

doi: 10.11835/j.issn.1000-582X.2022.110

# 钼精矿焙烧处理过程中典型杂质元素的热力学行为及分析

刘起航<sup>1</sup>, 刘睿霖<sup>1</sup>, 杨双平<sup>1</sup>, 何凯<sup>2</sup>, 王利东<sup>1</sup>

(1. 西安建筑科技大学冶金工程学院, 西安 710055; 2. 金堆城钼业股份有限公司技术中心, 西安 710077)

**摘要:**通过模拟实验结合 X 射线荧光光谱仪(X-ray fluorescence spectrometer, XRF)、电感耦合等离子光谱发生仪(inductively coupled plasma spectrometer, ICP)及矿物解离分析仪(mineral liberation analyser, MLA)等研究了钼精矿焙烧处理流程中多种杂质元素间的相互作用,在 MLA 对物相定量分析的基础上,采用 Factsage7.0 软件分析了钼精矿焙烧过程中不同杂质元素反应进行的热力学条件。结果表明:杂质元素在钼精矿及后续处理流程中的分布存在明显的粒度偏析,主要表现为 K、Si 等杂质更多以大分子量的矿物形式赋存在较粗粒度的钼精矿中,而 Fe、Ca、Cu 等杂质则更多以 FeS<sub>2</sub>、CaSO<sub>4</sub>、CuFeS<sub>2</sub> 等小分子量的化合物形式赋存在较细粒度的钼精矿中。FeS<sub>2</sub>、CaSO<sub>4</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 等杂质会在高温焙烧过程中与 MoO<sub>3</sub> 形成致密度较高的混合物,降低 Mo 的浸出率。云母在钼精矿焙烧过程中会分解生成正长石,而正长石在 CaF<sub>2</sub> 作助熔剂的条件下可转化成易溶于水的 K、Al 等金属离子进而被水洗去除。

**关键词:**钼精矿;焙烧;热力学;钼酸铵除钾

中图分类号: TG166.7

文献标志码: A

文章编号: 1000-582X(2023)06-089-12

## Thermodynamic behavior and analysis of typical impurity elements in the roasting process of molybdenum concentrate

LIU Qihang<sup>1</sup>, LIU Ruilin<sup>1</sup>, YANG Shuangping<sup>1</sup>, HE Kai<sup>2</sup>, WANG Lidong<sup>1</sup>

(1. School of Metallurgy Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, P. R. China; 2. Technical Center, Jinduicheng Molybdenum Co., Ltd., Xi'an 710077, P. R. China)

**Abstract:** The interaction between various impurity elements in the roasting process of molybdenum concentrate was studied by the simulation experiment combined with analysis techniques, including X-ray fluorescence spectrometry, inductively coupled plasma spectrometer and mineral liberation analyser. Based on the quantitative analysis of the phase by mineral liberation analyser, the thermodynamic conditions of the reaction of different impurity elements in the roasting process of molybdenum concentrate were analyzed by Factsage 7.0 software. The results show that there is obvious grain size segregation in the distribution of impurity elements in the molybdenum concentrate and subsequent treatment processes. The main findings are that impurities such as K and Si are more likely present in the coarse-grained molybdenum concentrate in the form of large-molecular-mass-

收稿日期: 2021-12-13 网络出版日期: 2022-04-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51604208); 陕西省自然科学基金联合基金资助项目(2019JLM-34, 2022JQ-302)。

Supported by National Natural Science Foundation of China (51604208), and Natural Science Joint Foundation of Shaanxi Province (2019JLM-34, 2022JQ-302).

作者简介: 刘起航(1988—), 男, 副教授, 博士, 主要从事冶金物理化学、资源利用相关研究, (E-mail)liuqh@xauat.edu.com。

minerals, while impurities such as Fe, Ca and Cu are more likely present in the fine-grained molybdenum concentrate in the form of small-molecular-mass compounds such as  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{CaSO}_4$  and  $\text{CuFeS}_2$ . Impurities, such as  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{CaSO}_4$  and  $\text{SiO}_2$ , form a dense mixture with  $\text{MoO}_3$  during high temperature roasting, which reduces the leaching rate of Mo. Muscovite decomposes into syenite in the roasting process of molybdenum concentrate, and syenite transform with  $\text{CaF}_2$  the fluxing medium into ions of metals, such as K and Al, that are soluble in water, and then is washed away. Therefore, reasonable control of molybdenum concentrate particle size and roasting conditions is an effective measure to reduce the impurity content in molybdenum products.

**Keywords:** molybdenum concentrate; roasting; thermodynamics; potassium removal from ammonium molybdate

钼是一种具有高熔点、高耐磨性、良好导电及导热性质的金属,被广泛应用于合金、电极、催化剂、复合材料等领域<sup>[1-2]</sup>。在各类钼制品的生产过程中,杂质元素如K、Ca、Fe等会严重危害产品的质量。当工业级三氧化钼的钾含量超过1 000~1 500 mg/kg时,不再适合作为石油化工和有机合成的催化剂、还原剂等专门原料,不宜直接用于生产生物碱试剂及有机合成中间体化合物等<sup>[3-5]</sup>。在高温和高压条件下,超大型集成电路和液晶显示器的钾杂质聚集处极易被击穿成为坏点,使用寿命受到影响<sup>[6-9]</sup>。实际生产结果表明,在钼含量大于250 g/L的钼酸铵溶液中,钾含量不超过60 mg/L时生产出的钼酸铵质量可基本被接受,而实际生产中钾含量常超过100 mg/L<sup>[10-13]</sup>。此外, Ca、Fe、Si、Na等杂质元素也会在钼酸铵生产过程中影响Mo的浸出率及产品中的K含量。因此,研究钼酸铵生产过程中典型杂质元素的热力学行为及形态变化是十分必要的。

钼焙砂和钼酸铵可通过酸洗除钾,但酸洗液会造成钼金属的流失且难以排放,给环境带来较大危害,目前生产中已被禁止采用该方法除杂<sup>[14-17]</sup>。将焙烧后的钼焙砂进行水洗是目前钼酸铵生产中去除杂质元素的主要手段,对可溶性离子的去除效果较好。因此,在焙烧过程中,将杂质元素尽可能地转变为具有可溶性的离子形式对生产低钾高纯度钼产品至关重要<sup>[18-22]</sup>。吴蓬等<sup>[23]</sup>研究了高炉矿渣成分和粒度对活性的影响,发现矿渣细度越细,参与水化反应的速率越快,反应程度越高。Briki等<sup>[24]</sup>研究了2种粒径的石灰石,比较了细度对强度发展和水泥水化的影响,发现细石灰石可明显增加水泥水化作用。Wang等<sup>[25]</sup>提出辉钼矿在氧化焙烧过程中经常伴随结块的产生,而降低Fe等杂质元素含量可有效减少团聚现象的发生。目前对于钼精矿焙烧过程中杂质元素的相互作用仍未给出具体的变化机理,且没有研究表明粒径对去除杂质元素尤其是钾元素效果的影响。本文针对钼精矿焙烧过程中杂质元素的相互作用及粒度偏析行为进行研究,通过电感耦合等离子光谱发生仪(inductively coupled plasma spectrometer, ICP)和X射线荧光光谱仪(X-ray fluorescence spectrometer, XRF)对不同粒径的钼精矿在焙烧-水洗-氨浸过程中各元素的质量分数进行测定,在采用先进的矿物解离分析仪(mineral liberation analyser, MLA)系统对钼精矿在焙烧处理流程中不同产物物相进行定量分析的基础上,对杂质元素在焙烧过程中的相互作用及热力学行为进行了分析,结果可为生产低钾高纯度钼产品提供理论支持。

