

# 钼精矿多膛炉氧化焙烧炉床底料增厚机理分析

符新科<sup>1</sup>, 孙博<sup>1</sup>, 杨猛<sup>1</sup>, 闫剑<sup>1</sup>, 韩晓波<sup>1</sup>, 翟钰华<sup>2</sup>, 王伟安<sup>2</sup>, 李小明<sup>2</sup>

(1. 金堆城钼业股份有限公司, 陕西 华县 714104; 2. 西安建筑科技大学, 陕西 西安 710055)

[摘要] 工业上一般采用氧化焙烧-氨浸工艺处理钼精矿,多膛炉在氧化焙烧钼精矿过程中时常出现烧结现象,造成炉床增厚,严重影响生产。针对此问题,本文以某公司钼精矿多膛炉炉床底部增厚料为研究对象,进行垂直立体取样检测,分析样品的物相组成与微观形貌,结果表明,炉底增厚料底层由CaMoO<sub>4</sub>、CuMoO<sub>4</sub>、CuSO<sub>4</sub>、CaSO<sub>4</sub>等杂质,以及MoO<sub>3</sub>和MoO<sub>2</sub>物相组成;中层主要由MoO<sub>3</sub>以及少量Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub>、MoO<sub>2</sub>和CaSO<sub>4</sub>等物相组成;顶层主要由MoO<sub>3</sub>以及极少量Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub>、MoO<sub>2</sub>物相组成。分析认为炉底增厚料初期大量杂质元素在铺底料(SiO<sub>2</sub>)表面富集,形成“黏结”的低熔点化合物;随着生产进行,低熔点化合物和钼氧化物在初期增厚料底层上进一步沉积形成炉底增厚料顶层料,随着生产时间的增长,炉底增厚料不断沉积增厚。通过控制入炉原料杂质元素种类及含量、焙烧温度、物料搅拌强度、焙烧时间、料层厚度等措施可以减小炉底料的增厚速度,减少多膛炉炉床维护,节约生产成本。

[关键词] 钼精矿;氧化焙烧;多膛炉;炉底增厚料;低熔点化合物;杂质元素;料层厚度

[中图分类号] TF806.13; TF841.2 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2023)04-0073-08

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2023.04.010

钼是一种难熔稀有金属,呈银白色,具有高熔点、高强度和高热传导率的特点<sup>[1]</sup>。金属钼、钼合金以及钼的化合物广泛应用于冶金、建材、金属压力加工和机械军事等方面<sup>[2]</sup>,是国民经济中一种重要的战略资源。我国钼资源储量丰富,其中约有90%以上的钼资源以辉钼矿的形式存在<sup>[3]</sup>。工业上一般采用氧化焙烧-氨浸工艺处理钼精矿,氧化焙烧是该工艺的关键流程。目前,企业主要采用多膛炉、流化床和回转窑等工艺进行氧化焙烧<sup>[4-6]</sup>。其中,多膛炉工艺产量大,脱硫效果好,回收率高,产品质量优异且稳定,但多膛炉生产过程中物料时常会出现烧结现象,造成炉床增厚<sup>[7]</sup>。

钼精矿在多膛炉进行氧化焙烧时,炉床随着长时间生产逐渐增厚,在炉床表面会形成一层密实而坚硬的炉底增厚料。很多学者对此现象做了相关研究。WANG等<sup>[8-9]</sup>研究了钼精矿中杂质元素对氧化焙烧的影响,结果表明钼酸盐与MoO<sub>3</sub>共晶形成低

熔点化合物,导致物料团聚;Utigard<sup>[10]</sup>对钼精矿粉进行热重试验,发现小坩埚中氧化的样品黏结在坩埚底部,未反应的样品仍呈松散状态;Marin等<sup>[11]</sup>将添加Cu元素的钼精矿粉在MgO小圆盘上氧化焙烧,发现焙烧产物黏结在圆盘,取样困难。表明添加Cu元素后焙烧产物更易与炉床发生黏结。现有大量研究表明,炉底增厚料的形成与焙烧过程钼精矿中杂质元素有关,但对于炉床增厚料形成机理的研究较少。因此,本文以实际生产过程中炉底增厚料为原料,从炉底增厚料纵截面各层的物相组成与微观形貌等方面,分析了多膛炉中钼精矿氧化焙烧炉床增厚原因及形成过程,为改善炉底增厚问题提供理论依据。

## 1 钼精矿多膛炉氧化焙烧工艺及炉底增厚料对工艺的影响

### 1.1 工艺介绍

该厂采用的原料钼精矿主要来自陕西,钼精矿品位在48%~58%,主要由Mo和S组成,还有少量Mg、Ca、Fe、Cu和K等杂质元素。钼精矿生产工艺采用氧化焙烧-氨浸,主要设备是多膛炉,具体工艺参数与文献<sup>[12]</sup>一致。

[收稿日期] 2023-01-20

[第一作者] 符新科(1971—),男,陕西宝鸡人,本科,高级工程师,长期从事钼焙烧冶炼过程中金属回收技术方面的研究。

[引用格式] 符新科,孙博,杨猛,等.钼精矿多膛炉氧化焙烧炉床底料增厚机理分析[J].中国有色冶金,2023,52(4):73-80.

