拌酸熟化法处理某低品位含铀钼矿试验研究

杨剑飞[1],师留印[1],刘会武[1],贾秀敏[1],黄 永[1],王智鹏[1],高东兴[2],张亚红[2]

(1.核工业北京化工冶金研究院,北京 101149;
2.中核沽源铀业有限责任公司,河北 沽源 076561)

摘要:现有低品位含铀钼矿石处理工艺,存在钼浸出率低、浸出试剂消耗大、工业生产成本高等问题。通过对矿石拌酸熟化处理,重点考察了熟化矿石粒度、拌酸量、拌酸方式、温度、时间对熟化效果和钼浸出率的影响。试验结果表明:在矿石粒度-3.2 mm、拌酸质量分数 13%、液固体积质量比 4∶1 mL/g、熟化温度 85 ℃、熟化时间 15 h 条件下,低品位含铀钼矿石经柱浸后钼浸出率可达 72%。拌酸熟化工艺具有浸出周期短、浸出液固体积质量比低等优点,有利于实现工业化。

关键词:拌酸熟化;含铀钼矿;褐铁矿
中图分类号:TF841.2 **文献标志码**:A **文章编号**:1000-8063(2023)01-0030-04
DOI:10.13426/j.cnki.yky.2022.09.02

铀钼矿是中国较为常见的伴生或共生矿产资源,该类资源主要分布在河北、内蒙古、福建、川甘南、秦岭北铀钼成矿带以及湘西、湖北、河南、山西等地[1]。某低品位含铀钼矿赋矿岩石为火山碎屑岩,主要矿物是褐铁矿、黄铁矿、钼钙矿、铀钼矿,脉石矿物主要是石英、黏土和长石。矿石中 70% 以上的钼以氧化物形式赋存在褐铁矿中,呈细脉、微细脉状,嵌布极其微细,显微镜下未见晶形矿物,可选性较差,粗磨不能单体解离,细磨则易泥化[2-5]。

对于矿性复杂、包裹性强及分布较散的伴生钼矿石,传统处理方法主要有氧化焙烧法和湿法氧化法。氧化焙烧法主要用于处理钼精矿,对于品位不高又难以选矿的伴生钼矿,其生产成本较高;湿法氧化法有硝酸氧化法、高压氧酸浸法、次氯酸钠浸出法等,湿法氧化法处理矿石要求粒度较细,否则分解率较低[6]。该矿山当前的处理工艺为湿法氧化法,以双氧水做氧化剂。对于这种矿性复杂的矿石,双氧水的氧化效率不稳定,钼浸出率约为 55%,存在试剂消耗较大、运行费用高和固液分离困难等问题。

针对矿石中钼的特殊存在形式,拟通过对矿石拌酸制粒熟化处理来改善矿石中钼的解离效果,加快浸出速率,缩短浸出时间,最终达到提高钼浸出率、降低矿石处理费用的目的[7-8]。

1 试验部分

1.1 试验矿样

试验矿样取自矿山现有采矿工区,样品呈灰红色,其金属矿物主要有钼华、铁钼华、钼钨钙矿、钼铅矿、胶硫钼矿、水钼铀矿、钙钼铀矿、紫钼铀矿、沥青铀矿、褐铁矿、黄铁矿等,脉石矿物主要有石英、透长石、水云母、锆石等。矿样的主要化学组分见表 1,矿石中钼矿物物相分析结果见表 2。

表 1 试验矿样相关组分质量分数

Table 1 Mass fraction of test ore sample components %

组分	Mo	U	Fe	Al	Ca	K	Pb	P
质量分数	0.379	0.021	3.22	4.25	0.23	1.53	0.028	0.01
组分	SiO_2	S	Mg	F	Zr	Zn	As	
质量分数	75.68	0.17	0.12	0.069	0.02	0.01	0.12	

收稿日期:2022-09-06

第一作者简介:杨剑飞(1980—),男,山西大同人,硕士,高级工程师,主要从事铀矿采冶及湿法冶金研究工作。

表 2　原矿钼矿物物相分析结果

Table 2　Phase analysis results of molybdenum in raw ore

钼物相	质量分数/%	分布率/%
硫化钼中钼	0.174	25.80
氧化钼中钼	0.205	74.20
合计	0.379	100.00

1.2　试验原理

在加温拌酸熟化过程中，浓硫酸与包裹在钼矿物外层的褐铁矿及其他矿物发生反应，生成含结晶水的物质；同时部分矿物在高温下脱水，增加了矿石的孔隙率。另外，矿石中各种矿物在高温下的膨胀系数不同，使矿物产生裂纹及新的表面，提高了浓硫酸与矿物中钼的反应扩散速度与化学反应速度。

