

彩钼铅矿化学分选的研究

6-10

戴元宁 (云南化工冶金研究所 昆明 650051)

TF 812

摘要 本文论述了以化工冶金技术分离富集彩钼铅矿中铅和钼的化学分选新工艺,研究了以饱和硫化钠液浸钼分铅的工艺条件及以氯化铵为试剂在氧化酸性环境下沉钼富集的工艺条件,并提出综合利用的无废工艺及铅、钼进一步深度转化高效益化工产品的方向。

关键词 彩钼铅矿 分离 富集 钼 铅

Researches on Chemical Separation of Wulfenite

Dai Yuanning

(Yunnan Chemical and Metallurgical Research Institute, Kunming 650051)

Abstract The article expounds a new chemical process to separate lead and molybdenum from rich wulfenite with chemical and metallurgical technology. It studies the process conditions to saturate molybdenum and dissociate lead with saturated sodium sulfide solution and to beneficiate molybdenum with amine chloride as a reagent in an acid environment of oxidation. It advances a wasteless process of comprehensive utilization and orients to further deepen the transform of lead and molybdenum to beneficial chemical products.

Key words wulfenite, separate, beneficiation

1 前言

钼是重要的稀有金属,它是合金钢的重要合金组份,广泛用于钢铁工业、机械工业和军事工业,它还被誉为能源金属,在新崛起的宇航和航天等尖端工业中又是重要的原材料,国际上公认的战略矿产,由于钼的开采利用广,世界钼资源逐年趋于短紧,国际钼价近年来上涨幅度较大,寻求和开发钼的资源已成为世界矿产开发的重要战略任务。

对自然界中的钼和铅以化学结构形式共生于一分子中的彩钼铅矿(PbMoO_4),采用传统的选冶手段(重选、磁选、浮选等)无法使其分离。长期以来,现有技术均是大量地把彩钼铅矿作为铅矿,用来冶炼铅。这种传统的做法,不但铅的回收率较低,而且使价值比铅高过十倍的钼白白丢失,无法回收利用,造成极大的浪费。

笔者应用先进的化工冶金技术,研究成功彩钼铅矿的化学分选方法,使彩钼铅矿中的钼和铅同时得以经济地分离富集。该科研成果获得了国家发明专利(专利号 92100402.8),并已在三家工厂实现产业化生产,获得很好的经济效益和社会效益。

2 实验及产业化部份

2.1 原料、辅料

彩钼铅矿:

- | | |
|--------------------------|------------|
| (1)云南建水官厅产: 含 Pb 6%~18% | 含 Mo 2%~6% |
| (2)云南建水纸厂产: 含 pb 17%~20% | 含 Mo 5%~7% |

硫化钠: 甲种二级品(含 $\text{Na}_2\text{S} > 60\%$) 昆明化工厂产

氯化铵: 工业品级 云南化轻公司购进

硝酸铵: 含 $\text{NH}_4\text{NO}_3 > 99\%$ 滇中化工厂产

盐酸: 含 $\text{HCl} > 31\%$ 昆明电化厂产

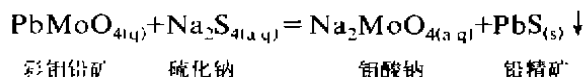
2.2 产业化装置

鄂式破碎机, 溢流式球磨机, A_3 钢夹套反应釜, 搪瓷夹套反应釜, 橡胶板框压滤机, 远红外线烘干机, 隔焰焙解反射炉, 泥浆泵, 耐腐蚀泵。

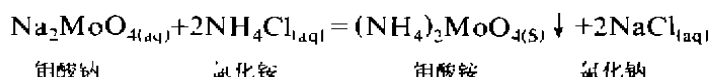
2.3 工艺原理及工艺流程

2.3.1 工艺原理

2.3.1.1 硫化脱铅 彩钼铅矿的钼和铅共存于一个分子中, 不能用物理方法及一般的化学方法使之分离富集, 笔者采用化工冶金通用手段, 选择一种化学试剂, 使之与彩钼铅矿中钼及铅发生化学反应, 使其中一种生成物进入溶液, 而另一种生成物滞留于固相, 得以较完全地分离。经对能提供上述功用的硫化钠、纯碱等诸多试剂进行研究及试验, 选择了技术和经济指标最佳的硫化钠作为钼铅分离剂。

