

复杂钼矿石中钼的化学物相分析

杨炳红,符招弟,傅 饶,杨 林

(长沙矿冶研究院有限责任公司,湖南长沙 410012)

摘要:目前我国针对钼矿石进行物相分析时一般主要选择先溶解氧化钼,将留在残渣中的钼相计为硫化钼,但对于复杂钼矿石,这种操作会导致部分难溶的胶态氧化钼被计为硫化钼而使测定结果不准确,误导选矿工艺的制定。准确分离硫化钼和这部分难溶矿物中钼是钼矿石化学物相分析方法和选矿工艺亟待解决的问题。某地钼矿石因含有与金红石嵌连关系十分复杂的胶态氧化钼,无法通过传统化学物相分析方法浸出。实验以该地区的钼矿石为研究对象,通过实验探讨了使用王水作为浸取剂分离硫化钼和这部分难溶矿物中钼的方法,实现了硫化钼的准确定量分析。结果表明,采用 45% (V/V) 王水,于 80 °C 水浴上反应 2.0 h 的条件浸取硫化钼,能较好地分离出硫化钼。对钼矿各相态结果进行精密度考察,硫化钼相的钼测定结果的相对标准偏差 (RSD, n=6) 为 0.13%, 残渣部分难溶矿物中钼的 RSD(n=6) 为 1.8%; 相态含量与总钼测定结果一致; 且分离测定的硫化钼分布率 69.56% 与经矿物自动解离分析仪 (MLA) 鉴定结果 70% 一致, 实验结果能正确指导选矿工艺。

关键词:硫化钼;王水;难溶矿物中钼;钼矿石

中图分类号:TF04

文献标志码:A

文章编号:1000-7571(2020)04-0023-06

钼在地壳中含量很低,约为 $3 \times 10^{-4}\%$,且多以硫化物(硫化钼)存在^[1],其次是钼华 (MoO_3)、铁钼华 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、钨钼钙矿 [$\text{Ca}(\text{MoW})\text{O}_4$]、钼铅矿 (PbMoO_4) 和含钼白钨矿等^[2-3]。通常情况下,钼矿石的物相分析只需分别测定钼的氧化物和硫化物,钼华、钨钼钙矿、钼铅矿等均包含在钼的氧化物中,对于复杂的氧化矿型钼矿石,根据选治要求,还需要将氧化钼分成钼华或铁钼华、钨钼钙矿及钼铅矿等相^[4-5]。

某矿区成矿系统极其复杂,有用矿物种类繁多,矿石中矿物共生关系密切,矿石可以呈粒间矿物存在,也可以包裹在其他矿物如金红石、硅酸盐、橄榄石等中,给选矿工艺和化学物相分析工作均带来很大困难,现有的化学物相分析方法已不能满足选治工艺方案的制定要求。

现有钼的化学物相分析方法中,关于硫化钼的分离研究很少,均是将浸取氧化钼后的残渣碱熔测硫化钼^[2-4]。这种方法对于一般矿物的测定没有多大影响,但对于某些含金红石包裹的胶态氧化钼的复杂矿物则会存在较大偏差,因为这些包裹态钼(在

化学物相分析中被称为难溶矿物中钼)在浮选过程中不能直接进行分选,但在物相分析过程中被当成硫化钼计算,对选治工艺的制定造成了误导。针对该地区的矿石,本文探索了使用王水作为浸取剂使硫化钼和这部分难溶矿物中包裹钼选择性分离的方法,从而准确测定可分选氧化钼矿及硫化钼矿,正确指导选治工艺。

1 实验部分

1.1 实验仪器与试剂

1.1.1 仪器

MLA 650 型矿物自动解离分析仪(美国 FEI 公司);D8 ADVANCE 型 X-射线衍射仪(德国布鲁克公司);2102C 型紫外可见分光光度计(尤尼柯(上海)仪器有限公司);振荡器;水浴锅;马弗炉。

1.1.2 试剂

二氯化锡溶液:100 g/L,称取 10 g 二氯化锡,用 10 mL 盐酸溶解后稀释至 100 mL,用时现配,冷藏保存;硫氰酸钾溶液:250 g/L,称取 250 g 硫氰酸钾,用水溶解后稀释至 1000 mL,用脱脂棉过滤;酚酞指示

收稿日期:2019-06-20

作者简介:杨炳红(1986—),女,工程师,大学本科,主要从事矿石及选冶产品化学成分和物相分析工作;E-mail:

344866440@qq.com

剂:1g/L,称取0.1g酚酞,用少量无水乙醇溶解,稀释至100mL;钼标准储备溶液:1.0mg/mL,采用光谱纯三氧化钼(天津市光复精细化工研究所研制)配制。

氨水、无水碳酸钠、盐酸、硝酸、过氧化钠、氢氧化钠均为分析纯。

1.2 实验样品

本文选用的实验样品为某矿区原矿样品以及该原矿的配矿:原矿1#及钼矿3#、钼矿4#。用现有物相分析方法对原矿1#进行分析,得出的钼化学物相分析结果如表1所示。

表1 原矿1#中钼的化学物相分析结果

Table 1 Chemical phase analytical results of raw ore 1#

钼相 Phase	含量 Content w/%	分布率 Distribution/%
氧化钼	0.030	13.04
硫化钼	0.2	86.96
合计	0.230	100

由表1结果可知硫化钼分布率为87%左右,据此推断可通过浮选获得较为满意的分选结果。但事实并非如此,选矿试验证明,能浮选上的硫化钼仅为20%左右,这与化学物相分析的结果严重不符。经X射线衍射分析、扫描电镜分析和矿物自动解离分析仪(MLA)综合研究查明,钼矿物与金红石的嵌连关系十分复杂。

本实验选取原矿1#为研究主体之一,由于原矿1#钼含量较低,硫化钼含量更低,为更直观地对比试验结果,同时选择配矿钼含量较高的钼矿3#和钼矿4#共同探讨硫化钼的浸取条件。

1.3 总钼含量的测定

称取0.2~0.5g在105℃烘2h的试样于刚玉坩埚中,加3g过氧化钠,混匀,再覆盖一层(约1g)过氧化钠,将坩埚放入700~750℃马弗炉中熔融至暗红色(3~5min),取出冷却,将坩埚置于250mL烧杯中,加40mL热水浸取熔块,同时盖上表面皿,待熔块溶解后,用水洗出坩埚,加热煮沸数分钟,取下冷却,转入100mL容量瓶中,稀释至刻度,混匀,干过滤;随同试样做空白试验。

分取10.00mL清液于50mL容量瓶中,加1滴酚酞指示剂,用硝酸(1+1)中和使颜色恰好由红色变无色,加入2.5mL硝酸,混匀,加入蒸馏水至体积约为30mL;加入10mL氯酸钾溶液,混匀;加入2.5mL二氯化锡溶液,混匀;用水稀释至刻度,混匀。放置10min,用1cm或2cm比色皿于波长

460nm处采用分光光度法测定其吸光度。

3个实验样品的总钼含量分别为:原矿1#($w(\text{TMo})=0.23\%$)、钼矿3#($w(\text{TMo})=1.98\%$)、钼矿4#($w(\text{TMo})=0.31\%$)。

1.4 相态分析方法

本文将浸取氧化钼后的残渣,用王水作为选择性溶剂浸取硫化钼,最后剩余的残渣碱熔后测难溶矿物中钼。复杂钼矿石中钼的化学物相分析流程如图1所示。

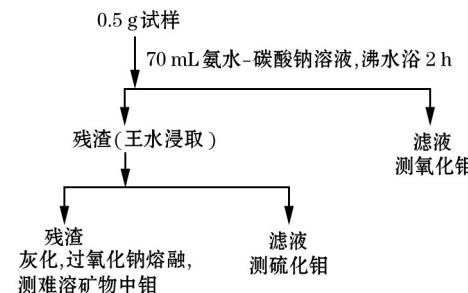


图1 钼矿的物相分离流程

Fig. 1 Molybdenum ore chemical phase separation processes

1.4.1 氧化钼的测定

称取0.5g矿样于锥形瓶中,加入70mL氨水-碳酸钠溶液(10g碳酸钠溶于60mL水中,加50mL浓氨水),盖上带有长50cm玻璃管的橡皮塞,沸水浴2~4h,不时摇动;过滤,水洗;滤液蒸至小体积,加入2g氢氧化钠,1g过氧化钠,煮沸,冷却后洗入100mL容量瓶中,以水定容,分取部分上清液采用分光光度法测定钼含量,即为氧化钼。残渣保留至原锥形瓶中,留做测定其他相。