钼精矿在多膛炉中进行氧化焙烧时,利用中轴转动带动爪臂装置对物料进行搅拌,使物料实现从1层到12层的移动。爪臂装置长时间转动过程会压实爪齿下方物料,爪齿长时间摩擦也会破损,增大爪齿与料层的间隙,新的物料不断填充间隙,最终形成密实、坚硬的增厚料层。

### 1.2 炉床增厚料形貌及其对生产的影响

现场休炉状态下,对炉底增厚料进行取样分析,形貌如图1所示。图1(a)为增厚料底层(与

炉底黏结),由于底层有 SiO<sub>2</sub> 铺底料,所以表面较粗糙;图1(b)为增厚料顶层(与爪臂接触),由于爪臂转动摩擦致使表面较为平整;图1(c)为增厚料截面。整个断面分为3层,顶层与底层呈黄绿色,中层为黑灰色。

由于增厚料整体密实而坚硬,长期黏附在炉底会对爪臂造成不可修复的磨损;炉床增厚达到一定程度时,多膛炉必须停炉进行清除维护,增加设备维护成本。

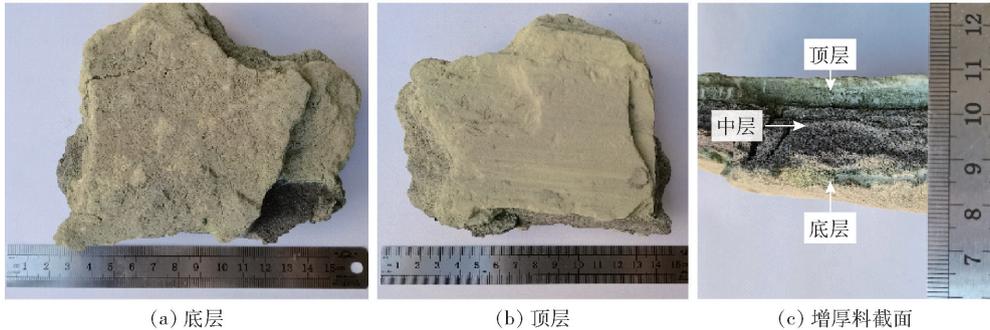


图1 炉底增厚料形貌

Fig.1 Morphology of thickening material at furnace bottom

## 2 试验与表征方法

由于炉底增厚料样品整体有明显分层现象,在不同层部位进行取样,各层多点取样,每个样品取3g以上,研磨至200目。对各样品进行物相分析、微观形貌分析及微观元素分析。

物相分析采用X射线衍射(XRD; Bruker D8 德国),扫描速率为3°/min,扫描范围为10°~80°;微观形貌以及微观元素分析利用扫描电镜(SEM; GeminiSEM 500 德国)以及配备能量色散光谱仪(EDS; UltimMax 100 英国)。

## 3 试验结果与分析

### 3.1 炉床物相分析

为了探明炉底增厚料主要物相组成,对各层分别进行取样,物相分析结果如图2所示。

顶层主要由 MoO<sub>3</sub> 物相组成,还有少量 Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub> 衍射峰,由于顶层与爪臂直接接触,物料与氧气可以充分接触,当钼精矿入炉后,快速被氧化成 MoO<sub>3</sub>,但少量底部的钼精矿氧化不完全形成了 Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub>。

中层主要由 MoO<sub>3</sub> 和 Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub> 物相组成,还有少量的 MoO<sub>2</sub> 相,反应热力学如图3所示。中层有大

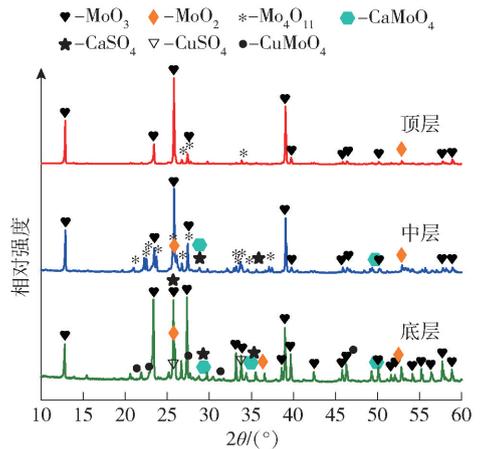


图2 炉底增厚料各层物相分析

Fig.2 Phase analysis of thickening material at furnace bottom

量 Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub> 生成,由 Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub> 生成热力学(图4)可知,在0~1000℃范围内,式(1)和式(2)反应吉布斯自由能变化均大于零,因此 Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub> 不可能通过式(1)与式(2)固-固自发反应生成,推测其是由低价钼氧化不充分产生的。除此之外,在中层还有 CaMoO<sub>4</sub> 低熔点化合物生成以及少量 CaSO<sub>4</sub> 生成,主要是钼精矿中存在的 CaO 会与 MoS<sub>2</sub> 反应生成 CaSO<sub>4</sub> 和

