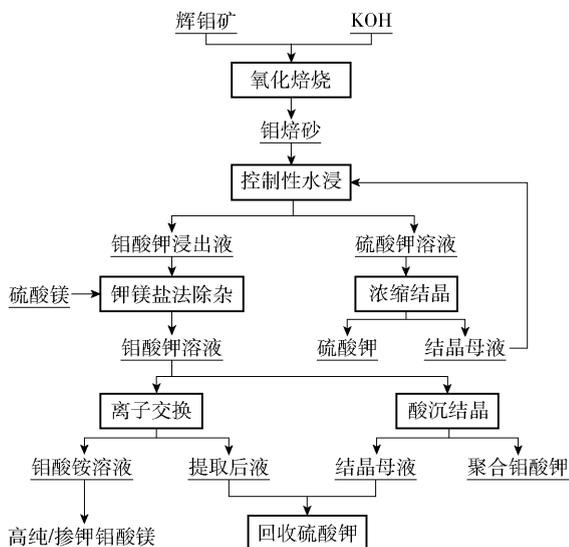


图 8 钾盐固硫焙烧工艺流程<sup>[23]</sup>

Fig. 8 Flow chart of molybdenite potassium roasting<sup>[23]</sup>

取法分步提取酸浸液中的钼铜组分,Mo 萃取率为 98.31%,Cu 萃取率为 92.74%;处理高铼辉钼矿时 (Mo 36.87%、Re 0.03%),结果表明有 89.92% 的铼会保留在钼焙砂中,此后经硫酸浸出工序,钼焙砂中铼的浸出率可达到 98.92%。副产硫酸镁晶体符合农业用硫酸镁 (GB/T26568—2011) 的质量要求。

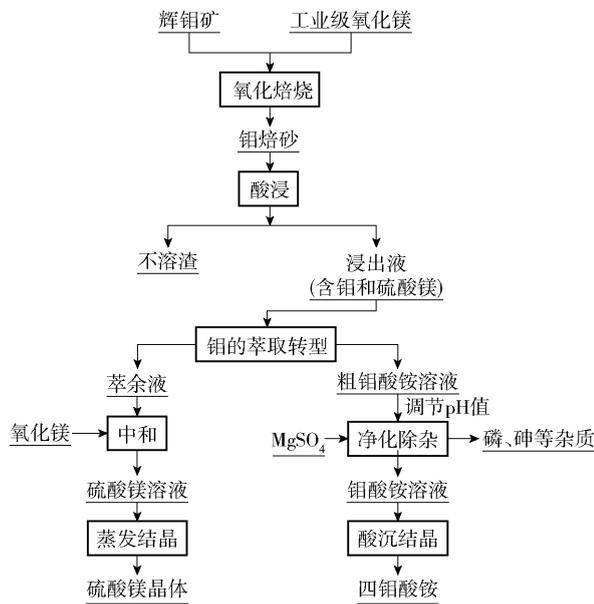
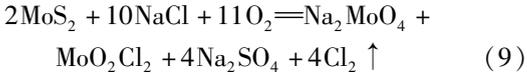


图 9 辉钼矿镁化焙烧工艺流程<sup>[24]</sup>

Fig. 9 Process flow chart of molybdenite magnesia roasting<sup>[24]</sup>

### 1.3 氯化焙烧工艺

辉钼矿氯化焙烧工艺是指在焙烧过程中配入氯盐,将钼部分转化为钼的氯化物的工艺。主要的工艺原理为:在高温下,MoS<sub>2</sub>与O<sub>2</sub>发生反应生成MoO<sub>3</sub>和SO<sub>2</sub>,当NaCl存在时,SO<sub>2</sub>被氧化生成Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,MoO<sub>3</sub>则与NaCl反应生成Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>和MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>。焙烧反应方程式如式(9)所示。



Medvedev 等<sup>[25]</sup>研究辉钼矿氯化焙烧工艺,工艺流程如图 10 所示。在辉钼矿中配入理论用量 150% 氯化钠后,在 450 °C 下,焙烧 90 min,焙烧产物在室温下经过水浸、碱浸两段浸出后,钼回收率可达 98%。该工艺虽然大幅降低了焙烧温度,但产生的含氯烟气增加了治理的难度。

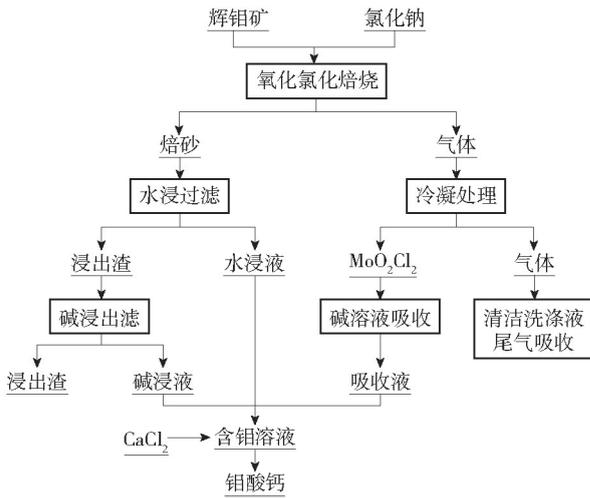
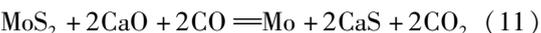


图 10 辉钼矿氯化焙烧工艺流程<sup>[25]</sup>

Fig. 10 Process flow chart of molybdenite chlorination roasting<sup>[25]</sup>

### 1.4 直接还原工艺

辉钼矿直接还原工艺是在焙烧辉钼矿过程中,向辉钼矿中加入石灰等亲硫物质起到固硫的效果,避免在还原的过程中产生高污染的 SO<sub>2</sub> 烟气,使用氢气、一氧化碳等还原性物质还原辉钼矿制备金属钼。冶炼过程中主要反应的反应方程式如式(10)~(12)所示。



