

国内外钼矿

综合利用概况

金堆城钼业公司 董允杰

目前国内外已开采和未开采的钼矿山可以说都是综合性矿床。钼矿山的特点是矿石中钼含量低,从千分之几到万分之几。且一般还含有多种有价元素组份,如含有大量硫、铁、铜、铼等;从近代概念来说,只有充分地综合利用钼矿床的主要和次要组分才是合理的。矿物原料加工技术的发展方向应该是结合环境保护,扩大矿物资源,提取其中全部有价组分,实现无废物加工工艺。

我国对资源的综合利用一直非常重视,综合利用被认为是我国的一项重大技术经济政策,也是国民经济和社会

发展中一项长远的方针。1996年,国务院又批转了《关于进一步开展资源综合利用的意见》,对资源综合利用的项目无论在税收、投资、财政或是价格方面均给与长期优惠政策。为了进一步促进我国钼矿资源综合利用产业的形成,现将国内外钼矿山综合回收有价金属的情况作一介绍,以供参考。

1 我国钼矿综合利用情况

我国钼矿资源丰富,截至1992年底,全国共有探明储量的大中小型钼矿区230个,保有钼金属储量855万t,其中1万t钼储量规模的大中型钼矿区65个,占全国钼矿区总数的28%,保有储量825万t,占有总储量的近97%。我国钼矿贫矿多,平均品位大于0.1%的大中型钼矿床25个,储量324万t,占全国总储量的37.8%。其中钼品位大于0.2%的4个,储量13.5万t,仅占全国总储量的1.6%。我国共伴生钼矿床储量占全国钼总储量的22%。但品位低,有的较难选。

目前,我国正在开采的大中小型钼矿山共计40多个。年产钼精矿2万t的一个,3000t左右的两个,1000~1500t的两个,其它均为1000t以下的小矿山。下面就已开展综合利用的主要矿山分别作一介绍。

1.1 金堆城钼矿综合利用情况

金堆城钼矿是我国目前最大的钼生产基地。年产钼精矿(按含Mo45%计算)约2万t。该矿除了钼矿物外,还有20多种矿物,其主要组成:辉钼矿0.2%、石英26%、钾长石8%、绿泥石6%、斜长石6%、黄铁矿3%、黄铜矿8%、萤石2%、黑云母49%……。多元素分析见表1:

表1 金堆城原矿多元素分析(%)

元素	含量	元素	含量
SD ₂	56.23	Cr	0.0074
Al ₂ O ₃	11.10	Ga	0.0016
CaO	3.07	Be	0.002
MgO	2.99	Co	0.0015
TiO ₂	1.28	Fe	8.00
ZrO ₂	0.02	Cu	0.047
V	0.027	Mo	0.092
Sn	0.0014	Pd	0.018
Zn	0.07	Ba	<0.01
S	2.70	As	<0.010
Ni	0.00324	Au	0.09g/t
Rc	<0.0005	Ag	1.90g/t

金堆城钼矿现在回收的元素除了钼以外,还有铜、硫和铁。正在研究回收的有铋、镍、铈、钛和锰等。

金堆城钼矿从1986年开始回收铜金属,每年回收铜1500t左右,年经济效益百万元以上。铜精矿中还富集了可计价的银90~100g/t及34%左右的硫。金堆城钼矿由于钼铜伴生密切,在钼粗选段,钼铜一起上浮;在钼精选段,铜矿物被氰化物抑制,约70%富集在精选尾矿中,这部分铜矿物嵌布粒度小,但均已单体

解离。故对钼精矿精选尾矿,采用稀释,浓密脱药,提高浓度到 20%~25%,然后加硫酸铜搅拌活化,以乙黄药为捕收剂,2#油为起泡剂的浮选工艺,获得含 Cu16% 以上的铜精矿,铜回收率 75% 以上。

