文章编号:1673-0062(2017)02-0020-05

# 钼酸铅矿碱法堆浸和离子交换回收钼的试验研究

梁建龙[1],刘慧娟[2],史文革[1],胡鄂明[1]

(1.南华大学 核资源工程学院,湖南 衡阳 421001;2.南华大学 数理学院,湖南 衡阳 421001)

**摘　要**:为了优化钼酸铅矿中钼的浸出条件,研究了三种不同碱与不同矿石粒度对钼酸铅矿浸出的影响.结果表明,采用硫化钠为浸出剂,矿石粒度为-3 mm 时,36 天柱浸试验后,钼渣计浸出率为 72.50%.钼的离子交换回收试验结果表明,浸出液经强碱性阴离子树脂 201×7 吸附,钼的吸附率达 98.60%;采用 4 mol/L NH4Cl + 2 mol/L $NH_3 \cdot H_2O$ 解吸,富液平均浓度达 5.42 g/L.用氨水调至游离氨浓度为 4~6 g/L,在 345~355 K 下结晶蒸发,得到七钼酸铵产品,达到了 GB/T3460—2007MSA-2 制造钼材料标准.

**关键词**:钼矿;硫化钠;碱浸;离子交换

**中图分类号**:TD864　　**文献标志码**:B

# Experimental Study of Wulfenite Alkaline Heap Leaching and Recovery of Molybdenum Ion Exchange

**LIANG Jian-long[1], LIU Hui-juan[2], SHI Wen-ge[1], HU E-ming[1]**

(1.School of Nuclear Resources Engineering, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China;
2.School of Mathematics and Physics, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China)

**Abstract**: In order to optimize the leaching conditions, the effect of three different kinds of alkali and different ore particle sizes on wulfenite leaching were investigated. The results showed that, the leaching rate of molybdenum reached 72.5% at the ore particle size of -3 mm by using sodium sulfide as leaching agent in the process of 36 days column leaching. The experiments for ion exchange recovery of molybdenum were conducted. The results showed that, the adsorption rate of molybdenum reached 98.6% by using 201×7 anion exchange resin. The molybdenum concentration of enriched solution reached 5.42 g/L with desorption of 4 mol/L $NH_4Cl$+2 mol/L $NH_3 \cdot H_2O$. Finally, the seven ammonium molybdate products was gained by the crystallization and evaporation at 345 ~ 355K and at the free ammonia concentration of 4 ~ 6 g/L. The products have reached GB/T3460—2007MSA-2 standard of manufacturing molybdenum materials.

**key words**: molybdenum ore; sodium sulfide; alkaline leaching; ion exchange

**收稿日期**:2017-05-03

**作者简介**:梁建龙(1963-),男,副教授,主要从事湿法冶金和溶浸采矿的研究.E-mail:ljl615401@ sohu.com

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、铼、铌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($Fe_2O_3 \cdot 3MoO_3 \cdot 7H_2O$)和钼酸铅矿($PbMoO_4$)等.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,密度 6.5~7.0 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 Pri-bram、摩洛哥的 Oudida 等地[5].彩铅矿也是钼生产的重要矿石来源之一.

我国云南建水及湖南花垣县有钼铅矿,我省花垣属低温热液型铅锌矿的次生矿床.矿体呈 S 似层状产出,产状与围岩产状一致,沿构造破碎带和韦理裂隙富集,钼主要矿物为铂铅矿和方铅矿.钼铅矿呈自形他形晶粒状、薄板状及片状产出,钼平均品位 0.20%.矿山表层岩石风化成泥,泥土中钼品位为 0.294%.

# 1　试验方法、结果及讨论

## 1.1　样品的取样及多元素化学分析

本次取样来自湖南花垣县某矿点,约 100 kg 矿量.其多元素化学分析见表 1 和物相分析见表 2.