王多刚等<sup>[26]</sup>从热力学角度对辉钼矿直接氢气

还原工艺进行研究,结果表明,辉钼矿直接氢气还原很难进行,但若在辉钼矿中添加固硫剂,还原反应会更容易进行,且反应速度明显加快。

目前,用氢气直接还原辉钼矿的工艺已形成“过滤-还原-熔炼”的工艺流程,工艺流程如图 11 所示。由于采用直接从矿物到金属的短流程,得到钼产品纯度低,需增加酸浸净化工序,因此会产生大量的酸性废水有待处理。钼作为高熔点金属,需采用电子束熔炼对粗钼进一步精炼,不仅增加了能耗,对设备要求也高。

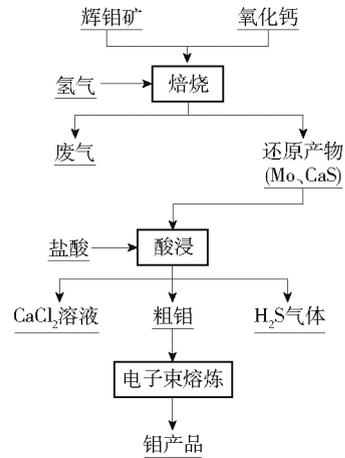


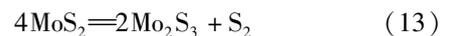
图 11 辉钼矿直接还原工艺流程

Fig. 11 Process flow chart of molybdenite direct reduction

### 1.5 真空热分解工艺

真空冶金工艺解决了诸多过去冶金工业不能解决的问题,具有显著的优点:真空环境对增容反应具有促进作用,许多在常压下无法实现的冶金作业都可以在真空环境中进行;真空系统与外界大气彼此隔绝,冶炼过程中产生的污染物不易逸散以免造成环境污染。

Zhou 等<sup>[27]</sup>研究将辉钼矿造粒后,在室温条件下置于炉膛,对炉膛抽真空,随后升温热分解炉料,辉钼矿热分解反应方程式如式(13)~(14)。热分解完成后,向炉膛中通氢气一段时间,令热分解产物在还原气氛中冷却,得到金属钼。周岳珍等<sup>[28]</sup>提出真空热分解-酸碱联合浸出法制备钼粉及硫磺工艺,在试验条件下获得钼含量 98.29% 的钼粉,工艺流程如图 12 所示。辉钼矿真空热分解试验设备结构如图 13 所示。



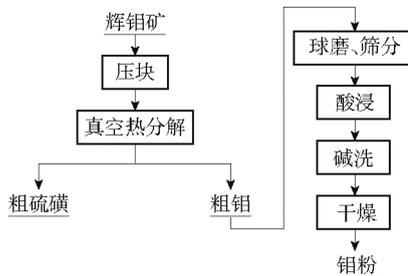
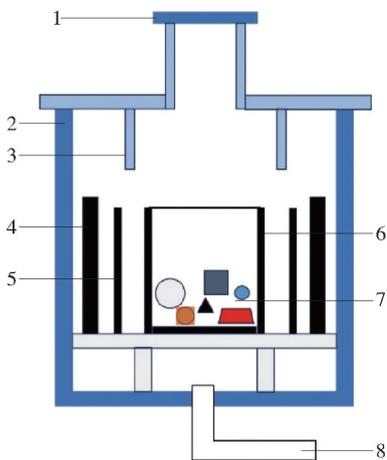


图 12 真空热分解-酸碱联合浸出工艺流程<sup>[28]</sup>

Fig. 12 Vacuum thermal decomposition-acid-base combined leaching process flow chart<sup>[28]</sup>



1 - 顶盖; 2 - 外容器; 3 - 冷凝器; 4 - 隔热层; 5 - 主加热器;  
6 - 坩埚; 7 - 原材料; 8 - 真空泵

图 13 真空热分解试验设备结构示意图

Fig. 13 Schematic diagram of the vacuum thermal decomposition experimental equipment structure

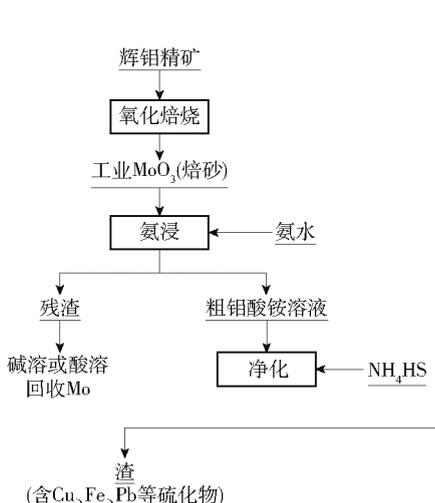
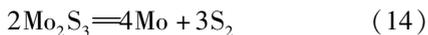


图 14 氧化焙烧-氨浸工艺流程

Fig. 14 Process flow of oxidation roasting-ammonia leaching for molybdenite

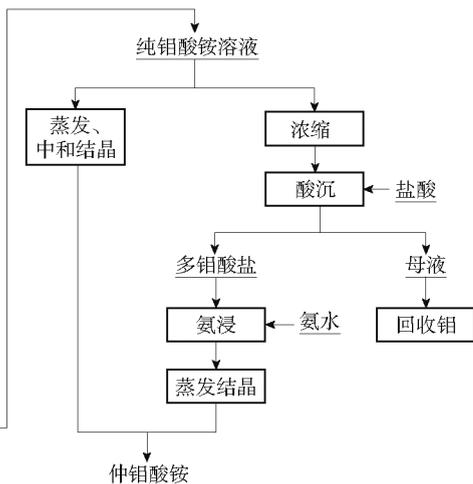
辉钼矿真空热分解工艺流程简短,将矿物中的硫以硫磺的形式产出,可解决火法冶炼的SO<sub>2</sub>烟气污染问题。但该工艺对冶炼过程中的真空度要求较高,热分解过程所需温度也比较高,对设备要求严格。此外,直接制备出的金属钼纯度不高。

