冶炼工艺

引文格式：熊斌，杨洪英，康建，等. 过碳酸钠+氢氧化钠协同浸出半氧化型钼矿石工艺研究[J]. 中国有色冶金，2026，55(1)：36-46.
XIONG Bin, YANG Hongying, KANG Jian, et al. Synergistic leaching process of semi-oxidized molybdenum ore by sodium percarbonate+sodium hydroxide[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2026, 55(1): 36-46.

过碳酸钠+氢氧化钠协同浸出半氧化型钼矿石工艺研究

熊　斌[1,2]，杨洪英[1,2]，康　建[1,2]，张　勤[1,2]，佟琳琳[1,2]，赵　涵[1,2]
（1.东北大学 冶金学院，辽宁 沈阳　110819；
2. 东北大学 多金属共生矿生态化利用教育部重点实验室，辽宁 沈阳　110819）

[摘　要] 某企业钼矿石是典型的低品位、半氧化型矿石，其矿石成分和结构复杂，以辉钼矿、钼钙矿、氧化钼矿的形式嵌布，辉钼矿与其他矿物存在连生，部分钼钙矿与其他矿物类质同象形成新的矿物，矿石粒度较细且分布均匀，其中钼含量0.45%，属于低品位难处理钼矿。本研究采用过碳酸钠和氢氧化钠协同氧化浸出回收钼，考察了不同因素对钼浸出率的影响。结果表明，在矿石粒度-45 μm 占 80%、液固比 3 mL/g、过碳酸钠用量 20 kg/t、氢氧化钠用量 15 kg/t、浸出温度 85℃、浸出时间 4 h、搅拌速率 500 r/min 的最佳条件下，钼浸出率为 88.32%。动力学研究结果表明，钼矿浸出过程属于化学反应和扩散共同控制，反应活化能为 19.98 kJ/mol。浸出前后脉石矿物成分基本不变，渣中留存有少量钼钙矿，辉钼矿已全部浸出，后续可通过强化矿石预处理破坏钼钙矿结构或针对性优化反应条件，获得更高的浸出率。该工艺所用氧化剂温和、稳定且对环境友好，浸出杂质少，整个浸出过程无高温、无烟气、流程短，实现了金属钼资源的高效回收，为该类低品位复杂钼矿资源的利用提供了参考。

[关键词] 半氧化型钼矿石；辉钼矿；钼钙矿；过碳酸钠+氢氧化钠协同浸出；少杂质浸出；低品位难处理钼矿；绿色冶金
[中图分类号] TF841.2　[文献标志码] A　[文章编号] 1672-6103(2026)01-0036-11
DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2026.01.005

0　引言

在现代工艺体系中，钼因其高熔点、高强度、导电导热和耐腐蚀等良好的物理和化学特性被广泛用于钢铁、电子、化工、航空航天等重要领域[1-5]，其在钢铁行业，常被用作合金添加剂以提高钢材的强度、韧性、抗疲劳性能和耐腐蚀性[6]。钼资源在地球上蕴藏量较少，其含量仅占地壳的 1.1×10^{-6}，在矿石中分布较为分散，主要来源于钼矿石，包括原生钼矿和伴生钼矿[7]，其中原生钼矿即辉钼矿分布最广且最具工业价值[8]。

我国钼资源储量丰富，截至2023年底，钼储量达到580万t，全球占比38.67%[9]。同时我国也是最

[收稿日期] 2025-06-18　[修订日期] 2025-08-01
[录用日期] 2025-08-06　[出版日期] 2026-02-01
[第一作者] 熊斌(2000—)，男，硕士研究生，研究方向为湿法冶金。
[通信作者] 杨洪英(1960—)，女，教授，博士生导师。
[基金项目] 辽宁省“揭榜挂帅”科技计划重大项目(2022 JH1/1040-0024)。

大的钼生产国，截至2023年底，钼产量为12.64万t，全球占比44.07%。我国钼矿矿床规模大，数量多，但是矿石中矿物颗粒细、贫、杂，难于利用。因此，针对共伴生、低品位钼矿的选冶技术研究是我国钼行业发展的重要研究方向[10]。目前处理辉钼矿有火法和湿法两大类工艺[11]，国内外大部分的硫化钼精矿通过焙烧得到钼焙砂，再冶炼成钼金属或合金，过程耗能很大，并且产生大量二氧化硫；而且低品位辉钼矿焙烧，烟气达不到回收制酸的浓度，处理比较困难。复杂的难选、难处理非标准钼矿一般采用湿法工艺，常见方法包括酸性高压氧分解法和碱性高压氧分解法，都需要消耗大量氧气而且对于反应釜的条件苛刻，需要耐高温、耐酸碱腐蚀，处理成本高。

本研究以某企业典型低品位、半氧化型钼矿石为对象，该矿石成分和结构复杂，天然禀赋差，其中有价矿物为辉钼矿、钼钙矿和氧化钼矿，含有钙、镁、硅、铁、锰、铝等杂质元素，形成的金属氧化物与矿石中的钼紧密结合。钼在氧化矿中以钼酸盐形式存在，这类矿物浮选性能较差，而且钼矿物在矿石中嵌布较细，解离效果不好，采用传统选矿处理该矿石钼提取率不足40%，酸浸消耗药剂量大，因此采用碱法提取。目前已有次氯酸钠浸出法、电氧化浸出法等[12,13]，前者使用的NaClO易分解，消耗量大，而且引入Cl^-，增加后续浸出液提钼难度，后者通过电解NaCl产生ClO^-和OH^-提取钼，但过程会产生氯气，存在安全隐患和环境污染。本文采用过碳酸钠和氢氧化钠协同低温常压碱浸工艺处理该矿石，与现有工艺相比，所用氧化剂温和、稳定且对环境友好，更具针对性，减少杂质浸出，简化后续分离操作，整个浸出过程无高温、无烟气、流程短，能将该钼矿石中钼氧化、浸出，并分离。本研究工艺实现了高效回收金属钼资源，提高了该类钼矿资源利用率，保障了钼资源的可持续开发利用，推动了钼矿浸出技术创新的发展，丰富了钼矿浸出的理论体系，为后续类似矿石研究提供参考。

1　试验介绍

1.1　试验试剂及设备

本试验所用药品和设备见表1和表2。

表1　试验主要试剂

Table. 1　Drugs required for the test

试剂	化学式	级别	生产厂家
过碳酸钠	$2Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$	分析纯	沈阳经济技术开发区试剂厂
氢氧化钠	NaOH	分析纯	沈阳经济技术开发区试剂厂