## 1 实验方法

### 1.1 不同粒径钼精矿焙烧-水洗-氨浸实验

本实验中所用钼精矿来自国内某钼加工企业所用原材料,通过模拟钼酸铵的生产过程(图1)对不同粒度的钼精矿进行处理。用150、200、300目的方孔筛筛分钼精矿,筛分后的钼精矿分为150~200目的粗钼精矿和200~300目的细钼精矿。取相同质量的粗钼精矿和细钼精矿置于高温箱式电阻炉中进行焙烧,模拟实际生产过程将升温速率控制在10 °C/min,温度达到600 °C后焙烧4 h,焙烧结束后缓慢冷却至室温。从2组钼焙砂中各取部分相同质量的试样在室温下以5:4的液固比加入蒸馏水浸泡1 h,然后用滤纸进行过滤,放入电热鼓风恒温干燥箱,在110 °C恒温干燥4 h。从2组已干燥的水洗产物中各取部分相同质量的试样置于烧杯中,以3:1的液固比加入28%的氨水,在充分反应后过滤出氨浸渣,分别称取2种试样在各过程前后的质量。

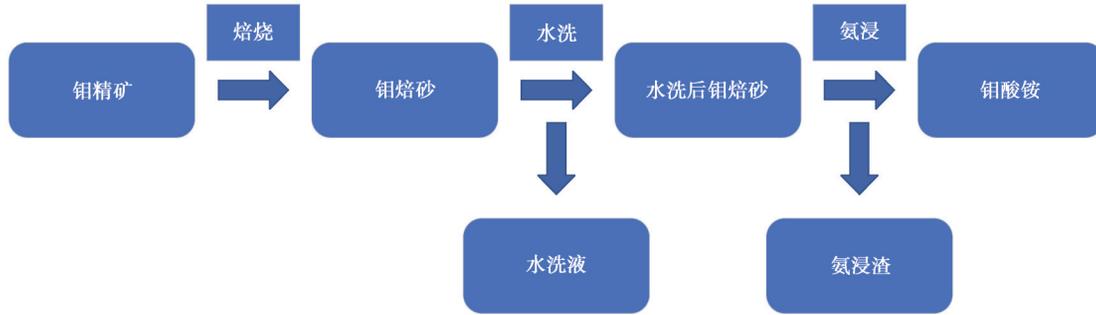


图 1 钼酸铵生产流程

Fig. 1 Ammonium molybdate production process

1.2 不同粒径钼精矿—水洗—氨浸过程固相产物化学成分分析

对实验 1.1 中剩余的钼精矿、钼焙砂、水洗产物、氨浸渣各取 20 g, 分别放入研钵中研磨至 200 目以上, 分别取 10 g 上述 4 种产物用 ICP(ICP-OES: Aglient 5110) 分析其中的 K 元素, 剩下的用 XRF(XRF: ZSX100e) 分析化学成分。

1.3 钼酸铵生产过程产物物相分析

对该企业正常生产过程中的钼精矿、钼焙砂、水洗后的钼焙砂、氨浸渣各取 10 g, 分别放入研钵中研磨至 200 目以上, 用 MLA 对 4 种产物进行物相分析, 该系统由扫描电镜(Sigma 300)、布鲁克能谱仪(Quantax 400)及布鲁克 AMICS 矿物分析软件组成, 实验温度为 24 °C, 电压为 20 kV, 扫描精度为 1.12 μm。

2 结果与讨论

2.1 不同粒度钼精矿的主要元素分布

通过实验 1.1 发现钼精矿粒度范围为 150~300 目, 其中 200~300 目的细钼精矿质量占比约为 70%, 150~200 目的粗钼精矿占比约为 30%, 2 种试样中的主要元素含量如图 2 所示。采用 MLA 对实验所用钼精矿试样进行全矿物的形态和定量分析, 得到的结果如表 1 所示。

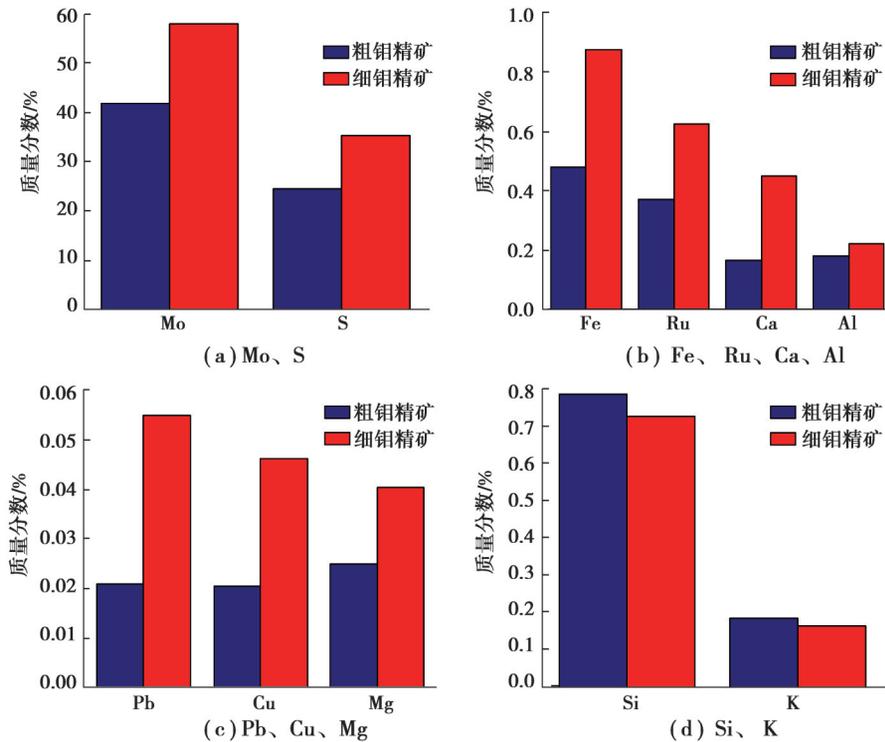


图 2 不同粒度钼精矿中元素分布

Fig. 2 Distribution of elements in molybdenum concentrates with different particle sizes

钼精矿中的主要成分是 $\text{MoS}_2$ ，由图2中Mo和S的质量分数可知，S的占比在满足与Mo元素完全配比成 $\text{MoS}_2$ 的形式后仍有剩余，因此，还有其他含S矿物的存在。由图2还可得，钼精矿中的 $\text{MoS}_2$ 主要以细粒径存在，且细钼精矿中的金属杂质明显更多，而粗钼精矿中K和Si的含量明显高于细钼精矿。

