

引文格式:王恒辉,彭亿龙,仝一喆,等. 钼精矿氧压水浸渣碱性浸出工艺研究[J]. 中国有色冶金, 2024, 53(5): 23–30.

WANG Henghui, PENG Yilong, TONG Yizhe, et al. Research on alkaline leaching for oxygen pressure water leaching residue of molybdenum concentrate[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024, 53(5): 23–30.

钼精矿氧压水浸渣碱性浸出工艺研究

王恒辉¹, 彭亿龙², 仝一喆¹, 刘自亮¹, 何醒民¹, 秦庆伟²

(1. 长沙有色冶金设计研究院有限公司 湖南省再生金属资源循环利用工程技术研究中心, 湖南 长沙 410019;

2. 武汉科技大学 钢铁冶金及资源利用教育部重点实验室, 湖北 武汉 430081)

[摘 要] 氧压水浸工艺处理辉钼矿, 钼回收率达95%以上, 此工艺中, 采用氨水浸出氧压水浸渣会导致氨浸渣中存在部分难溶钼酸盐, 降低了钼回收率。本文尝试采用NaOH或 Na_2CO_3 为浸出介质对氧压水浸渣进行浸出实验, 考察浸出剂用量、温度、液固比及浸出时间等参数对钼浸出率的影响, 并结合浸出渣的物相组成和热力学分析阐明浸出过程反应机理, 得到以下主要结论。辉钼矿氧压水浸渣中含有 CaMoO_4 这一物相, 采用NaOH浸出时, 无法有效将 CaMoO_4 中的Mo浸出, 但 Na_2CO_3 浸出时, 在温度20℃以上, 即可自发实现 CaMoO_4 的分解, 且温度越高, 分解越容易; 采用 Na_2CO_3 作为浸出剂时, 最佳工艺条件为浸出温度90℃、 Na_2CO_3 用量系数1.2、液固比4:1、浸出时间90 min、搅拌转速400 r/min, 此条件下钼浸出率为97.15%; 采用NaOH作为浸出剂, 最佳工艺条件下的浸出率为93.98%。试验结果表明, 采用 Na_2CO_3 作为浸出剂可有效提升钼的浸出率。

[关键词] 钼精矿; 氧压水浸渣; 碱性浸出; NaOH浸出; Na_2CO_3 浸出; CaMoO_4 分解; 热力学分析

[中图分类号] TF841.2 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2024)05-0023-08

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2024.05.004

钼作为一种重要的稀有金属被广泛用于钢铁、催化剂、颜料等工业领域^[1-3]。当前钼冶炼的原料主要为辉钼矿, 约有99%的钼以辉钼矿状态存在, 占世界开采量的90%以上。处理辉钼精矿的传统方法主要为“火法-湿法”工艺, 先通过火法冶炼工艺制取氧化钼焙砂, 再利用湿法工艺处理氧化钼焙砂制取钼酸铵产品。其中, 氧化钼氨浸法是现行钼生产的主流工艺, 世界上大部分的纯钼化合物生产源自此工艺^[4-7], 此工艺存在氨水浸出效率低, 除杂难度大以及氨浸废液治理成本高等问题。范晓慧等^[8]对钼氨浸渣进行物相分析, 发现氨浸渣中存在钼酸钙以及少量低价钼, 造成钼资源浪费。

工业三氧化钼的主要成分为可溶性氧化钼和少

量难溶钼酸盐及其他杂质, 这些难溶钼酸盐的回收是后续提高钼浸出率的关键。罗进爱等^[9]针对工业氧化钼中的钼酸钙以及不溶于氨水的低价钼等问题, 提出了“ Na_2CO_3 浸出+萃取”新工艺, 工业氧化钼在浸出温度140℃、 Na_2CO_3 用量系数1.16、液固比4:1、反应3 h、氧压1.5 MPa、搅拌速度400 r/min的条件下, 钼浸出率可达99%以上; 后续经萃取操作, 萃取率和反萃率都可达99%以上。刘锦锐等^[10]采用NaOH体系浸出氧化钼工艺, 试验结果表明, 在碱过量系数1.15、温度95℃、液固比5:1, 浸出1 h的条件下, 钼的浸出率可达96.11%, 后续通过添加磷酸三钠、碳酸钠、氧气等助浸剂可提高钼的浸出率, 最佳条件下达到98.89%。

目前, 针对钼精矿的全湿法多段浸出的研究较少, 多段浸出能实现钼与其他杂质金属有效分离, 降低后续滤液的处理成本。谭荣和等^[11]针对含铜钼精矿采用“两段加压水浸+常压碱浸”工艺, 一段采用中温中压(110~150℃、总压0.6~1.0 MPa)完成铜的选择性浸出, 而铜钼精矿中的辉钼矿基本无矿

