某难处理钼矿浸出工艺研究

梁耕宇，康绍辉，孟 晋，王洪明，杨剑飞，武翠莲

（核工业北京化工冶金研究院，北京 101149）

摘要： 某钼矿石具有品位低、分选难、钼矿物种类多且部分位于包裹体中的特点。针对该钼矿的难处理特性，分析了难浸机理，并在高温下使用高浓度硫酸进行了浸出试验研究。结果表明：高浓度硫酸能破解黄铁矿包裹体；提升硫酸用量、升高温度、增加氧化剂用量、减小矿石粒度均有利于钼的浸出。在矿石粒度－0.15 mm（占比 75%）、硫酸用量 20%、MnO_2 用量 2%、浸出温度 90 ℃、浸出时间 3 h 条件下，钼的浸出率由常规搅拌浸出的 30%～40%提高至 72%。研究结果为该钼矿资源的开发利用提出了针对性的解决措施，使钼的浸出效果取得了突破。

关键词： 包裹；钼矿；强化浸出；氧化剂

中图分类号： TF111.3 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-8063(2023)03-0024-05

DOI： 10.13426/j.cnki.yky.2022.12.01

钼具有优良的物理化学及机械性能，在冶金、化工、航天等领域得到广泛应用[1]。中国钼资源储量高，但具有品位低、难处理的特点，多与铀、钨、铜等形成伴生矿物[2]。湿法冶炼工艺处理钼矿是在溶液中将低价态 Mo 氧化为 Mo(Ⅵ)，同时将矿石中 Mo(Ⅵ)溶解，从而实现对钼资源的回收利用。针对不同类型的矿物，湿法冶炼钼常用的方法有硝酸氧化法[3]、次氯酸钠氧化法[4]和氧压分解法[5]。

目前，国内外研究多集中在解决钼矿选冶难和共伴生金属综合利用的问题[6-8]，对于包裹型钼矿的浸出工艺研究较少。已有研究表明，硫酸浸出对高氧化率、可浮性差的难选钼矿具有较高的浸出率[9]。研究人员分别采用加压碱浸[10]、氧化焙烧—酸浸技术[11]，研究了包裹型铀钼矿的浸出工艺。笔者针对某难处理钼矿石的包裹型特性，在分析制约钼浸出效率关键因素的基础上，通过强化浸出技术研究，使用高浓度硫酸破解包裹体，旨在为该矿石的工业化浸出提供参考。

1 矿石特性

以中低温热液斑岩型矿床的矿石为研究对象（表 1），该矿样矿性复杂，目的钼矿物嵌布极其微细，部分以胶状矿物存在，难以通过选矿富集。矿石钼平均品位为 0.21%，其工艺矿物学研究结果见表 2。可以看出，该矿石中钼矿物种类较多，部分钼矿物存在于黄铁矿的包裹体中，导致浸出剂渗透困难，很难对其中的矿物进行高效溶浸。矿物物相分析表明，该矿石中易浸出的钼仅占钼总量的 24.66%，其余的钼在钼铅矿和硫化矿物中；其中在钼铅矿中的钼占总量的 23.21%。因此，浸出研究重点主要集中在黄铁矿包裹体的破解。

表 1 矿样主要化学成分

Table 1 Main chemical components of the mineral sample %

成分	Mo	Fe	Al	SiO_2	As	F	Ca	Mg	S
质量分数	0.21	3.52	6.91	71.0	0.01	0.13	＜0.03	0.21	4.24

收稿日期： 2022-12-02

基金项目： 中核集团青年英才项目（A101-6）

第一作者简介： 梁耕宇（1996—），男，广西柳州人，硕士，助理工程师，主要从事铀水冶、铀纯化研究。

表 2　矿样工艺矿物学分析结果

Table 2　Process mineralogy results of the ore

钼相态	w(Mo)/%	分布率/%
钼华、铁钼华	0.030	14.21
钼钨钙矿	0.022	10.45
钼铅矿	0.049	23.21
胶硫钼矿	0.110	52.13
小计	0.211	100.00

