

文章编号:1673-9981(2016)02-0135-07

某高含泥含钨金氧化钼矿选矿试验研究

张忠汉¹, 杨记平¹, 应红刚², 胡红喜¹, 刘晓明²

1. 广东省资源综合利用研究所, 稀有金属分离和综合利用国家重点实验室, 广东 广州 510650;
2. 中铁资源集团有限公司, 北京 100039

摘要:针对内蒙古某伴生钨、金型钼矿氧化率高、有用矿物嵌布粒度细、含泥量大的特点, 采用硫化矿浮选—氧化钼矿浮选—钼钨浮选中矿再选的浮选流程, 有效地解决了微细矿泥使浮选过程恶化的难题。对 Mo 含量为 0.29%, WO₃ 含量为 0.063% 及 Au 含量为 0.56 g/t 的原矿, 通过浮选可获得 Mo 和 Au 含量分别为 16.26% 和 146.0 g/t、回收率为 11.55% 和 53.93% 的硫精矿, 以及 Mo 和 WO₃ 含量分别为 5.07% 和 1.47%、回收率为 64.64% 和 84.64% 的氧化钼钨混合精矿。对氧化钼钨精矿 (Au 含量约为 2.5 g/t) 中不计价的金进行氰化浸出, 金的回收率在之前硫精矿的基础上又提高 15.86%。相对原矿钼、钨、金的总回收率分别为 76.19%, 84.64% 和 69.79%, 实现了该难选钼矿中钼、钨、金多金属的综合回收。

关键词:氧化钼; 钼钨钙矿; 粘土; 浮选中矿再选; 浸出

中图分类号: TD982

文献标识码: A

氧化钼是天然亲水性矿物, 其可浮性较差、种类较多、矿物表面物理化学性质差别较大。此外, 多数氧化钼矿物浸染粒度微细, 磨矿中容易产生次生细泥, 造成矿石含泥量大, 导致目的矿物的分选性降低。由于氧化钼常伴生在其他硫化钼、钨、铅和铀矿床中, 矿石中一般含有高岭土等粘土矿物。有研究表明^[1-4], 当矿石中粘土类矿物的含量超过 5% 时会影响铜、钼硫化矿的浮选, 使选矿回收率下降。

内蒙古某氧化钼矿中伴生有金、钨、硫化钼及含量较少的辉钼矿, 钼矿物氧化率为 85% 以上, 达到了单独回收的要求。该矿石中粘土含量约为 10% 左右, 属于高氧化率、高粘土型难选钼矿。矿石中氧化钼矿物主要以钼钙矿和钼钨钙矿-白钨矿的形式存在; 金主要以游离金和连生体形式存在, 在矿石中较分散。该矿石中除氧化钼外, 金和辉钼矿的含量较低, 给钼、钨、金的综合回收带来了困难。

1 矿石性质

原矿多元素分析、主要矿物含量、矿物物相分析结果分别列于表 1~3。由表 1~3 可知, 原矿中主要有价元素为钼, 同时伴生钨、金, 可进行综合回收。原矿中 Mo, WO₃ 及 Au 的品位分别为 0.28%, 0.065% 和 0.59 g/t。矿石中的钼主要以氧化钼钨矿物 (钼钙矿和钼钨钙矿-白钨矿) 形式存在, 辉钼矿含量很少; 含金矿物主要为铋矿物 (少量至微量氟碳铋钙石、泡铋矿和赫碲铋矿)、硫化矿物和游离金。脉石矿物主要是石英和长石, 其次是粘土类矿物及黑云母、方解石等。粘土矿物主要为高岭土、绢云母、绿泥石, 占矿物总量的 10.48%。

收稿日期: 2016-03-22

作者简介: 张忠汉 (1946-), 湖北省沙市人, 硕士, 教授高工。

表1 原矿多元素分析

Table 1 The multi-elements analysis of crude ore

元素	含量 w/%	元素	含量 w/%
Mo	0.28	MgO	0.64
WO ₃	0.065	CaO	2.54
Au ¹⁾	0.59	K ₂ O	3.11
Ag ¹⁾	1.14	Na ₂ O	2.45
Bi	0.002	SiO ₂	72.07
Fe	2.06	Al ₂ O ₃	13.23
S	0.44	P	0.056
TiO ₂	0.21	MnO ₂	0.083
ZrO ₂	0.062	Ba	0.018