$\text{CaMoO}_4$ , 如式(3)和式(4)所示。

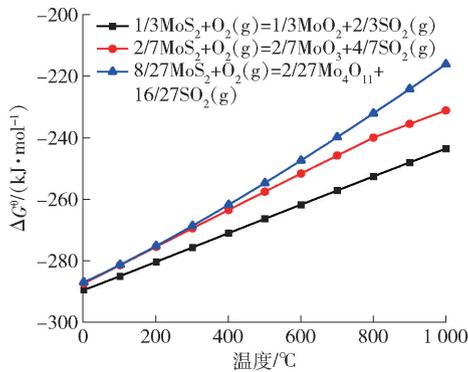
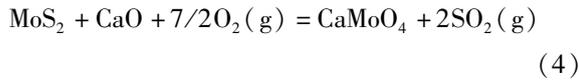
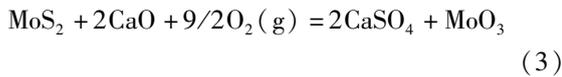
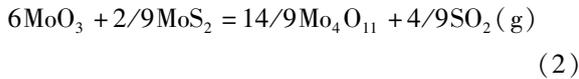


图3  $\text{MoS}_2$  反应热力学

Fig. 3 Thermodynamics of  $\text{MoS}_2$  reaction

底层主要由  $\text{MoO}_3$  组成, 其次还有较多  $\text{Cu-MoO}_4$ 、 $\text{CuSO}_4$ 、 $\text{CaMoO}_4$ 、 $\text{MoO}_2$  以及  $\text{CaSO}_4$  物相。这可能是由于前期原料内  $\text{Cu}$ 、 $\text{Ca}$  等杂质元素形成的低熔点化合物与产物  $\text{MoO}_3$  共晶、团聚, 导致物相沉积在炉底。

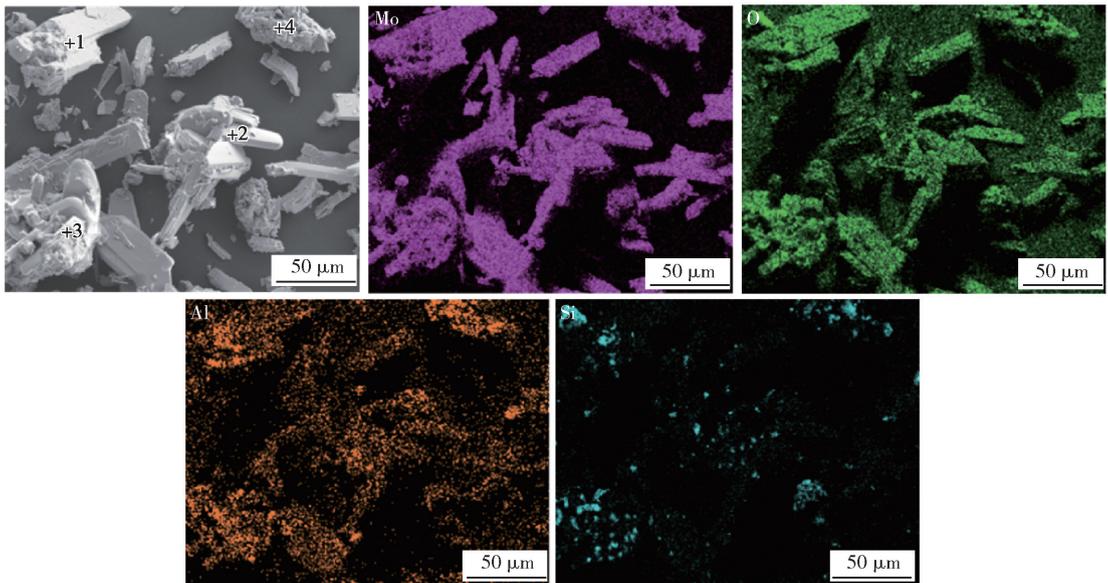


图5 炉底增厚料顶层微观形貌

Fig. 5 Micro morphology of top layer of thickening material at furnace bottom

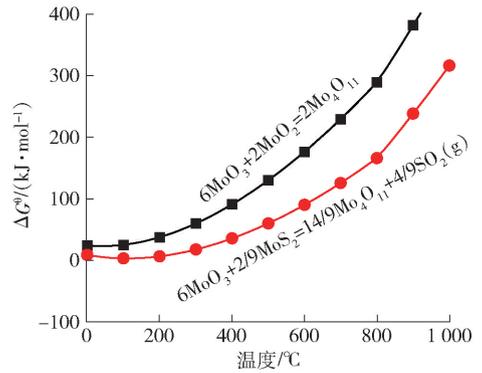


图4  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  生成热力学

Fig. 4 Thermodynamics of  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  formation