表2　试验主要设备

Table. 2　Equipment required for the test

设备	型号	生产厂家
颚式破碎机	EP-3	鹤壁市天冠仪器仪表有限公司
行星式球磨机	QM3SP2	南京驰顺科技发展有限公司
粒度分析仪	MS2000-1	上海思百吉仪器
电子天平	AL104	梅特勒-托利多仪器厂
超纯水机	Molcell 1820v	上海摩勒科学仪器有限公司
恒温水浴锅	DF101S	予华仪器有限公司
电动搅拌器	RW20	德国IKA集团有限公司
循环水式真空泵	SHZ-III	上海贤德实验仪器有限公司
电热鼓风干燥箱	101-3AB	天津泰斯特仪器有限公司
ICP 等离子发射光谱仪	Optima 8300DV	美国 PE 公司
扫描电子显微镜	SIGMA 300	德国蔡司公司
X射线衍射仪	D8 ADVANCE	德国布鲁克公司

1.2　原料分析

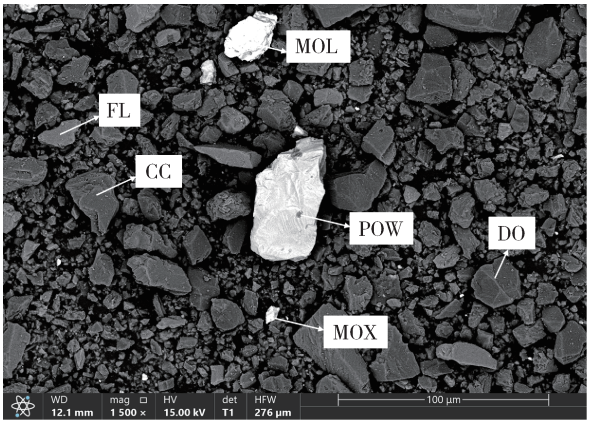
试验原料为某企业的半氧化型钼矿石，原料经过破碎球磨后进行化学成分分析，结果见表3。

表3　钼矿石主要化学成分（质量分数）

Table. 3　Main chemical composition of molybdenum ore (mass percent)　%

成分	Mo	CaO	MgO	SiO_2	Fe_2O_3	MnO	Al_2O_3	其他
含量	0.45	62.08	13.67	12.87	3.06	1.70	1.18	4.99

原矿的微观扫描电子显微镜（SEM）结果如图1所示，通过矿物分析表明，低品位钼矿中脉石矿物主要为碳酸盐类矿物，包括方解石（22.02%）、白云石（16.43%）、萤石（12.03%）以及透辉石（11.07%）等，有价成分包括辉钼矿（0.12%），其中部分辉钼矿经过氧化形成钼酸或钼酸盐，在一定条件下，与方



FL-萤石；CC-方解石；DO-白云石；MOL-辉钼矿；POW-钼钙矿；MOX-氧化钼

图1 原矿SEM图

Fig. 1 Raw ore SEM diagram

解石等含钙离子的物质形成钼酸钙，钼酸钙以晶体的形式不断沉淀，在岩石、缝隙或空洞中生长和聚集形成钼钙矿(0.30%)，还有部分钼酸在一定条件下分解，生成氧化钼，经过逐渐富集形成氧化钼矿化体(0.03%)。

图2为各类矿物所对应元素分布，由图2可以看出，矿物大小颗粒相互杂乱，没有明显的分层或聚集现象，大部分矿物颗粒形状不规则，具有明显的棱角，辉钼矿与其他矿物存在连生情况，部分钼钙矿与其他晶体结构相似的矿物类质同象形成新的矿物，其钼含量波动较大，难以通过选矿的方式进行分离；但辉钼矿和钼钙矿大多无包裹现象，有利于钼的浸出，因此选择碱法浸出更合适。

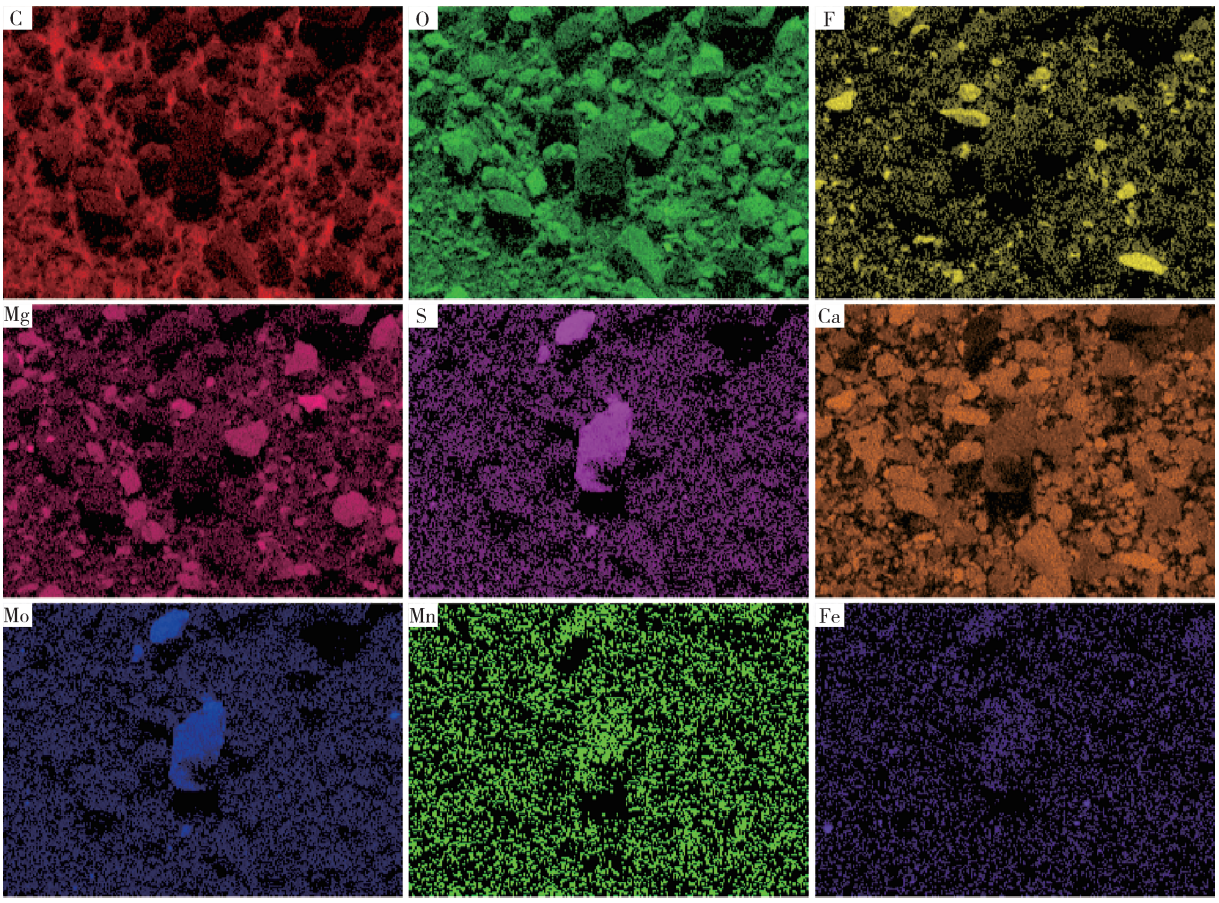


图2 各类矿物所对应元素图

Fig. 2 Element maps corresponding to various minerals

1.3 试验原理及步骤

1.3.1 试验原理

利用过碳酸钠水解产生的过氧化氢作为辉钼矿的氧化剂[14]，碳酸钠作为钼钙矿的浸出剂，氢氧化钠提供OH^-离子促进氧化浸出反应的进行，同时浸出矿物中含量较少的氧化钼矿，生成了在碱性溶

