

# 低品位钼矿制备钼酸盐的研究

邢楠楠<sup>1</sup>, 邓桂春<sup>2</sup>

(1. 黄山学院 化学系, 安徽 黄山 245041; 2. 辽宁大学, 辽宁 沈阳 110036)

**摘要:**研究了在氧化焙烧过程中温度、时间、通气气次数、不同助熔剂对低品位钼精矿中钼得率的影响,优化了氧化焙烧、氨浸、酸沉的条件,确定了制备钼酸盐的最佳条件。当氧化焙烧温度为 625℃,焙烧 2h,物质的量比为摩尔比  $n(\text{Na}_2\text{CO}_3):n(\text{NaNO}_3):n(\text{Mo})=2:0.5:1$ ,焙烧含钼为 8.37% 的低品位钼精矿粉时,钼的收率为 96.76%。焙烧物用 1:1 氨水,温度 60℃,浸出 2h,氨浸率为 78.1%。氨浸液用硝酸调节  $\text{pH}=2.0-2.5$  时,得到的结晶产物是不溶于水的四钼酸铵,母液中钼含量为 8.67g/L,产品纯度为 93.83%,不含硫酸盐,含有少量氯化物。ICP-MS 测定不含 Ca、Fe,含有的杂质为:P=0.038mg/g、Na=0.40mg/g、Cu=8.57×10<sup>-3</sup>mg/g、Pb=0.81×10<sup>-3</sup>mg/g。

**关键词:**钼矿粉;氧化焙烧;氨浸;钼酸盐

**中图分类号:**O614.612 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-447X(2010)03-0032-03

钼酸铵作为重要的化工原料,是生产各种钼加工材料的前提物质,如光电源、电子材料、核能材料、航天航空材料等,钼酸铵也是生产石油精制催化剂、重整催化剂、煤液化催化剂、金刚石合成催化剂、生产碳化钼、氮化钼等的重要原料。<sup>[1]</sup>钼酸铵的品种繁多,性能不同,用途也各异,主要有二钼酸铵  $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 、三钼酸铵  $(\text{NH}_4)_3\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ 、四钼酸铵  $(\text{NH}_4)_4\text{Mo}_4\text{O}_{13} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、七钼酸铵  $(\text{NH}_4)_7\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、八钼酸铵  $(\text{NH}_4)_8\text{Mo}_8\text{O}_{24}$ 、十二钼酸铵  $(\text{NH}_4)_{12}\text{Mo}_{12}\text{O}_{36} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,还有各类掺杂钼酸铵等。近年来,随着经济的快速发展,国内外对高纯度、含杂少的钼酸铵的需求量也大幅增加,其价格也不断飙升。<sup>[2]</sup>钼酸铵传统生产工艺是采用钼含量>45%的钼精矿经过氧化焙烧-氨浸-酸沉-结晶。为了提高钼的收率,降低产品杂质含量,采用氧压煮、氨碱联合浸出、钼焙砂预处理等不断改进的生产工艺,<sup>[3,4]</sup>但是工艺路线长,操作环境不理想等应用受到限制。由于钼产品走俏,造成高品位的钼精矿日渐匮乏,为此,应用低品位钼

精矿生产钼酸铵研究显得尤为重要。<sup>[5,6]</sup>低品位钼精矿是指钼含量<45%,尤其是指含钼量<20%的含有铜、铅、钙、砷和磷等杂质较高的钼精矿。本实验采用杨家杖子地区含钼量为 8.4% 的低品位钼矿粉,采用氧化焙烧-碱浸-酸沉工艺制备钼酸铵,得到较好的实验结果。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器和材料

仪器:722 型光栅分光光度计(上海第三分析仪器厂);Cary 100/300 型紫外-可见光谱仪(美国, VARIAN);ESJ120-4 电子天平;箱式电阻炉 SX2-4-10;KSW-4D-11 温度控制器;XMT 数显调节仪;GZX-9140MBE 数显鼓风干燥箱;TDL80-2B 型台式离心机。

材料:100×10<sup>-6</sup>g/mL 钼标准溶液,10%硫氰酸铵溶液,10%抗坏血酸溶液,1.0mg/mL  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  溶

收稿日期:2010-01-23

基金项目:辽宁省创新团队项目基金资助(2008T064)

作者简介:邢楠楠(1982-),辽宁人,黄山学院助理实验师,研究方向为分析化学;

邓桂春(1952-),辽宁大学教授,研究方向为分析化学。

液,9mol/LH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液,0.25mm低品位钼精矿粉。

### 1.2 钼含量的测定方法

在50mL的容量瓶中分别加入一定量的钼标准溶液,依次加入10.0mL 10%硫氰酸铵溶液,10.0mL 10%抗坏血酸溶液,5.0mL 1.0mg/mL亚铁溶液,5.0mL 9mol/LH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液,定容至刻度,摇匀。以试剂空白为参比,在460nm测定吸光度值,绘制标准曲线,钼的质量浓度在40×10<sup>-6</sup>~250×10<sup>-6</sup>g/mL范围内与吸光度A呈良好的线性关系,其线性回归方程为:A=0.0024C+0.0092,相关系数r=0.9997。