1.4.2 硫化钼的测定

上述残渣连同滤纸置于原锥形瓶中,加入45%(V/V,下同)王水,盖上带有长50cm玻璃管的橡皮塞,于80℃水浴2h,不时摇动;过滤,水洗;滤液蒸至小体积,加入2g氢氧化钠,1g过氧化钠,煮沸,冷却后洗入100mL容量瓶,以水定容,分取部分上清液采用分光光度法测定钼含量,即为硫化钼。残渣用于难溶矿物中钼测定。本文着重探讨硫化钼的浸取条件。

1.4.3 难溶矿物中钼的测定

将上述残渣连同滤纸放入刚玉坩埚中灰化,冷却后,加3g过氧化钠,混匀,再覆盖一层(约1g)过氧化钠,将坩埚放入700~750℃马弗炉中熔融至暗红色(3~5min),取出冷却,将坩埚置于250mL烧杯中,加40mL热水浸取熔块,同时盖上表面皿,待熔块溶解后,用水洗出坩埚,将溶液加热煮沸数分

钟,取下冷却,转入100mL容量瓶中,稀释至刻度;混匀,干过滤,分取部分上清液采用分光光度法测定钼含量,即为难溶矿物中钼。

2 结果与讨论

2.1 氧化钼的分离

首先对原矿1#样品进行氧化钼的分离浸取,根据前人经验^[6-10]分别采取氨水、碳酸钠及盐酸作为浸取剂,测定钼华、铁钼华、钼铅矿以及钼钨钙矿等含量,结果见表2。结果表明各种氧化钼含量总和与碳酸钠-氨水浸取的结果一致;也表明包裹部分的胶态氧化钼难以分离,选矿工艺过程也证明,不能通过浮选的方法对其予以富集回收,所以将这部分胶态氧化钼定义为难溶矿物中钼。

表2 不同氧化钼的浸取结果

Table 2 Leaching results of different molybdenum oxides

相态 Phase	浸取剂 Leaching solvent	氧化钼含量 Content of molybdenum oxide w/%
钼华、铁钼华	氨水,沸水浸取	0.032
钼铅矿	碳酸钠,沸水浸取	—
其他氧化钼	盐酸,沸水浸取	—

鉴于原矿1#中各氧化钼占有率较小,仅为13%,分步骤浸取加大了后续实验条件探索的难度,因此采用氨水-碳酸钠混合溶剂作为浸取剂,沸水提取,钼华、铁钼华、钼铅矿可完全溶解,若钼钨钙矿含量较高,只要适当延长浸取时间也可完全溶解^[4];文中表1氧化钼的质量分数0.030%与表2结论基本一致也能证明这一点。因此,本文中的氧化钼是指包含钼华、钨钼钙矿、钼铅矿及铁钼华等,浸取剂为氨水-碳酸钠溶液。

2.2 硫化钼、难溶矿物中钼的分离

以下探讨王水浓度、温度、反应时间3个条件对硫化钼浸取结果的影响,浸取的残渣作为难溶矿物中钼进行测定。

2.2.1 王水浓度对硫化钼浸取结果的影响

根据查阅资料^[4]发现,王水浓度对硫化钼的影响最大,因此本文选取王水浓度作为首要的探讨条件。将浸取过氧化钼后的残渣置于原锥形瓶中,分别加入体积分数分别为30%、40%、45%、50%、60%的王水,盖上带有长50cm玻璃管的橡皮塞,于80℃水浴2h,不时摇动,过滤,滤液处理后测硫化钼量,残渣碱熔后测定难溶矿物中钼含量,结果见表3。

表3 王水浓度对硫化钼溶解的影响

Table 3 Effect of aqua regia concentration on the dissolution of molybdenum sulfide

样品 编号 Sample No.	相态 Phase	w(Mo)/%				
		30% 王水	40% 王水	45% 王水	50% 王水	60% 王水
原矿	硫化钼	0.030	0.036	0.040	0.038	0.041
1#	难溶矿物中钼	0.170	0.164	0.160	0.162	0.159
钼矿	硫化钼	1.655	1.816	1.861	1.862	1.860
3#	难溶矿物中钼	0.287	0.126	0.081	0.080	0.082

表3的实验结果表明,随着王水浓度的增加,硫化钼的溶解增加,同时难溶矿物中钼的含量减小;当王水浓度达到45%以后,硫化钼的结果基本保持稳定,这表明,当王水浓度高于45%时,能满足硫化钼基本浸出的要求。本实验选取45%的王水浸取硫化钼。