液中溶解度较高的钼酸根离子[15]，实现钼的提取，发生的主要化学反应见式(1)—(4)[16]。

$$2Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2 = 3H_2O_2 + 4Na^+ + 2CO_3^{2-} \quad (1)$$

$$MoS_2 + 9H_2O_2 + 6OH^- \rightarrow MoO_4^{2-} + 2SO_4^{2-} + 12H_2O \quad (2)$$

$$CaMoO_4 + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3 + Na_2MoO_4 \quad (3)$$

$$MoO_3 + 2OH^- = MoO_4^{2-} + H_2O \quad (4)$$

1.3.2　试验步骤

准确称取适量钼矿置于锥形瓶。用电子天平依次称取两种药剂，在烧杯中配制成溶液后，倒入锥形瓶。将锥形瓶放入设定温度的恒温水浴锅中加热反应。反应结束，通过真空抽滤，分离得到浸出液与浸出渣。用同温度、等碱度的水洗涤浸出渣，将洗涤后的滤饼放入电热鼓风干燥箱烘干，洗涤水与浸出液混合。使用ICP定量分析混合浸出液中 Mo 浓度，进而计算 Mo 的浸出率，计算公式见式(5)。

$$\eta_{Mo} = \frac{\rho_{Mo} V_{Mo}}{m_{Mo} \omega_{Mo}} \times 100\% \quad (5)$$

式中：η_{Mo}表示 Mo 浸出率，%；ρ_{Mo}表示混合浸出液中 Mo 的质量浓度，g/L；V_{Mo}表示混合浸出液体积，L；m_{Mo}表示称量的矿石质量，g；ω_{Mo}表示矿石中 Mo 品位，%。

2　试验结果与讨论

2.1　矿石粒度试验

矿石粒度对浸出效果有着重要的影响，对于难浸性矿石，粒度越小，浸出效果通常会更好。因此，首先研究矿石粒度对钼浸出率的影响。试验基本条件为 2 $Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$ 20 kg/t、NaOH 20 kg/t、液固比为 2∶1 mL/g、反应温度 80℃、反应时间 2 h、搅拌速率 400 r/min。在上述条件下考察矿石粒度对钼矿石中 Mo 浸出率的影响，试验结果如图 3 所示。

由图 3 可知，矿石粒度越细，钼浸出率越高，矿石细度−45 μm 占比由 50% 提高到 90%，钼矿石中 Mo 的浸出率从 56.74% 提高到 87.71%，这是由于磨矿使矿石比表面积增大，同时矿石表面产生微裂纹，加速氧化浸出，所以矿石粒度越细，越有利于钼的浸出。但是当磨矿至细度−45 μm 占 80% 时，继续降低矿石粒度，钼的浸出率变化很小，说明此时，矿石粒度对钼的浸出率影响不大，同时继续降低矿石粒度所需成本增加，因此，矿石粒度选取−45 μm 占 80% 较为合适。

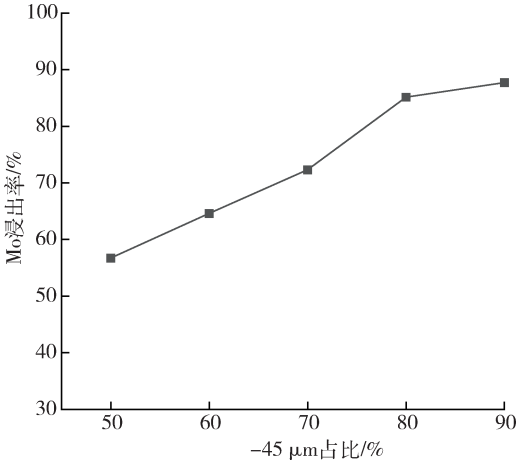


图 3　矿石粒度对钼浸出率的影响

Fig. 3　Effect of ore particle size on molybdenum leaching rate

2.2　液固比试验

液固比在湿法冶金浸出过程中是一个重要的技术经济参数，大的液固比可以降低矿浆的黏稠度，有利于提高固液相之间的传质速度，提高浸出率，但较大液固比所需设备和试剂成本增大。因此，需要研究液固比对钼浸出率的影响，试验基本条件为矿石粒度−45 μm 占 80%、$2Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$ 20 kg/t、NaOH 20 kg/t、反应温度 80℃、反应时间 2 h、搅拌速率 400 r/min。在上述条件下考察液固比对钼矿石中 Mo 浸出率的影响，试验结果如图 4 所示。

从图 4 可知，随着液固比的增大，Mo 浸出率先增大后降低，在液固比为 3∶1 mL/g 时达到最大，此时 Mo 浸出率为 85.14%。这是由于液固比提高，矿物与浸出剂之间的传质速度增大，但随着液固比增大，浸出剂用量不变，浓度降低，导致后续浸出效果变差，因此，采用液固比为 3∶1 mL/g 进行后续参数优化。

2.3　氧化剂 2 $Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$ 用量试验

2 $Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$ 是一种强氧化剂，在碱性溶液中不稳定，容易分解产生大量的活性氧，促进辉钼矿的浸出。试验的基本条件为：矿石粒度−45 μm 占 80%、NaOH 20 kg/t、液固比为 3∶1 mL/g、反应温度 80℃、反应时间 2 h、搅拌速率 400 r/min。在上述条件下考察 2 $Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$ 用量对钼矿石中 Mo 浸出率的影响，试验结果如图 5 所示。

