

doi:10.3969/j.issn.2095-1744.2024.03.010

钼焙砂焙烧过程中杂质的可溶性转化机理

刘起航¹, 袁文浓¹, 王苗¹, 杨双平¹, 冯卫国²

(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, 西安 710077)

摘要: 钼焙砂中杂质的去除因酸洗的取消而成为企业面临的新挑战, 在焙烧过程中杂质矿物能否转化为可溶离子对当前水洗除杂具有重要意义。采用激光粒度仪、X射线衍射(XRD)等传统方法对钼精矿的粒度、孔径、元素等进行了分析, 结合矿物解离分析仪(MLA)和Factsage热力学软件研究了钼焙砂生产过程中杂质元素的赋存形态变化, 探索了杂质矿物转变为可溶性离子的具体路径。结果表明, 钼精矿和钼焙砂都存在纳米级孔隙, 会阻碍水洗除杂。铝钾矿物作为主要的不可溶性杂质对高纯钼产品生产有较大影响, 且多以较大分子量的碱性矿物形式存在。钼精矿在焙烧过程中, 白云母、正长石等含K矿物可部分转化为 K^+ 、 Al^{3+} 等可溶性离子, 再经水洗去除。加湿提高了正长石在焙烧过程中向可溶性离子的转化程度, 有利于洗涤过程中杂质的去除。

关键词: 钼精矿; 钼焙砂; 水洗; 除杂

中图分类号: TF841.2

文献标志码: A

文章编号: 2095-1744(2024)03-0082-08

Solubility Conversion Mechanism of Impurities during Calcination of Molybdenum Calcine

LIU Qihang¹, YUAN Wennong¹, WANG Miao¹, YANG Shuangping¹, FENG Weiguo²

(1. School of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China;

2. Jinduicheng Molybdenum Co., Ltd., Xi'an 710077, China)

Abstract: The removal of impurities in molybdenum calcine has become a new challenge for enterprises due to the cancellation of pickling. Whether the impurity minerals can be converted into soluble ions in the roasting process is of great significance for the current washing. In this paper, the traditional methods such as laser particle size analyzer and X-Ray Diffraction(XRD) were used to analyze the particle size, pore size and elements of molybdenum concentrate. Combined with Mineral Liberation Analyzer(MLA) and Factsage thermodynamic software, the changes in the occurrence forms of impurity elements during the production of molybdenum calcine were studied, and the specific path of impurity minerals transforming into soluble ions was explored. The results show that there are nanoscale pores in both molybdenum concentrate and molybdenum calcine, which will prevent washing and impurity removal. As the main insoluble impurities, aluminum potassium minerals have a great influence on the production of high purity molybdenum products, and most of them exist in the form of alkaline minerals with large molecular weight. In the roasting process of molybdenum concentrate, K-containing minerals such as muscovite and orthoclase can be partially converted into soluble ions such as K^+ and Al^{3+} , and then removed by washing. Humidification improves the degree of conversion of orthoclase into soluble ions during roasting and is beneficial to the removal of impurities during washing.

Key words: molybdenum concentrate; molybdenum calcine; water washing; remove miscellaneous

收稿日期: 2023-10-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52374345); 陕西省自然科学基金资助项目(2022JQ-302)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China(52374345); Natural Science Foundation of Shaanxi Province(2022JQ-302)

作者简介: 刘起航(1988—), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 冶金物理化学。

引用格式: 刘起航, 袁文浓, 王苗, 等. 钼焙砂焙烧过程中杂质的可溶性转化机理[J]. 有色金属工程, 2024, 14(3): 82-89.

LIU Qihang, YUAN Wennong, WANG Miao, et al. Solubility Conversion Mechanism of Impurities during Calcination of Molybdenum Calcine[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2024, 14(3): 82-89.

我国钼矿资源储量巨大,在国际钼矿行业中起着关键的作用。目前含钼矿物达 30 多种,其中最具备工业价值和开采价值的为辉钼矿,主要成分为硫化钼(MoS_2)^[1-3],还含有钼酸钙、钼铁华等杂质相,钼精矿生产过程中的主要杂质元素包括 K、Si、Al、Cu、Na 等,这些元素会严重影响钼制品的品质。21 世纪初,国内大部分企业均采用酸洗的方式对氧化焙烧后的钼精矿进行除杂,能有效去除 K、Si、Na 等杂质元素,但酸洗液导致 Mo 的损失,且对环境造成危害,故目前酸洗除杂被禁止^[4-6]。钼酸铵生产中去除杂质元素的主要方法是水洗焙烧后的钼精矿,这种方法有利于去除可溶性离子。故如今钼元素的主要生产流程为:开采天然辉钼矿,由浮选法得到较纯的钼精矿(主要成分为 MoS_2)^[7],将钼精矿进行氧化焙烧得到钼焙砂(主要成分为 MoO_3),冷却钼焙砂并水洗去杂质,将水洗后的钼焙砂通过氨浸形成钼酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$),钼酸铵经过多步还原得到纯氧化钼和纯钼粉。但生产结果表明,水洗后的钼焙砂仍具有较高的钾含量,并且在氨浸过程中可释放进入钼酸铵溶液,钼酸铵产品中的杂质主要是从不可溶于水的钾矿物中释放出来的^[8]。因此,研究焙烧过程中杂质元素转化为水溶性离子形式的机理,