金堆城钼矿从 1980 年开始选硫,但由于种种原因,直至 1994 年,各项指标才达到了设计能力,现在硫的实际回收率 70%,硫精矿年产量(按含硫 35% 计)约 40 万 t(硫精矿含 S 实际为 40%),年产值约 54 万元。硫精矿的选矿工艺为先选钼,在其粗选尾矿中再选硫,造硫原矿含硫 28%,硫浮选工艺流程为两次精选,1 次粗选和两次扫选。

金堆城钼矿从 1994 年开始选铁(磁铁矿),选铁从选钼、选硫尾矿中进行,按每年 600 万 t 尾矿量计算,设计回收率为 65%,每年可回收磁铁精矿约 6 万 t。年创经济效益几百万元。该钼矿磁性矿物主要是磁铁矿,含铁量为 9% 左右。其工艺流程为弱磁选——粗精再磨——细筛自循环——反浮选脱硫。铁精矿 $Fe > 60\%$, $S < 0.18\%$ 。

现在正在进行研究的项目是从硫精矿焙烧渣中回收铁(FeO_3)、钴、镍、锌和铜。经对硫精矿焙烧渣化验,其中有价金属 $Fe(FeO_3)$ 50% 左右, CoO 0.19%、 NiO 0.08%、 ZnO 0.63%、 CuO 55%。该渣经还原磁化焙烧法和氯化法焙烧,

Fe 回收率为 75%。钴回收率为 80%,镍回收率 50%,锌回收率为 75%。按金堆城矿每年可产硫精矿焙烧渣 35 万 t 计算,可回收铁 12 万 t、钴 300t、铜 900t、镍 140t、锌 160t。此外,从金堆城钼矿选矿总尾矿中回收超细钛白粉和氧化亚锰的工作也在进行。该矿每年总尾量约 660 万 t。1996 年对其分析, TiO_2 1% 左右, MnO 45%。用硫酸化焙烧法初步获得 TiO_2 和锰的回收率分别为 65% 和 70%。按上述矿量计算,每年可回收超细 TiO_2 约 6 万 t,氧化亚锰 1.8 万 t。以上两项的烟气排放也得到有效控制,均能达到国家排放标准。

1.2 杨家杖子矿务局综合回收情况

该矿从 1965 年开始从选钼尾矿中回收钼酸铵。尾矿中含 MoO 87%,虽然钼品位较低,但比原矿(含 MoO 15%)却高出许多倍。尾矿很细,80% 以上通过 320 目筛。在 320 目的细级别中,钼占有率竟达 90% 以上。故该矿首先采用次氯酸钠浸出精选尾矿,浸出液沉淀得钼酸钙,再用碳酸钠溶液转化,沉淀钼酸铵,溶液中钼回收率为 87.5%。此生产流程冗长,需经过 10 道工序,且回收率低; $NaOH$ 消耗量高,生产 1t 钼酸铵需 $NaOH$ 9.1t。1983 年该矿又改为溶剂萃取法生产工艺流程。此流程短,浸出液预处理后,

用叔胺萃取,氨水反萃取,净化沉淀钼酸铵。它比沉淀法减少了 4 道工序,工艺过程连续进行,钼回收率达 98% 以上,比沉淀法提高 10%。采用溶剂萃取法回收钼,可收到明显的经济效益,叔胺体系生产 t 钼酸铵的试剂材料费用与沉淀法相比,降低 33%,并且每年增收钼酸铵 4.3t,增产 9.7%。

杨家杖子矿每年从选矿尾矿中回收钼酸铵几百 t,年产值一百多万元。

1987 年杨家杖子矿对综合回收硫化铁进行了试验研究。该矿在钼粗选中由于添加黄药捕收剂,在粗精中富集了 18%~22% Fe 的硫化矿。研究结果为:把两段精选流程改为三段精选流程,甩三个尾矿。第一段精选是粗精矿再磨前,在水玻璃——硫酸铜——黄药的作用下,进行钼铁混选,甩掉 20%~30% 的脉石泥,使混合精矿中的硫化品位达到 25%~27% Fe ,到第二段精选中再进行钼铁分离,二段精选尾矿便是合格的硫化铁精矿。

1.3 洛阳栾川钼矿综合回收白钨

伴有大量白钨储量的洛阳栾川钼矿是世界上大型钼矿之一。该矿体三道庄矿区,白钨金属储量 45.51 万 t,约占世界白钨储量的 38.6%,平均品位 0.121%。为了回收这部分矿产资源,1987 年该

矿采用了螺旋溜槽加摇床处理浮钼尾矿流程,获得含 WO_3 65% 的白钨精矿,钨回收率为 45% 左右。回收白钨精矿是在该公司日处理 300t 矿石的选矿厂进行的,同时还回收了硫精矿。

1.4 其它厂矿的综合回收

1.4.1 新华钼矿综合回收铜 新华钼矿为矽卡岩——斑岩型钼矿床。除含钼金属外还含铜金属,其品位为 1.11%。该矿于钼精选尾矿中进行铜钼分离。首先采用 2 次扫选获得铜粗精矿,再用二扫一精选工艺获得合格的铜精矿。

1.4.2 闲林埠钼矿综合回收铁和铜 该矿是一个钼、铁、铜多元素矿山。日处理矿石量为 800~1000t。矿石中含 MoO 18%, Fe 33.55%, Cu 0.15%……。其选矿工艺为:碎矿用三段一闭路流程,最终碎矿粒度—15mm。选矿用一段磨矿,铜—钼混合浮选,一粗二扫二精,尾矿经浮选疏后,再磁选铁。铜—钼混合精矿用 Na_2S 抑铜、煤油浮铜,经一粗、四精、二扫选工艺获合格钼精矿和铜精矿。铁精矿品位 60%,铁收率 65.7%,铜精矿品位 13%,铜收率 80.4%。

1.4.3 德兴铜钼矿的综合回收 该矿是我国目前最大的铜生产基地,日处理矿石 12 万 t,每日可产含铜 26.4% 的铜精矿 1980t,含钼 45% 的

钼精矿约 30t,硫精矿(含 S 30%) 280t。矿体中除含黄铜矿外,还含辉钼矿 0.0188%,黄铁矿 3.00% 等。该矿为了综合回铜、钼、硫等有价值成分,采用了第一段为混合浮选铜、钼、硫的混合浮选流程,然后将铜、钼、硫混合粗精矿经再磨,入第二段铜钼与硫的分离浮选,分离尾矿进行选硫,分离精矿再经铜钼分离,分别得到铜精矿和钼精矿。

1.4.4 株洲硬质合金厂用氧压煮法处理含铼钼精矿,钼品位 43%~47%, Re 0.04%~0.06%。用此法得仲钼酸铵,钼回收率 98%~99% (实际收率为 95% 左右)。铼回收率 96%~98%。较好地回收了钼精矿中的铼。

1.4.5 国营 276 厂从铀钼共生矿中综合回收钼加铼 通过高压浸出萃取分离,处理低品位矿,钼铼一起被回收,通过树脂交换法从高压浸出液中回收钼。这些方法均可制备高纯度钼酸铵产品。

1.4.6 吉林铁合金厂采用多膛炉处理钼精矿时从烟气中回收铼 多膛炉为 8 层,焙烧效率 60~70 $\text{kg}/\text{m}^2\text{d}$,焙砂中钼含量大于 50%,硫含量低于 0.25%,铼的回收率为 60%~70%。

2 国外钼矿综合利用情况

国外钼矿山综合回收的有价值金属较多,因为回收技术

较高。

2.1 美国克莱马克斯钼选矿厂的有综合回收

该矿日处理矿石 6 万短 t,矿石中含 MoS_2 0.28%, WO_3 0.03%,锡痕量, FeS_2 1.5%。综合回收的有黄铁矿、钨、锡和独居石。综合回收采用重、浮、磁选联合流程。矿石粗磨后的浮选作业为一次粗选和二次扫选,扫选泡沫依次返回,扫选尾矿送到副产品回收车间。该车间有 24A 型 5 圈 Humphries 螺旋矿机 784 台。给矿含 WO_3 0.03%,精矿含 WO_3 0.08%~0.1%,精矿进入 4 台 D10B 水力旋流器,溢流为尾砂,沉砂去进行黄铁矿浮选(36 英尺 Weining 浮选机 12 台)。黄铁矿被选出后的尾矿送入 20 台 Diester 摇床,精矿含 WO_3 36%,进入两台 12 英寸的 Wanco 分级机,沉砂送去进行独居石浮选。Stearns 浮选机两排,每排 8 槽,尾矿经分级、干燥后送去磁选。8 极 Dings 横向胶带磁选机 1 台,磁性矿进一台 4 极 Dings 横向胶带磁选机选出含 WO_3 68%~70% 的钨精矿。非磁性矿石也进一台 4 极 Dings 横向胶带磁选机,非磁性矿石为锡精矿,含锡 25%。

此外,该矿还用湿法回收硫化钼浮选尾矿中的氧化钼,处理矿量 6000 短 t/日,先用旋流器富集可得 2000 短 t/日矿泥, Mo 品位从 0.12%~0.14% 提高到 0.25%~0.

35%，然后用亚硫酸浸出，再用活性炭吸附，氨洗涤，得出钼酸铵细晶，然后再焙烧成99.8%的 MoO_3 。

该矿年回收锡466t， WO_3 733t，黄铁矿35601t，独居石266t。经济效益巨大。

2.2 俄罗斯某钼矿的综合回收

该矿矿石中除含钼外，还含有少量的铜、钨、铋、黄铁矿、云母、萤石，在矿石的脉石部分，长石、云母、石英均具有工业价值。该矿除可获得含 $\text{Mo} > 50\%$ 的钼精矿外，还可获得含有硒、碲的钼精矿，黄铁矿精矿，铋、钨、磁铁矿产品。分出的部分含 K_2O 和 $\text{Na}_2\text{O} > 3\%$ 。其工艺流程见图1。

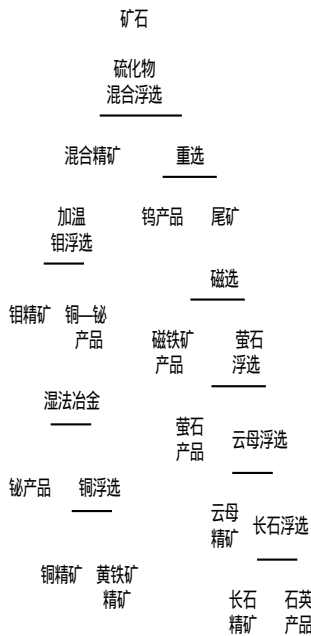


图 钼矿石选别原则流程

2.3 国外钼矿山和铜钼

矿山回收铼

世界上许多钼矿床和铜钼矿床中均含有铼。国外一些主要钼矿山和铜钼矿山产出的钼精矿中的含铼情况见表2。

表2 国外主要钼矿和铜钼矿生产的钼精矿中含铼量

单位: g/t	
厂名	
美国 克莱马克斯	3
魁斯塔	12
宾厄姆	360
奇诺	800
麦克吉尔	1650
迈阿密	200
巴格达	200
智利 丘吉卡马达	230
埃耳—萨尔瓦多	570
埃耳—特尼恩特	440
俄罗斯 科德扎兰	510
阿尔马雷克	230
拉吉多尔	1000
卡吉吉尔	290

铼不形成单独矿物，而以类质同相进入辉钼矿晶格中，在钼精矿中铼也得到了富集。国外，铼一般在焙烧钼精矿的烟尘中加以回收，如美国钼公司就是如此，而俄罗斯则是在处理铜—钼矿中用湿法回收铼。据统计，国外约90%的铼是从辉钼矿中提炼出来的，因为辉钼矿中的铼含量多于其它所有矿物。

3 对我国钼矿山综合回收有价金属的建议

我国钼产量约占世界钼产量的25%，已开采的钼矿床多为复合矿，如钼铜矿、钼钨矿和以钼为主的多种金属矿床。目前综合利用虽然已取得了一些进展，但与工业发达国家相比，综合利用程度差距仍较大。如栾川钼矿中的白钨浸染粒度细，回收率只有45%；我国年生产4万多t钼精矿中的铼(10~100g/t)几乎没有回收；其中的硒、碲、镓等均未回收。故提出以下建议：