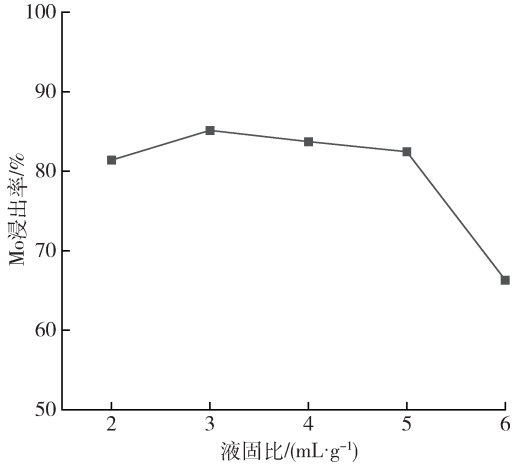


图4 液固比对钼浸出率的影响

Fig. 4 Effect of liquid-solid ratio on leaching rate of molybdenum

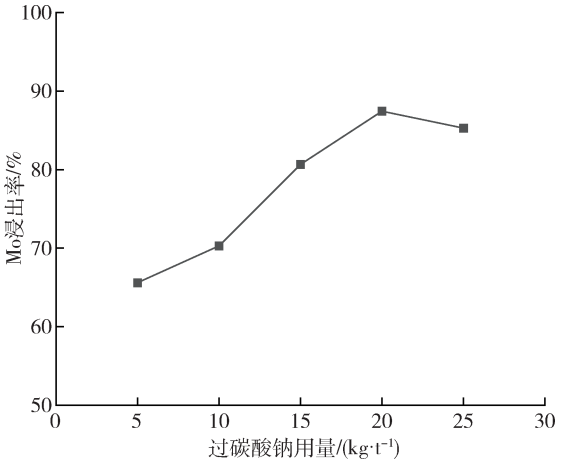


图5 过碳酸钠用量对钼浸出率的影响

Fig. 5 Effect of sodium percarbonate dosage on molybdenum leaching rate

由图5可知，随着氧化剂用量的增加，Mo浸出率先增大后降低，用量为20 kg/t时达到最大，此时Mo的浸出率为87.43%。氧化剂用量过多，导致溶液中CO_3^{2-}浓度过高，形成大量$CaCO_3$沉淀，包裹未反应的钼酸钙，阻碍反应的进行，导致Mo的浸出率降低[17]，因此采取过碳酸钠用量为20 kg/t进行后续试验。

2.4 NaOH用量试验

NaOH为浸出试验的主要浸出剂，其保证浸出过程的pH值，所以NaOH用量对钼浸出率有较大影响。试验的基本条件为：矿石粒度-45 μm占80%、2$Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$ 20 kg/t、反应温度80℃、反应时间2 h、搅拌速率400 r/min。在上述条件下考察NaOH用量对钼矿石中Mo浸出率的影响，试验结果如图6所示。

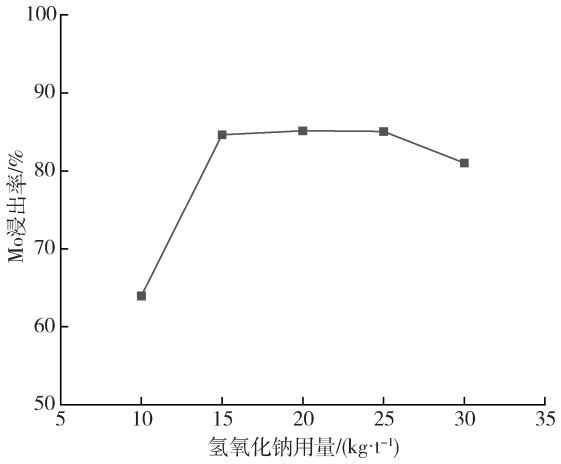


图6 氢氧化钠用量对钼浸出率的影响

Fig. 6 Effect of sodium hydroxide dosage on molybdenum leaching rate

由图6可知，随着NaOH用量的增加，Mo浸出率先增大后降低，当NaOH用量为15 kg/t时，溶液初始pH值为12.5~13.0，反应结束后溶液pH值为12.0~12.5，此时Mo浸出率为84.63%，继续增加用量达到30 kg/t以后，溶液的初始pH值会达到14以上，更多杂质溶解并形成一些复杂的难溶钼酸盐，并且溶液中的钼酸根离子发生聚合影响反应的正向进行，导致Mo的浸出率降低。因此，选取NaOH用量为15 kg/t进行后续优化。

2.5 浸出温度试验

浸出温度可以改变浸出体系中扩散系数，影响反应活化能，从而影响反应的浸出率。控制试验基本条件为：矿石粒度-45 μm占80%、2 $Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$ 20 kg/t、NaOH 15 kg/t、液固比为3∶1 mL/g、反应时间2 h、搅拌速率400 r/min。在上述条件下考察浸出温度对钼矿石中Mo浸出率的影响，试验结果如图7所示。

由图7可知，随着浸出温度的升高，Mo浸出率先增加后趋于稳定，在85℃时基本不变，此时Mo的浸出率为88.29%。因此，浸出温度选取85℃进行后续试验。

2.6 浸出时间试验

浸出时间对于浸出反应也有多方面影响，浸出时间达到一定程度后，浸出剂浓度降低，矿石有价

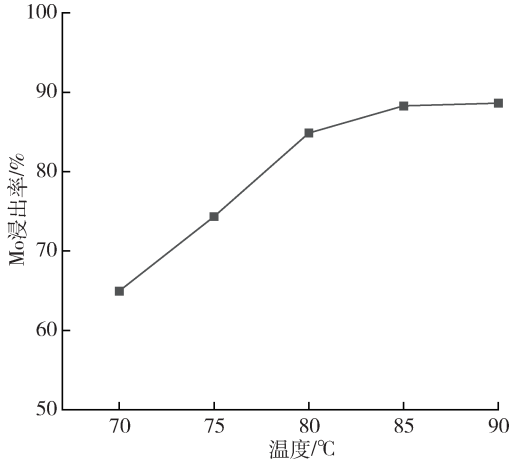


图 7　反应温度对钼浸出率的影响

Fig. 7　Effect of reaction temperature on molybdenum leaching rate

成分减少，浸出率增长缓慢，还可能使更多杂质被浸出，对后续的分离和提纯工艺造成困难。试验的基本条件为：矿石粒度 −45 μm 占 80%、2 Na_2CO_3·$3H_2O_2$ 20 kg/t、NaOH 15 kg/t、液固比为 3∶1 mL/g、反应温度 85℃、搅拌速率 400 r/min。在上述条件下考察浸出时间对钼矿石中 Mo 浸出率的影响，试验结果如图 8 所示。

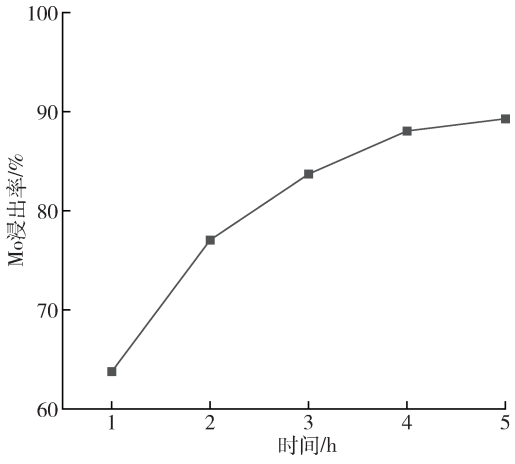


图 8　反应时间对钼浸出率的影响

Fig. 8　Effect of reaction time on molybdenum leaching rate

由图 8 可知，随着浸出时间的延长，Mo 浸出率先增加后趋于稳定，在浸出时间为 4 h 时，Mo 浸出率为 87. 71%，继续延长浸出时间，浸出率影响不大，而且造成成本增加，因此选取浸出时间为 4 h。