对提高钼产品的质量非常重要。

王璐等^[9]研究了 Ca、Fe、Al 等杂质元素对钼精矿焙烧过程中烧结成块现象的影响,并提出降低 Fe 等杂质元素的含量可以有效地减少团聚现象的发生,且改变反应温度、杂质含量和空气流速这三项因素可对团聚程度有显著影响,减少结块现象的发生有利于后续水洗除杂和氨浸提钼。LI 等^[10]认为二硫化钼(MoS_2)的性能和应用在很大程度上取决于其纯度,并提出了一种从 MoS_2 中分离杂质的方法,同时通过热力学计算分析了杂质分离的可行性。以往对杂质元素的研究多采用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜-能谱仪(SEM-EDS)、X 射线光电子能谱(XPS)等传统方法来分析,本文结合矿物解离分析仪(Mineral liberation analyzer, MLA)技术和 Factsage 热力学软件对钼精矿焙烧氧化过程中杂质元素的相互作用作出研究并给出具体的变化机理。

1 试验

1.1 试验原料及仪器

原料为陕西某钼企业开采的辉钼矿进行浮选后得到的钼精矿,主要成分为 MoS_2 ,外表呈黑色颗粒状,具体成分含量见表 1,试验所用仪器见表 2。

表 1 钼精矿元素组成

Table 1 Element composition of the molybdenum concentrate

/%

Element	Content	Element	Content	Element	Content
O	1.36	Fe	0.46	Ca	0.25
Al	0.12	Mo	56.44	Na	0.05
S	40.45	Si	0.64	Mg	0.02
K	0.12	Cu	0.04	Pb	0.05

表 2 试验仪器

Table 2 Experiment instrument

Equipment name	Specifications/models
High temperature chamber electric furnace	SRJX-4-13
Electronic balance	QL10200
304 stainless steel sample separation screen	106,75,48 μm
Elector-thermostatic blast oven	101-2BS

1.2 试验流程及方法

按照氧化焙烧-水洗-氨浸的流程进行,如图 1 所示。通过对各个阶段的产物(钼焙砂、水洗后的钼焙砂、氨浸渣)进行元素分析,并重点对氧化焙烧过程元素的相互作用和影响因素进行分析。钼精矿的焙烧温度在 400~650 $^{\circ}\text{C}$,其中钼精矿在 400 $^{\circ}\text{C}$ 开始氧化,但焙烧后产物呈灰白色,因此焙烧效果并不完全。当温度超过 600 $^{\circ}\text{C}$,钼精矿在焙烧过程中氧化形成的 MoO_3 部分会在高温下挥发^[11-12],而在降温

过程中冷却结晶附着在箱式炉的炉壁上。因此本试验选择在 500 $^{\circ}\text{C}$ 进行有关钼精矿氧化焙烧的试验。焙烧结束后,取出样品通过电子天平进行称量,并放入 200 mL 去离子水中进行水洗,水洗 4 h 后用滤纸过滤出固体产物和液体产物,其中固体产物放入电子鼓风干燥箱中在 105 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干后进行成分检测,液体产物直接用于成分检测。将干燥后的钼焙砂在常温下置于氨水之中氨浸 2 h,氨浸结束后过滤出氨浸渣进行成分检测。

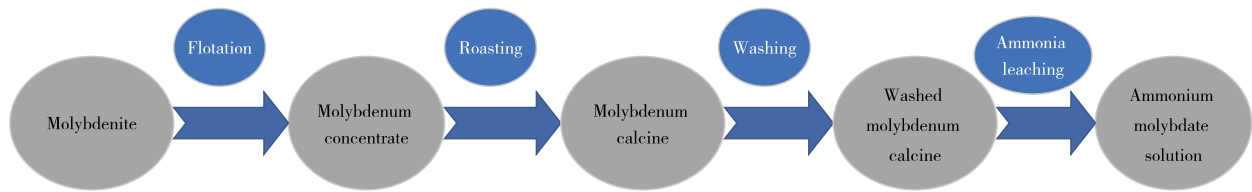


图 1 钼的生产流程

Fig. 1 Molybdenum production process

1.3 检测方法

1.3.1 粒度及孔径分析

采用美国麦奇克集团生产的激光粒度仪 (Microtrac S3500) 对钼精矿的粒度分布进行测定, 通过对散射信号的大小和强度等信息进行分析, 计算出样品中每个粒子的平均直径。采用美国麦克默瑞提克集团生产的全自动比表面及孔隙度分析仪 (BET: ASAP 2460) 对钼精矿的各孔结构参数进行分析。