### 3.2 微观形貌分析

炉底增厚料顶层微观形貌如图5所示。顶层物料由条状产物以及块状产物组成, 其元素成分主要是  $\text{Mo}$ 、 $\text{O}$ 、 $\text{Al}$  以及  $\text{Si}$  等, 其中  $\text{Si}$  元素在产物中呈点状富集分布。顶层料对典型形貌打点分析结果如表1所示, 点1处产物由  $\text{Si}$  与  $\text{O}$  元素组成, 其  $\text{Si}/\text{O}$  比接近  $\text{SiO}_2$ , 与文献[13]中钼精矿脉石成分一致; 点2处产物表面平整呈规则块状, 主要由  $\text{Mo}$  和  $\text{O}$  元素组成,  $\text{Mo}/\text{O}$  比接近  $\text{MoO}_3$ , 因此, 此块状产物为  $\text{MoO}_3$ ; 点3处产物元素组成除  $\text{Mo}$  与  $\text{O}$  外, 还含有大量  $\text{Al}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Fe}$  以及  $\text{Cu}$  等杂质元素, 这些杂质元素与大量  $\text{Mo}$  和  $\text{O}$  元素在焙烧过程中形成低熔点化合物, 充当产物之间“胶水”, 将焙烧产物黏结在一起

形成密实的炉底增厚料<sup>[14]</sup>;点4处产物由Si、O和 Mo元素组成,产物主要是MoO<sub>3</sub>和SiO<sub>2</sub>。

表1 炉底增厚料顶层典型形貌元素组成

Table 1 Typical morphological element composition of top layer of thickening material at furnace bottom

点位	O	Al	Si	Ca	K	Fe	Mo	Mg	Cu
1	51.84	—	48.16	—	—	—	—	—	—
2	36.82	—	—	—	—	—	63.18	—	—
3	28.87	0.59	1.03	3.55	2.46	1.34	59.82	0.9	1.44
4	35.56	—	10.53	—	—	—	53.91	—	—

炉底增厚料中层微观形貌如图6所示。与顶层形貌不同,中层产物呈块状分布,主要由Mo、O、Al以及Si元素组成,其中Si元素有明显的块状富集,Al元素呈点状均匀分布。中层料典型形貌元素组成结果如表2所示,点5处产物由Mo和O元素以及少量S、Si以及K元素组成;点6处产物附着在块

状产物表面,由Mo和O以及极少S元素组成,为钼精矿氧化中间产物;点7处产物主要由Si和O元素组成,为钼精矿中脉石成分;点8处产物由Mo和O元素为主体,Si、Al、K以及Fe杂质元素组成,形成表面粗糙块状产物。

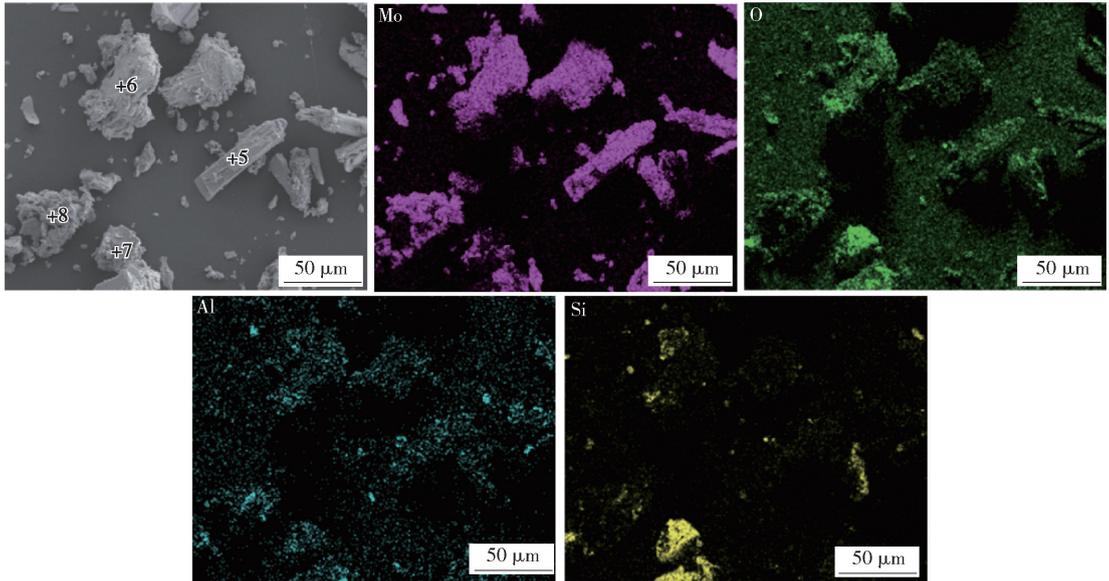


图6 炉底增厚料中层微观形貌

Fig. 6 Micro morphology of middle layer of thickening material at furnace bottom

表2 炉底增厚料中层典型形貌元素组成

Table 2 Typical morphological element composition of middle layer of thickening material at furnace bottom

点位	O	Al	Si	S	K	Fe	Mo
5	26.92	—	0.3	2.34	0.58	—	69.86
6	18.95	—	—	3.28	—	—	77.77
7	53.93	—	46.07	—	—	—	—
8	13.08	9.29	25.28	—	8.89	0.43	43.03

炉底增厚料底层微观形貌如图7所示。底层物料既有形状不规则的块状产物,还有形状规则的长条状产物,产物由 Mo、O、Si、Fe 以及 Ca 等元素组成,其中 Si 与 Ca 元素有明显的点状富集。底层典型形貌元素组成结果如表3所示,点9处产物由 Mo

