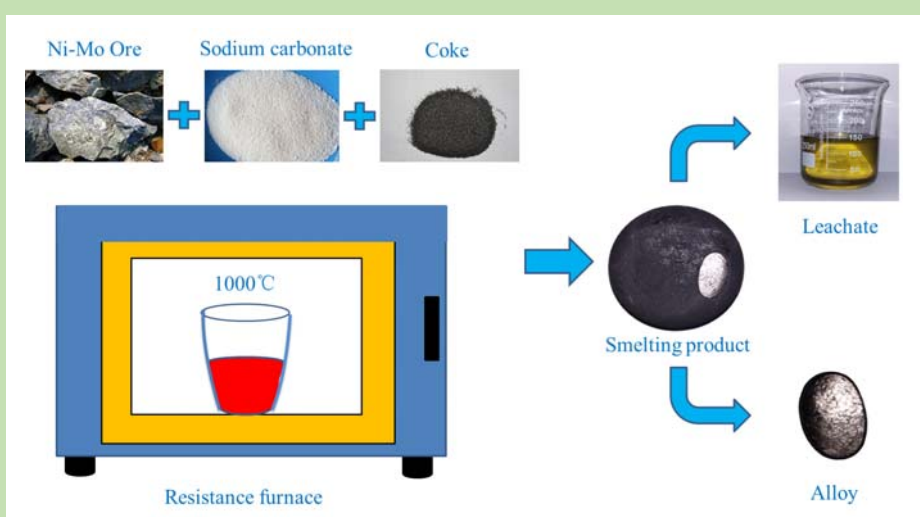


## Separation and extraction of nickel and molybdenum by alkaline reduction smelting–water leaching from high carbon Ni–Mo ore

Long CHEN, Chaobo TANG\*, Yongming CHEN, Yun LI, Jianguang YANG, Jing HE, Shenghai YANG

National Engineering Laboratories for Nonferrous Metal Resources Efficient Utilization, School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha, Hunan 410083, China

**Abstract:** The reserves of nickel–molybdenum ore resources are very rich in China. However, the existing processes suffer from lots of shortcomings, such as low recovery rate of valuable metals, environment pollution of sulfur dioxide and large reagent consumption. A new clean metallurgical process that Ni–Mo ore alkaline-reduction smelting and water leaching was proposed in



this paper. Under the conditions of alkaline medium and strong reducing atmosphere, nickel in nickel–molybdenum ore was reduced to high grade nickel–iron alloy and molybdenum was converted to soluble molybdate. On the basis of theoretical analysis, a new clean metallurgical process with two steps of alkaline-reduction smelting and water leaching was proposed to recover Mo and Ni from nickel–molybdenum ores adopted from Zunyi city of Guizhou province. The effects of various parameters, including the dosage of sodium carbonate, smelting temperature, the dosage of reducing agent and smelting time, on the direct recovery rate of nickel and leaching rate of molybdenum were investigated by single-factor experiments. Under the optimum conditions, the enlargement experiment was carried out. The results showed that under the conditions of alkaline medium and strong reducing atmosphere, nickel in nickel–molybdenum ore was reduced to high grade nickel–iron alloy while molybdenum was converted to soluble molybdate. The optimum conditions were obtained as follows: the  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  consumption was double of the theoretical amount, the smelting temperature of  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , the reductant consumption of 5wt% equal to Ni–Mo ore dosage and the reaction time of 90 min. The recovery rate of nickel reached up to 94.92%, the volatilization rate of molybdenum was 9.36%, the leaching rate of molybdenum was 99.94% and the sulfur capture capacity was close to 100%. Finally, nickel–iron alloy and molybdenum leaching solution were obtained and nickel and molybdenum were separated effectively.

**Key words:** Ni–Mo ore; alkaline-reduction smelting; separation of nickel and molybdenum

收稿: 2017–12–07, 修回: 2018–02–06, 网络发表: 2018–08–27, Received: 2017–12–07, Revised: 2018–02–06, Published online: 2018–08–27

基金项目: 国家自然科学基金重点基金资助项目(编号: 51234009)

作者简介: 陈龙(1993–), 男, 安徽省阜阳市人, 硕士研究生, 主要从事有色金属冶金与重金属固废处理研究, Tel: 13739066436, E-mail: dragon\_chen@csu.edu.cn; 唐朝波, 通讯联系人, Tel: 13875802550, E-mail: tangchaobo9043@163.com.

**引用格式:** 陈龙, 唐朝波, 陈永明, 等. 高碳镍钼矿碱性还原熔炼–水浸分离与提取镍钼. 过程工程学报, 2018, 18(5): 981–988.

Chen L, Tang C B, Chen Y M, et al. Separation and extraction of nickel and molybdenum by alkaline reduction smelting–water leaching from high carbon Ni–Mo ore (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2018, 18(5): 981–988, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.217408.

