

· 专题论述 ·

从彩钼铅矿中提取钼的研究现状

符剑刚, 王 晖, 钟 宏, 常庆伟, 魏志锋, 马盛韬

(中南大学化学化工学院, 湖南 长沙 410083)

摘 要: 介绍了彩钼铅矿的特点及其浸出工艺的研究现状。硫化钠浸出工艺、生物浸出工艺、机械化学直接浸出工艺三种工艺的比较结果显示, 机械化学直接浸出工艺具有能耗低、设备少、钼浸出率高等优点, 是处理钼铅矿的最理想的方法, 钼的浸出率可达 99% 以上。

关键词: 彩钼铅矿; 浸出; 硫化钠; 机械化学

中图分类号: TF 841. 2

文献标识码: A

文章编号: 1004-0536(2007)01-0041-03

Current Research on Extraction of Mo from Wulfenite

FU Jian-gang, WANG Hui, ZHONG Hong, CHANG Qin-wei, WEI Zhi-feng, MA Sheng-tao

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The characteristics of wulfenite and latest development of wulfenite extractive metallurgy were reviewed. Na_2S -leaching process, microbe-leaching process and mechanochemistry directly leaching process were introduced and compared, the result showed that Mo leaching ratio could reach 99% by mechanochemistry directly leaching process for wulfenite, in which process energy consumption was the lowest, and least equipment was needed, the newly developed process was the best way to recover Mo from wulfenite.

Keywords: wulfenite; leaching; Na_2S ; mechanochemistry

1 前 言

钼是一种亲硫元素, 辉钼矿(MoS_2)是钼的主要赋存状态, 其次是钼与钨、铜、钒、铌、铈等元素共生的氧化物矿, 目前已知的钼矿物约有 20 多种, 其中储量最大并且最具有工业价值的是辉钼矿(MoS_2), 其次是钼酸钙矿(CaMoO_4)、钼酸铁矿($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)和钼酸铅矿(PbMoO_4)等^[1-3]。辉钼矿不但工业价值最高, 且分布最广, 约有 99% 的钼以辉钼矿形式存在, 并占世界开采量的 90% 以上。钼酸钙矿和钼酸铁矿是辉钼矿经过长年累月氧化的产物, 它们往往分布在辉钼矿的表面层, 而钼酸铅矿常产于铅矿床的氧化带。

钼酸铅矿又名彩钼铅矿(PbMoO_4), 含 Mo 约为 26.1%, 正方晶系, 密度 $6.5 \sim 7.0 \text{ g/cm}^3$, 洛氏硬

度为 2.75~3.00, 颜色从灰白、黄色、桔黄、到橘红, 呈金刚石或树脂光泽, 条痕为白色, 性脆^[4]。我国的湖南、云南、美国的科罗拉多以及墨西哥和智利等地均有该种矿床的发现, 但均属中小型钼矿床, 规模不等。彩钼铅矿主要产自铅矿床、铅锌矿床和钼矿床的氧化带, 世界著名的产地有捷克 Bohemia 的 Příbram、摩洛哥的 Oudida、阿尔及利亚的 Sidi Renman、澳大利亚 New South Wales 的 Broken Hill、墨西哥 Ahumada 矿、美国的 Arizona 州等地^[5]。彩钼铅矿也是钼生产的重要矿石来源之一。

2 彩钼铅矿中提取钼的研究现状

2.1 硫化钠浸出工艺

采用传统的选冶手段, 如重选、磁选、浮选等, 无法使彩钼铅矿中的钼、铅实现分离^[6-8]。长期以来单

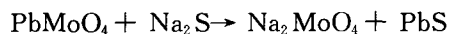
收稿日期: 2006-09-04

作者简介: 符剑刚(1975-), 男, 讲师, 博士研究生, 研究方向为化工冶金与环境化工。

纯将彩钼铅矿作为铅矿用来冶炼铅,不但铅的回收率较低,而且使价值比铅高的钼白白丢失,无法回收利用,造成极大的浪费。为了从彩钼铅矿中回收价值较高的金属钼,矿石多用重选法选出彩钼铅矿的粗精矿(回收率约30%~60%),得到的精矿采用湿法冶金工艺回收钼,精矿常规浸出剂有硝酸、盐酸、苛性碱、硫化钠、硫酸和碳酸钠等。