2. 7　搅拌速率试验

搅拌速率影响浸出反应中固液传质过程，从而影响反应浸出率，控制试验的基本条件为：矿石粒度 −45 μm 占 80%、2 Na_2CO_3·$3H_2O_2$ 20 kg/t、NaOH 15 kg/t、液固比为 3∶1 mL/g、反应温度 85℃、反应时间 4 h。在上述条件下考察搅拌速率对钼矿石中 Mo 浸出率的影响，试验结果如图 9 所示。

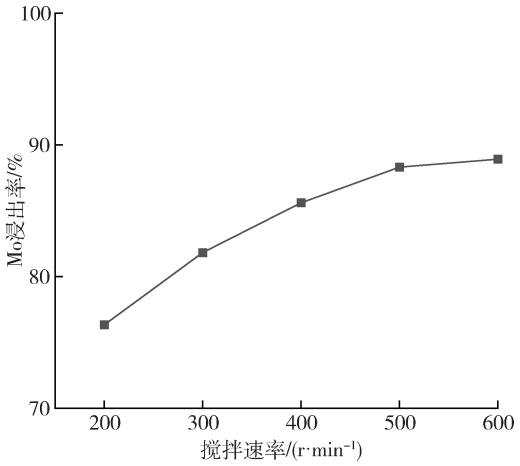


图 9　搅拌速率对钼浸出率的影响

Fig. 9　Effect of stirring rate on molybdenum leaching rate

由图 9 可知，随着搅拌速率的增大，Mo 浸出率先增加后趋于稳定，当搅拌速率为 500 r/min 时，继续增大搅拌速率，浸出率基本不变，此时 Mo 浸出率为 88. 32%。因此搅拌速率选择 500 r/min。

2. 8　钼矿浸出动力学研究

钼矿浸出过程是固液非均相反应[18]，反应过程如图 10 所示[19]，过碳酸钠在碱性条件下，分解得到 H_2O_2 和 Na_2CO_3，H_2O_2 与辉钼矿反应界面不断向核心收缩，在碱性条件下，直接生成 MoO_4^{2-}。同样，OH^- 与 MoO_3 和 CO_3^{2-} 与 $CaMoO_4$ 的反应界面也不断向核心收缩，生成 MoO_4^{2-}，反应过程符合固液反应类型中的“未反应核收缩模型”[20]。

结合固液反应的特性可知，反应速率一般受三个控制过程影响：扩散控制（外扩散和内扩散）、化学反应控制和化学反应和扩散共同控制[21]，其反应速率方程分别见式(6)—(7)[22,23]。

$$x = k_1 t \tag{6}$$

$$1 - \frac{2}{3}x - (1-x)^{\frac{2}{3}} = k_2 t \tag{7}$$

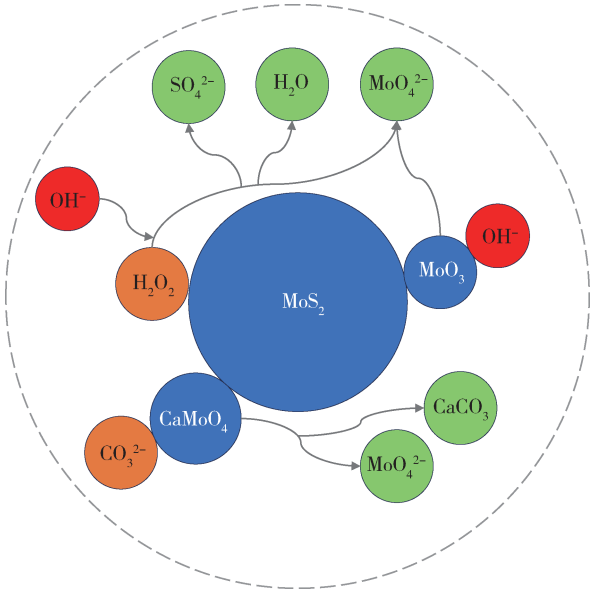


图 10 钼矿氧化浸出示意图

Fig. 10 Molybdenum ore oxidation leaching schematic diagram

$$1-(1-x)^{\frac{1}{3}}=k_3t \tag{8}$$

$$\frac{1}{3}\ln(1-x)-1+(1-x)^{-\frac{1}{3}}=k_4t \tag{9}$$

式中：x 表示浸出率，%；k_1、k_2、k_3、k_4 表示反应速率常数；t 表示反应时间，min。

不同反应速率常数即为拟合直线的斜率 k，可用 Arrhenius 公式表示反应速率常数 k 与温度 T 之间的关系，关系式见式(10)。

$$\ln k=\ln A-\frac{E}{RT} \tag{10}$$

式中：k 表示反应速率常数；A 表示频率因子，min^{-1}；E 表示反应活化能，kJ/mol；R 表示气体常数为 8.314 J/(mol·k)。

通过式(10)可以求出反应的活化能 E，以此判断反应控制步骤，一般 E 在 8 ~ 14 kJ/mol 时受扩散控制，在 14 ~ 40 kJ/mol 受化学反应和扩散共同控制，大于 40 kJ/mol 受化学反应控制[24]。

在选择矿物粒度为 -45 μm 占 80%、液固比为 3∶1 mL/g 的最佳氧化浸出参数的条件下考察不同温度(343 K、353 K、363 K)对钼矿石中 Mo 的浸出影响，结果如图 11 所示。

将不同温度下 Mo 的浸出率按外扩散控制、内扩散控制、化学反应控制、混合控制四种模型分别进行数据拟合，结果如图 12 所示。

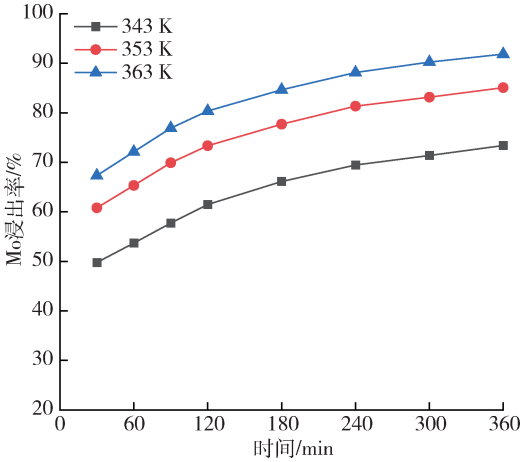


图 11 不同温度条件下 Mo 浸出率与反应时间的关系

Fig. 11 The relationship between Mo leaching rate and reaction time at different temperatures

经过拟合可以得到不同温度下斜率 K_1、K_2、K_3、K_4 以及相关系数 R^2 的值，结果见表 4。通过对比可知，$\frac{1}{3}\ln(1-x)-1+(1-x)^{-\frac{1}{3}}=k_4t$ 相关性更高，因此该浸出过程在 30 ~ 360 min 过程中受化学反应和扩散共同控制。

根据 Arrhenius 方程，以 $\ln k_4$ 为纵坐标，$-1000/T$ 为横坐标可作图(图 13)，其中 E/R 表示斜率，$\ln A$ 表示截距。