表1 MLA测定钼精矿矿物相及含量结果

Table 1 Mineral phase and content of molybdenum concentrate determined by MLA

矿物名称	化学式	质量百分比/%	面积百分比/%	面积/ $\mu\text{m}^2$
自然铁	Fe	0.02	0.01	479.27
真红石	$\text{TiO}_2$	0.01	0.01	260.85
方解石	$\text{CaCO}_3$	0.01	0.01	419.36
绿泥石	$\text{Fe}_2+3\text{Mg}_{1.5}\text{AlFe}_3+0.5\text{Si}_3\text{AlO}_{12}(\text{OH})_6$	0.02	0.04	1 092.09
赤铁矿	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.04	0.03	999.73
高岭石	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	0.04	0.06	1 699.92
伊利石	$\text{K}_{0.6}(\text{H}_3\text{O})0.4\text{Al}_{1.3}\text{Mg}_{0.3}\text{Fe}_2+0.1\text{Si}_{3.5}\text{O}_{10}(\text{OH})$	0.02	0.04	1 102.08
萤石	$\text{CaF}_2$	0.08	0.13	3 774.28
正长石	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8$	0.04	0.07	2 045.65
黄铜矿	$\text{CuFeS}_2$	0.04	0.04	1 253.10
钡铁云母	$\text{Ba}_{0.75}\text{K}_{0.25}\text{Fe}_2+2.25\text{Mg}_{0.75}\text{Si}_3\text{Al}_{0.7}\text{Fe}_3+0.3\text{O}_{10}\text{S}_{1.5}(\text{OH})_{0.5}$	0.04	0.04	1 190.69
铅丹	$\text{Pb}_2\text{PbO}_4$	0.11	0.07	2 020.69
云母	$\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_{1.8}\text{F}_{0.2}$	0.36	0.63	18 799.00
石英	$\text{SiO}_2$	0.27	0.51	15 371.70
硬石膏	$\text{CaSO}_4$	0.15	0.25	7 366.33
黄铁矿	$\text{FeS}_2$	1.23	0.21	36 359.88
孔隙		0.00	6.40	190 931.80
辉钼矿	$\text{MoS}_2$	95.57	85.61	2 554 936.80
未知矿物		1.95	4.81	143 533.60

由表1可知，除 $\text{MoS}_2$ 以外还存在黄铁矿、黄铜矿等含S矿物。钼精矿中的4种含K矿物分别为云母、正长石、钡铁云母、伊利石，且云母含量相比其他3种矿物高出数倍。杂质元素中Fe主要以 $\text{FeS}_2$ 的形式存在，Ca主要以 $\text{CaSO}_4$ 和 $\text{CaF}_2$ 的形式存在。

## 2.2 焙烧过程K元素赋存形式变化机理

为了探究K在焙烧过程中赋存形式的具体变化机理，通过MLA对钼精矿在正常生产过程中的各固相产物进行物相分析，得到含K矿物在焙烧-水洗阶段的质量分数变化（图3）。

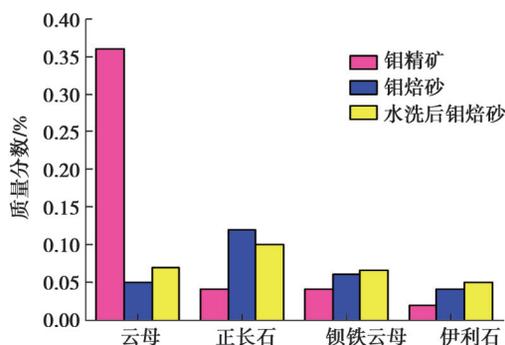


图3 含K矿物在焙烧-水洗过程质量分数的变化

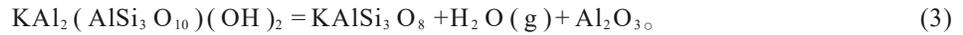
Fig. 3 Change of mass fraction of potassium-bearing minerals during roasting-washing process

根据图3中检测结果，准确分析K在焙烧、水洗过程中赋存形式的变化，需计算出各含K矿物的质量变化：

$$M_{i1} = M_1 w_{i1} - M_2 w_{i2}, \quad (1)$$

$$M_{i2} = M_2 w_{i2} - M_3 w_{i3}。 \quad (2)$$

式中： $M_{i1}$ 、 $M_{i2}$ 分别为矿物*i*在焙烧、水洗过程中的质量变化，g； $M_1$ 、 $M_2$ 、 $M_3$ 分别为实验1.2中钼精矿、钼焙砂、水洗产物的质量，g； $w_{i1}$ 、 $w_{i2}$ 、 $w_{i3}$ 分别为矿物*i*在钼精矿、钼焙砂、水洗产物中的质量分数。焙烧和水洗都是质量损失的过程，因此， $M_1 > M_2 > M_3$ 。由图3可知，钼精矿中存在云母、正长石、钡铁云母和伊利石4种含K矿物，经过焙烧后云母的质量分数下降明显，其他3种矿物尤其是正长石的质量分数明显上升，认为云母在焙烧过程发生了分解反应：



采用Factsage7.0热力学软件推测该化学反应发生的可行性，通过以下公式计算出各反应在不同温度下的吉布斯自由能：

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ。 \quad (4)$$

式中： $T$ 为反应的热力学温度，K； $\Delta G_T^\circ$ 为反应在温度*T*的标准摩尔吉布斯自由能， $\text{MJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ； $\Delta H_T^\circ$ 为反应在温度*T*的标准摩尔生成焓， $\text{MJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ； $\Delta S_T^\circ$ 为反应在各温度下的标准摩尔熵， $\text{MJ}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$ 。计算后可以得出焙烧过程和氨浸过程各反应的 $\Delta G_T^\circ$ 与*T*的函数关系，还可查询Factsage7.0的热力学数据库得出 $\ln K_{\text{eq}}$ 与*T*的函数关系（ $K_{\text{eq}}$ 为反应平衡常数），结果如图4所示。

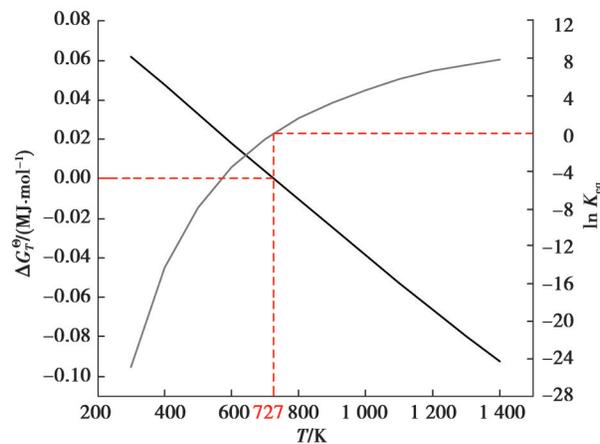


图4 云母分解的热力学分析

Fig. 4 Thermodynamic analysis of decomposition of muscovite

通过非线性拟合出的函数计算出 $\Delta G_T^\circ = 0$ 的热力学温度为727 K，即在727 K以上云母分解的反应可以自发进行。根据图4可知在达到反应自发进行的条件下，反应平衡常数较小，反应程度较低，因此，反应达到平衡后仍有云母存在于钼焙砂中。由于分解反应为吸热反应，平衡常数随温度升高而增大，增加反应温度可使反应进行更彻底。