## 2 钼焙砂浸出体系

辉钼矿氧化焙烧得到的钼焙砂也是制备钼酸铵的主要原料。钼酸铵是重要的钼中间化学品,经煅烧制备高纯三氧化钼,再经氢还原制备钼粉,同时也是钼催化剂、钼颜料等化工产品的基本原料。根据钼焙砂浸出体系的不同主要分为氨浸工艺、NaOH浸出工艺和酸浸工艺。

### 2.1 氨浸工艺

钼酸铵主要采用“辉钼矿氧化焙烧-钼焙砂氨浸出-溶液净化-钼酸铵结晶”的经典工艺路线来生产,具体的流程如图 14 所示。目前,陕西金堆城钼业股份有限公司、西安华钼新材料股份有限公司、洛阳大川钼钨科技有限责任公司、广汉泛太平洋金属制品有限公司等多家企业仍采用该工艺路线来生产钼酸铵产品。由于钼焙砂中除了三氧化钼外,还含有二氧化钼、其他金属的化合物如铜、镍、锌、铁、钙等的钼酸盐和硫酸盐,残留的硫化钼精矿等成分,在氨浸前一般需要进行稀硝酸预处理。传统工艺的氨浸过程直收率不高,且需要的氨用量较大、操作环境差。此外,得到的钼酸铵溶液面临较大的净化压力,氨浸液中存在需净化的重金属杂质,向氨浸溶液中加入硫化钠或硫化铵,生成杂质元素的硫化物沉



淀,从而提高纯度。对于溶解度大的杂质  $K^+$ 、 $Na^+$ , 该体系难以寻找到合适的净化手段除去,特别是  $K^+$  与氨浸体系中  $NH_4^+$  半径相近,在钼酸铵结晶过程中因类质同象而造成结晶产品中  $K^+$  杂质超标<sup>[9]</sup>。

## 2.2 NaOH 浸出工艺

传统氧化焙烧-氨浸工艺已有近半个世纪的应用历史,该工艺适用于处理高品位钼矿,由于钼资源禀赋变差、环保要求逐渐严格,氨浸法逐渐难以适应现状。面对弱碱氨浸法工艺存在的问题,提出一种 NaOH 强碱浸出低品质钼焙砂制备高纯钼酸铵技术,以实现低品质钼焙砂中钼的低成本提取与利用。

该工艺制备二钼酸铵的工艺流程包括:氧化焙烧-NaOH 浸出-离子交换转型-蒸发结晶。该工艺采用氢氧化钠浸出钼焙砂,得到钼酸钠溶液,随后通过离子交换树脂提取转型获得钼酸铵溶液,蒸发结晶后得到二钼酸铵产品<sup>[29-32]</sup>。

该工艺采用 NaOH 强碱体系替代氨水弱碱体系,避免因低价钼化合物和钼酸盐难以与氨水反应造成钼浸出率偏低,同时能够抑制铜等杂质的溶解,更适用于处理低品位钼焙砂,对钼矿原料的适应性更好。随后,利用离子交换技术实现钼提取转型,实现了钠钾等碱金属杂质的分离去除,解决了传统氨浸法中钠钾等元素含量容易超标影响产品品质的弊端。

此工艺优势在于钼焙砂浸出率高、流程简单、净化压力小、操作环境好,目前已在成都虹波钼业有限责任公司、福州富源有色金属制品有限公司得到应用。

## 2.3 酸浸工艺

传统的钼冶炼技术一直以钼酸铵作为中间产品,经煅烧制备高纯三氧化钼、氢还原制备钼粉,因此过程中不可避免地产生大量“氨氮”三废污染物。随着半导体、电子信息等高新技术产业快速发展,对钼产品的纯度提出了更高的要求,且随着高品质钼矿的开采消耗,矿物品质逐渐下降,传统工艺更是难以适应这一变化。为此,专利<sup>[33]</sup>报道了一种钼焙砂酸浸处理工艺,该工艺采用廉价的无机酸作为浸出剂,配入助浸剂来提高钼的浸出率,采用溶剂萃取的方式实现钼的净化分离与转型,净化转型得到钼溶液,结晶得到高纯的水合氧化钼,还原制备得到高纯

钼粉<sup>[33-34]</sup>。该工艺能从根本上解决“氨氮”污染问题,具有生产流程短、加工成本低、产品纯度高等优点,为无氨氮钼冶金提供了新的技术途径。

## 3 辉钼矿的湿法冶炼工艺现状

随着高品位钼矿的不断消耗,低品位、复杂矿逐渐成为钼冶金的主要原料,对钼矿适应性更好的湿法钼冶金工艺受到重视。辉钼矿的全湿法冶炼的原理是:在矿浆状态下氧化辉钼矿,令钼以离子形式进入溶液相,杂质以渣的形式排出体系外,使用化学沉淀、离子交换、萃取等方法回收钼。全湿法冶炼的优势在于:对钼矿的适应性广、无烟气污染、工艺流程较短、伴生元素铼的回收率高等。

20 世纪 70 年代以来,国内外科研机构竞相开展辉钼矿全湿法冶炼工艺研究。70 年代末 80 年代初,钼的全湿法氧化浸出工艺研制成功并在工业生产中得到了一定的应用。目前,常见的辉钼矿湿法冶炼工艺包括:硝酸氧化浸出法、次氯酸钠浸出法、酸碱介质氧压浸出法和电氧化浸出工艺。

### 3.1 硝酸氧化浸出工艺

早在 20 世纪 70 年代,对辉钼矿硝酸氧化法的研究已经开展<sup>[35]</sup>。

辉钼矿在浓度 20% ~ 50% 硝酸溶液中,加热到 80 °C 以上,可以迅速分解,生成钼酸沉淀,反应方程式如式(15)所示。氧化分解过程中,铜、镍、碲、锌等杂质元素则经历反应后,进入溶液中,反应方程式如式(16)所示。



