

## Research and Analysis on the production of ammonium molybdate from low grade molybdenite

Deng Xinxin

Guangdong University of Technology, Guangzhou

**Abstract:** The experiment has studied on ammonium molybdate produced by low level of molybdenum ore(8.37 %). Firstly, test the purity of ammonium molybdate and analysis resolvable, sulfate, chloride and P, Na, Cu, Pb by inductively coupled plasma-mass Spectrometry. Result was that the best purity of ammonium molybdate was 93.83 %. The recycling rate of Mo is totally 83.55 %. This sample was not dissolved in the water. It does not contain Ca, Fe, sulfate, containing chloride and P was 0.038 mg/g, Na is 0.40 mg/g, Cu was  $8.57 \times 10^{-3}$  mg/g, Pb was  $0.81 \times 10^{-3}$  mg/g.

**Key words:** low grade molybdenum ore concentrate; ammonium molybdate; inductively coupled plasma- mass spectrometry

Received:2020-04-02; Accepted:2020-04-17; Published:2020-04-19

# 低品位辉钼矿生产钼酸铵成品研究分析

邓欣心

广东工业大学, 广州

邮箱: xxdeng1990@hotmail.com

**摘 要:** 本实验进行了低品位辉钼矿 (8.37%) 生产钼酸铵成品的纯度溶解试验、氯化物、硫化盐分析、及电感耦合离子体-质谱 (ICP-MS) 法对 P、Ca、Fe、Na、Cu、Pb 含量的测定。实验结果表明: 钼酸铵成品最佳纯度为 93.83%, 钼总的回收率是 83.55%。实验结果表明: 此样品不溶于水, 含有氯化物, 不含有硫酸盐,  $\text{Na}=0.40 \text{ mg/g}$ ,  $\text{Cu}=8.57 \times 10^{-3} \text{ mg/g}$ ,  $\text{Pb}=0.81 \times 10^{-3} \text{ mg/g}$ , 不含有 Ca、Mg。

**关键词:** 低品位钼矿; 钼酸铵; 电感耦合等离子体质谱法

收稿日期: 2020-04-02; 录用日期: 2020-04-17; 发表日期: 2020-04-19

Copyright ©2019 by author(s) and SciScan Publishing Limited

This article is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/).

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>



低品位辉钼矿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、砷和磷等含杂质较高的钼精矿。钼酸铵为白色晶体，因光的散射常伴有微蓝色，微溶于水，能溶于碱和氨的水溶液 [1]。钼酸铵是一种重要的精细化工产品，可用作人造羊毛的催化剂，织物防火剂，制造陶瓷色料，颜料（钼红、助染剂），及试剂纯钼酸铵 [2]。农业钼酸铵是以仲钼酸铵（即七钼酸铵）为主要成分，用作微肥 [3]。钼化合物，像  $\alpha$ -三氧化钼 [4] [5]、八钼酸铵和钼酸钙等，不但能阻燃，而且能抑烟。

## 1 实验

### 1.1 主要仪器与试剂

722 型光栅分光光度计（上海第三分析仪器厂）；TDL80-2B 型台式离心机（上海安亭科学仪器厂）；Cary100/300 UV/Vis Spectrometer（VARIAN）；Agilent 公司 750C 型 ICP-MS 仪器配有 Babin gton 型雾化器和自动进样器；钼的标准溶液 100  $\mu$ g/mL：准确称取分析纯钼酸钠 0.1262 g 置于烧杯中，加水搅拌溶解，加入 5 滴（1+1） $H_2SO_4$ ，移入 500 mL 容量瓶中，用蒸馏水定容，摇匀。硫酸溶液（1+1）：100 mL 浓硫酸加 100 mL 蒸馏水。硫氰酸铵溶液 10%；抗坏血酸溶液 10%；亚铁溶液 1 m/mL；氢氧化钠 2 mol/L。

### 1.2 实验方法

称取一系列矿样 1 g（精确到 0.0001 g）于焙烧坩埚中，加入熔剂  $Na_2CO_3=0.3099$  g、 $NaNO_3=0.0623$  g，在温度为 625  $^{\circ}C$ ，时间为 2 h，通氧气 2 次的条件下进行焙烧。在焙烧后的矿样中，加入 4.0 mL 氨水（1 : 1），在温度为 60  $^{\circ}C$  的条件下浸出 2 h。然后，将浸出液合并，分为五等分于 1#、2#、3#、4#、5# 五个 200 mL 的烧杯中，加入硝酸 [6] 调节 pH，分别为 2.1、2.4、2.8、3.2、3.7，此时由于溶液未饱和，无晶体析出，需在温度为 60  $^{\circ}C$  的水浴中加热。待溶液蒸发至原来一半时，从水浴中取出，盖上表面皿，静置。三天后，有白色晶体析出。