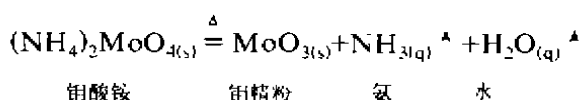


2.3.1.2 铵化沉钼 为使进入溶液的钼酸钠中的钼沉淀富集, 也有众多试剂可以选用, 考虑“三废”处理及综合利用的方便, 采用氯化铵作为钼的沉淀富集剂, 使钼以钼酸铵的形式从溶液中沉淀出来, 得以分离富集:



但是, 因钼的变价性质, 使其在反应中易形成性质各异的杂多酸盐, 难于实现定向而有效地分离, 为此, 本技术采用加入一定量的硝酸铵并以盐酸调整反应酸度, 让该反应在氧化酸性环境下进行, 使钼成为单一的钼酸铵定向沉淀, 很好地实现了钼的高效率富集。

2.3.1.3 焙解 为得到合金工业上使用的钼精粉, 使沉淀富集得到的钼酸铵在适当温度下分解:



2.3.2 工艺流程如图 1

2.4 实验及产业化方法

本工艺分脱铅、沉钼、焙解及三废处理四个实施步骤:

2.4.1 硫化脱铅

彩钼铅矿在鄂式破碎机上进行粗碎, 使矿物粒度为 40 mm 左右, 进一步在溢流式球磨机中进行湿式细磨, 为通过孔径为 0.15 mm(100 目)筛网, 使粒度 $> 95\%$, 在带搅拌的搪瓷反应釜中按矿固态物料与硫化钠

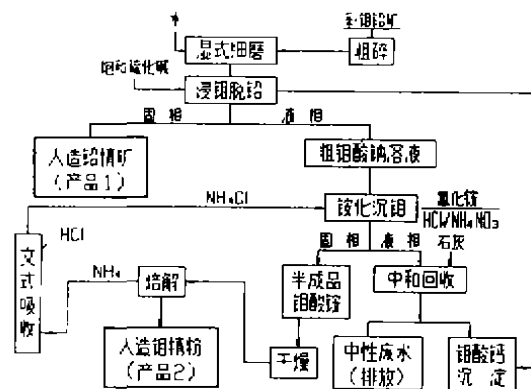


图 1 彩钼铅矿化学分选工艺流程图

饱和溶液的固液质量比为 1:2.5 进行浸钼脱铅, 反应温度为 $\sim 80^{\circ}\text{C}$, 反应时间 60 min。然后以橡胶板框压滤机进行固液分离, 滤渣为人造铅精矿, 滤液为粗钼酸钠溶液。对洗水进行含钼分析, 含 $\text{Mo} > 10 \text{ g/L}$ 时, 并入钼液贮池, 含 $\text{Mo} < 10 \text{ g/L}$ 时, 用作配碱水。

2.4.2 铵化沉钼

将钼溶液在带搅拌的搪瓷反应釜中, 加入按钼含量与氯化铵含量之比为 1:2.0 的氯化铵, 以盐酸调整体系 pH 为 2.0, 加入以钼量计 5% 的硝酸铵进行反应沉钼, 时间 10 min 足够。离心分离所得固相即为半成品粗钼酸铵, 废液排入废水池待处理。

2.4.3 干燥焙解

粗钼酸铵在远红外烘培机上于 100°C 下烘烤至干, 再移至 220°C 温度带焙解, 即获得钼精粉产品。

2.4.4 三废处理与综合利用

2.4.4.1 “浸出渣” “浸出渣”为分离出来的“人造铅精矿”, 直接火法炼铅或用笔者已获国家发明专利的成熟工艺直接制硝酸铅、三盐基硫酸铅、黄丹等化工产品(中国发明专利号 86106873·4, 发明专利证书号 4835)。