1.3.2 化学元素成分及形态分析

取钼精矿、钼焙砂、水洗后钼焙砂和氨浸渣各 10 g。将这些样本采用电感耦合等离子体光学发射光谱法 (ICP-OES)、X 射线衍射分析 (XRD)、扫描电镜-能谱分析 (SEM-EDS)、X 射线荧光仪 (XRF)、矿物解离分析仪 (MLA) 等方法对矿物的物相成分、微观结构、表面形态等进行观察和定量分析。

2 结果与讨论

2.1 钼精矿粒度分析

通过激光粒度分析仪对钼精矿中的粒度进行检测, 结果如图 2 所示。

钼精矿的粒度分布在 1~300 μm 内, 其中粒度为 100 μm 的颗粒最多。对不同粒度的钼精矿在 106、75 和 48 μm 处进行筛分处理, 筛选后的钼精

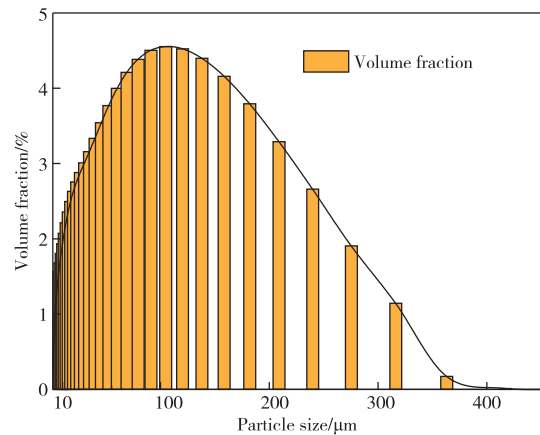


图 2 钼精矿粒度分布

Fig. 2 Particle size distribution in molybdenum concentrate

矿分为粗钼精矿 (粒度 75~106 μm) 和细钼精矿 (粒度 48~75 μm)。其中 48~75 μm 的细钼精矿质量占比约为 70%, 75~106 μm 的粗钼精矿质量占比约为 30%。

2.2 钼精矿的孔径分析

钼精矿和钼焙砂的颗粒形状都可认为是密实球形结构, 从表面看二者的形态极为复杂, 存在着少量缝隙结构^[13], 因此需要对焙烧前后的孔结构参数进行分析。通过 BET 比表面积分析法对钼精矿焙烧前后的孔容、孔径、比表面积等进行分析, 各参数的结果见表 3。

表 3 钼精矿焙烧前后固体颗粒孔结构参数

Table 3 Pore structure parameters of solid particles before and after roasting of the molybdenum concentrate

Stage	Specific surface area/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Total pore volume/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Mesoporous volume/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Average pore size/nm
Before roasting	2.95	0.011 60	0.011 30	15.8
After roasting	1.51	0.004 81	0.004 60	12.8

由表 3 可得, 钼精矿经过焙烧后, 内部空隙的表面积明显降低。钼精矿和钼焙砂的孔结构皆以介孔为主, 大孔和微孔的含量极小, 且经过焙烧后孔容也明显降低。而导致孔容减小的主要因素为平均孔径的减小, 因此从宏观角度上可认为 MoS_2 氧化成 MoO_3 的过程是一个固体颗粒内部的孔容、孔径显著

减小的过程。对于不同孔型, 表面积 (S)、孔容 (V) 和孔径 (D) 呈现不同的代数关系, 其中圆柱形孔的关系为 $D=4V/S$, 而缝隙形孔的关系为 $D=2V/S$, 而表 3 中呈现的关系介于二者之间。