从钼、铅分离角度考虑,用硫化钠作浸出剂为佳。视矿石中的化学组成,浸出剂硫化钠的用量一般超过理论用量,浸出时矿浆液固比为(2~5):1,浸出时间为2~6 h,浸出温度要求保持在90~95℃,否则钼的浸出率降低。钼酸铅转化为钼酸钠溶液,铅呈人造铅精矿(PbS)沉淀,经过滤后将沉淀洗涤、烘干送铅冶炼厂,钼酸钠溶液经蒸发、结晶,产出钼酸钠^[9]。

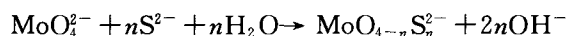
大庸冶炼厂冶炼湖南某地的彩钼铅矿,精矿中含Mo 15.63%、Pb 54.00%,精矿粒度 d 小于-0.8 mm的占90%。采用硫化钠作为浸出剂,浸出时发生的主要反应为



浸出后经过固液分离、水洗,铅精矿中含Pb 56.34%、Mo 0.52%,铅回收率94.7%。经蒸发、结晶产出的钼酸钠产品中含Mo 39.22%,含Pb小于0.01%,钼的回收率83.8%^[10]。

戴元宁的专利提供了一种球磨-硫化钠浸出工艺^[11],从彩钼铅矿分离制取铅精矿和钼精矿的化学分选方法,即以彩钼铅矿为原料,经湿式球磨后,以硫化碱硫化脱铅,制得铅精矿,在调整浸出溶液pH值的情况下,以氯化铵铵化沉钼,所得钼酸铵经脱水、干燥、焙解得人造钼精粉(MoO_3)。母液用石灰水处理回收钼,焙解尾气通过稀盐酸负压循环强制吸收,使氨转化为氯化铵用作沉钼剂。该方法使传统的重选、磁选、浮选等选矿方法无法分选利用的彩钼铅矿得以实现铅和钼的同时有效利用,钼的回收率为75%左右。

硫化钠分解钼铅矿的工艺简单、碱消耗不大,对环境的污染较小。但是该方法要求硫化钠用量过量很多,否则钼回收率较低。当硫化钠用量超过理论用量时,会有硫代钼酸盐生成:



n 值越大,硫代钼酸盐溶液的颜色越深($\text{MoO}_{4-n}\text{S}_n^{2-}$, $n=1\sim4$,颜色由浅到深变化:无色→

黄色→橙黄色→棕红色),从而会导致钼产品质量的下降;另外,该工艺要求温度保持在90℃以上,能耗较大。

2.2 生物浸出工艺

刘明力^[12]提出了一种生物浸出-萃取法分选彩钼铅矿的方法。其主要原理是通过细菌的生化作用来分解彩钼铅矿,使铅、钼分别进入不同相中从而得以分离。将矿石破碎、球磨后粒径小于0.074 mm,通过细菌培种、扩堆、浸出、萃取、反萃取、铵化、酸沉等工序,实现对彩钼铅矿的分选。浸出后钼进入水相,经萃取和反萃达到富集提纯目的,最终可以得到钼酸铵;铅进入渣相中,可以浮选回收铅或堆放于尾砂坝。

生物浸出工艺减少了药剂用量,降低了对入选原矿的要求,常温常压下封闭式循环进行,基本实现污染物的零排放。该工艺的主要缺点是钼浸出率不高(Mo、Pb对大多数细菌有毒);另外,堆浸周期长、占地面积大,生产投资较大。

2.3 机械化学法直接分解工艺

浸出反应属于液-固非均相反应,反应固体物料小,有利于提高浸出率。常规的硫化钠浸出工艺要求矿石粒度较细,故设有球磨工序以确保浸出反应所需的粒径。

机械振动超细磨矿或机械搅拌磨矿(Attritor grinding)时,产生机械化学作用,所消耗的能量除转化为热能或表面能外,还有部分能量贮存在矿物晶格内,使晶格缺陷和应力增加,利于降低浸出过程的表观活化能,提高浸出速率^[13-15]。基于此,中南大学化工冶金研究所首次提出采用机械化学方法直接分解彩钼铅矿的新工艺(已申请发明专利)。该新工艺直接将浸出剂和相关助剂直接添加到球磨机中,利用机械化学作用直接在球磨机中分解彩钼铅矿,将球磨工序与浸出工序合而为一,省去了升温搅拌工序,降低了能耗,节省了设备投资,增加了产能。

