

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2023.05.012

复杂钼钨矿石溶浸试验

王鑫尧^{1,2}, 杨洪英^{1,2}, 康建^{1,2}, 赵涵^{1,2}

(1. 多金属共生矿生态化冶金教育部重点实验室, 沈阳 110819;

2. 东北大学 冶金学院, 沈阳 110819;)

摘要:某钼钨矿石钼、钨品位较低,其中钼含量 0.36%、钨含量 0.88%, $-38\ \mu\text{m}$ 占 90%,矿石中矿物物相复杂、有用矿物粒度小且较为分散,矿物颗粒连生情况极其复杂。采用焙烧—化学浸出的方式回收钼、钨,开展了液固比、药剂用量、浸出温度和浸出时间的研究。研究表明:在液固比 6 mg/g、氧化剂 A 用量 10 kg/t、碱性浸出剂 B 和 C 用量分别为 80 kg/t 和 9 kg/t、浸出时间 4 h、浸出温度 80 ℃ 的条件下,钼的浸出率为 83.79%,钨的浸出率为 39%。通过细磨强化, $-20.043\ \mu\text{m}$ 占 90%,在同样条件下钼浸出率达到 94.11%,钨浸出率为 60.74%,取得了较好的浸出效果。

关键词: 矿石;化学浸出;浸出率;钼;钨

中图分类号:TF841

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2023)05-0075-06

Leaching Experiment of Low-grade Complex Molybdenum Tungsten Ore

WANG Xin-yao^{1,2}, YANG Hong-ying^{1,2}, KANG Jian^{1,2}, ZHAO Han^{1,2}

(1. Key Laboratory of Ecological Metallurgy of Polymetallic Symbiotic Ore, Ministry of Education, Shenyang 110819, China;

2. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: The grade of molybdenum and tungsten in a molybdenum and tungsten ore is low, with molybdenum content of 0.36% and tungsten content of 0.88%, and $-38\ \mu\text{m}$ accounts for 90%. The mineral matter in the ore is complex, the useful mineral particle size is small and relatively dispersed, and the continuous growth of mineral particles is extremely complex. Tungsten and molybdenum was extracted and recovered by roasting - chemical leaching. Effects of ratio of liquid to solid, dosage of leaching agent, leaching temperature and leaching time on leaching were carried out. The results show that leaching rate of molybdenum and tungsten is 83.79% and 39% respectively under the conditions including ratio of liquid to solid of 6 mg/g, dosage of oxidant A of 10 kg/t, dosage of alkaline leaching agent B and C is 80 kg/t and 9 kg/t respectively, leaching time of 4 h, and leaching temperature of 80 ℃. Through fine grinding strengthening with $-20.043\ \mu\text{m}$ accounts for 90%, under the same conditions, the leaching rate of molybdenum and tungsten is 94.11% and 60.74% respectively, and good leaching effect is obtained.

Key words: ore; chemical leaching; leaching rate; molybdenum; tungsten

我国钼钨资源丰富,钼资源储量占世界储量的 53%,钨资源储量占世界储量的 55.8%,二者储量

均居于世界首位^[1-2]。钼和钨因具有良好的力学性能和化学物理性能^[3]被广泛应用于钢铁、化工、航空

收稿日期:2023-02-23

基金项目:辽宁省“揭榜挂帅”科技计划重大项目(2022JH1/10400024);国家自然科学基金资助项目(52274348)

