

# 钼酸铵生产中杂质钾的浸出特征分析研究

刘起航, 翁石林, 王 苗, 杨双平, 李尚晋

(西安建筑科技大学 冶金工程学院, 陕西 西安 710055)

**摘要:**在采用焙烧-氨浸法生产钼酸铵过程中,通过 ICP、XPS、SEM 等手段研究了钼焙砂氨浸过程中钾元素的浸出规律,并借助 MLA 和 Factsage 热力学软件考察了氨浸过程中钾元素的赋存形态变化。采用未反应核模型、抛物线扩散方程、双常数方程、Elovich 方程及一级动力学方程等动力学模型探讨了钾释放的动力学规律。结果表明:钼焙砂氨浸过程中钾的浸出可分为 2 个阶段:前期为离子钾的浸出过程,主要发生  $KCl$ 、 $K_2SiF_6$  的离子交换反应,浸出活化能较小,仅为 4.79 kJ/mol, Elovich 模型对该阶段的拟合效果最好;后期主要为矿物钾中钾的浸出过程,浸出活化能较大,为 34.55 kJ/mol,最优动力学模型为双常数模型。浸出后期,钾的释放速率较慢,4 种含钾矿物的释钾能力由弱到强顺序为:伊利石<钡铁云母<云母<正长石。

**关键词:**钼酸铵;钼焙砂;氨;浸出;动力学;钾;低钾钼制品;特征

**中图分类号:**TF803.21;TF826.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1009-2617(2024)03-0242-08

**DOI:**10.13355/j.cnki.sfyj.2024.03.005

钼产品是现代高新技术发展的重要原料之一,广泛应用于石油、化工、电子等领域<sup>[1-2]</sup>。特别是在电子工业领域,高纯钼及其化合物越来越多地应用于薄膜半导体液晶显示屏、等离子显示屏、场发射显示器和传感器等方面<sup>[3-6]</sup>,但由于碱金属离子( $Na^+$ 、 $K^+$ )易在绝缘层内发生迁移,使元器件性能下降,因此,严格控制这些杂质元素,最大程度地降低其在钼产品中的含量十分重要<sup>[7]</sup>。此外,近年来其他领域对钼产品中钾含量也提出了更高的要求<sup>[8-9]</sup>。

钼酸铵是低钾钼制品的主要原料之一,钼酸铵中钾含量对钼制品品质会产生很大影响,因此制备低钾钼酸铵对进一步获得高质量低钾钼制品极其重要。焙烧-氨浸法是目前生产钼酸铵的主要工艺,但现有研究的关注点多集中在焙烧阶段,包括钼精矿的焙烧

行为、焙烧对氨浸出速率的影响、焙烧过程中主要杂质元素的变化规律,以及对烧结行为的控制机制等<sup>[10-12]</sup>,而有关氨浸过程除钾相关研究报道较少。

氨水浸出是钼酸铵生产关键工序,对钾含量和产品品质会产生直接影响。因此,试验以钼焙砂为研究对象,考察了温度、粒度、液固质量比、氨水浓度对钾浸出的影响,并研究了氨浸法中钾释放的动力学规律,以期氨浸法进一步降低钾含量提供理论参考。

## 1 试验部分

### 1.1 试验原料及仪器

试验用钼焙砂样品来自某钼冶炼企业,通过 XRF 全元素检测其主要化学成分,结果见表 1。

表 1 钼焙砂主要化学成分

							%	
Mo	O	Fe	Si	Al	Ca	K	Ar	
62.61	31.31	3.08	1.57	0.29	0.25	0.24	0.119	
Cu	Zn	Pb	Na	Ag	Ti	Mg	Th	
0.119	0.106	0.087	0.05	0.047	0.046	0.034	0.03	

注:质量分数小于 0.03% 元素未给出。

收稿日期:2024-03-13

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52374345)。

第一作者简介:刘起航(1989—),男,博士,副教授,主要研究方向为高炉炼铁、原燃料质量评价与控制等。

采用 X 射线荧光仪(XRF)、电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)、扫描电镜-能谱分析仪(SEM-EDS)、X 射线光电子能谱仪(XPS)与矿物解离分析仪(MLA)等对矿物的微观结构、表面形态、物相成分进行观察和定量分析。

## 1.2 试验及分析方法

将 40 g 钼焙砂置于 500 mL 去离子水中洗涤 3 h,之后于 100 °C 下烘干至恒重。水洗后钼焙砂在氨水中浸出,过滤后用电热鼓风恒温干燥箱(101-1AB 型)恒温干燥。

