

文章编号:1673-9981(2018)01-0055-05

# 利用某钼尾矿回收钼及制备硅肥的研究\*

徐晓萍,高玉德,孟庆波

广东省资源综合利用研究所,稀有金属分离与综合利用国家重点实验室,  
广东省矿产资源开发和综合利用重点实验室,广东 广州 510650

**摘要:**针对某钼尾矿中钼和二氧化硅含量高及重金属元素含量低的特点,采用浮选预先回收钼—浮钼尾矿焙烧制备硅肥的工艺,对该钼尾矿进行综合利用研究.对含钼0.0093%的尾矿,经一粗五精两扫闭路选别后,获得钼品位为25.36%、回收率65.04%的低品位钼精矿.钼浮选尾矿经干燥后,与白云石按照1:1质量比例混匀,经焙烧淬后可获得活性二氧化硅含量为21.45%的硅肥.该方法能有效回收钼尾矿中有价元素,实现尾矿的综合利用.

**关键词:**钼尾矿;综合回收;硅肥

**中图分类号:**TD98

**文献标识码:**A

钼是重要的战略资源,在稀有金属中占有特殊地位.近年来,随着国民经济的高速发展,钼金属的需求量逐年增加,导致我国钼矿石的开采量及处理量大增.随着处理量的增加,钼尾矿的排放量也急剧增长,这不仅造成资源浪费,而且对周围的环境也产生影响,因此钼尾矿的综合利用备受重视<sup>[1-2]</sup>.我国的钼尾矿具有有价元素种类多、非金属矿物二氧化硅含量高的特点,科研工作者在回收尾矿中的有价成分及钼尾矿综合利用方面做了大量研究,如用于生产的建筑材料<sup>[3-4]</sup>、土壤改良剂、微量元素肥料<sup>[5-7]</sup>等,为矿业的可持续发展和生态环境的改善提供了技术保障.

广东某钼尾矿中钼含量约为0.01%、二氧化硅含量达70%以上,同时还含有大量有助于农作物生长的微量元素.针对该尾矿特点,本研究开展浮选预先回收钼矿物—浮钼尾矿制备硅肥的研究,从源头

上解决钼尾矿堆存问题.

## 1 钼尾矿性质

钼尾矿多元素分析结果及钼物相分析结果分别列于表1和表2.由表1和表2可知:该钼尾矿中钼含量为0.0093%,且88%左右的钼以硫化钼形式存在,具有一定的回收价值;二氧化硅含量为77.91%,通过酸性氧化物和碱性氧化物按二价离子当量比较,表明其可以充分与碱金属、碱土金属氧化物生成活性二氧化硅,生产出合格硅肥<sup>[8]</sup>;同时该尾矿中含有钾、磷、钼、锌、铜等对农作物生长有益的元素,而铅、铬、镉、砷等对农作物生长有害的元素含量低于国家标准“GB/T 肥料中砷、镉、铅、铬、汞限量”中规定的含量,是生产硅肥的优质原料.

表1 钼尾矿多元素分析结果

Table 1 Main chemical components of molybdenum tailings

元素	Mo	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Pb	Cr	Cd	As	Zn
含量 w/%	0.0093	77.91	10.88	0.072	1.85	3.59	1.29	2.76	0.27	0.007	<0.005	<0.001	<0.002	0.003

收稿日期:2017-12-16

\* 基金项目:广东省科技计划项目(2016A020221022);广东省科学院专项(2016GDASPT-0307,2017GDASCX-0109)

作者简介:徐晓萍(1965-),女,江西南昌人,教授级高工,硕士.