因此，可以算出 Mo 浸出过程中活化能 E_w= 19.98 kJ/mol，符合化学反应和扩散共同控制区间，因此 Mo 的浸出过程属于化学反应和扩散共同控制，钼矿与浸出剂之间的反应活化能以及反应物与产物的扩散传质都对钼的浸出速率有较大影响。

2.9 浸出渣分析

采用 XRD 对最佳浸出工艺条件下的浸出渣进行物相分析，结果如图 14 所示。

结果表明，浸出渣中主要成分为碳酸盐类矿物，包括方解石、白云石、萤石和透辉石，浸出环境为碱性且脉石矿物化学性质稳定，所以浸出前后矿物成分基本不变。

浸出渣的电子扫描电镜及能谱(SEM-EDS)结果如图 15 所示，可以发现四种主要脉石矿物表面还有少量的钼钙矿，而辉钼矿已经全部被浸出，说明浸出过程氧化较为彻底。部分钼钙矿受类质同象影响，矿物晶体内部被紧密包裹，浸出

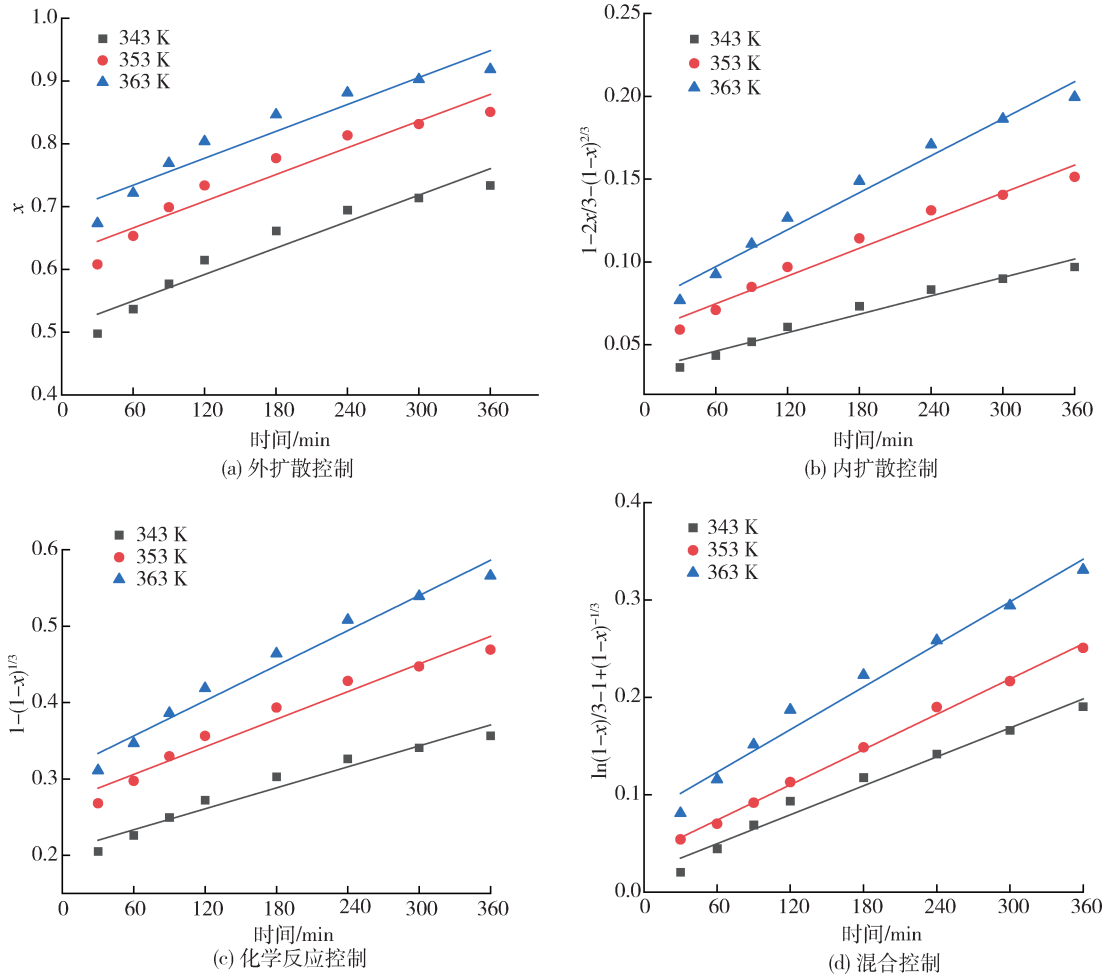


图 12　不同温度下 Mo 的浸出率的线性拟合关系

Fig.12　The linear fitting relationship of Mo leaching rate at different temperatures

表 4　不同温度下 K_1、K_2、K_3、K_4 以及相关系数 R^2 的值

Table 4　Values of K_1, K_2, K_3, K_4 and correlation coefficient R^2 at different temperatures

温度/K	$x = k_1 t$		$1-\frac{2}{3}x-(1-x)^{\frac{2}{3}} = k_2 t$	
	K_1/min^{-1}	R^2	K_2/min^{-1}	R^2
343	7.02×10^{-4}	0.921 83	1.85×10^{-4}	0.967 01
353	7.10×10^{-4}	0.910 23	2.79×10^{-4}	0.966 83
363	7.14×10^{-4}	0.902 81	3.72×10^{-4}	0.971 60
温度/K	$1-(1-x)^{\frac{1}{3}} = k_3 t$		$\frac{1}{3}\ln(1-x)-1+(1-x)^{-\frac{1}{3}} = k_4 t$	
	K_3/min^{-1}	R^2	K_4/min^{-1}	R^2
343	4.57×10^{-4}	0.949 88	4.95×10^{-4}	0.971 60
353	6.02×10^{-4}	0.954 88	6.03×10^{-4}	0.996 51
363	7.66×10^{-4}	0.965 59	7.29×10^{-4}	0.973 46

