

工业氧化钼实用生产技术及进展

何树荣

(长沙有色冶金设计研究院有限公司, 湖南 长沙 410011)

摘 要: 本文扼要介绍了工业氧化钼实用生产技术和主要设备梗概, 认为钼精矿焙烧工艺各存利弊, 钼精矿焙烧工艺方案的制定及设计应与业主拥有的矿产资源、拟定的产品方案及生产规模、产品下游工艺的技术要求、环境保护政策和节能降耗等因素综合考虑。随着湿法工艺运行成本的降低和设备的安全性提高, 氧压氧化法生产工业氧化钼的工艺将会在我国得到工业应用。

关键词: 工业氧化钼; 焙烧; 烟气治理; 湿法

中图分类号: TF111.1, TF111.19, TF841.2 **文献标识码:** A

The Practical Techniques and The Technical Progress of Technixl Molybdenum Oxide Production

HE Shu-rong

(Changsha Engineering and Research Institute Ltd. of Nonferrous Metallurgy, Changsha 410011, China)

Abstract: This paper briefly introduced the practical techniques and the major equipment of Technixl molybdenum oxide production, then concisely set forth benefits and disadvantages of each production techniques, and point that the plan and design of molybdenum concentrated roasting process should be overall considered with the statue of clients mineral resources, the out-lined products plan and scale of prodiction, the technical request of downstream process, relatively environment protection policy, to save energy, lower energy consumption. With the reduction of operation cost of wet process and the promotion of equipment security, the oxygen pressure oxidation is recognized to be the most fitted production process to our industry and get prevailing allover the country quite soon.

Keywords: technixl molybdenum oxide; roast; flue gas treatment; wet method

工业氧化钼(Technixl Molybdenum Oxide) 又称三氧化钼(Molybdenum Trioxide), 为钼生产中的初级钼加工产品, 其主要成分 MoO_3 , 它是一种灰色粉状物质。大部分用于钢铁行业的冶金炉料, 只有约 20% ~ 25%^[1] 用于钼化工和钼金属行业的原料。作者长期从事稀有金属研究与冶金设计, 依据多年研究设计实践和认识, 就工业氧化钼实用生产技术做一综述评论。以期对钼产业投资中工业技术的选择及钼精冶技术的研究发展给予引导。

1 概述

根据其工业用途, 工业氧化钼的质量标准应

符合以下技术要求。

1.1 冶金炉料

一种粉状焙烧钼精矿, 用于生产氧化钼块或钼铁, 基于氧化钼块或钼铁的下产业为不锈钢行业, 故产品质量应符合国家现行质量标准《焙烧钼精矿》GB/T 24482—2009。成分中(质量分数) 含 Mo 不小于 53%, 含 S 小于 0.1%, 含 Cu 小于 0.25%, 产品粒度全部小于 10 mm。目前尚有一些焙烧厂由于客观原因, 生产的工业氧化钼含 Mo 量低于本标准, 致使钼铁生产配钼量增加, 引起钼铁生产成本提高。

1.2 钼化工原料

一种高溶性焙烧钼精矿, 用于钼化工和钼金

收稿日期: 2012-08-24

作者简介: 何树荣, 男, 1953 年生, 高级工程师, 主要从事稀有金属研究与冶金设计。E-mail: 2278518290@qq.com。

属行业生产的原料,产品质量亦应符合国家现行质量标准《焙烧钼精矿》GB/T24482—2009,成分要求含 Mo 不小于 53%,且 Mo 的碱溶解度不小于 98.5%,S 含量小于 0.4%,W 含量小于 0.025%。生产实践中,由于各企业的矿源不同及采用的生产工艺差异,致使有的钼焙砂 S、Cu 含量稍高于本标准,不过作为生产钼酸铵的原料是允许的,这可在钼酸铵生产工艺的预处理工序和净化工序中除去。产品粒度要求小于 40 目,但不宜过细,以免影响下游工艺的固液分离效果。