[收稿日期] 2024-01-11 [修订日期] 2024-02-24

[录用日期] 2024-02-29 [出版日期] 2024-10-01

[第一作者] 王恒辉(1989—), 男, 浙江瑞安人, 博士, 高级工程师, 主要从事有色冶金科学研究与工程设计。

[通信作者] 广西科技计划项目(桂科AA22068076); 湖北省揭榜制科技项目(2020BED026)。

相转相,进而实现了钼和铜的高效浸出与分离,铜浸出率达 98.16% 以上,而后采用二段高温高压(210 ~ 230 ℃,总压 2.5 ~ 3.5 MPa)水浸转相,再对转相渣进行碱性浸出探索,结果表明该工艺钼浸出率高达 99.5% 以上,但整体工艺较为繁杂,对于铜含量不高的钼精矿而言,则无需进行一段氧压选择性浸铜。徐红彬等^[12]采用“氧压水浸+氨浸”的方法对辉钼矿进行处理,钼回收率达 95% 以上。上述氧压水浸工序反应条件较为温和,浸出剂除了加入纯水,无需添加其他试剂,且浸出效果较为理想。氧压水浸渣中钼主要以氧化钼的形式存在,若对其采用酸浸会产生钼酸沉淀,致使钼在固液两相中分散,增加了钼回收难度。氧压水浸渣若采用氨水为浸出剂,生成钼酸铵溶液,再经净化-酸沉-煅烧可制得钼制品。但是采用氨水浸出氧压水浸渣时,会由于部分难溶钼酸盐的存在、以及氨浸效率不高的工艺现况,致使钼回收效率不高。李飞等^[13]绘制了 25 ℃ 时 Me-Mo-H₂O (Me: Cu, Pb, Fe) 系组分的浓度对数-pH 图。利用热力学平衡图对 NaOH 分解钼酸盐进行热力学分析,但对 Ca 类钼酸盐以及其他温度下的钼酸盐分解情况未作阐述。现有研究鲜有用 NaOH 或 Na₂CO₃ 为浸出介质对氧压水浸渣中钼浸出过程进行详细分析,对于难溶钼酸盐,尤其是钼酸钙在钼精矿氧压水浸渣碱性浸钼过程行为和反应机理也缺乏深入研究。

为此,本文以钼精矿一段氧压水浸渣为原料,分别采用 NaOH 和 Na₂CO₃ 作为浸出剂,开展钼精矿氧压水浸渣碱性浸出工艺研究,考察浸出剂用量、温度、液固比及浸出时间等参数对钼浸出率的影响,并结合浸出渣的物相组成和热力学分析阐明浸出过程反应机理。

1 试验原料及方法

1.1 试验原料及仪器

本文以氧压水浸工艺处理钼精矿(浸出条件为氧压 1 MPa、温度 220 ℃、时间 2 h、液固比 5:1),得到的氧压水浸渣作为碱性浸出的原料,其主要化学成分见表 1, XRD 图谱如图 1 所示。氧压水浸渣的主要元素为 Mo, 占 55.32%。主要物相为氧化钼(MoO₃)以及少量的硫化钼(MoS₂)和石英(SiO₂)。

试验用到的主要仪器包括:DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器 SHB-III S,循环水式多用真空泵,

表 1 钼精矿氧压水浸渣主要元素及含量(质量比)

Table 1 Main composition of oxygen pressure and water leaching residue from molybdenum

成分	concentrate (mass ratio)					%
	Mo	S	Si	Ca	Fe	Cu
含量	55.32	1.09	2.46	1.27	0.08	0.01

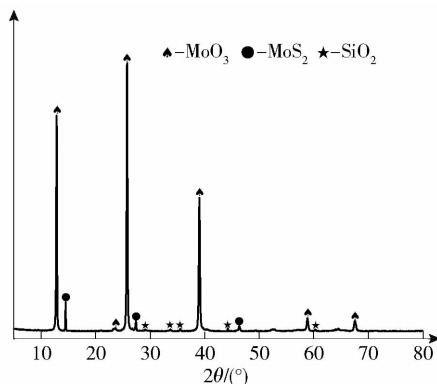


图 1 钼精矿氧压水浸渣 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of oxygen pressure and water leaching residue from molybdenum concentrate

DZF-2B 电热鼓风干燥箱, X 射线衍射仪 D8 Advance Eco (德国布鲁克公司)。

1.2 试验方法

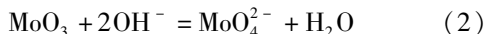
将钼精矿氧压水浸渣与配制好的一定浓度碱性浸出剂(NaOH/Na₂CO₃)混合调浆,碱性浸出剂加入量按照水浸渣中钼组分(假定全部以 MoO₃ 形式存在)参与反应的化学计量数配制,配比即为浸出剂用量系数;然后置于水浴锅中,待温度到达设定值后,调至设定的搅拌速度,反应开始计时;待反应结束后,取出矿浆进行真空抽滤,浸出渣利用真空干燥箱干燥处理 12 h,取样;采用钼酸铅重量法检测钼元素含量^[14],并计算钼浸出率。计算公式见式(1)。

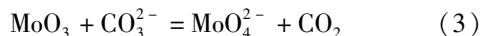
$$\tau = 1 - \left(\frac{m_1 \times \omega_1}{m_0 \times \omega_0} \times 100\% \right) \quad (1)$$