作者简介:王鑫尧(1997-),男,硕士研究生;通信作者:杨洪英(1960-),女,教授,博士生导师

航天等领域^[4-9],属于战略金属^[10]。我国钼钨的消耗量极大,其中2020年,我国钼产量为88 450 t,占全球钼产量的32.37%,钨产量更是达到了69 000 t,占全球钨产量的82.14%。伴随着钼钨矿石的大量消耗,高品位、易处理的钼矿和钨矿已经越来越少,低品位复杂钼钨矿石成为获取钼钨资源的必要选择。某钼钨矿石是典型的低品位、高氧化矿石,其矿石矿物组成复杂,钼钨矿物矿物复杂,以钼钨钙矿、辉钼矿、白钨矿的形式嵌布,矿物粒度极其细小。采用选矿方法很难解决,成为企业生产难题。本文通过工艺矿物学研究,查明了钨钼矿石性质,以及冶金工艺矿物学特征,最终采用化学浸出思路,对低品位复杂钼钨矿石进行钼钨溶浸和分离,以期获得新的突破。

1 试验部分

1.1 试验药品及设备

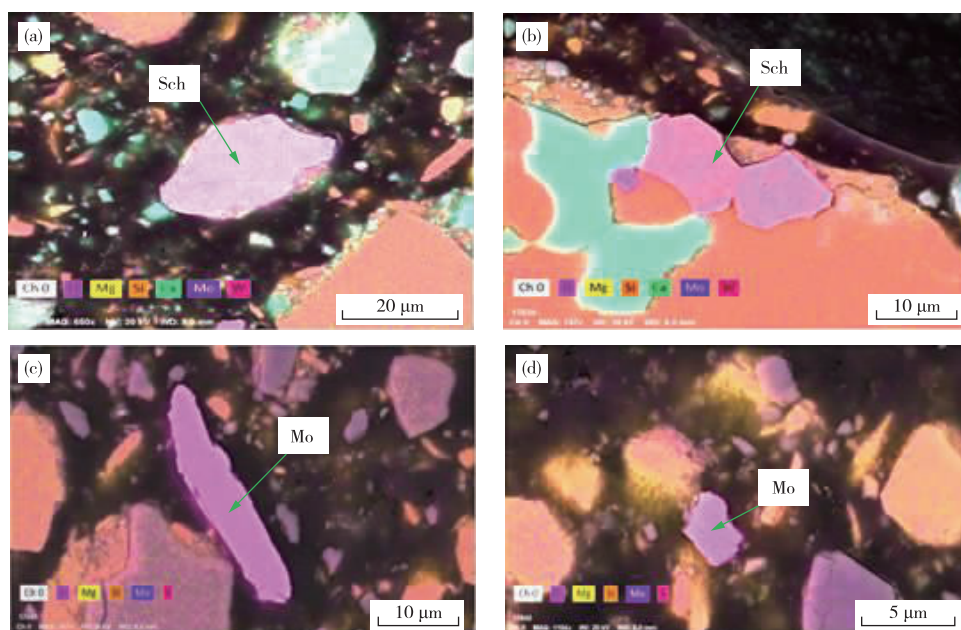
所用的新型浸出药剂A为氧化剂,新型浸出药剂B和C为碱性浸出剂,三种药品均为分析纯。试验涉及到的设备有:电子天平(Mettler-Toledo Group-AL104)、电热鼓风干燥箱(101-3AB)、颚式破碎机(EP-3)、密封式化验制样粉碎机(GJ100-2)、行星式球磨机(M3SP2)、恒温水浴锅(DF101S)、电动搅拌器(RW20)、粒度分析仪(MS2000-1)、循环水式真空泵(SHZ-111)。

1.2 原料分析

试验原料为某企业选矿厂提供的氧化型钼钨矿

石,原矿经过颚式破碎机进行破碎,再经过密封式化验制样粉碎机进行制样,将制取的样品进行化学成分分析,结果为(%):Mo 0.36、 WO_3 0.88、CaO 36.93、 SiO_2 32.82、MgO 17.81、 Fe_2O_3 2.77、 Al_2O_3 1.42、MnO 1.12、其他5.90。将样品通过自动矿物分析测试得出钼钨矿石矿物组成及相对含量为(%):辉石23.51、橄榄石19.12、白云石16.63、方解石12.08、角闪石5.89、石英5.40、白钨矿0.7、钼钨钙矿0.3、辉钼矿0.06、其他16.31。该矿石主要矿物为辉石、橄榄石、白云石、方解石、角闪石等,矿石中脉石主要为硅酸盐类和碳酸盐类,而钼主要存在与钼钨钙矿与辉钼矿中,其中钼钨钙矿占0.3%,辉钼矿占0.06%。钨除存在于钼钨钙矿中外,还少量存在与白钨矿中,其中白钨矿占比0.7%,钼钨的含量较低,且矿石成分复杂。