2 生产原料

工业氧化钼的主要生产原料是辉钼精矿,根据今年 7 月开始执行的《钼业准入条件》要求,钼精矿各项技术指标应符合《钼精矿》YS/T235—2007 标准,其含 Mo 量最低要求不小于 47%。过去,由于我国许多矿资源含 Mo 品位较低,加之各企业采用的工艺差异,使得钼精矿含 Mo 量波动较大,不少钼精矿的含 Mo 量徘徊在 45% 左右。理论计算表明,钼精矿经过焙烧最多只能提高 6 个品位,按此所得工业氧化钼的含 Mo 量约为 50% 左右,低于《钼业准入条件》要求:即新建、改扩建和现有冶炼生产企业工业氧化钼含 Mo 量不得低于 51%。显而易见,钼工业要实现这个目标,亟待解决的首要问题是合理整合现有资源,改进选矿工艺,提升精矿的金属提取水平,提高钼精矿的产品质量,以保证钼加工项目持有合格的钼精矿资源,实行高效、可持续性稳定生产。

3 国内外主要生产工艺

以钼精矿为原料生产工业氧化钼的方法比较多,总体可归结为火法冶金工艺与湿法冶金工艺两大类:

3.1 火法冶金工艺

世界上绝大部分钼精矿都是通过火法工艺脱硫氧化转换成工业氧化钼。根据采用焙烧设备不同,火法工艺又可细分为:反射炉焙烧、回转窑焙烧、多膛炉焙烧、流态化焙烧和闪速炉焙烧等工艺。目前国内的中小型钼精矿焙烧厂多采用反射炉和回转窑焙烧工艺,只有大型焙烧厂如金堆城钼业公司和栾川钼业公司采用了多膛炉

焙烧工艺。闪速炉焙烧工艺尚处于试验室和中间试验的探索阶段,本文不作讨论。火法工艺的最大缺点是不适宜处理低品位矿,此外焙烧钼精矿过程中将生成大量不易治理的含尘低浓度二氧化硫烟气,经常造成严重的环境污染和资源浪费。

3.1.1 工艺流程

火法冶金工艺流程见图 1。

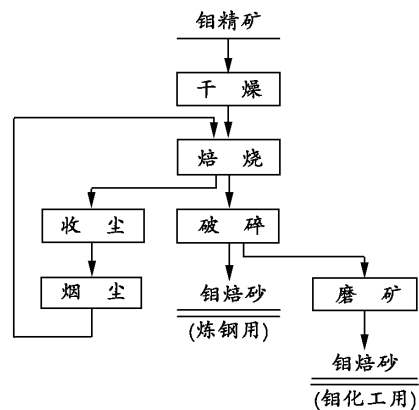


图 1 钼焙砂生产工艺原则流程图

Fig. 1 Technical principal flow sheet of molybdenum calcine production

3.1.2 工艺评述

(1) 反射炉焙烧

本方法是一种机械化程度最低的生产工艺,由于其投资少,见效快,易操作,过去一直受到中小企业的青睐。但是该工艺具有以下主要缺点:①一般采用人工集中加料方式,生产过程断续进行,生产效率较低。②劳动量大,人工操作岗位环境差。③能耗较大,烟气难以集中处理,环境污染严重。本工艺已列入国家发改委《产业结构调整指导目录(2011 年本)》和国家工信部指定的《钼业准入条件(2012)》的淘汰项目。

(2) 回转窑焙烧

本方法是一种机械化程度高的生产工艺,操作温度为 550~680℃。具有①劳动条件好,技术成熟,易于控制工艺参数,产品质量较好,生产过程连续进行好管理;②烟气经重力沉降收尘后,尾气集中于一根烟道排出,便于集中处理,经过治理后尾气可达标排放;③投资较省,颇具价格竞争优势等特点。主要缺点是生产能力较小(单台产能约为 1 200~1 500 t/a),烟气含硫量低,SO₂ 体积浓度约为 1% 左右,尾气不宜制酸,

比较实用的措施是采用钠碱法治理烟气,其副产品为亚硫酸钠。尽管我国是世界最大的钼精矿焙烧国,但是国内钼精矿含 Mo 量低,含杂质高的特点,使得回转窑焙烧工艺在我国中小钼企业得到广泛应用,预计未来一段较长时间内还会继续使用。