2　矿石浸出性能探索

首先探究了常规方法对钼的浸出效果。分别以盐酸、硫酸和硝酸为浸出剂，MnO_2 为氧化剂，进行浸出试验，浸出时间 4 h，液固体积质量比为 1∶1 mL/g，具体浸出条件及结果见表 3。可以看出，钼浸出率均较低，其中硝酸浸出效果最好，硫酸次之，盐酸最差。氯离子虽然能与钼形成配合物，但由于大部分钼在包裹体中，导致不易发生该配合反应。综合考虑成本以及环境影响，确定以硫酸作为浸出剂。常规浸出方法对包裹体破解不足，对于处于包裹体内的矿物浸出远远不够。

表 3　常规酸法浸出试验条件及结果

Table 3　Conditions and results of conventional acid leaching method

粒度/mm	浸出剂	MnO_2 用量/%	浸出温度/℃	渣计 Mo 浸出率/%
−0.15	10%盐酸	2	室温	33.79
−0.15	10%硫酸	2	室温	40.48
−0.15	10%硝酸	2	室温	43.53

3　矿石强化浸出机理

在酸性条件下，黄铁矿的氧化溶解过程随硫酸浓度的增加而得到促进[12]。提升初始硫酸浓度有助于黄铁矿和硫化钼的分解，升高温度能促进铁和钼的氧化浸出[13]。因此，黄铁矿包裹体的破解可从强酸和高温条件进行研究。

在常规稀硫酸浸出时，矿石中的黄铁矿很少分解。高浓度硫酸可以破解黄铁矿包裹体，主要发生以下反应[14-17]：

$$FeS_2+H_2SO_4=\!=\!=FeSO_4+H_2S+S, \quad (1)$$

$$4FeS_2+6H_2SO_4+3O_{2(aq)}=\!=\!=2Fe_2(SO_4)_3+6H_2O+8S, \quad (2)$$

$$2FeS_2+11Fe_2(SO_4)_3+12H_2O=\!=\!=24FeSO_4+12H_2SO_4+S。 \quad (3)$$

高浓度硫酸与黄铁矿反应，使其中的−1 价硫发生歧化反应生成−2 价硫和 0 价硫，从而使黄铁矿包裹体破解；产生新的毛细孔和裂隙，有助于浸出剂向包裹体内部渗透。在 25～90 ℃、常压条件下，黄铁矿氧化的最终反应按式(2)进行。同时，反应(1)和(3)生成的 Fe^{2+} 在氧化剂的作用下生成 Fe^{3+}，可在浸出过程中将钼氧化成高价。

4　矿石强化浸出试验

4.1　酸用量试验

为破解黄铁矿包裹体，需提高硫酸浓度及反应温度。针对该钼矿进行了不同酸用量的试验。

浸出条件：矿石质量 50 g，矿石粒度 −0.15 mm(占比 75%)，MnO_2 用量 2%，浸出温度 90 ℃，液固体积质量比 1.5∶1 mL/g，搅拌浸出时间 5 h，浸出结果见图 1。可以看出，随着硫酸用量的增加，钼浸出率随之提高。硫酸浓度的增加有利于破解包裹体，形成孔隙、裂缝，促进内部矿物的氧化、溶解、扩散，从而提高矿物中钼的浸出率；但酸用量大于 20%后，钼的浸出率提高较慢。因此，酸用量以 20%为宜。