不完全，因此后续可通过强化矿石预处理破坏钼

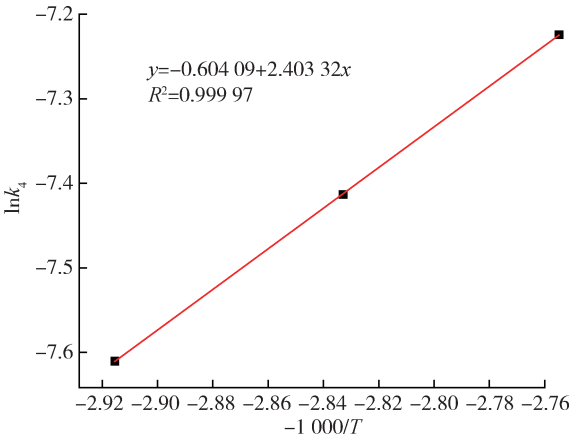


图 13　$\ln k_4$ 与 $(-1\,000/T)$ 之间的关系

Fig. 13　Relationship between $\ln k_4$ and $(-1\,000/T)$

钙矿结构或针对性优化反应条件，获得更高的浸出率。

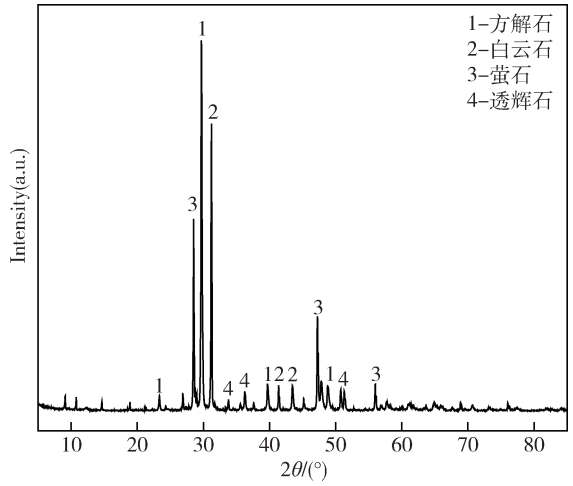


图14 浸出渣XRD图

Fig. 14 XRD diagram of leaching residue

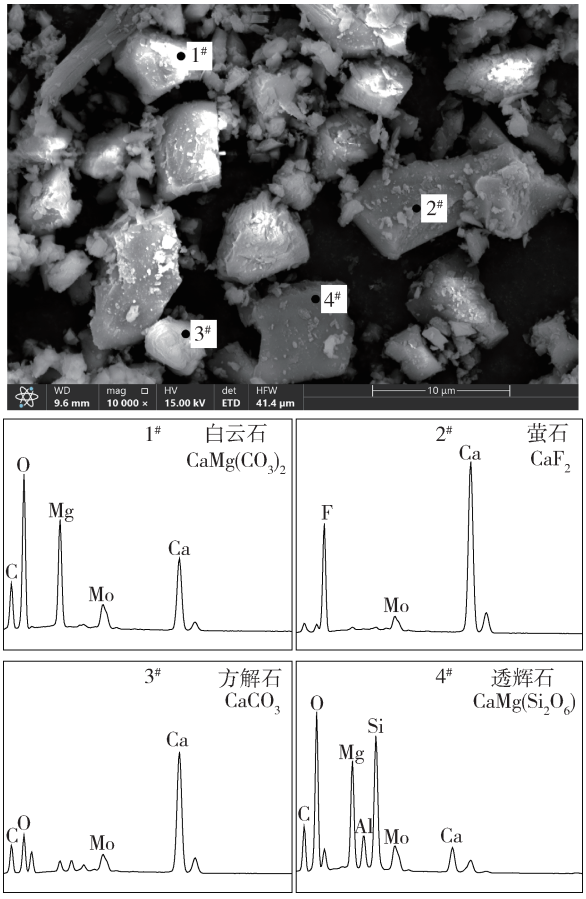


图15 浸出渣SEM-EDS图

Fig. 15 Leaching residue SEM-EDS diagram

3 结论

针对某低品位、半氧化型钼矿石成分复杂、难选、难处理等问题，本研究在对矿石原料进行充分分析的基础上，采用过碳酸钠和氢氧化钠协同低温常压浸出工艺进行处理，并考察了多个因素对浸出率的影响，得到以下主要结论。

1）该矿石中有价矿物为辉钼矿、钼钙矿和氧化钼矿，含有钙、镁、硅、铁、锰、铝等杂质元素，形成的金属氧化物与矿石中的钼紧密结合。钼含量0.45%，在氧化矿中以钼酸盐形式存在，脉石矿物主要为碳酸盐类矿物。

2）该难处理钼矿石的最优工艺条件为矿石粒度-45 μm占80%、液固比3 mL/g、2 $Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$用量20 kg/t、NaOH用量15 kg/t、浸出温度85℃、浸出时间4 h、搅拌速率500 r/min，在此条件下，钼浸出率达到88.32%。

3）动力学研究结果表明，钼矿浸出过程属于化学反应和扩散共同控制，反应活化能为19.98 kJ/mol。

4）浸出渣主要成分仍为碳酸盐类矿物，浸出前后脉石矿物成分基本不变；渣中留存有少量钼钙矿，辉钼矿已全部浸出，后续可通过强化矿石预处理破坏钼钙矿结构或针对性优化反应条件，获得更高的浸出率。

5）采用过碳酸钠和氢氧化钠协同低温常压碱浸工艺处理低品位复杂钼矿，所用氧化剂温和、稳定且对环境友好，浸出过程更具针对性，减少了杂质浸出，简化了后续分离操作；整个浸出过程无高温、无烟气、流程短，实现了金属钼资源的高效回收，可提高该类低品位复杂钼矿资源的利用率。

［参考文献］

［1］ 李承元. 有色金属的性质和用途［J］. 江西有色金属，1987(4)：64-65.
LI Chengyuan. Properties and uses of nonferrous metals［J］. Jiangxi Nonferrous Metals，1987(4)：64-65.

［2］ TOMIO A，SAGARA M，DOI T，et al. Role of alloyed molybdenum on corrosion resistance of austenitic Ni-Cr-Mo-Fe alloys in H_2S-Cl-environments［J］. Corrosion Science，2015，98：391-398.

［3］ FENG H K，CAI Z Y，LI Y G，et al. Domestic and overseas research status on molybdenum resources and its use［J］. Advanced Materials Research，2014，834：401-406.

［4］ 闻振乾，赵建平，符剑刚，等. 含钼催化剂的应用与前景［J］. 稀有金属与硬质合金，2009，37(2)：50-54.
WEN Zhenqian，ZHAO Jianping，FU Jiangang，et al. Application and prospect of molybdenum-containing catalysts

[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2009, 37(2): 50-54.

[5] 陈志远,江紫辉,胡遒,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.

[6] 常贺强, 侯勇, 何凯, 等. 含钼炼钢添加剂的发展 [J]. 中国钼业, 2020, 44(1): 1-5.
CHANG Heqiang, HOU Yong, HE Kai, et al. Development of molybdenum-containing steelmaking additives [J]. China Molybdenum Industry, 2020, 44(1): 1-5.

[7] 张亮, 杨卉芃, 冯安生, 等. 全球钼矿资源现状及市场分析 [J]. 矿产综合利用, 2019(3): 11-16.
ZHANG Liang, YANG Huipeng, Feng Ansheng, et al. Global molybdenum resources status and market analysis [J]. Comprehensive Utilization of Minerals, 2019(3): 11-16.

[8] 姜丽帅, 韩百岁, 冷红光, 等. 辉钼矿湿法冶金研究进展 [J]. 中国冶金, 2023, 33(2): 22-30, 37.
JIANG Lishuai, HAN Baisui, LEN Hongguang, et al. Research progress of molybdenite hydrometallurgy [J]. China Metallurgy, 2023, 33(2): 22-30, 37.