(3) 多膛炉焙烧

多膛炉焙烧工艺在欧美国家使用较广,约有近百台多膛炉分布在世界各地运行,国内已有金堆城和洛钼引进了美国的多膛炉焙烧技术。其使用状况据称不太理想,主要是钼焙砂中可溶性氧化钼含量达不到要求。本工艺操作温度为 500 ~ 700 °C,主要优点是设备单台产能大,生产过程自动化程度高,钼精矿焙烧过程采用机械化搅拌,物料与气流逆向接触,氧化反应剧烈且充分。因而脱硫效果好,金属收率达 99% 以上,经济效益显著提高。由于多膛炉焙烧产品含 S 低,故多用来生产钢铁行业用的钼铁和氧化钼块。根据资料[2]推断,一台美国道奇公司 12 层多膛炉钼焙砂产率达 1.5 万 t/a 以上。该工艺主要缺点:

① 烟尘量大,焙烧的烟尘率 10% ~ 20% (质量分数),造成实际金属收率降低和能耗升高。因此,多膛炉焙烧工艺一般采用炉后两级多管收尘再接静电收尘,所收粉尘返回焙烧工序,以提高金属收率。② 对钼精矿质量要求较高,含 Mo 量应大于 54%,如果矿源质量不稳定,含杂质多会影响多膛炉运行效果和产品质量。③ 系统投资大,建设周期长,适宜于大型钼冶炼企业,难于在中小型企业推广。

(4) 流态化焙烧

流态化焙烧又称沸腾炉焙烧,主要有俄罗斯和哈萨克斯坦将其应用于钼工业领域,我国也有采用流态化焙烧工艺处理镍钼矿的实例。本工艺炉内控制温度为 550 ~ 560 °C,其优点是产品脱硫率高,生产能力大 (3.3 ~ 3.8 t/m² · d),产率比多膛炉焙烧高 10 多倍。此外尾气含硫高,SO₂ 体积浓度为 6.0% ~ 7.5%,有利于采用制酸工艺治理焙烧烟气,减少对大气造成的污染。主要缺陷是钼焙砂含硫较高,残硫率高达 2.0% ~ 2.5%,大多以硫酸盐形态存在于焙砂中,故不宜用作冶金炉料,得到的钼焙砂通常用于生产钼酸铵。另外,工业过程中产生的烟尘量大,焙烧的烟尘率达 40% 左右,造成作业过程实际金属收率

降低和热利用率下降,致使工业氧化钼生产烟气排放增加,综合能耗升高。回收的烟尘含硫率为 8% ~ 10%^[3],可采用回转窑煅烧深度脱硫氧化,产生下述反应:



二次煅烧所得钼焙砂用作生产钼酸铵。

理论上,流态化焙烧是一种比较先进的生产工艺。为了解决工业生产过程出现的一些问题,国外有关大型铁合金公司针对流态化焙烧设备做了大量的研究工作,以期研制出新一代的焙烧设备,促进节能减排,生产低含硫的工业氧化钼产品。2009 年德国设计人员设计出一座 2 段流态化焙烧炉,既可保证作业金属收率,又可产出低硫的工业氧化钼^[4],不过尚未见进入工业化生产的报道。

综上所述,钼精矿诸焙烧工艺各存利弊,钼精矿焙烧工艺方案的制定及设计应与业主拥有的矿产资源、拟定的产品方案及生产规模、产品下游工艺的技术要求、环境保护政策和节能降耗等因素综合考虑,以求实现环保要求与经济效益的综合统一。

3.1.3 焙烧烟气的治理

当前国内对焙烧尾气治理主要有以下几种方案:① 引进国外制酸工艺,主要缺点是硫酸系统投资巨大,造成项目总投资增大。如洛阳栾川钼业集团股份有限公司钼精矿焙烧引进了美国道奇公司多膛炉焙烧技术,焙烧烟气治理则是采用丹麦 TOPSOE 公司开发的治理低浓度 SO₂ 烟气的 WSA 湿式转化制酸工艺,该工艺投资较高,占地面积也大,目前生产的硫酸成本较高,据称处于亏损状态。② 金堆城钼业公司采用的低浓度 SO₂ 钼冶炼烟气配气制硫酸工艺,即将低浓度 SO₂ 烟气与高浓度 SO₂ 气体混合,使钼冶炼烟气的 SO₂ 浓度从 1% 提升到 6%^[5],达到制酸的要求,通过两转两吸工艺制取硫酸。这得益于硫精矿为该公司回收的副产品,具有原料供应充足、价格较低等优势,可以综合利用,因而经济效益较好。③ 采用国内非稳态制酸工艺,投资较大、占地面积较大。制酸后的尾气含 S 仍超标,不符合环保标准,还需新增一套脱硫系统进一步脱硫才能达标排放,使得生产成本增加。④ 采用氨法

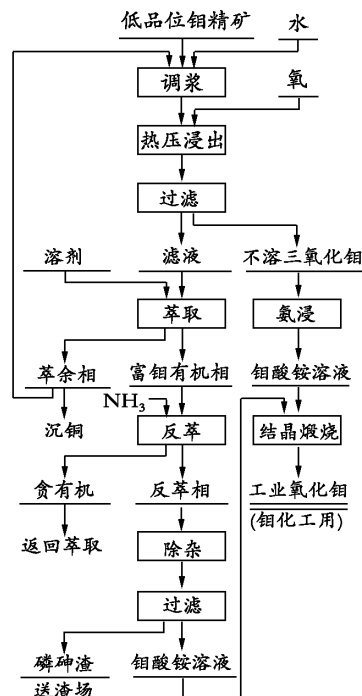
或钠碱法吸收废气中的 SO_2 , 生成亚硫酸铵或亚硫酸钠副产品, 本工艺投资较小, 占地面积不大, 脱硫可以一步到位, 且生产过程不会向外排放废水和废渣。鉴于亚硫酸铵在其下游行业的使用过程中还存在一些问题, 如在造纸行业中使用, 不能生产高档纸等, 使得亚硫酸铵的需求量受到了限制。采用钠碱法治理焙烧烟气, 制取的纯度为 93% 无水亚硫酸钠广泛用于纺织印染、化工、造纸、环保、食品和采矿行业, 只要质量有保证, 产品是有销路的。国内一些中小型钼冶金企业采用钠碱法治理烟气, 取得了较好的综合效益。

3.2 湿法冶金工艺

鉴于火法冶金工艺产生的低浓度 SO_2 烟气难以处理和利用, 易对大气环境造成污染, 而且有价金属回收率偏低以及难以处理低品位矿等缺陷, 辉钼精矿湿法冶金工艺一直受到业内人士的关注, 已有 50 多年的研究历史。按照反应体系、操作环境和使用设备的不同, 辉钼矿湿法冶金方法可以分为常压氧化分解和高压氧化分解。常压氧化分解的特点是在常温常压或者常压加热的情况下将辉钼矿氧化分解, 主要有硝酸氧化分解、次氯酸钠浸出、电氧化浸出和生物氧化浸出等。与常压氧化分解相比, 高压氧化分解通过提高温度和压力来加快反应速度, 缩短分解时间, 并使一些在常温常压下难以发生的反应成为可能, 主要有高压酸氧化分解和高压碱氧化分解^[6]。目前, 制约湿法工艺发展的瓶颈是浸出成本和设备的安全性问题, 有待进一步的优化和完善。

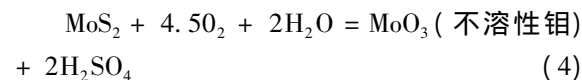
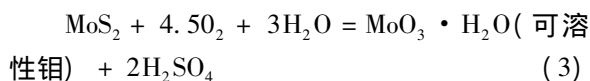
采用湿法工艺的最大好处是可处理各种品位的钼精矿, 综合回收各种有价值元素; 且生产过程中不产生烟气, 避免了烟气和烟尘对大气造成的污染。国内外有关专家就辉钼精矿的湿法工艺做了大量研究工作, 尽管在工艺上取得了不少进展, 但是无论在工艺、设备、金属收率、安全生产和综合效益诸方面尚有许多不尽人意之处。随着钼资源的不断消耗, 低品位非标准钼精矿逐渐进入人们的视线, 贫矿、复杂矿和环境保护政策对钼工业提出更为苛刻的要求, 高压氧化工艺在钼工业生产中的应用前景显得更为广阔, 其中非常引人注目的工艺流程是 MAP 法 (Molybdenum Autoclave Process) 又称氧压氧化 (Oxygen