矿石中钼矿物主要以氧化钼和硫化钼形式存在，熟化过程矿石所发生的主要化学反应为[9]

$$2FeOOH\cdot n(H_2O)+3H_2SO_4 \xlongequal{} Fe_2(SO_4)_3+(2n+4)H_2O,$$

$$MoS_2+18Fe^{3+}+12H_2O \xlongequal{} MoO_4^{2-}+18Fe^{2+}+2SO_4^{2-}+24H^+,$$

$$2MoS_2+9O_2+6H_2O \xlongequal{} 2H_2MoO_4+18H_2SO_4,$$

$$MoO_3+H_2SO_4 \xlongequal{} MoO_2^{2+}+SO_4^{2-}+H_2O,$$

$$2MoO_2^{2+} \xlongequal{} Mo_2O_4^{2+}。$$

由于矿石中氧化钼含量较高，熟化过程中，在较低 pH 下，MoO_3 与浓硫酸可发生反应，生成易溶于水的 MoO_2^{2+} 和 $Mo_2O_4^{2+}$[10-12]，可进一步提高钼的浸出效果。

1.3　试验方法

将矿石破碎、细磨至一定粒度，称取 2 kg 矿石，按比例加入水和浓硫酸，混合均匀，造粒后放入玻璃罐中密闭，在一定温度下熟化一定时间；将熟化后的矿石装入浸出柱中进行喷淋柱浸，固定喷淋条件为喷淋时间 10 h/d、喷淋强度 40 L/(m^2·h)、浸出剂酸度 5 g/L，待浸出液中钼浓度达到一定值后，停止喷淋。

1.4　试验仪器设备

主要试剂为硫酸，浓度 93%，工业级。主要设备仪器有浸出柱（ϕ50×1 000 mm 有机玻璃柱），酸度与电位计（PHS-3C），恒流泵（BT-100），广口瓶（5 L 有机玻璃瓶）和烘箱。

2　试验结果与讨论

2.1　矿石粒度对钼浸出率的影响

矿石粒度是浸出工艺的重要参数，直接影响破磨运行成本，对矿石浸出率、浸出周期等都有较大影响。

固定熟化拌酸质量分数 15%、液固体积质量比 4∶1 mL/g、熟化温度 95 ℃、熟化时间24 h，考察矿石粒度为－0.25、－2.0、－3.2、－4.0、－5.0、－6.0、－8.0 mm 时，矿石粒度对钼浸出率的影响，试验结果如图 1 所示。

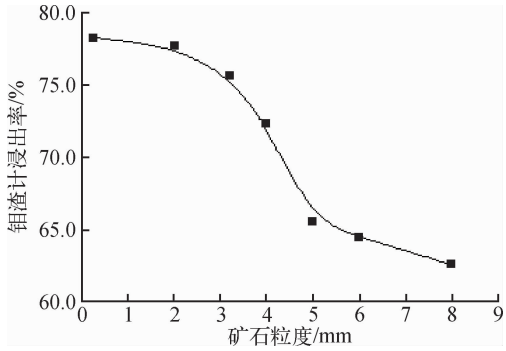


图 1　矿石粒度对钼浸出率的影响

Fig. 1　Effect of ore granularity on molybdenum leaching rate

由图 1 可看出，矿石粒度对钼浸出率有较大影响，当矿石粒度小于 3.2 mm 时，钼渣汁浸出率大于 74%。这说明当矿石粒度较细时，浸出剂更易接触到钼矿物，并与其发生反应。综合考虑矿石浸出率和矿石破磨成本，确定适宜的矿石粒度为－3.2 mm。

2.2　熟化酸用量对钼浸出率的影响

矿石熟化的拌酸量直接影响矿石的熟化预处理效果。拌酸量过大，会增加成本，还会导致较多杂质元素进入浸出液，增大后续金属分离纯化难度；拌酸量不足，则目标矿物难以与硫酸充分反应。固定矿石粒度－3.2 mm、液固体积质量比 4∶1 mL/g、熟化温度 95 ℃、熟化时间 24 h，考察熟化拌酸质量分数 11%、12%、13%、14%、15% 时，拌酸量对钼浸出率的影响，试验结果如图 2 所示。可以看出，随着熟化酸用量的增加，渣计钼浸出率增加到一定程度后维持基本不变，当拌酸质量分数达到 13%时，钼浸出率达 74%。因此，确定适宜的拌酸质量分数为 13%。