注:1)g/t

表2 主要矿物含量

Table 2 The main contents of minerals for crude ore

矿物	含量 w/%	矿物	含量 w/%
钼钙矿	0.426	绢云母	2.807
白钨矿-钼钨钙矿	0.087	绿泥石	1.38
辉钼矿	0.067	磁黄铁矿	0.038
石英	39.30	黄铜矿	0.002
斜长石	28.92	闪锌矿	0.002
正长石	13.60	方解石	1.60
黑云母	3.91	角闪石	0.14
高岭土	6.295		

表3 原矿物相分析

Table 3 The minerals phase analyses for crude ore

矿物	物相	含量 w/%	占有率/%
钼	氧化钼	0.24	85.71
	辉钼矿	0.04	14.29
	总计	0.28	100.00
钨	钨华	0.0004	0.64
	白钨矿	0.058	92.06
	黑钨矿	0.0096	7.30
	总计	0.063	100.00
金	硫化矿物、铋矿物和游离金	0.376	60.66
	钼钙矿、白钨矿-钼钨钙矿	0.0569	9.19
	脉石矿物	0.1869	30.15
	总计	0.6198	100.00

矿物嵌布粒度见表4。由表4可知,矿石中钼钨矿物嵌布粒度整体偏细,主要粒度范围为0.01~0.32 mm;辉钼矿嵌布粒度变化大,主要粒度分布范围为0.01~2.56 mm;金矿物嵌布粒度细。

表4 主要矿物嵌布粒度

Table 4 The Grain size of main minerals

粒度/mm	嵌布粒度分布/%		
	辉钼矿	氧化钼钨矿	金粒
-2.56~+1.28	3.31	—	—
-1.28~+0.64	13.23	—	—
-0.64~+0.32	14.88	1.54	—
-0.32~+0.16	17.78	10.79	—
-0.16~+0.08	21.29	25.04	2.08
-0.08~+0.04	12.82	23.76	23.90
-0.04~+0.02	9.72	27.06	34.81
-0.02~+0.01	6.10	10.72	35.84
-0.01	0.87	1.09	3.37
合计	100.00	100.00	100.00

2 选矿试验研究

2.1 原则流程选择

该矿石中金属硫化矿物含量低,除少量辉钼矿外还有可浮性较好的磁黄铁矿和黄铜矿,为综合回收其中硫化钼、金,以及本着尽量少改动的原则,参考选厂原工艺流程,对硫化矿进行混合浮选,优化选矿工艺参数。

矿石中氧化矿物主要以钼钙矿和钼钨钙矿-白钨矿为主,该类矿物表面定位离子为钙离子,且钼、钨为同族元素,矿物性质相似,适宜采用浮选,需注意矿泥的处理。浮选得到的氧化钼钨混合精矿,可送湿法冶金进一步处理以综合回收其中的钼和钨,目前厂家要求氧化钼钨精矿中Mo品位不低于5%。因氧化钼钨精矿中的金不计价,应对赋存在氧化钼钨浮选精矿中的金进行氰化浸出,尽可能提高金的回收率。因此,确定原则流程为原矿磨矿-硫化矿浮选-氧化钼钨浮选-氧化钼钨精矿浸金(图1)。

