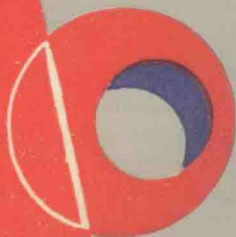


鉬

贾荣宝 王本义 编著

中国矿业大学出版社



钼

贾荣宝 王本义 编著

中国矿业大学出版社

(苏)新登字第 010 号

责任编辑 朱守昌

技术设计 周俊平

钼

贾荣宝 王本义 编著

合肥工业大学化学试剂厂

中国矿业大学出版社出版

新华书店经销 中国矿业大学印刷厂印刷

开本 787×1092 毫米 1/32 印张 9.53 字数 222 千字

1993 年 11 月第一版 1993 年 11 月第一次印刷

印数 1 2000 册

ISBN7-81040-104-1

TF·1 定价:11.8 元

前 言

钼是稀有元素,属高熔点金属类。金属钼以及钼的化合物在冶金、化工、电子、染料等工业部门和农业部门的应用越来越广,钼的化合物大量出口到国外,是出口创汇的好产品。钼化合物和钼制品的生产厂家越来越多。为了适应国民经济发展的需要,总结多年来从事钼的科研和生产实践,结合国内外钼业发展的状况,编著了“钼”这本书。

本书的主要内容分为钼的资源 and 钼矿物;钼精矿的氧化焙烧新技术及其炉型的选择;钼精矿和钼焙砂的湿法处理新工艺;各种钼化合物的生产新工艺;高纯三氧化钼和高纯金属钼的生产新方法;钼二次资源的综合回收利用的方法和途径钼精矿和钼化合物的分析方法等。很多内容都是来自生产实践和科研新成果。化学试剂钼酸铵,化学试剂钼酸钠的生产新工艺在通过了省级技术鉴定后,试剂钼酸铵被评为安徽省科技进步二等奖,联合国国家分部授予金牌奖。新工

艺在提纯方法和产品质量上都大大优于老的传统方法,新工艺产品质量稳定可靠,钼的回收率大大提高,在多次检查中产品质量过硬。“试剂钼酸铵生产中的提纯方法”一文在《化学试剂》发表后,被美国化学文摘(C·A)所收集(C·A号:110(24)215635m)。试剂钼酸钠被评为安徽省科技进步四等奖。“自冷法”生产试剂氨水新工艺,顺利通过了省级技术鉴定,文章已在《化学世界》杂志发表。采用该新技术的生产厂家生产的此产品获部优称号,该项成果获安徽省科学技术进步三等奖。

本书可供从事钼业生产经营的工程技术人员、技术工人和生产经营的管理人员查阅参考,也可供与钼专业有关的冶金、化工院校的师生和从事与钼业有关的科研人员参考。

在编著本书的过程中得到不少专家、教授和有关同志的大力支持,合肥工业大学化工系系主任许民才教授对本书作了认真的审阅,在此谨致深切谢意。

由于作者水平有限,书中难免存在缺点和错误,欢迎批评指正,特表感谢。

贾荣宝

王本义

一九九三年八月十二日

目 录

第一章 钼的资源	(1)
第一节 钼矿物	(1)
第二节 钼矿石的采选	(3)
第三节 钼精矿的技术标准	(18)
附：中华人民共和国国家标准 GB3200—82	
第二章 钼精矿的氧化焙烧	(42)
第一节 钼精矿氧化焙烧的基本原理	(42)
第二节 钼精矿氧化焙烧的炉型	(46)
第三节 钼精矿焙烧中的综合利用	(54)
第三章 钼精矿的湿法处理	(85)
第一节 碱性料浆氧压煮	(85)
第二节 酸性料浆氧压煮	(86)
第三节 双电极氧化法	(87)
第四节 碳酸钠和硝酸钠熔融法	(88)
第五节 用钼精矿生产二硫化钼润滑剂	(89)
第四章 钼焙砂的湿法处理	(92)
第一节 钼酸铵	(92)
附：中华人民共和国国家标准 GB3460—82	
中华人民共和国国家标准 GB631—77	
中华人民共和国国家标准 GB657—79	
第二节 钼酸钠	(208)

附:工业钼酸钠企业标准

中华人民共和国石油化学工业部部标准
HG3-1087-77

第三节 钼酸..... (223)

附:中华人民共和国国家标准 GB624-78

第四节 钼酸钡..... (229)