1)在 50 g 浓度为 25% 的氨水中,添加 10 g 钼焙砂至液固质量比为 5/1,设置温度分别为 30、40、50、60 °C,采用 ICP 测定 90 min 内氨浸液中钾含量<sup>[13]</sup>。

2)将 10 g 干燥后样品按照粒度筛分为-48 μm、-74~+48 μm、-150~+74 μm、-178~+150 μm、+178 μm,以及未筛分的原矿 6 组,分别置于 25% 氨水中,采用 ICP 测定 90 min 内氨浸液中钾

含量。

3)将 10 g 干燥后样品分别放入浓度为 25% 的氨水中,其液固质量比分别为 3/1、4/1、5/1、6/1,采用 ICP 测定 90 min 内氨浸液中钾含量。

4)将 10 g 干燥后样品置于浓度分别为 10%、15%、20%、25% 的氨水中,采用 ICP 测定 90 min 内氨浸液中钾含量。

根据式(1)<sup>[14]</sup>计算钾浸出率:

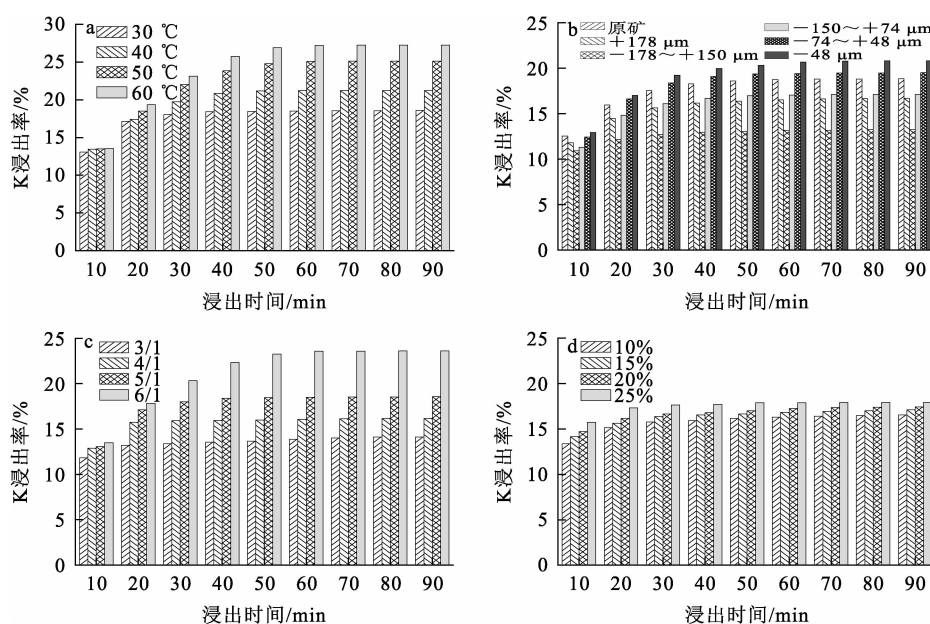
$$x = \frac{\rho V}{m} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $x$ —钾浸出率,%; $\rho$ —氨浸液中钾质量浓度,mg/L; $V$ —氨浸液体积,mL; $m$ —钼焙砂中钾质量,g。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 不同条件下 K 的浸出

不同条件下 K 浸出率随浸出时间的变化如图 1 所示。



a—温度;b—粒度;c—液固质量比;d—氨水浓度。

图 1 不同条件下 K 浸出率随浸出时间的变化

由图 1(a)看出:钼焙砂氨浸过程中 K 浸出率随温度升高而增大。随温度升高,氨浸液中粒子能量增加,粒子间的有效碰撞概率增大,促使反应正向进行,同时降低溶液黏度,加快反应传质。故低温条件下,即选择 30 °C 对低钾钼酸铵的生产有利。

由图 1(b)看出:钼焙砂粒度对氨浸过程中 K 的浸出有一定影响,其中粒度范围为-178~+150 μm 条件下的氨浸效果最好;相反,当粒度为-48 μm 时 K 浸出率超过 20%,对降低 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  中钾含量十分不利。粒度对 K 的释放影响趋势

为钾浸出率随粒径减小先增大后减小再增大,因此,在低钾钼酸铵制备过程中,选择合适的浸出粒度十分重要。

由图 1(c) 看出:随液固质量比增大,钾释放率逐渐增加,这是由于液固质量比差距不大,随液体质量的增加,浸出液中 K 浓度越小,反应生成物浓度越低越有助于反应正向进行。