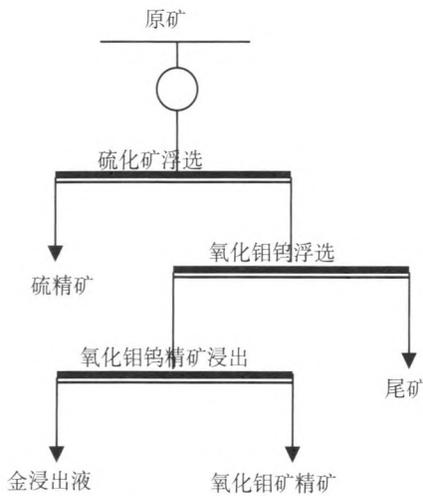


图 1 浮选原则流程

Fig. 1 The principle flow sheet of flotation

2.2 硫化矿浮选试验

经试验比较,确定原矿磨矿细度为-0.075 mm 占 70%,硫化矿浮选采用水玻璃(Na_2SiO_3)调浆,选用广东省资源综合利用研究所研发的辉钼矿捕收剂 Pm 及黄药类捕收剂 Y-89,综合回收硫化矿中的钼、金,试验流程图见图 2.

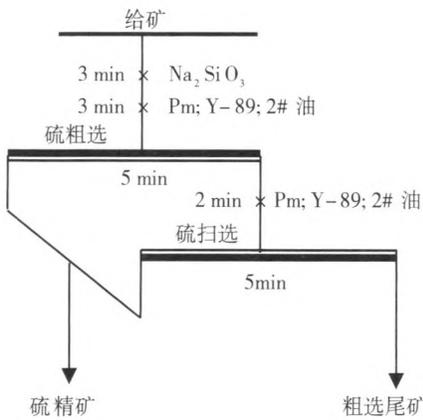


图 2 硫化矿粗选试验流程图

Fig. 2 The flow-sheet of sulfide roughing flotation

本矿样主要脉石矿物为石英和长石,其次是粘土类矿物(高岭土、绢云母、绿泥石等)和黑云母、方解石等.由于粘土类矿物含量较高,加之磨矿产生的细泥,使得矿浆含泥量大,在浮选硫化矿时应加强矿浆的分散及对脉石矿物的抑制.水玻璃是常见的分散剂和脉石抑制剂,除对石英、硅酸盐、铝硅酸盐等有抑制作用外,还对矿泥起分散作用.图 3 为水玻璃用量对硫化矿浮选结果的影响.

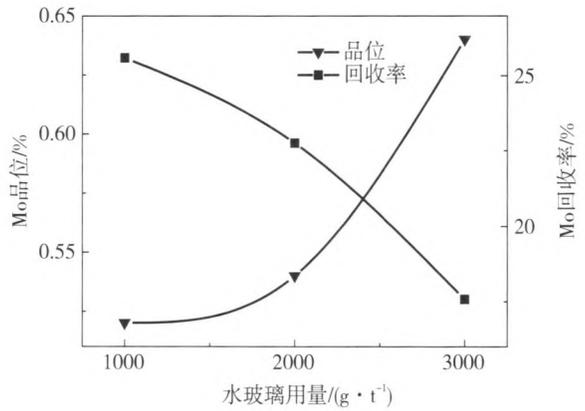


图 3 水玻璃用量对硫化矿浮选的影响

Fig. 3 The influence of sodium silicate dosage on sulfide flotation

从图 3 可见,随着水玻璃用量的增加,硫精矿中 Mo 品位有所上升,但回收率下降幅度较大.综合考虑,选择水玻璃的适宜用量为 2000 g/t.

2.3 氧化矿浮选试验

氧化钼钨浮选给矿为硫化矿浮选尾矿,氧化钼钨矿物以钼钙矿及钼钙钨矿-白钨矿为主,由于它们性质相近,可同步回收氧化钼和钨矿物.为回收氧化矿中的氧化钼及白钨矿,进行了捕收剂种类和用量及调整剂种类和用量试验,NaOH 作为 pH 调整剂,使矿浆呈碱性,以及强化水玻璃作用.试验流程见图 4.