### 1.3 实验方法

称取一系列矿样(精确至0.0001g)于焙烧坩埚中,加入不同比例的混合熔剂Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-NaNO<sub>3</sub>,矿样与熔剂混合均匀后置于马福炉中,控制温度625℃,焙烧2h,其间送氧翻腾2次,焙烧反应完全后,向矿样中加入氨水浸取,固液比为1:10,在60℃下浸出2h(两次浸取),合并浸出液,向料液中加入1:1硝酸(酸沉),中和至沉淀析出,制备钼酸铵,钼酸铵生产工艺流程如图1。

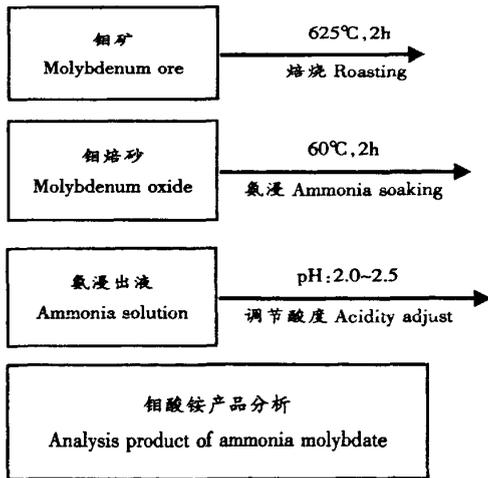


图1 钼酸铵制备流程

## 2 结果与讨论

### 2.1 焙烧实验

称取一系列钼矿粉约0.1000g于焙烧坩埚中,未加助熔剂,固定焙烧时间2h,改变焙烧温度,考察温度在400~700℃范围内钼的转化率。结果表明,当温度在400~500℃时,焙烧后的矿样还部分保留原有的颜色,说明燃烧不充分,温度升高,转化率升高。当温度达到625℃时,矿样的颜色呈土黄色,焙

烧几乎完全,钼的回收率为80.58%。温度高于650℃时,钼的收率逐渐降低,可能有部分MoO<sub>3</sub>升华挥发,造成钼的损失,为防止温度过高物料结块,焙烧温度定为625℃。添加助熔剂焙烧实验,熔剂和物料的量比为摩尔比,n(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>):n(NaNO<sub>3</sub>):n(Mo)=2:0.5:1时,钼的氧化焙烧回收率>98%。

### 2.2 氨浸实验

研究了氨水的浓度、氨浸时间、氨水的用量、温度对浸出率的影响。结果表明,焙烧后的矿样,加入氨水,调节pH值为10左右,温度≤60℃,浸出2h,二次浸取,浸出率为96%。当浸取温度升高,固然加快反应速度,但体系中氨严重挥发,造成体系pH值下降,温度过低,则体系中胶体杂质不易凝聚,且难以过滤,故确定浸取温度为60℃。当pH值过高,NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O浓度过大时,引入的杂质质量也过大,而且浪费原料,实验选择氨水浓度为V(NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O):V(H<sub>2</sub>O)=1:1,固液比为1:10为佳。

### 2.3 酸沉实验

移取一系列氨浸出后溶液,置于200mL的烧杯中加入硝酸浓度为V(HNO<sub>3</sub>):V(H<sub>2</sub>O)=1:1混合液,分别调整溶液pH值2.0~3.2,研究酸度对制备钼酸铵的影响。结果表明,加酸中和沉淀后,于室温静置,有白色晶体析出,母液呈淡黄色。分别测定母液中钼含量的结果见表1。抽滤母液,分离出晶体,分别得到白色粉末产品,编号为1~5#。实验结果表明,在pH值为2.0~2.5时主要产物是四钼酸铵(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>4</sub>O<sub>13</sub>·2H<sub>2</sub>O。当pH=2.0时,酸中和产生沉淀的效果较好,母液中钼的最低质量浓度为8.67g/L。

表1 酸度对产品纯度的影响

Product	pH	Mo in solution (g L <sup>-1</sup> )	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Mo <sub>4</sub> O <sub>13</sub> ·2H <sub>2</sub> O %(w)	RSD/% (n=4)
1#	1.9	13.37	85.86	3.43
2#	2.0	8.67	93.83	1.58
3#	2.3	9.78	92.85	1.09
4#	2.6	10.33	92.74	1.43
5#	3.2	11.66	87.61	3.12

### 2.4 钼酸铵纯度及杂质分析

采用光度法测定钼酸铵纯度,同时进行了产品的溶解性试验、氯化物和硫酸盐分析,以及P、Ca、Fe、Na、Cu、Pb含量的测定。实验结果表明,制备的钼酸铵成品最佳纯度为93.83%,见表1。采用罗丹明B-磷钼杂多酸-PVA分光光度法测定产品中磷质量浓度为P=0.038mg/g,此产品不溶于水,不含有硫酸盐,含有微量氯化物,电感耦合等离子体-质谱

