

doi:10.3969/j.issn.1671-9492.2024.11.004

湖南某钼铋硫化矿浮选工艺优化试验研究

柴旭建^{1,2}, 李锡康^{1,2}, 林上勇^{1,2,3,4}

- (1. 中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙 410083;
2. 中南大学 战略含钙矿物资源清洁高效利用湖南省重点实验室, 长沙 410083;
3. 武汉科技大学 国家环境保护矿冶资源利用与污染控制重点实验室, 武汉 430081;
4. 中原关键金属实验室, 郑州 450001)

摘 要:湖南省某钼铋硫化矿含钼 0.05%、铋 0.1%, 传统浮选工艺流程为钼铋硫全浮—钼与铋硫分离—铋硫分离, 存在钼、铋金属回收率较低且药剂制度复杂、药剂用量较大、生产成本较高等问题。为强化钼铋分离, 引入次氯酸钙代替硫化钠作为铋抑制剂, 对该钼铋硫化矿的浮选工艺进行了优化。新的浮选工艺为钼铋混浮—钼铋分离—硫浮选, 可获得钼品位为 42.02%、钼回收率为 81.45% 的钼精矿和铋品位为 42.23%、铋回收率为 76.38% 的铋精矿。相比于传统浮选工艺, 新工艺将钼精矿的品位和回收率分别提高了 1.63 和 2.35 个百分点, 铋精矿的品位和回收率分别提高了 11.98 和 9.21 个百分点, 同时降低了选矿废水的 pH、COD、固体悬浮物以及部分重金属离子的含量, 具有较好的工业价值和广阔的应用前景。

关键词: 钼铋硫化矿; 选择性分离; 次氯酸钙; 清洁生产

中图分类号: TD952

文献标志码: A

文章编号: 1671-9492(2024)11-0033-11

Experimental Study on Flotation Process Optimization of a Molybdenum-Bismuth Sulfide Ore in Hunan

CHAI Xujian^{1,2}, LI Xikang^{1,2}, LIN Shangyong^{1,2,3,4}

- (1. School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China;
2. Key Laboratory of Hunan Province for Clean and Efficient Utilization of Strategic Calcium-containing Mineral Resources, Central South University, Changsha 410083, China;
3. Wuhan University of Science and Technology, State Environmental Protection Key Laboratory of Mineral Metallurgical Resources Utilization and Pollution Control, Wuhan 430081, China;
4. Zhongyuan Critical Metals Laboratory, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: A molybdenum-bismuth sulfide ore in Hunan Province contains 0.05% molybdenum and 0.1% bismuth. And the traditional flotation process, i.e., full flotation of molybdenum-bismuth-sulfur-separation of molybdenum from bismuth-sulfur-separation of bismuth-sulfur, exists with low recovery of molybdenum and bismuth, complicated pharmaceutical system, larger dosage of pharmaceuticals, and higher production cost. In order to strengthen the separation of molybdenum and bismuth, calcium hypochlorite was introduced to replace sodium sulfide as bismuth depressant, and the flotation process of this molybdenum-bismuth sulfide ore was optimized. The new flotation process is molybdenum-bismuth mixed flotation-molybdenum-bismuth separation-sulfur flotation, which can obtain a molybdenum concentrate with molybdenum grade of 42.02% and molybdenum recovery of 81.45% and a bismuth concentrate with bismuth grade of 42.23% and bismuth recovery of 76.38%. Compared with the traditional flotation process, the new process increased the grade and recovery of molybdenum concentrate by 1.63 and 2.35 percentage points, and that of bismuth concentrate by 11.98 and 9.21 percentage points, and at the same time reduced the content of pH, COD, suspended solids, and some heavy metal ions in the beneficiation wastewater, which is of good industrial value and broad application prospect.

Key words: molybdenum-bismuth sulfide ore; selective separation; calcium hypochlorite; clean production

收稿日期: 2024-02-27

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFC2904504-4); 国家自然科学基金资助项目(52404309)

作者简介: 柴旭建(1993—), 男, 山西运城人, 博士研究生, 主要从事硫化矿浮选研究。

通信作者: 林上勇(1992—), 男, 江西上饶人, 博士, 副教授, 主要从事硫化矿浮选研究。

钼(Mo, VI B 族)是一种银白色难熔金属,因其具有熔点高、热膨胀系数小、高温强度大、导电性和导热性强等优点被广泛应用于医药器械、军工材料、电子电器、航空航天等领域^[1-2]。据统计,我国的钼资源储量为 2 918 万 t,我国是世界上最大的钼资源国^[3]。铋(Bi, V A 族)是一种具有微弱放射性的银白色或粉红色稀有金属,因其对人体无毒且不会致癌而被广泛的应用于医药、半导体、超导材料、核工业、储能电池等各个领域^[4]。我国是世界上最大的铋金属生产国和出口国,铋储量居世界首位,其中铋资源主要分布于湖南、广东、江西等地区^[5]。湖南某钼铋硫化矿含 Mo 0.05%、Bi 0.10%,属于典型的低品位伴生型钼铋硫化矿。现场生产采用钼铋硫全浮—钼优先—铋硫分离的浮选工艺流程来分选出辉钼矿、辉铋矿和黄铁矿三种硫化矿精矿。药剂制度上采用丁基黄药、乙硫氮和煤油作为不同分选阶段的捕收剂,硫化钠作为铋抑制剂,氰化钠和石灰为黄铁矿抑制剂。该工艺流程存在流程长、药剂制度复杂、有毒药剂使用较多、且部分药剂用量较大等问题,

其中尤以硫化钠最为突出^[6]。硫化钠可以在辉铋矿表面形成亲水性产物,而在辉钼矿表面形成疏水性产物,因此,通常被用来作为钼铋分选过程中铋的抑制剂^[7]。然而硫化钠的稳定性差,容易氧化失效,对辉铋矿的抑制效率低,因此在生产过程通常需要使用大量的硫化钠。然而大量硫化钠的使用又会造成矿浆物理化学性质改变,使得有价矿物回收困难,同时大量的硫化钠会散发有毒气体硫化氢,对工人和环境的潜在危害较大。据研究,次氯酸钙也可以对辉铋矿产生抑制作用,作为钼铋浮选分离过程中的铋抑制剂^[8]。因此,本文引入次氯酸钙代替硫化钠作为铋的抑制剂,同时对该硫化钼铋选厂浮选工艺流程进行优化,实现钼铋矿物的高效分离。

