

# 盐酸预处理—软锰矿+硫酸协同浸出 钼钨矿工艺研究

陶乐<sup>1</sup>, 张勤<sup>1,2</sup>, 陈俊英<sup>1</sup>, 高瀚杰<sup>1</sup>, 刘海鹏<sup>1</sup>, 杨洪英<sup>1,2</sup>

(1. 东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819;

2. 东北大学 多金属矿生态冶金重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

**摘要:** 针对国内某公司低品位混合型钼钨矿结构和成分复杂、难浮选且难浸出等问题, 研究了盐酸预处理—软锰矿+硫酸协同浸出钼钨矿中的钼钨, 考察了各因素对钼钨浸出率的影响。结果表明: 在盐酸浓度 1.5 mol/L、液固体积质量比 6.5/1、常压条件下, 对钼钨矿石进行盐酸预处理; 在盐酸预处理后滤渣 20 g、矿石粒度 200 目、软锰矿用量 4 g、硫酸浓度 8 mol/L、液固质量体积比 5/1、温度 90 °C、浸出时间 3 h 的最佳条件下, 钼、钨浸出率分别为 83%、73%。

**关键词:** 钼钨矿; 盐酸; 预处理; 软锰矿; 硫酸; 协同浸出; 钼; 钨

**中图分类号:** TF803.21; TF841.1; TF841.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-2617(2024)04-0385-06

**DOI:** 10.13355/j.cnki.sfyj.2024.04.005

钼、钨具有高熔点和良好的耐腐蚀性, 在高温工艺、电子设备制造、航空航天等领域被广泛应用。我国钼钨资源较为丰富, 开采以原生矿为主<sup>[1]</sup>, 随着钼、钨价格不断攀升, 矿石可开采品位降低, 非原生矿资源的开发利用也越来越受重视<sup>[2-7]</sup>。

目前, 对钼钨矿石的浸出方法有火法和湿法两种, 但火法产生大量的 SO<sub>2</sub> 会污染环境, 难以达到环保要求。湿法工艺能高效综合回收多种伴生有价金属, 工艺流程短, 对环境友好, 但对设备腐蚀性大, 因此对设备性能和工艺条件控制要求严格。

国内某公司低品位混合型钼钨矿以辉钼矿和钼钨钙矿混合形式存在, 成分和结构复杂, 氧化程度高, 针对该钼钨矿结构和成分复杂、难浮选且难浸出等问题, 通过多方案对比, 试验提出采用盐酸预处理—软锰矿+硫酸协同浸出的工艺路线, 即首先用盐酸对矿石进行预处理<sup>[8-9]</sup>, 在分解钼钨钙矿的同时, 改变钼钨的存在形式并除去矿石中的

钙、镁等金属杂质, 以降低下一步钼钨分离和净化除杂的操作难度; 之后采用软锰矿和硫酸协同浸出的方式实现辉钼矿的分解、钨和钼的溶解; 溶液再经浓缩富集, 最终得到较高品位的钼钨中间产品<sup>[10]</sup>。考察了矿石粒度、浸出温度、硫酸浓度、软锰矿用量、液固体积质量比和浸出时间等因素对钼钨浸出率的影响。以期为浸出低品位混合型钼钨矿提供一种新的全湿法工艺。

## 1 试验部分

### 1.1 试验原料、试剂及设备

试验原料为某企业的钼钨原矿, 通过化学定性分析法测定其组成与含量, 结果如见 1 所示:

表 1 钼钨矿的主要化学成分 %

Mo	W	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO
0.28	0.21	29.27	1.30	3.65	25.84	16.12

