

钼铅锌矿选冶的试验研究^①魏宗武¹, 韦旭²

(1. 广西大学 资源与环境学院, 广西 南宁 530004; 2. 广西大学 化学化工学院, 广西 南宁 530004)

摘要: 针对某难选的钼酸铅、锌混合矿, 采用水浸-加温碱浸-浸渣浮选联合选冶流程进行试验研究, 结果表明: 采用先浸钼后浮铅锌的选别流程是可行的并取得较好的分离效果, 为资源综合利用提供有效依据。

关键词: 彩钼铅矿; 浸出; 选冶流程; 碱渣浮选

中图分类号: TD925 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-6099(2007)02-0037-03

Experimental Study on the Beneficiation-metallurgy Processing of Mo-Pb-Zn Polymetallic Ore

WEI Zong-wu¹, WEI Xu²

(1. College of Resources and Environment Guangxi University, Nanning 530004, Guangxi, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, Guangxi, China)

Abstract: Wulfenite containing lead molybdate and zinc molybdate is difficult to be separated by flotation. A combined method of beneficiation-metallurgy, water leaching-calefactive alkaline leaching-flotation of leached dregs, was introduced. The results show that the process to carry out Pb-Zn flotation after the molybdenum was leached out is feasible, as a preferable separation effect can be obtained. This novel technique can provide more available reference for the comprehensive utilization of resources.

Key words: wulfenite; leaching; beneficiation-metallurgy; flotation of alkaline dregs

彩钼铅矿($PbMoO_4$)因钼离子、铅离子以化合物结构的形式共生于同一分子中, 并且常伴生 S、Fe、Zn 等元素, 用传统的选矿方法很难分选^[1]; 长期以来, 大量的彩钼铅矿仅作为铅锌矿利用, 致使宝贵的稀有金属钼大量丢失, 造成极大的资源浪费。本文通过原矿-磨矿-浸钼-浮选选冶联合流程, 获水浸沉钼产品钼酸钙, 钼品位 15.96%, 回收率 18.76%; 碱浸沉钼产品三硫化钼, 钼品位 28.13%; 回收率 55.36%, 铅回收率 57.36%, 锌回收率 80.86% 的较好指标。

1 矿石性质

矿石中主要有用矿物为彩钼铅矿、辉钼矿、闪锌矿、黄铁矿以及少量钼华、钼酸钙矿、菱锌矿、铜矿物等; 脉石矿物主要是褐铁矿、石英、方解石等。试样化学分析结果见表 1, 化学物相分析见表 2。

表 1 试样化学多元素分析结果(质量分数)/%

Mo	Pb	Zn	Cu	总硫
0.485	2.05	2.65	0.0012	35.63

表 2 试样化学物相分析结果

物相	名称	含量/%	占有率/%
钼物相	氧化钼	0.43	88.66
	硫化钼	0.055	11.34
	总钼	0.485	100.00
铅物相	硫化铅	1.83	78.88
	氧化铅	0.490	21.12
	总铅	2.32	100.00
锌和相	硫化锌	2.59	91.94
	氧化锌	0.227	8.06
	总锌	2.817	100.00

化学分析结果表明, 试样中钼、铅、锌金属含量均已超过有用矿物回收利用的工业开采品位, 其中尤以钼的回收利用价值较大。化学物相分析结果可知, 钼矿物已深度氧化, 氧化率高达 88.66%。

2 试验方案、设备及药剂

2.1 试验方案

由化学分析结果和矿物可选性特点可知, 要想获得理想的钼铅分离相当困难, 而锌矿物可在选钼、铅后

① 收稿日期: 2006-09-15

作者简介: 魏宗武(1974-), 男, 贵州思南人, 硕士, 主要从事矿物资源综合回收利用的研究与教学工作。

采用浮选方法获得。通过对比研究,最终确定试验为“化学选矿(浸钼)-浮选”方案。

2.2 试验设备、药剂

试验所用设备包括 XFG 系列挂槽式浮选机和 XFD 系列单槽浮选机; XMQ240 × 90 锥形球磨机与 XMB-70 三棍四筒球磨机; 501 型超级恒温器。

试验所用捕收剂煤油、丁铵黑药、丁黄药, 起泡剂松醇油均为工业用药剂; 调整剂 Na_2CO_3 、 ZnSO_4 、 CaCl_2 、 NaOH 、 NH_4Cl 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 、 Na_2S 等均为分析纯试剂, 试验用水为自来水。

3 试验及结果

3.1 磨矿试验

取单元试样 500 g, 加水 300 mL 于三棍四筒球磨机磨矿, 经一定时间磨矿后, 于 0.074 mm 筛子湿筛, 筛上物烘干后再检筛称重, 计算得到某确定的磨矿时间下的 -0.074 mm 粒级百分含量, 试样的磨矿时间与细度的关系见表 3。