经过氧化分解反应后,约 80% 的钼组分进入固相形成钼酸沉淀,20% 钼组分与铼组分及大量金属硫化物一同进入溶液中,令钼酸沉淀中的钼组分纯度提高。过滤洗涤出钼酸沉淀后,使用氨水浸出制备出钼酸铵溶液,再按照通常工艺制备出仲钼酸铵产品。工艺流程如图 15 所示。

此工艺方法起步较早,操作简单,同后续的萃取提钼结合形成一套完整的辉钼矿提钼工艺流程。该工艺取消了氧化焙烧工序,避免  $\text{SO}_2$  烟气污染问题,可以有效提取伴生组分铼。主要缺点在于:酸耗量大,成本高;反应产生的 NO 会造成环境污染;对冶炼设备的耐腐蚀性能要求较高。

硝酸氧化浸出工艺能以高压釜作为反应容器,

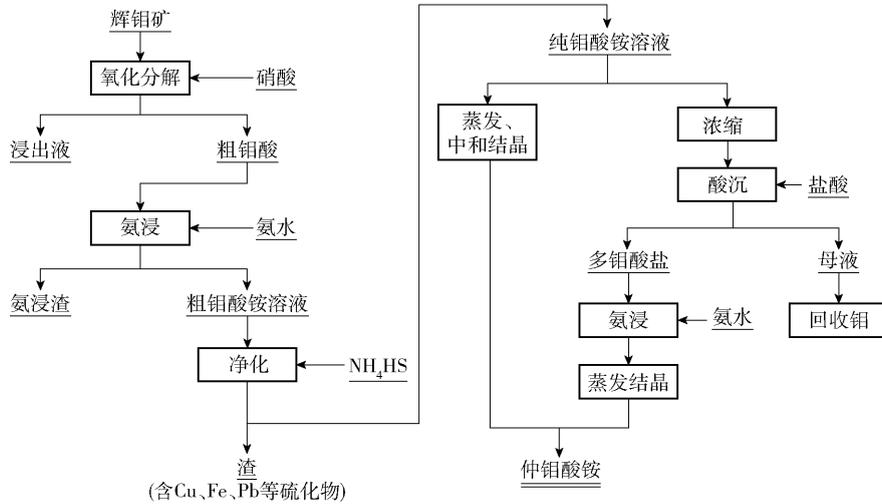


图 15 硝酸常压氧化辉钼矿工艺流程

Fig. 15 Process flow chart of molybdenite oxidized by nitric acid

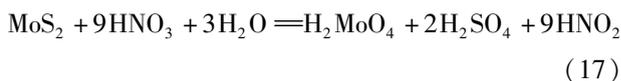
以硝酸为浸出剂，向釜中通入氧气作为氧化剂，将  $\text{MoS}_2$  氧化为可溶性钼酸盐。塞浦路斯钼提取工艺氧压分解工艺浸出过程经济技术指标，见表 1<sup>[36]</sup>。

表 1 氧压分解过程技术指标<sup>[36]</sup>

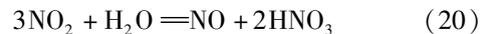
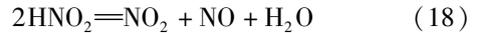
Table 1 Technical specifications of oxygen pressure decomposition process<sup>[36]</sup>

| 工艺参数          | 指标        |
|---------------|-----------|
| 浆料温度/°C       | 150 ~ 160 |
| 高压釜上部温度/°C    | 205       |
| 高压釜上部气压/MPa   | 0.65      |
| 分解时间/h        | 1.5       |
| 氧气消耗/[t/(Mo)] | 1.8       |
| 硝酸消耗/[t/(Mo)] | 0.2       |
| 钼氧化率/%        | 95 ~ 97   |

在硝酸氧压分解工艺中，辉钼矿在硝酸和氧气存在的条件下发生氧化反应， $\text{MoS}_2$  被氧化，大部分钼组分以钼氧化物形式存在于固相中，剩余部分以阴离子形式进入溶液相中。该工艺主要为应对硝酸常压氧化分解工艺中生成 NO 造成污染问题而研发。使用高压釜作为硝酸分解辉钼矿的反应容器，在分解过程中向高压釜中通入氧气提供气压和氧化剂，氧化分解反应如式(17)所示。



反应中产生的  $\text{HNO}_2$  会迅速分解为  $\text{NO}_2$  和  $\text{NO}$ ，在氧压环境下， $\text{NO}$  被氧化成  $\text{NO}_2$ ， $\text{NO}_2$  与  $\text{H}_2\text{O}$  反应生成硝酸与  $\text{NO}$ 。该过程中反应方程式如式(18) ~ (20) 所示。

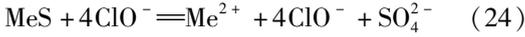
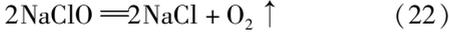
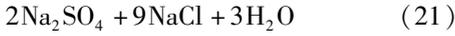


相较于硝酸常压氧化分解工艺，硝酸氧压浸出工艺反应速度快，氧化率更高，且通过反应过程中硝酸的再生，降低硝酸的消耗量。但在此工艺中，反应初期较为剧烈，难以精确控制，对设备耐腐蚀性能要求较高，因此实际应用过程中受到较大限制。

### 3.2 次氯酸钠浸出工艺

次氯酸钠是一种有效的辉钼矿浸出剂，在碱性溶液环境下，可以氧化分解几乎所有硫化矿物，在常温环境下，对  $\text{MoS}_2$  的分解速率相比 Fe、Cu 硫化物较高<sup>[37]</sup>。

