钼焙砂氨浸渣氧化碱浸提钼试验研究①

刘鑫，范宛惠，张汉泉，余洪，邓博纳
（武汉工程大学 资源与安全工程学院，湖北 武汉 430205）

摘　要：以河南某钼矿氨浸渣为原料，采用高温氧化碱浸法对氨浸渣中的钼进行回收。结果表明，以 Na_2CO_3+NaOH+H_2O_2 作为复合浸出剂，浸出剂 Na_2CO_3+NaOH+H_2O_2 用量 200 kg/t+160 kg/t+200 L/t、浸出温度 70 ℃、固液比 1∶5、振荡速度 60 r/min 条件下，氨浸渣中钼的浸出率达到 93.75%，碱浸渣钼品位降至 0.46%。机理分析表明，复合浸出剂中 H_2O_2 可将低价钼（MoO_x，$2 \leqslant x < 3$）及 MoS_2 氧化成 MoO_4^{2-}；Na_2CO_3 能够置换出不溶钼酸盐中的钼；NaOH 可维持溶液高 pH 值，抑制钼酸沉淀生成。该复合浸出体系可高效回收氨浸渣中的难溶钼，缩短氨浸渣浸出流程，为低品位钼资源利用提供了经济可行的技术路径。

关键词：辉钼矿；钼氨浸渣；氧化碱浸；工艺优化；同步浸出
中图分类号：TF841.2　　**文献标志码**：A　　doi：10.3969/j.issn.0253-6099.2026.02.022
文章编号：0253-6099(2026)02-0140-05

Experimental Study on Molybdenum Extraction from Ammonia Leaching Residue of Molybdenum Calcine by Oxidative Alkaline Leaching

LIU Xin, FAN Wanhui, ZHANG Hanquan, YU Hong, DENG Bona
(*School of Resource and Safety Engineering*, *Wuhan Institute of Technology*, *Wuhan* 430205, *Hubei*, *China*)

Abstract: With ammonia leaching residue from a molybdenum ore in Henan as raw material, a high-temperature oxidative alkali leaching process was adopted to recover molybdenum therein. With Na_2CO_3 + NaOH + H_2O_2 as a composite leaching agent at the dosage of 200 L/t, 160 kg/t and 200 kg/t respectively, ammonia leaching residue was leached at 70 ℃, with the solid-to-liquid ratio of 1∶5 and agitation speed of 60 r/min, leading to the leaching rate of molybdenum up to 93.75% and the molybdenum content in the obtained alkali leaching residue reduced to 0.46%. Mechanism analysis reveals that in the composite leaching agent, H_2O_2 can oxidize low-valent molybdenum (MoO_x, where $2 \leqslant x < 3$) and MoS_2 into soluble MoO_4^{2-}, and Na_2CO_3 can displace molybdenum from insoluble molybdates, while NaOH can maintain a high pH of the solution to inhibit the precipitation of molybdic acid. This composite leaching system can efficiently recover refractory molybdenum from ammonia leaching residue, and also significantly shorten the ammonia leaching process. The approach provides an economically feasible technical route for the utilization of low-grade molybdenum resources.

Key words: molybdenite; ammonia leaching residue of molybdenum; oxidative alkali leaching; process optimization; synchronous leaching

自然界约有 99%的钼以辉钼矿形式存在[1-4]，辉钼矿是钼冶炼的主要矿石原料。目前国内大都采用传统氧化焙烧-氨浸工艺生产钼酸铵[5-7]，但随着高品位钼资源的持续消耗，低品位钼资源开发利用的需求日益增加。传统氧化焙烧-氨浸工艺处理低品位钼精矿时，因矿物杂质含量较高，易在焙烧过程中生成难溶于氨水的钼酸盐，从而导致大量含钼的氨浸渣生成，氨浸渣中含 3%～15%的钼[8]，因此，对氨浸渣中的钼再回收是提高钼综合回收率和实现企业经济效益最大化的有效途径。