矿样中钼和钨的存在方式如图1所示。钨以白钨矿形式或以极其复杂类质同象的形式进入白钨矿晶格形成钼钨钙矿,钼钨钙矿呈现不规则块状且棱角分明,钼钨钙矿颗粒很小。钼以辉钼矿物相形式嵌布,辉钼矿在矿石中呈长条状、细鳞片状,粒度较细,与脉石矿物密切连生。从钨钼的物相研究可以看出,钼和钨主要以钼钨钙矿的形式嵌布于矿石中。钙矿或者辉钼矿都难以通过选矿的方式进行有效分离,但是由于钼钨钙矿与辉钼矿大多无包裹现象,有利于与浸出液接触,因此选择湿法浸出较为合适。



Sch—白钨矿-钼钨钙矿系列矿物;Mo—辉钼矿

图1 钼钨钙矿与辉钼矿的SEM形貌

Fig. 1 SEM images of molybdenum tungsten calcium ore and molybdenite

1.3 试验原理

在碱性条件下,钼和钨均被氧化成易溶与碱的钼酸根和钨酸根进入滤液,而其他金属则被氧化成难溶的氧化物而留在滤渣中。

2 试验结果与讨论

首先用电子天平依次称取三种药剂于烧杯中配成溶液,再将配好的溶液放入已经加热至设定温度的恒温水浴锅中,然后称取一定量制备好的矿样缓慢加入到烧杯,加料结束后立即开始计时,待到反应时间结束,固液进行抽滤分离,并用温水洗涤滤饼,洗涤后的滤饼放至电热鼓风干燥箱中烘干,量取浸液体积,取出 10 mL 浸出液采用电感耦合等离子发射光谱法(ICP-AES)对浸出液中的钼钨含量进行定量分析,并计算 Mo、W 浸出率。

2.1 液固比试验

液固比的大小可以影响矿浆中的离子扩散与浸出反应传质速度,进而影响浸出的效率,因此首先研究液固比对钼钨浸出率的影响,试验基本条件:氧化剂 A 用量 25 kg/t、碱性浸出剂 B 用量 60 kg/t、碱性浸出剂 C 用量 12 kg/t、反应温度 80 ℃、反应时间 3 h。在上述条件下考察液固比对钼钨矿石中 Mo、W 浸出率的影响,试验结果如图 2 所示。

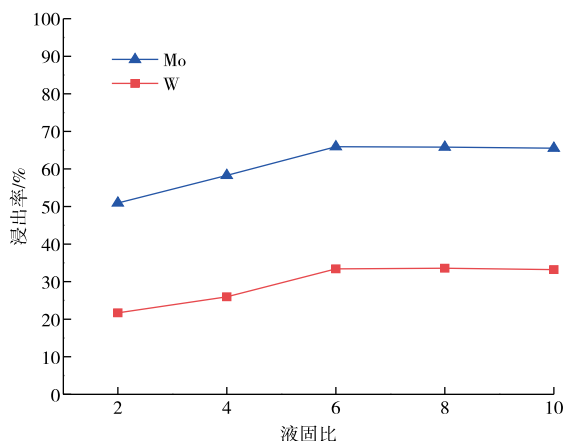


图 2 液固比试验结果

Fig. 2 Test results of ratio of liquid to solid

从图 2 可知,液固比(质量比,单位为 mg/g,下同)从 2 提高到 6 的过程中,钼钨矿石中 Mo、W 的浸出率分别从 50.93%、21.69% 升高到 65.93%、33.41%,这是由于提高液固比有利于浸出剂与矿物的接触,因此对浸出有促进作用^[11]。但是继续提高液固比,钼钨矿石中的 Mo、W 浸出率呈现小幅度下

