

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2024.10.002

非标准钼精矿处理技术进展

王玉芳¹, 蒋开喜^{1,2}, 秦树辰¹, 郭纵¹, 李达¹

(1. 矿冶科技集团有限公司, 北京 100160;
2. 福州大学 紫金地质与矿业学院, 福州 350108)

摘要: 钼是重要的战略金属, 辉钼矿是钼冶炼的主要原料, 工业生产中多采用焙烧法生产氧化钼或钼酸铵。非标准钼精矿由于钼品位低、杂质含量高等, 易造成精矿烧结、金属回收率低、环境污染重等问题。对非标准钼精矿国内外处理技术现状进行了梳理, 分为精矿提纯和精矿冶炼两大类, 冶炼法又包括焙烧法、常压浸出法、加压氧化法等。加压氧化法具有金属综合回收率高、原料适应性广、过程中不产出二氧化硫的优点, 可综合回收铜、钼、铼等有色金属, 具有较强的工业应用前景。

关键词: 非标准钼精矿; 辉钼矿; 加压氧化; 研究进展

中图分类号: TF841.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-7545(2024)10-0013-11

Research Progress on Treatment of Non-standard Molybdenum Concentrate

WANG Yufang¹, JIANG Kaixi^{1,2}, QIN Shuchen¹, GUO Zong¹, LI Da¹

(1. BGRIMM Technology Group, Beijing 100160, China;
2. Zijin College of Geology and Mining, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

Abstract: Molybdenum is one of the important strategic metals, which is major produced from molybdenite with roasting process in production to yield MoO₃ or ammonium molybdate. For the low molybdenum grade and high impurity contents of the non-standard molybdenum concentrate, which will cause the sintering during roasting, decrease the recovery of metals and cause pollution of environment. The main treatment methods of non-standard molybdenum concentrate were reviewed, which can be divided into two categories: concentrate purification and concentrate smelting. The extraction methods include roasting, atmospheric leaching and pressure oxidation technology etc. The pressure oxidation technology has a brilliant prospect for the advantages of high comprehensive recovery of copper, molybdenum and rehenium, strong adaptability of raw materials and no output of SO₂ to pollute the environment in the process, which has a strong industrial application prospect.

Key words: non-standard molybdenum concentrate; molybdenite; pressure oxidation; research progress

钼具有高熔点、高强度、低热膨胀性、高弹性模量等特点, 可有效提高钢铁强度、韧性、耐磨性和耐腐蚀性, 广泛应用于钢铁、航空航天、化学化工、电子工业等领域, 已被多个国家列入战略金属行列。我

国是全球最大的钼生产国和消费国, 2022 年我国钼产量 11.28 万 t, 约占全球总产量的 43.04%, 消费量 12.20 万 t, 约占全球总消费量的 42.59%。自然界中钼分布较少, 已知钼矿物有 20 多种, 其中以辉

收稿日期: 2024-04-30

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2022YFC2904603)

作者简介: 王玉芳 (1977-), 女, 硕士, 正高级工程师; 通信作者: 蒋开喜 (1963-), 男, 博士, 正高级工程师, 首席科学家

钼矿储量最大、最具工业价值,目前世界钼产量的 99%均产自辉钼矿。辉钼矿除以单一钼矿床存在外,如陕西金堆城钼矿,还通常与铜、钨伴生,如江西德兴铜钼矿、洛阳栾川钨钼矿等,在选矿过程中富集回收,国外钼资源以铜钼伴生矿为主。

《钼精矿》标准(YS/T 235—2016)中按钼品位不同将精矿分为六个牌号(表 1),较 GB 3200—89 标准将钼最低品位由 45%提高至 47%。文献中通常将钼品位 45%以下精矿称为低品位钼精矿。某些矿床由于辉钼矿嵌布粒度过细,或含较高数量可浮性滑石、绢云母、石墨,或铅、铁等含量较高等,或提高钼品位造成金属损失率高,选矿过程中较难产出高品位钼精矿。工业生产中多采用回转窑或多膛炉焙烧处理

钼精矿,但需严格控制精矿中铜、铁、钙、铅、锌等杂质含量,否则易造成炉料烧结结块、不溶物或残硫量增加^[1-2]。本文重点对选矿产出的低品位钼精矿、含杂质高钼精矿等非标准钼精矿处理技术进行了梳理,未包含钼镍矿等原生钼矿及氨浸渣等,但很多工艺具有共通性。冶炼过程中非标准钼精矿的处理除配矿外大致可分为两大类,一是通过脱除钼精矿中的杂质实现精矿的提纯,提高精矿品位;二是采用焙烧或是湿法浸出技术,将钼冶炼转化为钼酸(盐)或氧化钼,主要包括焙烧法、常压浸出法、加压氧化法、生物氧化法及电氧化法等。焙烧法又分为氧化焙烧法、石灰焙烧法、苏打烧结法等;加压浸出法又分为酸性加压氧化法和碱性加压氧化法等,如图 1 所示。

表 1 钼精矿化学成分

Table 1 Compositions of molybdenum concentrate													推荐生产用途
牌号	Mo%	SiO ₂	As	Sn	P	Cu	WO ₃	Pb	CaO	Bi	K	C	
KMo-57	57.00	1.7	0.001	0.01	0.01	0.07	0.05	0.085	0.40	0.05	—	0.50	化工产品
KMo-55	55.00	4.0	0.001	0.01	0.01	0.10	0.05	0.100	0.40	0.05	0.20	—	高溶性焙烧钼精矿
KMo-53	53.00	5.0	0.01	0.01	0.01	0.15	0.05	0.100	1.30	0.05	0.25	—	化工产品和金属加工产品
KMo-51	51.00	6.3	0.01	0.02	0.02	0.20	0.10	0.100	1.80	0.05	0.30	—	焙烧钼精矿、钼铁合金及钼酸盐
KMo-49	49.00	8.0	0.01	0.02	0.02	0.22	0.15	0.100	2.20	0.05	—	—	焙烧钼精矿和钼铁合金
KMo-47	47.00	9.0	0.01	0.02	0.02	0.25	—	0.150	2.70	0.05	—	—	钼铁合金和焙烧钼精矿

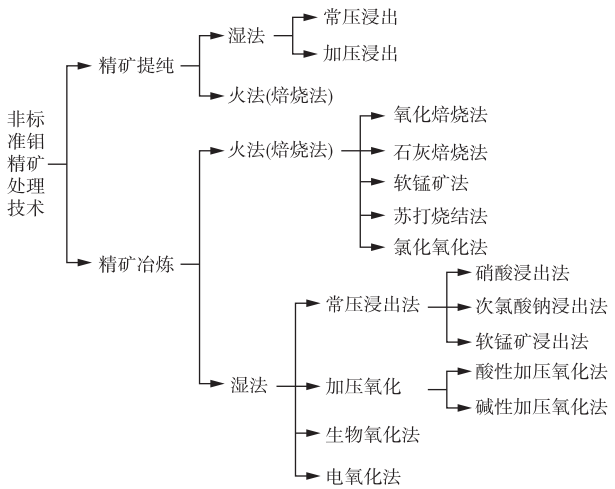


图 1 非标准钼精矿处理技术

Fig. 1 Technologies for the treatment of non-standard molybdenum concentrate

1 精矿提纯

钼精矿提纯主要集中在精矿中铜、铅的脱除,一般适用于钼含量 40%以上的精矿,按照处理工艺的不同,分为常压浸出法、加压浸出法和焙烧法等。

1.1 常压浸出法

常压浸出法常用的浸出剂有盐酸、氯化物、氰化

物、氟化氢或者混合酸等,操作比较简单,可有效降低钼精矿中杂质含量,提高钼精矿品位,但整体反应效率不高,氰化物、氟化氢等存在一定的环境污染,氯离子对装备有一定的腐蚀性。