第五节 磷钼酸(十二钼磷酸)..... (230)

第五章 金属钼的生产..... (232)

第一节 金属钼..... (232)

第二节 三氧化钼..... (236)

第三节 高纯钼的生产..... (240)

第四节 钼粉的生产..... (243)

第五节 钼坯的生产..... (244)

第六节 钼丝材的生产..... (246)

第七节 钼管的生产..... (247)

第八节 钼合金..... (249)

第九节 钼铁的生产..... (251)

第六章 钼的综合回收利用..... (271)

第一节 含钼工业废渣中钼的回收..... (271)

第二节 从含钼废液中回收钼..... (275)

第三节 从含钼废渣中提取钼..... (276)

第四节 从废钼催化剂中回收钼和钒..... (279)

第五节 从炼铜渣中回收钼..... (281)

第六节 从钢铁料中回收钼和有色金属..... (284)

附:中华人民共和国法定计量单位 (288)

参考文献..... (298)

第一章 钼的资源

第一节 钼矿物

钼在地壳中分布很小,在地壳中钼的平均含量约为 0.001%(质量),是稀有元素,属高熔点类。钼常作为杂质成分散布在褐铁矿和某些硫化矿物中,特别是以伴生状态存在于黄铜矿中。钼在矿石中主要是集中在岩浆熔融体的残余结晶产物中,大部分钼与热液矿床有关。

钼矿石中钼的品位不高。一般工业要求是:边界品位为钼大于 0.02%~0.03%;工业品位为钼大于 0.04%~0.06%。可采厚度为 1~2 米;夹石剔除厚度为 2~4 米。

钼矿中常伴生有钨、锡、铜、铅、锌、金、银、铋、铍、锂、铯、铷等,尤其是铯,主要是伴生在钼矿中,常为炼取钼时的重要副产品。

钼矿石主要有以下几类:

石英—钼矿石 该矿石的特点是含有呈辉钼矿状的钼很多,并且矿物组成简单。含有黄铁矿,有时含有铜、铅、锌的硫化物。围岩是花岗岩。

石英—钼—黑钨矿石 该矿石除含有辉钼矿外,还含有黑钨矿。在其它的矿石矿物中通常有黄铁矿存在。围岩是花岗岩。

斯卡隆矿石 在这类矿中,辉钼矿常与白钨矿及某些硫

化物(黄铁矿、黄铜矿)一起产出于充填在斯卡隆(硅化石灰岩)裂隙中的石英脉中。

网脉浸染矿石 这类矿石与次生石英岩有关。在这类矿石中,辉钼矿系与铜铁的硫化物一同产出。在某些矿石中,铜含量不大,但在另一些矿石中则铜占多数,而钼含量却不多。在浸染型铜矿石中,钼含量为万分之几和十万分之几。这种矿石中的钼是顺便与铜一道提取的。

现在已知道的钼矿物约有几十种,但真正有工业价值的也不过是几种。

辉钼矿 主要成份是 MoS_2 , 是分布最广和工业上最重要的矿物。辉钼矿是柔软而具有金属光泽的铅灰色矿物,以鳞片状或薄板状六方晶体产出。辉钼矿外观上与石墨板相似。辉钼矿具有分层的六方晶格,因为钼的离子层是介于二层硫离子的中间。 MoS_2 的比重为 4.7~4.8,莫氏硬度为 1~1.5。

辉钼矿系产出于伟晶岩脉,石英脉,深成热液矿脉和接触带中,与锡石、黑钨矿、白钨矿、辉铋矿、黄铁矿、毒砂、黄铜矿及其它矿物共生。

辉钼矿里面常常含有以类质同像杂质状态存在的稀有元素铈(0.02%至0.0004%)。

风化结果,在矿脉上部辉钼矿氧化成钼华、钼酸铁矿、钼酸钙矿和钼酸铅矿。在氧化带有这些矿物时,表明在矿脉下部有辉钼矿存在。

钼酸钙矿 (CaMoO_4) 主要是以次生矿物产出,即辉钼矿氧化的产品,在这种情况下,是在辉钼矿上形成一层细粒的薄层。钼酸钙矿是以原生矿物产出。钼酸钙矿的比重为 4.35~4.52,矿物的硬度为 3.5。结晶结构为正方晶系。

钼酸铁矿($x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot y\text{MoO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)系辉钼矿风化而生成的呈黄色的薄层。钼酸铁矿通常都与辉钼矿共生,钼酸铁矿是钼的很大来源。