1 矿石性质

湖南某硫化矿矿石化学多元素分析结果见表 1。由表 1 可知,矿石中含有多种元素,主要的有价金属元素为钨(W)、钼(Mo)、铋(Bi)、铁(Fe)。主要的脉石元素为钙(Ca)、硅(Si)、铝(Al)、镁(Mg)、钾(K)。

表 1 矿石化学多元素分析结果

Table 1 Results of chemical multi-element analysis of the ore

/%

组分	W	Mo	Bi	Sn	Cu	Pb	Zn	Fe	S	CaO
含量	0.34	0.05	0.10	0.09	0.03	0.03	0.05	7.40	1.30	14.06
组分	CaF ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Mn	Na ₂ O	K ₂ O	P	C	其他
含量	20.27	31.80	7.64	1.44	0.78	0.62	1.60	0.03	1.23	11.14

采用 MLA 对矿石的物相和解离度做进一步分析,结果表明,矿石的矿物种类组成复杂,氧化矿主要有黑钨矿、白钨矿、锡石、磁铁矿等,硫化矿主要有辉钼矿、辉铋矿、黄铁矿、磁黄铁矿等。其中,矿石中的钼主要以辉钼矿的形式存在,含有少量的氧化钼;铋主要以辉铋矿的形式存在,含有少量的铋华和自然铋;铁的赋存形式复杂,包括黄铁矿、磁黄铁矿、磁铁矿、褐铁矿等,其中磁铁矿和褐铁矿的含量较高,在钼铋浮选前采用磁选脱除。矿石样品的粒度为-0.074 mm 占 75%。

2 选矿试验及结果讨论

2.1 钼铋混浮条件试验

2.1.1 捕收剂选择性对比试验

钼铋硫化矿的现场浮选工艺在粗选阶段采用煤油、乙硫氮、丁基黄药将辉钼矿、辉铋矿和黄铁矿全部浮出,未充分利用这三种矿物的天然可浮性差异,导致整个浮选工艺的分选效率低。因此,首先进行浮选动力学研究,考察粗选阶段煤油、乙硫氮、丁基黄药对上述三种矿物的选择性,试验流程如图 1 所示。

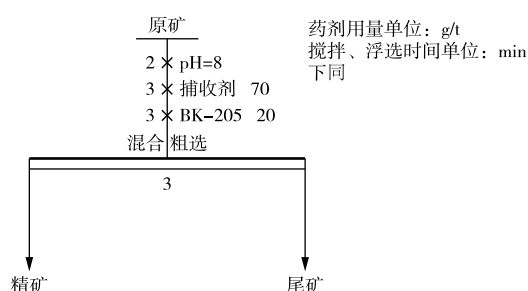


图 1 钼铋硫化矿常规捕收剂选择性对比试验流程

Fig. 1 Flowsheet of selective comparison test of conventional collector for molybdenum-bismuth sulfide ore

矿物浮选速率是表征矿物浮选特性的重要参数之一,也是浮选动力学研究的基础。通过浮选速率的变化可以直观反应浮选过程中浮选药剂和粒度等不同参数对矿物浮选的影响^[9]。在现有的众多浮选动力学模型中,Agar 提出的一级浮选动力学方程被视为经典的浮选动力学方程^[10],如式(1)所示。

$$R = R_{\infty} (1 - e^{-kt}) \quad (1)$$

式中, R 为矿物在时间 t 的累计回收率,%; R_{∞} 为理论最大回收率,%; k 为浮选速率常数, min^{-1} ;

t 为累计浮选时间, min。

在一级浮选动力学方程中, 理论最大回收率(R_{∞})和一级反应速率常数(k)可通过分批浮选试验来获得。然而, 研究发现, 改变浮选过程中的某一参数往往会造成 R_{∞} 和 k 同时变化, 这使我们难以仅用 R_{∞} 和 k 来比较不同试验条件下的浮选速率。为此, 本文在一级动力学方程的基础上引入改进的浮选速率常数 K_M (Modified rate constant)^[11] 和选择性指数 $S. I.$ (Selectivity index)^[12], 对其分别定义如下:

$$K_M = R_{\infty} \cdot k = \left. \frac{\partial R}{\partial t} \right|_{t=0} \quad (2)$$

$$S. I. (I/II) = \frac{K_M \text{ of Mineral I}}{K_M \text{ of Mineral II}} \quad (3)$$

K_M 即为累计回收率曲线 $t=0$ 时的斜率。 $S. I.$ 为矿物 I 相对于矿物 II 的选择性指数, 指数越大, 两种矿物实现分离的可能越高, 相反则两种矿物难以分离。三种矿物在不同捕收剂体系下的浮选速率曲线见图 2, 浮选动力学参数见表 2, 选择性指数见表 3。