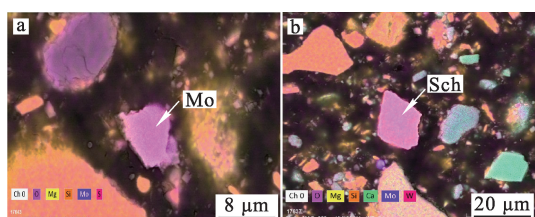
工艺矿物学分析结果表明<sup>[11-13]</sup>, 矿石中钨和钼

收稿日期: 2024-03-05

第一作者简介: 陶乐(1999—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为湿法冶金。

通信作者简介: 张勤(1970—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为湿法冶金。E-mail: zhangq@smm.neu.edu.cn。

主要存在于辉钼矿、钼钨钙矿、钼华和白钨矿中,脉石矿物有方解石、石英、橄榄石和辉石。矿物分析结果表明,辉钼矿占 0.08%,钼钨钙矿占 0.20%,白钨矿占 0.18%,其中,方解石占 13.61%,石英占 4.14%,橄榄石占 20.15%,辉石占 25.41%,这些矿石是组成钙镁硅酸盐矿物、钙镁碳酸盐矿物的主要成分<sup>[14-17]</sup>。钼钨原矿的 SEM 图像如图 1 所示,Mo 表示辉钼矿,Sch 表示钼钨钙矿。



a—辉钼矿;b—钼钨钙矿。

图 1 钼钨矿石 SEM 图像

用化学分析法测定试验用软锰矿的组成和含量,具体成分分析结果见表 2。结果显示软锰矿中含有 43%的  $MnO_2$ ,可用作氧化剂。

表 2 软锰矿的主要成分 %

Mn	TFe	磁性 Fe	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
42.89	5.68	0.10	10.08	3.62

主要试剂:盐酸(38%,分析纯,国药集团化学试剂有限公司),硫酸(98%,分析纯,国药集团化学试剂有限公司),纯水(实验室自制),软锰矿(国药集团化学试剂有限公司)。

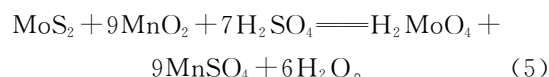
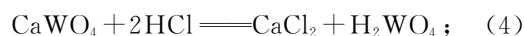
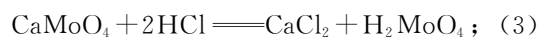
主要设备:Optima 8300DV 型 ICP-OES 电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 PE 公司),101-3AB 型电热鼓风干燥箱(天津市泰斯特仪器有限公司),SHZ-D 型循环水式真空泵(巩义市予华仪器有限责任公司),M3SP2 型行星式球磨机(南京驰顺科技发展有限公司),W-201C 型数显恒温油浴锅(江苏金怡仪器科技有限公司),RW20 型电动搅拌器(德国 IKA 集团有限公司)。

## 1.2 试验原理及步骤

### 1.2.1 试验原理

钼钨矿石中的钼主要以  $MoS_2$  和  $CaMoO_4$  形式存在,钨主要以  $CaWO_4$  形式存在,常温常压下  $MoS_2$  不与盐酸反应,而钼钨钙矿与盐酸反应形成

钼酸、钨酸。室温下,钼酸、钨酸均难溶于盐酸,而大部分金属氧化物均可与盐酸反应生成相应的盐从而进入到浸出液中,因此,采用盐酸对钼钨矿进行预处理去除金属氧化物杂质的同时能将钼、钨保留下来,从而实现杂质元素和钼钨的分离。 $MoS_2$  与软锰矿在酸性条件下反应形成钼酸,而钼酸、钨酸可溶于硫酸。根据热力学计算和 Eh-pH 图可知,该反应的  $\Delta G$  为  $-1\ 332.9\ kJ/mol$ ,理论上软锰矿中的二氧化锰作为氧化性很强的氧化剂,在  $pH < 0$  时可与硫酸协同氧化辉钼矿,且反应趋势很大。试验所涉及的主要化学反应方程式如下:



### 1.2.2 试验步骤

盐酸预处理:量取一定浓度的盐酸 200 mL 置于 500 mL 三颈烧瓶中,在机械搅拌条件下缓慢加入一定质量、一定粒度钼钨矿;为防止盐酸与碳酸钙反应产生的气泡使液体溢出,搅拌下反应一定时间,抽滤;预处理后的滤渣于电热鼓风干燥箱中干燥 5 h,研磨,再放入行星式球磨机内球磨,备用。

协同浸出:按照一定比例量取软锰矿、盐酸预处理后滤渣、一定浓度硫酸溶液,并入 500 mL 三颈烧瓶中;再将烧瓶置于恒温油浴锅中,调节反应温度,待加热到一定温度后,开始机械搅拌,搅拌速度为 400 r/min;反应一定时间后,抽滤,测定滤液体积并取样,采用 ICP-OES 分析其中钼和钨含量,计算钼、钨浸出率。计算公式为

$$y_B = \frac{m_{B1}}{m_B} \times 100\%. \quad (6)$$

式中: $y_B$ —钼、钨浸出率,%; $m_{B1}$ —浸出液中钼、钨质量,g; $m_B$ —原矿中钼、钨质量,g。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 盐酸预处理

#### 2.1.1 液固体积质量比对浸出率的影响

室温下,向浓度为 1.5 mol/L 的盐酸一次性加入 40 g 待处理钼钨矿石( $-75\ \mu m$  约占 60%),

在搅拌速度 300 r/min、机械搅拌反应 30 min 条件下,液固体积质量比对钼、钨、钙、镁浸出率的影响试验结果如图 2 所示。

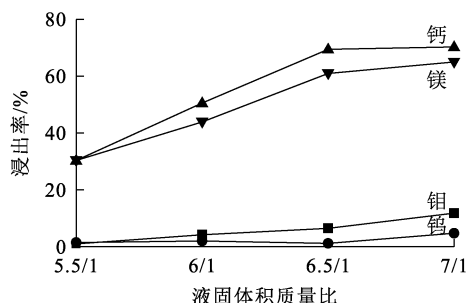


图 2 液固体积质量比对浸出率的影响

由图 2 看出:液固体积质量比对钙、镁、钼、钨浸出率均有影响,随液固体积质量比逐渐增大,钙、镁、钼、钨浸出率均呈升高趋势;液固体积质量比为 7/1 时,钙、镁、钼、钨浸出率均达最大。为了保留钼和钨的同时实现钙镁除杂,选择液固体积质量比以 6.5/1 为宜,此时钼、钨浸出率相对较低,分别为 6.46%、1.19%,而钙、镁浸出率为 70.65%、64.51%。

### 2.1.2 盐酸预处理后滤渣的 XRD 分析

对盐酸预处理后滤渣进行 X 射线衍射分析,结果如图 3 所示。可以看出:盐酸预处理后滤渣中含有二氧化硅和氟化钙,与原矿石相比,二氧化硅仍存在;原矿石中的方解石、碳酸钙和钙镁碳酸盐被分解,钼和钨未在图谱中出现。