## 2 结果与讨论

### 2.1 钼酸铵成品纯度分析

#### 2.1.1 吸收光谱

钼的吸收曲线如图 1。钼在 460 nm 处最大吸收峰，因此选定测定波长 460 nm。

#### 2.1.2 测定原理

采用硫氰酸铵-亚铁盐-抗坏血酸光度法 [7]：六价钼于硫酸介质中，在亚铁盐的存在下，以抗坏血酸为还原剂，硫氰酸铵与五价钼形成桔红色的配合物，在钼的配合物最大吸收峰 460 nm 处，测定吸光度，工作曲线法，求得含量。

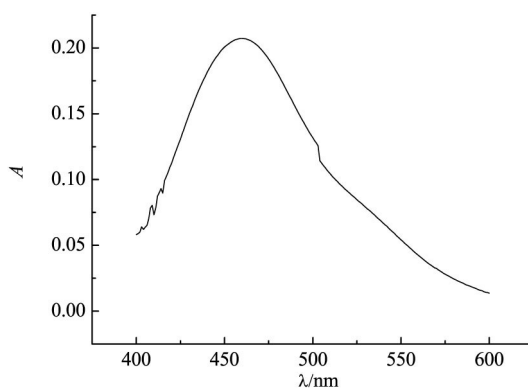


图 1 吸收光谱曲线

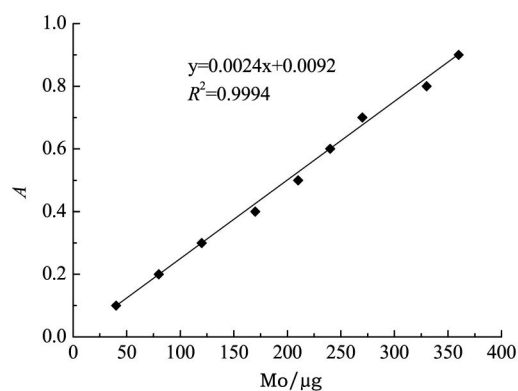


图 2 钼的标准曲线

### 2.1.3 工作曲线

光度  $A$  对  $\text{Mo(VI)}$  质量作图, 如图 2 所示。结果表明: 钼的浓度在 40 ~ 移取不同量的钼标准溶液, 照实验方法测定其吸光度, 以吸 360  $\mu\text{g}/50\text{ mL}$  范围内与吸光度呈良好的线性关系, 其线性回归方程为:  $A=0.0024C+0.0092$ ,  $R^2=0.9994$ 。

### 2.1.4 钼酸铵产品的纯度

将五种钼酸铵成品在温度设定为 60℃ 的干燥箱中烘 4 h。烘干后, 备用。称取 1# 成品 0.05 g (精确到 0.0001 g), 加入 5.0 mL 的硫酸 (1 : 1), 待溶解后, 定容, 按照 1.2.2 的实验方法测定, 结果见表 1。

表 1 1# 纯度 (硫酸溶解)

m/g	A	$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 纯度 /%	平均值 /%	RSD/%
0.0432	0.185	73.31	71.60	2.31
0.0431	0.176	69.72		
0.0436	0.185	72.64		
0.0435	0.180	70.74		

称取 1# 成品 0.05 g (精确到 0.0001 g), 加入 0.5 mL 的氨水 (1 : 1), 待溶解后, 定容, 按照 1.2.2 的实验方法测定, 结果见表 2。

表 2 1# 纯度 (氨水溶解)

m/g	A	$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 纯度 /%	平均值 /%	RSD/%
0.0433	0.217	86.46	85.86	3.43
0.0435	0.214	84.82		
0.0432	0.224	89.58		
0.0436	0.209	82.56		

在  $P=0.95$  时, 平均值的置信区间为  $\mu = (85.86 \pm 4.69) \%$ 。

结论: 氨水溶解样品较好, 硫酸溶解样品影响了光度测定时对反应体系酸度的控制, 不是最佳的测定条件, 吸光度偏低。因此, 选择用氨水 (1 : 1) 溶解样品。同理: 用氨水溶解样品对 2#、3#、4#、5# 测定, 结果见表 3。

表 3 2# 纯度

m/g	A	$(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 纯度 /%	平均值 /%	RSD/%
0.0433	0.231	92.28	93.83	1.58
0.0436	0.240	95.37		
0.0433	0.237	94.78		
0.0436	0.234	92.89		

在  $P=0.95$  时, 平均值的置信区间为  $\mu = (93.83 \pm 2.35) \%$ 。

表 4 3# 纯度

m/g	A	$(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 纯度 /%	平均值 /%	RSD/%
0.0431	0.231	92.71	92.85	1.09
0.0436	0.237	94.13		
0.0433	0.229	91.65		
0.0436	0.234	92.89		

在  $P=0.95$  时, 平均值的置信区间为  $\mu = (92.85 \pm 1.60) \%$ 。

表 5 4# 纯度

m/g	A	$(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 纯度 /%	平均值 /%	RSD/%
0.0435	0.231	91.86	92.74	1.43
0.0436	0.234	92.89		
0.0432	0.229	91.66		
0.0434	0.237	94.56		