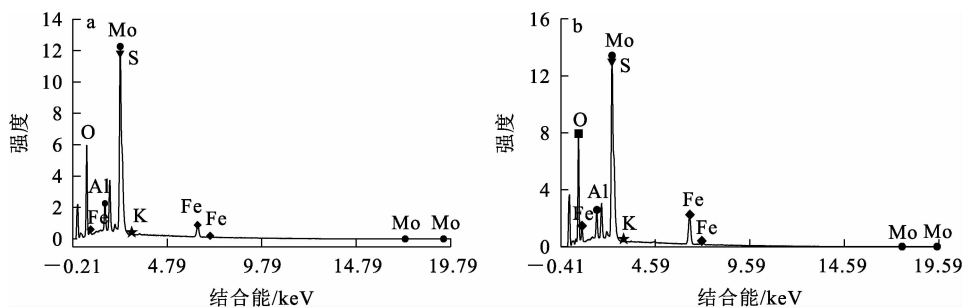
由图 1(d) 看出:氨水浓度越大,钾释放量越大,说明增大氨浸液初始浓度可促进浸出过程中钾的释放,这主要是由于溶液中铵离子的活性提

高,使溶液中传质推动力增强,从而促进反应进行。实际生产中,为保证钼浸出率,氨水浓度不宜过低,综合考虑,确定氨水浓度为 20% 较为适宜。

综上所述,氨浸时钾的释放可分为 2 个阶段,前期具有释钾快速和大量的特点,后期钾的释放相对缓慢,且释放量少。

### 2.2 钼焙砂氨浸过程释 K 机制分析

钼焙砂与氨浸渣 SEM-EDS 分析结果如图 2 所示。可以看出:钼焙砂氨浸前、后主要元素为 Mo、S、O、Al、Fe。



a—钼焙砂;b—氨浸渣。

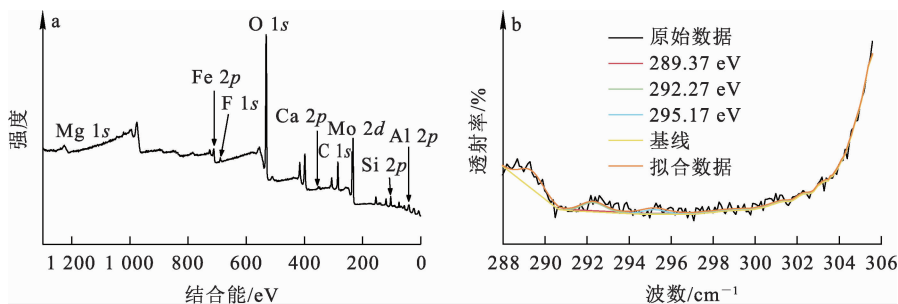
图 2 钼焙砂与氨浸渣 SEM-EDS 分析结果

K 含量相对较低,SEM-EDS 分析无法了解其中 K 的存在状态,因此进一步采用 XPS 对钼焙砂进行检测分析,探究其中 K 的存在形态。图 3(a) 为钼焙砂的 XPS 全谱图,图 3(b) 为钾分峰处理图,结合全谱与 NIST 标准结合能位置判断,K 的 292.27 eV 特征峰为 KCl,289.37 eV 和 295.17 eV 特征峰分别为 K 的铝硅酸盐和  $K_2SiF_6$ 。

87.33 g 钼焙砂经氨浸后得 7.7 g 氨浸渣,为确定含钾铝硅酸盐矿物类别及数量,采用 MLA 对钼焙砂和氨浸渣进行分析,结果见表 2。

结合 XPS 与 MLA 检测结果可知,氨浸会显著影响钼焙砂的组织结构,其主要成分由  $MoO_3$  变为石英及赤铁矿。钼焙砂中钾是以离子化合物  $KCl$ 、 $K_2SiF_6$ ,以及含钾铝硅酸盐的云母、正长石、伊利石、钡铁云母等形态存在,钼焙砂氨浸过程中可能会发生 K 的离子反应,同时也会发生钾矿物的解赋反应。