2.2.2 温度对硫化钼浸取结果的影响

将浸取过氧化钼后的残渣置于原锥形瓶中,加入体积分数为45%的王水,盖上带有长50cm玻璃管的橡皮塞,分别于60、70、80、95℃以及沸水中反应2h,不时摇动,过滤,滤液处理后测硫化钼含量。结果见表4。

表4 温度对硫化钼溶解的影响

Table 4 Effect of temperature on the dissolution of molybdenum sulfide

样品编号 Sample No.	相态 Phase	w(Mo)/%				
		60℃	70℃	80℃	95℃	沸水
原矿	硫化钼	0.012	0.025	0.036	0.040	0.042
1#	难溶矿物中钼	0.188	0.175	0.157	0.160	0.158
钼矿	硫化钼	0.732	1.201	1.854	1.861	1.859
3#	难溶矿物中钼	1.210	0.741	0.088	0.081	0.083

试验结果表明:随着温度的升高,硫化钼的溶解迅速增加,同时难溶矿物中钼的含量逐渐减小;当反应温度到达80℃后基本稳定。本实验选取80℃水浴作为反应温度。

2.2.3 反应时间对硫化钼浸取结果的影响

将浸取过氧化钼后的残渣置于原锥形瓶中,分别加入45%的王水,盖上带有长50cm玻璃管的橡皮塞,于80℃水浴中分别反应0.5、1.0、1.5、2.0、3.0h,不时摇动,过滤,滤液处理后测钼量,结果见表5。

表5结果表明,随着反应时间的增加,硫化钼中钼的含量逐渐增加,同时难溶矿物中钼的含量逐渐

表 5 反应时间对硫化钼溶解的影响

Table 5 Effect of reaction time on the dissolution of molybdenum sulfide

样品编号 Sample No.	相态 Phase	w(Mo)%				
		0.5 h	1.0 h	1.5 h	2.0 h	3.0 h
原矿 1#	硫化钼	0.015	0.028	0.041	0.040	0.042
	难溶矿物中钼	0.185	0.172	0.159	0.160	0.158
钼矿 3#	硫化钼	1.554	1.737	1.791	1.861	1.863
	难溶矿物中钼	0.388	0.205	0.151	0.081	0.079

减小;当时间达到 2.0 h 后反应基本达到平衡。本实验选取反应时间为 2.0 h。

2.2.4 准确度试验

按照上述实验方法测定钼矿 3# 样品中钼的各相态含量($n=6$),计算各相态钼含量测定结果的相对标准偏差(RSD)以进行精密度考察;同时对各相态进行求和,对比相态含量与总钼量,结果见表 6。

由表 6 结果可知,各相态测定结果的相对标准偏差均小于 4%,满足物相分析的误差要求^[11],且相

表 6 钼矿 3# 样品中钼的各相态准确度试验结果

Table 6 Accuracy test results of each phase in molybdenum ore 3#

项目 Item	氧化钼 Molybdenum oxide	硫化钼 Molybdenum sulfide	难溶矿物中钼 Molybdenum in refractory minerals	相态含量 Sum of phases
Mo 测定值 $w/\%$	0.038	1.862	0.080	
	0.039	1.860	0.081	
	0.038	1.863	0.079	
	0.037	1.865	0.078	
	0.040	1.858	0.082	
	0.036	1.863	0.081	
Mo 平均值 $w/\%$	0.038	1.862	0.080	1.98
RSD/%	3.7	0.13	1.8	

态总和与总钼量一致。

2.2.5 样品分析

按照实验方法(以 45% 的王水浸取硫化钼)测定

原矿 1#、钼矿 3# 和钼矿 4# 样品中钼的各物相含量,并与传统方法(现有的碱熔残渣计为硫化钼的方法)所得的硫化钼结果进行对比,结果见表 7。

表 7 不同矿样分析结果

Table 7 Analysis results of different ore samples

样品编号 Sample No.	硫化钼 Molybdenum sulfide				难溶矿物中钼 Molybdenum in refractory minerals				相态含量 Sum of phases $w/\%$
	$w_1(Mo)/\%$	分布率 Distribution/%	$w_2(Mo)/\%$	分布率 Distribution/%	$w_1(Mo)/\%$	分布率 Distribution/%	$w_2(Mo)/\%$	分布率 Distribution/%	
原矿 1#	0.20	86.96	0.040	17.39	未分相	—	0.160	69.56	0.24
钼矿 3#	1.942	98.08	1.862	94.04	未分相	—	0.080	4.04	1.98
钼矿 4#	0.296	95.48	0.258	83.22	未分相	—	0.038	12.26	0.33