和 O 以及极少 S 元素组成,为钼精矿氧化中间;点10处产物由 Mo 和 O 元素以及杂质元素 Al、Si、K 和 Fe 组成,为钼氧化物与钼酸盐类物质;点11处产物为块状产物,由 Mo 与 O 元素以及少量 Al、Si 和 Fe 元素组成。

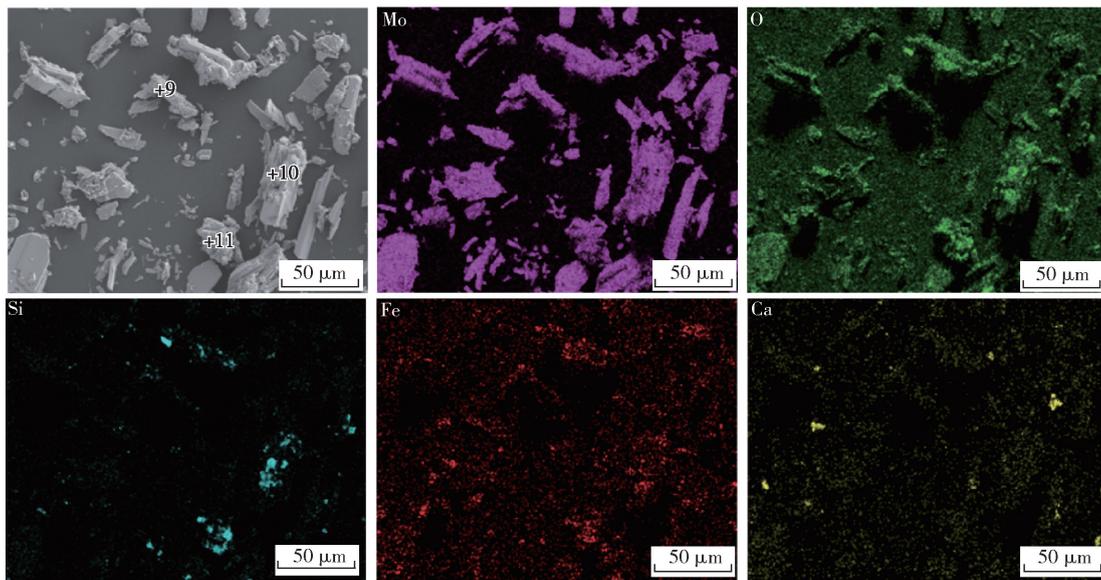


图7 炉底增厚料底层微观形貌

Fig. 7 Micro morphology of bottom layer of thickening material at furnace bottom

表3 炉底增厚料底层典型形貌元素组成

Table 3 Typical morphological element composition of bottom layer of thickening material at furnace bottom

点位	O	Al	Si	S	K	Fe	Mo
9	15.64	—	—	2.86	—	—	81.50
10	19.47	1.88	26.82	—	2.40	1.68	47.75
11	23.51	3.25	2.4	—	—	5.01	65.83

## 4 炉床增厚机制与解决思路

### 4.1 炉床增厚机制

通过对炉底增厚料的分层产物分析发现,炉底增厚料底层是由  $\text{MoO}_3$  组成、其次还有较多  $\text{Cu-MoO}_4$ 、 $\text{CuSO}_4$ 、 $\text{CaMoO}_4$ 、 $\text{MoO}_2$  以及  $\text{CaSO}_4$  物相;中层主要由  $\text{MoO}_3$  和  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  相组成,除此之外,还有少量的  $\text{MoO}_2$  相;顶层主要由  $\text{MoO}_3$  物相组成,其次还有少量  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  相。

铺底料石英砂表面形貌及元素分布如图8所示。炉底增厚料底层有大量杂质元素形成的物相,主要是由于生产前期大量炉料与铺底料石英砂 ( $\text{SiO}_2$ ) 直接接触,大量杂质元素容易在铺底料石英

砂表面富集(图7),导致石英砂表面形成大量富含杂质的低熔点化合物,将焙烧产物  $\text{MoO}_3$  “黏结”在一起形成初期炉底增厚料底层。

炉底增厚料形成过程如图9所示。在生产初期,铺底料对杂质元素富集作用,生成大量低熔点化合物,将钼氧化物黏结,形成初期炉底增厚料底层;随着生产进行,低熔点化合物和钼氧化物在初期增厚料底层上进一步沉积,形成炉底增厚料顶层料。顶层物料由于与空气接触条件较好,加之爪臂在表面搅拌,整个料层反应条件最好,因此,其物相组成主要是  $\text{MoO}_3$  相,还含有极少量的  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  中间价态钼氧化物。生产持续更长时间后,炉底增厚料不断沉积增厚,由于料层太厚,中层物料反应条件恶化,