① **收稿日期**：2025-10-20
基金项目：国家自然科学基金(52234008)
作者简介：刘鑫(2001—)，女，山东潍坊人，硕士研究生，主要研究方向为矿物加工。E-mail：15169490896@163.com
通信作者：邓博纳(1991—)，女，湖北黄冈人，博士，讲师，主要研究方向为大宗固废资源高效利用、共伴生稀散金属提取、矿物材料制备。E-mail：bndeng@126.com

回收再利用氨浸渣中钼的方法主要有酸或碱二次浸出、高温还原制备钼合金等[9-11]。文献[12]采用氧压碱浸工艺处理氨浸钼渣,钼浸出率可达 96%,但此工艺需在高温高压下进行,对浸出设备要求苛刻。文献[13]以加工成形的氨浸钼渣废料作为合金添加剂直接用于冶炼钼钢,在炼钢熔化期加入时,钼元素收得率可稳定在 95%以上,但高温还原制备钼合金的方法对氨浸渣要求较高且工艺比较复杂,目前难以在工业生产中得到应用。本文以钼氨浸渣为原料,以 H_2O_2+Na_2CO_3+NaOH 作为复合浸出剂,采用高温氧化碱浸法回收氨浸渣中钼,以期为钼资源综合回收利用提供理论依据。

1　试验原料与方法

1.1　试验原料

主要试验原料包括过氧化氢、碳酸钠和氢氧化钠,均为分析纯。试验所用钼氨浸渣为河南某钼精矿在 550 ℃下氧化焙烧 4 h 所得钼焙砂经水洗后使用 3 mol/L 的氨水浸出 1 h 制得。氨浸渣主要化学成分见表 1。

表 1　氨浸渣主要化学成分(质量分数)

Table 1　Chemical composition of ammonia leaching residue　%

Mo[1)]	SO_3	Fe_2O_3	SiO_2	CaO	Al_2O_3	MgO	K_2O	CuO
6.83	4.79	76.00	9.75	2.06	1.67	4.64	0.26	0.32

1) 为 ICP 分析结果。

图 1 为氨浸渣 SEM 和 EDS 图像。氨浸渣颗粒表面呈现疏松多孔的结构。这是由于辉钼矿的焙砂经氨水浸出后,矿物颗粒内所含 MoO_3 与氨水反应生成钼酸铵,转化为液相进入溶液中,导致氨浸渣出现大量类似腐蚀的孔洞,从而使氨浸渣颗粒呈现疏松多孔的结构。

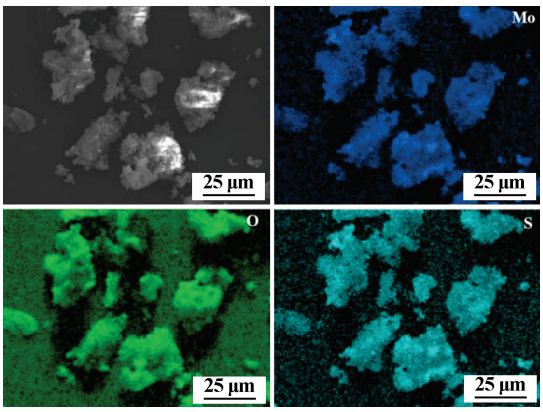


图 1　氨浸渣 SEM 和 EDS 图像

Fig. 1　SEM and EDS images of ammonia leaching residue

图 2 为氨浸渣 XRD 图谱。由图 2 可知,氨浸渣主要成分为石英,此外还含有少量未被氧化的 MoS_2 和氧化不充分生成的低价钼氧化物。结合图 1 和图 2 分析可知,辉钼矿焙砂中可溶性钼(MoO_3)进入氨水溶液中,氨浸渣中剩余的钼均不可溶,试验分析证实辉钼矿水洗矿经氨浸处理后,钼浸出率不能达到 100%。