通过 BET 对钼精矿焙烧前后固体颗粒内部的孔径分布进行检测, 结果如图 3 所示。

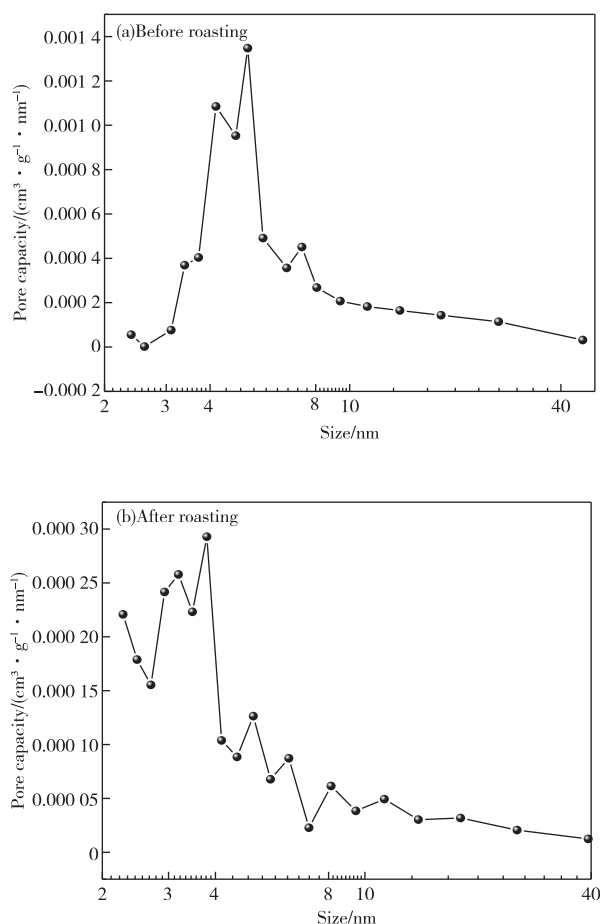


图3 钼精矿焙烧前后孔径分布图

Fig. 3 Pore size distribution of the molybdenum concentrate before and after roasting

由图3可得,钼精矿和钼焙砂的主要孔径分布在2~40 nm,其中钼精矿主要为3~8 nm的孔径,钼焙砂中主要为2~4 nm的孔径。经过焙烧后孔径2~3 nm的孔容明显上升,孔径3~10 nm的孔容均出现明显下降,而孔径大于10 nm的孔径无明显变化。因此认为焙烧过程缩小了固体颗粒中孔径为3~10 nm的孔结构,而对孔径10 nm以上则无明显作用。

水洗过程中,由于孔很小,可以假设水进入孔是由于缓慢的浸润作用,而不是以一定速度进入。若考虑水分子平均自由程和水的表面张力,发现液态水通常无法在不施加外力的情况下有效扩散进入纳米级的孔,因此初步认为钼焙砂的水洗过程发生在固体颗粒外表面,纳米级的孔径会影响水洗的效果。

2.3 杂质元素的形态与相分析

对钼精矿以及焙烧后形成的钼焙砂样品通过XRD进行分析,结果如图4所示。

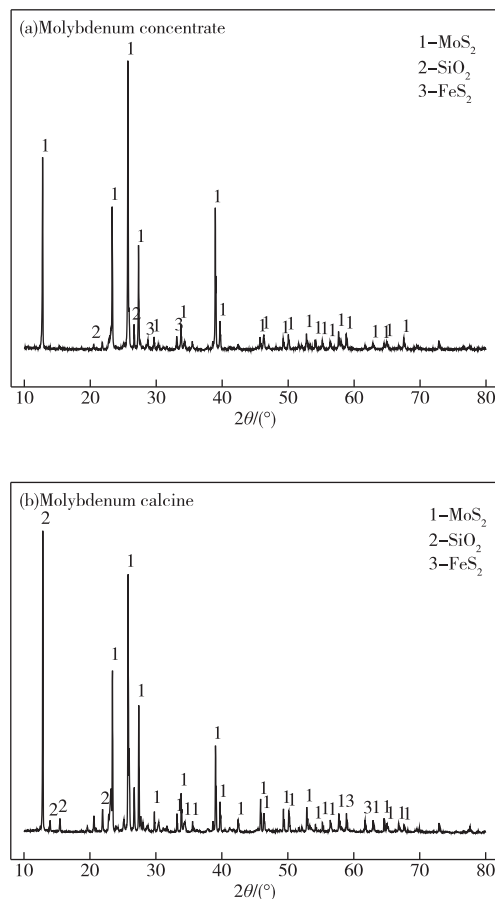


图4 钼精矿和钼焙砂的XRD图谱

Fig. 4 XRD patterns of the molybdenum concentrate and the molybdenum calcine

从检测结果可知,钼精矿的主要成分是 MoS_2 ,除 SiO_2 、 FeS_2 外,其他杂质含量并不高,衍射峰值不可见。氧化焙烧后钼焙砂中的主要成分是 MoO_3 ,但 SiO_2 和 FeS_2 杂质依旧存在。

采用SEM-EDS分析钼精矿、钼焙砂和氨浸渣的主要元素,可以得到不同杂质元素的半定量分析结果见表4。

由表4可知,钼精矿中的主要杂质元素为O、Al、K等,通过氧化焙烧后其他杂质元素的比例略有上升,氨浸可显著去硫。为了进一步分析杂质元素的关联关系和具体形式,采用先进的矿物解离仪器(MLA)对上述样品进行检测,其中钼精矿的分析结果见表5。