高碳镍钼矿碱性还原熔炼-水浸分离与提取镍钼

陈 龙, 唐朝波\*, 陈永明, 李 云, 杨建广, 何 静, 杨声海

难治有色金属资源高效利用国家工程实验室, 中南大学冶金与环境学院, 湖南 长沙 410083

**摘 要:** 在理论分析的基础上, 以贵州遵义镍钼矿为原料, 提出了镍钼矿碱性还原熔炼-水浸提钼的清洁冶金新工艺, 考察了 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 用量、温度、还原剂用量、反应时间对镍还原率及钼浸出率的影响, 在最优条件下进行了扩大实验. 结果表明, 在碱性介质及强还原气氛下, 镍钼矿中的镍被还原成高品位镍铁合金, 钼转化为可溶性的钼酸盐; 最佳工艺条件为 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 用量为理论量的 2 倍、熔炼温度 1000 ℃、还原剂添加量为镍钼矿的 5wt%、反应时间 1.5 h. 最佳条件下扩大实验金属镍回收率为 94.92%, 金属钼挥发率为 9.36%, 浸出率为 99.94%, 固硫率接近 100%, 得到了高品位镍铁合金和含钼浸出液, 镍钼有效分离.

**关键词:** 镍钼矿; 碱性还原熔炼; 镍钼分离

中图分类号: TF111      文献标识码: A      文章编号: 1009-606X(2018)05-0981-08

1 前 言

钼和镍是非常重要的战略资源, 广泛应用于钢铁、有色金属冶金、化工、航空航天和其它技术领域<sup>[1,2]</sup>. 随着我国经济的快速发展, 镍和钼的需求量逐年增加, 而镍资源贫乏, 仍需大量进口, 钼资源大多是共生或伴生矿, 难以选矿富集<sup>[3]</sup>. 我国镍钼矿是以镍和钼为主的多金属复合矿, 一般含钼 0.35%~8.17%, 含镍 0.17%~7.03%<sup>[4,5]</sup>, 主要分布在鄂、湘、川、桂、陕、甘等地, 矿带总长达 1600 km, 已探明储量有 937 万吨<sup>[6]</sup>. 镍钼矿还伴生有大量的金、银、钯、硒等有色金属, 从镍钼矿中清洁高效地提取镍和钼具有重要的现实意义.

镍钼矿成分复杂、品位较低, 矿物镶嵌关系密切, 且有机碳含量高, 很难采用现有的物理或化学选矿技术分离富集其中的有益组分<sup>[7,8]</sup>. 目前工业上应用的传统镍钼矿处理工艺主要有氧化焙烧-还原熔炼-Ni-

Mo-Fe 合金<sup>[9]</sup>、氧化焙烧-碱浸<sup>[10,11]</sup>、NaOH/NaClO 直接浸出等<sup>[12,13]</sup>, 存在有价金属回收率低、SO<sub>2</sub> 烟气污染环境、试剂消耗量大、反应时间长等问题.

本研究针对现有工艺的不足, 提出了镍钼矿碱性还原熔炼-水浸提钼的火法-湿法联合新工艺, 在碱性介质及强还原气氛条件下, 镍钼矿中的镍被还原成高品位镍铁合金, 钼转化为可溶性的钼酸盐, 实现了镍钼的高效分离富集.

2 实 验

2.1 实验原料

原料为贵州遵义镍钼矿, 其主要化学成分见表 1, XRD 谱如图 1 所示. 由表 1 可以看出, 原料中镍、钼含量较低, 碳、硫含量较高. 由图 1 可以看出, 镍钼矿中镍、铁主要以硫化物形式存在, 无 Mo 的特征峰, 表明 Mo 以无晶型的胶硫化钼为主, 与文献<sup>[14]</sup>相符.

表 1 镍钼矿的化学组成

Table 1 Chemical composition of Ni-Mo ore

Component	Mo	Ni	S	O	Fe	Si	Ca	Al	Zn	P	As	C
Content/wt%	5.46	3.78	29.0	16.78	18.3	10.23	3.18	1.53	3.17	1.20	0.89	6.46

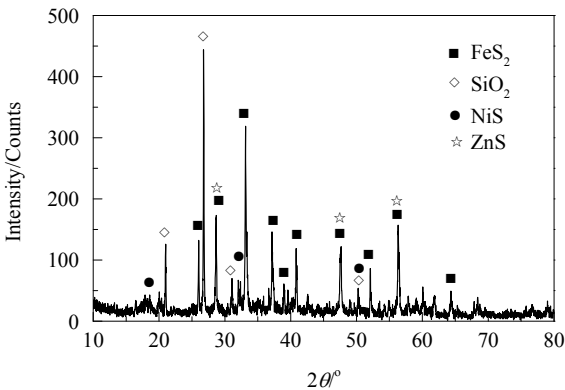


图 1 镍钼矿的 XRD 谱

Fig.1 XRD pattern of Ni-Mo ore

表 2 焦粉的化学成分

Table 2 Chemical composition of coke powder

Component	C	Volatile	TFe	CaO	SiO <sub>2</sub>	S	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Content/wt%	84.14	3.63	0.62	0.46	5.56	0.58	3.99

实验用还原剂为原料中的碳和外加焦粉(成分见表 2). 无水碳酸钠为分析纯(湖南汇虹试剂有限公司).

2.2 实验设备与分析仪器

SX-2-10-12 箱式电阻炉(长沙市远东电炉有限责任公司), FM-2 型制样粉碎机(北京永光明医疗仪器有限公司), KH-100 型水热反应釜(东台市中凯亚不锈钢制品厂), Axios FASE 型 X 射线荧光光谱仪(XRF, 荷兰帕纳科公司), ELAN600 型电感耦合等离子体发射光谱仪

(ICP-OES, 美国 Perkin-Elmer 公司), Rigaku 3104 型 X 射线衍射分析仪(XRD, 日本理学公司)。

### 2.3 实验方法

采用单因素实验研究镍钼矿碱性还原熔炼的可行性及主要工艺参数(包括  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  用量、熔炼温度、还原剂用量、反应时间)的影响, 得出最佳熔炼条件并进行综合条件实验, 流程如图 2 所示。

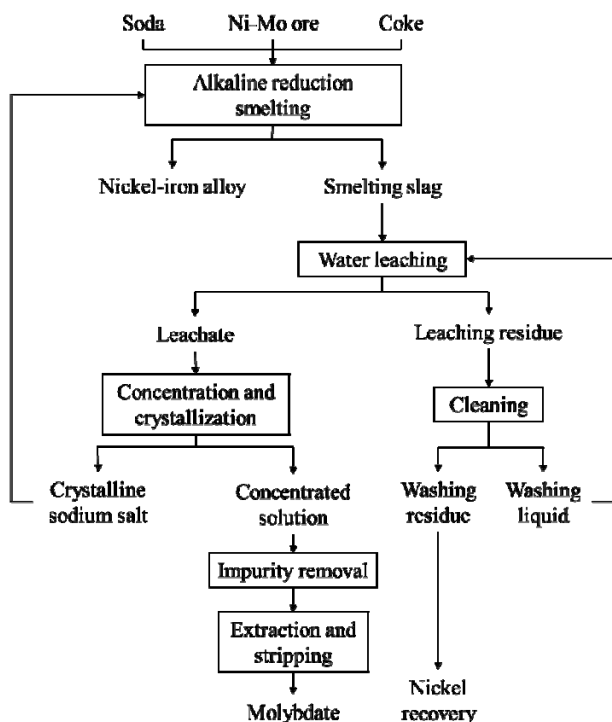


图 2 镍钼矿碱性还原熔炼流程图

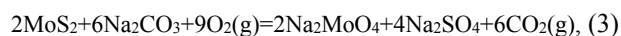
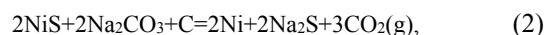
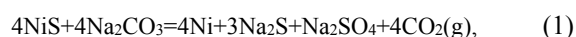
Fig.2 Principle flow sheet of separation nickel and molybdenum from Ni-Mo ore by alkaline-reduction smelting

将镍钼矿磨成粒径小于  $150\ \mu\text{m}$  的矿粉, 每次称取  $200\ \text{g}$  与一定比例的无水  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和焦粉混合均匀后装入刚玉坩埚中, 放进马弗炉, 在预定温度下还原熔炼一定时间后取出, 在空气中急冷, 迅速分离合金与熔炼渣。合金清洗、干燥后称重, 分析其化学组成; 熔炼渣粉碎后, 取样分析其化学成分。取  $100\ \text{g}$  熔炼渣, 加入烧杯中水浸, 在液固质量比为 5:1、温度  $90^\circ\text{C}$  的条件下用搅拌桨搅拌浸出 2 h, 过滤烘干后称重, 分别测定滤渣和滤液中的元素含量。

### 3 实验原理

镍钼矿碱性还原熔炼的实质是在  $900\sim 1200^\circ\text{C}$  的温度下,  $\text{NiS}$  和  $\text{MoS}_2$  与纯碱或碳反应, 直接得到镍铁合金。 $\text{MoS}_2$  与纯碱反应后生成易溶于水的  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , 一次还原熔炼即可还原金属镍和回收钼, 元素硫生成  $\text{Na}_2\text{S}$

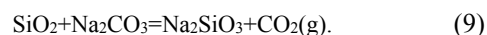
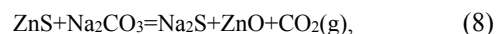
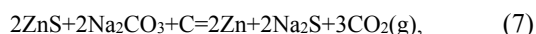
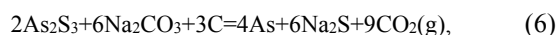
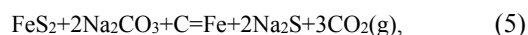
固定在渣中。整个熔炼过程发生的主要化学反应如下:



$\text{NiS}$  的还原主要包括自还原和碳还原。自还原反应是  $\text{NiS}$  中的  $\text{Ni}^{2+}$  将  $\text{S}^{2-}$  氧化为  $\text{SO}_4^{2-}$ , 与  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  反应生成  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 剩余的  $\text{S}^{2-}$  与  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  反应生成  $\text{Na}_2\text{S}$  和  $\text{CO}_2$ [式(1)]。碳还原反应是由  $\text{C}$  或  $\text{CO}$  直接将  $\text{Ni}^{2+}$  还原为  $\text{Ni}$ [式(2)]。在氧气作用下,  $\text{MoS}_2$  也与纯碱发生反应, 生成钼酸钠和硫酸钠[式(3)], 氧气自炉料间隙的空气。碳与  $\text{SO}_4^{2-}$  反应将  $\text{SO}_4^{2-}$  还原成  $\text{S}^{2-}$ [式(4)]<sup>[15,16]</sup>。

镍钼矿中除  $\text{MoS}_2$  和  $\text{NiS}$  外, 还含许多杂质金属, 硫化物主要为  $\text{FeS}$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$  和  $\text{ZnS}$  等, 碳酸盐主要为  $\text{CaCO}_3$ , 氧化物主要为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  等<sup>[17]</sup>。

镍钼矿中的杂质既可与纯碱反应生成相应的钠盐, 也可被还原成金属单质, 反应如下:



高温下吉布斯自由能变  $\Delta G_T^\theta$  (kJ/mol) 的计算公式如下:

$$\Delta G_T^\theta = \Delta H_T^\theta - T\Delta S_T^\theta, \quad (10)$$

其中, 反应焓变  $\Delta H_T^\theta$  (kJ/mol) 和熵变  $\Delta S_T^\theta$  [kJ/(mol·K)] 分别由下式计算:

$$\Delta H_T^\theta = \Delta H_{298}^\theta + \int_{298}^T (\sum C_{p, \text{product}} - \sum C_{p, \text{reactant}}) dT, \quad (11)$$

$$\Delta S_T^\theta = \Delta S_{298}^\theta + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT. \quad (12)$$

将式(11)和(12)代入式(10), 即得:

$$\Delta G_T^\theta = \left( \Delta H_{298}^\theta + \int_{298}^T \Delta C_p dT \right) - T \left( \Delta S_{298}^\theta + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \right), \quad (13)$$

式中,  $p$  为标准大气压(kPa),  $C_p$  为标准大气压下的摩尔比热容[kJ/(mol·K)],  $T$  为反应温度(K)。

根据文献<sup>[18]</sup>提供的热力学数据, 通过式(13)可计算出上述反应在  $700\sim 1300^\circ\text{C}$  下的吉布斯自由能变  $\Delta G_T^\theta$ , 其与反应温度  $T$  的关系如图 3 所示。由图 3(a)可以看出,

温度高于 1300 °C 时, 反应(1)的吉布斯自由能变为负值, 表明无还原剂时, NiS 的自还原过程很难进行. 而反应(2)的吉布斯自由能变在温度高于 800 °C 时变为负值, 表明在有碱性熔剂及还原剂存在下, NiS 易被还原成单质 Ni, 这也从理论上证明了还原气氛的重要性. 在整个温度区间内, 反应(3)和(4)的吉布斯自由能变均为负, 热力学趋势很大, 表明这 2 个反应较易发生, 反应生成  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  和  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{MoS}_2$  转化为可溶的  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , S 以  $\text{S}^{2-}$  形式进入渣相, 金属 Mo 经水浸与熔炼渣分离, 可被进一步回收利用. 但  $\text{MoS}_2$  在 500 °C 以上即可发生氧化反应,  $\text{MoO}_3$  在 600 °C 以上开始挥发, 升温过程中  $\text{MoS}_2$  主

要被氧化为钼酸盐, 但难免会有部分直接被氧化为  $\text{MoO}_3$  而挥发<sup>[9]</sup>. 由图 3(b)可以看出, 反应(5)的吉布斯自由能变在温度高于 700 °C 时为负值, 表明该反应可自发进行, 高温下黄铁矿可被还原成铁单质. 反应(6)和(9)的吉布斯自由能变在整个温度区间内均为负值, 且随温度升高越来越低, 元素 As 被还原成单质进入金属相,  $\text{SiO}_2$  转化为  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  进入浸出液. 反应(7)和(8)在整个温度区间内吉布斯自由能变均为正, 反应不能发生, 因此 ZnS 不会被进一步还原成 Zn 单质, 也不会被氧化为 ZnO, 仍以 ZnS 形态存在于渣中.

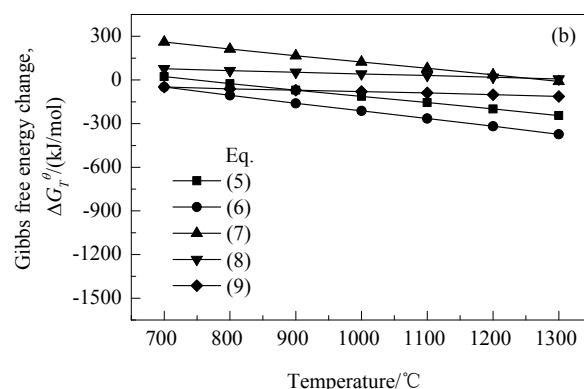
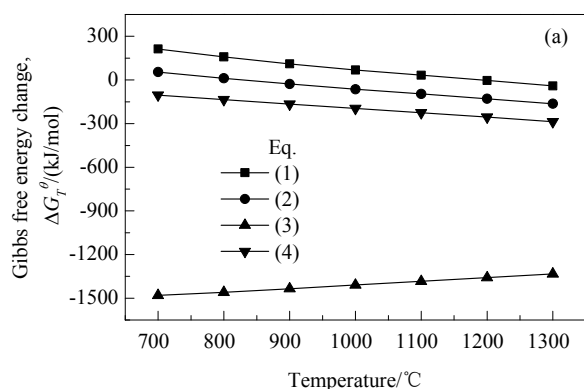


图3 相关反应的吉布斯自由能变与温度的关系

Fig.3 The relationship of Gibbs free energy change and temperature for relative reactions

## 4 结果与讨论

固定反应条件: 镍钼矿 200 g, 加 5wt% 焦炭, 温度 1000 °C, 反应时间 2 h,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  用量为理论值的 2 倍, 考察单因素对碱性还原熔炼-水浸实验结果的影响.

### 4.1 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 用量的影响

碱量对碱性还原熔炼-水浸实验结果的影响如图 4

所示. 由图 4(a)可以看出, 随  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  加入量增大, 镍的直收率提高, 镍铁合金中镍的品位也略有上升; 当加入碱量达理论量的 2 倍时, 镍的直收率可达 94.2%, 继续增加用碱量, 镍的直收率无明显提高. 由图 4(b)可以看出, 当加入碱量低于理论量的 1.5 倍时, 钼的浸出率迅速上升, 而后稳定在 99% 以上, 表明此时  $\text{MoS}_2$  全部氧化为  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ . 随  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  加入量增大, 钼的挥发

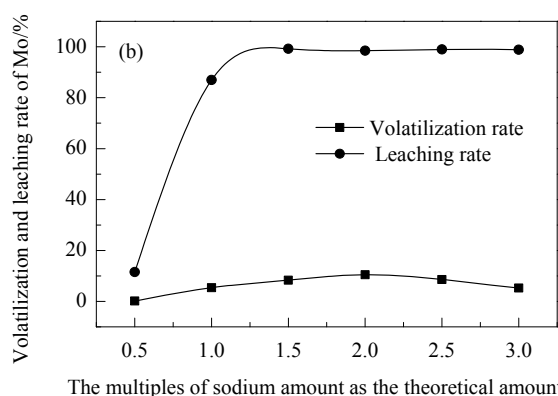
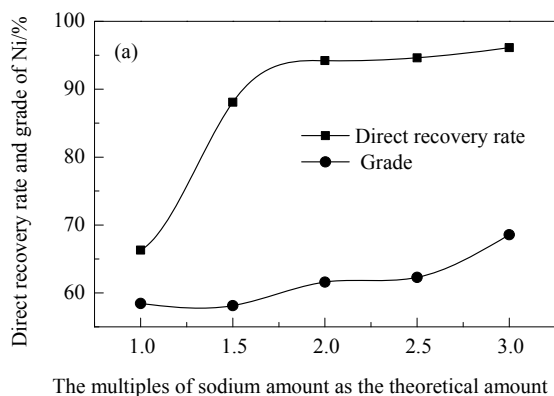


图4 碱量对镍直收率和镍铁品位及钼挥发率和浸出率的影响

Fig.4 Effects of soda addition amount on direct recovery rate of nickel, grade of nickel-iron alloy, volatilization rate and leaching rate of molybdenum

率先上升后下降, 熔炼过程中挥发的钼可通过收尘系统回收. 增加  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  用量可降低混合物料的熔点, 改善熔体的流动性, 利于金属澄清分离, 并保证  $\text{MoS}_2$  氧化反应顺利进行. 但碱量过多增大碱耗, 渣量也较大, 增大钼的回收难度. 综合考虑, 最佳碱量为理论量的 2 倍

#### 4.2 还原剂量的影响

还原剂用量对碱性还原熔炼-水浸实验结果的影响

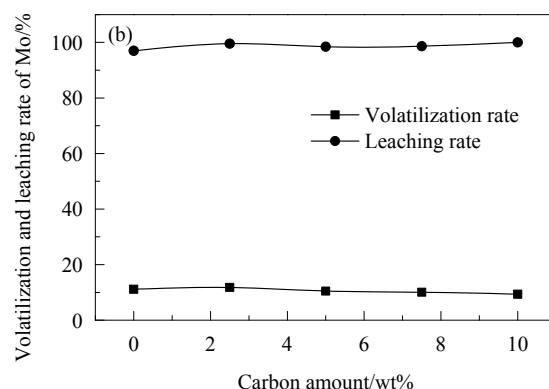
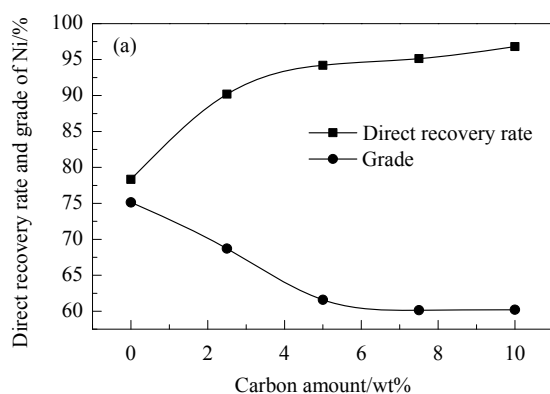


图 5 还原剂用量对镍直收率和镍铁品位及钼挥发率和浸出率的影响

Fig.5 Effects of reducing agent amount on direct recovery rate of nickel, grade of nickel-iron alloy, volatilization rate and leaching rate of molybdenum

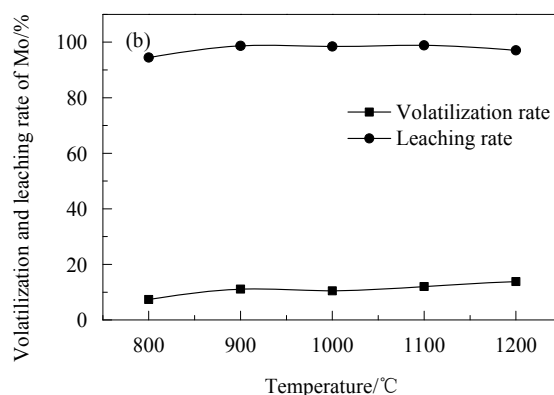
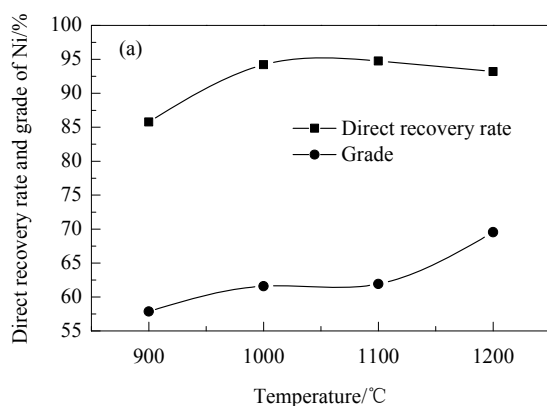