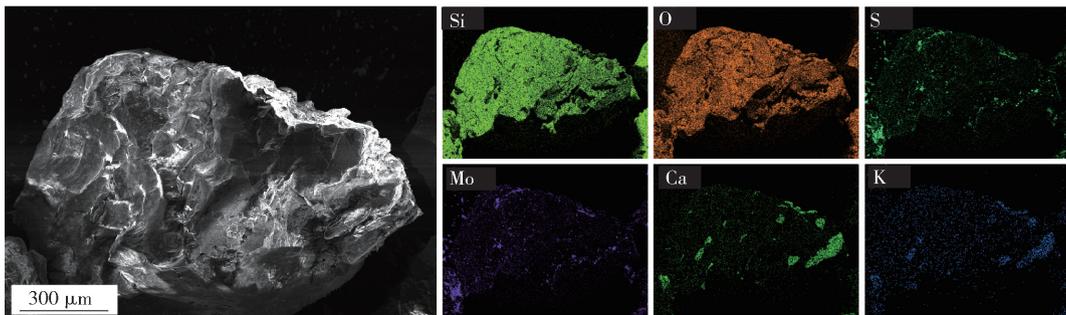


图8 铺底料石英砂表面形貌及元素分布

Fig. 8 Surface morphology and element distribution of bedding material quartz sand

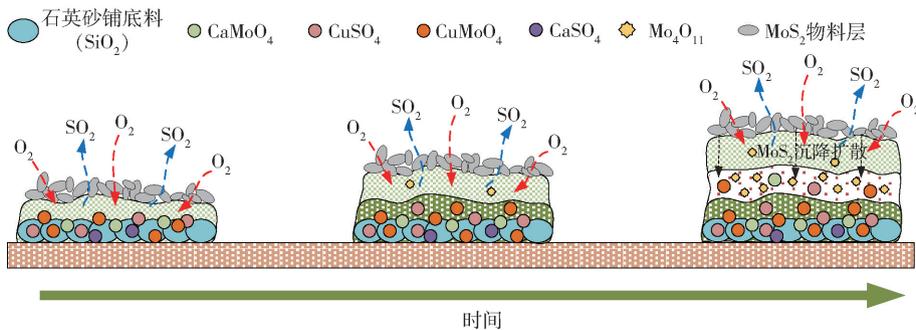


图9 炉底增厚料形成示意

Fig. 9 Schematic diagram of thickening material at furnace bottom

无法接触到足够氧气,随着炉料中沉积的残余  $\text{MoS}_2$  无法充分氧化,形成大量中间产物  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  以及少量  $\text{MoO}_2$ 。

总的来说,炉底增厚料初期形成主要是由于大量杂质元素在铺底料 ( $\text{SiO}_2$ ) 表面富集,形成“黏结”焙烧产物的低熔点化合物,随着生产进行,增厚料堆积主要是由于焙烧产物  $\text{MoO}_3$ 、 $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  和  $\text{MoO}_2$  堆积造成的。

#### 4.2 炉床增厚影响因素分析

钼精矿多膛炉氧化焙烧生产流程中,影响炉床增厚的因素包括钼精矿中杂质元素种类及含量、焙烧温度、料层厚度、搅拌和焙烧时间等。

1) 杂质元素种类及含量。在焙烧过程中,钼精矿中的 K、Cu、Ca 和 Mg 等杂质元素易与钼氧化物结合生成低熔点钼酸盐类化合物,使钼氧化物被黏结增加炉底厚度<sup>[15]</sup>。杂质元素种类多、含量高的钼精矿更容易在焙烧过程中形成炉底增厚料。

2) 焙烧温度。当焙烧温度过低时,钼精矿氧化效果差,  $\text{MoS}_2$  氧化不彻底,易生成大量中间价态  $\text{MoO}_2$  和  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  等物相,生成的中间价态的钼氧化

物位于表层的  $\text{MoO}_3$  和底部的  $\text{MoS}_2$  之间,构成一层致密的氧化层,该氧化层一方面抑制  $\text{O}_2$  向内部扩散,另一方面使得氧化潜热无法释放,导致钼精矿发生自烧结,黏结在炉床表面<sup>[15]</sup>;当焙烧温度过高时,钼精矿中的杂质元素形成的低熔点化合物与  $\text{MoO}_3$  发生共晶<sup>[11]</sup>,导致物料团聚。

3) 料层厚度。料层厚度直接影响物料与空气的接触,当料层过厚时,空气由表层向底层扩散距离远、阻力大、时间长,导致底层的物料与氧气接触不充分;同时,反应生成的二氧化硫气体由里及表的扩散条件也会变差。因此,料层过厚时,会在炉床表面形成明显分层的炉底增厚料,且随着料厚的增大,炉底增厚料也会更加坚硬、密实。

4) 料层搅拌。为了钼精矿在多膛炉中有良好的反应动力学条件,在反应过程中有不断旋转的爪臂装置对物料进行搅拌,一方面增大底部物料与空气的接触,使物料受热均匀,避免局部过热形成烧结;另一方面在搅拌过程中,会将一些团聚料破碎,避免炉底增厚料形成。

5) 焙烧时间。焙烧时间过短时,钼精矿氧化不

充分,生成大量的  $\text{MoO}_2$  和  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ ,导致钼精矿形成大面积的烧结层<sup>[15]</sup>,造成料层沉积;焙烧时间过长, $\text{MoO}_3$ 挥发,与已团聚的小块物料不断黏结增大,增加炉底增厚料层。