表2 钼尾矿中钼物相分析结果

Table 2 Phase analysis of molybdenum tailings

相别	含量/%	占有率/%
氧化钼	0.0011	11.83
硫化钼	0.0082	88.17
合计	0.0093	100

## 2 试验研究与讨论

基于该钼尾矿性质,采用浮选预先回收钼—浮钼尾矿煅烧制备硅肥的综合回收方案较适宜.图1为钼尾矿综合回收原则流程图.采用浮选预先富集钼矿物,获得低品位的钼精矿.钼浮选尾矿经干燥,与白云石按酸性氧化物和碱性氧化物的质量比混合均匀,将其置于瓷坩埚中并放入指定温度的马弗炉中,焙烧一定时间后迅速取出,于空气中冷却至室温,即可获得硅肥,以活性二氧化硅含量作为硅肥品质标准.

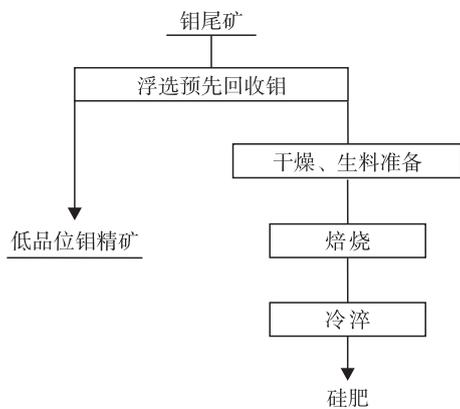


图1 钼尾矿综合回收利用方案

Fig. 1 Comprehensive recovery and utilization program of molybdenum tailings

### 2.1 浮选预先回收钼

浮选预先回收钼的原则流程如图2所示.在粗选段选取常用的钼捕收剂煤油作为捕收剂、2号油为起泡剂,获得的钼粗精矿经再磨后再经4次精选的顺序返回闭路试验流程(图4).通过上述闭路试验流程,获得产率为0.022%、品位为25.36%、回收率为65.04%的低品位钼精矿.通过显微镜下观察发现,造成所得钼精矿品位较低是因为该钼尾矿样品中钼矿物的嵌布粒度较细,虽经再磨但仍有一部分钼以连生体形式存在,以及还有部分易浮物以夹杂的形式存在于钼精矿中.

#### 2.1.1 粗选煤油用量试验

为考察捕收剂用量对钼粗精矿品位和回收率的影响,进行了煤油用量单因子变量试验,试验结果如图3所示.从图3可以看出:当煤油用量小于

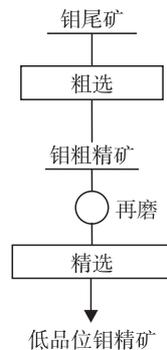


图2 浮选预先回收钼的原则流程

Fig. 2 The principle process of pre-recovery molybdenum flotation

120 g/t时,钼精矿的品位和回收率均随煤油用量的上升而提高;当药剂用量达到120 g/t左右时,钼粗精矿的品位开始下降,但回收率继续上升;继续加大煤油用量,钼粗精矿品位下降明显,且回收率增加不大.表明,粗选煤油用量120 g/t较为合适.

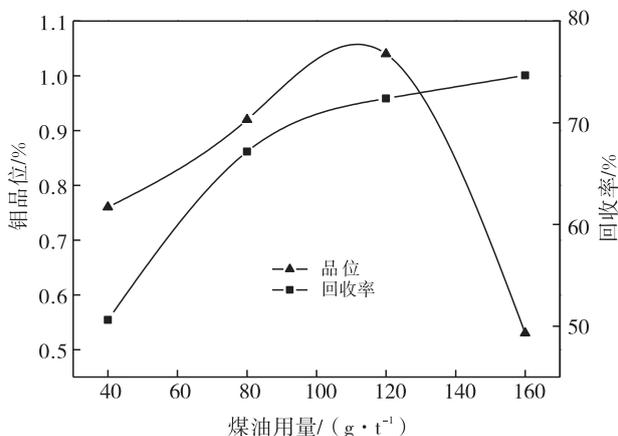


图3 钼尾矿粗选煤油用量试验结果

Fig. 3 Test of kerosene dosage in rough flotation of molybdenum tailings

#### 2.1.2 钼浮选闭路试验结果

选用煤油为捕收剂、2号油为起泡剂,为提高钼精矿品位,添加少量石灰作为抑制剂,进行钼浮选闭路试验.钼粗选采用一粗二扫一精闭路流程,获得的钼粗精矿经再磨后再经4次精选的顺序返回闭路试验流程(图4).通过上述闭路试验流程,获得产率为0.022%、品位为25.36%、回收率为65.04%的低品位钼精矿.通过显微镜下观察发现,造成所得钼精矿品位较低是因为该钼尾矿样品中钼矿物的嵌布粒度较细,虽经再磨但仍有一部分钼以连生体形式存在,以及还有部分易浮物以夹杂的形式存在于钼精矿中.

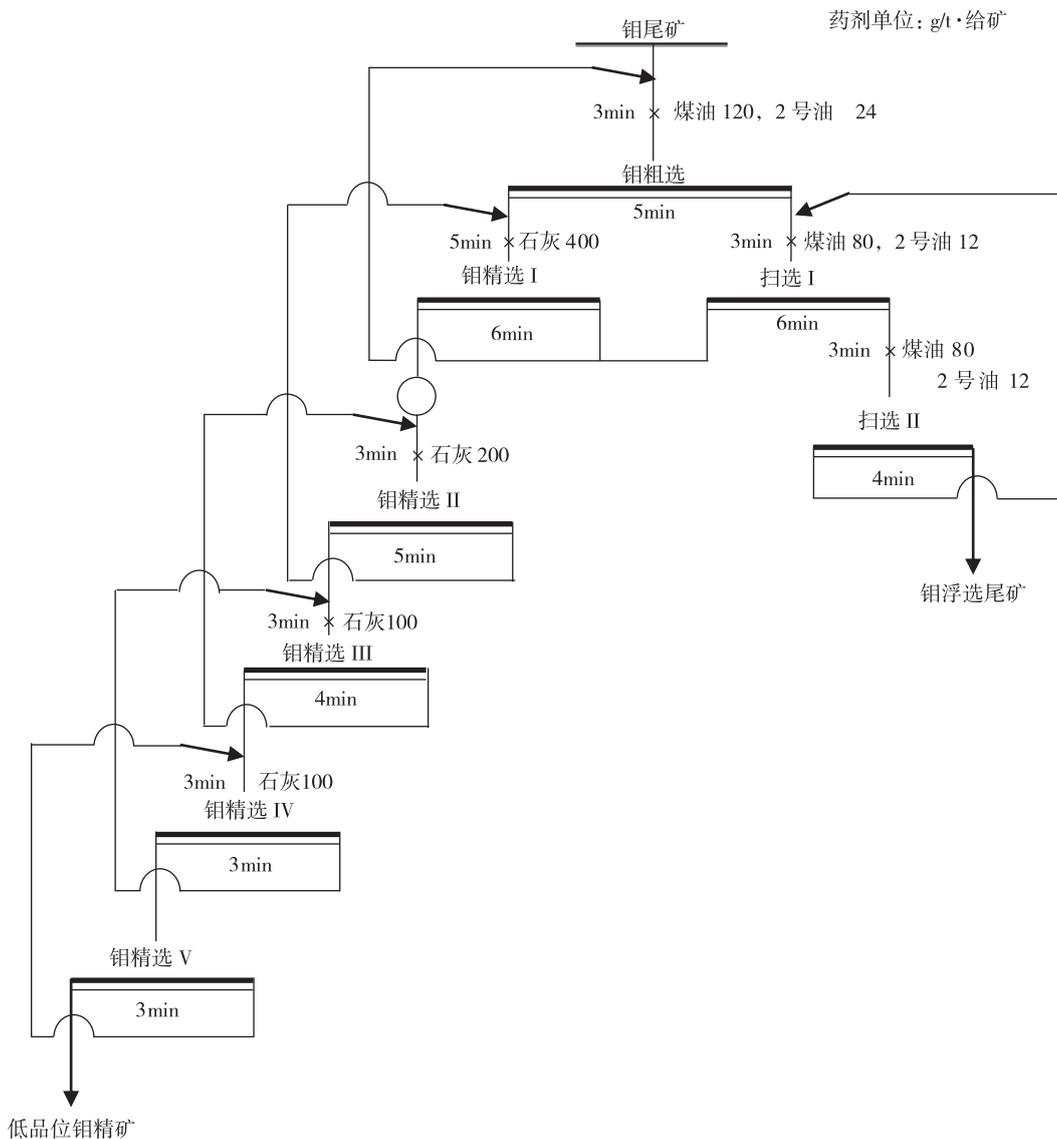


图 4 浮选预先回收钼闭路试验流程

Fig. 4 The closed-circuit test process of pre-recovery molybdenum flotation

## 2.2 钼浮选尾矿制备硅肥

本研究选用白云石作为碱性助剂,在 1100 ~ 1200 °C 的高温下焙烧,利用其形成的硅酸镁具有的膨胀性促进焙烧,减弱硅肥的水硬性,使硅肥在土壤

中易于分解.钼浮选尾矿中主要氧化物含量列于表 3.作为助剂的白云石中碱性氧化物 MgO 含量为 23.29%,CaO 含量为 46.34%,酸性氧化物因含量极低,忽略不计.

表 3 浮钼尾矿主要氧化物含量

Table 3 Main oxide components of molybdenum tailings

元素	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO
含量 w/%	78.12	10.90	2.32	1.90	3.58	1.34	0.98

### 2.2.1 白云石配比对活性二氧化硅含量的影响

将钼浮选尾矿与白云石按一定的质量比进行混  
万方数据

合,搅拌均匀后将其置于马弗炉内,在 1100 °C 下焙烧 1 h,白云石配比对活性二氧化硅的含量的影响结

果列于表 4。由表 4 可知:随着混合样品中白云石配比的增加,活性二氧化硅的含量也相应地提高,当钼浮选尾矿与白云石配比为 1:1 时,获得的硅肥中活性二氧化硅的含量达到最大值;当进一步增加白云石的配比量时,活性二氧化硅的含量反而下降。由此可知,白云石的配入量对钼浮选尾矿—白云石反应体系中活性二氧化硅的转化率有很大影响,白云石过量,不利于钼浮选尾矿中活性二氧化硅的溶出,适宜的配比应为 1:1。

表 4 白云石对比对有效二氧化硅含量的影响

Table 4 Effect of dolomite on the content of active silica

白云石配比	活性二氧化硅含量 $w/\%$
0.4	12.96
0.6	18.32
0.8	21.38
1.0	22.56
1.2	21.29

### 2.2.2 焙烧温度对有效二氧化硅含量的影响

当钼浮选尾矿与白云石的质量比为 1:1 时,焙烧后活性二氧化硅的含量最高,因此将白云石与钼浮选尾矿按照质量比为 1:1 配料于马弗炉内焙烧 1 h,在焙烧温度为 900,1000,1100 和 1200 °C 的条件下,分别测定体系中活性二氧化硅的含量,结果列于表 5。由表 5 可知,随着温度的升高,焙烧体系中的活性二氧化硅含量增多。综合考虑国家对硅肥中活性二氧化硅含量的指标以及焙烧成本等因素,在钼浮选尾矿—白云石体系中较适宜的焙烧温度为 1100 °C。

表 5 焙烧温度对有效二氧化硅含量的影响

Table 5 Effect of calcination temperature on active silica content

焙烧温度/°C	活性二氧化硅含量 $w/\%$
900	17.36
1000	20.12
1100	21.45
1200	22.01

## 3 结论

(1)该钼尾矿中钼主要以硫化钼形式存在,对含钼 0.0093% 的尾矿,经一粗一精二扫的粗选、粗精矿再磨后 4 次精选的闭路试验,获得钼品位 25.36%、回收率 65.04% 的低品位钼精矿,从而使尾矿中的钼得到有效回收。