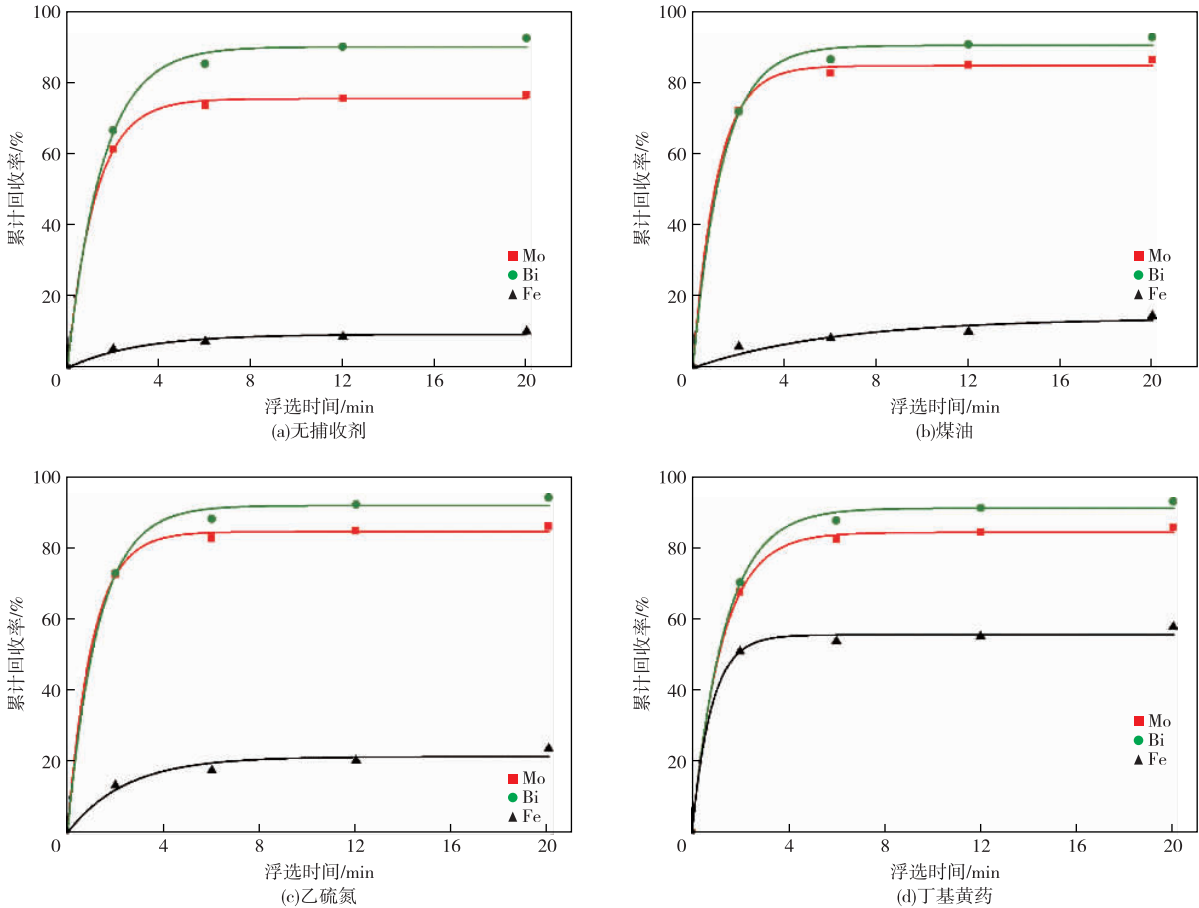


图 2 不同捕收剂作用下钼铋硫化矿中钼、铋、铁矿物累计回收率与浮选时间的关系

Fig. 2 The relationship between cumulative recovery of molybdenum, bismuth and iron minerals in molybdenum-bismuth sulfide ore and flotation time under the action of different collectors

表 2 不同捕收剂作用下钼铋硫化矿中钼、铋、铁矿物的理论最大回收率和浮选速率

Table 2 Theoretical maximum recovery and flotation rate of molybdenum, bismuth and iron minerals in molybdenum-bismuth sulfide ore under the action of different collectors

捕收剂种类	Mo		Bi		Fe	
	$R_{\infty} / \%$	k / min^{-1}	$R_{\infty} / \%$	k / min^{-1}	$R_{\infty} / \%$	k / min^{-1}
无捕收剂	75.74	0.828	90.04	0.659	9.41	0.325
煤油	84.72	0.946	90.42	0.780	13.92	0.160
乙硫氮	84.45	0.968	91.78	0.780	21.38	0.417
丁基黄药	84.36	0.803	91.75	0.729	55.59	1.236

由表 2 可知,在无捕收剂条件下,钼、铋矿物均取得了较高的理论最大回收率,说明辉钼矿和辉铋矿具有良好的天然可浮性,而铁矿物的理论最大回收率较低,说明黄铁矿的天然可浮性较差。在添加煤油作为捕收剂后,钼矿物的回收率和浮选速率都

显著提高,铋矿物的浮选速率提高至 0.780 min^{-1} ,铁矿物的回收率稍有提高,但是浮选速率显著降低。乙硫氮和丁基黄药作为捕收剂时,钼、铋、铁矿物的回收率和浮选速率均得到提高,其中丁基黄药作为捕收剂显著提高铁矿物的回收率和浮选速率。

表 3 不同捕收剂作用下钼铋硫化矿中钼、铋、铁矿物的选择性指数

Table 3 Selectivity index of molybdenum, bismuth and iron minerals in molybdenum-bismuth sulfide ore under the action of different collectors

捕收剂种类	组分	参数			
		K_M/min^{-1}	$S. I. (Mo/Bi)$	$S. I. (Mo/Fe)$	$S. I. (Bi/Fe)$
无捕收剂	Mo	0.627			
	Bi	0.593	1.06	20.51	19.40
	Fe	0.031			
煤油	Mo	0.801			
	Bi	0.705	1.14	35.98	31.67
	Fe	0.022			
乙硫氮	Mo	0.817			
	Bi	0.716	1.14	9.17	8.03
	Fe	0.089			
丁基黄药	Mo	0.677			
	Bi	0.669	1.01	0.99	0.97
	Fe	0.687			

表 3 是不同捕收剂基于该钼铋硫化矿中钼、铋、铁矿物的选择性对比结果。从表 3 可以看到,在所有捕收剂体系下辉钼矿对辉铋矿的选择性指数($S. I. (Mo/Bi)$)在 1.1 左右波动,说明两者的可浮性相近且均具有较好的天然可浮性。通过对比辉钼矿对黄铁矿的选择性指数($S. I. (Mo/Fe)$)可以看到,丁基黄药的选择性指数最小,说明丁基黄药的选择性最差;煤油做捕收剂时的选择性指数最大,说明煤油的选择性最高,同时可以看到无捕收剂条件下的 $S. I. (Mo/Fe)$ 仅次于煤油的选择性指数,这是由辉钼矿和黄铁矿的天然可浮性差异造成的。辉铋矿对黄铁矿的选择性指数($S. I. (Bi/Fe)$)随捕收剂改变的变化趋

势与 $S. I. (Mo/Fe)$ 的基本一致。由上述结果可知,选择煤油作为该钼铋硫化矿粗选阶段的捕收剂可以更好地利用三种矿物天然可浮性差异,同时为了使捕收剂制度更好地适应矿石性质变化,选择对黄铁矿捕收性能相对较弱的乙硫氮作为煤油的辅助捕收剂。

2.1.2 组合捕收剂用量试验

粗选组合捕收剂的用量试验结果见图 3。粗选过程总的药剂用量为 70 g/t ,随着组合捕收剂中乙硫氮用量的增加,钼的回收率和品位都逐渐降低,铋的回收率保持稳定,维持在 90% 左右,但铋的品位逐渐降低,铁的回收率随着乙硫氮用量的增加而增加,说明乙硫氮用量的增加使矿石中的硫铁矿上浮增多,