钼酸铅矿(PbMoO_4)常产出于铅矿床的氧化带。钼酸铅矿中常含有杂质铬、钒和钙。矿物的比重为 6.7~7,莫氏硬度为 2.5~3,熔点为 1065°C ,这种矿物的工业价值不大。

在国外,最大的钼矿是集中在美国西部、苏联、智利、加拿大东南部、摩洛哥、挪威南部及澳洲东南部各州。

我国的钼矿点星罗棋布,目前已开采的矿点也较多,陕西的金堆城钼矿、辽宁锦西的杨家杖钼矿、福建的青田钼矿都是比较的矿点,还有河南的深川钼矿、安徽太平钼矿、河北的怀柔钼矿、江苏的巨荣钼矿、安庆月山铜钼矿、铜陵的金口岭钼矿等等。

第二节 钼矿石的采选

钼矿石的开采有露天开采和井下开采,有钼矿石和钼与铜等有价值成份伴生和共生的混合型矿石。矿石开采后要经过破碎、细磨、筛分使矿石粒度达到一定的大小后再进入选矿。矿石采用何种破碎、细磨设备和流程,要视矿石的特性而定。通常坚硬性矿石须用低速破碎机;对脆性矿石可用各种类型的粉碎机;而对韧性矿石则用带齿或带折棱的辊式破碎机和轮碾机;对有粘性及含水在 5~50% 之间的矿石会造成设备的阻塞,须采用湿式作业或预先将矿石干燥。

矿石经破碎、细磨后,颗粒的大小用筛分法测定。筛分法

是利用不同孔眼的筛子来选别测定的。标准的筛孔尺寸，各国有不同的规定，但都是方形孔。大筛孔以方形孔的边长表示，小筛孔则以每单位长度上的孔数表示。

标准筛的标度

金属线编织的筛子和丝织成的筛子，其筛组分类方法有两种。

按筛组系数和筛组中主筛（基本筛）筛孔大小来分。筛组系数是组中两个相邻筛筛孔大小之比；用“基本”（主筛筛孔大小）乘以或除以筛组系数，便得到与主筛为邻的上、下两筛的筛孔大小；据此可顺次推求其他筛子的筛孔大小。

根据筛孔的大小来分。而表示筛孔大小的方法又有三种。一种是看 1 英寸或 1 厘米长度上拥有孔数（网眼数）；一种是按 1 平方英寸或一平方厘米面积上筛孔的数目；第三种是依据筛孔的宽度，这宽度用毫米或微米来做单位。

泰勒标度

泰勒标度是以 200 网眼的筛子作基础标度（200 网眼筛筛孔大小为 0.0092 英寸 = 0.074 毫米），标度系数 $\sqrt{2} = 1.414$ ，也有以 $\sqrt{2}$ 作系数的。

伯若标度

伯若标度是美国标准，其“基本”为 1 毫米，系数 $\sqrt{2}$ 或 $\sqrt[3]{2}$ 。

英国矿冶研究院（I · M · M）标准

其筛孔大小的毫米数（a）可以根据筛子号数（即网眼数目，m）由下式算出：

$$a = \frac{25 \times 4}{2m}$$

式中 m 是筛子号数。

国内常用目数、网号与网孔尺寸对照表

序 号	网孔尺寸 (毫米)	规 格	
		网 号	标称目数(目/英寸)
1	2.50	2.5	8
2	2.00	2.0	10
3	1.60	1.6	12
4	1.25	1.25	16
5	1.00	1.0	18
6	0.900	0.9	20
7	0.800	0.8	24
8	0.700	0.7	26
9	0.63	0.63	28
10	0.56	0.56	32
11	0.50	0.50	35
12	0.45	0.45	40
13	0.40	0.40	45
14	0.355	0.355	50
15	0.315	0.315	55
16	0.28	0.28	60
17	0.25	0.25	65
18	0.224	0.224	70
19	0.200	0.2	75
20	0.180	0.180	80
21	0.160	0.16	90
22	0.154	0.154	100
23	0.140	0.14	110
24	0.125	0.125	120
25	0.112	0.112	130
26	0.100	0.1	150
27	0.090	0.09	160
28	0.080	0.08	190
29	0.071	0.071	200
30	0.063	0.063	240
31	0.056	0.056	260
32	0.050	0.05	300
33	0.045	0.045	320
34	0.040	0.04	360