盐酸可有效降低钼精矿中铅、钙含量。美国亨德森钼选厂采用 5%盐酸在 80℃下浸出钼精矿,将精矿中铅含量由 0.2%降至 0.03%,获得优质钼精矿。我国杨家杖子钼选厂通过在过滤前的溜槽中滴加工业盐酸,降低精矿中 CaO 含量。

氯盐浸出法也称为布伦达法,即利用高氧化性能的 FeCl₃ 和 CuCl₂ 氧化黄铜矿和方铅矿,以除去精矿中的 Cu、Pb 杂质。1974 年加拿大布伦达铜钼矿采用 1% CuCl₂+10% FeCl₃+10% HCl+30% CaCl₂ 或 NaCl,在 100~110℃、常压下浸出钼精矿,铜含量由 0.32%降至 0.054%,铅含量由 0.38%降至 0.033%,溶液 30%开路,其余通入氯气使 FeCl₂ 氧化为 FeCl₃ 后循环使用。智利安迪那、加拿大海蒙特、美国西雅地塔等钼选厂也采用了类似工艺。厉学武等^[3] 将钼精矿采用 30% CaCl₂-20% FeCl₃ 在 100℃下浸出 3 h,精矿中铜含量由 0.96%降至 0.098%,铅含量由 1.216%降至 0.085%,同时钼品位提高 2 个百分点。

智利几个大型铜钼矿山采用氰化浸出法脱除钼精矿中的次生铜矿物,如斑铜矿、辉铜矿、硫砷铜矿等,氰化物与铜反应生成可溶性铜氨络离子,使铜含量降至0.3%以下,反应在常温常压下进行,氰化钠用量为1~1.5 kg/t。BARTZ等^[4]提出采用重铬酸钠脱除钼精矿中以黄铜矿形式存在的铜,在硫酸浓度0.3 mol/L、重铬酸钠0.12 mol/L、温度100℃、反应时间90 min条件下,铜脱除率95%以上。无论是氰化物还是重铬酸盐浸出法,药耗低,易于实施,但试剂毒性较大,对环境污染较重,严重影响推广应用。另外,研究表明微波对浸出过程中降低钼精矿中铜含量也有一定的促进作用。

通常采用氟化氢脱除钼精矿中的石英或硅酸盐。李哲等^[5]针对杨家杖子含Mo 19%、SiO₂ 44.23%、Cu 2.41%的精矿,采用25% HF在60℃下浸出40 min,钼品位提高至47.12%。一段、二段均采用20% HF-10% HCl、三段采用10% HCl浸出,反应温度和反应时间均控制在40℃和60 min,钼品位可达到50.31%。杨洪英等^[6]针对含Mo 25.40%、Cu 1.33%的钼精矿,采用10% HF-20% HCl在90℃下浸出2 h,钼精矿品位达到49.94%。

1.2 加压浸出法

钼精矿加压浸出法既可用于钼精矿的氧化转化,也可用于钼精矿的提纯,后者主要是用于脱除精矿中的铜,其实质是硫化铜矿的浸出,对辉铜矿、铜蓝等次生矿脱除率较高,黄铜矿较难脱除。意大利一家公司在活塞式流动硫酸化反应器中将浓度93%以上的硫酸与钼精矿按照1:1混合,在160~190℃下反应8~10 h,可去除钼精矿中98%以上的铜。反应器中流出的矿浆经水浸、浓缩、过滤、洗涤,可将精矿中铜含量由1%~2%降至0.1%以下。

JONES^[7]提出采用CuSO₄和CuCl₂加压浸出铜钼矿选矿产出的钼精矿。针对含Mo 45.2%、Cu 3.6%、Fe 3.6%及S 34.2%的精矿,在矿浆浓度500 g/L,初始Cu²⁺ 15 g/L、Cl⁻ 12 g/L、硫酸20 g/L、150℃、总压1 480 kPa下加压浸出1 h,铜、钼浸出率分别为96.2%和1.6%,钼精矿含铜低于0.15%,溶液送铜精矿加压浸出系统。铜精矿在相同条件下加压浸出,浸出液含铜54.72 g/L,可采用萃取—电积回收铜。

北京矿冶研究总院(现矿冶科技集团有限公司,简称矿冶集团)^[8]针对高铜低品位钼精矿提出加压浸出处理流程,含Mo 30.16%、Cu 10.63%、Fe 11.63%的钼精矿细磨后,加入木素、煤粉等采用硫酸在150℃

下进行加压氧化浸出,铜、铁的浸出率均达到85%以上,渣中钼含量达到45%以上,且主要以硫化钼形式存在,溶液采用铁粉置换铜,浸出渣经焙烧或加压氧化生产氧化钼等产品。

1.3 焙烧法

焙烧法也可用于钼精矿的提纯、降低杂质含量。近些年随着选矿技术及药剂的发展、环保要求的提高,该技术应用较少。低品位钼精矿在低温下焙烧脱除有机物后,再浮选生产高品位钼精矿,过程中对温度控制较为严格,温度过高,辉钼矿易氧化,过低,油药难以除尽。将含钼35%、碳22%、铜1%的矿样在450~650℃下缺氧焙烧,焙砂经烃油和起泡剂选钼—磁选脱除铜铁后,精矿含Mo 45%~53%、Cu 0.2%~0.6%,钼回收率80%~95%。美国塞浦路斯公司皮马铜钼选厂矿石含有滑石,钼精矿含钼不足40%,有时甚至10%~15%,将精矿采用七层多膛炉在260℃下焙烧,除去矿物上吸附烃油膜,使之脱活,再调浆反浮选,获得合格钼精矿和含滑石的中矿,中矿送湿法冶炼处理。美国阿纳康达公司双峰铜钼选厂用喷雾干燥脱去辉钼矿表面的油药,再经反浮选获取合格钼精矿,钼品位达到51%以上。

20世纪70年代美国肯尼科特铜业公司的SPEDDEN等^[9]对低品位钼精矿进行了硫酸焙烧—浸出—浮选试验研究,并完成了扩大试验。高铜低品位辉钼矿中加入浓度96%的浓硫酸,在酸矿比1/4、260~290℃下焙烧1 h,焙砂在矿浆浓度30%、pH=1.2条件下水浸,除去铜、铁、磷等杂质,过滤后浸出渣在50℃、矿浆浓度20%、pH=2.0条件下,采用HCl-NaCl浸出除去铅、铋、锑,盐浓度250 g/L,渣浮选生产高品位钼精矿,浸出液石灰中和至pH>7沉铅后返回使用。含钼22%~40%的钼精矿经选矿后,品位可达到50%以上,钼回收率88.5%以上。

RAFAEL等^[10]针对含Cu 3.4%、Fe 3.04%的钼精矿进行了硫化焙烧和浸出试验研究,精矿中铜主要以黄铜矿形式存在,在氮气保护下在管式炉中通入气态硫磺在380℃下硫化焙烧60 min,焙砂采用H₂SO₄-NaCl-O₂在100℃下浸出90 min,铜浸出率96%,精矿含铜小于0.2%,铁浸出率低于20%,钼基本不浸出。