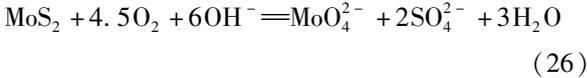
当次氯酸钠法分解辉钼矿时，为减缓次氯酸钠的分解速率，分解矿物过程中温度一般不超过 40 °C。将一定量的次氯酸钠、氢氧化钠、辉钼矿在溶液环境中混合后，可将  $\text{MoS}_2$  转化为钼酸钠 ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ )，反应方程式如式(21) 所示；在反应过程中，次氯酸钠本身会发生分解，造成次氯酸钠消耗量增加，反应方程式如式(22)、(23) 所示；其他的一些金属硫化物会被次氯酸钠分解，与溶液中的钼酸根结合生成钼酸盐沉淀，令部分钼再次进入固相中，造成钼回收率降低，反应方程式如式(24) ~ (25) 所示。



邹平等<sup>[38]</sup>通过堆浸法对次氯酸钠分解辉钼矿的工艺进行研究。将辉钼矿磨细后,在室温条件下,使用 NaClO 溶液在 pH 值 3.0 ~ 13.0 的条件下,对矿粉堆进行淋洗,淋洗时间为 49 d,经检测显示钼回收率可达 65%。此工艺也可以用于分离铜精矿中的 MoS<sub>2</sub>和浸出镍钼矿。该工艺的优势在于:反应条件温和,对生产设备要求不高,生产过程易控制,选择性强。主要弊端有:原料次氯酸钠消耗量大,钼浸出率偏低,且因易分解导致贮存运输不便,致使生产成本过高,在实际应用中受到很大限制。

### 3.3 NaOH 氧压浸出工艺

NaOH 氧压浸出工艺是指,在高压釜中、加压富氧的环境下,采用 NaOH、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、氨水等碱性物质作为浸出剂,以氧气作为氧化剂,进行辉钼矿氧化分解<sup>[39]</sup>。氧化分解过程中反应方程式如式(26)所示。



以氢氧化钠作为浸出剂,主要工艺条件为:温度 130 ~ 200 °C,总压力 2.0 ~ 2.5 MPa,反应时间 3 ~ 7 h,NaOH 用量为理论用量的 1.0 ~ 1.2 倍。工艺流程如图 16 所示<sup>[36]</sup>。将钼精矿与氢氧化钠按一定比例配成矿浆后,在液固比 4/1 ~ 8/1 的条件下进行氧化分解反应。浸出过程中,钼和铼元素以离子形式进入浸出液中,部分金属杂质进入溶液后生成氢氧化物沉淀。对溶液中的钼组分,采用萃取的方式实现钼组分的选择性提取和转型,再经过除杂后,通过结晶法制备仲钼酸铵产品。

该工艺以空气或氧气作为氧化剂,具有廉价易得、金属回收率更高、无 SO<sub>2</sub>烟气排放、对矿石的适用性更强等优点。然而,该工艺将硫组分转化为硫酸钠,经济价值不高,又增加了碱耗量;氧气在碱介质中的溶解度较低,造成氧化分解矿物所需时间更长;高温高压的冶炼环境及腐蚀性的冶炼介质对设备性能的要求较高,生产过程中存在一定的安全隐患。

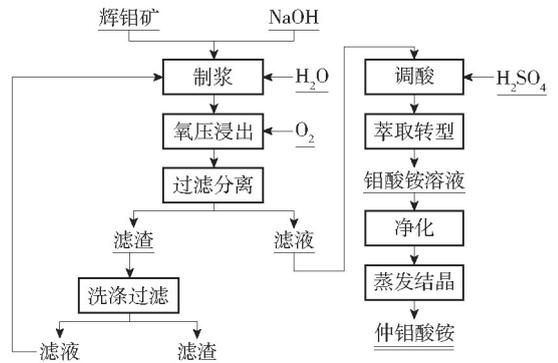


图 16 辉钼矿氧压碱浸出工艺流程<sup>[36]</sup>

Fig. 16 Process flow chart of molybdenite oxygen pressure alkali leaching<sup>[36]</sup>

### 3.4 电氧化浸出工艺

钼精矿的电氧化分解工艺同其他硫化矿的矿浆电解法工艺既相似又有所不同。矿浆电解法是将磨细的矿石加入电解装置后,在其中进行矿石浸出、部分浸出液净化、金属电积等由矿石到制备出产品的一系列过程<sup>[40]</sup>。电解过程中,矿物在装置的阳极上浸出,电解液中的金属离子在阴极上被还原沉积,实现矿物提取。硫化矿物在阳极的电氧化顺序和金属离子在阴极析出的标准电位见表 2。

钼金属离子在阴极放电析出标准电位很低,在辉钼矿电氧化分解过程中,阴极上不会有单质钼析出,这也是辉钼矿电氧化分解工艺同矿浆电解的区别。

电氧化分解工艺是由次氯酸钠分解法改进而来,工艺实质是通过电解工艺在电解槽中生成次氯酸钠和次氯酸钠氧化辉钼矿两步反应同时进行。工艺中,将辉钼矿同氯化钠溶液调浆后加入电解槽中,电解氯化钠溶液生成氢氧根和氯气,生成的氯气进入溶液中反应生成次氯酸钠,次氯酸根氧化分解辉钼矿中的钼(Mo)、铼(Re),分别以 MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、ReO<sub>4</sub><sup>2-</sup>形式进入溶液中,调整溶液的 pH 值,采用叔胺或葵醇等有机溶剂萃取钼铼,再用活性炭吸附分离铼,实现钼铼分离制得纯化合物。

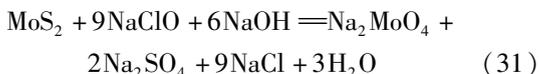
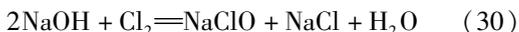
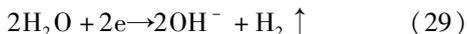
电解氯化钠溶液的总反应方程式如式(27)所示,阳极电化学反应如式(28)所示,阴极电化学反应如式(29)所示。生成次氯酸钠的反应方程式如式(30)所示。辉钼矿在电解液中分解总化学反应如式(31)所示。电氧化法分解辉钼矿的示意图如图 17 所示。



