

低品位钼精矿的化学提纯实验研究

李 哲, 边明文

(黑龙江科技学院资源与环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150027)

摘 要:论述了以氢氟酸(HF)为主浸取剂的酸法提纯低品位钼精矿的实验研究,探讨了化学反应机理及过程的控制步骤,结果表明,此项提纯工艺能生产出符合工业标准的钼精矿。

关键词:低品位钼精矿;氢氟酸;提纯;反应机理

中图分类号:TQ136.1⁺2

文献标识码:A

文章编号:1006-2602(2007)03-0035-03

RESEARCH ON CHEMICAL PURIFYING EXPERIMENT OF
THE LOW - GRADE MOLYBDENUM ORE

LI Zhe, BIAN Ming - wen

(Resource and Environment Department, Heilongjiang Institute of Science and
Technology, Harbin 150027, Heilongjiang, China)

Abstract: The experiment of purifying the low - grade molybdenum concentrates, by leaching agent such as hydrofluoric acid, is researched in the in - doors leaching experiment. Meanwhile, the mechanism of chemical reaction and controlling procedure of this leaching process are investigated. The results show that the research can produce molybdenum concentrates with commercial grade.

Key words: low - grade molybdenum concentrates; hydrofluoric acid; purification; mechanism of reaction

0 前 言

随着科学技术的不断进步,钼化工产品的应用范围也在迅速扩大,人们对产品的要求也越来越严格。钼主要用于生产韧性或粘性大的合金,也用于陶瓷工业、电子电工、化工、航空航天、农业等领域,具有广阔的应用前景。重要的钼矿物有辉钼矿、兰钼矿、钼铅矿、钼钨钙矿和水钼铁矿等,但目前开采的钼矿主要是辉钼矿。钼矿石的工业品位下限为0.2% MoS₂。在硫化矿中辉钼矿是容易浮选的矿物之一,经多段磨矿及浮选可以得到钼精矿^[1]。所谓低品位钼精矿或钼中间产品泛指钼含量小于45%,铜、铅、氧化钙、砷和磷等含量大于110CT212-76标准的钼精矿,尤其指含钼在20%~40%、含杂更高的钼精矿^[2]。本研究所用的低品位钼精矿主要来源于尾矿再回收,扫选的中间产品,钼品位仅为15%左右,二次浮选后最高品位也只有19%左右。

然而,用低品位钼精矿进行化学提纯的研究尚未见报导。本研究的目的是探索寻找从低品位钼精矿中直接加酸提纯的可能性,并首次采用混合酸法工艺。这不仅填补了国内此方面的研究空白,而且为生产提供了技术支持。

1 样品与样品矿物学分析

1.1 样品及其来源

本研究所选用的低品位钼精矿由杨家杖子钼选厂提供,试样具有代表性,其主要成分为辉钼矿,来源于再回收的尾矿,含钼19.00%。

1.2 样品矿物学分析

低品位钼精矿的X射线衍射图谱见图1,分析结果见表1。

表1 低品位钼精矿分析结果 %

元素	MoS ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CuS	Fe ₂ O ₃	FeS	CaO	MgO	C	其他
含量	31.67	44.23	5.81	3.63	3.42	4.63	2.47	0.68	0.47	2.99