Pressure Oxidation) 法生产工业氧化钼。低品位钼精矿 MAP 法生产工业氧化钼工艺流程图见图 2。钼精矿料浆在热压釜内通氧氧化, 硫化钼与氧发生下述反应:



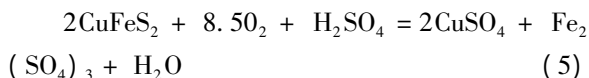
2 低品位钼精矿 MAP 法生产工业氧化钼工艺流程图

Fig. 2 Technical principal flow sheet of the production of molybdenum oxide from low grade molybdenum concentrate in MAP method



过滤后, 不溶性三氧化钼可采用氨浸结晶煅烧工艺生产工业氧化钼, 溶解于滤液中的可溶性三氧化钼经萃取-反萃工艺制取钼酸铵, 再通过结晶煅烧工艺生产工业氧化钼。

伴生的黄铜矿同时在热压釜内被氧化, 发生下述反应:



据资料[4, 7], 美国 Riotito (肯尼林牧公司) 基于多年的研究和中试, 于 2008 年宣布, 该公司拟建一座用 MAP 法生产工业氧化钼或化学级三氧化钼的生产厂, 生产能力为工业氧化钼 1.36

万 t/a,回收铼 4 t/a。与焙烧工艺比较,工业氧化钼产品质量由原来含 Mo60% 提高到含 Mo 65%,杂质 Cu 降至 0.1%,S 从 0.1% 降至 0.04%。

4 主要工艺设备

当前,全球工业氧化钼生产技术应用最广泛的是氧化焙烧工艺,其主要工艺设备有反射炉、回转窑、多膛炉和沸腾炉。考虑反射炉已列入国家淘汰项目;钼精矿沸腾焙烧工艺还存在一些问题,有待进一步优化和完善,本文仅对回转窑和多膛炉的设备进行概述。

4.1 回转窑

回转窑由加料系统、传动系统、炉管、炉体保温层等部分组成,其焙烧过程分为预热区、自然反应区、加热反应区和固化冷却区四个区段。国内一般采用 $\phi 800 \times 15\,000$ mm、 $\phi 1\,200 \times 24\,000$ mm 的回转窑焙烧钼精矿,炉温控制在 500 ~ 700 °C,焙烧烟气中 SO_2 体积浓度约 1%,钼回收率大于 98%。根据加热方式,回转窑分外燃式和内燃式二种,两种焙烧方式均在国内存在多年。由于外燃式炉型结构特征,存在下述缺陷:①炉内温度难以准确而稳定地控制;②炉筒使用寿命短;③工艺参数不易优化;④操作环境温度高等。随着钼冶金焙烧技术的日趋成熟,装备水平不断提高,越来越多的企业采用内燃式回转窑焙烧钼精矿。内燃式焙烧工艺的主要特点是:①焙烧质量好;②单台套设备产量大;③设备使用寿命长;④节省能源,便于环境治理等,但该炉型对有价值元素铼的回收效果稍差。内燃式回转窑是直接将火焰喷射在物料上,难以控制炉内各物相所需氧化气氛,同时燃料直接与被加热的氧化物料接触,易造成对炉内物料的污染,降低焙烧产品的质量。目前,对于尚需综合回收铼金属的钼精矿,相关企业主张采用外燃式焙烧工艺。

为加快产业结构调整,加强环境保护,规范钼行业投资行为,国家工信部 2012 年制定了《钼业准入条件》,强调工业氧化钼生产应采用多膛炉和内燃式回转窑,并在 2015 年底前淘汰外燃式回转窑,这点需引起钼工业投资者的注意。