表 2 硫化矿物在阳极的电氧化顺序和金属离子在阴极析出的标准电位<sup>[41-42]</sup>

Table 2 The sequence of electrooxidation of sulfide minerals at the anode and the standard potential for metal ion precipitation at the cathode<sup>[41-42]</sup>

| 硫化矿                        | 在阳极区电氧化顺序 | 主要方程式   | 金属离子阴极放电析出标准电位/V | 在阴极区放电析出顺序 |
|----------------------------|-----------|---|------------------|------------|
| 黄铁矿 (FeS <sub>2</sub> )    | 最惰性<br>↓  | Mo + 8OH <sup>-</sup> = MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 4H <sub>2</sub> O + 6e | -1.05            | 最难析出<br>↓  |
|                            |           | Mn = Mn <sup>2+</sup> + 2e  | -1.05            |            |
| 辉钼矿 (MoS <sub>2</sub> )    |           | Zn = Zn <sup>2+</sup> + 2e  | -0.763           |            |
| 黄铜矿 (CuFeS <sub>2</sub> )  |           | Fe = Fe <sup>2+</sup> + 2e  | -0.44            |            |
| 镍黄铁矿 (NiFeS <sub>2</sub> ) |           | Co = Co <sup>2+</sup> + 2e  | -0.27            |            |
| 辉钴矿 (CoFeS <sub>2</sub> )  |           | Ni = Ni <sup>2+</sup> + 2e  | -0.23            |            |
| 闪锌矿 (ZnS)                  |           | Pb = Pb <sup>2+</sup> + 2e  | -0.126           |            |
| 辉铜矿 (Cu <sub>2</sub> S)    |           | Bi + 4Cl <sup>-</sup> = BiCl <sub>4</sub> + 3e                                  | 0.16             |            |
| 磁-黄铁矿 (FeS)                |           | Cu = Cu <sup>2+</sup> + 2e  | 0.34             |            |
| 方铅矿 (PbS)                  | 最易氧化      | Ag = Ag <sup>+</sup> + e  | 0.799            | 最易析出       |
|                            |           | Au = Au <sup>+</sup> + e  | 1.42             |            |



结果显示, 超声波的介入可大幅提高电氧化浸出的电流效率, 在优化工艺条件下, Mo 浸出率可达 99.6%。辉钼矿超声波强化电氧化浸出试验装置示意如图 18 所示。

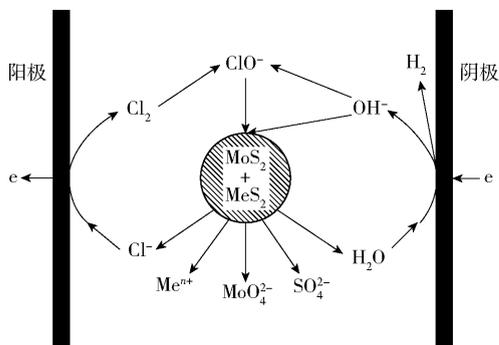
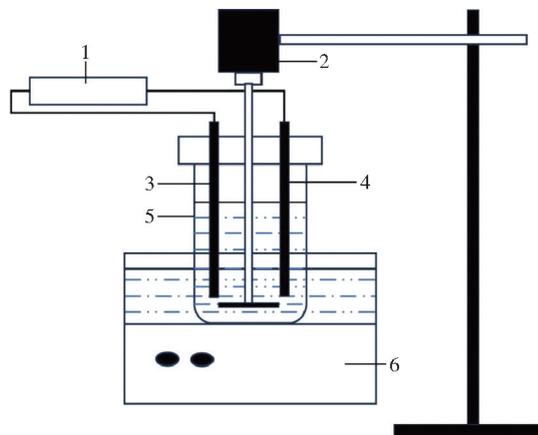


图 17 电氧化法分解辉钼矿示意

Fig. 17 Schematic diagram of electro-oxidation decomposition of molybdenite

电氧化分解工艺的分解矿物能力强, 可通过改变电流密度、电催化活性、电极电位等电化学因素, 控制反应的方向和速率。由于电氧化分解工艺会受到电极表面固膜扩散步骤的限制, 在电氧化过程中引入超声波强化浸出, 通过超声场减少电极表面的覆盖物, 提高电解效率, 促进 MoS<sub>2</sub> 氧化分解。符剑刚等<sup>[43]</sup> 对超声波强化电氧化浸出法效果进行研究,



1 - 直流电源; 2 - 电动搅拌机; 3 - 碳阳极; 4 - 碳阴极; 5 - 电解槽; 6 - 超声波清洗器

图 18 辉钼矿矿浆超声波电氧化试验设备  
Fig. 18 Experimental equipment for ultrasonic electro-oxidation of molybdenite

电氧化分解工艺的优势在于: 电解装置简单, 设备成本较低, 操作条件易控制, 反应温和无污染, 原料消耗较少, 金属提取率高。主要弊端在于耗电量较大, 能耗较高, 生产成本低。

### 3.5 生物氧化浸出工艺

生物氧化浸出工艺是利用亲氧嗜酸细菌与辉钼矿发生氧化还原反应,吸附在矿物颗粒表面通过生物酶促进矿物氧化,分别氧化辉钼矿中的钼元素和硫元素,实现矿物的氧化分解<sup>[44]</sup>。反应方程式见式(32)。细菌也能通过间接作用氧化辉钼矿,矿物中的铁元素由亚铁离子氧化为铁离子,从而为氧化辉钼矿提供氧化剂,反应方程式如式(33)~(34)所示。实际过程中分为2个阶段:①利用细菌的生物酶或新陈代谢产物将矿石氧化;②利用细菌的直接作用或溶液中 $Fe^{3+}$ 的化学氧化作用溶解矿石<sup>[45]</sup>。此过程中,矿石中的硫组分会先被氧化成连四硫酸盐、连多硫酸盐等中间产物,最终将中间产物氧化成硫酸盐,分解过程示意如图19所示。