表 4 不同样品中杂质元素含量的 EDS 分析

Table 4 EDS analysis of main elements in different samples /%

Element	Molybdenum concentrate	Molybdenum calcine	Ammonia leaching slag
O	1.49	40.54	41.49
Al	0.13	0.14	2.79
S	40.67	1.07	0.86
K	0.13	0.15	0.08
Fe	0.46	0.48	20.17
Mo	56.44	56.91	12.24
Si	0.68	0.71	22.37

表 5 自动矿物分析仪 (MLA) 测定钼精矿矿物物相及含量结果

Table 5 Mineral phase and content of the molybdenum concentrate determined by MLA /%

Name	Chemical formula	Mass percentage
Iron	Fe	0.02
Rutile	TiO ₂	0.01
Calcite	CaCO ₃	0.01
Chlorite	Fe ₃ ²⁺ Mg _{1.5} AlFe _{3.5} ⁺ Si ₃ AlO ₁₂ (OH) ₆	0.02
Hematite	Fe ₂ O ₃	0.04
Kaolinite	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	0.04
Illite	K _{0.6} (H ₃ O) _{0.4} Al _{1.3} Mg _{0.3} Fe _{0.1} ²⁺ Si _{3.5} O ₁₀ (OH)	0.02
Fluorite	CaF ₂	0.08
Orthoclase	KAlSi ₃ O ₈	0.04
Chalcopyrite	CuFeS ₂	0.04
Barium-iron mica	Ba _{0.75} K _{0.25} Fe _{2.25} ⁺ Mg _{0.75} Si ₃ Al _{0.7} Fe _{0.3} ⁺ O ₁₀ Si _{1.5} (OH) _{0.5}	0.04
Minium	Pb ₃ O ₄	0.11
Muscovite	KAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) _{1.8} F _{0.2}	0.36
Quartz	SiO ₂	0.27
Anhydrite	CaSO ₄	0.15
Pyrite	FeS ₂	1.23
Molybdenite	MoS ₂	95.57
Unknown mineral		1.95

由表 5 可知,硫元素的存在形式还包括黄铁矿和黄铜矿,钾矿物主要为白云母、正长石、伊利石和钡铁云母,其中白云母中 K 含量相对较高。含铁杂质主要为黄铁矿,含钙杂质主要为硬石膏和萤石。

结合 MLA 中的 BSE 对钼焙砂中的 K 矿物(以白云母为例)的分析,增强背向散射电子(BSE)图像

如图 5 所示。

由图 5 可知,焙烧后的白云母被 MoO₃ 和 SiO₂ 的混合物包围,即使白云母中含有可溶性离子,但因周围有不溶性混合物的包裹,阻止了水洗液与其接触,故这些焙烧形成的烧结块很难被水洗去杂,与王璐等^[9]研究结果一致。

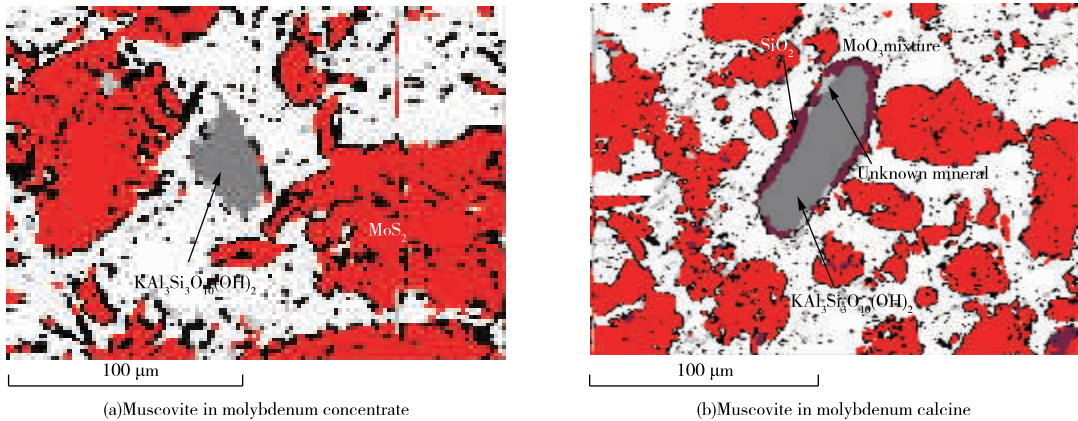


图 5 钼精矿和钼焙砂的 BSE 图像

Fig. 5 BSE images of the molybdenum concentrate and the molybdenum calcine

2.4 焙烧氧化中的除杂机理

2.4.1 杂质转化机理

由表4和表5可知,在钼精矿的焙烧过程中Al、K等元素无法大幅去除,而K作为杂质元素对钼制品影响较大。且主要的含钾矿物为正长石、白云母、伊利石和钡铁云母,现对以上四种矿物在焙烧过程的质量变化作出检测,结果如图6所示。