2.4.4.2 “废水”为沉钼后的母液, 作如下处理:

a 含 $\text{Mo} > 2 \text{ g/L}$ 时, 作为配碱用水;

b 含 $\text{Mo} < 2 \text{ g/L}$ 时, 转入废液池, 以石灰水调整 pH 至中性, 沉淀回收钼为钼酸钙(CaMoO_4)。所得回收之钼酸钙沉淀作为矿物返回浸出钼, 含 NaCl 之中性废水排放。

c 焙解产生的含氮废气以文式泵系统负压导出与文式吸收桶中的 15%~20% 的稀盐酸反应为氯化铵, 作为沉钼剂使用。

3 工艺条件及结果

3.1 硫化脱铅工艺条件的选择与确定

用正交试验法对影响硫化脱铅的各工艺条件, 即矿物粒度、硫化钠用量、反应温度和反应时间诸因素进行了最佳选择试验。

在理论分析、计算和一定试验基础上, 制定了一定的考察范围, 此四个因素各取三个水平进行试验, 选用 $L_9(3^4)$ 正交表进行试验, 详见表 1、2、3。

从极差分析得出两个结论:

①因素主次为 BACD, 即饱和硫化钠用量对钼浸出率影响最大, 矿石粒度影响也较大, 反应温度也有影响, 而反应时间影响较小。

②最佳工艺条件为 $A_2B_3C_2D_1$, 即: 矿物粒度全部通过筛孔尺寸为 $0/150 \text{ mm}$ (100 目)筛网, 硫化钠用量以彩钼铅矿固态物料与饱和硫化钠的质量比为 1:2.5, 反应温度 80°C , 反应时间 60 min。

表 1 硫化脱铅工艺条件正交试验因素水平表

因素 水平	A(通过筛孔尺寸 $W \text{ mm}$) 矿物粒度	B(以质量计每份矿的 饱和 Na_2S 液用量)	C($t/^{\circ}\text{C}$) 反应温度	D(t/min) 反应时间
1	0.250	1.5	70	60
2	0.150	2.0	80	70
3	0.105	2.5	90	80

表2 硫化脱铅工艺条件正交试验的设计与结果

因素 编号	A	B	C	D	铅浸分率 (%)
1	1	1	1	1	94.2
2	1	2	2	2	96.5
3	1	3	3	3	96.4
4	2	1	2	3	95.9
5	2	2	3	1	96.8
6	2	3	1	2	96.7
7	3	1	3	2	97.8
8	3	2	1	3	94.4
9	3	3	2	1	96.5

表3 表2试验结果的极差分析

因素 K 指标 %	A	B	C	D
	铅浸分率	铅浸分率	铅浸分率	铅浸分率
K ₁	95.7	94.6	95.1	95.8
K ₂	96.4	95.4	96.3	95.6
K ₃	94.9	96.5	95.6	95.6
R	1.5	1.9	1.2	0.2

表5 铵化沉铅工艺条件正交试验的设计与结果

因素 编号	A	B	C	D	铅沉出率 (%)
1	1	1	1	1	91.4
2	1	2	2	2	90.2
3	1	3	3	3	92.5
4	2	1	2	3	90.0
5	2	2	3	1	94.6
6	2	3	1	2	93.1
7	3	1	3	2	92.3
8	3	2	1	3	94.8
9	3	3	2	1	98.2

表6 表5试验结果的极差分析

因素 K 指标 %	A	B	C	D
	铅沉出率	铅沉出率	铅沉出率	铅沉出率
K ₁	91.3	91.2	93.1	93.7
K ₂	92.5	93.2	92.8	92.8
K ₃	95.1	94.6	93.1	92.4
R	3.8	3.4	0.3	0.9

表4 铵化沉铅工艺条件正交试验因素水平表

因素 水平	A(含铅量: 氯化铵) 氯化铵用量	B pH 值	C(占含铅百分数%) 硝酸铵加入量	D(t / min) 反应时间
1	1 : 1	1.0	5	10
2	1 : 1.5	1.5	10	20
3	1 : 2.0	2.0	15	30

3.2 铵化沉铅工艺条件的选择与确定

在一定的理论计算分析和试验基础上, 选定下述考察范围, 对影响铵化沉铅的主要工艺条件: 氯化铵用量, 反应 pH 值、硝酸铵加入量及反应时间进行最佳选择试验, 将此四个因素各取三个水平, 选用 $L_9(3^4)$ 正交表进行试验。