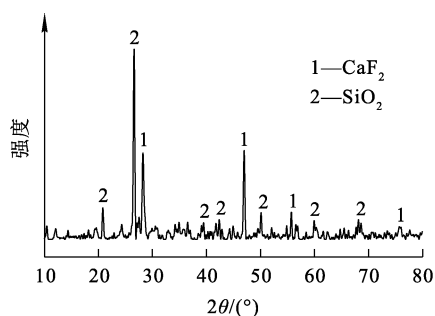


图 3 盐酸预处理后滤渣的 XRD 图谱

## 2.2 软锰矿+硫酸协同浸出

### 2.2.1 矿石粒度对浸出率的影响

盐酸预处理后滤渣 20 g,软锰矿 2 g,硫酸浓

度 8 mol/L,液固体积质量比 5/1,温度 90 °C,浸出时间 3 h,矿石粒度对钼、钨浸出率的影响试验结果如图 4 所示。

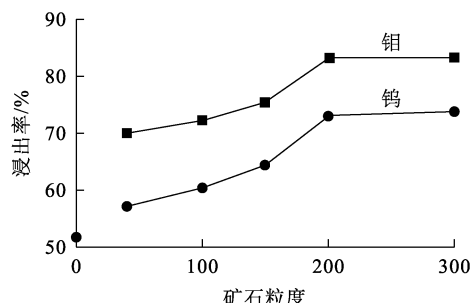


图 4 矿石粒度对浸出率的影响

由图 4 看出,随矿石粒度减小,钼、钨浸出率逐渐升高:矿石粒度由 40 目减小至 200 目,矿石粒度逐渐变细,钨、钼浸出率随之升高。继续减小矿石粒度至 300 目,钨、钼浸出率基本保持不变。因粒度过小会增加磨矿成本且后续固液分离困难,综合考虑,矿石粒度选用 200 目较合适,此时钼、钨浸出率分别为 83%、73%。

### 2.2.2 硫酸浓度对浸出率的影响

盐酸预处理后的滤渣 20 g,矿石粒度 200 目,软锰矿用量 2 g,液固体积质量比 5/1,温度 90 °C,浸出时间 3 h,硫酸浓度对钼、钨浸出率的影响试验结果如图 5 所示。

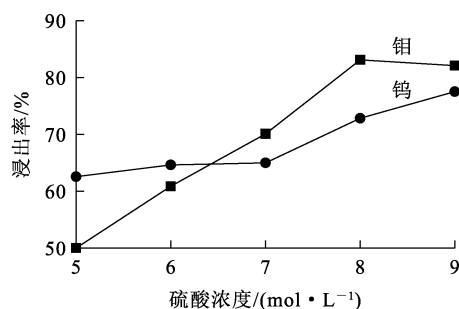


图 5 硫酸浓度对浸出率的影响

由图 5 看出,随硫酸浓度升高,钼、钨浸出率随之升高:硫酸浓度为 8 mol/L 时,钨、钼浸出率分别为 72%、83%;硫酸浓度增至 9 mol/L 时,钨浸出率继续升至 75%,而钼浸出率略有下降。根据 MnO<sub>2</sub> 和 MoS<sub>2</sub> 的 Eh-pH 图可知,只有当足够

多的游离酸存在,即  $\text{pH} < 0$  时<sup>[9]</sup>,  $\text{MoS}_2$  才会与  $\text{MnO}_2$  反应生成钼酸,而钨酸和钼酸能迅速溶解于硫酸中。综合考虑试剂消耗等因素,选择最佳硫酸浓度为  $8 \text{ mol/L}$ 。

### 2.2.3 液固体积质量比对浸出率的影响

盐酸预处理后滤渣  $20 \text{ g}$ , 矿石粒度  $200$  目,软锰矿用量  $2 \text{ g}$ , 硫酸浓度  $8 \text{ mol/L}$ , 温度  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ , 浸出时间  $3 \text{ h}$ , 液固体积质量比对钼、钨浸出率的影响试验结果如图 6 所示。

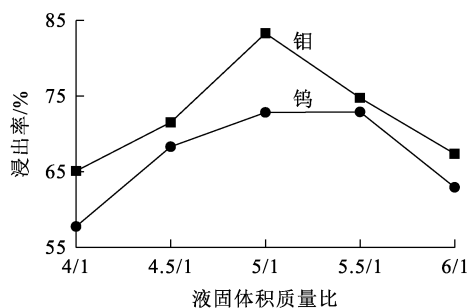


图 6 液固体积质量比对浸出率的影响

由图 6 看出,钼、钨浸出率随液固体积质量比增大先升高后降低:液固体积质量比增至  $5/1$  时,钼、钨浸出率达最大,分别为  $83.3\%$ 、 $73\%$ ;继续增大液固体积质量比,钼、钨浸出率下降。这可能是因为酸过量导致发生其他副反应,且还会增加后续除杂难度,造成试剂浪费,增加成本提高。综合考虑,选择最佳液固体积质量比为  $5/1$ 。