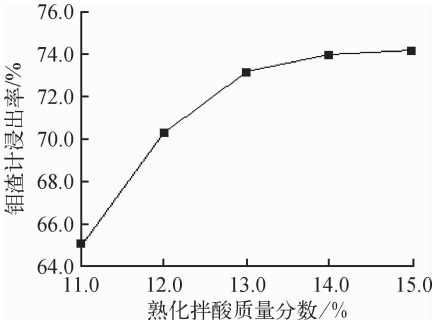


图 2 熟化酸用量对钼浸出率的影响

Fig. 2 Effect of acid amounts on molybdenum leaching rate

2.3 熟化温度对钼浸出率的影响

固定矿石粒度－3.2 mm、熟化拌酸质量分数 13%、液固体积质量比 4∶1 mL/g、熟化时间 24 h，考察熟化温度为 25、55、65、75、85、95 ℃时，熟化温度对钼浸出率的影响，试验结果如图 3 所示。

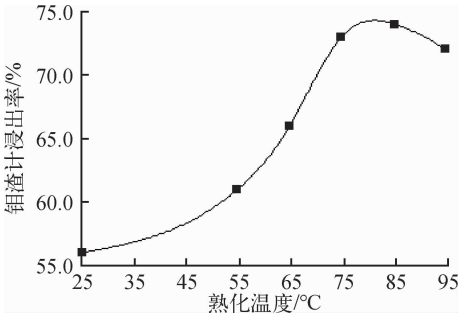


图 3 熟化温度对钼浸出率的影响

Fig. 3 Effect of curing temperature on molybdenum leaching rate

由图 3 可看出，随着熟化温度的升高，钼渣汁浸出率呈先增大后略降低趋势。这主要是因为浓酸和褐铁矿、钼矿物的反应，不论是受扩散控制还是受化学反应控制，反应速率都随温度的升高而增大；同时物料中水分的挥发随温度的升高也逐渐增强。水分的挥发会导致熟化过程中反应物和产物的物质扩散传递过程发生阻塞，从而导致钼浸出率降低[13-15]。试验还发现，熟化温度对造粒矿石强度有影响，温度低时，矿粒强度低，浸出后矿粒的完好率低，会降低矿石渗透性。综合考虑，熟化温度以 85 ℃为宜。

2.4 熟化时间对钼浸出率的影响

固定矿石粒度－3.2 mm、熟化拌酸质量分数 13%、液固体积质量比 4∶1 mL/g、熟化温度 85 ℃，考察熟化时间为 6、12、15、18、24 h 时，熟化时间对钼浸出率的影响，试验结果如图 4 所示。可以看出，钼浸出率随熟化时间的延长而增大，当熟化时间超过 15 h，钼浸出率达 72%以上。综合考虑钼浸出率和熟化成本，熟化时间以 15 h 为宜。

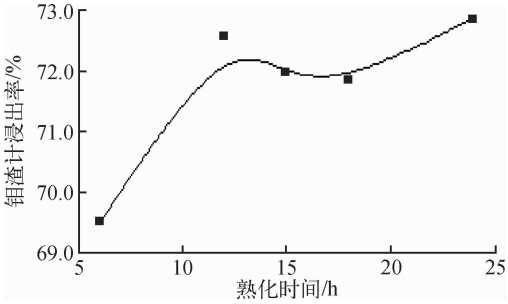


图 4 熟化时间对钼浸出率的影响

Fig. 4 Effect of curing time on molybdenum leaching rate

2.5 拌酸方式对钼浸出率的影响

拌酸方式可能会对熟化效果产生影响，同时为了选择易于实现工业化操作的加酸方式，进行了拌酸方式对钼浸出率的影响研究，试验条件和结果见表 3。

表 3 拌酸方式对钼浸出率的影响

Table 3 Effect of acid curing ways on molybdenum leaching rate

拌酸方式	粒度/mm	矿石量/kg	熟化温度/℃	熟化拌酸质量分数/%	液固体积质量比/(mL·g^{-1})	熟化时间/h	钼渣计浸出率/%
先加酸后加水	3.2	2	95	13	4∶1	15	72.6
先加水再加酸	3.2	2	95	13	4∶1	15	72.4
酸水混合直接加入	3.2	2	95	13	4∶1	15	72.8
酸水混合冷却加入	3.2	2	95	13	4∶1	15	71.7