根据式 (2) 计算正长石、云母、伊利石和钡铁云母 4 种含钾矿物的质量变化率,结果见表 3,y 为正值表示减少,负值表示增加。



a—全谱;b—钾分峰。

图 3 钼焙砂的 XPS 分析结果

表 2 钼焙砂与氨浸渣的 MLA 检测结果

含钾铝硅酸盐矿物名称	化学式	w <sub>B</sub> /%	
		钼焙砂中	氨浸渣中
独居石	La <sub>0.5</sub> Ce <sub>0.5</sub> (PO <sub>4</sub> )	0.02	0.04
铁钙闪石	Ca <sub>2</sub> MgFe <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> FeSi <sub>6</sub> O <sub>22</sub> (OH) <sub>2</sub>	0.10	0.39
绿泥石	Fe <sub>2</sub> +3Mg <sub>1.5</sub> AlFe <sub>3</sub> +0.5Si <sub>3</sub> AlO <sub>12</sub> (OH) <sub>6</sub>	0.04	0.56
金红石	TiO <sub>2</sub>	0.14	0.43
伊利石	K <sub>0.6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>0.4</sub> Al <sub>1.3</sub> Mg <sub>0.3</sub> Fe <sub>2</sub> +0.1Si <sub>3.5</sub> O <sub>10</sub> (OH)	0.01	1.53
萤石	CaF <sub>2</sub>	0.07	2.10
绿泥石黄铁矿混合	Fe <sub>2</sub> +3Mg <sub>1.5</sub> AlFe <sub>3</sub> +0.5Si <sub>3</sub> AlO <sub>12</sub> (OH) <sub>6</sub> ,FeS <sub>2</sub>	0.02	1.01
正长石	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	0.20	1.99
云母	KAl <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>1.8</sub> F <sub>0.2</sub>	0.20	3.02
辉钼矿	MoS <sub>2</sub>	0.07	0.34
钼焙砂石膏混合	MoO <sub>3</sub> ,SiO <sub>2</sub>	0.17	1.25
赤铁矿	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.53	25.78
正长石黄铁矿混合	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ,FeS <sub>2</sub>	0.43	4.40
钡铁云母	Ba <sub>0.75</sub> K <sub>0.25</sub> Fe <sub>2</sub> +2.25Mg <sub>0.75</sub> Si <sub>3</sub> Al <sub>0.7</sub> Fe <sub>3</sub> +0.3O <sub>10</sub> Si <sub>1.5</sub> (OH) <sub>0.5</sub>	0.72	21.34
黄铁矿钼焙砂混合	FeS <sub>2</sub> ,MoO <sub>3</sub>	1.42	0.01
石英	SiO <sub>2</sub>	1.64	22.59
石英黄铁矿混合	SiO <sub>2</sub> ,FeS <sub>2</sub>	0.34	2.19
水钼铁矿	Fe <sub>3</sub> +2(MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> -7(H <sub>2</sub> O)	1.63	0.01
钼焙砂黄铁矿混合	MoO <sub>3</sub> ,FeS <sub>2</sub>	0.84	2.36
钼焙砂石英混合	MoO <sub>3</sub> ,SiO <sub>2</sub>	0.88	0.63
钼焙砂	MoO <sub>3</sub>	78.47	0.83
钼焙砂(少量 Fe)	MoO <sub>3</sub>	10.80	0.52
未知矿物		1.26	6.68

表 3 含钾矿物的质量变化率 %

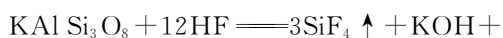
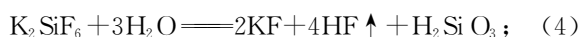
正长石	云母	伊利石	钡铁云母
12.57	-33.14	-1.251	-161.21

$$\theta = \frac{m_1\omega_1 - m_2\omega_2}{m_1\omega_1} \times 100\% \quad (2)$$

式中:θ—含钾矿物质量变化率,%; m<sub>1</sub>、m<sub>2</sub>—钼焙砂、氨浸渣质量,g; ω<sub>1</sub>、ω<sub>2</sub>—钼焙砂、氨浸渣中含钾矿物质量分数,%。

由表 3 看出:在氨浸过程中,正长石减少 12.57%,云母增加 33.14%,伊利石增加 12.51 倍,钡铁云母增加 1.61 倍,说明 4 种含钾矿物在氨浸过程中的释钾能力由弱到强的顺序为伊利石<钡铁云母<云母<正长石。

由表 1 可知钼焙砂中杂质金属元素较多,因此,推测其化学反应为:



通过 Factsage7.0 热力学软件对式(3)~(6)进行热力学分析,通过式(7)计算各反应的吉布斯自由能:

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T. \quad (7)$$

式中:ΔG<sub>T</sub>—吉布斯自由能,MJ/mol; ΔH<sub>T</sub>—焓变,MJ/mol; T—热力学温度,K; ΔS<sub>T</sub>—熵变,MJ/(mol·K)。

钼焙砂氨浸过程的热力学分析结果如图 4 所示。可以看出:温度在 274~374 K 范围内,反应(3)~(6)的标准吉布斯自由能均小于 0,且式(3)、(4)均为放热反应,说明在室温条件下 KCl 与 K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>的释钾反应均可自发进行,故钼焙砂氨浸过程中 KCl 与 K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>的离子交换反应更易发生。综上,钼焙砂氨浸过程中快速释钾阶段主要是 KCl 与 K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>的离子交换反应,释钾量大且反应迅速;慢速释钾阶段主要是正长石与云母中矿物钾的解赋,反应缓慢且释钾量小。

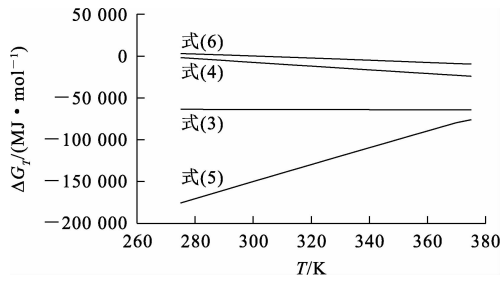


图4 铅焙砂氨浸过程的热力学分析结果

2.3 释K未反应核模型

铅焙砂氨浸过程中K的浸出反应属于典型的液固反应。图5为浸出过程示意图。

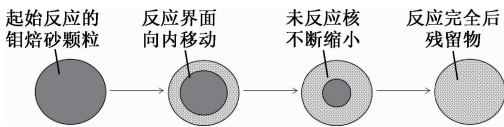


图5 浸出过程示意

冶金中最常用的液固反应模型为未反应核模型<sup>[15]</sup>，较常用的3个动力学方程如下<sup>[16]</sup>：

外扩散控制：

$$k_1 t = 1 - (1 - x)^{\frac{2}{3}}; \quad (8)$$

界面化学反应控制：

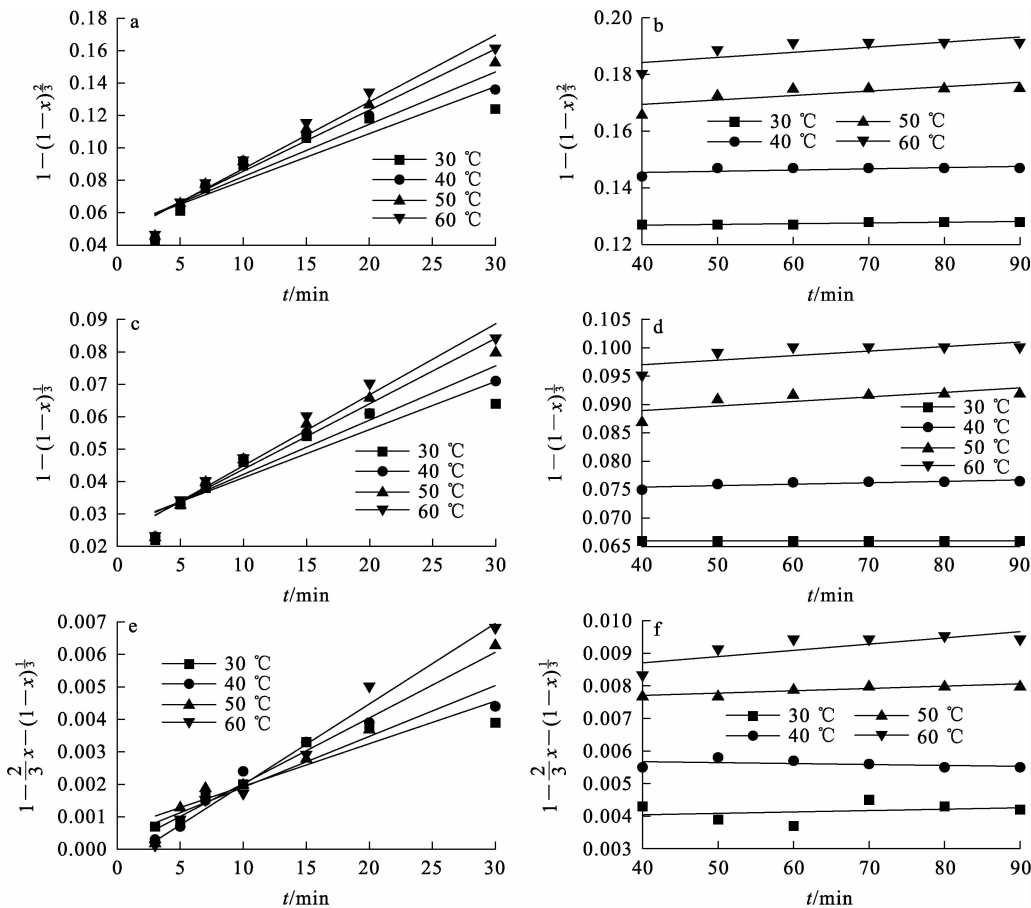
$$k_2 t = 1 - (1 - x)^{\frac{1}{3}}; \quad (9)$$

内扩散控制：

$$k_3 t = 1 - \frac{2}{3}x - (1 - x)^{\frac{2}{3}}. \quad (10)$$

式中： $x$ —钾浸出率，%； $k_1$ 、 $k_2$ 、 $k_3$ —外扩散控制、界面化学反应控制、内扩散控制模型的反应速率常数， $\text{min}^{-1}$ ； $t$ —浸出时间， $\text{min}$ 。

采用式(8)~(10)对图1(a)数据进行拟合，结果如图6、表4所示。



外扩散控制模型：a—氨浸前期；b—氨浸后期。

界面化学反应控制模型：c—氨浸前期；d—氨浸后期。

内扩散控制模型：e—氨浸前期；f—氨浸后期。

图6 不同温度下不同动力学控制模型的拟合曲线

表 4 不同动力学控制模型的拟合相关系数  $R^2$

氨浸阶段	温度/°C	外扩散控制	界面化学反应控制	内扩散控制
前期	30	0.853	0.856	0.855
	40	0.900	0.923	0.891
	50	0.956	0.958	0.969
	60	0.965	0.946	0.982
后期	30	0.771	—	0.074
	40	0.429	0.691	0.179
	50	0.612	0.582	0.824
	60	0.591	0.560	0.624

由表 4 看出:外扩散控制模型、界面化学反应控制模型与内扩散控制模型对钼焙砂氨浸前期释 K 过程拟合度均较好,外扩散控制模型拟合度最高,说明钼焙砂氨浸前期释 K 反应受外扩散过程控制;而 3 种控制模型对氨浸后期释 K 过程的拟合度均不高,说明未反应核模型不能有效描述氨浸后期释 K 过程。

2.4 释 K 一般动力学模型

用于含钾矿物中 K 的释放动力学方程主要为抛物线扩散方程、双常数方程、Elovich 方程及一级动力学方程,表达式如下<sup>[17-18]</sup>:

抛物线扩散模型:

$$y = a + bt^{0.5}; \tag{11}$$

双常数模型:

$$y = at^b; \tag{12}$$

Elovich 模型:

$$y = a + b \ln t; \tag{13}$$

一级动力学模型:

$$y = a(1 - e^{-bt}). \tag{14}$$

式中: $y$ — $t$ 时刻累积钾浸出率,%; $t$ —浸出时间,min; $a$ 、 $b$ —模型参数。模型的拟合度由相关系数  $R^2$  与方差  $SD$  判断, $R^2$  越大, $SD$  越小,模型的拟合度越高。

一级动力学模型拟合无法收敛,因此,仅探讨了其他 3 种动力学模型对氨浸释 K 过程的拟合,结果见表 5。根据  $R^2$  和  $SD$  计算结果可知,氨浸前期拟合效果表现为 Elovich 模型>双常数模型>抛物线扩散模型,且 3 者拟合效果均高于未反应核模型,说明对氨浸前期 K 释放过程拟合效果最好的是 Elovich 模型;氨浸后期拟合效果表现为双常数模型>抛物线扩散模型>Elovich 模型,可见对氨浸后期 K 释放拟合效果最好的为双常数模型。