降趋势,其中在液固比为 10 时,Mo 的浸出率为 65.53%、W 的浸出率为 33.2%,这是由于液固比太大导致矿浆中浸出剂浓度下降,从而影响浸出效果。因此,液固比选 6 较为合适。

2.2 碱性浸出剂 B 用量试验

碱性浸出剂 B 为浸出试验的主要浸出剂,因此 B 的用量直接决定浸出效果的好坏。试验控制基本条件为:液固比 6、A 用量 25 kg/t、C 用量 12 kg/t、反应温度 80 ℃、反应时间 3 h。考察 B 用量对钼钨矿石中 Mo、W 浸出率的影响,试验结果见图 3。

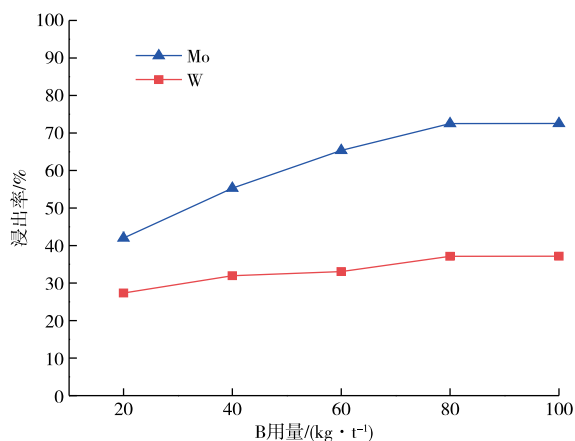


图 3 碱性浸出剂 B 用量试验结果

Fig. 3 Test results of dosage of alkaline leaching agent B

由图 3 可知,随着 B 用量从 20 kg/t 增加到 80 kg/t,Mo、W 的浸出率分别从 42%、27.35% 增加到了 72.5%、37.13%,增速明显,碱性浸出剂 B 的酸根离子可以有效分解钼酸钙和钨酸钙,从而使钼酸根和钨酸根进入溶液,提高 Mo、W 的浸出率。当继续提高 B 的用量时,虽然 Mo、W 浸出率仍有增加,但增加幅度十分微弱,这可能是由于随着 B 用量的增加促进了 B 与二氧化硅反应,从而影响了 Mo、W 的浸出,继续增加 B 的用量会造成极大的浪费,从经济效益考虑,B 用量选择 80 kg/t 最合适。

2.3 碱性浸出剂 C 用量试验

碱性浸出剂 C 为浸出试验的辅助浸出剂,可以抑制 B 的水解,从而提高 B 的酸根离子在溶液中的浓度,以提高对 Mo、W 的浸出效果。试验控制基本条件为:液固比 6、A 用量 25 kg/t、B 用量 60 kg/t、反应温度 80 ℃、反应时间 3 h。通过改变 C 的加入量来考察 C 对与钼钨矿石中 Mo、W 浸出的影响。试验结果如图 4 所示。