2 焙烧法

工业生产中多采用直接氧化焙烧法处理标准钼精矿,焙砂经预处理—氨浸—酸沉生产钼酸铵,或直接外售氧化钼用于生产钼铁。国内外针对低品位钼

精矿焙烧也进行了大量研究工作,包括直接氧化焙烧法、石灰焙烧法、苏打焙烧法、软锰矿法及氯化焙烧法等。

2.1 氧化焙烧法

氧化焙烧法操作简单,工艺成熟,我国也早有冶炼企业采用低品位钼精矿氧化焙烧生产钼酸钠、钼酸铵的工业实践,但总体生产规模较小,钼回收率偏低,企业多通过选矿提高钼精矿品位,或进行配矿处理。铜山铜钼矿采用回转窑焙烧—氨水浸出法处理含钼 35%~40%的钼精矿生产钼酸铵,但钼回收率仅为 67.95%^[11]。陈礼运等^[12]采用反射炉处理含钼 17%的精矿,焙砂经氯化铵—硝酸预处理、碳酸钠三段逆流浸出、蒸发结晶生产钼酸钠,钼回收率 91%。为解决低品位氧化钼应用问题,1982 年江阴铁合金厂针对含钼 30%左右的低品位钼精矿用炉外法冶炼钼铁,钼铁含钼 55%。为防止硫超标,需将氧化钼中硫含量由标准的 $<0.1\%$ 降至 $<0.07\%$ 。梅支舵针对含 Mo $<37\%$ 的非标准钼精矿生产钼酸铵及钼酸钠进行了研究,通过提高盐酸浓度、溶液循环等手段,钼的一次氨浸率由 82%~85%提高至 96%以上,减少了废液排放量,随同废液流失的钼占总投入钼量的 0.5%~1.0%,弃渣钼含量由 9%~16%降至 4%以下。

VAN DEN BERG 等^[13]针对含 Mo 18.21%、Fe 3.65%、Cu 2.73%、S 15.3%的低品位钼精矿进行了焙烧—酸浸试验研究,钼精矿在 620~670 °C 下焙烧 5~5.5 h,焙砂含硫 1.9%~2.0%,脱硫率 85%~90%。焙砂采用稀硫酸浸出,铜及少量钼浸出进入溶液,再采用铁粉分步沉淀铜和钼,浸出渣经氨浸—蒸发结晶生产钼酸铵。

陈燕杰^[14]针对含 Mo 25.4%、Si 10.8%、Mg 6.6%的低品位钼精矿进行了焙烧—氨浸—渣碱浸联合处理工艺研究,精矿在 600 °C 下焙烧 2 h,脱硫率 86.40%,钼实收率 98.06%,焙砂在 80 °C、液固比 4:1 条件下浸出 1 h,氨水过量 1.40 倍,碳酸钠用量 18%,钼浸出率 84.38%。氨浸渣采用碳酸钠和氢氧化钠在 90 °C 下浸出,控制浸出时间 2.0 h、液固比 4:1,碳酸钠用量 500 kg/t,氢氧化钠用量 400 kg/t,渣中钼浸出率 90.38%。含钼溶液采用离子交换树脂吸附、氨水—氯化铵溶液解析、蒸发结晶或酸沉生产钼酸铵。

SUN 等^[15]将低品位钼精矿采用 HCl 和 CaCl₂ 在 95 °C 浸出 30 min 后,钼、铈品位分别从 43.6%和 321 mg/kg 提高到 51.3%和 374 mg/kg。纯化后的

精矿加入 SiO₂ 和 Al₂O₃ 作为骨架材料制成球团,在 1 050 °C 下焙烧 30 min,钼、铈挥发率分别为 90.4%和 99.9%,烟气经两段冷凝,一段 500 °C 以上冷凝的挥发物为高纯三氧化钼,二段低温冷凝得到的铈富集物在 25 °C 水浸 30 min,铈浸出率 98.6%。

邓琼等^[16]为提高低品位钼精矿氧化率及铈挥发率,提出了低品位钼精矿两段焙烧工艺,控制一段焙烧温度 675 °C,焙烧时间 1 h,气流由下至上,二段焙烧温度 625 °C,焙烧时间 2 h,气流由上至下,铈挥发率 77.21%,焙砂中钼可溶率达到 83.98%。

2.2 石灰焙烧法

1968 年美国提出了石灰焙烧法,主要用于低品位钼精矿中钼和铈的提取,氧化焙烧过程中加入熟石灰,钼、铈分别转化为钼酸钙和铈酸钙,硫转化为硫酸钙,避免了低浓度二氧化硫气体的产出,铈回收率高,但产出渣量大,钼回收率低,产品质量差。控制石灰与钼精矿装料比为 0.875,焙烧温度 550 °C,焙砂在 80~90 °C 下水浸 1 h 分离铈,铈回收率约 74%,再用 1 mol/L 硫酸在 80~90 °C 下浸出钼,反应时间 2 h,钼以钼酸形式进入溶液,钙以硫酸钙形式进入渣中。为提高铈的回收率,该工艺在 1972 年进行了改进,采用稀硫酸同时浸出焙砂中的钼和铈,铈和钼的浸出率分别达到 94%、98%,后续再用萃取和离子交换法分别回收钼和铈。

1976—1979 年,我国针对湖南宝山铜矿钼精矿石灰焙烧法提取钼、铈进行了技术攻关,并完成了工业试验,焙砂采用硫酸浸出钼和铈、石灰沉钼酸钙、母液萃取或离子交换回收铈,铈回收率超过 86%,钼回收率为 95%,产品钼酸钙代替钼铁经初步试验炼制低钼合金钢在技术上可行。1997 年德兴铜矿在我国首次将石灰焙烧法进行工业应用,石灰与精矿配比 1:1.5,在 700 °C 下焙烧 2 h,焙砂经硫酸浸出—N235 共萃钼铈—酸沉四钼酸铵—201#树脂回收铈,钼、铈总回收率分别为 95.0%和 87.2%^[17]。

GAN 等^[18]对低品位钼精矿氧化焙烧热力学、物相演变规律进行了研究。对该矿石灰焙烧—酸浸工艺及机理进行了研究,MoS₂ 在 450 °C 开始氧化,在 500 °C 开始形成 CaMoO₄ 和 CaSO₄,在 600~650 °C 完成整个反应,且钙化效率 Ca(OH)₂>CaO>CaCO₃。

林泓富^[19]将含 Mo 38.53%、Re 690 g/t 的精矿在 700 °C 石灰焙烧后,采用 60 g/L 硫酸在 70 °C 下浸出 2 h,钼、铈的浸出率分别为 0.79%和 90.50%,实现钼、铈的分离,溶液采用 5%N235 萃取铈,铈萃取率 96%,铈、钼分离系数 815。

2.3 软锰矿法

符剑刚等^[20]采用软锰矿在钼精矿焙烧过程中固硫,发现可有效降低焙烧温度,在450~500℃时,MoS₂的分解率可达到100%,产物主要为MnMoO₄和硫酸锰,避免了二氧化硫对环境的污染,当 $n(\text{MnO}_2)/n(\text{MoS}_2)=9$ 时,硫的转化率接近98%,焙砂经硫酸浸出、萃取回收钼,萃余液净化除杂生产硫酸锰,钼和锰的回收率分别在95%和90%以上。

2.4 苏打烧结法

钼精矿与碳酸钠混合在650~920℃下进行焙烧使钼转化为钼酸钠,硫形成硫酸钠,无二氧化硫气体产出,过程中可加入硝酸钠、氧化铁或氧化铝作为氧化剂,焙烧矿经水浸提取钼。邢楠楠等^[21]针对含Mo 8.4%的精矿,控制配比 $n(\text{Na}_2\text{CO}_3):n(\text{NaNO}_3):n(\text{Mo})=2:0.5:1$,在625℃下焙烧2 h,钼回收率96.76%,焙砂采用1:1氨水在60℃下浸出2 h,氨浸液采用硝酸调节pH=2.0~2.5酸沉钼酸铵,母液中钼含量8.67 g/L,产品纯度93.83%,钼总回收率83.55%。