图 6 温度对镍直收率和镍铁品位及钼挥发率和浸出率的影响

Fig.6 Effect of smelting temperature on direct recovery rate of nickel, grade of nickel-iron alloy, volatilization rate and leaching rate of molybdenum

#### 4.3 温度的影响

温度对碱性还原熔炼-水浸实验结果的影响如图 6 所示. 由图可以看出, 随温度升高, 镍的直收率呈上升趋势, 合金中镍的品位也有所上升; 钼挥发率略有上升, 钼浸出率逐渐上升, 900 °C 后稳定在约 98%. 温度低于 900 °C 时, 无合金产出, 与热力学计算相符. 当温度升至 1000 °C 时, 镍的直收率最高, 继续升高温度, 直收率不再上升, 对钼的浸出率影响也不大, 反而会增加钼的挥发. 因此, 最佳温度为 1000 °C.

#### 4.4 熔炼时间的影响

熔炼时间对碱性还原熔炼-水浸实验结果的影响如图 7 所示. 由图可知, 随熔炼时间增长, 镍的直收率由 85.6% 升至 94.2%, 镍铁合金中镍含量为 60%~65%; 钼挥发率由 2% 升至 10%, 钼浸出率由 92% 升至约 99%. 熔炼时间过短, 物料反应不完全, 也不利于合金澄清分离. 反应时间增至 1.5 h 时, 镍直收率达 93.8%, 之后趋于稳定, 钼浸出率达 99.1%; 再延长熔炼时间, 镍直收率和钼浸出率基本不变, 而且会导致钼的挥发量增加. 综

合考虑，选择还原熔炼时间为 1.5 h.

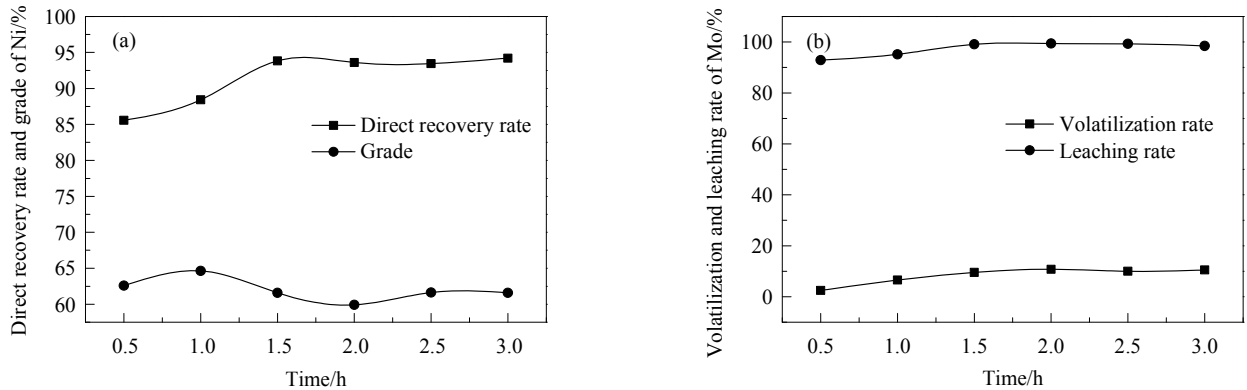


图 7 熔炼时间对镍直收率和镍铁品位及钼挥发率和浸出率的影响  
Fig.7 Effects of smelting time on direct recovery rate of nickel, grade of nickel-iron alloy, volatilization rate and leaching rate of molybdenum

表 3 主要元素的物料平衡  
Table 3 Input-output balance of main elements in the process

Element	Input/g			Output/g				Error of input and output	
	Concentrate	Soda	Total	Alloy	Leaching residue	Leaching solution	Total	Absolute deviation/g	Relative deviation/%
Ni	75.6	—	75.6	71.8	4.1	0.1	76.0	0.4	+0.56
Mo	109.2	—	109.2	0.02	0.1	98.9	99.0	−10.2	−9.36
S	580.0	—	580.0	0.5	290.0	317.5	607.5	27.5	+4.74
Fe	366.0	—	366.0	28.7	366.5	0.3	365.5	−0.5	−0.13
Na	1.1	1735.8	1736.9	—	132.7	1460.2	1592.9	−144.0	−8.29
As	17.8	—	17.8	15.3	0.5	1.5	17.3	−0.5	−2.92
Si	204.6	—	204.6	—	88.8	111.7	200.5	−4.1	−1.98
Ca	63.6	—	63.6	—	64.0	0.2	64.2	0.6	+0.91

表 4 合金的化学成分  
Table 4 Chemical composition of alloy

Component	Ni	Fe	As	P	S	Mo	Co
Content/wt%	61.59	24.61	13.10	0.004	0.41	0.025	0.26

表 5 浸出的渣化学组成  
Table 5 Chemical composition of leaching residue

Component	Mo	Ni	Zn	Fe	S	Na	Si	Ca	Al	As
Content/wt%	0.004	0.234	2.818	19.10	16.46	7.529	5.040	3.630	0.463	0.030