式中: τ 为钼浸出率,%; m_0 为钼精矿氧压水浸渣质量, g; ω_0 为钼精矿氧压水浸渣中钼质量分数,%; m_1 为碱浸渣质量, g; ω_1 为碱浸渣中钼质量分数,%。

1.3 试验原理

在碱性浸出过程中,氧化钼与氢氧化钠或者碳酸钠反应,生成钼盐溶液,涉及到的主要化学反应见式(2)~(3)。





2 试验结果

2.1 NaOH 浸出试验

2.1.1 NaOH 用量系数对钼浸出率的影响

在水浸渣用量 50 g、反应温度 70 ℃、液固比 4:1 (mL:g, 下同)、浸出时间 90 min、搅拌转速 400 r/min 的条件下,考察 NaOH 用量系数对钼浸出率的影响,试验结果如图 2 所示。由图 2 可知,钼浸出率随 NaOH 用量系数的增大而明显上升,最高可达 93.9%;当 NaOH 用量系数为 1.2 时,钼浸出率略有下降,这是因为 NaOH 浓度过高时,溶液中部分金属以羟基配合物离子的形式存在,减少了 OH^- 与 MoO_3 的反应;另外,NaOH 浓度过高会增大后续浸出液除杂难度,同时增大碱耗成本^[13]。考虑到 Mo 与其他金属元素分离和成本因素,NaOH 用量系数选择 1.1 较合适。

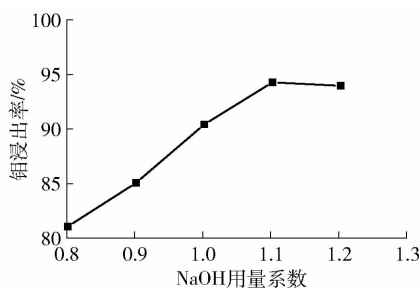


图 2 NaOH 用量系数与钼浸出率的关系

Fig. 2 Relationship between NaOH dosage coefficient and molybdenum leaching rate

2.1.2 温度对钼浸出率的影响

在水浸渣用量 50 g、NaOH 用量系数 1.1、液固比 4:1、浸出时间 90 min、搅拌转速 400 r/min 的条件下,考察温度对钼浸出率的影响,试验结果如图 3 所示。由图 3 可知,随着浸出温度上升,钼浸出率逐渐升高直至平稳;NaOH 与 MoO_3 的反应是放热反应,钼浸出率受温度影响较小,当浸出温度为 70 ℃时,浸出率可达 94.05%。继续升高温度对钼浸出率提升较小,而且能耗增加,故浸出温度选择 70 ℃较合适。

2.1.3 液固比对钼浸出率的影响

在水浸渣用量 50 g、NaOH 用量系数 1.1、温度 70 ℃、浸出时间 90 min、搅拌转速 400 r/min 的条件下,考察液固比对钼浸出率的影响,试验结果如图 4

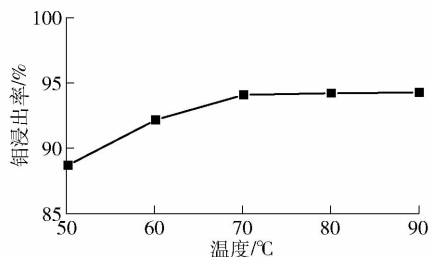


图 3 温度与钼浸出率的关系

Fig. 3 Relationship between temperature and molybdenum leaching rate

所示。由图 4 可知,钼浸出率随液固比的增大而升高,当液固比大于 5:1 时,钼浸出率上升较缓慢。提高液固比能增大 MoO_3 与浸出剂的接触机率,有利于反应的进行,但也会增加滤液的处理成本。综合考虑,选择液固比 5:1 较合适。

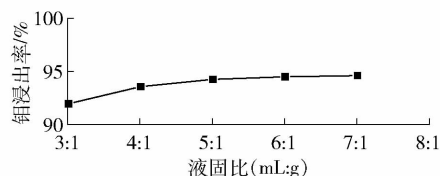


图 4 液固比与钼浸出率的关系

Fig. 4 Relationship between liquid-solid ratio and molybdenum leaching rate

2.1.4 浸出时间对钼浸出率的影响

在水浸渣用量 50 g、NaOH 用量系数 1.1、温度 70 ℃、液固比 5:1、搅拌转速 400 r/min 的条件下,考察浸出时间对钼浸出率的影响,试验结果如图 5 所示。由图 5 可知,随着浸出时间的延长,钼浸出率逐渐提高,当浸出时间大于 60 min 时,钼浸出率逐渐稳定;继续延长浸出时间对钼的浸出率提升有限。表明 60 min 的浸出时间可实现 NaOH 与 MoO_3 充分反应,故选择浸出时间为 60 min。