国外针对印度某含Mo 48.1%、Cu 0.7%、Ni 2.3%的钼矿进行了苏打焙烧法和石灰强化碳热还原法试验^[22]。钼精矿与NaCO₃按照1:0.95质量比混合,在600℃下焙烧0.75 h,焙砂90℃下水浸两次,每次2 h,浸出液碳吸附解吸净化,净化后液加氨水调pH=2酸沉钼酸铵,沉淀物干燥得MoO₃,钼回收率99%。将钼精矿:CaO:碳粉=1:2.5:4(摩尔比)混合,加入丙酮压成15 mm的柱状颗粒,放入坩埚中在1150℃、小于0.1 Pa真空下还原2 h,焙砂淘洗分离CaS。再在1500℃、真空度0.003 Pa下烧结,烧结料熔融电解精炼,钼回收率96%。

2.5 氯化氧化法

钼精矿氯化氧化法分为氯气氯化 and 氯化物熔盐氯化两种,主要是利用氯化物沸点的不同,通过精馏法使五氯化钼、氯化钼与其他金属氯化物分离,达到提纯钼的目的,一般控制反应温度400~500℃。由于MoO₂Cl₂较MoCl₂沸点更低,较容易溶于水,工艺上更倾向于采用有氧存在下的混合氯化氧化法,可以更好地与氯化铁分离。

JUNEJA等^[23]针对印度贾杜古达钼矿副产出的含Mo 30%左右的低品位钼精矿进行了苏打焙烧、石灰焙烧、氯化焙烧及电氧化等多工艺对比。在苏打焙烧工艺中,碳酸钠与精矿质量比为1.05,焙烧温度650℃,焙烧时间1 h,然后80~90℃用水浸

出焙砂2 h,钼浸出率超过99%。石灰焙烧工艺中,按照熟石灰和精矿质量比为0.875,焙烧温度550℃,焙烧时间1 h,然后80~90℃用水浸出焙砂1 h,铼浸出率为74%;焙砂用1 mol/L硫酸在80~90℃下浸出两次,每次两小时,钼浸出率可以达到99%。浸出液用活性炭选择性吸附钼,氨水解吸生产高纯MoO₃。电氧化法钼浸出率为95%,每千克钼电能消耗为29 kWh。苏打焙烧时要放出大量热量,需要控制过程温度以避免物料熔化。石灰焙烧法焙砂可水浸回收铼,较有优势。氯化焙烧法适合处理铜、镍含量较高的低品位钼精矿,分离纯的氯化钼的温度一般在300℃以下,但由SO₂和未反应氯引起的环境问题必须要考虑。电氧化法回收铼的同时可选择性抑制伴生的有色金属杂质,但电能的消耗稍大。

3 常压浸出法

早在1952年,苏联冶金学家Usataya E S就发现水溶液中强碱性和强氧化介质可促进钼的氧化。钼精矿常压浸出法主要有硝酸浸出法、次氯酸钠浸出法、软锰矿氧化浸出法等。

3.1 硝酸浸出法

早在20世纪70年代,苏联、美国等国家就已对钼精矿硝酸氧化法进行了大量研究,钼精矿在加热的25%~50%浓度的硝酸中能迅速分解,生成钼酸、硫酸和一氧化氮。该法易操作,但酸耗量大,成本高,产出的NO对环境存在一定的污染。为降低硝酸的用量,进行了多工艺改进,一是采用密闭容器把NO氧化成硝酸减轻污染,发展成为硝酸氧分解工艺;二是改进原有工艺,如Molyscand公司针对含Mo 46%、Cu 3%、Fe 4%的非标准钼精矿,进行硝酸两段逆流浸出一萃取提钼铼工业试验,均在90℃下浸出3 h,硝酸浓度40%。钼浸出率为99%,铼浸出率为95%,每吨钼酸铵产品硝酸用量降到3.0 t。

3.2 次氯酸钠浸出法

为防止次氯酸钠分解,该法反应温度一般不超过40℃,控制NaClO浓度20~40 g/L、pH为9左右,在此条件下含Mo 5%~23%的矿钼浸出率可达96%~98%左右。该法虽浸出率高、选择性好,但浸出剂耗量大,成本高,仅适于从总硫量很低的原料中回收钼。

CAO等^[24]针对含钼41.4%、铜2.2%的钼精矿,采用盐酸-氯酸钠进行浸出,控制盐酸浓度20%、反应时间4 h、液固比10:1、反应温度70℃,氯酸钠与MoS₂摩尔比3.21,钼浸出率98%以上。

ABDOLLAHI 等^[25]也进行了相似研究,在盐酸浓度 35%、氯酸钾和氯酸钠 25 g 条件下,控制反应温度 65~70 ℃、反应时间 4 h,钼、铼的浸出率分别为 85%和 100%。

3.3 软锰矿氧化浸出法

在酸性条件下,软锰矿可以氧化分解辉钼矿,同时软锰矿还原为硫酸锰^[26]。在软锰矿为 1.3 当量、催化剂适量、硫酸浓度 8 mol/L、95 ℃反应 4 h 的最佳条件下,钼浸出率大于 95%。该方法设备简单、能耗低、投资少。

另有研究表明,酸性条件下过氧化氢和乙二醇可促进钼的浸出^[27-28]。在硫酸和过氧化氢浓度均为 0.5 mol/L 条件下浸出钼精矿,钼浸出率 73.0%,为解决过氧化氢分解较快问题,采用新鲜过氧化氢,钼浸出率可提高到 94.5%,乙二醇可促进钼的萃取,提高过氧化氢的稳定性。电化学研究表明,过氧化氢的分解动力学快于辉钼矿的氧化动力学,乙二醇通过增加过氧化氢的分解阻力和降低辉钼矿的氧化阻力来提高回收率。

4 加压氧化法

钼精矿加压氧化法实现了物料的全湿法冶炼,硫以硫酸根形式进入溶液,避免了二氧化硫的污染;适于处理铜、铼、铁等含量高的钼精矿,尤其适于处理低品位钼精矿,金属综合回收率高。选矿过程中可适当降低钼精矿品位,提高金属综合回收率。钼精矿加压氧化法根据操作介质的不同可分为酸性加压氧化法和碱性加压氧化法两大类^[29]。

4.1 酸性加压氧化法

钼精矿在 180~240 ℃、2.5~4.0 MPa 下进行加压氧化,80%的钼以 H_2MoO_4 或 MoO_3 形式进入渣中,其余以 $\text{MoO}_2(\text{SO}_4)$ 、 $\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{SO}_4)$ 、 MoO_2^{2+} 等形式进入溶液。溶液经萃取、吸附或置换法回收钼和铼,渣经氨浸、酸沉生产钼酸铵或生产钼酸钠等。为降低反应温度和压力,通常添加一定量的添加剂,如硝酸、硝酸钠、硫酸铁、硫酸铜、活性炭^[30]等。硝酸法也称为塞钼利法(Symoly Process)或 NSC 法^[31],加入理论量 3.5%~4.5%硝酸,反应温度可降至 150~160 ℃,反应时间可由 8 h 缩短至 2 h。主要由于硝酸可增大溶液中含氧量,由 12.5 mol/m³ 提高到 406.9 mol/m³,但氮氧化物易造成环境的污染,且处理成本较高。