### 2.2.4 温度对浸出率的影响

盐酸预处理后滤渣  $20 \text{ g}$ , 矿石粒度  $200$  目,软锰矿用量  $2 \text{ g}$ , 硫酸浓度  $8 \text{ mol/L}$ , 液固体积质量比  $5/1$ , 浸出时间  $3 \text{ h}$ , 温度对钼、钨浸出率的影响试验结果如图 7 所示。

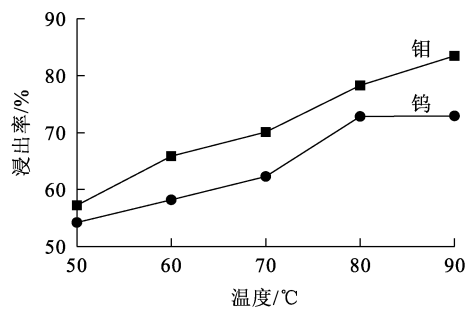


图 7 温度对浸出率的影响

由图 7 看出,钼、钨浸出率随温度升高大幅升高:温度达  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  时,钼浸出率达最大,为  $83\%$ ,钨浸出率达  $73\%$ ,这是因为浸出体系中软锰矿以固体形式与辉钼矿发生反应,随温度逐渐升高,溶液中分子活性也随之提高,溶液传热传质能力增强,在硫酸环境中,辉钼矿氧化分解的更彻底。综合考虑,选择最佳温度为  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

### 2.2.5 软锰矿用量对浸出率的影响

盐酸预处理后滤渣  $20 \text{ g}$ , 矿石粒度  $200$  目,硫酸浓度  $8 \text{ mol/L}$ , 液固体积质量比  $5/1$ , 温度  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ , 浸出时间  $3 \text{ h}$ , 软锰矿用量对钼、钨浸出率的影响试验结果如图 8 所示。

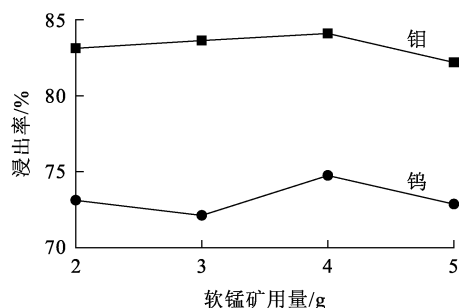


图 8 软锰矿用量对浸出率的影响

由图 8 看出,随软锰矿用量增加,钼、钨浸出率变化不明显,钼浸出率一直保持在  $80\%$  以上:软锰矿用量为  $4 \text{ g}$  时,钼、钨浸出率分别达  $83.8\%$ 、 $74\%$ ;继续增加软锰矿用量,钼、钨浸出率反而略有下降。综合考虑,选择最佳软锰矿用量为  $4 \text{ g}$ 。

### 2.2.6 浸出时间对浸出率的影响

盐酸预处理后滤渣  $20 \text{ g}$ , 矿石粒度  $200$  目,软锰矿用量  $4 \text{ g}$ , 硫酸浓度  $8 \text{ mol/L}$ , 液固体积质量比  $5/1$ , 温度  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ , 浸出时间对钼、钨浸出率的影响试验结果如图 9 所示。

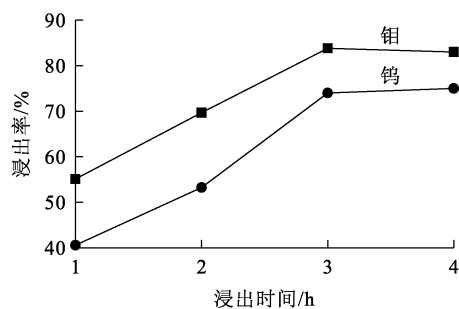


图 9 浸出时间对浸出率的影响

由图 9 看出,浸出时间对钼钨浸出率影响较大:随浸出时间延长,钼、钨浸出率先逐渐升高后趋于平稳:浸出 3 h 时,钼、钨浸出率达最大,分别为 83.8%、74%;继续延长浸出时间,钼、钨浸出率无明显变化,说明浸出反应趋于平衡。为节省耗能成本,选择最佳浸出时间为 3 h。