#### 4.3 炉床增厚问题解决方法

通过对炉床增厚影响因素和形成机制分析,得出了对炉床增厚的解决思路,具体措施如下所述。

1)控制入炉钼精矿的杂质元素。入炉原料中含 Cu、Ca、K 等杂质元素,这3种元素对应的钼酸盐与  $\text{MoO}_3$  的共晶温度分别为 560 °C、717 °C、480 °C<sup>[8,16]</sup>,因此物料中杂质元素对结块料的影响顺序为  $\text{K} > \text{Cu} > \text{Ca}$ 。控制入炉物料杂质元素,需将不同杂质含量的钼精矿进行合理配比,严格控制入炉精矿中杂质元素含量:K 0.01% ~ 0.04%,Cu 0.03% ~ 0.06%,Ca 小于 0.12%。试验物料的 Cu、Ca、K 杂质元素含量分别为 0.06%、0.4%、0.12%,Ca、K 含量均超标,需要进行调配。

2)控制焙烧温度。钼精矿焙烧温度过高、过低均会对炉床增厚造成影响。因此,将原焙烧温度 600 ~ 700 °C 调节为 600 ~ 620 °C,降低物料发生团聚风险。

3)强化物料搅拌。焙烧过程中,加快爪臂装置转速,强化对物料的搅拌,避免物料团聚。

4)控制焙烧时间。钼精矿在多膛炉内的焙烧时间控制为 7 ~ 8 h,既保证钼精矿氧化反应充分进行,又可避免反应过程中的烧结现象。

## 5 结论

针对某企业多膛炉焙烧钼精矿生产过程易形成炉底增厚料的问题,本文对该炉底增厚料进行分层取样分析,并阐述了其形成机理及影响因素,给出了解决方案,得出以下结论。

1)多膛炉生产过程中在炉底形成层次分明的炉底增厚料,炉底增厚料底层由  $\text{CaMoO}_4$ 、 $\text{CuMoO}_4$ 、 $\text{CuSO}_4$ 、 $\text{CaSO}_4$  等杂质,以及  $\text{MoO}_3$  和  $\text{MoO}_2$  物相组成;中层主要由  $\text{MoO}_3$  以及少量  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ 、 $\text{MoO}_2$  和  $\text{CaSO}_4$  等物相组成;顶层主要由  $\text{MoO}_3$  以及极少量  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ 、 $\text{MoO}_2$  物相组成。

2)炉底增厚料初期大量杂质元素在铺底料( $\text{SiO}_2$ )表面富集,形成“黏结”的低熔点化合物;随着生产进行,低熔点化合物和钼氧化物在初期增厚料底层上进一步沉积形成炉底增厚料顶层料,随着

生产时间的增长,炉底增厚料不断沉积增厚。

3)影响炉床增厚的因素包括钼精矿中杂质元素种类和含量、焙烧温度、料层厚度、搅拌和焙烧时间等。杂质含量高、焙烧温度过高或过低、料层过厚、焙烧时间过短均会导致炉底增厚料的形成,造成炉床增厚。

4)充分考虑钼精矿杂质元素含量,以各地矿物中杂质含量为基准,通过将各地钼精矿进行合理配比,严格控制杂质元素入炉比例,最终 K 含量为 0.03%,Cu 含量为 0.05%,Ca 含量为 0.1%。

#### [参考文献]

- [1] 王华. 钼基金属韧性转变的影响因素及其强韧化研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2013.  
WANG Hua. Influence factors of ductile-brittle transition and strengthening/toughening study of molybdenum alloy[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2013.
- [2] 刘汉钊. 用化学处理法从低品位辉钼矿精矿中回收钼[J]. 中国有色冶金, 2007, 36(2): 7-12.  
LIU Hanzhao. Chemical processing of a low grade molybdenite concentrate to recover molybdenum[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2007, 35(2): 7-12.
- [3] 刘萌, 刘沛源, 李伟. 2019年钼工业发展报告[J]. 中国钼业, 2020, 44(2): 7-12.  
LIU Meng, LIU Peiyuan, LI Wei. Molybdenum industry development report in 2019[J]. China Molybdenum Industry, 2020, 44(2): 7-12.
- [4] 姚远, 罗东卫, 符新科. 辉钼精矿焙烧工艺评述[J]. 中国有色冶金, 2008, 37(2): 24-26.  
YAO Yuan, LUO Dongwei, FU Xinke. Comments on molybdenite concentrate roasting process[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2008, 4(2): 24-26.
- [5] 杜国山, 邱爽, 李少华. 钼精矿多膛炉焙烧节能分析及改造[J]. 有色冶金节能, 2016, 32(2): 27-30.  
DU Guoshan, QIU Shuang, LI Shaohua. Energy-saving analysis and reconstruction of multi-hearth furnace roasting for molybdenum concentrate[J]. Energy Saving of Nonferrous Metallurgy, 2016, 32(2): 27-30.
- [6] B S Kim, H I Lee, Y Y Choi. Kinetics of the oxidative roasting of low grade mongolian molybdenite concentrate[J]. Materials Transactions, 2009, 50(11): 2669-2674.
- [7] 夏正倩, 刘晨辉, 张梦萍, 等. 辉钼矿微波氧化焙烧法制备三氧化钼[J]. 有色金属工程, 2021, 11(5): 38-44.  
XIA Zhengqian, LIU Chenhui, ZHANG Mengping, et al. Preparation of molybdenum trioxide from molybdenite by microwave oxidation roasting[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2021, 11(5): 38-44.
- [8] Lu WANG, Guo Hua ZHANG, Jie DANG, et al. Oxidation roasting of molybdenite concentrate[J]. Transactions of Nonferrous