4.1.1 无硝酸

1962 年日本学者 Sada Koji 提出钼精矿加压浸

出技术,含 Mo 55.5%、Cu 4.4%的精矿在 200 ℃、氧分压 2 MPa 下反应 6 h,钼的转化率达到 98.4%,渣经氨浸—酸沉—焙烧得到品位 78%的氧化钼^[32-33]。

1980 年德国的 GUNTER 等^[34]提出采用两段循环处理钼精矿。一段控制精矿粒度 5 μm,在 250~300 ℃下加压氧化,矿浆不过滤加入钼精矿浆化后再进行加压浸出,直至溶液硫酸浓度达到 80~120 g/L。二段滤液加入氧化钙中和至 pH=0.9~1.5,石膏过滤后,滤液返回加压浸出浆化工序,直至中和后液中杂质含量较高时回收杂质金属。1983 年进行了改进,将精矿粒度增大至 70~90 μm,一次滤液加石灰或碳酸钙中和形成石膏,滤液返回浆化,通过循环二次滤液将浆液密度保持在 100~150 g/L。1985 年进一步改进,将反应温度调整至 230~245 ℃,氧分压在 0.1~0.5 MPa,以降低矿浆密度。将粒度为 20~90 μm,含 Mo 53.7%、Cu 1.2%的精矿在矿浆浓度 15%、温度 230 ℃、氧分压 1 MPa、釜内总压 3.8 MPa 下反应 2 h 后,得到含 Mo 63.1%的工业氧化钼,滤液含硫酸 20 g/L,返回加压釜中循环一定次数后石灰乳中和。吨级工业试验表明,该工艺钼的回收率 99%。

1998 年 SWEETSTER 等^[35]提出加压浸出一选矿法处理钼精矿。2000 年肯尼科特犹他铜业公司 KETCHAM 等^[36]提出,将加压氧化渣碱浸液与加压浸出液混合萃取提钼。将含 Mo 15.7%、Cu 3.8%和 S 14.4%的低品位钼精矿,在 200 ℃、总压 2 MPa 下加压氧化浸出 2 h,浸出渣采用碳酸钠-氢氧化钠或氨水在 50~55 ℃下浸出 2 h,浸出渣送冶炼厂回收金、铜等,碱浸液与加压浸出液混合后采用 Alamine 336 或 304 萃取,萃余液硫化沉铜,废液石灰中和送尾矿库^[37],负载有机相氨水反萃,反萃液硫酸镁除磷砷后蒸发结晶生产二钼酸铵,钼品位可达到 55%以上,产品质量及回收率均远高于选矿—焙烧工艺。

研究表明,矿浆中硫酸和铁离子浓度对钼加压浸出具有一定的影响。BALLIETT 等^[38]提出低品位钼精矿在 200~220 ℃、氧分压 0.3~0.9 MPa 条件下加压氧化后,溶液及渣处理工艺流程有:1)溶液分步铁粉置换铜和钼,加压渣采用 NaCO_3 -NaOH 浸出后萃取回收钼,最终生产二钼酸铵;2)溶液萃取钼、铁粉置换铜,加压渣氨水浸出、蒸发结晶生产 ADM;3)加压浸出后矿浆采用 NaCO_3 -NaOH 浸出,滤渣送冶炼厂,溶液萃取回收铼、钼,反萃液蒸发结晶生产 ADM。将含 Mo 25.5%~29.3%的精矿在

210~220 ℃、氧分压 0.6~0.7 MPa 下加压氧化 2 h, 99% 以上的辉钼矿被氧化, 其中 80% 以上的氧化钼为不溶性氧化钼。溶液中加入铁屑分别沉淀铜和钼, 钼返回加压浸出系统。加压渣采用 NaCO_3 - NaOH 浸出 2 h, 溶液中加入硫酸调整 $\text{pH}=4\sim 4.5$ 以降低砷、磷、硒、硅等含量, 采用 10% 2-十三胺+5% 癸醇+85% 溶剂萃取, 用浓氨水和氨气解吸, 加入少量钼酸铁和硫化铵除杂后蒸发结晶生产二钼酸铵。

在工业生产方面, 2009 年 FCX 的亚利桑那州巴格达(Bagdad)铜矿将原有铜精矿加压浸出生产线升级改造为钼精矿浸出系统生产氧化钼, 年产能 9 070 t, 但未见相关报道, 2019 年该厂选矿日处理铜钼矿石 81 600 t, 年产钼精矿 5 900 t。力拓集团肯尼科特尤他铜业公司 2010 年宣布投资 2.7 亿美元在麦格纳(Magna)建设钼加压浸出厂处理不合格钼精矿, 以提高钼回收率, 同时综合回收钼、铼, 建设规模为年产钼 1.36 万 t, 铼 4 t, 2012 年开工建设, 原计划 2014 年投产, 但 2013 年停止建设, 后宣布彻底终止该项目, 2017 年拆除。

国内针对钼精矿无硝酸加压浸出也进行了大量研究工作。2007 年矿冶集团针对高铼钼精矿完成加压氧化小型及扩大试验, 通过加入适量添加剂提高反应速度, 过程反应温度 180 ℃^[39]。2008 年完成秘鲁特罗莫克(Toromocho)钼中矿加压氧化小型试验, 受原矿中滑石等影响, 该矿可产出的钼精矿品位仅 20% 左右。另外针对国内多家企业钼精矿进行了试验研究^[40]。2014 年中铝在秘鲁建成年产 6 200 t Mo 的加压氧化厂, 但受原料等影响未投产。2017 年矿冶集团针对洁源铀钼矿进行了加压氧化试验研究, 2019 年洁源铀业建成了首条铀钼矿氧压浸出生产线, 年处理复杂钼矿 20 万 t。

4.1.2 添加硝酸

硝酸可有效降低钼精矿加压氧化反应温度及压力, 1964 年 Bjorling G 等研究表明, 在密闭加压条件下硝酸可浸出钼精矿生产氧化钼, 1976 年诺兰达矿业有限公司 KERFOOT 等^[41]提出采用 20~50 g/L 硝酸和 0~750 g/L 硫酸浸出钼精矿生产氧化钼, 在 120~160 ℃、氧分压 0.68~1.7 MPa 下反应 4 h, 氧化钼中硫含量 $<0.1\%$, 浸出液直接返回或部分中和后返回加压浸出。Anderson 对含 Mo 34.2%、Cu 4.3% 和 Re 0.181% 的钼精矿进行加压酸浸, 在初始硫酸浓度 75 g/L、氧分压 620 kPa、矿浆浓度 25 g/L、矿物粒度 $-10\ \mu\text{m}$ 占 80%、温度 125 ℃、氮氧化物浓度 2 g/L 的条件下浸出 1 h, 钼、铜和铼的

转化率分别为 94.3%、96.1% 和 92.8%。

Amer A M 针对含钼 30.2% 的钼精矿, 在 200 ℃、硝酸浓度 10%、氧分压 1.5 MPa 条件下浸出 30 min, 钼的回收率达到 96%, 浸出时间不到常规加压工艺的 1/7。KHOSHNEVISAN 等^[42]对钼精矿硝酸加压浸出动力学进行了研究, 发现浸出过程受化学反应控制, 反应活化能为 68.8 kJ/mol, 在硝酸浓度 50 g/L、矿物粒度 $-40\ \mu\text{m}$ 占 80%、氧分压 1.2 MPa、浸出温度 150 ℃、浸出时间 2 h 条件下, 钼转化率 99.36%。Fedulov 等用硝酸钠或硝酸钾代替硝酸加压氧化钼精矿, 钼的转化率为 95%~99%, 硝酸盐用量和硝酸用量相比有所增加, 但硝酸盐在运输、储存及价格等方面比硝酸有一定的优越性。