注: $w_1(Mo)$ 为现有的碱熔残渣计为硫化钼的结果; $w_2(Mo)$ 为以 45% 王水浸取硫化钼的结果。

由表 7 结果可知,对于某些含难溶矿物较少或者难溶矿物中包裹钼较少的钼矿石样品(如钼矿 3#),现有的碱熔残渣计为硫化钼的方法对测定结果影响不大;但对于某些复杂的矿样(如原矿 1#),用目前现有的方法分相结果偏差较大,经过改进后分离硫化钼和难溶包裹态钼的方法能更真实反应该矿区钼的赋存状态,从而正确指导选矿工艺试验。

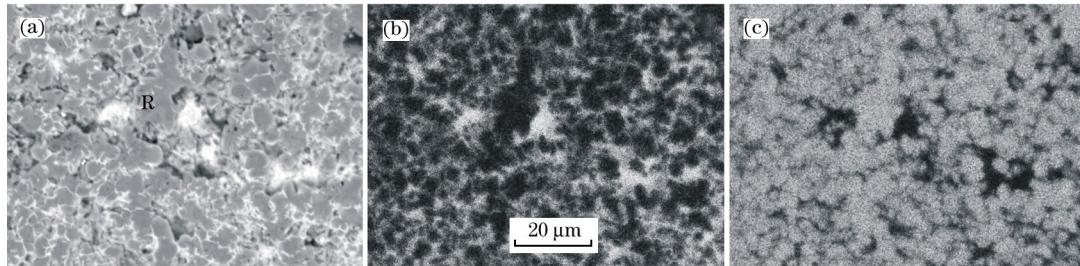
2.2.6 与 MLA 结论比对

由于 3 个试验样品原矿 1#、钼矿 3#、钼矿 4# 中硫化钼含量均不高,分别为 0.20%、1.942% 和 0.296%,单用 X 射线衍射分析无法进行有效的定

量。因此以原矿 1# 样品为例,经矿物自动解离分析仪(MLA)表征发现,钼矿物主要以形态极不规则、粒度更为细小、与金红石的嵌连关系十分复杂的胶态氧化钼形式产出,约占矿石中钼矿物总量的 70%(图 2),这与化学法分析结果的分布率为 69.56% 一致(表 7)。

3 结语

本文探索了复杂钼矿中钼的物相分析方法,通过优化实验条件,以王水选择性浸取硫化钼,从而与难溶矿物中钼分离,实现了硫化钼的准确定量。实验



(a) BSE 背散射电子像;(b) Mo 的面扫描;(c) Ti 的面扫描。

图 2 MLA 下原矿 1# 极微细的胶态氧化钼(白色)沿金红石(R)粒间或表面分布情况

Fig. 2 Distribution of very fine colloidal molybdenum oxide (white) along rutile (R) grains or surface of raw ore 1# under MLA

方法避免了直接碱熔浸取氧化钼后残渣测硫化钼从而导致硫化钼结果偏高的缺点,将该法用于钼矿石的物相分析,结果与矿物自动解离分析仪(MLA)所得的结论较一致,与工艺选矿实验的结果也吻合,证明该方法是合理的。本文提出的复杂钼矿石中硫化钼与难溶矿物中钼的分离方法,不仅可为选治工艺条件提供指导,而且也为后期钼的物相分析研究提供了方向。

参考文献:

- [1] 赵德平,吴继华,阮鸿兴.钼矿石中钼的化学物相分析[J].云南冶金,2000,29(5):48-50.
ZHAO De-ping, WU Ji-Hua, RUAN Hong-xing. Chemical phase analysis of molybdenum in molybdenum ores [J]. Yunnan Metallurgy, 2000, 29(5): 48-50.
- [2] 岩石矿物分析编写组.岩石矿物分析:第3分册[M].4 版.北京:地质出版社,2011: 357-358.
- [3] 王道隆.矿石和工业产品化学物相分析[M].北京:冶金工业出版社,1992:210-214.
- [4] 北京矿冶研究院.化学物相分析[M].北京:冶金工业出版社,1976:187-193.
- [5] 赵建平,赵长中,吴玉洁.钼矿石中钼的物相分析方法和难选氧化钼矿选矿浅析[J].中国钼业,2011,35(1):29-31.
ZHAO Jian-ping, ZHAO Chang-zhong, WU Yu-jie. Phase analysis of molybdenum in palygorskite and hard-to-be-nobilization molybdenum oxides milling analysis [J]. China Molybdenum Industry, 2011, 35(1): 29-31.