根据唐丽霞等<sup>[20]</sup>的研究，高温焙烧可使部分不溶性钾转化为可溶性钾。由图3可看出，经过水洗后正长石的质量分数下降，云母和伊利石的质量分数有所升高，结合式(2)可判断云母和伊利石不易通过水洗除去，而正长石可能在焙烧过程中发生化学反应使其部分转化为可溶性钾，进而表现出水洗后的质量分数降低。正长石是由K、Al和Si 3种元素构成的具有稳定四面体网状结构的硅酸盐矿物，其熔点为1290℃<sup>[26-28]</sup>，焙烧钼精矿的温度远低于正长石的熔点。根据现有研究成果，助熔剂在焙烧过程中促进正长石发生反应从而破坏晶格结构，使K与其他有价元素形成可溶性钾盐，且助熔剂对正长石中钾溶出的作用大于温度的作用<sup>[29-32]</sup>。因此，钼精矿中含有充当助熔剂的组分，使正长石在焙烧过程中分解。目前有研究采用氟化钙作为助熔剂，在加入一定量的硫酸后低温分解钾长石<sup>[33]</sup>。该反应可在室温下进行，将温度升高至150℃并保持230 min，钾的溶出率可达99%。而钼精矿在焙烧过程中产生大量 $\text{SO}_2$ ， $\text{SO}_2$ 可在空气中反应生成 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 。通过MLA扫描电镜图像推测 $\text{CaF}_2$ 和正长石在焙烧过程中是否发生反应，钼焙砂中有关

CaF<sub>2</sub>和正长石的背散射电子 (back-scattered electron, BSE) 图像与水洗后钼焙砂中有关正长石的 BSE 图像如图 5 所示。

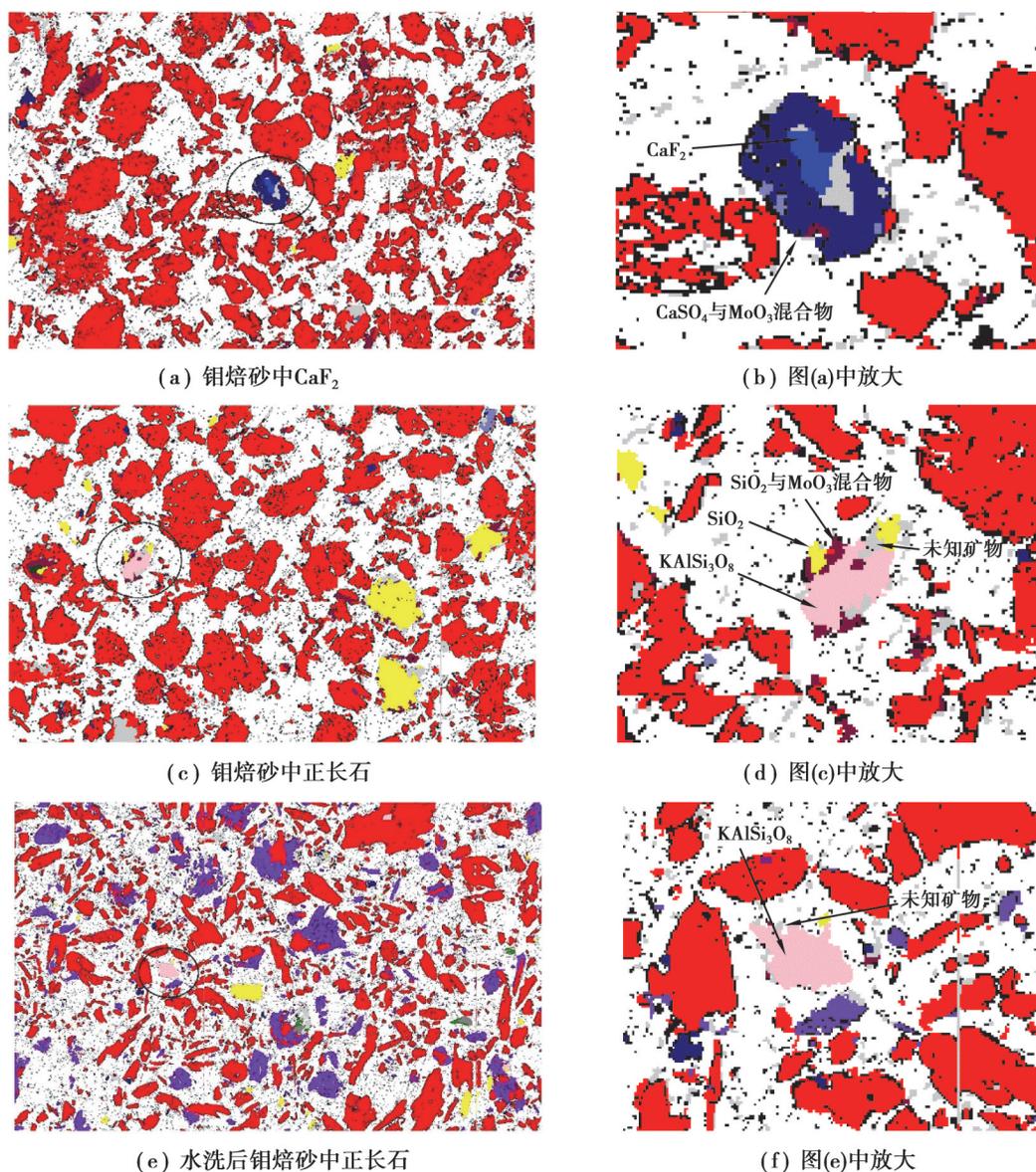
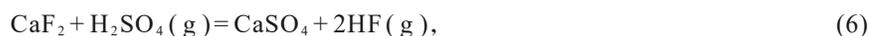
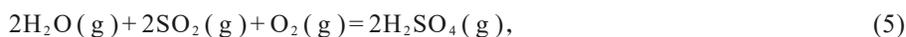
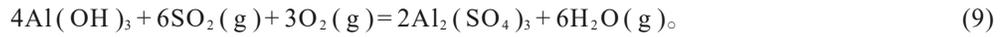


图 5 钼焙砂及水洗后钼焙砂的 BSE 图像

Fig. 5 Backscattered electron microscope images of molybdenum calcine and washed molybdenum calcine