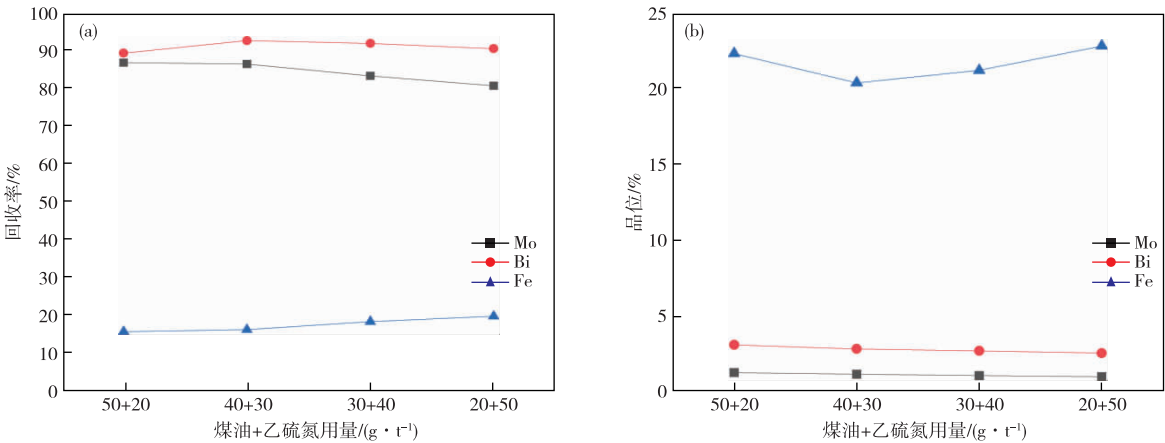


图 3 钼铋混合粗选组合捕收剂用量试验结果(a)回收率;(b)品位

Fig. 3 Results of Mo-Bi bulk concentrate combined collector dosage tests(a) recovery and(b) grade

从而使粗选精矿中的钼铋品位降低。综合考虑,确定组合捕收剂煤油用量为 40 g/t 和乙硫氮用量 30 g/t。

2.2 钼铋分离条件试验

钼铋混浮阶段利用煤油和乙硫氮将辉钼矿和辉铋矿混合浮选得到钼铋混合精矿,然后在精选阶段引入次氯酸钙作为辉铋矿的选择性抑制剂进行钼铋分离试验,试验流程如图 4 所示。

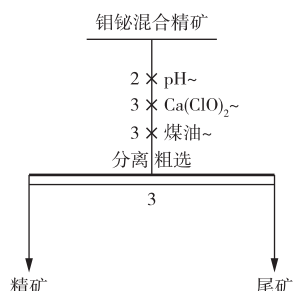


图 4 钼铋混合精矿浮选分离条件试验流程

Fig. 4 Flowsheet of flotation separation conditions tests on molybdenum and bismuth bulk concentrate

2.2.1 次氯酸钙用量试验

图 5 为次氯酸钙用量对钼铋分离的影响结果。

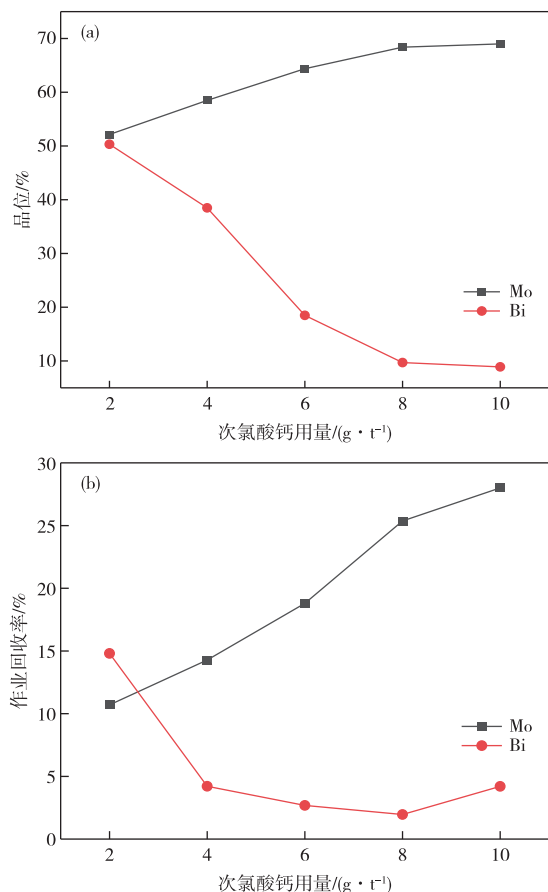


图 5 次氯酸钙用量试验结果(a)品位;(b)作业回收率
Fig. 5 Results of calcium hypochlorite dosage tests (a) grade and (b) operation recovery

由图 5 可知,次氯酸钙对铋矿物具有较好的抑制性能。当次氯酸钙用量较低时,浮选精矿中钼的品位仅有 10.70%、钼回收率为 52.10%,铋的品位为 14.80%、铋作业回收率为 50.30%,未能达到钼铋分离的效果。随着次氯酸钙用量的增加,浮选精矿中钼的品位和作业回收率不断增加,铋的品位和回收率不断降低。当次氯酸钙的用量达到 10 kg/t 时,浮选精矿中钼的品位达到 28.48%、钼作业回收率为 69.00%,铋的品位为 4.20%、铋作业回收率为 8.90%。由此可见,次氯酸钙作为铋抑制剂具有较好的抑制效果,可用于钼铋混合精矿的浮选分离。因此,确定 10 kg/t 为次氯酸钙的最佳用量。

2.2.2 煤油用量试验

精选煤油用量试验结果见图 6。由图 6 可知,随着煤油用量的增加,钼的作业回收率先增加随后维持在 68% 左右,钼的品位不断降低。然而铋的品位和作业回收率均随着煤油用量的增加而增加。煤油用量增加导致钼精矿品位降低的原因可能是更多的铋矿物上浮到钼精矿中。综合考虑,精选过程煤油

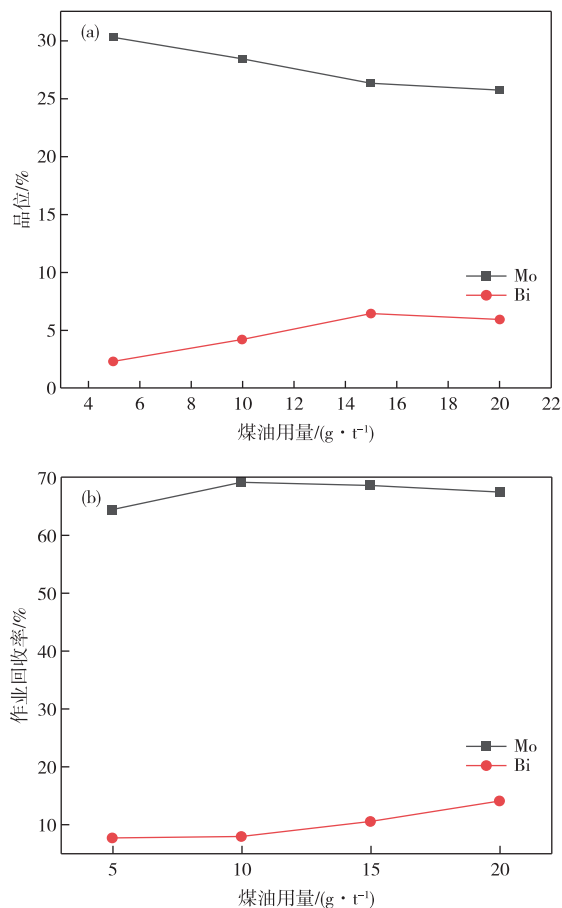


图 6 煤油用量试验结果(a)品位;(b)作业回收率
Fig. 6 Results of kerosene dosage tests (a) grade and (b) operation recovery

用量确定为 10 g/t。

2.2.3 pH 条件试验

图 7 为浮选 pH 对钼铋混合精矿分离的影响。由图 7 可知,在以煤油作为捕收剂、次氯酸钙作为抑制剂的条件下对钼铋混合精矿进行分离,浮选精矿中铋的含量和作业回收率较为稳定,随着 pH 变化的波动较小,精矿中铋品位低于 4.5%、作业回收率低

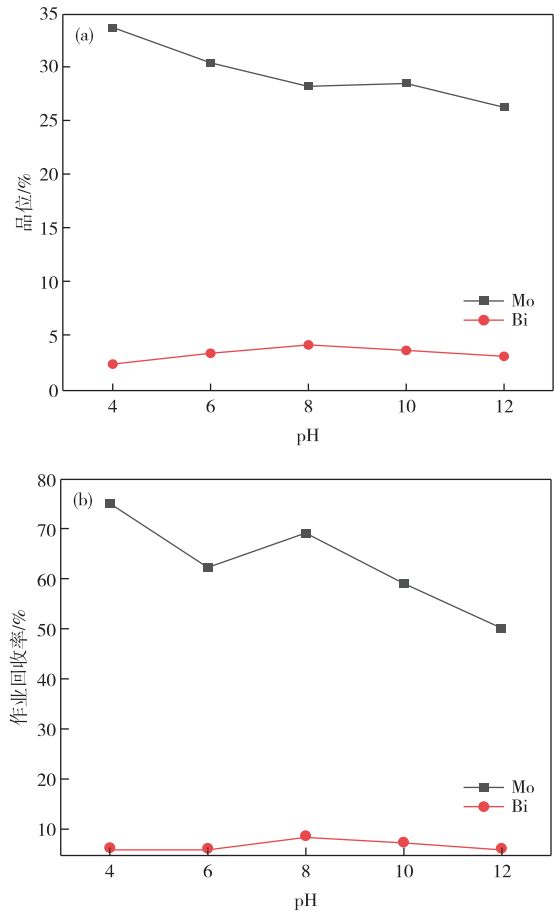


图 7 pH 条件试验结果(a)品位;(b)作业回收率

Fig. 7 Results of pH condition tests(a)grade and(b)operation recovery

于 10%。浮选精矿中钼的品位随浮选 pH 的增加而下降,作业回收率整体上保持缓慢减少的趋势,在酸性 pH 范围内,浮选精矿中钼的品位和作业回收率均较高,在碱性 pH 范围内,钼的品位和作业回收率相对较低。考虑酸性体系下的生产成本和安全,确定 pH=8 为钼铋混合精矿分离的最佳 pH。

2.2.4 钼铋分离开路试验

由上述浮选试验结果可知,在接近中性 pH 范围内,用次氯酸钙做抑制剂,煤油作捕收剂,可对钼铋混合粗精矿进行分离。为此,对钼铋混合精矿的浮选分离进行全流程开路试验,试验流程见图 8,试验结果见表 4。由表 4 可知,在以煤油作业捕收剂、次氯酸钙作抑制剂的条件下,全流程开路试验可获得钼品位为 46.53%、钼作业回收率为 53.49%,铋含量为 0.65%、铋损失率为 0.62%的精矿产品。结果表明,次氯酸钙可作为铋矿物抑制剂用于柿竹园钼铋矿物的浮选分离。

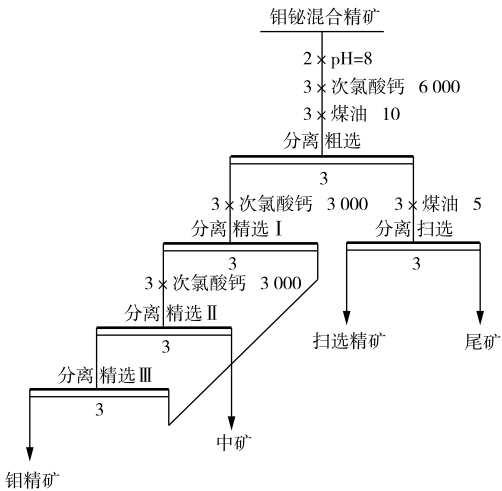


图 8 钼铋分离开路试验流程

Fig. 8 Flowsheet of molybdenum-bismuth separation open-circuit tests

表 4 钼铋分离开路试验结果

Table 4 Results of molybdenum-bismuth separation open-circuit tests

产品名称	作业产率	品位		作业回收率	
		Mo	Bi	Mo	Bi
钼精矿	4.89	46.53	0.65	53.49	0.62
中矿	5.88	12.16	7.24	16.77	8.30
扫选精矿	5.78	12.09	7.65	16.41	8.63
尾矿	83.45	0.68	5.06	13.33	82.45
钼铋混合精矿	100.0	4.26	5.12	100.0	100.0