**表 1　花垣钼酸铅矿多元素化学分析**

**Tabel 1　Multi element chemical analysis of lead molybdate from Huayuan**　(%)

| 组分 | Mo | Pb | Au | Ag | As | Cu | Tfe | CaO | MgO | $SiO_2$ | Sb | P | $Al_2O_3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 含量 | 0.64 | 1.32 | 0.16 g/t | 2.57 g/t | 0.65 | 0.021 | 1.06 | 2.76 | 0.97 | 78.70 | 0.62 | 0.11 | 7.02 |

**表 2　钼矿中钼的物相分析**

**Tabel 2　Phase analysis of molybdenum in molybdenum ore**　(%)

| 矿物名称 | 含钼量 | 占有率 |
|---|---|---|
| 钼华 | 0.06 | 9.38 |
| 辉钼矿 | 0.03 | 4.69 |
| 钼酸铅 | 0.51 | 79.69 |
| 钼酸钙 | 0.04 | 6.25 |
| 总计 | 0.64 | 100 |

从表 2 看出该钼矿主要有以钼酸铅存在.其他钼矿物相对很少.

## 1.2　原矿浸出剂的确定和条件试验

钼酸铅的浸出剂有酸法和碱法,酸法浸出酸耗大,杂质多,而碱法杂质少(硫化钠更是如此),可以循环使用,用碱法浸出率可能会低一点.本次试验主要选了硫化钠、碳酸钠、氢氧化钠三种试剂来确定浸出试剂.

### 1.2.1　原矿浸出剂的确定

根据钼酸铅的性质主要浸出剂以硫化钠、碳酸钠、氢氧化钠三种试剂来进行室温下浸出试验,均为分析纯试剂.原矿经破磨后,粒度为-0.074 mm 69.7%,试剂过量系数 2~6(加入试剂量与理论反应量之比),转速 600 r/min,液固比 L/S=4/1,室温,搅拌 24 h,分析渣品位和溶液钼浓度.

当原矿钼品位 0.64%,室温 25 ℃,L/S=4 时,碳酸钠搅拌浸出见表 3,氢氧化钠搅拌浸出表 4,硫化钠搅拌浸出表 5.

**表 3　碳酸钠搅拌浸出试验结果**

**Tabel 3　Test results of agitation leaching of sodium carbonate**

| 加入用量/g | 过量系数 | 渣品位/% | 溶液钼浓度/(mg·L$^{-1}$) | 渣计浸出率/% | 液计浸出率/% |
|---|---|---|---|---|---|
| 1.42 | 2.0 | 0.35 | 73.1 | 45.31 | 45.68 |
| 2.84 | 4.0 | 0.28 | 90.4 | 56.25 | 56.50 |
| 4.26 | 6.0 | 0.22 | 104.0 | 65.62 | 65.00 |

**表 4　氢氧化钠搅拌浸出试验结果**

**Tabel 4　Test result of agitation leaching of sodium hydroxide**

| 加入用量/g | 过量系数 | 渣品位/% | 溶液钼浓度/(mg·L$^{-1}$) | 渣计浸出率/% | 液计浸出率/% |
|---|---|---|---|---|---|
| 0.98 | 2.0 | 0.32 | 80.4 | 50.00 | 50.25 |
| 1.96 | 4.0 | 0.26 | 95.5 | 59.38 | 59.69 |
| 2.94 | 6.0 | 0.19 | 113.1 | 70.31 | 70.69 |

**表 5 硫化钠搅拌浸出试验结果**

**Tabel 5 Test results of sodium sulphide agitation leaching**

| 加入用量/g | 过量系数 | 渣品位/% | 溶液钼浓度/(mg·L$^{-1}$) | 渣计浸出率/% | 液计浸出率/% |
|---|---|---|---|---|---|
| 1.05 | 2.0 | 0.30 | 86.1 | 53.12 | 53.38 |
| 2.10 | 4.0 | 0.25 | 97.3 | 60.94 | 60.81 |
| 3.15 | 6.0 | 0.17 | 118.0 | 73.44 | 73.35 |

由以上数据可以看出:硫化钠的浸出效果最好,氢氧化钠次之.碳酸钠效果最差.从价格、货物的保管、运输等相关因素来看,硫化钠是钼酸铅最好浸出剂.拟选定硫化钠作为本次试验浸出剂.浸出试剂一旦确定,就在该试剂条件下进行相关试验研究.

1.2.2 矿石粒度对浸出的影响

矿石粒度越小,矿石的浸出率越高,但矿石粒度太细就会有可能造成矿堆的渗透性不好,使根本浸出无法进行,同时,如果单纯采用破碎工序达到合适粒级而变得困难.因此,选定合适的堆浸粒度是很重要的.

原矿石(最大粒度约 150 mm)经粗细、细碎后破至-5 mm,-4 mm,-3 mm 分别取 2.0 kg 进行粒级分析,其粒级分析见表 6~表 8.