从图 5(a)中的标记位置可得, 焙烧后 CaF<sub>2</sub>的四周包围着一层 MoO<sub>3</sub>和 CaSO<sub>4</sub>的混合物, 因此, CaF<sub>2</sub>在焙烧过程中发生反应生成了 CaSO<sub>4</sub>。从图 5(c)和图 5(e)中标记位置可得, 焙烧后正长石表面存在部分未知矿物, 大部分未知矿物可在水洗后被除去, 因此, 未知矿物为正长石在焙烧过程中生成的可溶性组分。由于固相之间的反应并不彻底, 反应后生成物应位于 2 种反应物之间, 而焙烧后的 CaF<sub>2</sub>和正长石的生成物均分布在各自四周, 且周围无其他反应物, 因此, CaF<sub>2</sub>和正长石在焙烧过程中均与气体发生反应。由此得出焙烧过程中生成可溶性钾的具体反应如下:





通过 Factsage7.0 热力学软件对式(5)~(9)进行热力学分析, 得出  $\Delta G_T^\ominus$  与  $T$  的函数关系如图 6 所示。

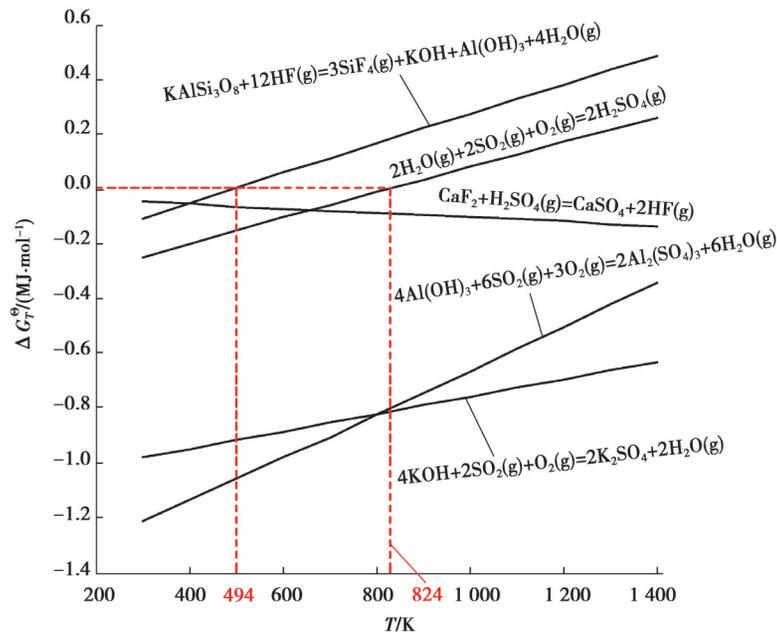


图 6 正长石转化出可溶性钾的热力学分析

Fig. 6 Thermodynamic analysis of soluble potassium from orthoclase

由图 6 可得, 式(5)(7)分别在 824 K 和 494 K 反应可自发进行( $\Delta G_T^\ominus = 0$ )。因此焙烧过程产生可溶性钾的具体机理为: 在升温至 673 K 时  $\text{MoS}_2$  开始缓慢氧化并产生  $\text{SO}_2$ <sup>[34]</sup>, 温度在 824 K 以内  $\text{SO}_2$  可在空气中反应生成气态  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  与  $\text{CaF}_2$  接触释放出 HF, 焙烧结束后温度降至 494 K, 气态 HF 开始与正长石晶格上的 Si 元素反应生成  $\text{SiF}_4$  脱离固相, 与 K 和 Al 元素反应生成 KOH 与  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , KOH 和  $\text{Al}(\text{OH})_3$  继续与  $\text{SO}_2$  反应生成可溶性硫酸盐, 进而在后续水洗过程中被去除。

### 2.3 氨浸过程中 Mo 元素赋存形式变化机理

氨浸后的固相中 Mo 元素含量仍较高, 这部分 Mo 未浸出到钼酸铵溶液中, 造成了 Mo 的损失。有研究表明, 氨浸渣中 Mo 的主要存在形态为渣中吸附的钼酸铵、未溶于氨液的  $\text{MoO}_3$ 、不溶性钼酸盐、二氧化钼、硫化钼等, 其中  $\text{MoO}_3$  的含量相对较高<sup>[13]</sup>。本研究中采用 MLA 对氨浸渣的物相成分进行定量分析, 得出氨浸渣中 Mo 的不同存在形态及含量 (图 7)。

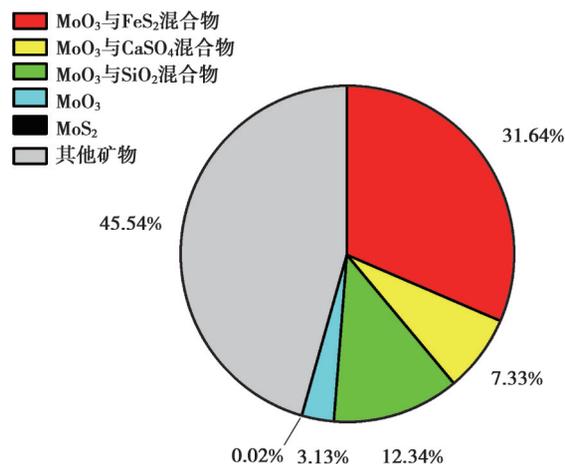


图 7 氨浸渣中 Mo 的存在形式

Fig. 7 The existence form of molybdenum in ammonia leaching residue

由图7可得,氨浸渣中 $\text{MoO}_3$ 基本上与 $\text{FeS}_2$ 、 $\text{CaSO}_4$ 、 $\text{SiO}_2$ 等杂质形成的混合物共存,单独存在的 $\text{MoO}_3$ 含量较低,未被氧化的 $\text{MoS}_2$ 仅占0.02%。通过MLA分析发现,含 $\text{MoO}_3$ 的混合物是在高温焙烧过程中形成的。因此,得出具体机理为:钼精矿中主要的含Ca物质为 $\text{CaSO}_4$ 和 $\text{CaF}_2$ (由2.1可得),温度达到673 K时 $\text{MoS}_2$ 氧化生成 $\text{MoO}_3$ ,该反应为放热反应,大量放热使表面局部温度上升,导致出现熔融的 $\text{MoO}_3$ <sup>[35]</sup>,释放出的 $\text{SO}_2$ 使 $\text{CaF}_2$ 转化为 $\text{CaSO}_4$ ,此反应为吸热反应。因此,大量 $\text{CaSO}_4$ 与周围熔融的 $\text{MoO}_3$ 接触并使其冷却后形成混合物,部分包裹在内部的 $\text{MoO}_3$ 在氨浸过程中不易浸出。 $\text{FeS}_2$ 由于在673 K以上才开始缓慢发生氧化<sup>[36-38]</sup>,表面产生的碱性氧化物与 $\text{MoO}_3$ 发生固相反应,生成的烧结相牢固地将二者连结<sup>[25]</sup>,剩余的 $\text{FeS}_2$ 在氧化之前被包裹在颗粒内部,阻止了 $\text{FeS}_2$ 与 $\text{O}_2$ 的接触,最终形成 $\text{FeS}_2$ 与 $\text{MoO}_3$ 的混合物。此外,焙烧过程中,较多的 $\text{SiO}_2$ 易与局部高温熔融的 $\text{MoO}_3$ 黏结,并在冷却后形成致密的烧结块,使包裹在烧结块内部的 $\text{MoO}_3$ 无法浸出。