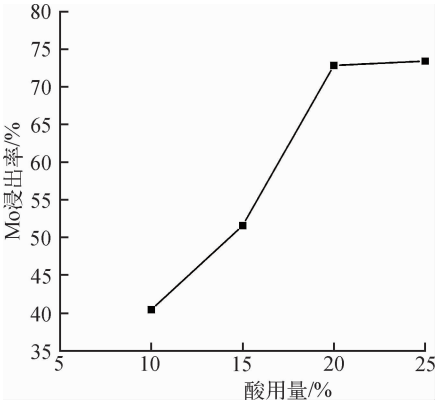


图 1　硫酸用量对钼浸出率的影响

Fig. 1　Effect of sulfuric acid dosage on molybdenum leaching rate

4.2　氧化剂用量试验

MnO_2 作为强氧化剂，在酸性条件下，对具有还原性的硫化矿物有一定的氧化效果[18-19]。由

于该矿中含有一定量的硫化矿物(如 FeS_2),MnO_2 可能起到破解包裹的作用,因此进行了氧化剂加入量试验。

浸出条件:矿石质量 50 g,矿石粒度 −0.15 mm(占比 75%),硫酸用量 20%,浸出温度 90 ℃,液固体积质量比 1.5∶1 mL/g,搅拌浸出时间 5 h,浸出试验结果见图 2。可以看出,MnO_2 加入量由 0 增加到 2%时,钼浸出率提高 5%,说明 MnO_2 对黄铁矿包裹体有一定的破解作用;再提高 MnO_2 的加入量,钼的浸出率增幅不大。因此认为,当 MnO_2 加入量为 2%时,包裹体的破解效果达到最大限度。

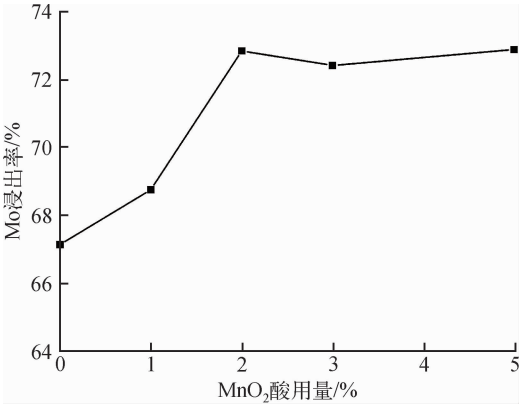


图 2 MnO_2 用量对钼浸出率的影响

Fig. 2 Effect of MnO_2 dosage on molybdenum leaching rate

4.3 矿石粒度试验

由于包裹体的存在,使钼的浸出率难以提高。理论上,矿石的粒度越细,目标矿物暴露越充分,越有利于矿物的氧化溶浸;但矿石磨的越细其加工成本越高,固液分离越困难。综合以上因素,选择−60 目(−0.30 mm)、−80 目(−0.20 mm)、−100目(−0.15 mm)、−120 目(−0.125 mm)、−150 目(−0.10 mm)粒度进行研究,相应粒度占比均为 75%。

浸出条件:矿石质量 50 g,MnO_2 用量 2%,硫酸用量 20%,浸出温度 90 ℃,液固体积质量比 1.5∶1 mL/g,搅拌浸出时间 5 h,浸出结果见图 3。可以看出,钼浸出率随矿石粒度的减小而增高;但当矿石破碎到−0.15 mm 以后,粒度的影响效果降低,钼浸出率没有明显提升。综合考虑,选择矿石粒度为−0.15 mm(占比 75%)。

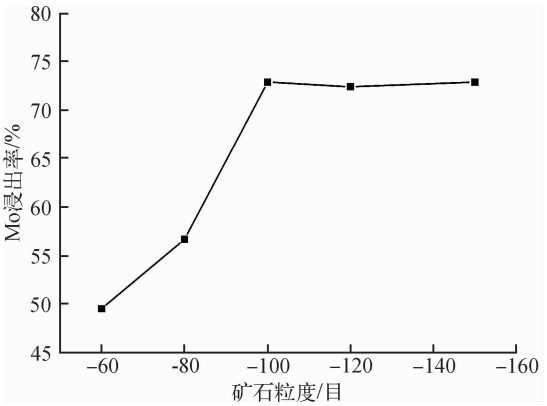


图 3 矿石粒度对钼浸出率的影响

Fig. 3 Effect of ore granularity on molybdenum leaching rate

4.4 浸出温度试验

温度是矿石浸出的重要影响因素之一。升高温度不仅能够提高化学反应速率,也能缩小 FeS_2 在高酸度条件下的稳定区面积,FeS_2 更容易发生氧化还原反应[20]。

浸出条件:矿石质量 50 g,矿石粒度−0.15 mm(占比 75%),MnO_2 用量 2%,硫酸用量 20%,浸出温度 50～90 ℃,液固体积质量比 1.5∶1 mL/g,搅拌浸出时间 5 h,浸出结果见图 4。可以看出,随着浸出温度的提高,钼浸出率提高;当温度在 80 ℃以下时,随温度升高,钼浸出率明显提高;当温度为 80 ℃以上时,钼浸出率随温度升高增幅不大。因此,综合考虑节能和资源回收率,浸出温度选择 80～90 ℃较适宜。

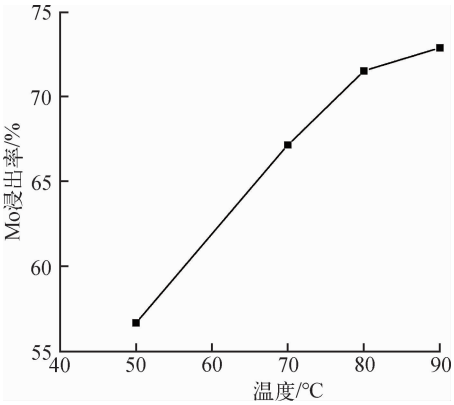


图 4 温度对钼浸出率的影响

Fig. 4 Effect of temperature on molybdenum leaching rate

4.5　浸出时间试验

由于单钼矿中含有一定量难浸矿物，目标金属的浸出有一个由外向内和由内向外的传质过程；在浸出剂与矿物的化学反应过程中，保持一定的浸出时间是必要的。

浸出条件：矿石质量 50 g，矿石粒度 −0.15 mm(占比 75%)，MnO_2 用量 2%，硫酸用量 20%，浸出温度 90 ℃，液固体积质量比 1.5∶1 mL/g，浸出结果见图 5。可以看出，延长浸出时间，有利于目标矿物浸出；但浸出时间超过 3 h后，浸出率增幅较小。综合考虑，浸出时间以 3 h 为宜。

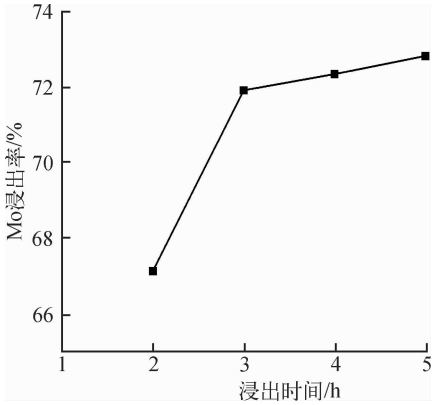


图 5　浸出时间对钼浸出率的影响

Fig. 5　Effect of leaching time on molybdenum leaching rate

5　结论

1)该钼矿石包含氧化矿物和硫化矿物，部分钼位于黄铁矿包裹体中，浸出难度高。采用高浓度硫酸浸出矿物，能够破解黄铁矿，促进包裹体内钼的浸出，提高了该矿石的钼浸出率。

2)提升硫酸用量、升高温度、增加氧化剂用量和减小矿石粒度均有利于 Mo 的浸出。确定该钼矿的最佳浸出工艺为：矿石粒度 −0.15 mm(占比 75%)、硫酸用量 20%、MnO_2 用量 2%、浸出温度 90 ℃、浸出时间 3 h 时，在该条件下钼浸出率达 72%以上。

参考文献：

[1]　王蕾，周明智. 国内外钼资源供需形势及未来发展趋势分析[J]. 中国钼业，2019，43(5)：57-60.

[2]　黄宝茅. 铀钼共生矿的综合回收[J]. 铀矿冶，1995，14(3)：178-186.

[3]　MEDVEDEV A S，ALEKSANDROV P V. Investigations on processing low-grade molybdenum concentrate by the nitric-acid method[J]. Russian Journal of Non-Ferrous Metals，2009，50(4)：353-356.

[4]　LIU W P，HUI X，YANG X，et al. Extraction of molybdenum from low-grade Ni-Mo ore in sodium hypochlorite solution under mechanical activation[J]. Minerals Engineering，2011，24(14)：1580-1585.

[5]　孙鹏. 用加压氧化法从钼精矿中浸出钼的试验研究[J]. 湿法冶金，2013，32(1)：16-19.

[6]　张成强，李洪潮，张颖新，等. 我国复杂难选钼矿资源选矿技术进展[J]. 中国矿业，2009，18(10)：64-66＋86.

[7]　唐施阳，杨建广，南天翔，等. 镍钼矿中钼、硫清洁回收工艺[J]. 中国有色金属学报，2022，32(4)：1078-1087.

[8]　NARANGARAV T U，ALTANSUKH B，BURMAA G. Selective dissolution of copper and iron from molybdenite concentrate using acidic sodium nitrate solution[J]. Minerals Engineering，2022：185.

[9]　康维刚，郭鹏志，邱沙，等. 河北某难选钼矿石酸浸浸钼试验[J]. 金属矿山，2015(7)：77-79.

[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＋59.

[11]　师留印，杨剑飞，刘会武，等. 某包裹型铀钼矿氧化焙烧——酸浸工艺试验研究[J]. 铀矿冶，2019，38(2)：103-107.

[12]　王楠. 酸性条件下黄铁矿氧化过程的电化学研究[D]. 广州：华南理工大学，2012.

[13]　刘祖东. 镍钼矿中黄铁矿氧化转化及作用行为研究[D]. 昆明：昆明理工大学，2018.

[14]　CHANDRA A P，GOERSON A R. The mechanisms of pyrite oxidation and leaching：a fundamental perspective[J]. Surface Science Reports，2010，65(9)：293-315.

[15]　MOSES C O，NORDSTROM D K，HERMAN J S. Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and by ferric iron[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta，1987，51(6)：1561-1571.

[16]　LI L，POLANCO C，GHAHREMAN A. Fe(Ⅲ)/Fe(Ⅱ) reduction-oxidation mechanism and kinetics studies on pyrite surfaces[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry，2016(774)：66-75.

[17]　DESCOSTES M，VITORGE P，BEAUCAIRE C.

Pyrite dissolution in acidic media[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,2004,68(22):4559-4569.

[18] 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.

[19] 孙铭,冯雅丽,李浩然,等. 用黄铁矿－硫酸还原浸出软锰矿工艺及动力学研究[J]. 湿法冶金,2016,35(5):377-382.

[20] 覃文胜. 软锰矿和黄铁矿在硫酸介质中的浸出[J]. 矿冶工程,1993(4):52-56.

Study on Leaching Technology of a Refractory Molybdenum Ore

LIANG Gengyu, KANG Shaohui, MENG Jin, WANG Hongming, YANG Jianfei, WU Cuilian

(Beijing Research Institute of Chemical Engineering and Metallurgy, CNNC, Beijing 101149, China)

Abstract: A molybdenum ore has the characteristics of low grade, difficult separation, various molybdenum minerals and some of them are located in inclusions. In view of the refractory characteristics of the molybdenum ore, the leaching mechanism was analyzed. At high temperature, the leaching test was carried out with high concentration sulfuric acid. The results show that high concentration sulfuric acid crash pyrite inclusions; increasing the amount of sulfuric acid, increasing the temperature, increasing oxidant dosage and reducing the ore size are beneficial to the Mo leaching rate. Under the conditions of particle size －0.15 mm(accounting for 75%), sulfuric acid dosage 20%, MnO_2 dosage 2%, leaching temperature 90 ℃, leaching time 3 h, the leaching rate of molybdenum increases from 30%～40% of conventional stirring leaching to 72%. The research results put forward some countermeasures for the exploitation and utilization of molybdenum ore resources, and made a breakthrough in molybdenum leaching effect.

Key words: inclusion; molybdenum ore; enhanced leaching; oxidant