4.2 多膛炉

用于焙烧钼精矿的多膛炉有多种类型,常见的是赫利肖夫-尼小尔斯型,直径通常为 $\phi(2 \sim$

6) m,高度 8 ~ 16 层,由炉体、上料系统、中轴和耙齿系统、燃烧系统、给排风系统和控制系统等组成。炉体结构(12 层炉为例)自上而下分预热区(1 ~ 2 层,温度 425 ~ 480 °C),预氧化区(3 ~ 5 层,温度 540 ~ 595 °C),氧化区(6 ~ 8 层,温度 595 ~ 625 °C),加热区(9 ~ 11 层,温度 600 ~ 650 °C)和冷却区(12 层,温度 370 ~ 260 °C)。钼精矿通过上料系统从炉顶加料到第 1 层,中轴带动耙齿转动,使炉料按规定方向随之移动。炉料首先在预热区去油脱水,并升温至氧化所需的温度;然后从上向下逐层坠落,在预氧化区, MoS_2 被氧化成 MoO_2 ,其中部分被氧化成 MoO_3 ;在氧化区, MoO_2 被氧化成 MoO_3 ;在加热区补充部分热量后充分脱硫氧化,使投入炉内的钼精矿完全氧化成 MoO_3 ;熟料在冷却区降温后由炉底出料口出炉,再经破碎送入贮仓。焙烧热源为天然气,空气分别从各层进入。炉内烟气与炉料保持逆向流动,从炉顶排气口排除,经静电收尘后,尾气最终送去制酸。

5 结语

本文扼要介绍了工业氧化钼实用生产技术,认为拟投资钼工业的业主选择钼精矿焙烧工艺方案时,应按照自己的实际情况制定生产工艺。

(1) 为促进钼冶金工业发展,应努力提高选矿工艺水平,进一步提高钼精矿的含 Mo 量到 47% 以上,并降低有害杂质的含量。

(2) 中小企业由于生产规模较小,矿源质量波动较大,且产品的下游工业多为钼化工和钼金属行业,建议选用回转窑焙烧工艺。

(3) 大型企业的生产规模大,一般拥有自己的矿山资源,产品的下游工业包揽钢铁冶金、钼化工、钼金属等行业,宜选用多膛炉焙烧或流态化焙烧工艺。

(4) 随着科学技术的全球化发展,钼资源正被不断消耗,贫矿和复杂矿已经引起人们极大关注,环境保护政策也对钼工业提出日益苛刻的要求。面对此情此景,国内外有关大公司的专家及学者主张另辟蹊径,对钼冶金湿法工艺投入了大量研究。预计随着湿法工艺运行成本的降低和设备的安全性提高,氧压氧化法生产工业氧化钼的工艺将会在我国得到工业应用。

参考文献:

- [1] 徐爱华. 国内钼市场消费现状及展望 [J]. 中国钼业 2008, 32(5): 52—53.
Xu A h. Current situation and prospects for china's molybdenum consumption [J]. China Molybdenum Industry, October 2008, 32(5): 52—53.
- [2] 琚成新, 宫玉川. 多膛炉钼焙烧生产实践 [J]. 中国科技博览 2010, (31): 338—339.
- [3] 李大成. 钼精矿流态化焙烧工艺及过程分析 [J]. 中国钼业 2008, 32(5): 18—21.
Li D C. Molybdenum concentrates fluosolids system and process analysis [J]. China Molybdenum Industry, October 2008, 32(5): 18—21.
- [4] 张文钺, 刘燕. 钼冶金学技术发展现状与展望 [J]. 中国钼业 2011, 35(4): 1—6.
Zhang W Z, Liu Y. Present state And perspectives of technological development for molybdenum metallurgy [J]. China Molybdenum Industry, August 2011, 35(4): 1—6.
- [5] 朱永安. 钼精矿焙烧低浓度 SO_2 烟气治理方案探讨 [J]. 中国有色冶金 2006, (2): 48—50.
Zhu Y A. Discussion on treatment of gas with low SO_2 from roasting of molybdenum concentrate [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2006, (2): 48—50.
- [6] 公彦兵. 辉钼矿湿法冶金研究进展 [J]. 矿冶工程, 2009, 29(1): 78—80.
Gong Y B. Development of hydrometallurgical processes of molybdenite [J]. Mining and Metallurgical Engineering 2009, 29(1): 78—80.
- [7] 张文钺. 钼铼业八大技术创新梗概 [J]. 中国钼业, 2009, 33(3): 1—4.
Zhang W Z. Overview of eight technocal innovation in molybdenum rhenium industry [J]. China Molybdenum Industry 2009, 33(3): 1—4.

(编辑: 张迎元)