#### 2.4 不同粒径试样对Mo、K浸出效果的影响

通过1.2的实验方法得出不同粒径试样中的Mo和K在生产过程中质量分数的变化,由ICP的测定结果对XRF的测定结果进行验证,XRF检测结果如图8所示。

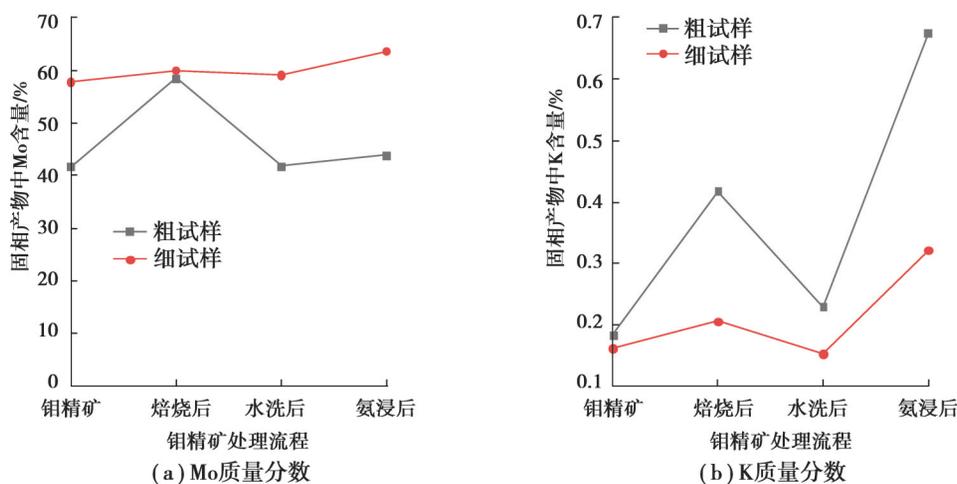


图8 不同粒径试样在焙烧-水洗-氨浸过程的元素含量变化

Fig. 8 Changes in the elemental content of samples with different particle sizes during roasting, washing and ammonia leaching

根据图8中的检测结果,准确分析在焙烧、水洗、氨浸过程中不同粒径对试样中K、Mo含量的影响,需分别计算出各过程中的元素质量变化:

$$m_{i1} = m_1 w_{i1}' - m_2 w_{i2}', \quad (10)$$

$$m_{i2} = m_2' w_{i2}' - m_3 w_{i3}', \quad (11)$$

$$m_{i3} = m_3' w_{i3}' - m_4 w_{i4}'. \quad (12)$$

式中: $m_{i1}$ 为试样中*i*元素在焙烧过程损失的质量, g;  $m_{i2}$ 、 $m_{i3}$ 分别为试样中*i*元素在水洗液、氨浸液中的质量, g;  $m_1$ 、 $m_2$ 分别为实验1.1中试样在焙烧前后的质量, g;  $m_2'$ 、 $m_3$ 分别为实验1.1中试样在水洗前后的质量, g;  $m_3'$ 、 $m_4$ 分别为实验1.1中试样在氨浸前后的质量, g;  $w_{i1}'$ 、 $w_{i2}'$ 、 $w_{i3}'$ 、 $w_{i4}'$ 分别为试样中元素*i*在焙烧前、焙烧后、水洗后、氨浸后的质量分数。

钼精矿中的主要物质为 $\text{MoS}_2$ ,其中细粒度的钼精矿中 $\text{MoS}_2$ 含量更高,焙烧过程中 $\text{MoS}_2$ 与 $\text{O}_2$ 反应转化为 $\text{MoO}_3$ ,由二者的摩尔质量可知,钼精矿焙烧后质量减小,通过计算图8中检测结果可知不同粒径试样经过焙烧和水洗后Mo的质量变化不明显。由于水洗过程可溶性组分除去,即 $m_2' > m_3$ 、 $w_{i2}' > w_{i3}'$ ,因此,不同粒径试样中的K含量均明显下降。

$\text{MoO}_3$ 与氨水可反应生成钼酸铵进入液相,杂质元素则保留在氨浸渣中随过滤除去,但氨浸过程仍有部分K可进入氨浸液,而氨浸渣中的Mo含量也不可忽视。通过计算得出不同粒度试样在氨浸前后Mo、K

的质量变化,结果如图 9 所示。

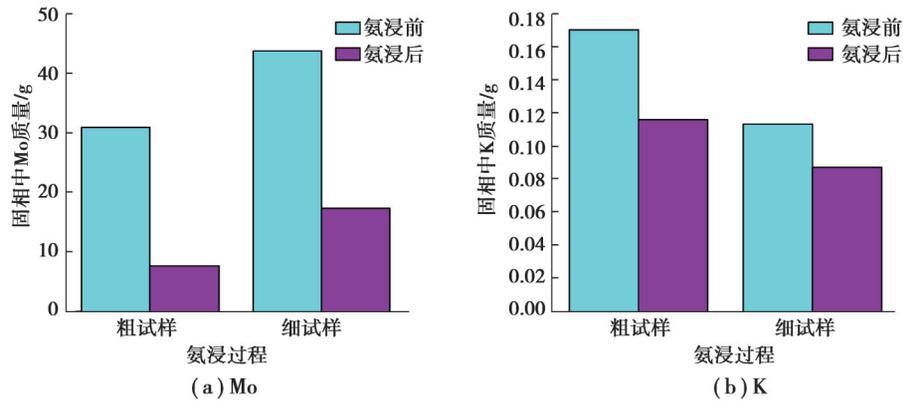


图 9 不同粒径试样氨浸过程元素质量变化

Fig. 9 Mass changes of elements in samples with different particle sizes during ammonia leaching

根据图 9 中数据,全面表达 2 种试样在氨浸过程中关于 Mo 和 K 的浸出能力,需通过如下公式计算浸出率:

$$\mu_i = \frac{m_{i3}}{m_3'w_{i3}} \times 100\% \quad (13)$$

式中,  $\mu_i$  为试样中  $i$  元素在氨浸过程的浸出率, %。通过计算可得,粗试样中 Mo 和 K 的浸出率分别为 75.68% 和 6.39%,细试样中分别为 60.56% 和 4.63%,因此,粒径对 Mo 和 K 元素浸出效果的影响较明显,粗试样中 Mo 和 K 的浸出能力相比细试样更强。多年生产经验表明,钼精矿焙烧过程通常都伴随着明显的烧结现象。经过焙烧和水洗后大部分  $\text{MoO}_3$  可浸出到氨浸液中,剩余的少量  $\text{MoO}_3$  由于在焙烧过程与杂质元素形成 2.3 中分析的 3 种混合物,最终无法与氨水接触。通过以上模拟实验中不同粒径的钼精矿在焙烧后形成产物的性质及特点,得到不同粒径钼精矿在焙烧过程中形成的局部烧结块对于氨浸效果的影响机理,其示意图如图 10 所示。

