

# 关于某钨矿台浮硫化矿的综合回收

南方冶金学院 李明新 谢家钊

• 提要 • 本文在简述国内台浮硫化矿综合回收现状的基础上,重点叙述、分析和评价了某钨矿钨钼铋矿石类型台浮硫化矿综合回收的试验研究,并对该厂的技术改造及综合回收提出了笔者的看法。

• 关键词 • 钨矿台浮硫化矿,浮选,浸出。

钨矿床是一个矿物组成异常复杂、矿种极多的复合矿床。矿石中主要金属矿物除黑钨矿与白钨矿外,尚伴生有锡石、辉钼矿、黄铜矿、辉铋矿、自然铋、黄铁矿、方铅矿、闪锌矿、黝锡矿等有价值矿物及钽、铌等稀散元素。这些伴生的有价值矿物及稀散元素,含量虽然很低,通常只有万分之几,但因比重大,在钨的重选过程中常常伴随钨一道进入重选粗钨精矿中而得到富集,并在随后的钨粗精矿台浮精选时,被分选为混合硫化矿物,即台浮硫化矿。这是钨选厂综合回收的主要原料,也是钨选厂充分利用矿产资源,提高企业经济效益的主要途径之一。

## 一、我国台浮硫化矿综合回收现状

目前国内各钨选厂都十分重视钨及伴生金属的回收。采用手选丢废,早丢多丢,三级跳汰,多级台洗,阶段磨矿,贫富分选,细泥归队,集中精选,综合回收的选矿原则流程尽量减少钨及伴生金属在废石和重选尾矿中的损失,同时,采用降低钨粗精矿品位的办法增加伴生金属硫化矿的产量,在摇床上单独将硫化矿带接出作高硫低钨粗精矿。然后将重选段所得到的钨粗精矿,根据其伴生金属种类多少,品位高低,嵌布粒度大小及精矿质量要求,采用不同的加工工艺处理。通常一般采用分级跳汰、台浮、干式磁选、电

选、浮选、湿式强磁选、焙烧、浸出等手段,分别得到符合标准的黑钨精矿,白钨精矿,铋精矿,钼精矿,铜精矿,铅精矿,锌精矿,锡精矿,硫精矿,钼精矿,绿柱石等或金属。根据调查,近年国内钨选厂粗选段废石选出率达40—70%,钨回收率达97—98%,指标比较理想。但伴生金属铋、钼、铜、铅、锌、锡等,因品位低,粒度细,有的甚至呈星点状嵌布在脉石与围岩的接触带上,随手选或光电选丢弃在废石中。这部份金属虽然品位低,但金属量大。如大吉山钨矿废石选出率51.98%,钨损失率3.22%,而废石含铋0.024%,损失率42.23%,含钼0.004%,损失率33.21%,含铜0.004%,损失率32.61%。重选段钨回收率一般为92—93%,而伴生金属因品位低,解离晚,比重比钨小,加上-2mm·粒级丢尾,导致钨粗精中伴生金属的回收率比钨低得多。如铋的回收率仅11.28—67.16%,钼的回收率7.37—62.71%,铜的回收率19.08—57.68%。精选工段伴生金属的回收率也比主金属钨低得多,它们分别为:WO<sub>3</sub>96.03%,Bi24.4—75.51%,Mo53.67—92.64%,Cu25.73—68.53%,Sn52.23—95.13%。

根据以上情况,为了提高钨矿石中伴生金属的综合回收指标,目前各钨选厂主要抓了两方面的工作:一方面积极开展重选钨粗精矿精选尾矿(台浮硫化矿)中钼、铋、铜、

铅、锌、银等金属回收工艺的研究,如采用选冶联合流程,另一方面,改革重选段及粗选段选矿工艺,提高伴生金属的回收率,将伴生金属在废石和尾矿中的损失降到最低限度。

## 二、某钨矿原矿及台浮硫化矿性质

该钨矿床属高温热液矿床。根据含矿特点,矿石分为三种类型:钨钼铋矿石,钼铋矿石及钨铋矿石。储量以钨钼铋矿石最大,约占三分之二,其次是钼铋矿石,约占三分之一,钨铋矿石储量甚少。