[9] 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.
LEI Mo, KANG Xiangbo. 2023 China molybdenum industry development status quo and aftermarket analysis [J]. China Molybdenum Industry, 2024, 48(4): 60-64.

[10] 冯丹丹. 全球钼资源供需形势分析与展望 [J]. 国土资源情报, 2020 (10): 39-44.
FENG Dandan. Analysis and outlook of global molybdenum resources supply and demand situation [J]. Land Resources Intelligence, 2020 (10): 39-44.

[11] 卜春阳, 曹维成, 王璐, 等. 辉钼矿冶炼工艺综述及展望 [J]. 中国钼业, 2017, 41(6): 5-11.
BU Chunyang, CAO Weicheng, WANG Lu, et al. Review and prospect of molybdenite smelting process [J]. China Molybdenum Industry, 2017, 41(6): 5-11.

[12] 周根茂, 曾毅君, 孟舒. 用碱法从低品位难选辉钼矿中浸出钼的试验研究 [J]. 湿法冶金, 2015, 34(6): 466-470.
ZHOU Genmao, ZENG Yijun, MENG Shu. Experimental study on leaching molybdenum from low-grade refractory molybdenite by alkali method [J]. Hydrometallurgy, 2015, 34 (6): 466-470.

[13] 闻振乾. 辉钼矿电氧化分解过程的研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2009.
WEN Z Q. Study on the electro-oxidation decomposition process of molybdenite [D]. Changsha: Central South University, 2009.

[14] 廖利波. 辉钼矿分解工艺的最新进展 [J]. 中国钼业, 2010, 34(2): 28-31.
LIAO Libo. Recent Advances in Molybdenite Decomposition Process [J]. China Molybdenum Industry, 2010, 34 (2): 28-31.

[15] 杨伟, 任倩, 高志强, 等. 一种常压浸出钼酸钙中钼的方法: CN108913916A [P]. 2018-11-30.
YANG Wei, REN Qian, GAO Zhiqiang, et al. A method for leaching molybdenum from calcium molybdate at atmospheric pressure: CN108913916A [P]. 2018-11-30.

[16] 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 Leaching Industrial Molybdenum Oxide in NaOH Solution System [J]. Mineral Protection and Utilization, 2018 (4): 54-58.

[17] 吴金玲, 李江涛, 刘旭恒, 等. 碳酸钠选择性浸出钨钼混合矿的热力学 [J]. 有色金属科学与工程, 2013, 4(5): 33-38.
WU Jinling, LI Jiangtao, LIU Xuheng, et al. Thermodynamics of selective leaching of tungsten-molybdenum mixed ore by sodium carbonate [J]. Nonferrous Metal Science and Engineering, 2013, 4(5): 33-38.

[18] GHARABAGHI M, IRANNAJAD M, AZADMEHR A R. Leaching kinetics of nickel extraction from hazardous waste by sulphuric acid and optimization dissolution conditions [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2013, 91 (2): 325-331.

[19] 姜丽帅, 蔺月萌, 韩百岁, 等. 辉钼矿氧压水浸氧化规律及其动力学研究 [J]. 湿法冶金, 2024, 43(1): 47-52, 66.
JIANG Lishuai, LIN Yuemeng, HAN Baisui, et al. Study on the law and kinetics of oxygen pressure water leaching oxidation of molybdenite [J]. Hydrometallurgy, 2024, 43 (1): 47-52, 66.

[20] MESHRAM P, PANDEY B D, MANKHAND T R. Hydrometallurgical processing of spent lithium ion batteries (LIBs) in the presence of a reducing agent with emphasis on kinetics of leaching [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 281: 418-427.

[21] 郑琦, 韦悦周, 何春林, 等. 低品位氧化钼矿石常压酸/碱浸出试验 [J]. 金属矿山, 2018(8): 92-97.
ZHENG Qi, WEI Yuezhou, HE Chunlin, et al. Atmospheric acid/alkali leaching test of low-grade molybdenum oxide ore [J]. Metal Mine, 2018(8): 92-97.

[22] MA J, ZHANG Y, QIN Y, et al. The leaching kinetics of K-feldspar in sulfuric acid with the aid of ultrasound [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2017, 35: 304-312.

[23] BINGOL D, CANBAZOGLU M, AYDOGAN S. Dissolution kinetics of malachite in ammonia/ammonium carbonate leaching [J]. Hydrometallurgy, 2005, 76(1-2): 55-62.

[24] ABDEL-AAL E A, RASHAD M M. Kinetic study on the leaching of spent nickel oxide catalyst with sulfuric acid [J]. Hydrometallurgy, 2004, 74(3-4): 189-194.

Synergistic leaching process of semi-oxidized molybdenum ore by sodium percarbonate+ sodium hydroxide

XIONG Bin[1,2], YANG Hongying[1,2], KANG Jian[1,2], ZHANG Qin[1,2], TONG Linlin[1,2], ZHAO Han[1,2]

(1. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China;
2. Key Laboratory of Ecological Utilization of Polymetallic Symbiotic Ores, Ministry of Education, Northeast University, Shenyang 110819, China)

Abstract: The molybdenum ore of an enterprise is a typical low-grade and semi-oxidized ore. Its ore composition and structure are complex. It is embedded in the form of molybdenite, molybdenum calcium ore and molybdenum oxide ore. Molybdenite is associated with other minerals. Some molybdenum calcium ore and other minerals are isomorphic to form new minerals. The ore particle size is fine and evenly distributed. The molybdenum content is 0.45%, which belongs to low-grade refractory molybdenum ore. In this study, the synergistic oxidation leaching of sodium percarbonate and sodium hydroxide was used to recover molybdenum, and the effects of different factors on the leaching rate of molybdenum were investigated. The results show that the leaching rate of molybdenum is 88.32% under the optimum conditions of ore particle size of 80%-45 μm, liquid-solid ratio of 3 mL/g, sodium percarbonate dosage of 20 kg/t, sodium hydroxide dosage of 15 kg/t, leaching temperature of 85℃, leaching time of 4 h and stirring rate of 500 r/min. The results of kinetic study show that the leaching process of molybdenum ore is controlled by chemical reaction and diffusion, and the activation energy of reaction is 19.98 kJ/mol. Before and after leaching, the composition of gangue minerals is basically unchanged, and a small amount of molybdenum calcium ore remains in the slag. Molybdenite has been completely leached. In the future, the structure of molybdenum calcium ore can be destroyed by strengthening ore pretreatment or the reaction conditions can be optimized to obtain higher leaching rate. The oxidant used in this process is mild, stable and environmentally friendly, and the leaching impurities are less. The whole leaching process has no high temperature, no flue gas and short process, which realizes the efficient recovery of metal molybdenum resources and provides a reference for the utilization of this kind of low-grade complex molybdenum ore resources.

Key words: semi-oxidized molybdenum ore; molybdenite; molybdenum calcium ore; sodium percarbonate+ sodium hydroxide synergistic leaching; less impurity leaching; low grade refractory molybdenum ore; green metallurgy