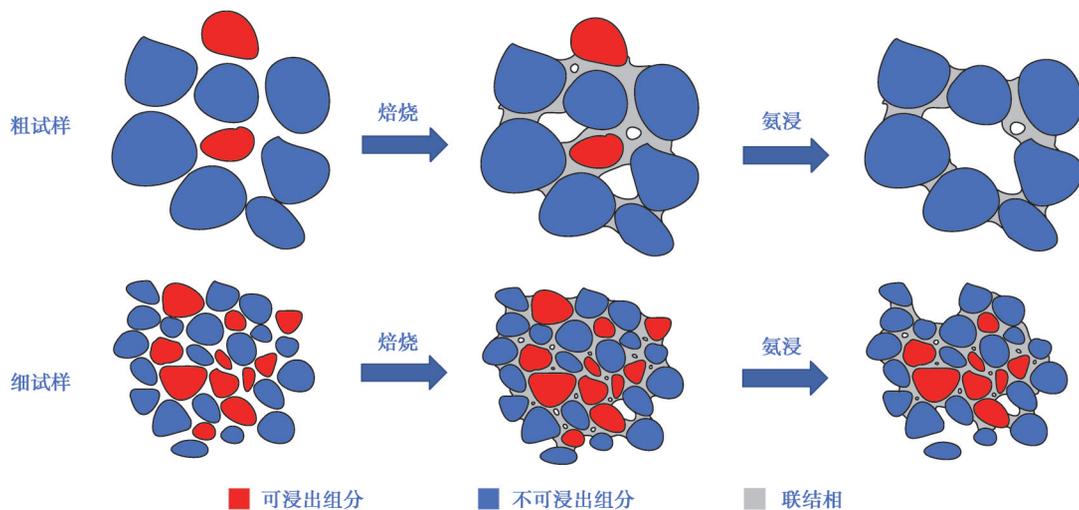


图 10 氨浸过程不同粒径试样中元素浸出机理示意图

Fig. 10 Leaching mechanism of elements in samples with different particle sizes during ammonia leaching process

由图 10 可得,焙烧过程中,某些局部物质之间可形成烧结颈,将可浸出组分与不可浸出组分固定在同一颗粒中,其中可浸出组分包括  $\text{MoO}_3$  和含 K 矿物,不可浸出组分包括可与  $\text{MoO}_3$  形成混合物的成分

( $\text{FeS}_2$ 、 $\text{CaSO}_4$ 和 $\text{SiO}_2$ )及其他矿物。由细粒径的钼精矿生成的烧结产物致密度较大,形成的孔隙面积较小, $\text{MoO}_3$ 和K被包裹在混合物内部无法与液相接触,只有分布于颗粒外侧的可溶于氨水。粗粒径的钼精矿焙烧后具有较大孔隙,增加与氨水接触面积,使部分包裹在内部的 $\text{MoO}_3$ 和含K矿物也可浸出。

### 3 结 论

1) 典型杂质元素主要以大分子量的含钾矿物及 $\text{FeS}_2$ 、 $\text{CaSO}_4$ 、 $\text{SiO}_2$ 等形式赋存在钼精矿中,且粒度偏析现象明显。钼精矿中的 $\text{FeS}_2$ 、 $\text{CaSO}_4$ 、 $\text{SiO}_2$ 等杂质在焙烧过程中与 $\text{MoO}_3$ 结合形成低熔点混合物从而形成牢固的烧结颈,使杂质元素在水洗过程中不易被去除。合理控制钼精矿粒度和焙烧条件不仅可以增加杂质硅酸盐矿物向可溶性离子的转变从而降低钼产品杂质含量,还可以减少烧结颈范围进而提高Mo的浸出率。

2) 钼精矿中的K主要来自于云母和正长石,且云母在焙烧过程中可分解生成正长石,该反应为吸热反应,须在727 K以上才可自发进行;焙烧过程中正长石可释放出可溶性钾,具体机理为: $\text{MoS}_2$ 氧化产生的 $\text{SO}_2$ 在空气中反应生成气态 $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ 与 $\text{CaF}_2$ 接触后释放出HF,当焙烧结束且温度降至494 K后,气态HF开始与正长石晶格上的Si元素反应生成 $\text{SiF}_4$ 脱离固相,并与正长石中的K、Al反应生成KOH与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,二者与 $\text{SO}_2$ 反应生成可溶性硫酸盐,进而通过水洗去除。

3) 较粗粒度的钼精矿经过焙烧后,Mo和K、Al、Si等杂质元素都相对更易浸出,主要是由于细粒度的钼精矿在焙烧过程中更容易形成致密且牢固的烧结颈,烧结颈大范围连接 $\text{MoO}_3$ 与 $\text{FeS}_2$ 、 $\text{CaSO}_4$ 或 $\text{SiO}_2$ ,从而使冷却后的烧结产物致密度增大, $\text{MoO}_3$ 被包裹在烧结块中无法与氨水接触,只有外侧的可溶于氨水,从而降低了Mo的浸出率。

### 参考文献

- [1] Oncel L. Production of ferromolybdenum from mill scale via aluminothermic process[J]. Sinop Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 2020, 5(1): 64-76.
- [2] Sheybani K, Paydar M H, Shariat M H. Effect of mechanical activation on aluminothermic reduction of molybdenum trioxide [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2019, 82: 245-254.
- [3] 秦玉楠. 三氧化钼除钾新工艺[J]. 中国钼业, 1996, 20(6): 32-33.  
Qin Y N. New technology for removing potassium from molybdenum trioxide[J]. China Molybdenum Industry, 1996, 20(6): 32-33. (in Chinese)
- [4] Sun G D, Zhang G H, Jiao S Q, et al. Shape-controlled synthesis of ultrafine molybdenum crystals via salt-assisted reduction of  $\text{MoO}_2$  with  $\text{H}_2$ [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2018, 122(18): 10231-10239.
- [5] 唐军利. 一种钼酸铵溶液的降钾方法: CN107986332B[P]. 2019-09-03.  
Tang J L. Potassium reducing method of ammonium molybdate solution: CN107986332B[P]. 2019-09-03. (in Chinese)
- [6] Wang L, Zhang G H, Wang J S, et al. Study on hydrogen reduction of ultrafine  $\text{MoO}_2$  to produce ultrafine Mo[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(7): 4097-4103.
- [7] 罗振中. 钼的应用及其发展[J]. 中国钼业, 2003, 27(2): 7-10.  
Luo Z Z. Application and development of molybdenum[J]. China Molybdenum Industry, 2003, 27(2): 7-10. (in Chinese)
- [8] Jiang Y L, Liu B G, Liu P, et al. Dielectric properties and oxidation roasting of molybdenite concentrate by using microwave energy at 2.45 GHz frequency[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2017, 48(6): 3047-3057.
- [9] Wang L, Zhang G H, Chou K C. Mechanism and kinetic study of hydrogen reduction of ultra-fine spherical  $\text{MoO}_3$  to  $\text{MoO}_2$ [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2016, 54: 342-350.
- [10] Shekhter L N, Litz J E, Shah N M, et al. Thermodynamic modelling of molybdenite roasting in a multiple-hearth furnace[J]. JOM, 2021, 73(3): 873-880.