2.2 Na_2CO_3 浸出试验

2.2.1 Na_2CO_3 用量系数对钼浸出率的影响

在水浸渣用量 50 g、温度 70 ℃、液固比 4:1、浸出时间 90 min、搅拌转速 400 r/min 的条件下,考察 Na_2CO_3 用量系数对钼浸出率的影响,试验结果如图 6 所示。 Na_2CO_3 通过水解与溶液中的 H^+ 结合使溶液 pH 值呈碱性(属于布朗斯特碱^[15]),在加入浸出剂 NaOH 和 Na_2CO_3 达到相同的碱度条件下,由于 Na_2CO_3 不能完全水解,所需浸出剂 Na_2CO_3 的用量更

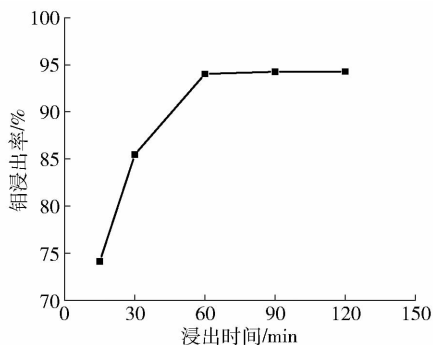


图5 浸出时间与钼浸出率的关系

Fig. 5 Relationship between leaching time and molybdenum leaching rate

多。从图6中可知,钼浸出率随着 Na_2CO_3 的用量增大而明显上升,钼浸出率最高可达 94.72%。在试验选定用量范围内, Na_2CO_3 的用量系数选择 1.2 较合适。

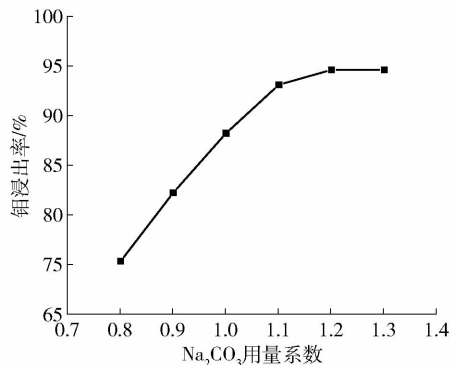


图6 Na_2CO_3 用量系数与钼浸出率的关系

Fig. 6 Relationship between Na_2CO_3 dosage coefficient and molybdenum leaching rate

2.2.2 温度对钼浸出率的影响

在水浸渣用量 50 g、 Na_2CO_3 用量系数 1.2、液固比 4:1、浸出时间 90 min、搅拌转速 400 r/min 的条件下,考察温度对钼浸出率的影响,试验结果如图7所示。由图7可知,随着温度升高,钼浸出率逐渐提高。 Na_2CO_3 与 MoO_3 反应是吸热反应,升高温度会促进反应的进行,当温度为 90 ℃ 时,钼浸出率最高可达 97.15%。在试验选定温度范围内,浸出温度选择 90 ℃ 较合适。

2.2.3 液固比对钼浸出率的影响

在水浸渣用量 50 g、 Na_2CO_3 用量系数 1.2、温度 90 ℃、浸出时间 90 min、搅拌转速 400 r/min 的条件

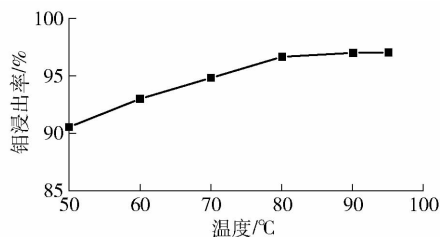


图7 温度与钼浸出率的关系

Fig. 7 Relationship between temperature and molybdenum leaching rate

下,考察液固比对钼浸出率的影响,试验结果如图8所示。由图8可知,液固比对钼浸出率的影响较小,钼浸出率随液固比的增大先小幅增加后趋于平稳,考虑到浸出效果,液固比选择 4:1 较合适。

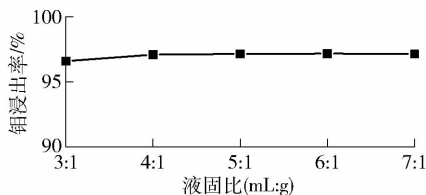


图8 液固比与钼浸出率的关系

Fig. 8 Relationship between liquid-solid ratio and molybdenum leaching rate

2.2.4 浸出时间对钼浸出率的影响

在水浸渣用量 50 g、 Na_2CO_3 用量系数 1.2、温度 90 ℃、液固比 4:1、搅拌转速 400 r/min 的条件下,考察浸出时间对钼浸出率的影响,试验结果如图9所示。由图9可知,随着浸出时间的延长,钼浸出率逐渐提高;当浸出时间大于 90 min 时,钼浸出率变化不明显。由于 Na_2CO_3 碱性较 NaOH 弱,需要更长的时间来溶解氧化钼,相对于 NaOH 浸出反应 60 min, Na_2CO_3 浸出则需要延长至 90 min 才可实现与 MoO_3 充分反应。在选择 Na_2CO_3 作为浸出剂时,浸出时间选择 90 min 较合适。