收稿日期:2007-04-14

作者简介:李 哲(1964-),男,副教授,现为中国矿业大学(北京)博士研究生。

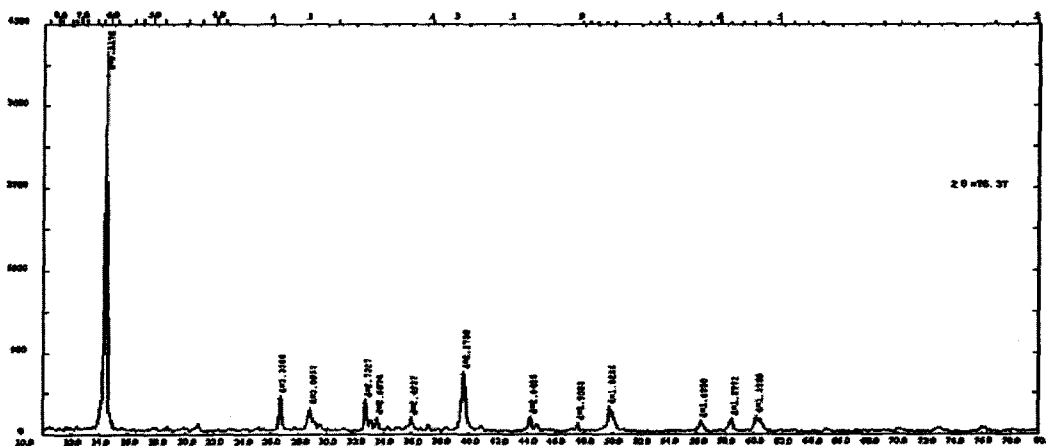


图1 低品位铝精矿 X 射线衍射图

2 化学浸取工艺及分析测定

酸法浸取工艺如图2所示。

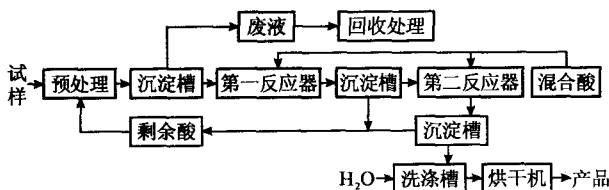


图2 酸法浸取工艺简图

酸法浸取是把试样与一定比例的浸取剂一起加入到带搅拌器的反应器中,待充分润湿后计时搅拌,反应器温度由恒温器控制,到达指定时间后及时脱离多余的酸液,滤液回收再利用,滤饼经水冲洗至中性后脱水烘干即得产品。所用浸取剂有氢氟酸、混合酸及剩余酸3部分。

分析内容包括浸取前试样的组成、铝品位,浸取后产品的组成、铝品位,废液由氢氧化钠中和所得沉淀物组成,各组成分析采用X衍射分析仪测定,定量分析采用原子吸收光谱分析仪测定。

3 结果讨论

取含铝19.00%的低品位铝精矿作为浸取提纯的试样,实验在常压下进行,试样粒度小于200目,试样量与浸取剂1:7(g/mL),搅拌速度为500 r/min,研究酸的种类及反应条件(时间,温度)对铝品位的影响。

单一氢氟酸在不同浓度、反应时间及温度下浸取铝的实验结果示于表2。

表2 HF 浸取实验结果

试验号	酸浓度/%	时间/min	温度/℃	铝品位/%
1	10	40	60	33.50
2	15	40	60	40.65
3	20	40	60	45.56
4	25	40	60	47.12
5	20	40	40	42.23
6	20	40	60	45.17
7	20	60	60	46.53
8	20	80	60	46.91

由表2看出,氢氟酸几乎同试样中除硫化铝以外所有矿物质反应,铝品位能提高到47%左右。随反应条件的强化,提纯效果提高,铝品位由33.56%增加到47.12%,反应达到一定程度后,再提高反应强度,并不能明显的提高硫化铝品位,主要原因是HF在反应过程中生成部分沉淀如CaF₂,MgF₂等,沉淀物影响了提纯效果,并且沉淀物的覆盖阻止了反应的进一步进行。

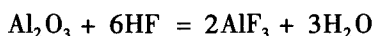
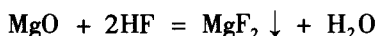
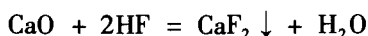
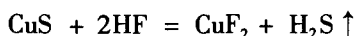
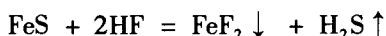
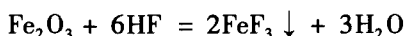
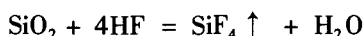
为了解决上述问题,在氢氟酸中加入少量可以溶解上述氟化物沉淀的酸类构成混合酸,如盐酸或氟硅酸等。反应设计为3个过程,每一过程的反应温度为40℃,反应时间为60min,首先试样经20%HF和10%HCl的混合酸洗涤,过滤后用上述混合酸洗涤一遍,之后再用10%的盐酸洗涤得产品,产品铝品位50.31%。同表2所得的结果比较,混合酸处理比氢氟酸单独处理效果更好。重复多组实验,提纯后的铝品位都在50%以上。此时仍有未溶解的矿物质,这可能与试样含碳及反应不完全有关。

在上述讨论的基础上,考虑成本问题,混合酸浸取后的剩余酸,可以作为预处理的浸取剂使用,这样经济上更具合理性。

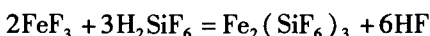
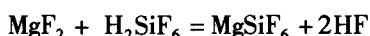
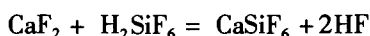
4 化学反应机理