英、美标准筛标度换算

筛 号 筛孔数/英寸	筛孔数/厘米	泰勒标度		伯若标度		1·M·M 标度	
		英寸	毫米	英寸	毫米	英寸	毫米
325	125	0.0017	0.043	0.0017	0.043	—	—
270	106	0.0021	0.053	0.0021	0.053	—	—
250	98	0.0024	0.061	—	—	—	—
230	93	—	—	0.0024	0.062	—	—
200	79	0.0029	0.074	0.0029	0.074	0.0025	0.063
170	66	0.0035	0.088	0.0035	0.088	—	—
150	59	0.0041	0.104	—	—	0.0033	0.084
140	56	—	—	0.0041	0.105	—	—
120	47	—	—	0.0049	0.125	0.0042	0.107
115	45	0.0049	0.124	—	—	—	—
100	40	0.0058	0.147	0.0059	0.149	0.0050	0.127
90	35	—	—	—	—	0.0055	0.139
80	34	0.0069	0.175	0.0070	0.177	0.0062	0.157
70	29	—	—	0.0083	0.210	0.0071	0.180
65	26	0.0082	0.208	—	—	—	—
60	24	0.0097	0.246	0.0098	0.250	0.0083	0.211
50	20	—	—	0.0117	0.30	0.0100	0.254
48	19	0.0116	0.295	—	—	—	—
45	18	—	—	0.0138	0.35	—	—
42	16	0.014	0.351	—	—	—	—
35	13	0.016	0.417	0.020	0.50	—	—
32	12	0.020	0.495	—	—	—	—
30	11	—	—	0.023	0.59	0.017	0.421

筛 号 筛孔数/英寸	筛孔数/厘米	泰勒标度		伯若标度		1·M·M 标度	
		英寸	毫米	英寸	毫米	英寸	毫米
28	10	0.023	0.589	—	—	—	—
25	9	—	—	0.028	0.71	—	—
24	9	0.028	0.701	—	—	—	—
20	8	0.033	0.833	0.033	0.84	0.025	0.635
18	7	—	—	0.039	1.00	—	—
16	6	0.039	0.991	0.047	1.19	0.031	0.792
14	5	0.046	1.168	0.056	1.41	—	—
12	4	0.055	1.397	0.066	1.68	0.042	1.056
10	3.5	0.065	1.651	0.079	2.0	0.050	1.270
9	3.5	0.078	1.981	—	—	—	—
8	3	0.093	2.362	0.094	2.38	0.062	1.574
7	2.7	0.110	2.794	0.111	2.83	—	—
6	2.3	0.131	3.327	0.132	3.36	—	—
5	2.0	0.156	3.962	0.157	4.00	0.100	2.540
4	1.7	0.185	4.699	0.187	4.76	—	—
$3\frac{1}{2}$	1.4	0.221	5.613	0.223	5.66	—	—
3	1.2	0.262	6.680	0.265	6.73	—	—
$2\frac{1}{2}$	1.0	0.312	7.925	0.315	8.00	—	—
2	—	0.371	9.423	—	—	—	—
—	—	0.441	11.20	—	—	—	—
—	—	0.525	13.33	—	—	—	—
—	—	0.624	15.85	—	—	—	—
—	—	0.742	18.85	—	—	—	—

浮选：

浮选是利用矿石中各种成份被溶剂(水或其它溶剂)润湿程度不同而分离的选矿方法。矿石磨细悬浮在水中,当鼓入空气泡时,不易被水润湿的矿粉颗粒即附着于气泡上被带到悬浮液的上部,而易被水润湿的矿粉颗粒沉到器底。但绝大多数矿物均易被水所润湿,因此必须加入药剂,使矿石的各种成份具有不同的润湿性,从而得到分离的目的。根据作用不同,浮选药剂有下列几类:

(1)捕收剂——能使矿物表面生成一层疏水膜,使其与气体泡沫结合而浮起。在捕收剂的离子中,都有极性基和非极性基,当药剂与矿物表面作用时,极性基吸附在矿物表面上,非极性基向水一边,从而使矿物的疏水性增加。(2)起泡剂——能促使液体生成外膜结实的大量气泡,如松节油、桉树油、煤焦油、甲酚酸及某些高级醇类。