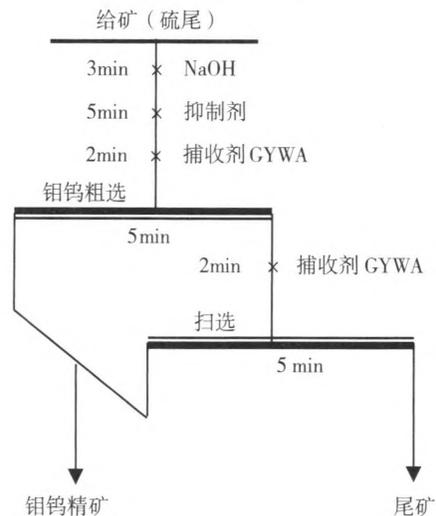


图 4 氧化钼钨矿试验流程图

Fig. 4 The flow-sheet of powellite flotation

2.3.1 调整剂种类及用量试验

为抑制脉石中的硅酸盐及粘土类矿物,试验研究了调整剂 Na_2SiO_3 , $\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$, $\text{Na}_2\text{SiF}_6 + \text{Na}_2\text{SiO}_3$, $\text{CMC} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$ 及酸化 Na_2SiO_3 对氧化钼钨矿粗选的影响,其结果列于表 5.

表5 抑制剂种类试验结果
Table 5 The results of regulators types

抑制剂种类	用量/(g·t ⁻¹)	w(Mo)/%		作业回收率/%
		给矿	粗精矿	
Na ₂ SiO ₃	2000	0.239	0.93	87.01
Na ₂ S+ Na ₂ SiO ₃	320+1000	0.224	0.85	88.38
Na ₂ SiF ₆ + Na ₂ SiO ₃	60+2000	0.244	1.22	77.12
CMC+ Na ₂ SiO ₃	100+2000	0.247	0.51	19.54
Na ₂ SiO ₃ : HCl	2000(2:1)	0.235	0.91	87.46
Na ₂ SiO ₃ : H ₂ SO ₄	2000(2:1)	0.236	0.98	79.46

由表5可知:与单加水玻璃相比,CMC+水玻璃、酸化水玻璃(Na₂SiO₃: H₂SO₄=2:1)并不能提高精矿的品位;Na₂SiF₆+ Na₂SiO₃能在一定程度上提高精矿品位,但回收率下降较多;Na₂S+ Na₂SiO₃、酸化水玻璃(Na₂SiO₃: HCl=2:1)与单加水玻璃的选别指标相近.故最终确定单加水玻璃作为调整剂.

图5为水玻璃用量对氧化钨钼矿浮选结果的影响.从图5可见:随水玻璃用量的增大,精矿的回收率提高,当水玻璃用量大于3000 g/t时,回收率开始下降;当水玻璃用量大于2000 g/t时,精矿品位开始下降.因此,适宜的水玻璃用量为2000 g/t.

2.3.2 捕收剂种类及用量试验

为回收氧化矿中的氧化钼及白钨矿,选用多种捕收剂进行了对比试验,选用的捕收剂为731、广东省资源综合利用研究所研制的氧化矿捕收剂GYWA、GYW和MC2,以及现场提供的原某单位研制的氧化矿捕收剂和某大学研制的捕收剂MG.试验结果列于表6.由表6可知:采用GYWA时,其

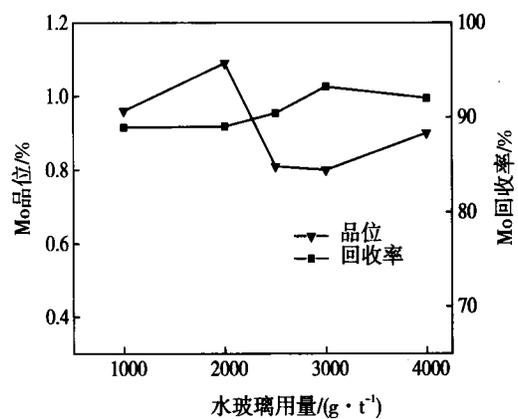


图5 水玻璃用量对钼钨浮选的影响
Fig.5 The influence of sodium silicate dosage on powellite flotation

选择性较好,且能得到较好的浮选指标.而采用MC2, MG和现场捕收剂时,钼钨精矿的回收率较低;现场捕收剂对矿石的选择性较好,将其与GYWA和GYW进行组合使用,精矿回收率仍较低.因此,后续试验选用GYWA作为捕收剂.