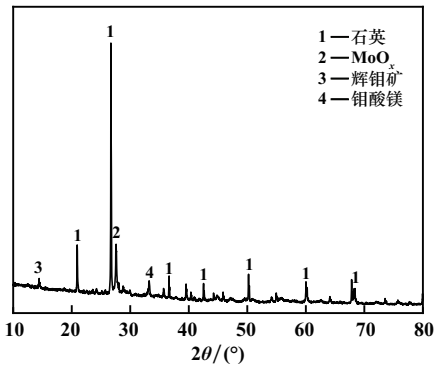


图 2　氨浸渣 XRD 图谱

Fig. 2　XRD pattern of ammonia leaching residue

1.2　试验方法

首先取 10 g 待浸出样品放入 250 mL 锥形瓶中;按照试验所需配制一定比例的碳酸钠、氢氧化钠和过氧化氢混合溶液作为浸出剂;取定量浸出剂倒入锥形瓶中,将其放入已经提前升至设定温度的恒温水浴振荡器中,调节振荡速度,设置浸出时间,浸出结束后,用真空抽滤机对矿浆进行抽滤(滤饼需使用超纯水多次冲洗),滤饼烘干制得浸渣样品。

1.3　试验表征

采用 ICP-5000 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP)和 D8 ADVANCE 型 X 射线荧光仪(XRF)测定矿样元素组成;采用蔡司 SUPRA 40 型扫描电子显微镜(SEM)和 Rigaku ZSX Primus III+型 X 射线衍射仪(XRD)测定矿样物相和形貌。

2　结果与讨论

2.1　浸出剂种类对钼浸出率的影响

氨浸渣中钼主要以低价钼氧化物和不溶于水的钼酸盐形式存在,为浸出钼,需将钼酸盐中低价钼氧化并置换出来。过氧化氢是一种清洁高效的氧化剂,大多碳酸盐的溶度积小于钼酸盐溶度积,故试验以过氧化氢、碳酸钠为浸出剂,用氢氧化钠调节 pH 值,对氨浸渣进行氧化碱浸。在浸出温度 50 ℃、浸出时间 1 h、固液比 1∶5、摇床振荡速度 120 r/min 条件下,探究浸出剂种类(A:NaOH,160 kg/t;B:Na_2CO_3,200 kg/t;C:Na_2CO_3+NaOH,200 kg/t+160 kg/t;D:NaOH+H_2O_2,

160 kg/t + 200 L/t; E: Na_2CO_3 + H_2O_2, 200 kg/t + 200 L/t; F: Na_2CO_3+NaOH+H_2O_2, 200 kg/t+160 kg/t+200 L/t)对钼浸出率的影响,结果见图3。由图3可知,当NaOH或Na_2CO_3单独作为浸出剂时,氨浸渣中钼浸出率分别为75.65%、80.02%;在浸出剂中加入H_2O_2后,钼浸出率逐渐增大,Na_2CO_3+NaOH+H_2O_2作为混合浸出剂时,钼浸出率为90.04%。因此,适宜的浸出剂种类为F,即:Na_2CO_3(200 kg/t)+NaOH(160 kg/t)+H_2O_2(200 L/t)。