我国 20 世纪 70 年代就对钼精矿硝酸加压氧化法进行了研究, 株洲硬质合金厂 1980 年进行了工业应用, 初始采用硝酸进行加压浸出, 1985 年改为运输便利的硝酸钠, 钼的分解率提高了 6%, 2000 年停止生产^[43]。处理原料为湖南宝山铜矿所产辉钼矿, 含 Mo 43%~47%、Re 0.04%~0.06%、Cu 0.2%~0.04%。控制钼精矿(kg): 洗液(m^3): 硝酸钠(kg) 配比为 1:(1.6~2.5):(0.22~0.24), 在 200 ℃、总压 3.6~4.0 MPa 下反应 2 h, Mo 转化率达到 98% 以上, 溶液首先采用 2.5%~3% N_235 萃铼, 再用 20% N_235 萃钼, 钼回收率 98%~99%, 铼回收率 96%~98%。加压釜体积 3 m^3 , 每年生产金属钼产品 150~200 t。

矿冶集团^[44]2003 年针对吉林某钼精矿进行了硝酸加压氧化试验研究, 在 160 ℃、硝酸浓度 28.89 g/L、氧分压 350 kPa 条件下反应 3 h, 钼转化率可达到 99% 以上。MU 等^[45]研究了辉钼矿加压酸浸过程中的转变行为, 当硝酸钠与二硫化钼质量比 1:4、温度 150 ℃、硫酸浓度 40 g/L、氧分压 0.8 MPa、液固比 6:1、反应时间 2 h 时, 钼转化率为 97.95%, 浸出率为 18.48%。

4.2 碱性加压氧化

钼精矿在加压富氧条件下采用 NaOH 、 Na_2CO_3 、氨水等进行浸出, 经萃取法回收钼、铼, 与酸性加压氧化法相比, 反应介质对设备腐蚀小, 设备材质易解决, 但碱耗量大, 碱浸液需经酸化才能萃取。苏联工作者曾用此工艺处理含 Mo 5.8%~6.3%、Cu 6%~9% 的低品位矿, NaOH 用量为理论量的 103%~105%, 氧分压为 0.2 MPa, 在 130 ℃下浸出 7 h 后, 钼与铼的浸出率均为 98%~99%, 溶液含 Mo 12~20 g/L, Re 20~40 mg/L, Na_2SO_4 170~180 g/L。

索波里研究发现,当反应时间进行到 1/3 时,钼浸出率已接近 80%,并提出了钼精矿碱性浸出—浮选工艺,即浸出进行到 80%左右时结束过程,浸出渣浮选回收钼,最终渣中钼小于 0.85%,钼、铼回收率大于 99%,反应时间明显缩短^[46]。

我国第一家采用氧压碱浸—萃取工艺处理钼精矿的工厂于 1990 年 9 月在陕西宝鸡试产成功^[47],设计能力为年产钼酸铵 200 t,副产高纯硫酸钠 500 t,2005 年停产。钼精矿平均含 Mo 45.90%、Cu 0.171%。按照钼精矿:氢氧化钠:水=100:115:1 000 混合,在 160℃、总压 1.5 MPa 下反应 3 h,钼浸出率 98.5%以上,浸出液酸化至 pH=1.5 后,采用 10%叔胺 7301+15%仲伯混合醇萃取、酸沉生产钼酸铵,全过程钼工艺回收率 95.54%,实收率 91.63%。

唐忠阳等^[48]采用加压碱浸法处理含 Mo 15.82%、Cu 6.7%的铜钼中矿,碱用量为理论量 1.4 倍,反应温度 150℃,总压 1.0 MPa,反应时间 4 h,钼浸出率 98%,铜沉淀进入渣中,实现铜钼分离,溶液中钼萃取回收。伍赠玲等^[49]也针对低品位钼精矿进行了热压碱浸—浮选试验研究,钼总回收率 99.48%。

沈裕军等^[50]提出了一种通过加压氨浸从钼精矿中提取钼酸铵的方法。2000 年在安徽进行工业应用,采用立式加压釜间断操作,年处理高铼钼精矿 2 000 t。浸出过程控制反应温度 160~170℃,总压 2.8 MPa,氨水浓度 13%~15%,反应时间 6 h,钼、铼回收率分别达到 94%和 95%以上。

5 生物氧化浸出法

生物浸出法能耗低、成本低、流程简单,但生成周期长,矿石选择性差,较适于处理贫矿、尾矿和含钼废渣等,尚无工业应用。NASERNEJAD 等^[51]利用氧化亚铁硫杆菌浸出含钼 27.4%的低品位钼矿,在 pH 为 1.5、温度 30℃条件下浸出 40 d,钼、铜的浸出率均达 93%以上。MISHRA 等^[52]的研究表明,钼的细菌浸出作用机理是细菌的间接作用,即钼的浸出是细菌氧化 Fe^{2+} 生成 Fe^{3+} 作为浸出剂所作用的结果。陈家武等^[53]、黄明清等^[54]对辉钼矿细菌浸出研究进展进行了详细介绍。

6 电氧化法

美国矿务局 20 世纪 70 年代末提出电氧化法处理含 Mo 35.6%、有机碳 19.02%、S 29.6%、Re 0.113%的钼精矿,在弱酸性(pH=5~7)或弱碱性(pH=8.5~9.0)溶液中,常温下先以氯化钠溶液

调成矿浆放在阳极区进行氧化,钼铼浸出进入溶液^[55]。滤液经 SO_2 处理使 pH 下降,并破坏 ClO_3^- ,以叔胺或癸醇萃取回收钼铼,反萃液活性炭吸附分离铼。半工业试验中钼铼浸出率达 90%~97%,每千克钼电耗 21.8~24.4 kWh。符剑刚等^[56]对超声强化电氧化法进行了研究,超声波的介入可大大提高电氧化浸出的电流效率。

7 结论

辉钼矿是钼冶炼的主要原料,工业生产中一般采用回转窑、多膛炉焙烧法处理标准钼精矿生产氧化钼或钼酸盐,复杂钼精矿受品位及杂质含量影响,采用传统冶炼工艺存在炉料烧结、脱硫率低、金属回收率低等问题。目前工业生产及研究中对非标准钼精矿的处理主要分为两大类,一是通过脱除钼精矿中的铜、铅、硅等杂质提高精矿品位,进行钼精矿的提纯;二是通过火法或湿法冶炼工艺进行转化,生产氧化钼或钼酸铵(钠)。火法冶炼工艺分为氧化焙烧法、石灰焙烧法、软锰矿法、苏打焙烧法及氯化氧化法,前两者均有过工业应用实例,但仍存在回收率低、处理成本高等问题。钼精矿湿法冶炼分为常压浸出和加压浸出两大类,常压浸出主要有硝酸浸出、次氯酸钠浸出、软锰矿浸出法等,加压浸出分为酸性加压氧化法、碱性加压氧化法等。加压氧化法具有原料适应性强、金属综合回收率高等优点,具有较强的竞争优势,且已有工业应用的实例。

参考文献

- [1] 张启修,赵秦生. 钨钼冶金[M]. 北京:冶金工业出版社,2005.
ZHANG Q X, ZHAO Q S. Tungsten-molybdenum metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2005.
- [2] 李相良,李贺,郑朝振,等. 钼精矿沸腾焙烧铜、铁行为研究[J]. 中国资源综合利用,2016,34(9):23-25.
LI X L, LI H, ZHENG C Z, et al. Study on the behaviors of Cu and Fe in the process of molybdenum fluosolid roasting[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2016, 34(9): 23-25.
- [3] 厉学武,陈丽娟,刘彦英,等. 高杂钼精矿净化技术研究[J]. 中国钼业,2015,39(6):46-47.
LI X W, CHEN L J, LIU Y Y, et al. Purification technics study on the molybdenum concentrate with rich impurity element[J]. China Molybdenum Industry, 2015, 39(6): 46-47.