表3 试样的磨矿时间与细度的关系

磨矿时间/min	-0.074 mm 粒级含量/%
0	56.90
3	67.40
5	72.40
10	76.70

磨矿试验结果可知, 试样可磨性好, 矿石氧化含泥多, 未经磨矿时试样中小于 -0.074 mm 粒级占 56.90%, 考虑到后续浮选铅、锌矿物, 试验确定磨矿细度为 -0.074 mm 粒级占 70%, 故磨矿时间控制在 4.5 min。经检验, 磨矿 4.5 min 试样细度为 -0.074 mm 粒级占 70.56%。

3.2 水浸出液沉钼试验

由于钼矿物深度氧化, 磨矿后排出矿浆中的水呈深蓝色, 遂取沉淀上清液送化验, 该上清液中含 Mo 高达 727 mg/L, 说明试样中可溶钼含量高, 应予以回收利用。

从水浸母液的离子组成可见, 欲获好的钼产品, 必须先去除溶液中的杂质离子。试验采用了 Na_2CO_3 和 NaOH 作杂质沉淀剂, 结果表明采用 NaOH 比 Na_2CO_3 用量少, 易操作控制, 当调整 $\text{pH} = 7.0 \sim 7.5$ 时, 沉钼效果较好。

沉钼试剂可有多种, 本试验通过对比, 从中选出 CaCl_2 和 NH_4Cl 两种试剂。

取水浸母液 200 mL, 经化验得含钼 1.683%。往

水浸母液中添加 10% NaOH 溶液调 $\text{pH} = 7.0 \sim 7.5$ 沉钼沉锌后加不同的沉钼试剂以回收钼, 试验结果见表 4。

表4 不同沉钼试剂的试验结果

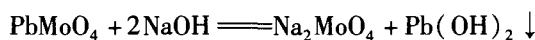
药剂名称	用量/g	沉淀物质量/g	Mo 含量/%	回收率/%
CaCl_2	0.4	1.1	12.58	41.11
	0.6	1.8	15.96	58.61
	0.8	2.3	9.09	62.11
NH_4Cl	0.8	0.32	20.11	19.12
	1.2	0.45	19.74	26.39
	1.6	0.62	14.57	26.84

表 4 结果可见用 CaCl_2 作沉钼剂产品质量低但钼回收率高, 用 NH_4Cl 则产品质量较好, 但钼回收率低。

3.3 浸钼试验

彩钼铅矿的浸出方法主要有酸法、碱法以及苏打烧结-水淬等^[2-3]。由于组成复杂, 对浸钼过程的选择性要求比较高, 相比而言, 碱法浸钼要优于酸法和烧结-水淬法, 同时, 碱法浸钼对环境的污染也较小。

先后探索对比了 Na_2S 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 、 NaOH 、 Na_2CO_3 和 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$ 等浸钼试剂对浸钼的效果, 结果发现, 采用 Na_2S 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 浸钼时常温下浸出率较低, 加温浸出由于逸出 H_2S 和 NH_3 , 污染环境, 且浸出率反而降低; Na_2CO_3 浸钼试剂用量太大, 并使浸出体系化学过程复杂化, 对比结果考虑选用 NaOH 作浸钼试剂。其浸出化学反应式为:

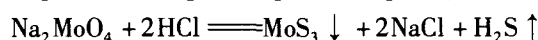
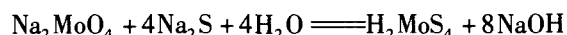


分别比较了常温、80℃、100℃条件下 5%、10%、15% 的 NaOH 浸钼的试验效果, 考虑到药耗, 以温度为 100℃ 时, 10% NaOH , 液固比为 2, 浸出时间为 2 h 效果最好, 获浸出母液含 Mo 1 321 mg/L, 钼浸出作业回收率 82.10% (对原矿 58.83%) 的较好指标。

浸出后钼以 Na_2MoO_4 形态存在于母液中, 欲使其成为钼产品, 可用酸法沉淀使其呈 H_2MoO_4 产出, 其化学反应式为:



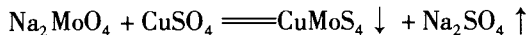
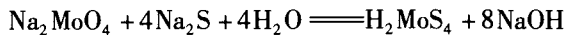
上式反应要求将母液 pH 从原来的 13 以上降为 $\text{pH} = 1.5$ 左右, 因此需要消耗大量的酸。也可以先用 Na_2S 使钼转变为硫代钼酸盐, 然后加酸调 $\text{pH} = 2.5$ 左右热煮 2 h (或静置 24 h), 使钼呈三硫化钼形态析出。化学反应式为:



还可以将浸出母液用酸调 $\text{pH} = 6$ 左右, 添加

CaCl₂, 在 90 ~ 100 °C 时搅拌 20 ~ 30 min, 使钼呈钼酸钙形态产出。

碱法沉钼是将物料用 10% 的 NaOH 浸钼获母液后, 添加 Na₂S 使钼转化为硫代钼酸盐, 然后添加 CuSO₄ 使钼以 CuMoS₄ 沉淀析出, 但此法 Mo 品位较低^[4-5], 其化学反应式为:



几种浸钼试验结果见表 5。

表 5 沉钼试验结果

沉钼方法	产品	质量/g	Mo 含量/%	作业回收率/%
直接酸沉钼法	H ₂ MoO ₄ 沉淀	0.7	32.20	56.88
转化后酸沉钼法	MoS ₃ 沉淀	1.35	26.13	89.01
CaCl ₂ 沉钼法	CaMoO ₄ 沉淀	1.88	14.17	67.22

表 5 结果可见, 浸钼母液采用 Na₂S 转化后盐酸沉钼, 钼产品以三硫化钼形态产出的效率最高。

3.4 浸渣浮选

试样经磨矿-水浸-碱浸后, 浸渣经化学分析, 含 Mo 0.063%, 含 Pb 1.68%, 含 Zn 2.02%, 说明水浸、碱浸对钼的浸出比较有效, 铅矿物、锌矿物的损失不大, 但由于试样经加温碱浸, 铅、锌矿物的可浮性已受到严重影响, 因此给后续的浮选作用带来较大困难, 通过多种浮选工艺进行探索比较后采用如图 1 的试验流程回收铅锌, 试验结果见表 6。

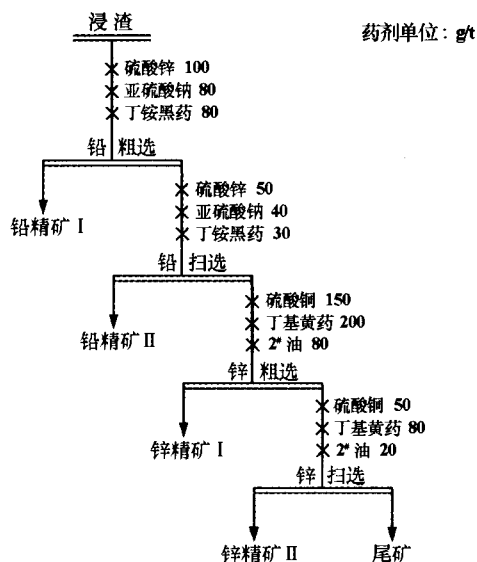


图 1 浸渣浮选开路试验流程

表 6 铅锌浮选试验结果

产品名称	产率/%	品位/%		回收率/%	
		Pb	Zn	Pb	Zn
铅精矿 I	5.87	10.99	1.71	38.39	4.97
铅精矿 II	4.91	6.49	1.01	18.97	2.45
锌精矿 I	19.37	1.02	7.36	11.77	70.55
锌精矿 II	8.32	1.76	2.50	8.74	10.31
尾矿	61.53	0.60	0.38	22.13	11.72
原矿(浸渣)	100.00	1.68	2.02	100.00	100.00

由表 6 试验数据可知, 开路浮选条件下获得铅回收率 57.36%, 锌回收率 80.86% 的较好指标。

4 结 语

1) 彩钼铅矿可浮性差、难硫化, 采用先浸钼后浮选回收铅、锌的选冶联合流程能有效回收钼。钼产品分为两部分: 水浸沉钼以钼酸钙产出, 含 Mo 10.96%, 回收率 15.76%, 碱浸收钼以三硫化钼产出, 含 Mo 26.13%, 回收率 52.36%, 钼金属总回收率为 68.12%。由于矿石矿物物相组成复杂, 钼矿物深度氧化, 浸钼过程大量杂质离子进入溶液是钼产品质量不高的主要原因。

2) 加温碱浸是适合本复杂难选矿石选择性浸钼的一种工艺。以 10% NaOH 作浸出剂, 液固比为 2, 温度 90 ~ 100 °C, 浸出 2 h, 一次浸出获浸出母液含 Mo 1321 mg/L, 浸出率为 58.83% (对原矿); 采用 Na₂S 先转化后用 HCl 沉钼以三硫化钼形态产出时, 产品质量界中, 含 Mo 26.13%, 沉淀率为 89.01%。

3) 经碱浸后的铅、锌矿物由于矿物的可浮性受到破坏, 虽然铅、锌质量不高, 但分别获得了 57.36% 和 80.86% 的较好回收率; 对于彩钼铅矿的分离, 采用选冶流程相结合能够取得较好的分离效果, 使资源得到充分利用。

参考文献:

- [1] 秦文峰, 彭金辉, 樊希安, 等. 利用钼酸钙废物制取钼酸铵的新工艺[J]. 矿产综合利用, 2003(1): 45-48.
- [2] 张邦胜, 张启修, 肖连生. 钼酸根硫化新工艺研究[J]. 稀有金属, 2002(1): 35-38.
- [3] 绪小鹏. 常见钼酸铵酸沉异料的处理[J]. 中国钼业, 1995(6): 23-24.
- [4] 《浸矿技术》编委会编. 浸矿技术[M]. 北京: 原子能出版社, 1994.
- [5] 李洪桂. 稀有金属冶金学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1990.