2.2.5 钼铋分离闭路试验

钼铋分离开路试验结果表明,采用次氯酸钙作为铋抑制剂,可较好地分离柿竹园的钼铋混合精矿。因此,在开路试验的基础上,进行钼铋分离的局部闭

路试验,验证次氯酸钙分离钼铋混合精矿的可行性和可靠性。钼铋分离闭路试验流程见图 9,试验结果见表 5。

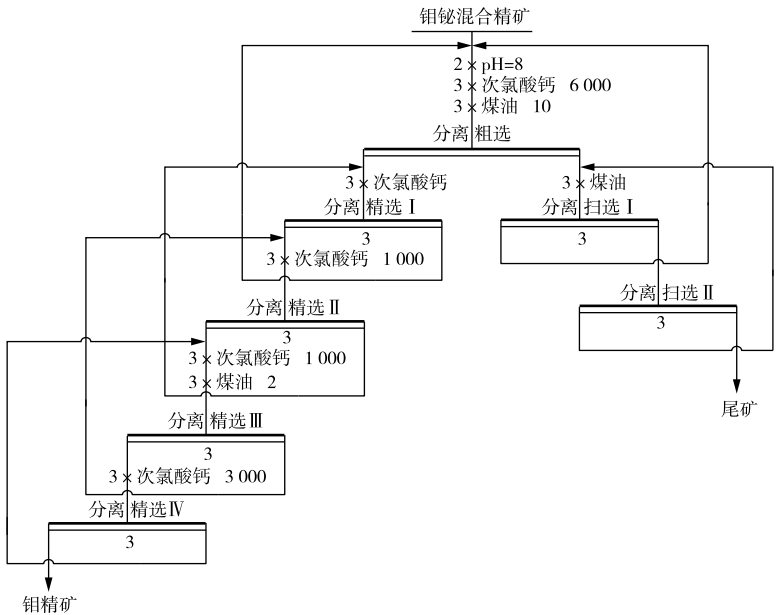


图 9 钼铋分离闭路试验流程

Fig. 9 Flowsheet of molybdenum-bismuth separation locked-cycle tests

表 5 钼铋分离闭路试验结果

Table 5 Results of molybdenum-bismuth separation locked-cycle tests

产品名称	作业产率	品位		作业回收率	
		Mo	Bi	Mo	Bi
钼精矿	7.38	42.94	1.92	95.45	2.58
尾矿	92.62	0.16	5.80	4.55	97.42
钼铋混合精矿	100.0	3.32	5.51	100.0	100.0

由表 5 可知,采用煤油作捕收剂、次氯酸钙作抑制剂,经一粗四精两扫作业可获得钼品位为 42.94%、钼作业回收率为 95.45%,铋含量为 1.92%、铋损失率为 2.58%的钼精矿产品。由此可知,使用次氯酸钙作为铋抑制剂用于钼铋浮选分离作业具有较好的应用前景。

3 全流程闭路试验

3.1 新工艺闭路试验

钼铋混合精矿浮选分离开、闭路试验结果表明,次氯酸钙可作为铋的抑制剂用于钼铋分离。因此,在条件试验的基础上,应用次氯酸钙取代传统铋抑制剂硫化钠,对钼铋硫化矿进行浮选新工艺研发,并

对浮选新工艺的可行性进行验证,为今后的工业应用奠定理论基础。钼铋混浮—钼铋分离—硫浮选新工艺试验流程见图 10,试验结果见表 6。

由表 6 可知,采用钼铋混浮—钼铋分离—硫浮选新工艺,在优先浮选辉钼矿和辉铋矿的条件下,闭路试验可获得钼品位为 42.02%、钼回收率为 81.45%的钼精矿,铋品位为 42.23%、铋回收率为 76.38%的铋精矿以及硫品位为 44.74%、硫回收率为 84.58%的硫精矿。其中钼精矿中含铋 1.08%、硫精矿中含铋 0.10%,铋在钼精矿中的损失率为 0.91%、在硫精矿中的损失率为 1.58%;铋精矿中含钼 0.18%、硫精矿中含钼 0.04%,钼在铋精矿中的损失率为 0.75%、在硫精矿中的损失率为 1.62%。

表 6 钼铋混浮—钼铋分离—硫浮选全流程闭路试验结果

Table 6 Results of molybdenum and bismuth bulk flotation-molybdenum and bismuth separation-sulfur flotation locked-cycle tests

产品名称	产率	品位				回收率			
		Mo	Bi	Fe	S	Mo	Bi	Fe	S
钼精矿	0.12	42.02	1.08	2.23	30.21	81.45	0.91	0.04	2.96
铋精矿	0.25	0.18	42.23	5.68	16.57	0.75	76.38	0.24	3.48
硫精矿	2.25	0.04	0.10	37.34	44.73	1.62	1.58	14.28	84.58
尾矿	97.38	0.01	0.03	5.17	0.11	16.18	21.13	85.44	8.99
原矿	100.0	0.06	0.14	5.89	1.19	100.0	100.0	100.0	100.0