- Metals Society of China, 2015, 25(12): 4167–4174.
- [9] Lu WANG, Guohua ZHANG, Jingsong WANG, et al. Influences of different components on agglomeration behavior of  $\text{MoS}_2$  during oxidation roasting process in air[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2016, 47(4): 2421–2432.
- [10] T Utigard. Oxidation mechanism of molybdenite concentrate[J]. Metallurgical & Materials Transactions B, 2009, 40(4): 490–496.
- [11] T Marin, T Utigard, C Hernandez. Roasting kinetics of molybdenite concentrates[J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 2013, 48(1): 73–80.
- [12] 康向文, 尹孝刚, 符新科, 等. 多膛炉低温焙烧节能降耗技术研究[J]. 中国铝业, 2013, 37(5): 33–35.  
KANG Xiangwen, YIN Xiaogang, FU Xinke, et al. Study on energy saving technology in low temperature roasting of multi-hearth furnace[J]. Mining & Metallurgy, 2015, 24(S1): 132–134.
- [13] 库建刚, 王安理, 张文彬. 低品位氧化钼精矿常压碱浸试验研究[J]. 中国有色冶金, 2009, 5(15): 59–62.  
KU Jiangan, WANG Anli, ZHANG Wenbin. Experimental study on alkali leaching of a low grademolybdenum oxide concentrate at atmospheric pressure[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2009, 5(15): 59–62.
- [14] 王倩, 刘晨辉, 张利波, 等. 微波氧化焙烧辉钼矿制备三氧化钼及机理[J/OL]. 中国有色金属学报, 2022. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/43.1238.TG.20220919.0957.001.html>.  
WANG Qian, LIU Chenhui, ZHANG Libo, et al. Preparation and mechanism of molybdenum trioxide by microwave oxidation roasting of molybdenite[J/OL]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/43.1238.TG.20220919.0957.001.html>.
- [15] Hu SUN, Guanghui LI, Qunzhen BU, et al. Features and mechanisms of self-sintering of molybdenite during oxidative roasting[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2022, 32(1): 307–318.
- [16] 杜国山, 李少华, 邱爽. 钼精矿多膛炉焙烧烟气中铼的回收[J]. 矿冶, 2015, 24(S1): 132–134.  
DU Guoshan, LI Shaohua, QIU Shuang. Recovery of rhenium in molybdenum concentrate multi-chamber roasting flue gas[J]. Mining & Metallurgy, 2015, 24(S1): 132–134.

## Thickening mechanism of furnace bed bottom material of multi-hearth furnace oxidation roasting for molybdenum concentrate metallurgy

FU Xinke<sup>1</sup>, SUN Bo<sup>1</sup>, YANG Meng<sup>1</sup>, YAN Jian<sup>1</sup>, HAN Xiaobo<sup>1</sup>, ZHAI Yuhua<sup>2</sup>, WANG Weian<sup>2</sup>, LI Xiaoming<sup>2</sup>

(1. Jinduicheng Molybdenum Co. Ltd., Huaxian 714104, China;

2. Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

**Abstract:** In industry, molybdenum concentrate is generally treated by oxidation roasting-ammonia leaching process. Sintering often occurs in the process of molybdenum concentrate oxidation roasting in multi-hearth furnace, which causes the the furnace bed thickening and seriously affects the production. In view of this problem, this paper takes the thickening material at the bottom of the multi-hearth furnace bed of a company's as the research object, carries out detection of sample in vertical direction, and analyzes the phase composition and microstructure of the sample. The results show that the bottom layer is formed by impurity elements such as  $\text{CaMoO}_4$ ,  $\text{CuMoO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$  and  $\text{CaSO}_4$ , as well as the phase composition of  $\text{MoO}_3$  and  $\text{MoO}_2$ ; the middle layer is mainly composed of  $\text{MoO}_3$  and a small amount of  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ ,  $\text{MoO}_2$  and  $\text{CaSO}_4$ ; the top layer is mainly composed of  $\text{MoO}_3$  and a very small amount of  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  and  $\text{MoO}_2$ . The analysis shows that a large number of impurity elements are enriched on the surface of the bottom material ( $\text{SiO}_2$ ) at the initial stage of the bottom thickening material, forming the low melting point compound; as the production progresses, the low melting point compounds and molybdenum oxides are further deposited on the bottom layer to form the top layer of the bottom thickening material. With production going on, the thickening material at the bottom of the furnace is continuously deposited and thickened. By controlling the type and content of impurity elements in raw materials, roasting temperature, material stirring strength, roasting time, material thickness and other measures, the thickening speed of furnace bottom material can be reduced, the maintenance of multi-hearth furnace bed can be reduced, and the production cost can be saved.

**Key words:** molybdenum concentrate; oxidizing roasting; multi-hearth furnace; furnace bottom thickening material; low melting point compound; impurity element; material layer thickness