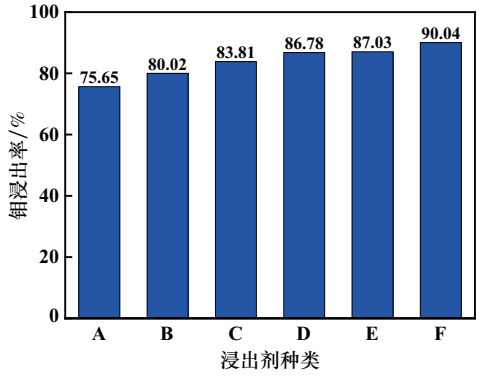


图3 浸出剂种类对钼浸出率的影响

Fig. 3 Effect of different leaching agents on molybdenum leaching rate

2.2 复合浸出剂作用下浸出条件对钼浸出效果的影响

2.2.1 固液比对钼浸出效果的影响

浸出温度50 ℃、浸出时间为1 h、浸出剂Na_2CO_3+NaOH+H_2O_2用量100 kg/t+80 kg/t+100 L/t、摇床振荡速度180 r/min条件下,探究固液比对氨浸渣中钼浸出效果的影响,结果见图4。由图4可知,随着固液比减小,钼浸出率呈现先升高后趋于平缓的趋势。固液比1∶5时,碱浸渣钼品位0.90%,钼浸出率为87.85%。固液比较高时,矿浆浓度较大,矿物颗粒与浸出剂单位时间接触概率较小,反应不充分;固液比较低时,浸出剂浓度较低,不利于反应进行。适宜的浸出固液比为1∶5。

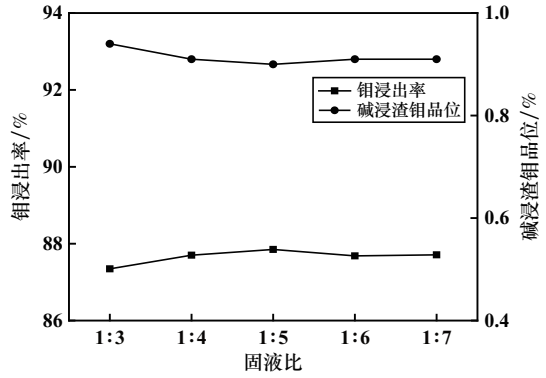


图4 固液比对钼浸出效果的影响

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

2.2.2 浸出剂用量对钼浸出效果的影响

固液比1∶5,其他条件不变,探究浸出剂Na_2CO_3+NaOH+H_2O_2用量(F_1: 50 kg/t+40 kg/t+50 L/t; F_2:100 kg/t+80 kg/t+100 L/t; F_3:150 kg/t+120 kg/t+150 L/t; F_4:200 kg/t+160 kg/t+200 L/t; F_5:250 kg/t+200 kg/t+250 L/t)对氨浸渣中钼浸出效果的影响,结果见图5。由图5可知,随着浸出剂用量增大,钼浸出率呈先升高后趋于平缓的趋势。浸出剂用量达到200 kg/t+160 kg/t+200 L/t时,碱浸渣钼品位为0.81%,钼浸出率为89.14%;继续增加浸出剂用量,碱浸渣钼品位和钼浸出率变化不大。适宜的浸出剂Na_2CO_3+NaOH+H_2O_2用量为200 kg/t+160 kg/t+200 L/t。

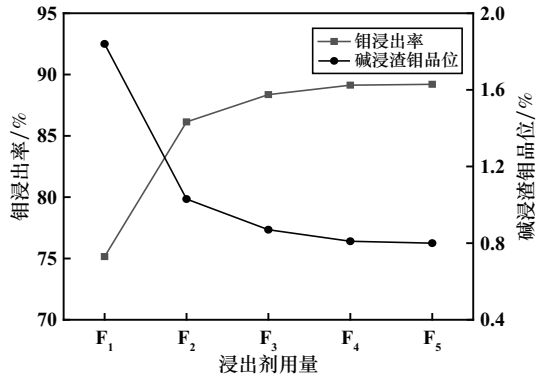


图5 浸出剂用量对钼浸出效果的影响

Fig. 5 Effect of leaching agent dosage on molybdenum leaching rate

2.2.3 浸出温度对钼浸出效果的影响

浸出剂Na_2CO_3+NaOH+H_2O_2用量200 kg/t+160 kg/t+200 L/t,其他条件不变,探究浸出温度对氨浸渣中钼浸出效果的影响,结果见图6。由图6可知,随着浸出温度升高,钼浸出率先升高后降低。浸出温度70 ℃时,碱浸渣钼品位为0.50%,钼浸出率为93.26%。浸出温度上升,活化了浸出体系中的离子,促进反应进