表6 捕收剂种类试验
Table 6 The test results of collectors types

捕收剂种类	用量/(g·t ⁻¹)	品位 w(Mo)/%		回收率/%
		给矿	精矿	
731	200+80	0.233	1.08	84.19
GYW	200+80	0.239	0.93	87.01
GYWA	320+160	0.221	1.09	89.03
现场捕收剂	600+300	0.244	1.45	74.59
MG	200+80	0.235	1.02	64.46
GYW: 现场捕收剂=1:1	200+80	0.238	1.50	76.01
GYWA: 现场捕收剂=1:1	240+120	0.231	1.44	72.84
MC2	260+120	0.238	1.08	51.69

GYWA 的用量对钼钨矿物浮选的影响见图 6。从图 6 可见,随 GYWA 用量的增加,钼钨精矿的回收率上升,但精矿品位下降。因此,确定适宜的 GYWA 用量为 320+160 g/t。

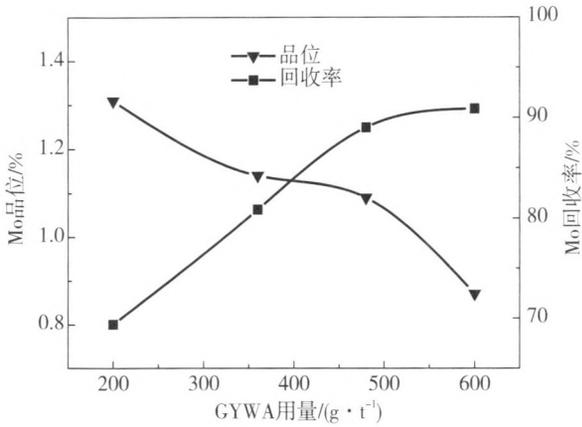


图 6 GYWA 用量对钼钨浮选的影响

Fig. 6 The influence of GYWA dosage on powellite flotation

2.4 浮选闭路试验

硫化矿浮选采用一粗、三精、一扫流程,氧化钼钨浮选段采用一粗、二精、二扫流程,中矿顺序返回上一作业,闭路试验流程见图 7。通过闭路试验获得的尾矿中 Mo 品位为 0.11%,相应损失率高达 45.54%,表明有价金属在尾矿中损失严重。其中扫一精矿和精一尾矿的产率较大,造成中矿循环量大,导致矿物选择性变差,恶化浮选过程。经镜下观察,扫一精矿和精一尾矿主要为粘土矿物及磨矿过程中产生的次生细泥。

为了减轻或消除矿泥对浮选的影响,将钼钨浮选扫一精矿和精一尾矿合并后单独再选。经闭路试验可获得 Mo 品位 16.26% 和 Au 品位 146.0 g/t 及回收率分别为 11.55% 和 53.93% 的硫精矿(小型试验中因设备不配套和矿量有限等因素,未使硫精矿 Mo 品位更高),以及含 Mo 品位 5.07% 和 WO₃ 品位 1.47% 及收率分别为 64.64% 和 84.64% 的氧化钼