表 5 不同动力学模型的拟合参数

氨浸阶段	温度/°C	抛物线扩散模型				双常数模型				Elovich 模型			
		$a$	$b$	$R^2$	$SD$	$a$	$b$	$R^2$	$SD$	$a$	$b$	$R^2$	$SD$
前期	30	-0.14	4.07	0.995	148.69	3.89	0.52	0.995	149.33	0.04	5.65	0.999	149.33
	40	-0.03	4.16	0.994	154.98	4.17	0.49	0.994	155.68	0.42	5.63	0.999	155.68
	50	-0.08	4.28	0.998	163.76	4.15	0.51	0.998	164.06	0.31	5.83	0.998	164.07
	60	-0.18	4.36	0.998	170.13	4.06	0.53	0.998	170.46	0.02	6.04	0.996	170.47
后期	30	18.15	0.75	0.982	0.029	17.75	0.01	0.992	0.056	17.73	0.19	0.992	0.058
	40	21.04	0.2	0.978	0.079	18.15	0.03	0.994	0.139	20.86	0.08	0.987	0.14
	50	24.01	0.12	0.882	0.024	20.86	0.51	0.898	0.018	22.84	0.52	0.738	0.018
	60	26.13	0.13	0.889	0.03	22.93	0.53	0.998	0.06	24.96	0.53	0.996	0.061

注:经计算可知, $R_{0.05} = 0.754, R_{0.01} = 0.874, df = 5$ 。

在释 K 前期、后期分别选取一个浸出率,由等浸出率法求表观活化能<sup>[19-20]</sup>:

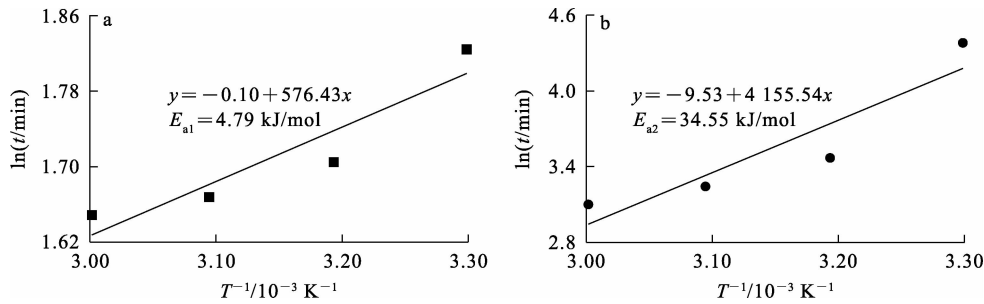
$$\ln t = \frac{E_a}{RT}. \tag{15}$$

式中： $t$ —K 离子达规定浸出率时所需时间，min； $E_a$ —表观活化能，kJ/mol； $R$ —理想气体常数，8.314 J/(mol·K)； $T$ —热力学温度，K。

不同温度下，K 浸出率达 10%、20% 所需时间见表 6，通过  $\ln t$  对  $1/T$  绘制反应的阿伦尼乌斯曲线，如图 7 所示。

表 6 不同温度下 K 浸出率达 10%、20% 所需时间 min

K 浸出率/%	温度/K			
	303.15	313.15	323.15	333.15
10	6.2	5.5	5.3	5.2
20	79.9	32.1	25.6	22.2



K 浸出率：a—10%；b—20%。

图 7 浸出反应的阿伦尼乌斯曲线

由图 7 看出：氨浸前期的表观活化能为 4.79 kJ/mol，后期为 34.55 kJ/mol。反应前期，K 的释放所需活化能较小，反应速率较快；而在后期，含钾矿物中 K 的释放需较高活化能，发生难度较大，所需时间较长。

### 3 结论

针对采用焙烧—氨浸法生产钼酸铵过程，研究了钼焙砂氨浸过程中钾元素的浸出规律及赋存形态变化，并探讨了浸出动力学，得出如下结论：

1) 钾浸出率随反应温度、液固质量比与氨水浓度升高而增大，钼焙砂粒度在  $-178 \sim +150 \mu\text{m}$  范围内，钾浸出率最低。

2) 通过 XRF、XPS、MLA 检测及 Factsage 7.0 模拟分析发现，钼焙砂在氨浸过程中钾的赋存形态有 2 种，浸出前期以离子反应为主，发生 KCl 和  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  的离子交换或分解反应；后期发生缓慢的含钾矿物释放反应，4 种含钾矿物释钾能力由弱到强顺序为：伊利石 < 钡铁云母 < 云母 < 正长石。

3) 钼焙砂氨浸过程中钾释放分为 2 个阶段，前期以 Elovich 模型为最佳拟合模型，表观活化能为 4.79 kJ/mol，释钾速度较快；后期以双常数模型为最佳拟合模型，表观活化能为 34.55 kJ/mol，释钾速率缓慢。