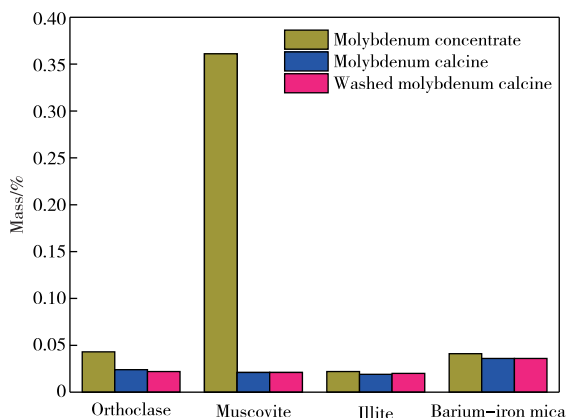
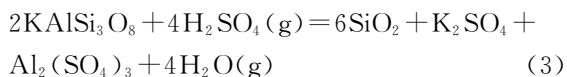
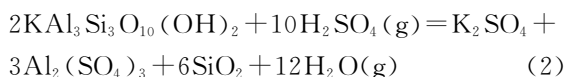
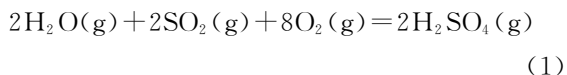


图6 主要含K矿物的质量分数变化

Fig. 6 Changes in the mass fraction of the major K-containing minerals

由图6可以看出,焙烧后白云母和正长石的质量分数明显降低,而钡铁云母和伊利石的质量分数变化不大。结合水洗前后结果可知,这些含钾矿物会在焙烧中发生反应,但焙烧之后的含钾矿物多为不溶性物质,很难通过水洗去除。

根据已有研究可知^[14], H_2SO_4 在焙烧过程中可促进含钾矿物的反应,且会使晶格结构受到破坏,使钾、铝等元素形成可溶性盐。为研究白云母和正长石在焙烧过程中质量变化的机理,现提出以下反应可能:



通过FactSage 7.0热力学软件判断此些化学反应发生的可行性,运用公式(4)得出各反应在不同温度下的吉布斯自由能:

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

式中, ΔG_T^θ 为不同温度下反应的标准摩尔吉

布斯自由能, MJ/mol; ΔH_T^θ 为不同温度下反应的标准摩尔生成焓, MJ/mol; T 是反应的热力学温度, K; ΔS_T^θ 为不同温度下反应的标准摩尔熵, MJ·mol⁻¹·K⁻¹。

采用热力学软件FactSage 7.0对式(1)~(3)进行热力学分析,得到焙烧过程中各反应中 ΔG_T^θ 与 T 之间的函数关系如图7所示。

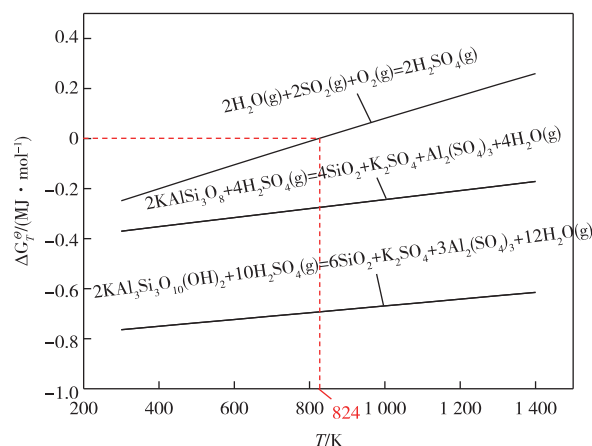


图7 含K矿物在焙烧过程中反应的热力学分析

Fig. 7 Thermodynamic analysis of the reaction of K-containing minerals during roasting

由图7可以看出,当温度为824 K时,反应(1)处于临界点($\Delta G_T^\theta = 0$),式(1)~(3)的反应在焙烧温度为500℃时(773 K, 小于824 K),均可自发发生($\Delta G_T^\theta < 0$)。因此焙烧过程中产生可溶性钾的具体机理如下: MoS_2 氧化产生的 SO_2 可与 H_2O 反应生成气态 H_2SO_4 。白云石和正长石中的 K_2O 和 Al_2O_3 组分与 H_2SO_4 反应生成可溶性硫酸盐并释放 SiO_2 ,亦从侧面解释了石英在焙烧前后质量增大的原因。可溶硫酸盐 $Al_2(SO_4)_3$ 和 K_2SO_4 可通过水洗除去。