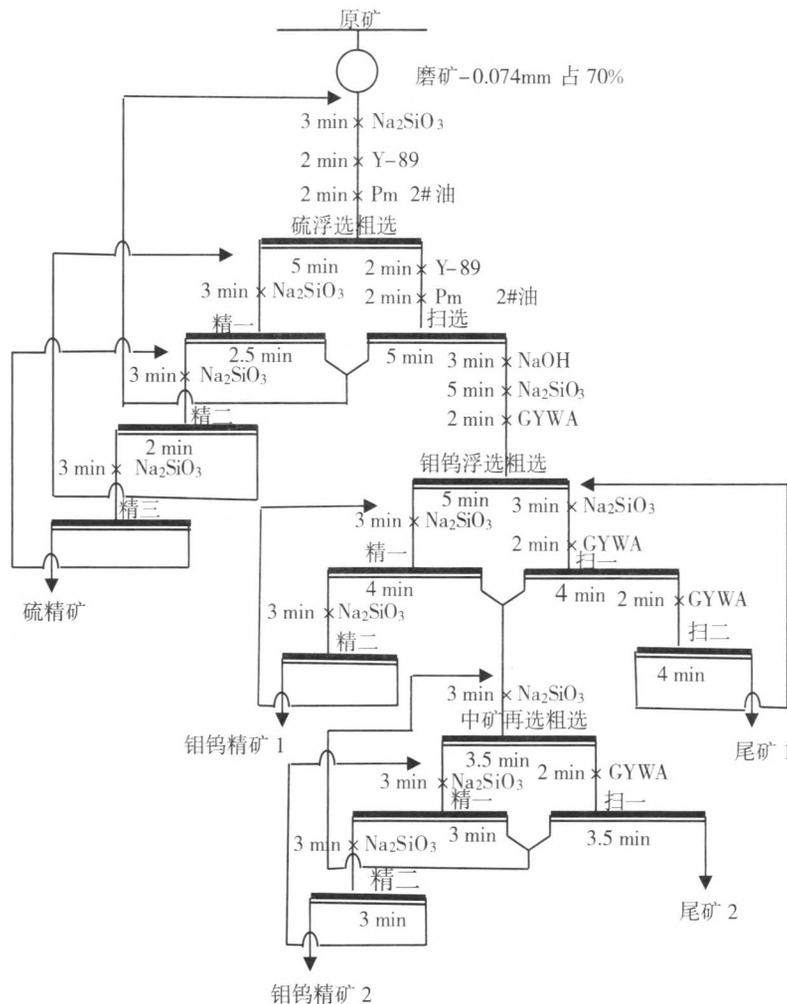


图 7 闭路试验流程图

Fig. 7 The flow-sheet of closed circuit test

钨混合精矿(氧化钨钼精矿1和氧化钨钼精矿2). 相对原矿,钼、钨及金的总回收率分别为76.19%, 84.64%和53.93%.

2.5 氧化钨钼精矿浸金试验

因氧化钨钼精矿(Au含量约2.5 g/t,对原矿金的占有量为22.43%)中的金不计价,为回收其中的金及提高金的综合回收率,对氧化钨钼精矿进行了浸金试验,其中试样1和试样2分别为钨钼精矿不再磨和钨钼精矿再磨至-0.043 mm占95%.首先加入石灰调整矿浆pH为11~11.5,然后加入适量的氰化钠,充气搅拌36 h,浸渣洗涤3次,最终产品分析结果列于表7.

表7 金浸出试验结果

Table 7 The results of leaching test for gold

试样	含量/(g·t ⁻¹)		作业 浸出率/%	对原矿 回收率/%
	钨钼精矿	浸渣		
试样1	2.32	0.86	62.93	14.12
试样2	2.32	0.68	70.69	15.86

由表7可见:在不磨矿的情况下,氧化钨钼精中金的作业浸出率为62.93%,金的总回收率提高了14.12%;在钨钼精矿磨矿细度为-0.043 mm占95%时,金的作业浸出率为70.69%,总回收率在全浮试验基础上由53.93%提高到69.79%.

3 结论

(1)该矿为国内外少见的氧化钨矿床,矿石氧化率高,氧化钨主要以钨钙矿和钨钼钙矿-白钨矿的形

式存在,辉钨矿含量很少;含金矿物主要为铋矿物(少量至微量氟碳铋钙石、泡铋矿和赫碲铋矿)、硫化矿物和游离金.有用矿物嵌布粒度细,特别是金在矿物中的嵌布粒度微细且较分散;脉石矿物中含有高岭土、绢云母、绿泥石等粘土类矿物(占矿物总量的10.48%),此外,矿石在磨矿过程中易产生大量的次生细泥,细泥矿物的存在增加了矿物选别难度.采用硫化矿浮选-氧化钨钼矿浮选-浮选中矿再选工艺流程,有效地解决了细粒矿泥使浮选过程恶化的问题,改善了浮选矿浆环境,为矿物的有效回收提供了技术支持.