- [6] 郑民奇,于淑霞,程秀花.钼矿石物相的快速分析方法[J].岩矿测试,2011,30(1):40-42.
ZHENG Min-qi, YU Shu-xia, CHENG Xiu-hua. A rapid phase analysis method for molybdenum ores [J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30(1): 40-42.
- [7] 苏凯,谷志君,王越.矿石中钼物相的分离方法研究[J].黄金,2009,30(10):55-58.
SU Kai, GU Zhi-jun, WANG Yue. Research on separation method of molybdenum phase in ore samples [J]. Gold, 2009, 30(10): 55-58.
- [8] 李清昌,薛静.钼矿石物相分析及催化极谱法测定钼[J].理化检验:化学分册,2012,48(4):420-422.
LI Qing-chang, XUE Jing. Phase analysis of molybdenum ores and determination of molybdenum by catalytic polarography [J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2012, 48(4): 420-422.
- [9] 李清昌,刘艳平.钼矿石的简易物相分析[J].有色矿冶,2012,28(1):44-45.
LI Qing-chang, LIU Yan-ping. Simple phase analysis of molybdenum ores [J]. Non-ferrous Mining and Metallurgy, 2012, 28(1): 44-45.
- [10] 刘翠华.钼矿石的物相分析及其氧化率[J].山西冶金,2018(2):8-11.
LIU Cui-hua. Phase analysis and oxidation ratio for molybdenum ores [J]. Shanxi Metallurgy, 2018(2): 8-11.
- [11] 中华人民共和国国土资源部.DZ/T 0130.3—2006 地质矿产实验室测试质量管规范第3部分:岩石矿物样品化学成分分析[S].北京:中国标准出版社,2006.

Chemical phase analysis of molybdenum in complex molybdenum ore

YANG Bing-hong, FU Zhao-di, FU Rao, YANG Lin

(Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy Co., Ltd., Changsha 410012, China)

Abstract: At present, the molybdenum oxide is firstly dissolved during the phase analysis of molybdenum

ore in China. Then the molybdenum phase in residue is considered as molybdenum sulfide. For the complex molybdenum ore, however, partial insoluble colloidal molybdenum oxide would be calculated as molybdenum sulfide, leading to inaccurate measurement results and misdirection for the beneficiation process. Hence, how to accurately separate molybdenum sulfide and molybdenum in this part of insoluble ore has become an urgent issue in chemical phase analysis of molybdenum ore and beneficiation process. One molybdenum ore sample from a certain deposit contains colloidal molybdenum oxide which has a very complex contact relationship with rutile, and it cannot be leached using the traditional chemical phase analysis method. The molybdenum ore from this area was selected as the research object. The aqua regia was used as the leaching reagent for the separation of molybdenum sulfide and this part of colloidal molybdenum oxide. Consequently, the accurate quantitative analysis of molybdenum sulfide was achieved. The results showed that molybdenum sulfide could be well separated under the following leaching conditions: 45% (V : V) aqua regia, reaction in water bath at 80 °C for 2.0 h. The precision tests of determination results of various phases in molybdenum ore were conducted. The relative standard deviation (RSD) of molybdenum sulfide phase was 0.13%, while the RSD of molybdenum in insoluble residue was 1.84%. The sum of phases was consistent with the determination result of total molybdenum. Moreover, the distribution rate of molybdenum sulfide (69.56%) was in agreement with the result from mineral liberation analysis (MLA), i.e., 70%. The proposed method could correctly guide the mineral processing process.

Key words: molybdenum sulfide; aqua regia; molybdenum in insoluble mineral; molybdenum ore

广告目次

封面	德国斯派克分析仪器有限公司
封二	岛津企业管理(中国)有限公司
封三	南京和澳自动化科技有限公司
封底	日立分析仪器(上海)有限公司
内 1	株式会社理学
内 2	北京海光仪器有限公司
内 3	布鲁克(北京)科技有限公司
内 4	醴陵市金利坩埚瓷厂
内 5	德国 OBLF 分析仪器公司
内 6	湖南省醴陵市万财坩埚瓷业有限公司
内 7	四川新先达测控技术有限公司
内 8	钢研纳克检测技术股份有限公司
内 9	钢研纳克检测技术股份有限公司
内 10	第二十届中国国际冶金工业展
内 11 2020 年“激光诱导击穿光谱(LIBS)专刊”通知
内 12	弗尔德(上海)仪器设备有限公司