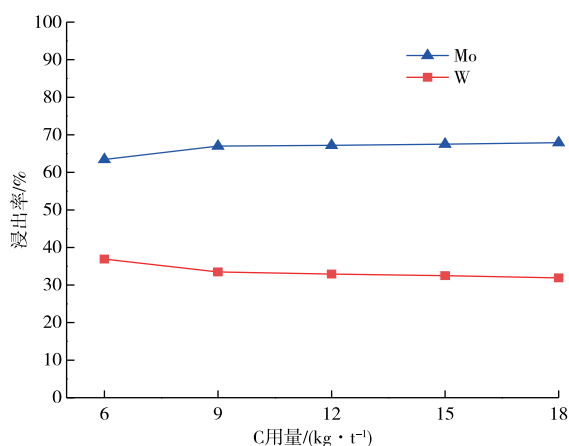


图4 碱性浸出剂C用量试验结果

Fig. 4 Test results of dosage of alkaline leaching agent C

由图4可知,随着C用量从6 kg/t增加到9 kg/t,Mo的浸出率从63.43%增加到67%。原因是,随着C用量的增多,抑制B水解的程度增加,因此溶液中B的酸根离子增多,有利于Mo的浸出,但此时W的浸出率从36.91%下降到33.48%,这是由于在C抑制B水解的同时也会降低溶液的pH,影响了W的浸出。继续增加C的用量,Mo、W的浸出率变化并不明显,经过综合考虑,取浸出剂C用量为9 kg/t。

2.4 氧化剂A用量试验

A为一种强氧化剂,可以将钼钨矿石中的硫化矿氧化,从而促进辉钼矿中Mo的浸出。试验的基本条件为:液固比6、B用量60 kg/t、C用量12 kg/t、反应温度80℃、反应时间3 h。在上述条件下,改变A的加入量,考察A用量对Mo、W浸出率的影响。试验结果如图5所示。

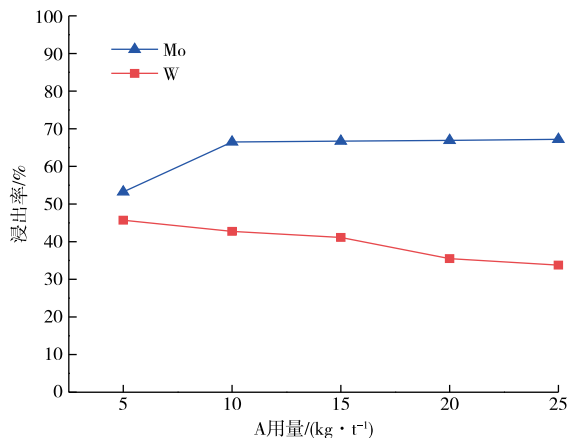


图5 氧化剂A用量试验结果

Fig. 5 Test results of dosage of oxidant A

由图5可以看出,随着A的用量增加,矿石中的硫化矿得以氧化,促进了辉钼矿中Mo的浸出,因此在A用量从5 kg/t提升到10 kg/t时,Mo的浸出率明显增加,从53.21%增加到66.5%,继续增加A的用量,Mo的浸出率基本保持不变,这可能是由于辉钼矿全部被氧化,所以Mo的浸出率不再提高。而W的浸出率一直呈下降趋势,可能是由于少量的黄铁矿、黄铜矿被氧化,在生成Fe₂O₃的过程中吸附了溶液中的W,从而导致W的浸出率降低。在提高Mo浸出率的基础上也要保证W的浸出率,因此综合考虑,选择A用量为10 kg/t。

2.5 浸出时间试验

控制试验反应条件为:液固比6、A用量25 kg/t、B用量60 kg/t、C用量12 kg/t、反应温度80℃。在上述条件下,考察浸出时间对Mo、W浸出率的影响。试验结果如图6所示。

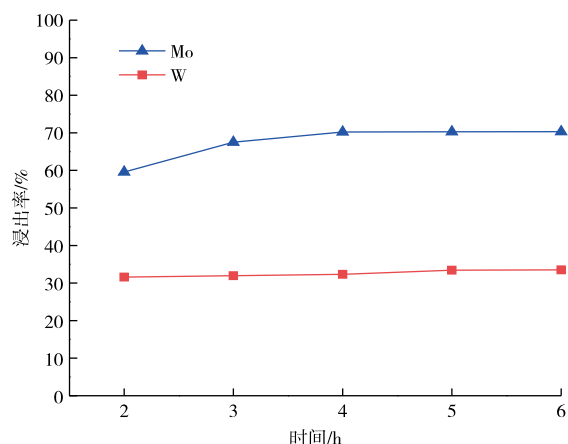


图6 浸出时间试验结果

Fig. 6 Test results of leaching time

由图6可知,当浸出时间为2 h时,Mo的浸出率为59.57%,浸出效果较差,这是由于反应时间太短,反应不充分。随着反应时间的增加,钼和钨的浸出率都逐渐增加,其中浸出时间3 h和4 h时Mo的浸出率分别为67.5%、70.11%,继续延长浸出时间Mo的浸出率提升较为缓慢,而W的浸出率随时间延长缓慢提高。提高浸出时间有利于浸出剂与矿物的接触,但过长的浸出时间也会导致经济成本提高,为了保证Mo、W的浸出率的同时节约成本,最终确定浸出时间为4 h。

2.6 浸出温度试验

浸出温度可以影响反应活化能,从而影响反应的浸出率。控制反应基本条件为:液固比6、A用量

25 kg/t、B1 用量 60 kg/t、C 用量 12 kg/t、反应时间 3 h。通过改变浸出温度来考察浸出温度对 Mo、W 浸出率的影响,试验结果如图 7 所示。

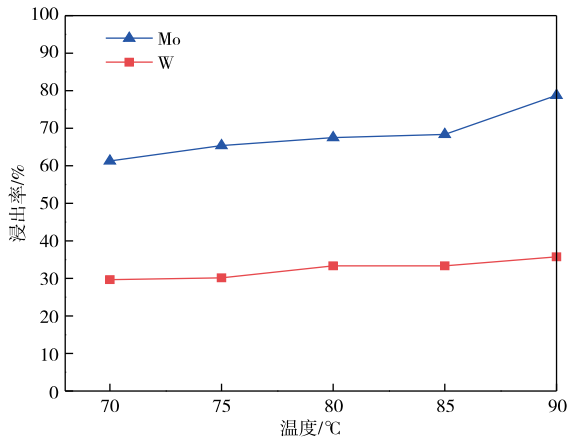


图 7 温度试验结果
Fig. 7 Test results of temperature

由图 7 可知,随着温度的增加,钼和钨的浸出率都一直处在增加趋势,并都在 90 ℃时达到了最高,其中钼的浸出率为 78.75%,钨的浸出率为 35.74%。提高反应体系的温度,会使浸出反应所需活化能降低,有利于提高浸出反应速度和浸出率^[12-13],因此,高温有利于钼钨矿石中钼和钨的浸出。但从企业反应条件与经济的角度出发,温度从 80 ℃提高到 85 ℃时,Mo 的浸出率从 67.5%提高到 68.4%,提升效果并不明显,所以最终考虑将浸出温度设定在 80 ℃。

2.7 最优条件浸出试验

研究最佳条件下钨钼浸出率,将试验条件放大,控制试验反应条件为:原矿 100 g、液固比 6、A 用量 10 kg/t、B 用量 80 kg/t、C 用量 9 kg/t、反应温度 80 ℃、反应时间 4 h。检测滤液中钼和钨的浓度,并计算钼和钨的浸出率,试验结果表明,在上述反应条件下,Mo 的浸出率为 83.79%,W 的浸出率为 39%,Mo 的浸出率得到了较好的提升,但是 W 的浸出效果并不理想,这可能是 W 与反应试剂接触不充分导致的,因此选择将矿样进一步细磨,再进行浸出,以增加矿物与药剂的接触面积,提高 Mo、W 的浸出率。