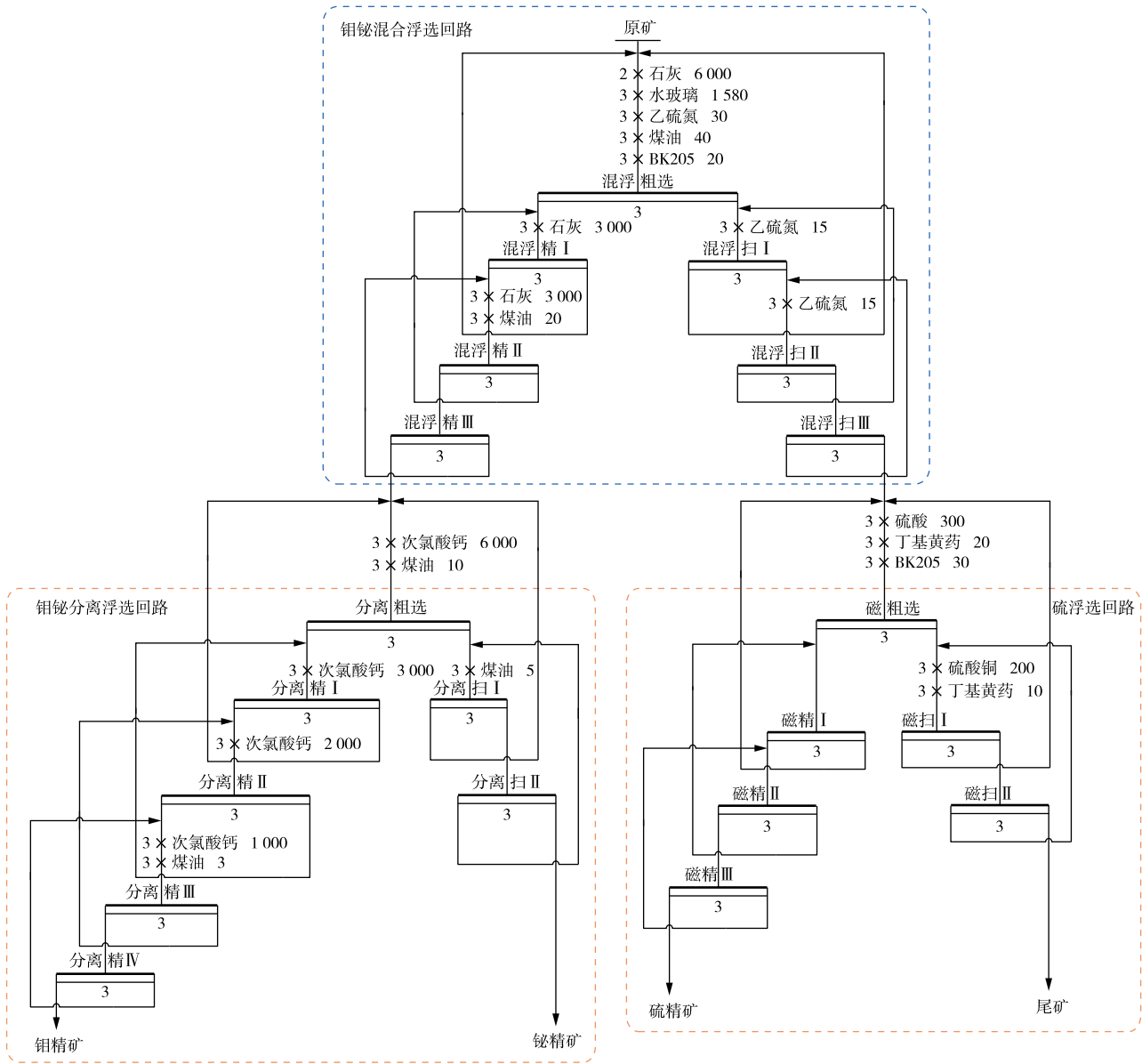


图 10 钼铋混浮—钼铋分离—硫浮选试验流程

Fig. 10 Flowsheet of molybdenum-bismuth bulk flotation-molybdenum-bismuth separation-sulfur flotation tests

3.2 传统工艺闭路试验

为了便于对比,采用选厂现役浮选工艺进行闭路试验,即采用全浮选工艺对钼铋硫化矿进行分选,首先通过煤油、乙硫氮和丁基黄药三种捕收剂将原矿中所有的硫化矿浮出,得到硫化矿粗精矿;随后进行钼与铋硫分离,在煤油作捕收剂的条件下通过大

量的硫化钠抑制辉铋矿和黄铁矿,得到钼精矿;尾矿进入铋硫分离作业,铋硫分离作业先采用活性炭脱药,再使用氰化钠和石灰抑制黄铁矿,水玻璃抑制脉石矿物,经一粗三精两扫作业分别得到铋精矿和硫精矿,试验流程如图 11 所示,试验结果见表 7。

表 7 现役浮选工艺闭路试验结果

Table 7 Results of flotation locked-cycle tests in service

产品名称	产率	品位				回收率			
		Mo	Bi	Fe	S	Mo	Bi	Fe	S
钼精矿	0.12	40.39	2.69	2.59	31.86	79.10	2.24	0.05	3.11
铋精矿	0.32	0.44	30.25	4.38	13.06	2.30	67.17	0.24	3.40
硫精矿	2.41	0.07	0.62	37.22	43.22	2.75	10.37	15.23	84.79
尾矿	97.15	0.01	0.03	5.12	0.11	15.85	20.22	84.48	8.70
原矿	100.0	0.06	0.14	5.89	1.23	100.0	100.0	100.0	100.0

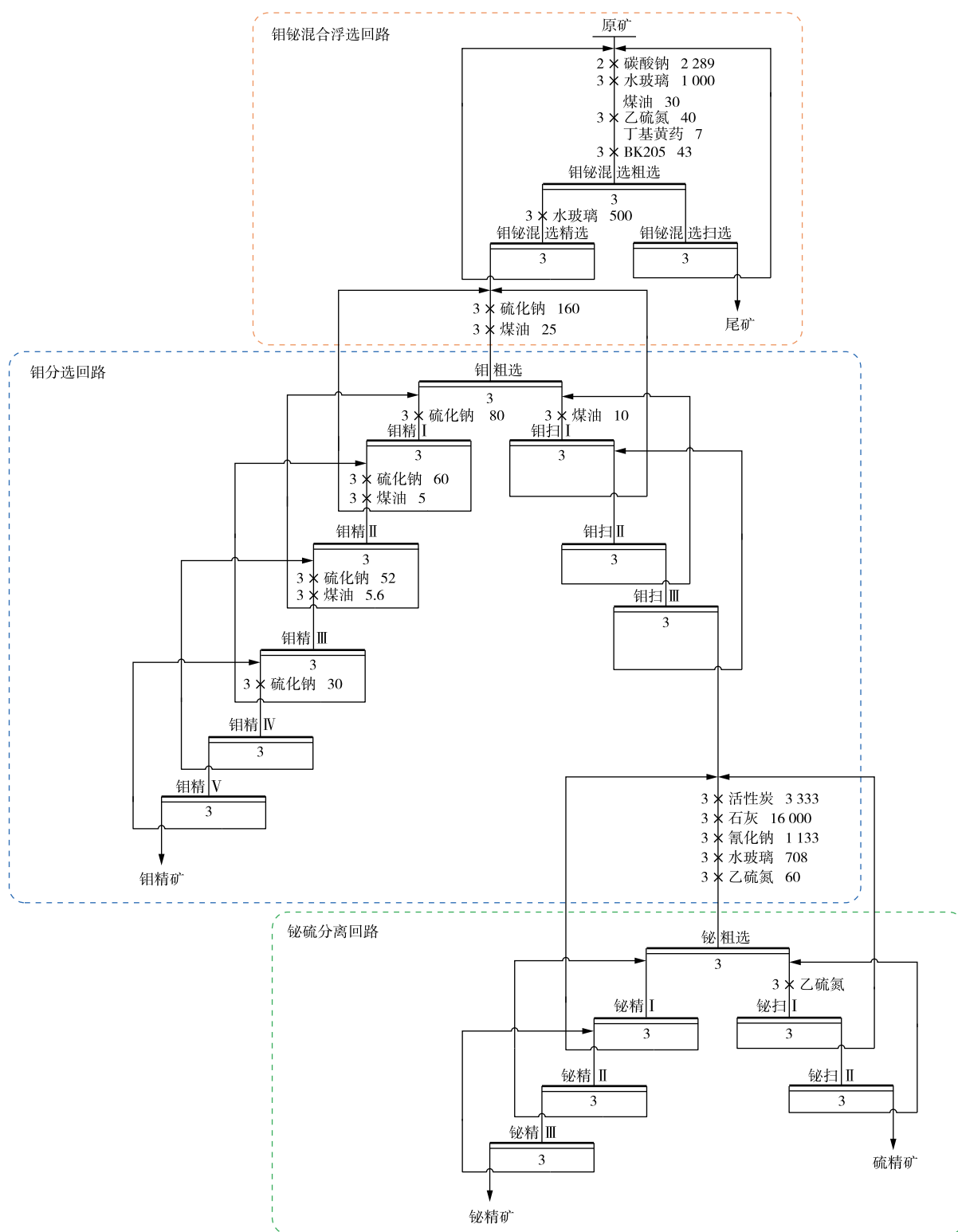


图 11 选厂现役浮选试验流程

Fig. 11 Flowsheet of flotation tests of the concentrator in service

由表 7 可知,钼铋硫化矿采用钼铋硫全浮—钼与铋硫分离—铋硫分离浮选工艺,可获得钼品位为 40.39%、钼回收率为 79.10% 的钼精矿,铋品位为 30.25%、铋回收率为 67.17% 的铋精矿以及硫品位为 43.22%、硫回收率为 84.79% 的硫精矿。其中钼