3 分析与讨论

3.1 浸出渣分析

图10为两种不同浸出剂浸出得到的碱浸渣,碱浸渣中主要物相都含有 NaMoO_4 、 MoS_2 以及少量石英。在碱浸渣渣洗过程中,Mo 的物相除了难溶钼酸盐和氧压水浸过程中未氧压分解的 MoS_2 ,还有少量 NaMoO_4 附着在渣中;物相差异在于钙元素的组成,

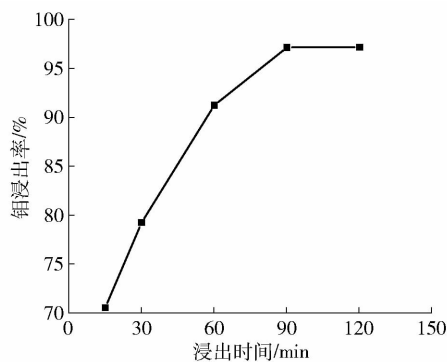


图9 浸出时间与钼浸出率的关系

Fig. 9 Relationship between leaching time and molybdenum leaching rate

在 NaOH 浸出渣中, 钙以 CaMoO_4 的形式存在, 在 Na_2CO_3 浸出渣中, 钙以 CaCO_3 的形式存在。NaOH 浸出渣中存在 CaMoO_4 这一物相, 其原因是氧压水浸渣中 Ca 在 NaOH 浸出过程中不反应而仍是以 CaMoO_4 留在渣相中; Na_2CO_3 浸出渣中物相 CaMoO_4 消失, 出现了新的更难溶的 CaCO_3 物相, 这有利于提升钼的浸出率。

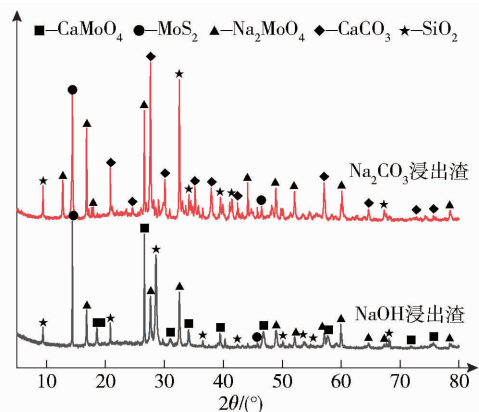
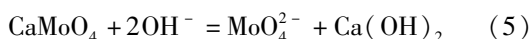
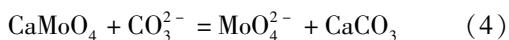


图10 碱性浸出渣 XRD 图谱

Fig. 10 XRD pattern of alkaline leaching residue

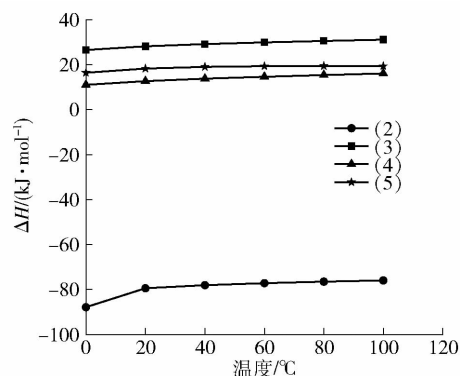
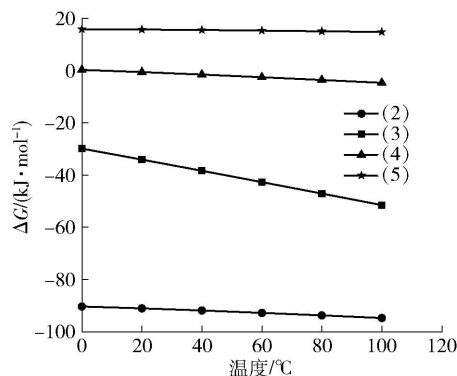
3.2 热力学分析

通过分析碱浸渣中物相组成, 得知碱浸过程中, 除发生反应(2)~(3)外, 还涉及到难溶钙盐的转换, 见反应(4)~(5)。



采用 HSC6.0 热力学软件并查阅相关反应的热力学数据对反应(2)~(5)进行热力学计算, 结果如图 11 和图 12 所示。由图 11 和图 12 可知, 在选定

的温度区间内, 反应(2)为放热反应, 反应(3)、(4)和(5)为吸热反应。随着温度的升高, 两种碱性浸出剂 NaOH、 Na_2CO_3 和 MoO_3 反应的吉布斯自由能都相应减小, 且为负值。反应(4)的反应吉布斯自由能随温度的升高, 实现从非自发反应到自发反应的转变, 而且温度越高 CaMoO_4 越容易分解。反应(5)的吉布斯自由能在试验温度范围内始终大于零, 说明用 Na_2CO_3 作为浸出剂, 在一定温度范围内可实现与 MoO_3 和难溶 CaMoO_4 中钼的高效浸出。而用 NaOH 作为浸出剂, 无法有效将 CaMoO_4 中的钼浸出, 此热力学计算结果与浸出渣物相分析以及文献查阅的结论一致^[16-17]。