试样的物质组成研究证明:钨钼铋矿石中有用矿物主要含 $WO_3 0.228\%$ (其中黑钨矿占65%,白钨矿占35%), $Mo 0.0418\%$ , $Bi 0.0428\%$ 外,尚含有磷钼矿( $Y_2O_3 0.0114\%$ ),绿柱石( $BeO 0.0213\%$ ),黄铁矿和微量含铌金红石,独居石等,同时部份铌、钽类质同象分散赋存于黑钨矿与白钨矿中。钼铋矿石中有用矿物主要含 $Mo 0.105\%$ , $Bi 0.0276\%$ 外,尚含磷钼矿( $Y_2O_3 0.0106\%$ ),绿柱石( $BeO 0.0133\%$ ),黄铁矿和微量含铌金红石,独居石等。两种类型矿石的脉石矿物基本相同,主要是石英、长石、白云母、萤石和方解石等。

试样物质组成研究进一步证实:矿石中钨、钼、铋产出矿物比较单纯,钨主要是黑钨矿、白钨矿,微量钨华,铋主要是辉铋矿,少量泡铋矿;钼为单一辉钼矿。这些矿物单体解离均较早。黑钨矿+52目时,90%以上单体解离;白钨矿+72目时90%以上单体解离。辉钼矿、辉铋矿+100目时90%以上单体解离。

该矿1982年建成投产150吨/日重选厂。采用三段一闭路碎矿,三级跳汰,四级台洗重选流程,处理网脉型钨钼铋矿石。由于设计和管理存在比较严重的问题,致使选厂投

产后实际生产能力只有设计能力的50%,同时产品单一,几乎只有单一黑钨精矿,重选尾矿含 $Bi 0.88\%$ , $Mo 0.12\%$ , $WO_3 0.11\%$ ,矿石中伴生的钼、铋等资源流失于尾矿中,钨的重选回收率约60%左右。唯重选钨粗精矿中的铋,近年来采用人工摸底、筛选、全浮硫化矿、溜槽等选矿手段,回收少量含 $Bi 15\%$ 的铋精矿,淘洗率接近50%。企业经济效益较差。

该矿台浮硫化矿是现场重选粗钨精矿经粉碎筛分后,粗粒(+60目)加黄药、煤油、硫酸搅拌混匀用人工摸底(相当于粒浮)所得的粗粒硫化矿,以及细粒(-60目)加煤油、黄药、硫酸用浮选所得的细粒硫化矿。粗细按6:4进行混匀,组成试验台浮硫化矿。经化验结果见表1。

表1 某钨矿台浮硫化矿化学分析

试料名称	$WO_3$ (%)	Mo (%)	Bi (%)	S (%)
粗粒硫化矿(+60目)	0.66	0.20	5.04	42.84
细粒硫化矿(-60目)	1.08	0.36	3.83	46.90
试验硫化矿(粗:细=6:4)	0.828	0.264	4.556	44.464

## 三、某钨矿台浮硫化矿试验方案及评价

根据台浮硫化矿的性质,试验中采用了石灰-硝酸铅钼铋混浮,硫化钠-氰化物钼铋混浮,以及化学浸铋、浸铋残渣浮钼三种方案。各方案试验流程、工艺条件、试验结果及评价如下:

### (一)石灰-硝酸铅钼铋混浮

该方案的实质是利用铁、铋、钼硫化矿在过量石灰和浮选前磨矿作业的影响下,不同程度地受到抑制,降低了浮游活性。后在铅盐(硝酸铅)和硫酸盐(硫酸锌)作用下,辉铋矿辉钼矿可恢复其可浮性,在黄药、煤油的作用下,进入泡沫产品,而黄铁矿则

继续受到严重抑制,留在槽底成为尾矿。钼铋混合精矿经精选后用硫化钠抑铋浮钼,得到钼精矿、铋精矿和硫精矿(黄铁矿)三种产品。工艺流程见图1,试验结果见表2。

石灰-硝酸铅钼铋混合浮选方案药剂条件见表3

硫化钠-氰化钠钼铋混合浮选方案药剂条件见表4。

表2

石灰-硝酸铅钼铋混浮试验结果

产 品 名 称	产 率 (%)	品 位 (%)			回 收 率 (%)		
		Mo	Bi	S	Mo	Bi	S
钼 精 矿	0.45	45.50	1.95		77.50	0.19	
钼 中 矿	0.40	6.50	12.50		9.85	1.10	
混合铋精矿	16.00	0.20	20.5		12.12	71.99	
硫 精 矿	83.15	0.0015	1.46	47.5	0.47	26.72	88.96
原 矿	100	0.264	4.556	44.40	100	100	100