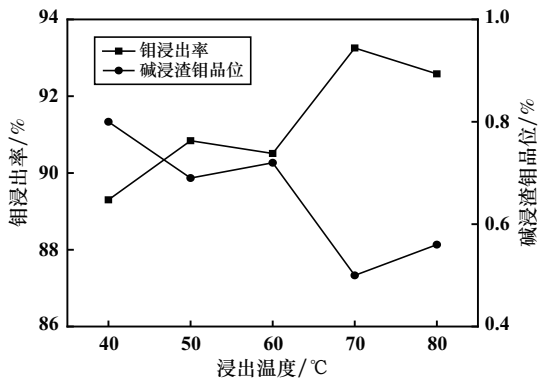


图6 浸出温度对钼浸出效果的影响

Fig. 6 Effect of leaching temperature on molybdenum leaching rate

行,但温度过高会导致浸出剂中 H_2O_2 加速分解,溶液中溶解氧的含量快速降低,氨浸渣中低价氧化钼氧化不充分。适宜的浸出温度为 70 ℃。

2.2.4　浸出时间对钼浸出效果的影响

浸出温度 70 ℃,其他条件不变,探究浸出时间对氨浸渣中钼浸出效果的影响,结果见图 7。由图 7 可知,随着浸出时间延长,钼浸出率呈轻微升高趋势。浸出时间 3 h 时,钼浸出率达到 93.45%,碱浸渣钼品位为 0.50%;继续延长浸出时间,碱浸渣钼品位和钼浸出率变化不大。适宜的浸出时间为 3 h。

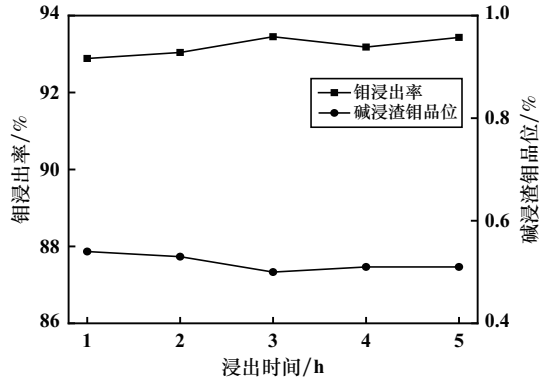


图 7　浸出时间对钼浸出效果的影响

Fig. 7　Effect of leaching time on molybdenum leaching rate

2.2.5　摇床振荡速度对钼浸出效果的影响

浸出时间 3 h,其他条件不变,探究摇床振荡速度对氨浸渣中钼浸出效果的影响,结果见图 8。由图 8 可知,随着摇床振荡速度增大,碱浸渣钼品位整体呈上升趋势,钼浸出率呈下降趋势。摇床振荡速度 60 r/min时,碱浸渣钼品位为 0.46%,钼浸出率为 93.75%。适宜的摇床振荡速度为 60 r/min。

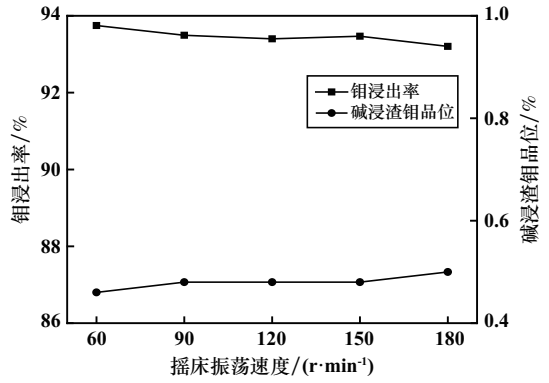


图 8　摇床振荡速度对钼浸出效果的影响

Fig. 8　Effect of agitation speed on molybdenum leaching rate

2.3　复合浸出剂提钼作用机制

图 9 为不同浸出剂(按 2.1 节配方)作用后的碱浸渣 XRD 图。由图 9 可知,过氧化氢作为浸出剂,碱浸渣中硫化钼的峰变小,低价氧化钼的峰消失,说明过氧化氢能够氧化氨浸渣中的硫化钼和低价氧化钼。化学反应式为:

$$MoS_2 + 9H_2O_2 = MoO_4^{2-} + 2SO_4^{2-} + 6H_2O + 6H^+ \quad (1)$$

$$2MoO_{x(2\leqslant x<3)} + (3-x)O_2 + 2H_2O = 2MoO_4^{2-} + 4H^+ \quad (2)$$

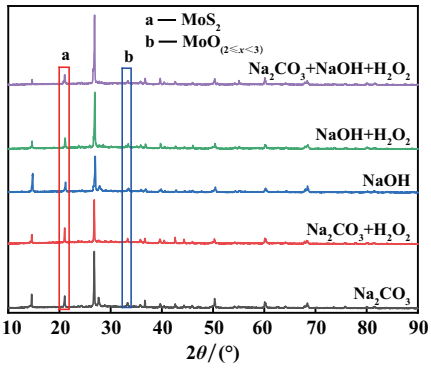


图 9　不同浸出剂作用后的碱浸渣 XRD 图

Fig. 9　XRD patterns of residues from alkali-leaching with different leaching agents

化学反应过程中会生成大量的 H^+,导致体系 pH 值降低,部分钼转变成钼酸沉淀,不仅会导致钼浸出率降低,生成的钼酸沉淀还可能会包裹住未反应的矿物颗粒,阻碍反应进行。向浸出体系中进一步加入氢氧化钠溶液以提高溶液 pH 值,阻止钼酸沉淀生成,促使反应正向进行。

碳酸盐溶度积一般小于钼酸盐溶度积,故碳酸钠作为浸出剂能够与不溶于水的钼酸盐发生置换反应,生成钼酸钠和相应碳酸盐,使钼酸根离子进入溶液中,从而实现钼与其他脉石矿物的分离。反应式为:

$$MeMoO_4 + Na_2CO_3 = Na_2MoO_4 + MeCO_3 \quad (3)$$

氨浸渣和碱浸渣的 SEM 图谱见图 10。由图 10 可

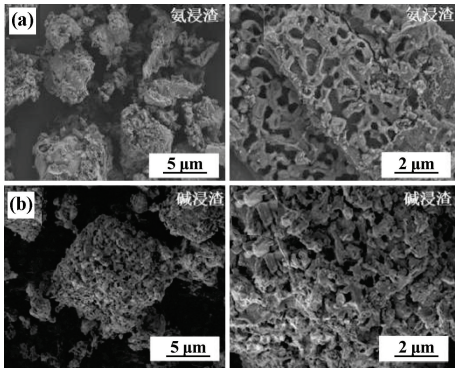


图 10　氨浸渣和碱浸渣的 SEM 图谱

Fig. 10　SEM images of ammonia leaching residue and alkali leaching residue

知,碱浸渣表面比氨浸渣更加粗糙,矿物颗粒破裂现象更为明显。

3 结论

1) 在浸出温度 70 ℃、浸出时间 3 h、固液比 1∶5、浸出剂 Na_2CO_3+NaOH+H_2O_2用量 200 kg/t+160 kg/t+200 L/t、摇床振荡速度 60 r/min 条件下,钼浸出率为93.75%,碱浸渣钼含量为 0.46%。

2) 复合浸出剂相比于单独使用碳酸钠、氢氧化钠或过氧化氢以及两两组合作为浸出剂效果更显著,因其具备同时氧化硫化钼和低价钼氧化物、防止氢氧化物沉淀生成、溶解钼酸盐的优点,可显著提高氨浸渣中钼的浸出率。

参考文献(References):

[1] 刘栖巧,车宇航,陈伟,等. 辉钼矿与滑石浮选药剂研究进展[J]. 金属矿山, 2024(2):56-68.
LIU Xiqiao, CHE Yuhang, CHEN Wei, et al. Research progress in the flotation reagent of molybdenite and talc [J]. Metal Mine, 2024(2):56-68.