在该工艺试验中,笔者选取原矿品位为1.5%(Mo)的彩钼铅矿,进行了硫化钠浸出工艺与机械化学直接分解工艺的研究。附表所示为机械化学法与硫化钠浸出工艺的指标对比。

从附表可以看出,硫化钠浸出工艺中温度较高,工业上必须设置锅炉或者采用电加热,能耗大;浸出过程在反应釜中进行,反应釜生产周期长(反应时间2~6 h+升温时间+进出料时间),同时要求具有加

附表 机械化学法与硫化钠浸出工艺的指标比较

工艺方法	分解过程工艺条件				Mo 的浸出率/%
	液固比	温度/℃	时间/min	pH 值	
硫化钠浸出	4.0	92	240	≥12.0	93.4
机械化学法直接分解	2.0	室温	8	10.2	99.5

温的夹套或蛇形管,如采用电加热,速度极慢,会造成生产周期很长,反应釜利用率较低,势必增加反应釜的台数,造成设备投资成本偏高。对于机械化学法直接分解彩钼铅矿新工艺,通过添加组合浸出药剂,不会生成硫代钼酸盐,浸出液呈无色透明,生产钼酸铵产品时不会导致含硫超标,该新工艺不仅省去料浸出过程及设备,而且反应不需加温,浸出(或反应)过程极短,较易扩大生产规模。

与硫化钠浸出方法相比,机械化学法直接分解新工艺可以结合溶剂萃取技术纯化富集生产钼酸铵产品,属于洁净生产,废水可以循环利用(碱性废水返回球磨工序),具有钼浸出率高、省能耗、省设备等优点,是处理彩钼铅矿的较好方法。

3 结 语

目前,世界矿物资源开采量每隔 15~18 年就要增加一倍,金属矿物资源储量将越来越少。因此,对于钼资源来说,不断开发利用含钼氧化矿,是弥补辉钼矿资源日渐减少与适应其贫、杂化趋势的最佳途径。近年来,随着西方世界伴生钼矿钼产量的减少,以及国内钼消耗量的增加,尤其是我国不锈钢产能与需求的激增,国内企业对钼的消费量将持续增加,总消费量的年均增长率将继续为 8% 左右,预计从 2010~2020 年,钼年均消费量将从 15 000 t 增加到 30 000t,导致钼价急剧上扬,钼生产的利润剧增。

在此情况下,采用高效、清洁生产工艺,开发利用彩钼铅矿,生产具有高附加值的钼酸铵产品,不仅可以促进钼工艺的可持续性发展,而且具有很大的利润空间。

参考文献:

- [1] 张启修,赵秦生. 钨钼冶金[M]. 长沙:中南大学出版社, 2005.
- [2] Gupta C K. Extractive metallurgy of molybdenum [M]. London: CRC Press, 1992.
- [3] 向铁根. 钼冶金[M]. 长沙:中南大学出版社, 2002.
- [4] 赵天丛. 有色金属提取冶金手册·总论[M]. 北京:冶金工业出版社, 1992.
- [5] 亚历山大·苏图洛夫. 钼与铼[M]. 庄著学,译. 西安:西安交通大学出版社, 1991.
- [6] Sasaki I. Method for regenerating molybdenum-containing oxide fluidized-bed catalyst [P]. US Pat: 6559085, 2003-05-06.
- [7] 王 滢. 钼冶金进展[M]. 西安:西安冶金建筑学院, 1980.
- [8] 张文钰. 钼冶金[M]. 西安:西安交通大学出版社, 1991.
- [9] 戴元宁. 彩钼铅矿的化学分选方法[P]. 中国专利: 1074486, 1993-07-21.
- [10] 邹番定. 用彩钼铅矿制取钼酸铵的研究[J]. 广州化工, 1993, 21(2): 44.
- [11] 戴元宁. 彩钼铅矿化学分选的研究[J]. 云南化工, 1993, (3): 6.
- [12] 刘明力. 生物浸出-萃取法分选彩钼铅矿的方法[P]. 中国专利: 1614042A, 2005-05-11.
- [13] Balaz P. Mechanical activation in hydrometallurgy[J]. International Journal of Mineral Processing, 2003, (72): 341-354.
- [14] Nikolic N, Srec Roic T, Ristic M. The influence of mechanical activation on zinc stannate spinel formation [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2000, 21 (10): 2 071-2 074.
- [15] Tromans D, Meech J A. Enhanced dissolution of minerals; stored energy, amorphism and mechanical activation [J]. Min Eng, 2001, 14(7): 1 349-1 377.