### 2.3 浸出渣的 XRD 分析

在最佳工艺条件下对钼钨原矿进行盐酸预处理—软锰矿和硫酸协同浸出。采用 XRD 对浸出渣物相进行分析,结果如图 10 所示。

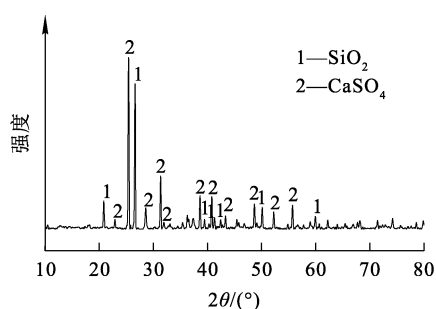


图 10 浸出渣的 XRD 图谱

由图 10 看出:浸出渣中主要成分为  $\text{SiO}_2$  和  $\text{CaSO}_4$ ,对比盐酸预处理后滤渣 XRD 图谱(图 3)可知,预处理后滤渣中存在的大量  $\text{CaF}_2$  在硫酸浸出过程中已完全参与反应,而  $\text{SiO}_2$  未参与浸出反应;盐酸预处理过程中残留的少量氧化钙在硫酸浸出过程中与硫酸反应生成了  $\text{CaSO}_4$ 。

## 3 结论

通过盐酸预处理钼钨矿可分解其中的钼钨钙矿,改变钼、钨的存在形式,并除去矿石中的钙、镁等金属杂质,降低下一步钼钨分离和净化除杂的工艺难度。盐酸预处理在盐酸浓度 1.5 mol/L、液固体积质量比 6.5/1 条件下,钼、钨浸出率分别为 6.46% 和 1.19%,钙、镁浸出率为 70.65%、64.51%;在最佳软锰矿+硫酸协同浸出工艺条件下(盐酸预处理后滤渣 20 g,矿石粒度 200 目,软锰矿用量 4 g,硫酸浓度 8 mol/L,液固质量体积比 5/1,温度 90 °C,浸出时间 3 h),钼、钨浸出率分别为 83.8%、74%。