- [4] BARTZ W J, RUIZ M C, PADILLA R. Copper removal from molybdenite concentrate by sodium dichromate leaching [J]. *Hydrometallurgy*, 1998, 48: 313-325.
- [5] 李哲, 边明文. 低品位钼精矿的化学提纯实验研究[J]. *中国钼业*, 2007, 31(3): 35-37.
LI Z, BIAN M W. Research on chemical purifying experiment of the low grade molybdenum ore[J]. *China Molybdenum Industry*, 2007, 31(3): 35-37.
- [6] 杨洪英, 俞娟, 佟琳琳, 等. 低品位复杂钼精矿的提纯工艺[J]. *中国有色金属学报*, 2013, 23(7): 2012-2018.
YANG H Y, YU J, TONG L L, et al. Purification process of low-grade complex molybdenite concentrate[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2013, 23(7): 2012-2018.
- [7] JONES D L. Process for the treatment of molybdenum concentrate: WO03048400[P]. 2003-06-12.
- [8] 蒋开喜, 王海北, 王玉芳, 等. 一种复杂铜钼矿的处理方法: CN104846216B[P]. 2017-08-04.
JIANG K X, WANG H B, WANG Y F, et al. A treatment method for complex copper-molybdenum ore: CN104846216B[P]. 2017-08-04.
- [9] SPEDDEN H R, PRATER J D, QUENEAU P B, et al. Acid bake-leach-flotation treatment of off-grade molybdenite[J]. *Metallurgical Transactions*, 1971(2): 3115-3122.
- [10] RAFAEL P, HUGO L, MARIA C R. Kinetics of copper dissolution in the purification of molybdenite concentrates by sulfidation and leaching[J]. *Hydrometallurgy*, 2013, 137: 78-83.
- [11] 胡喜荣. 低品位钼精矿生产钼酸铵的实践[J]. *江苏冶金*, 1984(4): 58-60.
HU X R. Production experience of ammonia molybdate from low grade molybdenum concentrate [J]. *Jiangsu Metallurgy*, 1984(4): 58-60.
- [12] 陈礼运, 汪洋, 朱传贵, 等. 用铜钼伴生的超低品位钼精矿生产钼酸钠的工业实践[J]. *中国钼业*, 1999, 23(1): 27-28.
CHEN L Y, WANG Y, ZHU C G, et al. Industrial practice on production sodium molybdates from ultra-low grade molybdenum concentrates[J]. *China Molybdenum Industry*, 1999, 23(1): 27-28.
- [13] VAN DEN BERG J A M, YANG Y, NAUTA H H K, et al. Comprehensive processing of low grade sulphidic molybdenum ores[J]. *Minerals Engineering*, 2002(15): 879-883.
- [14] 陈燕杰. 低品位钼精矿提取钼的研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2011.
- CHEN Y J. Study on the extraction of molybdenum from low grade molybdenite concentrate [D]. Shenyang: Northeastern university, 2011.
- [15] SUN H, YU J J, LI G H, et al. Co-volatilizing-water leaching process for efficient utilization of rhenium-bearing molybdenite concentrate[J]. *Hydrometallurgy*, 2020, 192: 105284. DOI: 10. 1016/j. hydromet. 2020. 105284.
- [16] 邓琼, 范晓慧, 甘敏, 等. 两段焙烧强化含铼低品位钼精矿的氧化分离[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2019, 50(8): 1778-1786.
DENG Q, FAN X H, GAN M, et al. Oxidation separation of low-grade molybdenum with rhenium-bearing by two-stage roasting [J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2019, 50(8): 1778-1786.
- [17] 邹振球, 周勤俭. 钼精矿石灰焙烧-N235 萃取工艺提取钼铼[J]. *矿冶工程*, 2002, 22(1): 79-82.
ZOU Z Q, ZHOU Q J. Recovery of molybdenum and rhenium from molybdenite concentrate by lime roasting-N235 extraction method [J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2002, 22(1): 79-82.
- [18] GAN M, FAN X H, CHEN X L, et al. Reaction mechanisms of low-grade molybdenum concentrate during calcification roasting process [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2016, 26(11): 3015-3023.
- [19] 林泓富. 钼精矿中铼回收工艺研究[J]. *有色冶金设计与研究*, 2016, 37(4): 10-13.
LIN H F. Research on recovery process of rhenium in molybdenum concentrate [J]. *Nonferrous Metals Engineering & Research*, 2016, 37(4): 10-13.
- [20] 符剑刚, 钟宏, 吴江丽, 等. 软锰矿在辉钼矿焙烧过程中的固硫作用[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2005, 36(6): 994-1000.
FU J G, ZHONG H, WU J L, et al. Sulfur-retained in roasting process of molybdenite concentrate by pyrolusite [J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2005, 36(6): 994-1000.
- [21] 邢楠楠, 邓桂春. 低品位钼矿制备钼酸盐的研究[J]. *黄山学院学报*, 2010(3): 32-34.
XING N N, DENG G C. Research on the preparation of ammonium molybdate from low grade molybdenum ore [J]. *Journal of Huangshan University*, 2010(3): 32-34.
- [22] 刘汉钊(摘译). 用化学处理法从低品位辉钼矿精矿中回收钼[J]. *中国有色冶金*, 2007, 36(2): 7-12.
LIU H Z (Translated selectively). Chemical processing of a low grade molybdenite concentrate to recovers