**表 6 -5 mm 矿石粒度分析**

**Tabel 6 -5 mm ore size analysis**

| 粒度范围/mm | 重量/kg | 占有率/% | 矿石品位/% |
|---|---|---|---|
| -0.075 以下 | 0.446 | 22.30 | 0.697 |
| +0.075~-0.150 | 0.401 | 20.05 | 0.642 |
| +0.150~-0.500 | 0.561 | 28.05 | 0.597 |
| +0.5~-5.0 | 0.592 | 29.6 | 0.543 |

**表 7 -4 mm 矿石粒度分析**

**Tabel 7 -4 mm ore size analysis**

| 粒度范围/mm | 重量/kg | 占有率/% | 矿石品位/% |
|---|---|---|---|
| -0.075 以下 | 0.466 | 23.30 | 0.703 |
| +0.075~-0.150 | 0.412 | 20.08 | 0.651 |
| +0.15~-0.5 | 0.567 | 28.35 | 0.573 |
| +0.5~-4 | 0.555 | 27.75 | 0.520 |

**表 8 -3 mm 矿石粒度分析**

**Tabel 8 -3mm ore size analysis**

| 粒度范围/mm | 重量/kg | 占有率/% | 矿石品位/% |
|---|---|---|---|
| -0.075 以下 | 0.478 | 23.90 | 0.712 |
| +0.075~-0.150 | 0.422 | 21.20 | 0.663 |
| +0.15~-0.5 | 0.587 | 29.35 | 0.570 |
| +0.5~-3 | 0.513 | 25.65 | 0.512 |

从表 6~表 8 可以看出钼酸铅属于易碎矿石,随破碎粒度越小,品位越高,但不能通过破碎来达到分离的目的.

1.2.3 硫化钠搅拌浸出试验结果

为了测试上述上面各种粒度下的浸出情况,依次各取破碎后的原矿 100 g,用 10 g/L 硫化钠L/S=4∶1 转速 600 r/min.于室温下搅拌 24 h.测定其渣品位溶液中钼浓度,计算其渣计浸出率和液计浸出率,见表 9(原矿品位 0.64%,室温 L/S=4).

**表 9 各种粒度下搅拌浸出的浸出率**

**Tabel 9 Leaching rate of agitation leaching at various sizes**

| 最大粒度/mm | 渣品位/% | 渣计浸出率/% | 溶液浓度/(mg·L$^{-1}$) | 液计浸出率/% |
|---|---|---|---|---|
| -5 | 0.26 | 59.37 | 96.1 | 60.63 |
| -4 | 0.24 | 60.37 | 100.2 | 62.63 |
| -3 | 0.21 | 67.19 | 108.6 | 67.88 |

## 1.3 柱浸试验

为了模拟堆浸试验,本试验进行了柱浸试验,从上表可以看出粒度越小,浸出率越高,但为了使矿石经细碎后易于浸出,又不至于堵堆,最终粒度确定为-3 mm,矿石重量 15.0 kg.装入 $\Phi$=0.20 m 有机管中,底部放入 5 mm 高粒度为 2 mm 左右粗砂,矿堆高约 1.20 m,矿堆视比重 1.78,每天用 L/S=0.1 淋浸表示一级,即 1.5 L 浓度为 10 g/L 的硫化钠淋浸,采用间歇式淋浸,淋浸 8~10 h,停淋 14~16 h,淋浸第二天即达到淋浸峰值 329 mg/L,淋浸终点以钼浓度不大于 30 mg/L 为终点.淋浸天数为 36 d.淋浸有关重要数据见表 10.

**表 10 淋浸有关重要数据汇总**

**Tabel 10 Summary of important data relating to leaching**

| 淋浸级数/d | 淋浸峰值/(mg·L$^{-1}$) | 淋浸终点/(mg·L$^{-1}$) | 渣品位/% | 溶液总体积/L |
|---|---|---|---|---|
| 36 | 329 | <30 | 0.176 | 59.3 |

| 水洗矿堆天数/d | 溶液的浓度/(mg·L$^{-1}$) | 渣计浸出率/% | 液计浸出率/% | 碱耗/(kg·t$^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|
| 2 | 126.62 | 72.5 | 73.6 | 34 |

## 1.4 离子交换吸附钼和淋洗钼

1.4.1 吸附原液的组成

吸附原液主要元素组成见表 11.