- [11] Kan S, Benzeşik K, Odabaş Ö C, et al. Investigation of molybdenite concentrate roasting in chamber and rotary furnaces[J]. *Mining, Metallurgy & Exploration*, 2021, 38(3): 1597-1608.
- [12] 陈艳芳, 谢敬佩, 裴清华, 等. 钼粉制备技术的研究进展[J]. *材料热处理学报*, 2020, 41(7): 14-24.  
Chen Y F, Xie J P, Chang Q H, et al. Research progress in preparation technology of molybdenum powder[J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2020, 41(7): 14-24. (in Chinese)
- [13] 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 P F. Study on molybdenum recovery from ammonia leaching residue of molybdenum calcine[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2020. (in Chinese)
- [14] Liu J, Qiu Z F, Yang J, et al. Recovery of Mo and Ni from spent acrylonitrile catalysts using an oxidation leaching-chemical precipitation technique[J]. *Hydrometallurgy*, 2016, 164: 64-70.
- [15] 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, 39.  
Tang J L, Cao W C, Tang L X, et al. Comprehensive discussion of the technology for potassium removing from molybdenum products[J]. *China Molybdenum Industry*, 2017, 41(3): 34-36, 39. (in Chinese)
- [16] 成兰兴, 赵增兵, 赵怡丽, 等. 钼精矿一步除杂制备高纯二硫化钼新工艺[J]. *化学工程师*, 2018, 32(11): 11-13.  
Cheng L X, Zhao Z B, Zhao Y L, et al. Preparation of high purity molybdenum disulfide by one stage purification from molybdenum concentrate[J]. *Chemical Engineer*, 2018, 32(11): 11-13. (in Chinese)
- [17] 高正丽, 解小锋, 惠三顺. 二硫化钼新型降杂生产方法[J]. *中国钼业*, 2019, 43(1): 42-45.  
Gao Z L, Xie X F, Xi S S. New method for reducing impurity of molybdenum disulfide[J]. *China Molybdenum Industry*, 2019, 43(1): 42-45. (in Chinese)
- [18] Aracena A, Sanino A, Jerez O. Dissolution kinetics of molybdenite in KOH media at different temperatures[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2018, 28(1): 177-185.
- [19] Yang L Q, Li X B, Qi T G, et al. Direct synthesis of pure ammonium molybdates from ammonium tetramolybdate and ammonium bicarbonate[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(49): 18237-18244.
- [20] 唐丽霞, 厉学武, 刘东新. 钼精矿焙烧过程中含钾矿物可溶性变化机理浅析[J]. *中国钼业*, 2016, 40(5): 42-43, 49.  
Tang L X, Li X W, Liu D X. Soluble potassium change mechanism analysis in the process of roasting molybdenum concentrate mineral[J]. *China Molybdenum Industry*, 2016, 40(5): 42-43, 49. (in Chinese)
- [21] 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.
- [22] Shalchian H, Khaki J V, Babakhani A, et al. An enhanced dissolution rate of molybdenite and variable activation energy[J]. *Hydrometallurgy*, 2018, 175: 52-63.
- [23] 吴蓬, 吕宪俊, 胡术刚, 等. 粒化高炉矿渣成分和细度对活性的影响[J]. *硅酸盐通报*, 2014, 33(10): 2572-2577.  
Wu P, Lv X J, Hu S G, et al. Influence of composition and fineness of granulated blast furnace slags on activation index[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2014, 33(10): 2572-2577. (in Chinese)
- [24] Briki Y, Zajac M, Haha M B, et al. Impact of limestone fineness on cement hydration at early age[J]. *Cement and Concrete Research*, 2021, 147: 106515.
- [25] Wang L, Zhang G H, Wang J S, et al. Influences of different components on agglomeration behavior of MoS<sub>2</sub> during oxidation roasting process in air[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2016, 47(4): 2421-2432.
- [26] Lü L, Li C, Zhang G Q, et al. Decomposition behavior of CaSO<sub>4</sub> during potassium extraction from a potash feldspar-CaSO<sub>4</sub> binary system by calcination[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2018, 26(4): 838-844.
- [27] Yuan J Y, Yang J, Ma H W, et al. Green synthesis of nano-muscovite and niter from feldspar through accelerated geomimicking process[J]. *Applied Clay Science*, 2018, 165: 71-76.
- [28] 刘佳囡, 曹诗圆, 常龙娇, 等. 我国钾长石研究现状综述[J]. *渤海大学学报(自然科学版)*, 2019, 40(4): 315-320.

- Liu J N, Cao S Y, Chang L J, et al. Summarization of research status of potash feldspar in China[J]. Journal of Bohai University (Natural Science Edition), 2019, 40(4): 315-320. (in Chinese)
- [29] Yuan J Y, Yang J, Ma H W, et al. Hydrothermal synthesis of nano-kaolinite from K-feldspar[J]. Ceramics International, 2018, 44(13): 15611-15617.
- [30] 张晓慢, 雍倩禧, 祁梦瑶, 等. 钾长石提钾技术进展[J]. 矿产保护与利用, 2020, 40(4): 172-178.  
Zhang X M, Yong Q X, Qi M Y, et al. Status and prospect of potassium extracting from potassium feldspar[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2020, 40(4): 172-178. (in Chinese)
- [31] Liu C J, Ma H W. Hydrothermal decomposition process of K-feldspar in NaOH solution[J]. Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, 2021, 16(1): e2578.
- [32] Liu J N, Zhai Y C, Wu Y, et al. Kinetics of roasting potash feldspar in presence of sodium carbonate[J]. Journal of Central South University, 2017, 24(7): 1544-1550.
- [33] 薛彦辉, 周广柱, 张桂斋. 钾长石-萤石-硫酸体系中分解钾长石的探讨[J]. 化学与生物工程, 2004, 21(2): 25-27.  
Xue Y H, Zhou G Z, Zhang G Z. The potassium-feldspar-fluorite-sulfuric acid system inside to resolve the studying of the potassium-feldspar[J]. Chemistry & Bioengineering, 2004, 21(2): 25-27. (in Chinese)
- [34] Wang L, Zhang G H, Chou K C. Study on oxidation mechanism and kinetics of  $\text{MoO}_2$  to  $\text{MoO}_3$  in air atmosphere[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2016, 57: 115-124.
- [35] 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 L, Li M C, Que B H, et al. Oxidation roasting of molybdenite concentrate[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(7): 1952-1964. (in Chinese)
- [36] McCarty K F, Hamilton J C, Boehme D R, et al. *In situ* Raman spectroscopy of high temperature pyrite reactions related to deposit formation from coal[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1989, 136(4): 1223-1229.
- [37] Pelovski Y, Petkova V. Investigation on thermal decomposition of  $\text{FeS}_2$  and  $\text{BaO}_2$  mixtures part II[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 1999, 56(1): 101-108.
- [38] Hausen D M. Reversible reactions between pyrite and pyrrhotite in  $\text{SO}_2$ [J]. JOM, 1991, 43(4): 31-34.

(编辑 吕建斌)