2.8 强化浸出试验

经过测量制备的原矿粒度为 -74 μm 占 88.32%(Y1),为了进一步提高浸出率,将制备过的原矿采用球磨继续细磨至 -34.8 μm 占 90%(Q1)、-20.043 μm 占 90%(Q2)进行强化浸出试验,按照 2.7 节的试验条件,分别选用不同粒度的钼钨矿石即 Q1、Q2 进行浸出试验,试验结果如表 1 所示。由表 1 可知,减小矿样粒度可以有效提高钼钨的浸出效果,这是由于细磨后的矿样使 Mo、W 与溶剂接触更为充分,且矿样得到一定的机械活化,加强了传质过程。其中,-20.043 μm 占 90%时钼的浸出率可以达到 94.11%,而钨的浸出率则达到了 60.74%,如果将矿样继续细磨则容易发生团聚现象,反而减小了矿样与溶剂的接触,进而影响浸出效率。

表 1 强化浸出试验结果

Table 1 Results of enhanced leaching test

原矿/g	液固比	A/g	B/g	C/g	温度/℃	时间/h	Mo 浸出率/%	W 浸出率/%
100(Y1)	6	1	8	0.9	80	4	83.79	39
100(Q1)	6	1	8	0.9	80	4	85.36	48.95
100(Q2)	6	1	8	0.9	80	4	94.11	60.74

2.9 钨钼分离及回收

浸出后钨钼均以其酸根的形式进入浸出液,而钨酸根和钼酸根性质比较接近,较难分离。钨钼分离主要有三种方法,分别为沉淀法、萃取法、离子交换法。沉淀法对环境的污染比较大,成本较高;萃取法则更适合处理钨钼含量较高的溶液;而离子交换法操作简单,钨钼分离效果好^[14]。因此可以选择离子交换法来处理浸出液中的钨钼。将浸出液通过预处理后的树脂进行吸附,吸附完成后用去离子水洗涤,最后用解吸剂对树脂进行解吸,以实现钨钼的最终分离。

3 结论

1)某低品位钼钨矿石中矿物物相复杂,钼以极其复杂类质同象的形式进入白钨矿晶格形成钼钨钙矿,有用矿物粒度小并较为分散,但有用矿物包裹现象少,且表面光滑易与浸出液接触,矿物颗粒连生情况极其复杂,难以通过常规选矿技术实现有效的分离与回收,因此需要采用湿法浸出的方式对钼钨进行提取。

2)钼钨矿碱浸最佳条件为:液固比 6 mg/g、氧化剂 A 用量 10 kg/t、碱性浸出剂 B 用量 80 kg/t、碱

性浸出剂C用量9 kg/t、反应温度80℃、反应时间4 h,钼和钨的浸出率分别在83.79%和39%。

3)经过细磨后,原矿粒度由 $-74\ \mu\text{m}$ 占88.32%提高到 $-20.043\ \mu\text{m}$ 占90%,进行强化浸出,可以有效提高Mo、W的浸出率,其中Mo的浸出率达到94.11%,W的浸出率达到60.74%,取得了较好的浸出效果。