从极差分析得出两个结果:

①因素主次为 ABDC, 即氯化铵用量和反应 pH 值对铅沉出率影响很大, 硝酸铵加入量对铅沉出率也有明显影响, 而反应时间有影响但不大。

②最佳工艺条件选择应为 $A_3B_3D_1C_1$, 也即: 氯化铵用量为含铅量: 氯化铵 = 1 : 2.0, 反应 pH 值为 2.0, 硝酸铵加入量为含铅量的 5%, 反应时间 10 min 已足够。

3.3 焙解温度的选择与确定

经干燥后的钼酸铵经提高温度焙解得到以三氧化钼结构为主体的钼精粉,其焙解转化率,即产品合格率与焙解温度有直接关系,其关系如图2所示。

从图2看出,保证焙解温度在220℃以上是使焙解转化完全,即保证产品合格率的关键,此时转化率已达到96%以上,而产品含钼合格率(含Mo>50%)已达到100%。

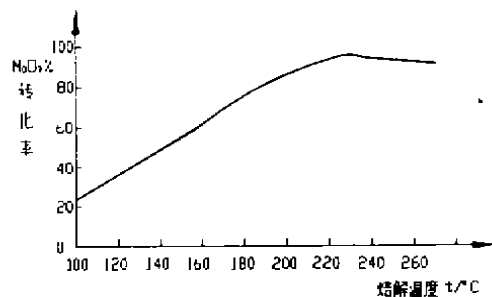


图2 焙解转化率与温度的效应曲线图

3.4 产品质量与技术经济指标

3.4.1 处理云南建水纸厂彩钼铅矿

3.4.1.1 原矿主要化学成份: Pb 17%~20%; Mo 50%~70%; 物相组成: PbMoO_4

3.4.1.2. 产品钼精粉质量(%)

Mo	SiO ₂	As	Sb	P	Cu	Pb	CaO
50~53	0.6~0.8	0.003~0.01	0.002~0.03	0.001~0.002	0.002~0.003	0.003~0.05	0.02~0.05

3.4.1.3 产品钼精粉含 Pb>35% Mo<1.3%

3.4.1.4 金属回收率: Mo>85% Pb>90%

3.4.1.5 排放废水: Mo<0.1 g/L Pb<0.005 g/L pH≈7

3.4.2 处理云南建水官厅彩钼铅矿

3.4.2.1 原矿主要化学成份: Pb 6%~8% Mo 2%~6% 物相组成 PbMoO_4

3.4.2.2 产品钼精粉质量(%)达到特级品指标

Mo	SiO ₂	As	Sb	P	Cu	Pb	CaO
50~53.2	0.5~0.8	0.002~0.008	0.001~0.05	0.002~0.004	0.002~0.003	0.002~0.03	0.02~0.04

产品钼精粉含 Pb>35% Mo<0.3%

3.4.2.3 金属回收率 Mo>80% Pb>90%

3.4.2.4 排放废水 Mo>0.1 g/L Pb<0.005 g/L pH≈7

4 结语

4.1 本工艺可以将传统选冶技术无法分离利用的彩钼铅矿中的钼和铅同时分离利用。

4.2 在可供选择的诸多试剂中,硫化钠是较理想的浸钼分铅试剂,氯化铵是适合的沉钼剂。在使用氯化铵沉钼富集时,为保证钼以钼酸铵形式定向沉出,以实现高收率及高焙解转化率,采用酸性(以盐酸调整)氧化(以硝酸铵作氧化剂)环境反应,是防止钼的杂多酸盐产生的有效措施。

4.3 应用化工冶金技术还可直接处理人造钼精矿为钼系列化工产品,直接进一步转化钼酸铵为钼系列化工产品,以进一步实现金属的增值,获得更好的经济效益。

4.4 当彩钼铅矿矿种产地和所含杂质有异时,所得技术经济指标可能有所差异,但总体工艺路线是可行的。

参考文献

- 戴元宇, 铅锡铁共生矿化学分选深度加工及无废工艺研究, 第二届全国矿产资源综合利用学术会议论文集, 1988, 8~17