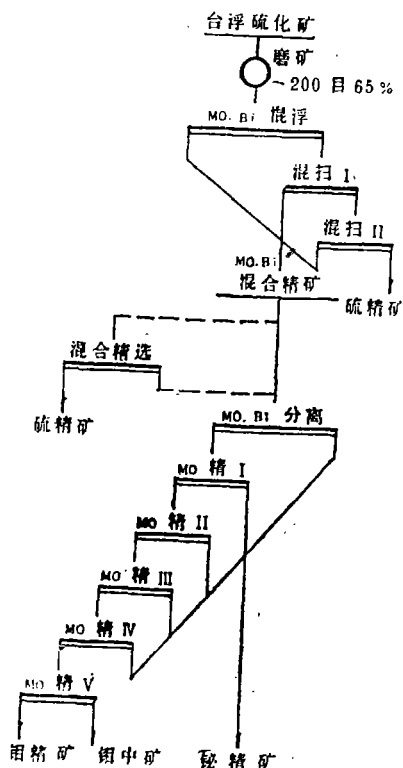


图1 钼铋混合浮选工艺流程

从试验结果来看,台浮硫化矿的钼、铋、硫分选,采用石灰-硝酸铅法可以得到:含Bi20.5%,回收率71.99%的铋精矿及含Mo45.5%,回收率77.56%的钼精矿;同时分选钼铋后的尾矿黄铁矿产品,含S47.5%可作为制造硫酸的原料硫精矿出售,矿产资源基本上得到利用,企业经济效益可得到提高;而且还避免了使用剧毒药品氰化物,但从试验操作来看,该方案的最大问题是调整

剂石灰、硝酸铅、硫酸锌用量必需恰到好处,否则将使混浮尾矿中的钼铋品位明显升高,或者大量黄铁矿上浮,影响钼铋精矿质量。药剂条件要求比较严格,生产中可能不易稳定。

## (二) 硫化钠-氰化钠钼铋混浮

该方案是先用大量硫化钠事先脱药,然后利用氰化物、硫酸锌抑制黄铁矿,黄药、煤油混合浮选辉铋矿、辉钼矿,从而得到钼铋混合精矿。混合精矿经精选后用硫化钠抑铋浮钼,经多次精选得到钼精矿,浮钼的尾矿即为铋精矿。试验工艺流程见图1,药剂条件及试验结果分别见表3及表5。

由试验结果可见,传统的硫化钠-氰化钠法,也适应于该矿台浮硫化矿性质。该法可获得比石灰-硝酸铅法更好的指标:铋精矿含Bi25.02%,回收率73.09%;钼精矿含Mo46.7%,回收率79.73%;硫精矿含S45.2%,回收率87.57%。而且操作稳定,容易掌握。其最大特点是事先需用大量 $\text{Na}_2\text{S}$

表3

石灰 - 硝酸铅钼铋混浮药方

作业名称	CaO (kg/T)	ZnSO <sub>4</sub> (g/T)	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (g/T)	煤油 (g/T)	丁黄药 (g/T)	Na <sub>2</sub> S (g/T)	2*油 (g/T)	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (g/T)
磨矿	$P^{12}$							
Mo Bi混浮	$P^H=12$	400	900	100	40		20	
混扫 I		250	200	70	30		20	
混扫 II		100	100		20		20	
Mo Bi分离				100		800		
Mo精 I				100		620	16	
Mo精 II				40				
Mo精 III				40		2700	16	
Mo精 IV				20		1000	16	1000
Mo精 V				30				

表4

硫化钠 - 氰化钠钼铋混浮药方

作业名称	Na <sub>2</sub> S (g/T)	CaO (g/T)	NaCN (g/T)	ZnSO <sub>4</sub> (g/T)	丁黄药 (g/T)	煤油 (g/T)	2*油 (g/T)	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (g/T)
磨矿	6000							
Mo Bi混浮		1000	800	800	120	160	16	
混扫 I			400	400	60	80	16	
混扫 II			200	200	30	40	8	
混合精选			50	50	20	6	6	
Mo Bi分离	700					90		
Mo精 I	600					60	8	
Mo精 II						30		
Mo精 III	2500					30	6	
Mo精 IV	800					20	6	1000
Mo精 V	1000							

表5

硫化钠 - 氰化钠钼铋混浮试验结果

产品名称	产率 (%)	品位 (%)			回收率 (%)		
		Mo	Bi	S	Mo	Bi	S
钼精矿	0.42	46.7	1.8		79.73	0.17	
钼中矿	0.25	6.2	10.5		6.30	0.03	
混合铋精矿	13.31	0.18	25.02		0.96	73.09	
硫精矿 1	86.02	0.037	0.403	45.2	13.01	27.71	87.57
硫精矿 2							
原矿	100	0.246	4.556	44.40	100	100	100

脱药,大量清水洗涤,金属流失较大,特别是分选过程中使用较多的氰化钠,对生产管理、环境保护都十分不利。

### (三) 化学浸铋,残渣浮钼

为了提高各有价矿物的分选效率,试验中还采用了化学浸铋,浸出液铁屑置换得海

绵铋,浸铋残渣浮钼得钼精矿,浮钼尾矿即硫精矿的试验方案。同时为了降低浸铋成本,提高铋的浸出率,曾对传统的FeCl<sub>3</sub>,盐酸浸铋工艺和某廉价易得的FeCl<sub>3</sub>代用品、盐酸浸铋新工艺进行了详细对比试验。其试验工艺流程及工艺条件见图2,试验结

果见表7。

化学浸铋药剂条件见表6。

大量试验证明：该钨矿台浮硫化矿采用FeCl<sub>3</sub>的代用品、盐酸浸铋，铁屑置换得海绵铋，残渣浮铋新工艺，可获得FeCl<sub>3</sub>，盐酸浸铋，残渣浮铋同样的技术指标，且浸出液质量不受任何影响。当浸铋工艺条件为：FeCl<sub>3</sub>代用品70公斤/吨，HCl400升/吨，R=1.5，搅拌浸出4小时，铋浸出率可达95.5%，海绵铋品位75.5%，回收率84.51%的技术指标。与传统的FeCl<sub>3</sub>盐酸浸铋工艺技术指标几乎一样。但浸铋成本却可大大降低。若按目前市场药剂价格计算，FeCl<sub>3</sub>3000元/吨，FeCl<sub>3</sub>代用品仅400元/吨。根据药剂耗量，新工艺每处理1吨硫化矿可节约药剂费用182元，经济效益十分显著。同时，后续工序残渣浮铋指标也较好，可得含Mo50.95%的钼精矿，钼的回收率75.27%。浮铋尾矿含S45.1%，硫的回收率96.00%，可作硫精矿出售。

四、几点看法

通过对该矿现有150吨/日重选厂的考查及试验研究，对该矿台浮硫化矿综合回收提

出下面几点看法：

1.该矿矿山来矿主要为钨钼铋矿石，其次是少量的钼铋矿石。这两类矿石都含有一

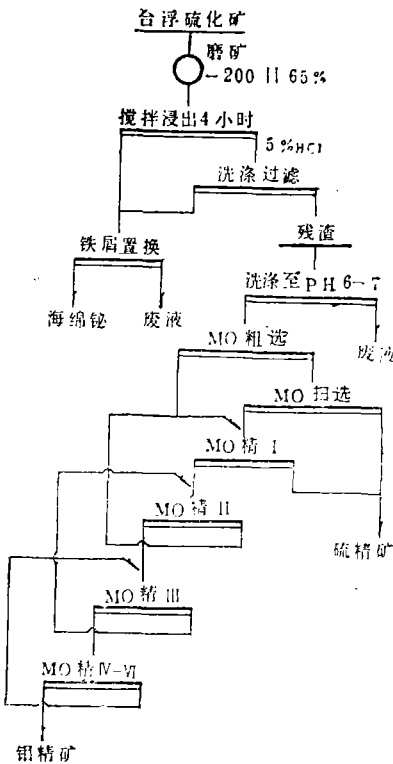


图2 化学浸铋、浸铋残渣浮钼  
工艺流程

表6 浸 铋 药 剂 条 件 (Kg/T)

药 剂 名 称	传统方案	新 方 案	钼 粗 选	钼 扫 选	精 选 I	精 选 II	精 选 III
FeCl <sub>3</sub>	70						
HCl	400l/T	400l/T					
H <sub>2</sub> O	1205l/T	1205l/T					
R (液固比)	1.5	1.5					
铁屑	25—30	25—30					
代用品		70					
CaO			11.7				
Na <sub>2</sub> S			6		5	1.7	1.7
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>			1	0.3			0.85
ZnSO <sub>4</sub>			1	0.3		1.7	0.85
煤油			0.03	0.015			
2# 油			0.02	0.02			
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>						1.7	0.8