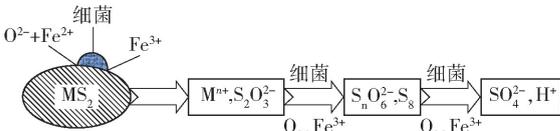
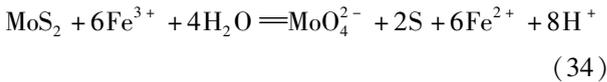
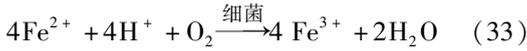
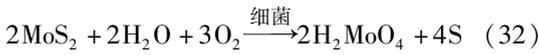


图19 生物浸出中辉钼矿硫代硫酸盐分解途径示意(M代表Mo、Fe等)

Fig. 19 Schematic diagram of the decomposition pathway of molybdenite thiosulfate in biological leaching

通过细菌浸出分解钼矿最初由 L. Bryner 提出,通过生物氧化浸出法处理钼品位 24.41% 的钼矿,浸出时间 40 d,最终钼浸出率超过 93%<sup>[46]</sup>。

生物氧化浸出工艺有着能耗低、成本低、流程简单、污染性小、生产过程安全等优点,但该工艺有矿物分解速度慢、生产周期长、矿物选择性差等缺点,目前仍处于实验室研究阶段。

## 4 展望

1)处理优质的辉钼精矿,仍然是以经典的氧化焙烧工艺路线为主,关注的重点是提升矿物焙烧、烟气制酸等流程的数智化水平。对于复杂低品位辉钼矿而言,氧化焙烧得到的低品质钼焙砂不适合直接作为钢铁行业的添加剂,采用强碱浸出体系来处理

可提升钼综合回收率,并引入离子交换等技术来转型深度脱除 K、Na 等杂质,是未来制备高纯钼酸铵产品的关键技术之一。

2)为了降低选矿过程中铜钼矿物浮选分离的压力,开发直接处理高铜/铼低品位辉钼矿的综合利用关键技术,实现铜、铼、钼、硫等元素的综合回收,是未来钼冶金技术的重点攻关方向之一。

3)研发无氨氮钼冶金新技术,能从根本上解决“氨氮”污染问题,取代以钼酸铵为中间产品链接后续钼材原料制备的传统路径,进而打破氨氮对钼冶金的“百年束缚”,将成为未来钼冶金行业发展的关键走向。

### [参考文献]

[1] 向铁根. 钼冶金[M]. 湖南:中南大学出版社,2002.  
 [2] 张启修,赵秦生. 钨钼冶金[M]. 北京:冶金工业出版社,2005.  
 [3] 中华人民共和国自然资源部. 全国矿产资源规划(2021—2025年)[Z]. 2021.  
 [4] LASHEEN T A, EL-AHMADY M E, HASSIB H B, et al. Molybdenum Metallurgy Review: Hydrometallurgical Routes to Recovery of Molybdenum from Ores and Mineral Raw Materials[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2015, 36(3): 145 - 173.  
 [5] 雷默,康祥波. 2023年中国钼工业发展现状及后市分析[J]. 中国钼业, 2024, 48(4): 60 - 64.  
 [6] 周大伟. 聚焦出口管制的钨、铋、铍、钼、钨[N]. 中国有色金属报, 2025 - 02 - 08 (001).  
 [7] U. S. geological survey mineral commodity summaries[M]. Reston virginia: U. S. Government Publishing office, 2024.  
 [8] 李政,吴琪,张必欣,等. 中国钼矿开发利用现状及资源形势分析[J]. 科技导报, 2024, 42(5): 47 - 52.  
 [9] 汪金发,丁芝虎,张文洁,等. 辉钼矿氧化焙烧制取低硫工业氧化钼[J]. 中国钼业, 1992, 16(5): 15 - 18.  
 [10] 中华人民共和国工业和信息化部. 部分工业行业淘汰落后生产工艺装备和产品指导目录(2010年本)[Z]. 2010.  
 [11] QYResearch(恒州博智). 2025年全球多膛炉行业总体规模、主要企业国内外市场占有率及排名[R/OL]. 2025. [2025 - 10 - 10]  
 [12] SHEKHTER L N, LITZ J E, SHAH N M, et al. Thermodynamic Modelling of Molybdenite Roasting in a Multiple-Hearth Furnace[J]. JOM, 2021, 73(3): 873 - 880.  
 [13] Climax Molybdenum Company. The Chemistry and Technology of Molybdenum[M]. New York: Climax Molybde-