**表 11　吸附原液主要元素组成**

**Tabel 11　Composition of main elements in adsorption solution**　　(mg · $L^{-1}$)

| 溶液组成 | Mo | pb | Si | Cu | P | As | Fe | Ca | Mg | Sb | Ni | S |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 126.6 | 0.16 | 0.035 | 0.098 | 0.008 | 0.040 | 0.056 | 0.245 | 0.234 | 0.034 | 0.133 | 0.032 |

1.4.2　离子交换吸附钼

浸出液 pH 在 10~12.5 之间,溶液中钼主要以 $MoO_4^{2-}$ 存在,可以用阴离子进行交换杂质,所以采用阴离子树脂进行交换,树脂选定型号为 201×7 阴离子树脂.阳离子不被吸附,而去除,对于阴离子,由于 $MoO_4^{2-}$ 优先其它阴离子而吸附,只有 $MoO_4^{2-}$ 在树脂上,取吸附柱直径 20 mm,交换柱高径比为 6,即树脂高为 1.2 m,交换线速度为 20 m/h,穿透浓度为 3 mg/L,经 76 个柱体积后树脂穿透,81 个柱体积树脂达到饱和.

1.4.3　钼饱和树脂的淋洗

解吸液为 4 mol/L $NH_4Cl$+2 mol/L $NH_3 \cdot H_2O$,解吸流速 3.5 m/h,流出液钼浓度为 5.42 g/L,淋洗合格液是柱体积 3.5 倍,钼的回收率 99.8%,一次贫液可以返回淋洗.

**1.5　七钼酸铵的制备和产品质量**

1.5.1　七钼酸铵的制备

淋洗合格液加入氨水,温度 343~353 K,溶液密度控制在 1 400~1 450 kg/$m^3$,慢慢蒸发器中结晶,保持游离氨浓度为 4~6 g/L,得到七钼酸铵.

1.5.2　产品质量

根据 GB/T3460-2007 与自己制备的产品七钼酸铵进行比较(见表 12).

**表 12　制备产品与 GB/T3460-2007MSA-2 比较**

**Tabel 12　Comparison of manufactured products with GB/T3460-2007MSA-2**　　(%)

| 元素或化合物含量 | $MoO_3$ | Al | Bi | Ca | Cd | Cu | Fe | Mg |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 制备产品 | 81.12 | 0.000 4 | 0.000 3 | 0.000 8 | 0.000 4 | 0.000 2 | 0.000 6 | 0.000 6 |
| GB/T3460-2007 MSA-2 | >81 | <0.000 6 | <0.000 5 | <0.001 0 | <0.000 5 | <0.000 5 | <0.000 8 | <0.000 6 |
| 元素或化合物含量 | Ni | Na | Pb | Si | Sb | Sn | Mn | K |
| 制备产品 | 0.000 2 | 0.002 3 | 0.000 4 | 0.008 7 | 0.000 4 | 0.000 3 | 0.000 5 | 0.015 |
| GB/T3460-2007 MSA-2 | <0.000 5 | <0.003 0 | <0.000 5 | <0.001 0 | <0.000 5 | <0.000 5 | <0.000 6 | <0.020 |

从表 12 看出试验产品质量达到了 GB/T3460—2007MSA-2 标准.即符合制造钼材料标准.

## 2　结　论

1)硫化钠作为碱浸试剂具有价格低,浸出效果好,杂质含量低的优点;

2)矿石粒度是浸出的关键.只要能保证矿堆有足够的渗透性能.应该说矿石越小越好,浸出率越高;

3)堆浸基建投资小,可就地建厂,矿石不需磨细,节省能耗,工艺简单,成本低.因而得到厂家的广泛认可;

4)阴离子交换树脂适宜于碱浸钼酸根离子的提纯与浓缩.201×7 阴离子树脂适合处理这种类型的钼溶液;

5)需要指出的是碱浸由于杂质少,吸附后尾液可以循环又加碱用于浸出.因而碱耗低,碱耗 34 kg/t,即为 3.4%.

**参考文献:**

[1] 中国冶金百科全书编委会.中国冶金百科全书[M].北京:冶金工业出版社,1992.