2.4.2 加湿对杂质元素的影响

基于2.4.1节提出的机理,提出去杂质的有效方法为加湿即增加焙烧体系的水分含量,并对钼精矿在焙烧过程中的湿化进行了试验。已知钼精矿在450℃时开始氧化,在500℃以上迅速氧化^[13-14],故在焙烧结束前半小时,将焙烧温度设定为500℃,将水蒸气与空气按照1:2的比例混合,通入管式炉。加湿焙烧后,将冷却后的样品用水清洗三次。水洗后的样品分别用XRF和MLA进行分析,并与正常未加湿焙烧的样品进行比较,结果见表6和表7。

表 6 加湿前后钼焙砂中的杂质元素含量

Table 6 Impurity element content in the molybdenum calcine before and after humidification

/%

Element	Al	K	Si	Fe	Mo	Ca
Humidified	0.09	0.12	1.09	0.98	56.4	0.23
Non-humidified	0.14	0.15	1.12	1.04	56.7	0.25

表 7 不同条件下水洗钼的 MLA 分析结果

Table 7 MLA analysis results of washed molybdenum calcine under different conditions

/%

Name	Chemical formula	Mass percentage (Humidified)	Mass percentage (Non-humidified)
Molybdenum calcine	MoO_3	86.43	86.80
Orthoclase	KAlSi_3O_8	0.03	0.17
Rutile	TiO_2	0.01	0.01
Corundum	Al_2O_3	0.38	0.52
Hematite	Fe_2O_3	0.29	0.48
Ferrotschermakite	$\text{Ca}_2\text{MgFe}_2\text{Al}_3\text{FeSi}_6\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	0.01	0.07
Illite	$\text{K}_{0.6}(\text{H}_3\text{O})_{0.4}\text{Al}_{1.3}\text{Mg}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}^{2+}\text{Si}_{3.5}\text{O}_{10}(\text{OH})$	0.01	0.02
Fluorite	CaF_2	0.07	0.09
Ferrimolybdate	$\text{Fe}_2^{3+}(\text{MoO}_4)_3 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$	0.75	1.11
Anandite	$\text{Ba}_{0.75}\text{K}_{0.25}\text{Fe}_{2.25}^{2+}\text{Mg}_{0.75}\text{Si}_3\text{Al}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}^{3+}\text{O}_{10}\text{Si}_{1.5}(\text{OH})_{0.5}$	0.44	0.46
Muscovite	$\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_{1.8}\text{F}_{0.2}$	0.05	0.10
Quartz	SiO_2	1.12	1.67
Molybdenite	MoS_2	0.03	0.02
Molybdenum roasted pyrite mixture	$\text{MoO}_3, \text{FeS}_2$	1.81	1.61
Molybdenum baked sand anhydrite mixture	$\text{MoO}_3, \text{CaSO}_4$	0.95	0.83
Molybdenum baked sand quartz mixture	$\text{MoO}_3, \text{SiO}_2$	1.66	1.53
Pyrite quartz mixture	$\text{FeS}_2, \text{SiO}_2$	0.37	0.31

加湿后的样品中杂质元素 Al 和 K 的含量与未加湿的相比有明显的下降,说明焙烧时加湿会促进杂质矿物向可溶性离子转化。分析其原因,可知,加湿有利于让氧化后产生的 SO_2 以 H_2SO_4 的形式附着在钼精矿颗粒表面。由 2.4.1 节可知,钼精矿中的杂质元素大多以碱性矿物或化合物的形式存在,而 H_2SO_4 含量的增加会使更多的碱性矿物在高温下转化为可溶性离子,再经水洗除去。因此,通过加湿可以增加碱性矿物杂质向可溶性离子的转化,有利于目前水洗工艺条件下的生产。

3 结论

1) 钼精矿粒度分布在 $1\sim 300\ \mu\text{m}$, 其中粒度为 $100\ \mu\text{m}$ 的颗粒最多,若按粗细精矿分类,可得细钼精矿的质量占比较大;从孔径方面,钼精矿和钼焙砂都存在微孔结构,二者的主要孔径分布在 $2\sim 40\ \text{nm}$,钼焙砂的水洗液在无外力的作用下无法有效进入纳米级孔隙,故水洗过程发生在固体颗粒