### 参考文献：

- [1] 居炎鹏, 王爱琴. 钼合金研究现状[J]. 粉末冶金工业, 2015, 25(4): 58-62.
- [2] 张强, 蔡永丰, 李晓静, 等. 钼合金粉末冶金研究进展[J]. 粉末冶金技术, 2023, 41(1): 44-54.
- [3] 李彦龙, 李银丽, 李守荣, 等. 用钼精矿制备钼酸铵试验研究[J]. 湿法冶金, 2020, 39(1): 30-33.
- [4] 乌红绪, 李卫昌. 焙烧与急冷过程中钾元素组成及其形态转变因素探析[J]. 中国钼业, 2015, 39(4): 36-39.
- [5] 赵新瑞, 张增祥. 工业生产钼粉中钾含量控制浅析[J]. 中国钼业, 2010, 34(4): 44-46.
- [6] 陈艳芳, 谢敬佩, 王爱琴, 等. 钼及钼合金溅射靶材的研究现状与发展趋势[J]. 粉末冶金技术, 2018, 36(5): 393-398.
- [7] 安耿, 李晶, 刘仁智, 等. 钼溅射靶材的应用、制备及发展[J]. 中国钼业, 2011, 35(2): 45-48.
- [8] 唐军利, 曹维成, 唐丽霞, 等. 钼中除钾工艺综述[J]. 中国钼业, 2017, 41(3): 34-36.
- [9] BEWLAY B P, LEWIS N, LOU K A. Observations on the evolution of potassium bubbles in tungsten ingots during sintering[J]. Metallurgical Transactions: A, 1992, 23(1): 121-133.
- [10] 樊兴, 孟晋, 康绍辉, 等. 非晶质硫化物型钼矿石高温焙烧预处理试验研究[J]. 湿法冶金, 2017, 36(5): 373-375.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 刘起航, 田顺治, 杨双平, 等. 钼酸铵生产流程中含钾矿物的释钾机制研究[J]. 过程工程学报, 2022, 22(9):

- 1271-1278.
- [14] 王浩森,任柄臣,许德华,等. 硝酸分解磷钾矿的浸出工艺及动力学[J]. 无机盐工业,2023,55(5):45-51.
- [15] 霍二福,邵国斌,王毅楠,等. 钼精矿除油降铁新方法研究[J]. 化学工程师,2018,32(1):74-76.
- [16] 周佳琦,陈葵,武斌,等. 磷尾矿煅烧及酸浸过程动力学研究[J]. 无机盐工业,2022,54(1):77-82.
- [17] SPARKS D L,CARSKI T H. Kinetics of potassium exchange in heterogeneous systems [J]. Applied Clay Science, 1985,1(7):89-101.
- [18] 王瑾. 几种主要含钾矿物的钾素释放特征研究[D]. 武汉:华中农业大学,2013.
- [19] 薛祥,张新英,杨亮. 磷酸钠-氢氧化钠浸出氟化钙动力学研究[J]. 有色金属科学与工程,2021,12(1):8-12.
- [20] 王玲,崔兆纯,李存国,等. 橄榄石常压硫酸溶解过程中镁的浸出动力学研究[J]. 矿产综合利用,2020(5):186-190.

## Analysis of Leaching Characteristics of the Impurity Potassium in Ammonium Molybdate Production

LIU Qihang, WENG Shilin, WANG Miao, YANG Shuangping, LI Shangjin

(School of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

**Abstract:** In the process of producing ammonium molybdate by roasting and ammonia leaching, the leaching rule of potassium in ammonia leaching process of molybdenum calcine was studied by ICP, XPS, SEM, etc., and the change of occurrence form of potassium in ammonia leaching process was investigated by MLA and Factsage thermodynamic software. The kinetic law of potassium release was investigated by using the unreacted kernel model, parabolic diffusion equation, double constant equation, Elovich equation and first-order kinetic equation. The results show that the leaching of potassium in the ammonia leaching process of washed molybdenum calcination can be divided into two stages: Preleaching stage is the leaching process of ionic potassium, which mainly occurred the ion exchange reaction of KCl and  $K_2SiF_6$ , and the leaching activation energy is 4.79 kJ/mol. The Elovich model is the best fit for this stage. Late leaching stage is mainly the leaching process of potassium from mineral potassium, the leaching activation energy is 34.55 kJ/mol, and the optimal kinetic model is a double constant model. At the late stage of leaching, the potassium release rate is slow, and the potassium release ability of the four potassium-containing minerals is from weak to strong in the order of illite < barium ferromica < mica < orthoclase.

**Key words:** ammonium molybdate; molybdenum calcine; ammonia; leaching; dynamics; potassium; low potassium molybdenum products; characteristic