- molybdenum[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2007, 36(2):7-12.
- [23] JUNEJA J M, SINGH S, BOSE D K. Investigations on the extraction of molybdenum and rhenium values from low grade molybdenite concentrate[J]. Hydrometallurgy, 1996, 41:201-209.
- [24] CAO Z F, ZHONG H, QIU Z H, et al. A novel technology for molybdenum extraction from molybdenite concentrate[J]. Hydrometallurgy, 2009, 99:2-6.
- [25] ABDOLLAHI H, NOAPARAST M, SHAFAEI S Z, et al. Acidic leaching with chlorate as oxidizing agent to extract Mo and Re from molybdenite flotation concentrate in a copper plant[J]. Separation Science and Technology, 2015, 50:2396-2404.
- [26] 顾珩, 李洪桂, 刘茂盛. 辉钼矿湿法浸出新工艺研究[J]. 中国钼业. 1997, 21(5):30-33.
- GU H, LI H G, LIU M S. Study on new wet leaching of molybdenite[J]. China Molybdenum Industry, 1997, 21(5):30-33.
- [27] SHOGHIAN-ALANAGHI A, ZAMHARIR A J, AGHAJANI H, et al. Improving the leaching rate of molybdenite concentrate using oxidants by adding ethylene glycol and oxygen; kinetic study[J]. Mining, Metallurgy & Exploration, 2022, 39:1753-1761.
- [28] BAI Y L, WANG W, XIE F, et al. Effect of H_2O_2 and ethylene glycol on molybdenite dissolution in H_2SO_4 solution[J]. Transactions of the Indian Institute of Metals, 2023, 76:39-47.
- [29] 蒋开喜. 加压湿法冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2016.
- JIANG K X. Pressure hydrometallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2016.
- [30] 王玉芳, 赵磊, 张磊, 等. 钼精矿加压氧化过程中添加剂的选择[J]. 有色金属(冶炼部分), 2009(1):18-20.
- WANG Y F, ZHAO L, ZHANG L, et al. Selection of additives for molybdenum concentrate pressure oxidation[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2009(1):18-20.
- [31] 张文钰. POX 和 NSC 研究进展[J]. 中国钼业, 2009, 33(2):5-10.
- ZHANG W Z. Progress of research on POX and NSC[J]. China Molybdenum Industry, 2009, 33(2):5-10.
- [32] 谢铿, 王海北, 张邦胜. 辉钼矿加压湿法冶金技术研究进展[J]. 金属矿山, 2014, 43(1):74-79.
- XIE K, WANG H B, ZHANG B S. Progress of pressure hydrometallurgy of molybdenite concentrate[J]. Metal Mine, 2014, 43(1):74-79.
- [33] 王海北, 李贺, 王玉芳. 稀贵金属加压浸出技术现状及展望[J]. 有色金属(冶炼部分), 2021(6):1-9.
- WANG H B, LI H, WANG Y F. Status and prospect on pressure leaching technologies for rare and precious metals[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2021(6):1-9.
- [34] GUNTER B F. Method of recovering molybdenum oxide; US4512958[P]. 1985-04-23.
- [35] SWEETSTER W H, HILL L N. Process for autoclaving molybdenum disulfide; US5804151[P]. 1998-09-08.
- [36] KETCHAM V J, COLTRINARI E L, HAZEN W W. Pressure oxidation process for the production of molybdenum trioxide from molybdenite; US6149883[P]. 2000-11-21.
- [37] MARSDEN J O, BREWER R E, ROBERTSON J M, et al. Method for recovering metal values from metal-containing materials using high temperature pressure leaching; US7473413[P]. 2009-01-06.
- [38] BALLIETT R W, KUMMER W, LITZ J E, et al. Production of pure molybdenum oxide from low grade molybdenite concentrates; US20050019247A1 [P]. 2005-01-27.
- [39] JIANG K X, WANG Y F, ZOU X P, et al. Extraction of molybdenum from molybdenite concentrates with hydrometallurgical processing [J]. JOM, 2012, 64:1285-1289.
- [40] 李贺, 王海北, 王玉芳, 等. 低品位钼精矿加压氧化工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2019(8):48-51.
- LI H, WANG H B, WANG Y F, et al. Technical study on pressure oxidation for low-grade molybdenum concentrate[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2019(8):48-51.
- [41] KERFOOT D G E, STANLEY R W. Hydrometallurgical production of technical grade molybdenic oxide from molybdenite concentrates; US03988418A [P]. 1976-10-26.
- [42] KHOSHNEVISAN A, YOOZBASHIZADEH H. Determination of optimal conditions for pressure oxidative leaching of Sarcheshmeh molybdenite concentrate using Taguchi method[J]. Journal of Mining and Metallurgy Section B: Metallurgy, 2012, 48(1):89-99.
- [43] 李天锁. 氧压煮钼精矿工艺的应用研究[J]. 中国钼业. 2018, 42(3):38-43.
- LI T S. Application research on molybdenum concentrate pressure oxidation technology[J]. China Molybdenum Industry, 2018, 42(3):38-43.
- [44] 王玉芳, 刘三平, 王海北. 钼精矿酸性介质加压氧化生产钼酸铵[J]. 有色金属, 2008, 60(4):91-94.
- WANG Y F, LIU S P, WANG H B. Acid pressure

- oxidation process to produce ammonia molybdate from molybdenum concentrate[J]. *Nonferrous Metals*, 2008, 60(4):91-94.
- [45] MU W Z, ZHANG T A, LU G Z, et al. Transformation behavior of molybdenum during pressure oxidation process of molybdenite concentrate[J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2011, 79:258-263.
- [46] 公彦兵, 沈裕军, 丁喻, 等. 辉钼矿湿法冶金研究进展[J]. *矿冶工程*, 2009, 29(1):78-81.
GONG Y B, SHEN Y J, DING Y, et al. Development of hydrometallurgical processes of molybdenite [J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2009, 29(1):78-81.
- [47] 程光荣, 马秀华, 王述吉, 等. 用压热浸出和溶剂萃取技术生产钼酸铵[J]. *湿法冶金*, 1994, 13(3):27-32.
CHENG G R, MA X H, WANG S J, et al. Ammonium molybdate production with autoclave leaching and solvent extraction[J]. *Hydrometallurgy of China*, 1994, 13(3):27-32.
- [48] 唐忠阳, 李洪桂, 霍广生. 高压氧分解-萃取法回收铜钼中矿中的钼[J]. *稀有金属与硬质合金*, 2003, 31(1):1-3.
TANG Z Y, LI H G, HUO G S. Recovery of molybdenum from copper and molybdenum middings by high-pressure oxygen digestion-extraction [J]. *Rare Metals and Cemented Carbides*, 2003, 31(1):1-3.
- [49] 伍赠玲, 石仑雷. 低品位钼精矿热压碱浸-浮选工艺回收钼试验[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2019(7):54-57.
WU Z L, SHI L L. Recovery of low-grade molybdenum concentrate by alkali pressure oxidation and flotation process[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2019(7):54-57.
- [50] 沈裕军, 公彦兵, 丁喻, 等. 通过加压氨浸从钼精矿中提取钼酸铵的方法:CN101736153A[P]. 2010-06-16.
SHEN Y J, GONG Y B, DING Y, et al. Method for extracting ammonium molybdate from molybdenum concentrate by pressure ammonia leaching:CN101736153[P]. 2010-06-16.
- [51] NASERNEJAD B, KAGHAZCHI T, EDRISI M, et al. Bioleaching of molybdenum from low-grade copper ore[J]. *Process Biochemistry*, 1999, 35:437-440.
- [52] MISHRA D, KIM D J, RALPH D E, et al. Bioleaching of vanadium rich spent refinery catalysts using sulfur oxidizing lithotrophs [J]. *Hydrometallurgy*, 2007, 88:202-209.
- [53] 陈家武, 高从谞, 张启修, 等. 辉钼矿生物浸出的研究现状与展望[J]. *稀有金属与硬质合金*, 2008, 36(1):46-50.
CHEN J W, GAO C J, ZHANG Q X, et al. Current and future development of molybdenite bioleaching process[J]. *Rare Metals and Cemented Carbides*, 2008, 36(1):46-50.
- [54] 黄明清, 王贻明, 杨保华, 等. 辉钼矿的生物浸出研究进展[J]. *中国钼业*, 2011, 35(4):14-17.
HUANG M Q, WANG Y M, YANG B H, et al. Current status of bioleaching of molybdenite[J]. *China Molybdenum Industry*, 2011, 35(4):14-17.
- [55] 符剑刚, 钟宏, 黄永平, 等. Mn^{3+}/Mn^{2+} 间接电氧化法湿法分解辉钼矿[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2004, 35(5):797-801.
FU J G, ZHONG H, HUANG Y P, et al. Indirect electro-oxidation of molybdenite by Mn^{3+}/Mn^{2+} [J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2004, 35(5):797-801.
- [56] 符剑刚, 钟宏, 彭斌. 超声强化电氧化法湿法分解辉钼矿[J]. *过程工程学报*, 2005, 5(4):389-393.
FU J G, ZHONG H, PENG B. Ultrasonic intensified hydrometallurgical process of electro-oxidation for molybdenum concentrate[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2005, 5(4):389-393.