(3)抑制剂——能增加矿物表面的亲水性而使之沉于器底。如氧化物、硅酸钠、亚硫酸盐、硫酸锌、重铬酸钠、高锰酸钠、石灰、苛性钠、碳酸钠、硫化钠、氨水、氰化钠、硫代硫酸钠、乳解(是丙烯腈蒸馏残渣加碱水解所得的乳腈水解物)、一号纤维素(主要成份为羧甲基纤维素 $\text{ROCH}_2\text{COONa}$ 即 CMC)等。

(4)调节剂——能改变浮选介质的成份和 pH 值,从而改变某些杂质的溶解、沉降或凝聚过程,以提高浮选效率,如硫酸和硫酸盐等。

(5)浮选毒物和解毒剂——能阻止在矿物表面形成憎水膜,使浮选不能进行的物质称为浮选毒物。它们来自矿物和水中,消除或减弱这种毒害作用的物质称为解毒剂,主要有石

重要的浮选捕收剂

极性基 种 类	类别	名 称	分 子 式	主要物化性能
阴 离 子 极 性 基	硫代化合物	黄药(烷基二硫代硫酸盐)	$\text{R}-\text{O}-\overset{\text{S}}{\underset{\text{S}}{\text{C}}}-\text{S}^-\text{Na}^+$ R 为乙基、丙基、丁基	易溶于水; 受热、受潮、遇酸、碱分解, 有毒, 会燃烧
		黑药(烃基二硫代磷酸盐)	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{O} \\ \text{R}-\text{O} \end{array} \text{P}(\text{S})-\text{S}^-\text{Na}^+$ R 为苯甲基, 烷基...	有腐蚀性, 遇热分解, 有起泡作用。二丁基硫代磷酸铵, 白色无嗅。
	烃基 基 酸	脂肪酸及其钠盐	RCOOH 碳原子数大于 12 的有: 硬脂酸($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$)、软脂酸($\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$)、油酸($\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$)、亚油酸($\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$)、氧化皂等。	均不溶于水
		烃基硫酸及钠盐	$\text{R}-\text{O}-\text{SO}_3\text{H}(\text{Me})$ R 为十六烷基等	白色晶体, 受水的硬度影响小
		烷基磺酸及其钠盐	$\text{R}-\text{SO}_3\text{H}(\text{Me})$ R 为丁基萘或磺化石油	钠盐为白色或淡黄色粉末, 溶于水成半透明溶液, 对硬水稳定。
		混合甲苯胂酸	$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{As}(\text{OH})_2$	黄白色固体
		硫氮九号(二乙基硫代氨基甲酸钠)	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCSSNa}$	白色粉末, 能溶于水
		异羟肟酸钠	$\text{R}-\overset{\text{OH}}{\text{C}}=\text{NONa}$ R 中 C 的数目为 7~9	黄白色粉末, 易溶于水

极性基种类	类别	名称	分子式	主要物化性能
阳离子性基	胺类		$R-NH_2$ C 原子 8~18; 主要有十二烷基伯胺, 氯化四乙铵	兼有起泡能力
非极性化合物	油类	石油产品、煤油、变压器油、太阳油等	脂肪族烷烃, C_nH_{2n+2} 环烷烃, C_nH_{2n}	非活性, 难溶于水, 以油膜在矿物表面展开
		焦油	烃酸、醇酸、碱的混合物	

灰、纯碱、碳酸钡、硫酸铁和硫酸锌等。

辉钼矿有着天然的疏水性, 甚至只用一种起泡剂也有很好的可浮性。但是若从铜——钼矿石浮选混合精矿中得到辉钼矿则要用黄药或者是黑药(它们都是巯基捕收剂)。黄药和黑药在二硫化钼表面象化学吸附一样, 吸附得很牢固。当用黄药处理辉钼矿时, 矿石表面的吸附物质中含有双黄药。实践证明, 黄药(丁基黄药)在辉钼矿上的吸着要比黑药(二乙基钠黑药)大一些。

二硫化钼上的药剂吸着物质, 用水洗涤时不能脱掉。而用四氯化碳有机溶剂, 则能从辉钼矿上解吸 90~95% 的黑药, 和解吸 75% 的黄药。

用浓度为 1 克/升硫化钠, 与辉钼矿一起搅拌, 能使辉钼矿表面上的捕收剂解吸。当硫化钠浓度低于 15 毫克/升时, 辉钼矿上的黄药吸附物质不解吸, 而黑药的吸附物质脱掉 80% 左右。这是因为硫化钠使双黑药还原成黑药。其反应式为:

