

某大型钨钼矿选矿试验研究

陆兆锋¹,王沐芝²,杨晓龙¹,尹 坤¹,王海东¹

(1. 中国黄金集团有限公司; 2. Kichi - Chaarat 封闭式股份公司)

摘要:某大型钨钼矿的钼氧化率高达 42.45 %, 钼、钨、铁、萤石等矿物嵌布关系密切、粒度细, 钙镁硅酸盐、碳酸盐及黏土矿物含量高且分布极不均匀。针对这一复杂难选多金属矿石, 采用可工业化、相对简单的碎磨—磁选—脱泥—浮选工艺流程, 可获得硫化钼精矿(含钼 45.76 %)、氧化钼—氧化钨精矿(含钼 15.88 %、含钨 22.65 %)、铁精矿(含铁 63.11 %), 总钼、总钨、总铁回收率分别为 67.75 %、51.84 %、36.44 %, 实现了矿产资源的有效回收。浮选前进行预先脱泥, 有助于确保浮选流程顺畅、降低药剂耗量及稳定有价矿物回收指标。

关键词:辉钼矿; 白钨矿; 钨钼钙矿; 黏土矿物; 磁选; 脱泥; 浮选

中图分类号: TD954 TD923

文献标志码: A

文章编号: 1001 - 1277(2024)05 - 0044 - 06

doi: 10.11792/hj20240510

引言

某大型钨钼矿伴生铁、萤石等矿物, 属于矽卡岩型难选多金属矿石。该矿石富含黏土、石膏等严重影响钼、钨浮选的易泥化碳酸盐矿物, 同时存在与萤石可浮性相近的钙镁硅酸盐矿物, 且钼、钨、铁、萤石等矿物嵌布粒度较细。针对这一矿石性质, 系统开展了碎磨—磁选—脱泥—浮选工艺试验研究, 取得了良好指标。该工艺简化了流程结构并可实现工业化应用, 为项目可行性研究提供了设计依据。

1 矿石性质

1.1 化学分析

矿石化学成分分析结果见表 1。

表 1 矿石化学成分分析结果

Table 1 Analysis results of ore chemical composition

成分	Mo	WO ₃	Cu	Zn	mFe	S	Cd	Sb
w/%	0.14	0.12	0.014	0.036	3.66	0.18	<0.005	<0.005
成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Bi	Ni
w/%	28.7	1.12	24.29	17.48	0.53	0.23	<0.005	<0.005
成分	P	Mn	As	Pb	CaF ₂	Hg	Cr	Co
w/%	0.014	0.58	0.019	<0.005	11.93	<0.000 1	0.001 3	<0.005

由表 1 可知: 该矿石钼品位 0.14 %、WO₃ 品位 0.12 %, 含磁性铁 3.66 %, 含 CaF₂ 11.93 %。钼、钨、铁等金属元素及 CaF₂ 具有一定回收价值, 钙镁硅酸盐矿物、碳酸盐矿物等含量高, 矿石易泥化, 属于矽卡岩型难选多金属矿石。

1.2 矿物组成

该矿石中金属矿物占 5.14 %。铁矿物主要以磁铁矿形式存在, 硫化矿物主要为黄铁矿, 少量辉钼矿、黄铜矿、铜蓝、闪锌矿、毒砂等; 其余金属矿物为少量白钨矿、钼钨钙矿、菱铁矿、褐铁矿、赤铁矿, 以及微量菱锰矿、菱镁矿、硬锰矿、锆石等。非金属矿物占 94.86 %, 主要为方解石和白云石, 其次为透辉石、透闪石、萤石、蛇纹石、石英等, 少量绿泥石、蒙脱石、石膏、高岭石等^[1-2]。钼、钨、铁物相分析结果分别见表 2~4。

表 2 钼物相分析结果

Table 2 Analysis results of molybdenum phase

相别	w(Mo)/%	分布率/%
钼钨钙矿	0.059	42.45
辉钼矿	0.080	57.55
总钼	0.139	100.00

表 3 钨物相分析结果

Table 3 Analysis results of tungsten phase

相别	w(W)/%	分布率/%
钼钨钙矿、白钨矿	0.114	95.80
黑钨矿	0.003	2.52
钨华	0.002	1.68
总钨	0.119	100.00

由表 2~4 可知: 钼矿物以钼钨钙矿、辉钼矿形式存在, 合计占 100.00 %; 钨矿物主要以钼钨钙矿、白钨矿形式存在, 占 95.80 %; 以磁性铁存在的铁矿物占 53.15 %, 以硅酸铁存在的铁矿物占 29.86 %。

表 4 铁物相分析结果
Table 4 Analysis results of iron phase

相别	w(Fe)/%	分布率/%
磁性铁	1.94	53.15
赤铁矿、褐铁矿	0.22	6.03
碳酸盐	0.35	9.59
硫化铁	0.05	1.37
硅酸铁	1.09	29.86
总铁	3.65	100.00

1.3 主要矿物粒度分析

对该矿石中主要矿物进行粒度分析,结果见表 5。

表 5 主要矿物粒度分析结果

Table 5 Analysis results of the grain size of major minerals

粒度/mm	分布率/%			
	辉钼矿	白钨矿-钼钨钙矿集合体	磁铁矿	萤石
+0.104				34.88
-0.104~+0.074	2.53	8.40	22.07	11.25
-0.074~+0.043	15.39	11.02	21.82	13.85
-0.043~+0.020	24.94	32.52	33.13	19.91
-0.020~+0.015	15.04	16.51	22.98	6.34
-0.015~+0.010	13.22	13.52		4.64
-0.010	28.88	18.03		9.13
合计	100.00	100.00	100.00	100.00

由表 5 可知:辉钼矿粒度细小,常呈浸染状构造且空间分布不均匀;白钨矿粒度微细,常呈微细粒自形一半自形粒状结构,与辉钼矿、萤石嵌布关系密切,部分白钨矿中钨矿物被钼矿物交代,产出白钨矿的类质同象产物(钼钨钙矿);萤石粒度粗细不均,粗粒萤石常被方解石交代分割或包裹其他细粒脉石矿物,很难通过磨矿提高其单体解离度,粒度为 -0.010 mm 的萤石与方解石、白云石等碳酸盐矿物嵌布关系密切,也常与磁铁矿、辉钼矿、钼钨钙矿、白钨矿连晶嵌布,较难单体解离;磁铁矿多呈自形一半自形轴粒状结构或不规则粒状结构嵌布在脉石矿物中,粒度细小。

1.4 矿石可选性分析

1) 矿石含 20 % ~30 % 碳酸盐矿物,主要以方解石、白云石形式存在,其可浮性与钼、钨矿物接近,导致分离困难;且含 15 % 左右蛇纹石与滑石,在碎磨过程中极易泥化,影响选别指标。

2) 矿石含 5 % 左右蒙脱石及皂石,磨矿后会分散在矿浆中,吸附大量选矿药剂,提高药剂耗量;且含少量石膏,溶解后会产生 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子,消耗碳酸钠和水玻璃,导致普通脂肪酸类捕收剂失效。

3) 影响选别过程的黏土、绿泥石、蛇纹石、石膏等矿物在矿石中分布不均匀。随着采矿深度的不断增加,矿石性质变化较大,难以合理配矿,导致选别指标不稳定。

因此,有效脱除影响选别的原生矿泥及磨矿过程产生的次生矿泥,是降低药剂耗量、提高矿物回收率的关键所在。

2 试验结果与讨论

2.1 流程探索试验

2.1.1 破碎产品抛尾探索试验

矿石经重介质旋流器、光电预抛试验,结果表明:钼、钼矿物主要以微细粒形式存在,上述试验对破碎产品难以有效抛尾^[3-6]。

2.1.2 磨矿产品选矿流程探索试验

在相同磨矿细度(即 -0.074 mm 占 80 %)、浮选时间、药剂制度条件下,进行了选矿流程探索试验,结果见表 6。

由表 6 可知:常规选矿流程对矿石性质变化适应性较差,选别指标较低;分级-脱泥-浮选流程具有矿石适应性强、选别指标较高、药剂耗量低的特点。

2.1.3 湿法冶金探索试验

对钼品位 0.14 %、钨品位 0.12 % 的矿石采用湿法冶金技术^[7],在磨矿细度 -0.074 mm 占 80 %、矿浆浓度 20 %、DSC 用量 80 kg/t、SBC 用量 9 kg/t、DPPA 用量 20 kg/t、浸出温度 90 ℃、浸出时间 9 h 条件下,进行浸出试验。试验结果表明:钼浸出率为 81.62 %、钨浸出率为 30.39 %。该方案生产成本极高,不适宜处理低品位矿石。

2.2 分级浮选

在实验室小型试验基础上,采用磨矿-分级-粗、细粒度独立浮选硫化钼-粗、细粒度独立浮选氧化钼-氧化钨的“分级浮选”工艺流程进行了处理量为 1 200 t/d 的工业试验^[8]。试验流程见图 1,试验结果见表 7。

由表 7 可知:该矿石采用磨矿-分级-粗、细粒度独立浮选硫化钼-粗、细粒度独立浮选氧化钼-氧化钨的“分级浮选”工艺流程,选别过程顺畅,各粒度矿石性质相对稳定,所用流程结构及药剂种类基本一致,只是药剂用量略有变化;采用该流程获得了硫化钼精矿(含钼 41.13 %)、氧化钼-氧化钨精矿(含钼 9.48 %、含钨 24.54 %),总钼回收率为 68.62 %、总钨回收率为 50.82 %。但是,采用高速盘式离心机脱除 -0.008 mm 矿泥时,设备排矿管堵塞频繁。

表 6 选矿流程探索对比试验
Table 6 Exploratory comparison test flow chart of ore-dressing

试验流程	产物	产率/%	品位/%		回收率/%	
			钼	钨	钼	钨
常规浮选 ^[1]	硫化钼粗精矿	13.43	0.47	0.10	43.09	11.10
	氧化钼-氧化钨粗精矿	15.83	0.20	0.21	21.62	27.47
	中矿	21.85	0.08	0.15	11.93	27.09
	尾矿	48.89	0.07	0.09	23.36	34.34
	原矿	100.00	0.14	0.12	100.00	100.00
硫化矿浮选—脱泥—氧化钼-氧化钨浮选 ^[5]	硫化钼粗精矿	15.32	0.48	0.08	50.76	9.44
	氧化钼-氧化钨粗精矿	4.01	0.35	0.87	9.68	27.93
	中矿	10.65	0.20	0.34	14.70	28.99
	尾矿	60.02	0.06	0.07	24.86	33.64
	原矿	100.00	0.14	0.12	100.00	100.00
分级—脱泥—浮选 ^[6]	硫化钼粗精矿	8.33	0.89	0.09	50.97	6.03
	氧化钼-氧化钨粗精矿	5.96	0.32	0.59	13.12	28.61
	中矿	14.43	0.12	0.29	11.90	34.05
	尾矿	71.28	0.05	0.05	24.01	31.31
	原矿	100.00	0.14	0.12	100.00	100.00

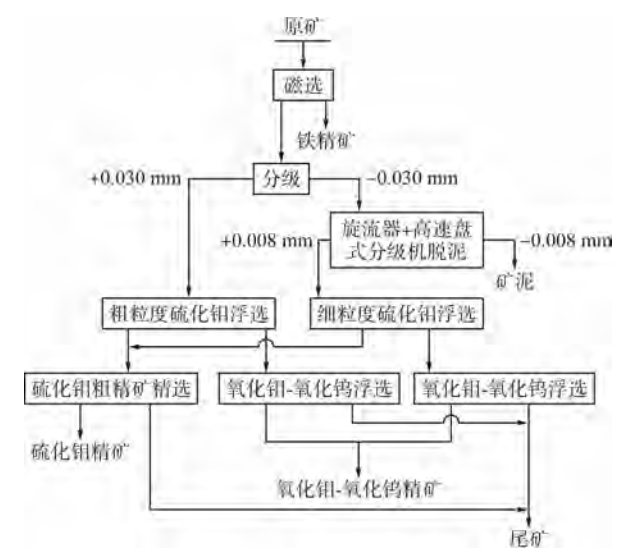


图 1 分级浮选工艺流程

Fig. 1 Flow chart of classification flotation process

表 7 分级浮选工艺试验结果

Table 7 Test results of classification flotation process

产物	产率/ %	品位/%			回收率/%		
		钼	钨	铁	钼	钨	铁
铁精矿	2.11	0.06	0.06	45.34	0.80	1.11	25.86
硫化钼粗精矿	0.18	41.13	1.41		51.63	2.05	
氧化钼-氧化钨精矿	0.26	9.48	24.54		16.99	50.82	
矿泥	8.30	0.12	0.14		6.95	9.37	
尾矿	89.15	0.04	0.05		23.63	36.65	
原矿	100.00	0.14	0.12	3.70	100.00	100.00	

2.3 分质浮选

实验室对磁选得到的磁性矿物和非磁性矿物进

行分析发现,非磁性矿物主要富集在辉钼矿、石膏、白云石、石英、长石、高岭土、蒙脱石中,磁性矿物主要富集在白钨矿、磁铁矿、蛇纹石、滑石和方解石中。通过磁选可实现不同矿物的差异化分离,对磁性矿物与非磁性矿物分别选别有助于选别指标的提高。故在实验室小型试验的基础上,采用“分质浮选”,即原矿破碎—干式磁选—磁性矿物、非磁性矿物分别磨矿—脱泥—优先浮选硫化钼—氧化钼-氧化钨浮选工艺流程,开展了处理量为 100 t/d 的工业试验^[9]。试验流程见图 2,磁性矿物、非磁性矿物化学成分分析结果见表 8,粗选工业试验结果见表 9,精选工业试验结果见表 10。

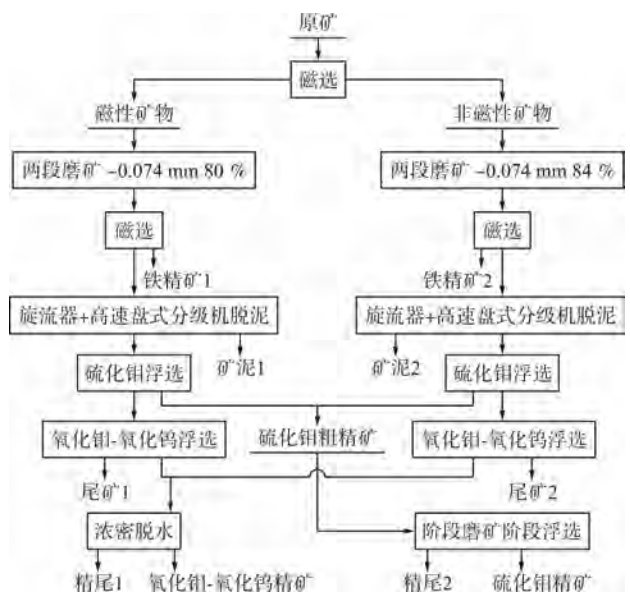


图 2 分质浮选工艺流程

Fig. 2 Flow chart of flotation process based on different properties

表 8 磁性矿物、非磁性矿物化学成分分析结果
Table 8 Analysis results of chemical composition of magnetic and non-magnetic minerals

指标	Mo	WO ₃	TFe	mFe	CaF ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
w(磁性矿物)/%	0.112	0.161	5.45	4.64	8.94	21.15	17.30	1.28	32.78
w(非磁性矿物)/%	0.159	0.085	2.09	0.78	6.14	21.66	14.62	1.79	36.69
指标	K ₂ O	Na ₂ O	P	MnO ₂	Zn	CO ₃ ²⁻	Cu	S	
w(磁性矿物)/%	0.58	0.15	0.004 50	0.95	0.045	12.38	0.012	0.33	
w(非磁性矿物)/%	0.63	0.13	0.000 74	0.67	0.078	20.16	0.010	0.25	

表 9 磁选—硫化钼浮选—氧化钼—氧化钨粗选工业试验结果
Table 9 Industrial test results of magnetic separation – molybdenum sulfide flotation – molybdenum oxide and tungsten oxide roughing process

磁分离产品	产物	产率/%	品位/%			回收率/%		
			钼	钨	铁	钼	钨	铁
磁性矿物	硫化钼粗精矿	1.09	1.39	0.22		10.85	2.02	
	氧化钼—氧化钨粗精矿	6.26	0.44	0.79		19.67	41.21	
	铁精矿 1	3.08	0.05	0.19	40.33	1.19	3.03	33.39
	矿泥 1	5.78	0.09	0.11		3.55	5.49	
	尾矿 1	32.36	0.03	0.05		6.93	14.56	
非磁性矿物	硫化钼粗精矿	1.67	2.98	0.14		35.57	2.91	
	氧化钼—氧化钨粗精矿	5.03	0.32	0.38		11.50	19.52	
	铁精矿 2	1.48	0.03	0.07	40.33	0.26	0.86	16.05
	矿泥 2	3.21	0.08	0.06		1.86	1.69	
	尾矿 2	40.04	0.03	0.04		8.62	12.61	

表 10 硫化钼精选、氧化钼—氧化钨精选工业试验结果
Table 10 Industrial test results of molybdenum sulfide cleaning, molybdenum oxide and tungsten oxide cleaning process

作业	产物	产率/%	品位/%		回收率/%	
			钼	钨	钼	钨
硫化钼精选	硫化钼精矿	0.14	45.08	1.03	44.44	1.17
	精尾 2	2.62	0.11	0.23	1.98	4.93
	硫化钼粗精矿	2.76	2.35	0.27	46.42	6.10
氧化钼—氧化钨精选	氧化钼—氧化钨精矿	0.28	14.13	21.75	28.76	51.23
	精尾 1	11.01	0.03	0.07	2.41	5.31
	氧化钼—氧化钨粗精矿	11.29	0.39	0.61	31.17	56.54

由表 8~10 可知:该矿石采用原矿破碎—干式磁选—磁性矿物、非磁性矿物分别磨矿—脱泥—优先浮选硫化钼—氧化钼—氧化钨浮选的“分质浮选”工艺流程,选别过程顺畅,磁性矿物、非磁性矿物 2 个系列矿石性质相对稳定;采用该流程获得了硫化钼精矿(含钼 45.08 %)、氧化钼—氧化钨精矿(含钼 14.13 %、含钨 21.75 %)、铁精矿(含铁 40.33 %),总钼回收率为 73.20 %、总钨回收率为 51.23 %、总铁回收率为 49.44 %。

2.3 简化试验

在前期研究成果基础上,开展了简化选别流程试

验研究^[1-2],采用碎磨—磁选—脱泥—浮选工艺。工艺流程见图 3,试验结果见表 11。

由表 11 可知:矿石经过碎磨—磁选—脱泥—浮选工艺流程,获得了硫化钼精矿(含钼 45.76 %)、氧化钼—氧化钨精矿(含钼 15.88 %、含钨 22.65 %)、铁精矿(含铁 63.11 %),总钼回收率为 67.75 %、总钨回收率为 51.84 %、总铁回收率为 36.44 %。

3 结 论

1)该矿石钼氧化率高达 42.45 %,钼、钨、铁等金属元素及 CaF₂ 具有一定回收价值,钼、钨矿物嵌布

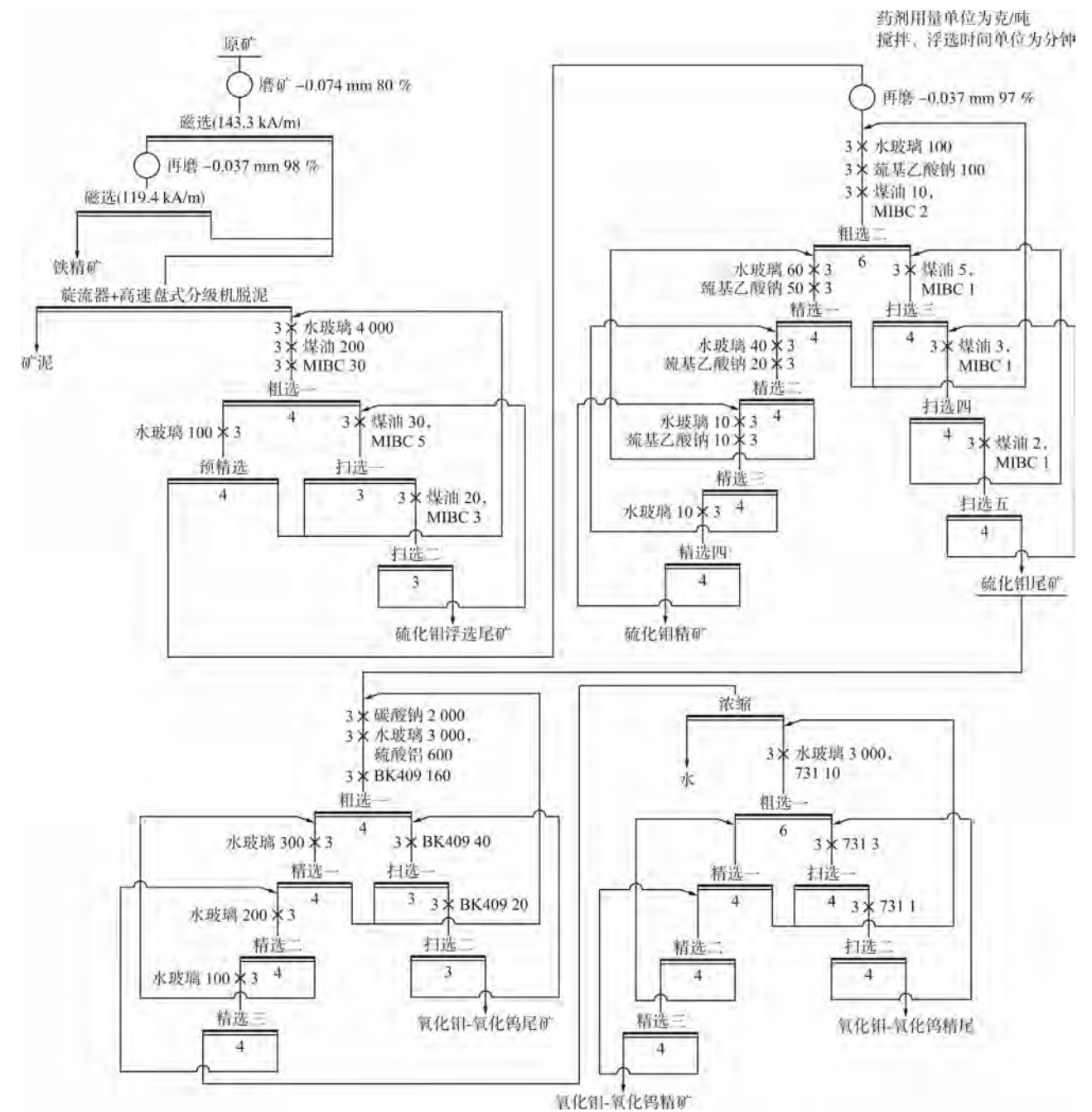


图 3 闭路试验流程
Fig. 3 Closed-circuit test flow chart

表 11 闭路试验结果
Table 11 Closed-circuit test results

产物	产率/%	品位/%				回收率/%			
		铁	钼	钨	CaF ₂	铁	钼	钨	CaF ₂
铁精矿	2.11	63.11	0.02	0.09	0.47	36.44	0.35	1.61	0.08
矿泥	8.10	2.63	0.09	0.07	7.49	5.84	5.38	4.78	5.08
硫化钼精矿	0.11	1.08	45.76	0.98	1.03	0.03	35.41	0.85	0.01
硫化钼尾矿	0.22	3.70	0.70	0.52	12.05	0.23	1.14	0.95	0.23
氧化钼-氧化钨精矿	0.28	0.56	15.88	22.65	38.90	0.04	32.34	51.84	0.91
氧化钼-氧化钨精尾	5.18	0.55	0.12	0.13	61.70	0.78	4.54	5.52	26.79
氧化钼-氧化钨尾矿	84.00	2.46	0.03	0.05	9.50	56.64	20.84	34.45	66.90
原矿	100.00	3.65	0.14	0.12	11.93	100.00	100.00	100.00	100.00

粒度细、嵌布关系密切,属于矽卡岩型难选多金属矿石。

2)“分级浮选”和“分质浮选”均采用旋流器+高速盘式分级机进行预先脱泥,相对稳定了每个系列矿石性质,但流程繁杂、脱泥设备高速盘式分级机堵塞频繁导致运转率低,难以大规模工业应用。

3)采用相对简单的碎磨—磁选—脱泥—浮选工艺流程,获得了与“分级浮选”和“分质浮选”相近的回收技术指标。浮选前预先脱除原生矿泥及次生矿泥,是确保浮选流程顺畅、降低药剂耗量及稳定有价矿物回收指标的主要措施。

[参 考 文 献]

[1] 矿冶科技集团有限公司. 某钨钼矿实验室选矿试验研究报告[R]. 北京:矿冶科技集团有限公司,2020.

[2] 长春黄金研究院有限公司. 某难选钨钼矿高效回收工艺技术开发报告[R]. 长春:长春黄金研究院有限公司,2020.

[3] 凯瑞斯矿业设备技术(北京)有限公司. 某钨钼矿 KRS 智能干法分选机分选试验报告[R]. 北京:凯瑞斯矿业设备技术(北京)

有限公司,2022.

[4] 天津美腾科技有限公司. 某钨钼矿试验研究及分析报告[R]. 天津:天津美腾科技有限公司,2022.

[5] 中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所. 某钨钼矿选矿试验研究报告[R]. 郑州:中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所,2010.

[6] 中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所,国家非金属矿资源综合利用工程技术研究中心. 某钨钼矿 22 吨/日选矿扩大试验研究报告[R]. 郑州:中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所,国家非金属矿资源综合利用工程技术研究中心,2011.

[7] 东北大学. 某难处理钨钼矿石提取新技术研究报告[R]. 沈阳:东北大学,2022.

[8] 中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所,国家非金属矿资源综合利用工程技术研究中心. 某钨钼矿 1[#]矿体选矿扩大试验研究报告[R]. 郑州:中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所,国家非金属矿资源综合利用工程技术研究中心,2013.

[9] 中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所,国家非金属矿资源综合利用工程技术研究中心. 某钨钼矿工业试验报告[R]. 郑州:中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所,国家非金属矿资源综合利用工程技术研究中心,2016.

Experimental research on ore-dressing in a large-scale tungsten – molybdenum mine

Lu Zhaofeng¹, Wang Muzhi², Yang Xiaolong¹, Yin Kun¹, Wang Haidong¹

(1. China National Gold Group Co., Ltd.; 2. Kichi – Chaarat Closed Stock Company)

Abstract: The molybdenum oxidation rate of a large-scale tungsten – molybdenum mine reaches 42.45 %. The intimate association of molybdenum, tungsten, iron, and fluorite minerals, with fine particle size, and high content of calcium-magnesium silicates, carbonates, and clay minerals, distributed extremely uneven, poses challenges in ore-dressing. To address this complexity in processing polymetallic ores, an industrializable and relatively simple crushing and grinding – magnetic separation – desliming – flotation process was adopted. This process yielded molybdenum sulfide concentrate (containing 45.76 % molybdenum), molybdenum oxide – tungsten oxide concentrate (containing 15.88 % molybdenum and 22.65 % tungsten), and iron concentrate (containing 63.11 % iron). The recovery rates of molybdenum, tungsten, and iron were 67.75 %, 51.84 %, and 36.44 % respectively, achieving effective resource recovery. Pre-desliming before flotation facilitates smooth flotation operations, reduces reagent consumption, and stabilizes the recovery of valuable minerals.

Keywords: molybdenite; scheelite; tungsten – molybdenum – calcium minerals; clay minerals; magnetic separation; desliming; flotation