[2] 吴贤,曹亮,马光,等.含铅钼矿综合回收新工艺研究[J].中国钼业,2012,36(5):7-11.

[3] 汪胜东,蒋训雄,王海北,等.贵州某彩钼铅矿碱浸工艺研究[J].有色金属,2007,59(3):65-67.

[4] 张启修,赵秦生.钨钼冶金[M].北京:冶金工业出版社,2005:69-70.

[5] 戴元宁.彩钼铅矿的化学分选方法:CN1074486[P].1993-07-21.
[6] 孟宪红,李悦,刘玉珍.钼酸铵生产方法的进展[J].无机盐工业,1997,29(2):16-18.
[7] 宋玉满.浅谈湿法生产工业钼酸铵的工艺控制[J].中国钼业,1998,22(6):48-49.
[8] 荆春生.我国钼酸铵生产现状综述[J].中国钼业,2000,24(6):21-24.
[9] 卢国俭,于江鸿,绍传斌.用钼精矿生产钼酸铵的试验研究[J].无机盐工业,2004,36(1):29-31.
[10] 浸矿技术编委会.浸矿技术[M].北京:原子能出版社,1992.

(上接第 15 页)

说明模拟所得结果能较好的反应颗粒在变径液固流化床中床中的运动情况.

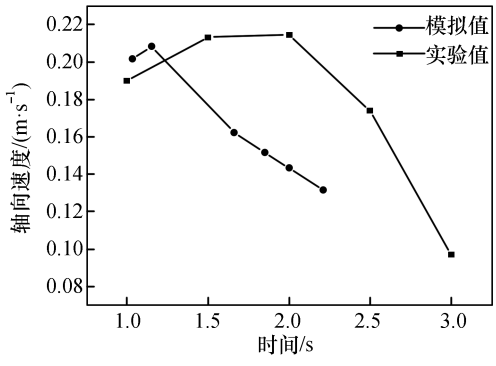



**图 5 塑料颗粒轴向速度实验值与模拟值对比**

**Fig.5 Axial velocity comparison between experiment and simulation of plastic particle**

## 4 结 论

通过 Fluent-EDEM 耦合计算,对变径液固流化床内单个颗粒运动行为进行了数值模拟.结果表明:

1)不同密度颗粒进入分选区后,分别具有不同的运动轨迹,能够实现按密度分离,模拟分选效果较好.

2)不同密度颗粒轴向速度表现为先是在短时间内迅速增加,达到一定速度后,开始有逐渐减小趋势.

3)将模拟所得单个颗粒轨迹与轴向速度值分别与高速动态拍摄所得值比较,吻合较好.

**参考文献:**

[1] 周艳丽,王小飞,余永昌.基于 EDEM 软件的螺旋提土装置最佳间隙的研究和分析[J].农机化研究,2017,39(1):38-42.
[2] GEYER B,LORENZ G,KANDELBAUER A.Recycling of poly(ethylene terephthalate)-a review focusing on chemical methods[J].Express Polymer Letters,2016,10(7):559-586.
[3] 张尉林.FLUENT 软件与 IDEM 软件的耦合及其应用研究[D].长春:吉林大学,2013.
[4] 胡林,伍玲玲,喻清,等.充气式液固流化床内颗粒运动研究[J].矿山机械,2016,44(9):62-65.
[5] ZHONG W Q,YU A B,LIU X J.DEM/CFD-DEM modelling of non-spherical particulate systems:theoretical developments and applications[J].Powder Technology,2016,302:108-152.
[6] 孔琦.振动流化床中颗粒运动特性的实验研究与数值模拟[D].青岛:青岛科技大学,2015.
[7] DURIS M,RADOICIC T K,GARIC R,et al.Particle velocities in quasi two-dimensional water fluidized beds of spherical particles[J].Powder Technology,2013,246(9):98-107.
[8] 陈云华,曲庆文,孙记树,等.基于 FLUENT 的静态充填混合器流场分析[J].矿业研究与开发,2015,35(2):87-90.
[9] WU H,GUI N,YANG X T.Numerical simulation of heat transfer in packed pebble beds:CFD-DEM coupled with particle thermal radiation[J].International Journal of Heat and Mass Transfer,2017,110:393-405.
[10] 段晨龙,赵跃民,伍玲玲,等.充气式液固流化床分选废弃电路板的实验研究[J].中国矿业大学学报,2014,43(5):915-919.