图11 碱浸过程各反应的 $\Delta H-T$ 图Fig. 11 $\Delta H-T$ diagram of each reaction in the alkali leaching process图12 碱浸过程各反应的 $\Delta G-T$ 图Fig. 12 $\Delta G-T$ diagram of each reaction in the alkali leaching process

3.3 验证试验

以 NaOH 和 Na_2CO_3 浸出的最佳条件为依据进行验证, 结果见表 2。由表 2 可知, 在最佳条件下, NaOH 作为浸出剂, 钼浸出率最高可达 93.98%; Na_2CO_3 作为浸出剂, 钼浸出率最高可达 97.15%。

表 2 验证试验工艺参数及浸出结果

Table 2 The process parameters of Verify test and the leaching results

浸出剂	用量系数	浸出温度/ ℃	液固比 (mL: g)	浸出时间/ min	转速/ (r·min ⁻¹)	钼浸出率/ %	浸出渣中 Mo 含量/%	浸出液中 Mo 含量/(g·L ⁻¹)
NaOH	1. 1	70	5: 1	60	400	93. 98	21. 41	70. 14
Na ₂ CO ₃	1. 2	90	4: 1	90	400	97. 15	12. 28	85. 51

钼精矿氧压水浸渣与工业氧化钼主要成分均为 MoO₃,但本文所用氧压水浸渣较之工业氧化钼还含有少量 MoS₂。此外,在反应活性方面,氧压水浸渣中新生成的 MoO₃具有更高的活性,即在相同的浸出剂体系下,与工业氧化钼的碱性浸出相比,钼精矿氧压水浸渣的碱性浸出所要求的反应温度会有所降低,文献[9-10]指出工业氧化钼 NaOH 和 Na₂CO₃浸钼的最佳温度分别为 90℃和 140℃(本文 NaOH 和 Na₂CO₃浸钼最佳温度分别为 70℃和 90℃)。条件试验与验证试验结果显示,钼浸出率较低的主要原因在于水浸渣中存在少量不参与反应的 MoS₂,可通过原料端提高硫氧化率,或对氧压水浸渣采用加压、添加助浸剂等方法进一步提高钼浸出率。

4 结论

本文以钼精矿氧压水浸渣为原料,分别采用 NaOH 和 Na₂CO₃作为浸出剂,进行试验研究,考察浸出剂用量、温度、液固比及浸出时间等参数对钼浸出率的影响,并结合浸出渣的物相组成和热力学分析阐明浸出过程反应机理,得到以下主要结论。

1)采用碱浸法处理钼精矿氧压水浸渣,钼的浸出率可达 90% 以上。对两种浸出剂的浸出条件进行优化,NaOH 浸出最佳工艺条件为浸出温度 70℃、NaOH 用量系数 1. 1、液固比 5: 1、浸出时间 60 min、搅拌转速 400 r/min,此条件下钼浸出率为 93. 98%; Na₂CO₃浸出最佳工艺条件为浸出温度 90℃、Na₂CO₃用量系数 1. 2、液固比 4: 1、浸出时间 90 min、搅拌转速 400 r/min,此条件下钼浸出率为 97. 15%。

2)采用 NaOH 和 Na₂CO₃浸出钼精矿氧压水浸渣时,浸出渣中主要物相均含有有 NaMoO₄、MoS₂以及少量石英;物相差异在于钙元素的组成,在 NaOH 浸出渣中,钙以 CaMoO₄的形式存在,在 Na₂CO₃浸出渣中,钙以 CaCO₃的形式存在。

3)当温度低于 20℃时,Na₂CO₃分解钼酸钙的反应属于非自发反应,随着温度的升高,反应朝自发

转变。在碳酸钠浸出体系中,常压浸出即可实现 MoO₃和难溶 CaMoO₄中钼的高效浸出。基于钼精矿氧压水浸渣中存在 CaMoO₄这一物相,采用 Na₂CO₃作为浸出剂,可有效提升钼的浸出率。

[参考文献]

[1] 张朝晖,李东林,邢相栋,等. 钼在合金钢冶炼中的应用现状和发展前景[J]. 钢铁研究学报, 2020, 32(1): 1-8.
ZHANG Zhaohui, LI Donglin, XING Xiangdong, et al. Application status and development prospect of molybdenumin alloy steel smelting[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2020, 32(1): 1-8.

[2] 徐乐,王建平,余德彪,等. 我国钼资源产业现状及可持续发展建议[J]. 资源与产业, 2015, 17(3): 32-38.
XU Le, WANG Jianping, YU Debiao, et al. Industrial situation and suggestions for sustainable for sustainable development of China's molybdenum resource [J]. Resources & Industries, 2015, 17(3): 32-38.

[3] 向铁根. 钼冶金[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2009:23-45.
XIANG Tiegen. Molybdenum metallurgy[M]. Changsha: Central South University Press, 2009.

[4] 李相良,李贺,郑朝振,等. 钼精矿沸腾焙烧铜、铁行为研究[J]. 中国资源综合利用, 2016, 34(9): 23-25.
LI Xiangliang, LI He, ZHENG Chaozhen, et al. Study on the behaviors of Cu and Fe in the process of molybdenum fluosolid roasting[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2016, 34(9): 23-25.