3.1 提高对钼矿山综合利用重要意义的认识

钼矿山的资源合理利用，在于不断提高其有价元素利用的综合系数，最大限度地综合回收，这是钼矿山和冶金矿山发展的主要趋势，也是发展钼业经济的主要任务之一。

搞好矿山的综合利用不仅可减少三废污染，而且可充分合理地利用有限的矿物资源，同时还可取得大的经济效益，对国民经济的发展和建设有着重要的意义。

实践证明，综合利用好的单位，对综合利用的意义也理解深刻。

3.2 加强综合利用的科研工作

(下转第8页)

7030	7050	7278	8111	8030
7031	7050A	7278A	8211	8130
7032	7150	7090	8112	8040
7033	7055	7091	8014	8050
7040	7060	7093	8015	8076
7039	7064	8001	8016	8176
7046	7072	8005	8017	8077
7146	7472	8006	8018	8177
7049	7075	8007	8019	8079
7049A	7175	8008	8020	8280
7149	7475	8009	8021	8081
7249	7076	8010	8021A	8090
7349	7277	8011	8021B	8091
7449	7178	8011A	8022	8093

附表 3 各时期或年份注册的合金数

1954~ 1955	63	1976~ 1980	60
1956~ 1960	25	1981~ 1985	36
1961~ 1965	22	1986~ 1990	61
1966~ 1970	21	1991~ 1995	49
1971~ 1975	60	1996	9

附表 4 各签约方注册的合金数及注册合金的类别

签约方	铝及铝合金	1系纯铝	1系	2系	3系	4系	5系	6系	7系	8系	总数
美国		10	18	37	17	18	44	42	37	24	247
欧洲铝协会		3	1	4	1	3	14	5	2	3	36
德国		1	1	1	2	1	6	3	1	1	17
挪威			1		2	4	1		3	1	12
法国			5	4	2	2	4	7	6	1	31
澳大利亚			3		2		2	3			10
西班牙			1		1				2	1	5
英国				3		1	2	2	5	3	16
阿根廷				2	3		1		4		10
瑞士				1				5	1		7
欧洲航天设备制造商协会				1							1
荷兰					1			1		1	3
日本							2		1	1	4
意大利							1	2	2	1	6
比利时							1				1
总数		14	30	53	31	29	78	70	64	37	406

(上接第 12 页)

矿石原料综合利用涉及到一系列复杂的科学技术问题, 因此应加强综合利用方面的科学研究工作。

根据矿物分选特性, 从难选矿石中最大限度地综合回收有价值组分, 是提高矿石综合利用系数的主攻方向, 如采用相应的选矿联合流程, 选一冶联合流程等。故应研究如何利用矿物颜色、比重、磁性、电性、浮游性等差异, 采用光电选、重选(重介质、跳汰、摇床、极克特圆锥选矿机等)抛尾磁

选、去铁、浮选、静电选等联合流程; 对一些细粒或微细粒浸染的难选矿石, 可研究预先采用火法或湿法冶金处理来改善下一步的选别工艺, 或研究在冶金过程中如何加上物理选矿方法处理, 使难选矿石变为易于富集的物料等。

为提高原料综合利用系数, 还应重视堆存的老尾矿和低于工业品位的表面矿的综合利用研究。据统计, 我国钼矿山精选尾矿中含 MoO_3 5% ~ 1%, 比原矿品位高 8~ 10

倍, 选矿厂一般是返回再选, 但是精选尾矿多为细泥状, 难以浮选富集, 甚至对精选造成不良影响。我国钼矿山每年产出钼细泥折合金属钼 500~ 600t, 相当一个大中型钼矿山全年金属钼产量。因此, 重视从尾矿和堆存尾矿中综合回收有价值矿物也应是研究的重要方面之一。

参考文献(略)

注: 应为 53t, 4.3 万 t; 氧化亚锰含锰 2.1 万 t。——编者