化学提纯过程几乎包括了(除硫化钼外)所有矿物的各组分与液相酸复杂的液固相之间的反应,因此,研究反应机理时,难以用单一矿物质表示。

经研究氢氟酸可以溶解绝大部分矿物质,但由上述实验表明提纯后的产品中有杂质,杂质仍以Si、Al、Fe、C为主。用化学方程式表示反应机理:



当有混合酸存在时,同时进行如下反应:



当有盐酸存在时,难溶的氟化物溶解度大大增

加,其作用与氟硅酸类似^[3]。

5 结论

氢氟酸和混合酸在常温常压下几乎可以溶解全部矿物质,是低品位钼精矿化学提纯时一种较理想的浸取剂。

浸取工艺以混合酸多级处理,剩余酸预处理为最佳,而且此工艺简单、回收率高。对提纯过程中产生的废液,采用氢氧化钠中和,可有效回收Cu、Fe等金属。

实验研究结果表明,用化学提纯方法,以低品位钼精矿能生产出符合标准的钼精矿,以供应市场需求。

参考文献

- [1] 山崎仲道. 从低品位钼矿石提取钼(VI)酸离子的研究[J]. 化工冶金, 1992, 13(1): 57-64.
- [2] 张文钰. 从低品位钼精矿或钼中间产品生产工业氧化钼、二钼酸铵和纯三氧化钼[J]. 中国钼业, 2004, 28(4): 33-37.
- [3] 郑明东. 华东石墨的化学提纯技术研究[J]. 华东冶金学院学报, 1994, 11(4): 53-57.

专利名称:用含铬、钼或钨催化剂及含磷、砷或锑配位体的烯烃三聚

专利申请号: CN01815466.2

公开号: CN1630554

申请日: 2001.07.04

公开日: 2005.06.22

申请人: 英国石油化学品有限公司

本发明公开一种烯烃三聚的方法,其中包括使单体烯烃或烯烃混合物在三聚条件下与催化剂接触,催化剂包括(a)铬、钼、或钨源;(b)包含至少一个磷、砷、或锑原子的配位体,这些原子与至少一个具有极性取代基的烷基或杂烷基结合,但不包括所有这些极性取代基是膦(phosphane)、胂(arsane)、或锑(stibane)基团的情况;和任选的(c)活化剂。(冶专)

专利名称:用于刷镀的铁基二硫化钼复合镀液及其制备方法

专利申请号: CN200510037605.9

公开号: CN1673420

申请日: 2005.01.05

公开日: 2005.09.28

申请人: 河海大学

本发明涉及的是用于刷镀铁基二硫化钼复合镀的镀液及其制备方法,镀液配方:FeSO₄ 270~330 g/L, MoS₂ 36~44 g/L, 聚氧乙稀烷基酚醚 1.5~2

g/L, 聚乙二醇 1.5~2 g/L, pH=1.5~2.0。制备方法工艺步骤:按镀液配方将MoS₂颗粒溶解在无水乙醇中;加入非离子型表面活性剂聚氧乙稀烷基酚醚,伴以强烈搅拌,使之混合均匀;加入适宜的主盐后,加入聚乙二醇,搅拌均匀;用装有1 g/L铁粉的无纺布袋置于镀液中。本发明的优点:有效地解决了铁镀液不稳定的缺陷,镀液中的二硫化钼颗粒分散均匀。配制方法简便、易实现,可大面积推广。镀层具有优良的减磨特性和较高的硬度以及憎水性,实现镀层规模化生产。(冶专)

专利名称:一种钼基合金及其制备方法

专利申请号: CN200510072589.7

公开号: CN1676648

申请日: 2005.05.15

公开日: 2005.10.05

申请人: 王治国;张新辉;孔祥华

本发明涉及一种钼基合金及其制备方法,该钼基合金的组分及重量比为:氢化锆、碳、颗粒小于0.6 μm以下的碳化钛分别为0.1%~0.8%、0.1%~0.8%、0.4%~2.2%,和颗粒小于40 nm以下的稀土氧化物0.5%~2.5%,其余量为钼。将上述组分的物料经均质、压制和烧结工序制成该钼基合金。该钼基合金可强化固溶体,使其形成弥散的碳化物相,提高了固溶体晶体晶格的键合力。(冶专)