盐酸预处理—软锰矿+硫酸协同浸出工艺与已有浸出工艺相比,钼、钨浸出率较高且成本较低;虽然对工艺参数的控制要求较严格,试剂对设备具有腐蚀性,仍有待进一步改进。

### 参考文献:

- [1] 李洪桂. 稀有金属冶金学[M]. 北京:冶金工业出版社, 1990:19.
- [2] 马秀华,程光荣,王述吉,等. 从彩钼铅矿制取钼酸铵[J]. 矿业经济技术,1989(2):20-29.
- [3] 卢国俭,赵宏,李守荣. 用钼精矿制取钼酸铵的试验研究[J]. 湿法冶金,2005,24(1):19-22.
- [4] 曹耀华,刘红召,高照国,等. 从彩钼铅粗精矿碱性浸出液中提取钼的新工艺[J]. 湿法冶金,2012,31(2):118-121.
- [5] 汪胜东,蒋训雄,王海北,等. 贵州某彩钼铅矿碱浸工艺研究[J]. 有色金属,2007,59(3):65-67.
- [6] 李青刚,肖连生,张贵清,等. 镍钼矿生产钼酸铵全湿法生产工艺及实践[J]. 稀有金属,2007,31(增刊1):85-89.
- [7] 盘茂森,朱云. 高压浸出钼酸钙中钼的试验研究[J]. 中国钼业,2005,25(6):19-21.
- [8] 杨卉芃,刘红召,高兆国,等. 氧化钼钨混合精矿的冶金提取方法:CN101225481B[P]. 2010-05-19.
- [9] 张启修,赵秦生. 钼钨冶金[M]. 北京:冶金工业出版社, 2005:9.
- [10] 赵中伟,孙丰龙,杨金洪,等. 我国钼资源、技术和产业发展现状与展望[J]. 中国有色金属学报,2019,29(9):1902-1916.
- [11] 赵秦生. 俄罗斯钼钨冶金的新进展[J]. 稀有金属与硬质合金,2004,32(4):59.
- [12] 赵海波,黄俊玮,马驰,等. 河南某钼钨矿石工艺矿物学研究[J]. 金属矿山,2016(9):122-126.
- [13] 杨绍文,曹耀华,刘红召,等. 低品位钼钨粗精矿浸出氧化钼的研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2011(5):31-33.
- [14] 张帅,张华,冯培忠. 钼资源回收工艺现状及展望[J]. 无机盐工业,2011,43(12):12-15.
- [15] 向铁根. 钼冶金[M]. 长沙:中南大学出版社,2009.
- [16] NGUYEN T H, LEE M S. Separation of molybdenum and vanadium from acid solutions by ion exchange[J]. Hydro-metallurgy,2013,136:65-70.
- [17] LEE M, SOHN S, LEE M. Ionic equilibria and ion exchange of molybdenum(VI) from strong acid solution[J]. Bulletin of the Korean Chemical Society,2011,32(10):3687-3691.

## Hydrochloric Acid Pretreatment—Pyrolusite+Sulfuric Acid Synergistic Leaching Process of Molybdenum Tungsten Ore

TAO Le<sup>1</sup>, ZHANG Qin<sup>1,2</sup>, CHEN Junying<sup>1</sup>, GAO Hanjie<sup>1</sup>, LIU Haipeng<sup>1</sup>, YANG Hongying<sup>1,2</sup>

(1. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China;

2. Key Laboratory for Ecological Metallurgy of Multi-metallic Mineral,

Northeastern University, Shenyang 110819, China)

**Abstract:** In view of the complex structure, difficult flotation and difficult leaching of low-grade mixed tungsten and molybdenum ore of a domestic company, the synergistic leaching of molybdenum and tungsten from molybdenum tungsten ore by hydrochloric acid pretreatment—pyrolusite+sulfuric acid was studied. The effects of various factors on the leaching rate of tungsten and molybdenum were investigated. The results show that under the conditions of hydrochloric acid concentration of 1.5 mol/L, liquid volume to solid mass ratio of 6.5/1 and atmospheric pressure, the tungsten and molybdenum ores are pretreated with hydrochloric acid. Under the optimal conditions of filter slag of 20 g, particle size of 200 mesh, pyrolusite dosage of 4 g, sulfuric acid of 8 mol/L, liquid volume to solid mass ratio of 5/1, temperature of 90 °C and leaching time of 3 h, the leaching rates of molybdenum and tungsten are 83% and 73%, respectively.

**Key words:** molybdenum tungsten ore; hydrochloric acid; pretreatment; pyrolusite; sulfuric acid; synergistic leaching; molybdenum; tungsten

---

### 本刊声明

本刊已加入《中国期刊全文数据库》(中国知网)、《中文科技期刊数据库》(维普网)、《中国核心期刊(遴选)数据库》(万方网)、《超星期刊数据库》(超星移动“域出版”平台)、钛学术智慧平台、EBSCO数据库(EBSCO Information Services), 许可在其网站及其系列数据库产品中以数字化方式复制、发行、信息网络传播本刊全文。本刊所付稿酬包括上述各项目。作者向本刊投稿即视为同意我刊上述声明, 如有异议请在投稿时声明。