注：精选Ⅳ—Ⅵ添加抑制剂、捕收剂少许。

表7

FeCl<sub>3</sub>代用品、盐酸浸铋残渣浮钼试验结果

产 品 名 称	产 率 (%)	品 位 (%)			回 收 率 (%)		
		Mo	Bi	S	Mo	Bi	S
海 绵 铋	5.10		75.5			84.51	
浸 出 液	1.650		2.64g/l			95.50	
钼 精 矿	0.39	50.95			75.27		
硫 精 矿	94.51			45.1			96.00
原 矿	100	4.556	0.264	44.40	100	100	100

定数量的钼(0.0418~0.105%)、铋(0.0276~0.0428%)以及比较多的含硫矿物黄铁矿。原矿经跳汰、摇床得到的重选粗钨精矿,除含WO<sub>3</sub>外,主要富含铋(4.556%)、钼(0.264%)和硫(44.46%),其它有用矿物较少。因此,该矿台浮硫化矿的综合回收,目前主要是回收其中的钼和铋,其选后的尾矿作硫精矿出售。

2.该矿台浮硫化矿综合回收途径较多,但从试验结果来看,其中以Na<sub>2</sub>S-NaCN法混浮钼铋,混合精矿抑铋浮钼和FeCl<sub>3</sub>代用品、盐酸浸铋、浸铋残渣浮钼两方案选矿技术指标比较理想。前者可得到含Bi25.02%,回收率73.09%的铋精矿,含Mo46.7%,回收率79.73%的钼精矿和含硫45.2%的硫精矿。后者可获得含Bi75.5%,综合回收率80.71%的海绵铋,含Mo50.95%,回收率75.27%的钼精矿和含硫45.1%的硫精矿。但考虑到选厂位于桐江河支流桐岭河旁,为保护环境,并考虑到海绵铋产品销路好,生产成本较低等因素,FeCl<sub>3</sub>代用品、盐酸浸铋,残渣浮钼将是该矿台浮硫化矿综合回收较为理想的方案。

3.根据现场150吨/日选厂考查分析,应首先将碎矿最终粒度从20毫米降至10毫米,完善三级跳汰及水力分级,五级台洗,适当降低重选粗钨精矿品位,提高钨钼铋的重选回收率。然后在此基础上开展贫富分选,细泥归队处理及尾矿再度浮钼试验,最大限度地

降低钨、钼、铋在尾矿中的损失。

4.FeCl<sub>3</sub>代用品、盐酸浸铋新工艺技术可靠,指标先进。试验反复证明:当代用品用量70公斤/吨, HCl400升/吨, R=1.5,机械搅拌浸出4小时时,铋的浸出率可达95.5%,海绵铋含Bi75.5%。铁屑耗量25~30公斤/吨时,置换率为84.51%,技术指标达到和超过了传统的FeCl<sub>3</sub>,盐酸浸铋工艺的指标。这个结论也在赣南某县的钨选冶厂得到证实:当代用品用量180公斤/吨,盐酸600升/吨, R=2,磨矿细度-100目,常温搅拌浸出3小时时,铋的浸出率92.52%,水介铋含铋68.99%,水介回收率95.85%。

5.FeCl<sub>3</sub>代用品、盐酸浸铋新工艺的经济效益是不言而喻的。大家知道,FeCl<sub>3</sub>货源紧俏,价格昂贵,目前市场价格约3000元/吨;而我们所采用的代用品则货源广,价格低,目前市场价约400元/吨。以该矿台浮硫化矿来说,经实验证实,两者用量均70kg/吨左右。故仅此一项,每处理1吨硫化矿就可节约药剂费182元。况且代用品的腐蚀性较之FeCl<sub>3</sub>要弱得多,这无疑会对现厂设备维修及生产管理带来方便。

综上所述,我们认为FeCl<sub>3</sub>代用品、盐酸浸铋,残渣浮钼是该矿钨钼铋矿石类型台浮硫化矿综合回收的一条比较经济有效的技术途径。在当前FeCl<sub>3</sub>货源紧俏,价格昂贵的情况下,各钨矿山可根据其矿石性质,在试验基础上进行推广应用。