- num Company, 1962.
- [14] HEO J, BAEK S, KURNIAWAN K, et al. Optimizing rotary kiln operations for molybdenite concentrate oxidation roasting to produce molybdc trioxide[J]. *Chemical Engineering Journal Advances*, 2024, 20: 100642.
- [15] SHAHRBABA K A S, KALANTAR V, MANSOURI S H. Analytical and numerical considerations of the minimum fluidization velocity of the molybdenite particles[J]. *Computational Particle Mechanics*, 2023, 10(4): 769–776.
- [16] 王丰, 李哲. 基于数字孪生的露天矿智能采矿技术实践[J]. *中国矿业*, 2023, 32(S2): 1–5.
- [17] 张华, 刘伟. 有色金属智能工厂“4+1”架构模型与实施路径研究[J]. *冶金自动化*, 2024, 48(1): 1–9.
- [18] 邹振球, 周勤俭. 钼精矿石灰焙烧-N-(235)萃取工艺提取钼铼[J]. *矿冶工程*, 2002(1): 79–81.
- [19] ZHOU Q S, YUN W T, XI J T, et al. Molybdenite-limestone oxidizing roasting followed by calcine leaching with ammonium carbonate solution[J]. *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*, 2017, 27(7): 1618–1626.
- [20] 牟文宁, 张鸿彪, 苏志强, 等. 低品位钼矿钠化焙烧-水浸过程钼的转化研究[J]. *稀有金属*, 2015, 39(9): 854–860.
- [21] KRIEGER M J, FABRICHNAYA O, CONRAD M, et al. High temperature phase equilibria in the Ti-poor part of the Al-Mo-Ti system[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 706: 616–628.
- [22] 徐志昌. 改性元素对钼制品性能的影响[J]. *中国钼业*, 1997(6): 41–46, 18.
- [23] MU-YE CUI, JIANG-TAO LI, ZHONG-WEI ZHAO, et al. 基于辉钼矿相水溶性转化的钼冶金新工艺[J]. *中国有色金属学报(英文版)*, 2025, 35(7): 2372–2385.
- [24] CHEN Z Y, JIANG Z H, HU Q, et al. A novel molybdenum extraction process from molybdenite *via* magnesia roasting for sulfur fixation[J]. *Minerals Engineering*, 2025: 232.
- [25] ALEKSANDROV P V, MEDVEDEV A S, MILOVANOV M F, et al. Molybdenum recovery from molybdenite concentrates by low-temperature roasting with sodium chloride[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2017, 161: 13–20.
- [26] 王多刚, 郭培民, 赵沛. 辉钼矿直接氢还原工艺的热力学研究[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2010(3): 2–4, 24.
- [27] ZHOU Y Z, LU Y, LIU D C, et al. Thermodynamic analysis and experimental rules of vacuum decomposition of molybdenite concentrate[J]. *VACUUM*, 2015, 121: 166–172.
- [28] 周岳珍. 辉钼矿真空热分解制备钼粉的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2016.
- [29] 中南大学. 一种钼焙砂一步碱浸出方法: CN201810415334.3[P]. 2020-02-18.
- [30] CHEN X Y, LIU X H, LIU J, et al. Removal of tungsten from the sodium molybdate solution using nascent MnO<sub>2</sub>[J]. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2016, 61: 259–263.
- [31] 成都虹波钼业有限责任公司. 多序列单晶二钼酸铵的生产工艺: CN201810173843.X[P]. 2020-08-18.
- [32] ZHAO Z W, XU X Y, CHEN X Y, et al. Thermodynamics and kinetics of adsorption of molybdenum blue with D301 ion exchange resin[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22(3): 686–693.
- [33] 郑州大学. 一种从含钨低品位钼精矿中回收钨和钼的方法: CN202210652596.8[P]. 2024-10-25.
- [34] LIU R Z, ZHAO Z W, LI Y L. Acid leaching-extraction-circulation process based on Mo(VI) coordination with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> to efficiently extract molybdenum from different components of molybdenum calcine[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023: 322.
- [35] 庞淑霞. 钼精矿硝酸浸出[J]. *有色冶炼*, 1981(10): 54–58.
- [36] GUPTA C K, KRISHNAMURTHY N. *Extractive Metallurgy of Molybdenum*[M]. CRC Press, 1992.
- [37] ARACENA A, RUBILAR R, JEREZ O, et al. Dissolution of MoS<sub>2</sub> concentrate using NaClO from 283 to 373 K[J]. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 2015, 54(4): 455–459.
- [38] 邹平, 赵有才, 杜强, 等. 金堆城低品位辉钼矿的可浸性[J]. *有色金属*, 2007(1): 59–62.
- [39] JIANG K X, WANG Y F, ZOU X P, et al. Extraction of Molybdenum from Molybdenite Concentrates with Hydrometallurgical Processing[J]. *JOM*, 2012, 64(11): 1285–1289.
- [40] BIEGLER T, HORNE M D. The Electrochemistry of Sulfide Minerals[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1985, 191(2): 417–433.
- [41] HAYNES W M. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*[M]. CRC Press, 2014.
- [42] 邱定番. *矿浆电解*[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1999.
- [43] 符剑刚, 贾丽, 钟宏. 超声电化学分解辉钼矿电解槽体

- 系的设计研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2007(3): 5-9,13.
- [44] WATLING H R. The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides-A review[J]. Hydro-metallurgy, 2006, 84(2): 81-108.
- [45] Edgardo R. Donati, Wolfgang Sand. Microbial Processing of Metal Sulfides[M]. Netherland; Springer Verlag, 2007: 37-39.
- [46] 黄明清, 王贻明, 杨保华, 等. 辉钼矿生物浸出研究进展[J]. 中国钼业, 2011, 35(4): 14-17.

## Current development status of molybdenum smelting technology

CHEN Zhiyuan<sup>1</sup>, JIANG Zihui<sup>1</sup>, HU Qiu<sup>1</sup>, LI Jiangtao<sup>1,2\*</sup>

(1. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Hunan Provincial Key Laboratory of Rare Metal Metallurgy and Materials Preparation, Changsha 410083, China)

**Abstract:** Molybdenum is an important strategic rare metal, widely used in steel, chemical, aerospace and other fields. Molybdenite is the most important raw material for molybdenum smelting, and its oxidation roasting process has always been the mainstream process in China and other countries. The molybdenum oxide obtained by roasting is mainly used as an additive in the steel industry and is also the main raw material for the production of ferromolybdenum and ammonium molybdate chemical products. With the increasing consumption of high-quality molybdenite resources, the proportion of low-grade complex molybdenite is getting larger and larger, and the traditional process is facing many problems such as difficult flue gas treatment and low comprehensive recovery rate. Therefore, this paper summarizes the research on molybdenite smelting processes carried out in recent years, such as the addition of additives for roasting, chlorination process, direct reduction process and vacuum thermal decomposition process, nitric acid atmospheric oxidation method, sodium hypochlorite decomposition method, acid-base medium oxygen pressure decomposition method and electro-oxidation decomposition method, analyzes and compares the characteristics of each process, and looks forward to the main development directions of molybdenum metallurgy in the future.

**Keywords:** molybdenite; molybdenum metallurgy; oxidation roasting; ammonium molybdate; molybdenum oxide; steel; pyrometallurgy; hydrometallurgy; molybdenum roasting concentrate ▲