[5] 邵伟,张永禄,揭晓武,等. 钼精矿氧化焙烧试验研究[J]. 中国资源综合利用, 2020, 38(10): 12-14,18.
GAO Wei, ZHANG Yonglu, JIE Xiaowu, et al. Experimental study on oxidation roasting of molybdenum concentrate[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2020, 38(10): 12-14, 18.

[6] COLRTINARI E L, HAZEN W W, KETHAM V J. Pressure oxidation process for the production of molybdenum trioxide from molybdenite;US 081327980[P]. 2000-11-21.

[7] WANG Lu, ZHANG Guohua, DANG Jie, et al. Oxidation roasting of molybdenite concentrate[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(12): 4167-4174.

[8] 范晓慧,曾金林,甘敏,等. 从钼氨浸渣中提取钼的研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2016, 44(2): 1-5.
FAN Xiaohui, ZENG Jinlin, GAN Min, et al. Research on

- molybdenum extraction from molybdenum ammonia leaching residue[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2016, 44(2): 1–5.
- [9] 罗进爱, 肖超, 陈宁, 等. 工业氧化钼提纯新工艺研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2021, 49(1): 7–12.
- LUO Jinai, XIAO Chao, CHEN Ning, et al. Study on new purification technology of industrial molybdenum oxide[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2021, 49(1): 7–12.
- [10] 刘锦锐, 任倩, 刘红召. NaOH 溶液体系浸出工业氧化钼试验研究[J]. 矿产保护与利用, 2018(4): 54–58.
- LIU Jinrui, REN Qian, LIU Hongzhao. Experimental study on industrial molybdenum oxide leaching by NaOH solution[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2018 (4): 54–58.
- [11] 谭荣和, 何醒民, 刘自亮, 等. 一种含铜钼精矿的处理方法: CN111560518A[P]. 2020–08–21.
- Tan Ronghe, He Xingmin, Liu Ziliang, et al. A treatment of copper-bearing molybdenum concentrate: CN 111560518A[P]. 2020–08–21.
- [12] 徐红彬, 付云枫, 李晓艳, 等. 一种氧压水浸法处理辉钼矿联产钼酸铵和硫酸的方法: CN106477630B[P]. 2018–03–02.
- Xu Hongbin, Fu Yunfeng, Li Xiaoyan, et al. A method for treating molybdenite by oxygen pressure water leaching method for co-producing ammonium molybdate and sulfuric acid: CN106477630B[P]. 2018–03–02.
- [13] 李飞, 陈星宇, 何利华, 等. 氢氧化钠分解不溶性钼酸盐的浸出热力学[J]. 中国有色金属学报, 2014(11): 2921–2926.
- LI Fei, CHEN Xingyu, HE Lihua, et al. Leaching thermodynamics of decomposing sparingly soluble molybdate by sodium hydroxide[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014(11): 2921–2926.
- [14] 全国有色金属标准化技术委员会. 钼精矿化学分析方法钼量的测定钼酸铅重量法: YS/T555.1—2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
- National Nonferrous Metal Standardization Technical Committee. Methods for chemical analysis of molybdenum concentrate Determination of molybdenum amount Lead molybdate gravimetric method: YS/T555.1—2009[S]. Beijing: Standards Press of China, 2010.
- [15] 朱裕贞, 顾达, 黑恩成. 现代基础化学[M]. 第2版. 化学工业出版社教材出版中心, 2004: 175–179.
- ZHU Yuzhen, GU Da, HEI Encheng. Modern basic chemistry[M]. 2nd Edition. Textbook Publishing Center, Chemical Industry Press, 2004.
- [16] 盘茂森, 朱云. 高压浸出钼酸钙中钼的实验研究[J]. 中国钼业, 2005(6): 19–21.
- PAN Maosen, ZHU Yun. Experimental study on leaching molybdenum at high-pressure from calcium molybdate[J]. China Molybdenum Industry, 2005(6): 19–21.
- [17] XIA Wentang, ZHAO Zhongwei, LI Honggui. Thermodynamic analysis on sodium carbonate decomposition of calcium molybdenum[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2007, 17(3): 622–625.

Research on alkaline leaching for oxygen pressure water leaching residue of molybdenum concentrate

WANG Henghui¹, PENG Yilong², TONG Yizhe¹, LIU Ziliang¹, HE Xingmin¹, QIN Qingwei²

(1. Hunan Province Secondary Metal Resource Recycling Engineering Technology Research Center, CINF Engineering Co., Ltd., Changsha 410019, China;