在  $P=0.95$  时, 平均值的置信区间为  $\mu = (92.74 \pm 2.11) \%$ 。

表 6 5# 纯度

m/g	A	$(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 纯度 /%	平均值 /%	RSD/%
0.0434	0.229	91.24	87.61	3.12
0.0435	0.220	87.30		
0.0433	0.219	87.29		
0.0436	0.214	84.62		

在  $P=0.95$  时, 平均值的置信区间为  $\mu = (87.61 \pm 4.34) \%$ 。

结论: 经测定 1#、2#、3#、4#、5# 纯度分别为 85.86 %、93.83 %、92.85 %、92.74 %、87.61 %。2# 样品的纯度较高, 为 93.83 %。钼总的回收率为 83.55 %, 生产过程中有钼的流失, 如: 浸出渣中、酸洗母液。

## 2.2 钼酸铵成品中杂质分析

2# 样品纯度较高, 因此作为杂质分析的对象。

### 2.2.1 溶解试验

称取 0.5260 g 成品, 溶于 25 mL 蒸馏水中。实验现象: 不溶解。结论: 证明是四钼酸铵。

### 2.2.2 氯化物

称取 0.5030 g 成品, 溶于 12.5 mL 蒸馏水中, 加入 5.0 mL 硝酸 (1 : 2) 及 0.5 mL 硝酸银溶液 (17 g/L), 摇匀, 放置 10 min。实验现象: 混浊, 有少量白色沉淀产生。结论: 样品中含有氯化物。

### 2.2.3 硫酸盐

称取 0.5002 g 成品, 加入 5.0 mL 氨水 (1 : 1) 中, 溶解后, 加入 5.0 mL 硝酸 (1 : 2), 及硝酸钡 (18 g/L), 摇匀, 放置 10 min。实验现象: 无。结论: 样品中不含有硫酸盐。

### 2.2.4 P 的测定

称取 0.3561 g 的成品, 加入 2.0 mL 的氨水 (1 : 1), 待溶解后, 定容至 50 mL 的容量瓶中, 作为储备液。移取 2.0 mL 的储备液, 采用罗丹明 B- 磷钼杂多酸 -PVA 分光光度法测定, 经计算, P 含量为 0.038 mg/g

### 2.2.5 Na、Ca、Cu、Fe、Pb 的测定

移取 1.0 mL 的储备液于消解罐中, 加入 1.0 mL 的浓硝酸, 预消解一夜, 次日, 在温度设定为 110℃ 的干燥箱中, 消解 3 h。消解后, 定容至 25 mL, 作为待测液。

结论: 经过 ICP-MS [9] 仪器检测, 钼酸铵成品中不含有 Ca、Fe, 含有 Na=0.40 mg/g、Cu= $8.57 \times 10^{-3}$  mg/g、Pb= $0.80 \times 10^{-3}$  mg/g。

## 3 结论

钼酸铵成品最佳纯度为 93.83%, 钼总的回收率是 83.55%, 它不溶于水, 含有氯化物, 不含有硫酸盐, Na=0.40 mg/g, Cu= $8.57 \times 10^{-3}$  mg/g, Pb= $0.81 \times 10^{-3}$  mg/g, 不含有 Ca、Mg。

## 参考文献

- [1] 蒋婧. 改进生产工艺提高钼酸铵生产中钼的直收率[J]. 中国钼业, 2000(3): 21-23.
- [2] 谢东. 重结晶法提纯生产试剂钼酸铵[J]. 湖北化工, 2002(2): 32-48.
- [3] 荆春生. 钼酸铵生产工艺试验及实践[J]. 有色冶炼, 2000, 29(4): 26-33.
- [4] 张文钲. 钼酸盐阻燃抑烟剂研发现状[J]. 中国钼业, 2003, 7(1): 7-9.
- [5] 刘辉机, 吴绍吟. 含磷酸三甲苯脂、三氧化二锑和三氧化钼的高效低烟复合阻燃体系在聚氯乙烯电缆料的应用[J]. 中国塑料, 2002(2): 72-74.
- [6] 高绍康, 王桂美, 蒋奕雄, 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, 34(1): 137-140.
- [7] 衡兴国, 黄按佑. 使用快速化学分析新方法[M]. 北京: 国防工业出版社, 1996: 57-59.
- [8] 张楠, 谭琳琳, 安毅南. 过硫酸钾消化-钼酸胺孔雀绿分光光度法测定洗衣粉中总磷[J]. 职业与健康, 2002, 18(6): 46-47.
- [9] 张保科, 宏利蕾, 生凤, 等. 闭压力酸溶-盐酸提取-电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中的多元素[J]. 岩矿测试, 2011, 30(6): 737-747.