参考文献

- [1] 伍红强,刘诚,陈延飞.我国钼尾矿资源综合利用研究进展[J].金属矿山,2018,47(8):169-174.
WU H Q, LIU C, CHEN Y F. Research progress of and comprehensive utilized on molybdenum tailings resources in China [J]. Metal Mine, 2018, 47 (8): 169-174.
- [2] 赵中伟,孙丰龙,杨金洪,等.我国钨资源、技术和产业发展现状与展望[J].中国有色金属学报,2019,29(9):1902-1916.
ZHAO Z W, SUN F L, YANG J H, et al. Status and prospect for tungsten resources, technologies and industrial development in China [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(9): 1902-1916.
- [3] 徐双,余春荣.辉钼精矿提取冶金技术研究进展[J].中国钼业,2019,43(3):17-23.
XU S, YU C R. Research progress on extraction metallurgy technology of molybdenum concentrate[J]. China Molybdenum Industry, 2019, 43(3): 17-23.
- [4] 罗进爱,肖超,陈宁,等.工业氧化钼氧压氨浸工艺实验研究[J].稀有金属与硬质合金,2020,48(6):9-13.
LUO J A, XIAO C, CHEN N, et al. Experimental study on oxygen-pressure ammonia-leaching process of industrial molybdenum oxide [J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2020, 48(6): 9-13.
- [5] 曹耀华,高照国,刘红召,等.难选氧化钼矿提取氧化钼的试验研究[J].稀有金属与硬质合金,2011,39(1):1-3,7.
CAO Y H, GAO Z G, LIU H Z, et al. Experimental study on the molybdenum oxide extraction from a refractory molybdenum oxide ore[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2011, 39(1): 1-3, 7.
- [6] 曹耀华,刘红召,高照国,等.某细粒低品位钼钨氧化矿粗精矿浸出新工艺[J].湿法冶金,2012,31(5):297-299.
CAO Y H, LIU H Z, GAO Z G, et al. New process of leaching of molybdenum and tungsten from rough concentrate of low-grade molybdenum oxidation ore[J]. Hydrometallurgy of China, 2012, 31(5): 297-299.
- [7] 杨绍文,曹耀华,刘红召,等.低品位铅钼粗精矿浸出氧化钼的研究[J].有色金属(冶炼部分),2011(5):31-33.
YANG S W, CAO Y H, LIU H Z, et al. Research on molybdenum leaching from low grade lead-molybdenum rough concentrate[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2011(5): 31-33.
- [8] 俞娟,杨洪英,陈燕杰,等.低品位钼精矿的钼提取研究[J].东北大学学报(自然科学版),2011,32(8):1141-1144.
YU J, YANG H Y, CHEN Y J, et al. Extraction of molybdenum from low-grade molybdenum concentrates[J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2011, 32(8): 1141-1144.
- [9] 侯晓川,肖连生,张启修,等.碳酸钠浸出钼精矿中钼的研究[J].矿冶工程,2012,32(3):78-81.
HOU X C, XIAO L S, ZHANG Q X, et al. Study on leaching molybdenum from molybdenum concentrate by sodium carbonate [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2012, 32(3): 78-81.
- [10] 卜春阳,曹维成,王璐,等.辉钼矿冶炼工艺综述及展望[J].中国钼业,2017,41(6):5-11.
BU C Y, CAO W C, WANG L, et al. A review of the pyromorphite smelting process and prospects[J]. China Molybdenum Industry, 2017, 41(6): 5-11.
- [11] 江亲义,曾斌,邓诗辉,等.钨冶炼除钼渣中Mo和WO₃的浸出研究[J].中国钨业,2020,35(4):57-63.
JANG Q Y, ZENG B, DENG S H, et al. Leaching Mo and WO₃ from molybdenum slag during tungsten smelting process [J]. China Tungsten Industry, 2020, 35(4): 57-63.
- [12] 郑琦,韦悦周,何春林,等.低品位氧化钼矿石常压酸/碱浸出试验[J].金属矿山,2018,47(8):92-97.
ZHENG Q, WEI Y Z, HE C L, et al. Acid and alkali leaching of low grade molybdenum oxide ore at atmosphere pressure [J]. Metal Mine, 2018, 47 (8): 92-97.
- [13] 刘志雄,李飞,王铁墨,等.氧化碱浸体系下次级铜精矿中钼和硅的浸出行为[J].有色金属工程,2022,12(6):68-74.
LIU Z X, LI F, WANG T M, et al. Leaching behavior of Mo and Si from secondary copper concentrate under oxidative alkali leaching system[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2022, 12(6): 68-74.
- [14] 孙志敏,王星磊.钨钼分离技术的研究进展综述[J].四川冶金,2019,41(6):5-7.
SUN Z M, WANG X L. Review of research progress of tungsten-molybdenum separation technology [J]. Sichuan Metallurgy, 2019, 41(6): 5-7.