4.5 综合扩大实验

取镍钼矿 2 kg,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  用量为理论量的 2 倍、焦粉为原矿的 5wt%、温度 1000℃、时间 2 h 条件下进行碱性还原熔炼综合扩大实验，产出镍铁合金 116.5 g、熔炼渣 4.84 kg。取 50 g 熔炼渣，磨细后在液固质量比 5:1、温度 90℃条件下水浸 2 h，得浸出液 213 mL、浸出渣 18.2 g。

综合扩大实验的主要元素见表 3。由于  $\text{MoO}_3$  和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  分解挥发，Mo 与 Na 含量误差较大，接近 10%。金属成分见表 4，熔炼渣成分见图 8，浸出渣成分见表 5 和图 9，浸出液成分见表 6。

结合图表，伴生元素在镍钼矿碱性还原熔炼过程中的行为分以下几种：(1) 86%的 As 被还原进入合金；(2)

镍钼矿中的 Fe 以黄铁矿形态存在，在熔炼过程中基本不发生变化而进入熔炼渣中，过量的碳会将少部分铁还原进入合金；(3) 镍钼矿中的  $\text{MoS}_2$  转化为  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  进入浸出液，大部分 S 生成可溶性的  $\text{Na}_2\text{S}$ ，经水浸后进入浸出液，少量  $\text{Na}_2\text{S}$  被氧化为  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ，几乎所有的  $\text{FeS}_2$  和  $\text{ZnS}$  留在浸出渣中；(4) 原料中的  $\text{SiO}_2$  会与  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  反应生成可溶性的  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  进入溶液中， $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{CaCO}_3$  等不发生反应，直接进入浸出渣。

扩大实验镍回收率达 94.92%，Mo 挥发率为 9.36%。考虑到物料增加必然使熔渣层加厚，也使镍铁合金沉降时间增加，因此将反应时间延长至 2 h。扩大实验未明显改变镍的直收率和 Mo 的浸出率，熔炼时 Mo 的挥发也约为 10%，可采用氨浸法回收  $\text{MoO}_3$  烟尘。

表 6 浸出液的化学组成  
Table 6 Chemical composition of leaching solution

Component	Mo	S	Si	Na	Ni	K	As	Fe	Ca
Content/(g/L)	4.54	15.56	5.26	71.83	0.007	0.41	0.07	0.01	0.01

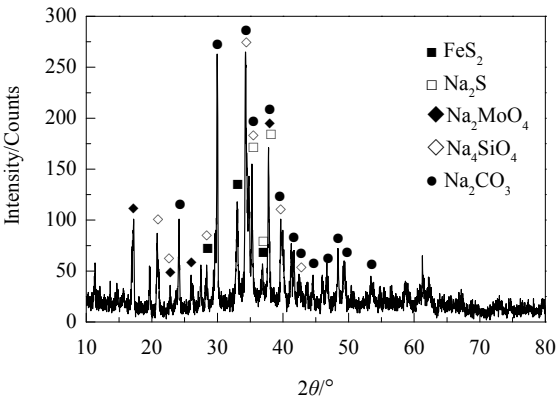


图 8 熔炼渣的 XRD 谱  
Fig.8 XRD pattern of smelting slag

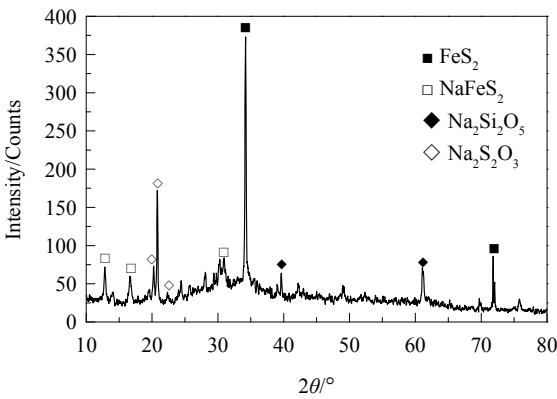


图 9 浸出渣的 XRD 谱  
Fig.9 XRD pattern of leaching residue

5 结 论

以含镍 3.78%、钼 5.46%的高碳镍钼矿为原料，采用碱性还原熔炼-水浸方法分离镍钼，得到镍铁合金与含钼水溶液，通过条件实验确定了最佳工艺参数，得到以下结论：

(1) 温度大于 900℃时，在有碱性熔剂及还原剂存在的条件下，NiS、FeS<sub>2</sub>和 As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>的还原反应及 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>的固硫反应在热力学上是可行的。

(2) 镍钼矿碱性还原熔炼的最佳工艺条件为添加剂 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>用量为理论量的 2 倍，还原剂焦炭用量为原矿的 5wt%，熔炼温度 1000℃，熔炼时间 2 h。该条件下镍铁合金中镍直收率为 94.92%，镍品位为 61.59%；钼挥发率为 9.36%，熔炼渣中的钼几乎全部进入浸出液；固硫率接近 100%，基本消除了 SO<sub>2</sub>气体对环境的污染，实现了镍、钼的高效分离富集。

参考文献

[1] Xian P F, Zhou S F, Wang M Y, et al. Extraction of molybdenum and nickel from roasted Ni-Mo ore by hydrochloric acid leaching, sulphation roasting and water leaching [J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2017, 27(1): 220–226.