(2)钼尾矿中二氧化硅含量在 75% 以上,同时含有大量农作物生长所必须的元素,其是制备硅肥的优质原料。将浮选尾矿与白云石按照 1:1 质量比进行混合,在 1100 °C 高温下焙烧 1 h,冷淬后可制取合格的硅肥。

(3)采用浮选预先回收钼—浮钼尾矿焙烧冷淬制备硅肥技术,可以综合利用钼尾矿,实现尾矿资源的全值化利用,从源头上减少尾矿排放,为绿色矿山建设提供了技术储备。

### 参考文献:

- [1] 邱丽娜,戴惠新,张旭.从某钼矿老尾矿中回收钼的试验研究[J].中国钼业,2009,33(3):14-17.
- [2] 廖德华,李晓波,邱廷省.从河南某钼矿浮选尾矿中综合回收钼和白钨的试验研究[J].中国钨业,2007,22(5):10-12.
- [3] 狄燕清,崔孝炜,李春.掺钼尾矿发泡水泥保温材料的制备[J].新型建筑材料,2016(4):10-13.
- [4] 李建涛,崔杰,王之宇.利用商洛钼尾矿制备混凝土保温砌块的试验研究[J].新型建筑材料,2015(3):80-83.
- [5] 董坚,刘元宝.利用钼尾矿生产多元元素硅肥的方法:中国,101050140A[P].2007-10-10.
- [6] 张夫道.一种钼尾矿无害化处理及用作原料制备缓释 BB 肥的方法:中国,10185228A[P].2010-04-26.
- [7] 马跃,李伟,高飞,等.一种钼尾矿种植土及其制备方法:中国,106258586A[P].2017-01-04.
- [8] 董坚.综合治理钼选矿尾砂生产优质硅肥[J].中国钼业,2007,31(4):38-42.

(下转第 63 页)

## Research and application of new technology of wolframite and scheelite mixed flotation

LÜ Qingchun, MAO Wenming

*Hunan Shizhuyuan Non-ferrous Metals Co., Ltd., Chenzhou 423037, China*

**Abstract:** The new technology of the bulk wolfram flotation is to replace the “GYB+GYR” combined collector with a metal organic complex collector with very strong selective collecting ability. The key factors affecting the new technology are studied. The results show that the new technology in the pre removal of magnetite and pyrite, pulp concentration 50%-55%, pH value 9.5-10.0, the collector dosage is above 550 g/t, the  $WO_3$  containing 0.3%-0.4% ore, mixed flotation of wolframite concentrate  $WO_3$  grade can reach more than 40%, tungsten the recovery rate increased by 7 percentage points or more. And it greatly simplifies the tungsten ore dressing process and has a strong adaptability to the change of the nature of the raw ore.

**Key words:** wolframite and scheelite; flotation; metal organic complexes collector

---

(上接第 58 页)

## Recovery of molybdenum and preparation of silicon fertilizer by using molybdenum tailings

XU Xiaoping, GAO Yude, MENG Qingbo

*Guangdong Institute of Resources Comprehensive Utilization, State Key Laboratory of Rare Metal Separation and Comprehensive Utilization, Guangdong Provincial Key Laboratory of Mineral Resource Development and Comprehensive Utilization, Guangzhou 510650, China*

**Abstract:** In view of the high content of molybdenum and silica in a molybdenum tailings and the low content of heavy metal elements, the process of preparing silicon fertilizer by pretreatment of molybdenum-flotation molybdenum tailings by flotation was used to investigate the comprehensive utilization of the molybdenum tailings. The low-grade molybdenum concentrate with a grade of 25.36% and a recovery of 65.04% was obtained from molybdenum tailings with 0.0093% Mo, after one rough selection, five fine selection and two scavenger. Dry molybdenum flotation tailings matched with dolomite according the mass ratio of 1(molybdenum tailings): 1(dolomite), were calcined into a silicon fertilizer with active silica of 21.45%. The experiment shows that the method can effectively recover the valuable elements in the molybdenum tailings and realize the comprehensive utilization of the tailings.

**Key words:** molybdenum tailings; comprehensive utilization; silicon fertilizer