[2] 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. Overview and prospect for the smelting process of molybdenite[J]. China Molybdenum Industry, 2017,41(6):5-11.

[3] YI G S, MACHA E, VAN DYKE J, et al. Recent progress on research of molybdenite flotation: A review[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2021,295:102466.

[4] 林清泉,詹信顺,张红华,等. 辉钼矿和黄铁矿的晶体结构与表面性质研究[J]. 矿冶工程, 2019,39(3):40-45.
LIN Qingquan, ZHAN Xinshun, ZHANG Honghua, et al. Crystal structures and surface properties of molybdenite and pyrite[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2019,39(3):40-45.

[5] 王璐,李梦超,阙标华,等. 辉钼精矿的氧化焙烧[J]. 中国有色金属学报, 2021,31(7):1952-1964.
WANG Lu, LI Mengchao, QUE Biaohua, et al. Oxidation roasting of molybdenite concentrate[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021,31(7):1952-1964.

[6] 公彦兵,沈裕军,丁喻,等. 辉钼矿湿法冶金研究进展[J]. 矿冶工程, 2009,29(1):78-81.
GONG Yanbing, SHEN Yujun, DING Yu, et al. Development of hydrometallurgical processes of molybdenite[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2009,29(1):78-81.

[7] 上官若凡,郝瑛轩,张湛博. 钼尾矿中钼、铜和铁的生物浸出实验研究[J]. 矿冶工程, 2019,39(4):119-122.
SHANGGUAN Ruofan, HAO Yingxuan, ZHANG Zhanbo. Bioleaching of Mo, Cu and Fe from molybdenum tailings with mixed microorganisms[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2019,39(4):119-122.

[8] 王鹏飞. 钼焙砂氨浸渣中钼的回收工艺研究[D]. 西安:西安建筑科技大学, 2020.
WANG Pengfei. Recovery molybdenum from the residue is produced in the ammonia leaching process of molybdenum calcined [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2020.

[9] 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.

[10] 李莉. 硝酸分解废水渣、氨浸渣回收钼的工艺研究[J]. 中国钼业, 2009,33(1):9-11.
LI Li. Study on the technology of separating the wastewater sludge and the ammonia-leaching sludge to reclaim molybdenum by nitric acid[J]. China Molybdenum Industry, 2009,33(1):9-11.

[11] 孙超. 氨浸渣和钼酸钙工业废渣冶炼钼铁的试验研究[D]. 西安:西安建筑科技大学, 2016.
SUN Chao. Experimental study on ammonia leaching residue and calcium molybdate industrial waste molybdenum iron smelting [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2016.

[12] 施友富,王淑芳. 氨浸钼渣氧压碱浸工艺研究[J]. 中国钼业, 2012,36(1):38-40.
SHI Youfu, WANG Shufang. Recovery of molybdenum from ammonia leaching residue by pressure leaching[J]. China Molybdenum Industry, 2012,36(1):38-40.

[13] 王哲,巴帅智. 关于氨浸钼渣用于特殊钢冶炼的实践与思考[J]. 铁合金, 2023,54(4):29-32.
WANG Zhe, BA Shuaizhi. Practice and thinking on the application of ammoniacal leaching molybdenum slag in special steel smelting[J]. Ferro-Alloys, 2023,54(4):29-32.

引用本文:刘鑫,范宛惠,张汉泉,等. 钼焙砂氨浸渣氧化碱浸提钼试验研究[J]. 矿冶工程, 2026,46(2):140-144.
LIU Xin, FAN Wanhui, ZHANG Hanquan, et al. Experimental study on molybdenum extraction from ammonia leaching residue of molybdenum calcine by oxidative alkaline leaching[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2026,46(2):140-144.