(ICP-MS) 测得产品含有:  $\text{Na}=0.40\text{mg/g}$ ,  $\text{Cu}=8.57\times 10^{-3}\text{mg/g}$ ,  $\text{Pb}=0.81\times 10^{-3}\text{mg/g}$ , 不含有  $\text{Ca}$ 、 $\text{Mg}$  和  $\text{Fe}$ 。

### 3 结 论

本文从 8.4% 的低品位钼精矿中提取钼, 采用氧化焙烧、氨浸钼焙砂, 两次浸出钼的浸出率为 96%, 在酸沉的母液中还含有较高的钼量, 可以循环利用, 钼的总回收率为 83.55%。为了提高钼酸铵纯度先用混酸对钼焙砂进行预处理, 使钼焙砂中的金属盐类, 金属氧化物等杂质以可溶物形态进入液相, 分离杂质。氨浸渣中还有微量钼, 可以用来生产钼肥, 使有限资源得以最大利用。

### 参考文献:

- [1] 张文钰. 钼酸铵研发进展[J]. 中国钼业, 2005, 29(2): 29-32.
- [2] 任宝江. 钼精矿焙烧工艺与钼焙砂后续加工的探讨[J]. 中国钼业, 2002, 26(5): 14-16.
- [3] 孟宪红, 等. 钼酸铵生产方法的进展[J]. 无机盐工业, 1997, (2): 16-17.
- [4] 五金发, 等. 钼焙砂酸盐预处理后氨浸生产钼酸铵的研究[J]. 稀有金属, 1994, 18(2): 91-96.
- [5] 樊建军, 荆春生. 高钾钼酸铵制备新工艺研究[J]. 应用化工, 2004, 33(1): 32-33.
- [6] 高绍康, 王桂美, 将奕雄, 等. 硝酸酸沉四钼酸铵过饱和溶液的成核研究[J]. 福州大学学报(自然科学版), 2006, 22(1): 137-140.

责任编辑: 胡德明

## Research on the Preparation of Anmonium Molybdate from Low Grade Molybdenum Ore

Xing Nannan<sup>1</sup>, Deng Guichun<sup>2</sup>

(1. Department of Chemistry, Huangshan University, Huangshan 245041, China;

2. Liaoning University, Shenyang 110036, China)

**Abstract:** The effects of temperature, time, air frequency and different fluxes on the yield rate of molybdenum in the process of oxidation roasting at low grade molybdenum ore and the best condition for ammonium molybdate production by means of optimization of conditions for oxidation roasting, ammonia soaking and acid precipitation are discussed. The experimental results show that when the temperature of oxidation roasting is 625°C and the roasting time is 2h, the ratio of the substances is molar ratio:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :  $\text{NaNO}_3$ :  $\text{Mo}=2:0.5:1$  and the yield rate of molybdenum is 96.76% if the low grade molybdenum concentrate containing 8.37% molybdenum is roasted. When the roasting substances are soaked in 60°C ammonia water (1:1) for 2h, the leaching rate of ammonia is 78.1%. When the PH of the leaching liquid is adjusted to 2.0-2.5 using nitric acid, the product is anmonium molybdate which can not be dissolved in the water containing 8.67g/L of molybdenum with a purity of 93.83%. An ICP-MS test shows that it contains a small amount of chloride, however, it does not contain Ca, Fe and sulfate. In addition, its P is 0.038 mg/g, Na is 0.40mg/g, Cu is  $8.57\times 10^{-3}\text{mg/g}$ , and Pb is  $0.81\times 10^{-3}\text{mg/g}$ .

**Key words:** low grade molybdenum ore concentrate; oxidation roasting; ammonia soaking; ammonium molybdate

# 低品位钼矿制备钼酸盐的研究

作者: 邢楠楠, 邓桂春, Xing Nannan, Deng Guichun  
作者单位: 邢楠楠, Xing Nannan(黄山学院, 化学系, 安徽, 黄山, 245041), 邓桂春, Deng Guichun(辽宁大学, 辽宁, 沈阳, 110036)  
刊名: 黄山学院学报  
英文刊名: JOURNAL OF HUANGSHAN UNIVERSITY  
年, 卷(期): 2010, 12(3)  
被引用次数: 0次

## 参考文献(6条)

1. 张文钲 钼酸铵研发进展 2005(2)
2. 任宝江 钼精矿焙烧工艺与钼焙砂后续加工的探讨 2002(5)
3. 孟宪红 钼酸铵生产方法的进展 1997(2)
4. 汪金发 钼焙砂酸盐预处理后氨漫生产钼酸铵的研究 1994(2)
5. 樊建军, 荆春生 高钾钼酸铵制备新工艺研究 2004(1)
6. 高绍康, 王桂美, 蒋奕雄, 赵斌, 陈建中 硝酸酸沉四钼酸铵过饱和溶液的成核研究 2006(1)

本文链接: [http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical\\_hsxxyb201003011.aspx](http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_hsxxyb201003011.aspx)

授权使用: 黄山学院学报(qkhsxy), 授权号: 9c231b90-6992-4e08-8133-9ebd00ad7157

下载时间: 2011年4月6日