试验表明，通过不同的拌酸方式进行熟化处理后，钼渣计浸出率都在 72%左右，熟化后矿石含水率基本都在 8%左右。拌酸方式对钼浸出率基本没有影响。

3　结论

该低品位含铀钼矿采用拌酸熟化处理，可强化钼浸出工艺，使钼浸出率提高至 72%以上。拌酸熟化条件：矿石粒度－3.2 mm，拌酸质量分数 13%，液固体积质量比 4∶1 mL/g，熟化温度 85 ℃，熟化时间 15 h。

采用拌酸熟化和柱浸工艺处理矿石，具有浸出周期短、运行成本低、无需固液分离和易于实现工业化等优点。

参考文献：

[1] 孟艳宁，范洪海，陈东欢，等. 河北省沽源地区 460 矿床的铀钼矿物特征研究[J]. 东华理工大学学报，2015，38(4)：335-343.

[2] 刘学武，王胜权，樊秉鸿，等. 河北沽源 460 铀钼矿床成因探讨[J]. 地质找矿论丛，2010，25(1)：36-42.

[3] 沈光银. 460 铀钼矿床综合回收初步研究[J]. 地质找矿论丛，2010，25(1)：76-81.

[4] 赖日祥. 铜矿堆浸的熟化处理[J]. 黑龙江冶金，1996(4)：22-23.

[5] 万洪强，宁顺明，余宗华，等. 石煤钒矿浓酸熟化浸出工艺优化[J]. 稀有金属，2014，38(5)：880-886.

[6] 邢学永，万洪强，宁顺明，等. 某石煤矿浓酸熟化两段逆流浸出钒的研究[J]. 有色金属，2013(6)：26-29.

[7] 皮关华，徐徽，陈白珍，等. 从难选镍钼矿中回收钼的研究[J]. 湖南有色金属，2007，23(1)：9-12.

[8] 彭建荣，杨大锦，成大希，等. 原生钼矿加压碱浸试验研究[J]. 稀有金属，2007，31(S1)：26-32.

[9] 向铁根. 钼冶金[M]. 长沙：中南大学出版社，2009：57-60.

[10] 康绍辉，孟晋，王洪明，等. 某铀钼矿强化浸出工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分)，2013(9)：45-48.

[11] 马驰，卞孝，王守敬. 河北难选钼矿工艺矿物学研究[J]. 中国矿业，2013，22(1)：92-96.

[12] 张启修，赵秦生，肖连生，等. 钨钼冶金[M]. 北京：冶金工业出版社，2005：35-36.

[13] JIN S Q. Extration of uranium from coarse ore and acid-curing and ferric sulphate-trickle leaching process [J]. Uranium Mining and Metallurgy, 1994, 8(3): 156.

[14] EDITORIAL BOARD of LEACHING TECHNOLOGY. Leaching technology[M]. Beijing: Atomic Energy Press, 1994: 511.

[15] YANG D J, XIE G, JIA Y Z, et al. Study on heap leaching of low-grade zinc oxide ore[J]. Chinese Journal of Process Engineering, 2002, 6(1): 59.

Study on Treating Low Grade Uranium-bearing Molybdenum Ore by Acid Curing

YANG Jianfei[1], SHI Liuyin[1], LIU Huiwu[1], JIA Xiumin[1], HUANG Yong[1], WANG Zhipeng[1], GAO Dongxing[2], ZHANG Yahong[2]

(1. Beijing Research Institute of Chemical Engineering and Metallurgy, CNNC, Beijing 101149, China; 2. Guyuan Uranium Co., Ltd., CNNC, Guyuan 076561, China)

Abstract: The existing ore treating and leaching technology for low grade uranium-bearing molybdenum ore has the problems of low molybdenum leaching efficiency, high consumption of leaching reagents and high cost of industrial production. By the means of curing the ore with acid, the effects of particle size, acid content, acid curing ways, temperature and time on the curing effect and molybdenum leaching rate were studied mainly. The experimental results show that the molybdenum leaching rate of low grade uranium-bearing molybdenum ore can reach 72% after column leaching under the conditions of －3.2 mm size, 13% mass fraction of mixed acid, 4∶1 mL/g liquid-solid ratio, 85 ℃ curing temperature and 15 h curing time. The process has the advantages of short leaching cycle and low liquid-solid ratio, which is conducive to industrialization.

Key words: acid curing; uranium-bearing molybdenum ore; limonite