[2] 张启修, 赵秦生. 钨钼冶金 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005: 42–44.

Zhang Q X, Zhao Q S. Metallurgy of tungsten and molybdenum [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2005: 42–44.

[3] 侯晓川, 肖连生, 高丛塔, 等. 从镍钼矿冶炼烟尘浸出液中还原硒的热力学及应用 [J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(12): 2431–2437.

Hou X C, Xiao L S, Gao C J, et al. Thermodynamics and application of selenium reduction from leaching solution of smelting dust of Ni-Mo ore [J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(12): 2431–2437.

[4] 彭俊, 王学文, 王明玉, 等. 从镍钼矿中提取镍钼的工艺 [J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(2): 553–559.

Peng J, Wang X W, Wang M Y, et al. Extraction process of molybdenum and nickel from Ni-Mo ore [J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(2): 553–559.

[5] Wang M Y, Wang X W, Liu W L. A novel technology of molybdenum extraction from low grade Ni-Mo ore [J]. Hydrometallurgy, 2009, 97(1/2): 126–130.

[6] 刘建东, 孙伟. 捕收剂 CSU-M 对镍钼矿中氧化钼的浮选工艺及吸附机理 [J]. 中南大学学报(自然科学版), 2014, 45(12): 4105–4110.

Liu J D, Sun W. Flotation technology and adsorption mechanism of collector CSU-M to molybdenum oxide in Ni-Mo ore [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2014, 45(12): 4105–4110.

[7] 李贺, 侯晓川, 杨润德. 从镍钼矿中提取镍、钼工艺研究现状 [J]. 矿冶工程, 2015, 35(增刊 1): 14–17.

Li H, Hou X C, Yang R D. The research statues of extracting ni and mo from Ni-Mo ores [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2015, 35(S1): 14–17.

[8] 侯晓川, 高丛塔, 肖连生, 等. 在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HCl-H<sub>2</sub>O 复合体系中氧化浸出镍钼矿冶炼烟尘中的硒 [J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(5): 1178–1185.

Hou X C, Gao C J, Xiao L S, et al. Oxidized leaching selenium from Ni-Mo ore smelter dust in mixing solution system of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HCl-H<sub>2</sub>O [J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(5): 1178–1185.

[9] Shi L H, Wang X W, Wang M Y, et al. Extraction of molybdenum from high-impurity ferromolybdenum by roasting with Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, and CaO and leaching with water [J]. Hydrometallurgy, 2011, 108(3/4): 214–219.

[10] Wang M S, Wei C, Fan G, et al. Selective extraction of Mo from a Ni-Mo Ore using pressure alkaline leaching [J]. Hydrometallurgy, 2015, 153(1): 6–11.

[11] 朱军, 王彦君, 李营生. 高碳镍钼矿的浸出试验研究 [J]. 矿冶工程, 2009, 29(2): 75–78.

Zhu J, Wang Y J, Li Y S. Experimental study on leaching of high

- carbon nickel-molybdenum ore [J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2009, 29(2): 75–78.
- [12] 李青刚, 肖连生, 张贵清, 等. 镍钼矿生产钼酸铵全湿法生产工艺及实践 [J]. *稀有金属*, 2006, 31(增刊 1): 85–89.
- Li Q G, Xiao L S, Zhang G Q, et al. Process and practice of ammonium molybdate production from Ni-Mo ore by hydrometallurgy [J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2006, 31(S1): 85–89.
- [13] Zhao Z W, Li J T, Cao C F, et al. Recovery and purification of molybdenum from Ni-Mo ore by direct air oxidation in alkaline solution [J]. *Hydrometallurgy*, 2010, 103(1): 68–73.
- [14] 李青刚. 从镍钼矿中制取钼酸铵的研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2010: 22–23.
- Li Q G. Study on the preparation of ammonium molybdate from Ni-Mo ore [D]. Changsha: Central South University, 2010: 22–23.
- [15] 张绪亮, 刘宗强, 杨建英, 等. 钼钼混合矿低温熔炼新工艺研究 [J]. *有色金属科学与工程*, 2014, 5(3): 44–49.
- Zhang X L, Liu Z Q, Yang J Y, et al. Low-temperature smelting process of a bismuth-molybdenum ore [J]. *Nonferrous Metals Science & Engineering*, 2014, 5(3): 44–49.
- [16] 肖剑飞. 硫化钼精矿低温碱性熔炼新工艺研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2009: 20–25.
- Xiao J F. Study on new process of low temperature alkaline smelting of bismuth sulfide concentrate [D]. Changsha: Central South University, 2009: 20–25.
- [17] Wang X W, Peng J, Wang M Y, et al. The role of CaO in the extraction of Ni and Mo from carbonaceous shale by calcification roasting, sulphation roasting and water leaching [J]. *Int. J. Miner. Process.*, 2011, 100(3/4): 130–135.
- [18] 叶大伦, 胡建华. 实用无机物热力学数据手册 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002: 33–44.
- Ye D L, Hu J H. Handbook of practical inorganic thermodynamics data [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002: 33–44.
- [19] 杨双平, 郭拴全, 张攀辉, 等. 辉钼矿氧化焙烧动力学研究 [J]. *过程工程学报*, 2016, 16(6): 1016–1021.
- Yang S P, Guo S Q, Zhang P H, et al. Kinetics of molybdenum in oxidation roasting process [J]. *Chin. J. Process Eng.*, 2016, 16(6): 1016–1021.