(2)经浮选可获得钼及金含量分别为16.26%和146.0 g/t、回收率为11.55%和53.93%的硫精矿,以及钼及WO₃含量分别为5.07%和1.47%、回收率为64.64%和84.64%的氧化钨钼混合精矿.相对原矿而言,钼、钨及金的总回收率分别为76.19%, 84.64%和53.93%.

(3)氧化钨钼精矿经氰化浸出后,金回收率在浮选试验基础上提高了15.86%,金总回收率达到69.79%.

参考文献:

- [1] 张文钰. 钨矿选矿技术进展[J]. 中国钨业, 2008, 32(1): 1-7.
- [2] 张成强, 李洪潮, 张颖新, 等. 我国复杂难选钨矿资源选矿技术进展[J]. 中国矿业, 2009(10): 64-66.
- [3] 赵平, 赵健伟, 常学勇. 含金氧化钨矿石选矿试验研究[J]. 黄金, 2008(7): 41-43.
- [4] 胡岳华, 冯其明. 矿物资源加工技术与设备[M]. 北京: 科学出版社, 2006.

Study on processing for a tungsten-gold containing molybdenum oxide ore with high slime content

ZHANG Zhonghan¹, YANG Jiping¹, YING Honggang², HU Hongxi¹, LIU Xiaoming²

1. Guangdong Institute of Resources Comprehensive Utilization, State Key Laboratory for Separation and Comprehensive Utilization of Rare Metals, Guangzhou 510650, China; 2. China Railway Resources Group Co., Ltd, Beijing 100039, China

Abstract: A refractory molybdenum ore containing tungsten-gold from inner mongolia is characterized by high oxidization rate, fine dissemination size of valuable minerals, large amounts of slimes. In order to

(下转第154页)

Transformation on the mineral processing flowsheet of lead-zinc-gold mine in Inner Mongolia

PAN Xiaobin

Shanxi Wuzhou Mining Co. Ltd., Shangluo 726403, China

Abstract: One of the lead-zinc mine in Inner Mongolia is a lead-zinc-gold polymetallic deposit. The original production process indexes cannot meet the production requirements. The transformation process put off the roughing, clearing and scavenging process and changed the process of "sulfide ore flotation before oxide ore flotation" into "synchronization flotation of sulfide and oxide ore". The transformation process not only can simplify the flotation process, but also shorten the dressing time. In terms of the recovery of gold and silver, the new process improves the indexes of gold and silver obviously. The grade of zinc concentration improves from 35.00% to 51.25%, the recovery of zinc improves from 51.18% to 75.17%. The grade of lead concentration improves from 41.10% to 53.37%. The recovery of lead improved 4.33 percentage. At the same time, the gold and silver recovered efficiently and the recovery reached 80.00%. The practical transformation on the current process successfully created a huge economic benefits for the enterprise.

Key words: flowsheet; refractory ore; technical transformation; economic benefits

(上接第 140 页)

recycle the valuable minerals, a flow-sheet of "sulfide minerals flotation-powellite flotation-individual retreatment of middling from powellite flotation" was adopted. The issue of the deterioration of fine particle slime on flotation process was effectively solved. For crude ore containing Mo 0.29%, WO_3 0.063%, Au 0.56 g/t, by locked cycle tests, sulphur concentrate assaying Mo 16.26%, Au 146.0g/t with recovery Mo 11.55%, Au 53.93% can be obtained. Powellite concentrate containing Mo 5.07%, WO_3 1.47% with recovery Mo 64.64%, WO_3 84.64% can be achieved. Powellite concentrate (containing Au about 2.5 g/t) with leaching recovery 15.86% is successful for head. The total recovery of Mo, WO_3 , Au for head is 76.19%, 84.64%, 69.79%, respectively. The comprehensive utilization of Mo, WO_3 , Au poly-metallic resources can be realized effectively.

Key words: molybdenum oxide; powellite; clay; middling retreatment; leaching