2. The State Key Laboratory of Refractory and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: Molybdenum recovery rate can be over 95% in the treatment of molybdenite by oxygen pressure and water leaching process. Subsequently, ammonia leaching of oxygen pressure and water leaching residue will lead to the presence of some insoluble molybdate in the ammonia leaching residue, which decrease the recovery of molybdenum. Oxygen pressure and water leaching residue of molybdenum concentrate as raw material with NaOH and Na₂CO₃ as leaching agents, the effects of leaching agent dosage, temperature, liquid-solid ratio, and leaching time on molybdenum leaching rate were investigated in this paper. The chemical composition analysis of oxygen pressure and water leaching residue and alkaline leaching residue were analysed to reveal the mechanism of alkaline leaching of oxygen pressure and water leaching residue. Results show that the oxygen pressure and water leaching residue contains CaMoO₄, which cannot be effectively leached by NaOH. In case of using Na₂CO₃ as leaching agent, spontaneous decomposition of CaMoO₄ occurs at temperature above 20 °C, and the higher the temperature is, the easier the decomposition is. The optimum conditions for using Na₂CO₃ as leaching agent are temperature of 90

℃, Na_2CO_3 consumption coefficient of 1.2, liquid-solid ratio of 4:1, time of 90 minutes, and stirring speed of 400 rpm, in which, the molybdenum leaching rate can reach 97.15%. Under the optimum conditions for using NaOH as leaching agent, the molybdenum leaching rate is 93.98%. Results indicate that the leaching rate of Mo can be effectively increased by using Na_2CO_3 as leaching agent.

Key words: molybdenum concentrate; oxygen pressure and water leaching residue; NaOH leaching; Na_2CO_3 leaching; CaMoO_4 decomposition; thermodynamic analysis

工业和信息化部:重点推动有色金属行业节能降碳减污和数字化智能化改造

9月20日,工业和信息化部办公厅印发《工业重点行业领域设备更新和技术改造指南的通知》(以下简称《通知》)。

《通知》显示,有色金属行业设备更新目标是:重点推动有色金属行业节能降碳减污和数字化智能化改造,推广绿色高效采选、冶炼、材料加工等装备,推动采掘、磨浮、熔炼、电解、挤压、锻造、轧制等重点工序在线检测装置、先进过程控制和智能装备的应用。力争到2027年,实现电解铝吨铝碳减排5%、节电200 kWh,淘汰200 kA以下预焙阳极铝电解槽,35%以上电解铝产能以及55%以上铜、铅、锌冶炼产能达到能效标杆水平,能效基准水平以下产能全部退出,大幅减少二氧化硫和氮氧化物等污染物排放,规模以上有色金属企业关键工序数控化率达到75%以上,装备自主保障能力和数字化智能化应用水平显著提高。涉及电解铝冶炼设备和产能变化的,需先按规定落实产能置换相关政策。

有色金属行业设备更新和技术改造的重点方向主要是矿山领域设备、冶炼领域设备、加工领域设备、工业操作系统和工业软件等五个方面。

矿山领域设备主要是绿色高效节能设备方面,重点推动新能源矿卡/挖掘机、铲运机、电机车、通风设备、余热利用设备、固废处置和污水高效处理设备等改造升级。安全设备方面,重点推动矿山地压、边坡排土场、尾矿库和环境等安全监测设备,以及机械化装药、人员和设备高精度定位、生产调度、双重预防、AI智能识别等设备改造升级。智能设备方面,重点推动巡检机器人、大型破碎/磨矿/浮选/磁选设备、智能分选设备、在线检测分析设备、采矿装备远程遥控及智能作业系统、固定设施无人值守与集控系统、生产管控平台、矿山宽带通信网络系统等智能设备改造升级。

冶炼领域设备主要是绿色高效节能设备方面,重点推动氧化铝焙烧炉高效能改造、铝电解整流机组改造、铝电解石墨化阴极改造、新型稳流保温铝电解槽技术装备、铜钨连续吹炼、液态高铅渣直接还原、绿色高效炼锌、竖式镁冶炼还原、大型硅冶炼矿热炉(配套余热利用装置)、铜冶炼PS转炉环保升级、铅锌ISP冶炼等设备改造升级。智能设备方面,重点推动在线检测装置、智能天车、自动剥片机、智能分选设备、智能运输设备、智能仓储设备、冶金过程作业机器人、电解槽短路智能检测装置、无人巡检和无人值守等设备改造升级。资源综合利用设备方面,重点推动赤泥综合利用、锌湿法冶炼浸出渣、铝电解大修渣以及铝灰等工业固废综合利用设备,拆解、破碎及精细化分选成套设备,低烧损低能耗炉窑、再生金属资源回收利用成套设备等改造升级。

工业操作系统主要按照“成熟可用产品全面推进更新换代、基本可用产品成熟一批更新一批”原则,推进有色金属行业使用的可编程逻辑控制器(PLC)、分布式控制系统(DCS)、数据采集与监视控制系统(SCADA)、嵌入式软件等工业操作系统产品更新换代。

工业软件主要按照“成熟一批替代一批”的原则,推进有色金属行业使用的研发设计类软件、生产制造类软件、经营管理类软件、运维服务类软件更新换代,优先选取非关键工序、非重要应用场景开展更新换代,并向关键工序和核心应用场景开放,逐步扩大更新换代范围和规模。

(资料来源:中国有色金属报)