外表面,水洗除杂会受到阻碍。钼精矿焙烧后形成的烧结块周围包裹的诸多不可溶性混合物,也会阻止水洗除杂的进程。

2) 钼精矿的主要成分是 MoS_2 , 主要杂质为 SiO_2 、 FeS_2 等。焙烧过程中很难将 S、Al、K 等元素完全去除,硫元素的存在形式还包括黄铁矿和黄铜矿,且主要的铝钾矿物为白云母、正长石、伊利石和钡铁云母,其中白云母和正长石可能在复杂的高温环境中发生一定的可溶性转化,反应机理是矿物脱水形成的水与焙烧气体产物 SO_2 接触形成了 H_2SO_4 , H_2SO_4 会与白云母 ($\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_{1.8}\text{F}_{0.2}$)、正长石 (KAlSi_3O_8) 发生反应生成可溶性盐和石英 (SiO_2)。

3) 通过对比加湿与未加湿样品焙烧后的结果,发现在焙烧过程中加湿有利于让氧化后产生的 SO_2 以 H_2SO_4 的形式附着在钼精矿颗粒表面, H_2SO_4 含量的增加会使更多的碱性矿物在高温下转化为可溶性离子,再经水洗除去,有利于目前水洗工艺条件下高纯钼产品的生产。

参考文献:

- [1] 张亮,杨卉芃,冯安生,等.全球钼矿资源现状及市场分析[J].矿产综合利用,2019(3):11-16.
ZHANG Liang, YANG Huipeng, FENG Ansheng, et al. Study on general situation and analysis of supply and demand of global molybdenum resource [J]. Mineral Resources, 2019(3): 11-16.
- [2] 罗振中.钼的应用及其发展[J].中国钼业,2003,27(2):7-10.
LUO Zhenzhong. Application and development of molybdenum[J]. China Molybdenum Industry, 2003, 27(2): 7-10.
- [3] 刘锦锐.钼酸铵生产工艺流程综述[J].云南冶金,2018,47(4):48-57.
LIU Jinrui. Summarization on ammonium molybdate production process flow [J]. Yunnan Metallurgical, 2018, 47(4): 48-57.
- [4] 崔永琦,蓝卓越,王国彬,等.用选矿方法回收钼尾矿中非金属矿物的研究现状[J].矿冶,2021,30(5):119-127.
CUI Yongqi, LAN Zhuoyue, WANG Guobin, et al. Research status of recovery of nonmetallic minerals from molybdenum tailings by mineral processing[J]. Mining and Metallurgy, 2021, 30(5): 119-127.
- [5] TUMEN-ULZII N, BATNASAN A, GUNCHIN B. Selective dissolution of copper and iron from molybdenite concentrate using acidic sodium nitrate solution[J]. Minerals Engineering, 2022, 185: 107715. DOI:10.1016/j.mineng.2022.107715.
- [6] 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 Yanfang, XIE Jingpei, CHANG Qinghua, et al. Research progress in preparation technology of molybdenum powder[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2020, 41(7): 14-24.
- [7] 熊宇农,封东霞,童雄,等.粗颗粒钼尾矿水力浮选试验[J].矿冶,2023,32(5):39-44.
XIONG Yunong, FENG Dongxia, TONG Xiong, et al. Hydraulic flotation experimental study of coarse-grained molybdenum tailings [J]. Mining and Metallurgy, 2023, 32(5): 39-44.
- [8] 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.
- [9] 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 Lu, LI Mengchao, JUE Biaohua, et al. Oxidation roasting of molybdenite concentrate [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2021, 31(7): 1952-1964.
- [10] LI Y, WANG F, YANG B, et al. Experimental investigation of molybdenum disulfide purification through vacuum distillation[J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2020, 6(3): 419-427.
- [11] GOMES T, ROSA R, CARGNIN M, et al. Pyrite roasting in modified fluidized bed: experimental and modeling analysis[J]. Chemical Engineering Science, 2022, 261: 115-123.
- [12] 吁伟俊,曾剑武,曹孟兵,等.强化高梯度磁选分离细粒黄铜矿和辉钼矿的研究[J].有色金属工程,2023,13(9):84-90.
YU Weijun, ZENG Jianwu, CAO Mengbing, et al. Study on enhancing high gradient magnetic separation performance of fine-grained chalcopyrite and molybdenite[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2023, 13(9): 84-90.
- [13] 孙聪,郭持皓,余群波.钼精矿的焙烧-预处理试验研究[J].有色矿冶,2021,37(1):23-26.
SUN Cong, GUO Chihao, YU Qunbo. Experimental study on roasting and pre-treatment of molybdenum concentrate[J]. Nonferrous Mining and Metallurgy, 2021, 37(1): 23-26.
- [14] 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 Junli, CAO Weicheng, TANG Lixia, et al. Comprehensive discussion of the technology for potassium removing from molybdenum products[J]. China Molybdenum Industry, 2017, 41(3): 34-36, 39.