精矿中含铋 2.69%、硫精矿中含铋 0.62%,铋在钼精矿中的损失率为 2.24%、在硫精矿中的损失率为 10.37%;铋精矿中含钼 0.44%、硫精矿中含钼 0.07%,钼在铋精矿中的损失率为 2.30%、在硫精矿中的损失率为 2.75%。由此可知,钼铋硫全浮—钼

与铋硫分离—铋硫分离浮选可较好地回收矿石中的钼、铋等有色金属矿物,但该工艺所得精矿产品中有价元素互掺严重,钼、铋金属回收率较低,且药剂制度复杂,药剂用量较大,生产成本较高。

与该厂现役浮选工艺相比,新工艺钼精矿中钼品位提高了 1.63 个百分点,钼回收率提高了 2.35 个百分点;铋精矿中铋品位提高了 11.98 个百分点、铋回收率提高了 9.21 个百分点;铋在钼精矿中的损失率降低了 1.33 个百分点;钼和铋在硫精矿中的损失率分别降低了 1.13 和 8.79 个百分点。由此可知,采用钼铋混浮—钼铋分离—硫浮选新工艺,将可浮性较好的辉钼矿和辉铋矿优先浮出,有效地避免有价矿物在硫精矿中的损失,简化药剂制度,减少药剂用量,避免丁基黄药残留带来的负面影响,有效地提高了浮

选效率,提升精矿产品质量,降低浮选成本。

3.3 浮选工艺的经济和环保效益评估

3.3.1 经济效益评估

表 8 为不同浮选工艺所用药剂制度及其成本分析。由表 8 可知,传统浮选工艺所用药剂种类较多,药剂制度复杂,处理每吨矿石的药剂成本高达 56.4 元。新浮选工艺取消了搅拌脱药过程,避免了有毒抑制剂氰化钠和硫化钠的使用,用药数量仅有 8 种,比传统浮选工艺所需药剂种类少,同时药剂用量较低,处理每吨矿石所需药剂成本仅有 32.3 元,每天可降低药剂成本 84 406.2 元。由此可知,新浮选工艺在用药制度和药剂成本上具有较大优势,能大幅度降低选矿厂的生产成本,优化浮选工艺,提高矿山的经济效益。

表 8 不同浮选工艺所用药剂及用药成本分析

Table 8 Analysis of reagents used in different flotation processes and their costs

浮选工艺	药剂种类	用量/(g, t ⁻¹)	单日用量 ¹ /t	价格 ² /(元, t ⁻¹)	总计/元
传统工艺	煤油	75.6	0.26	5 300	1 402.4
	乙硫氮	134	0.47	9 000	4 221.0
	丁基黄药	7.6	0.03	9 300	247.4
	水玻璃	2 208	7.73	1 500	11 592.0
	硫化钠	382	1.34	3 300	4 412.1
	石灰	16 000	56.0	580	32 480.0
	氰化钠	1 133	3.97	17 500	69 396.3
	活性炭	3 333	11.67	6 000	69 993.0
	碳酸钠	228	0.80	1 500	1 197.0
	BK-205	43	0.15	17 000	2 558.5
新工艺	煤油	78	0.27	5 300	1 446.9
	乙硫氮	60	0.21	9 000	1 890.0
	丁基黄药	30	0.11	9 300	976.5
	水玻璃	1 580	5.53	1 500	8 295.0
	石灰	12 000	42.0	580	24 360.0
	次氯酸钙	12 000	42.0	1 200	50 400.0
	硫酸铜	500	1.75	13 000	22 750.0
	BK-205	50	0.18	17 000	2 975.0
节约成本 ³					84 406.2

注:1 该选厂的处理量大约为 500 t/d;2 化学药剂的价格从网址 www.1688.com 获取;3 节约成本=现役工艺总成本—新工艺总成本。

3.3.2 环保效益评估

表 9 为实验室闭路试验所得选矿废水的水质分析结果。由表中数据可知,传统浮选工艺所得选矿废水的 pH 值较高,这是由于传统浮选工艺使用了大量的硫化钠、石灰以及氰化钠等强碱性抑制剂,从而导致传统工艺的废水 pH 值较高。以次氯酸钙为核心所研发的新工艺可将废水 pH 降低至 8.41,有效地降低了后续废水处理所需的酸用量。此外,新

工艺完全摒弃了传统工艺所使用的有毒药剂硫化钠和氰化钠,在避免高碱浮选所产生的高 pH 废水的同时促进了矿浆中微细粒悬浮物的沉降,降低了废水中固体悬浮物的含量,更是显著地降低废水的 COD 值。由此可知,新的浮选工艺可有效地降低选矿废水的 pH、COD、固体悬浮物以及部分重金属离子的含量,并能在一定程度上减少选矿废水的处理成本,具有广阔的工业应用前景。

表 9 不同浮选工艺的实验室选矿废水分析

Table 9 Analysis of laboratory beneficiation wastewater from different flotation processes

浮选工艺	pH	Mo/(mg·L ⁻¹)	Bi/(μg·L ⁻¹)	Ca/(mg·L ⁻¹)	Mg/(mg·L ⁻¹)	Fe/(mg·L ⁻¹)	COD ¹ /(mg·L ⁻¹)	SS ² /(mg·L ⁻¹)
传统工艺	11.35	2.78	20.43	203.3	5.34	1.23	989.2	15.50
新工艺	8.41	2.53	10.57	206.0	4.87	1.53	151.1	5.78

注:1 化学需氧量;2 悬浮固体。

4 结论

1) 本文采用次氯酸钙代替硫化钠作为铋矿的抑制剂,对某选厂钼-铋硫化矿的传统优先浮选工艺进行优化,研发出了钼铋混浮—钼铋分离—硫浮选新工艺。使用该工艺对柿竹园钼铋硫化矿中钼、铋资源进行回收,最终可获得:钼精矿钼品位为 42.02%、钼回收率为 81.45%,钼精矿中含铋 1.08%、铋在钼精矿中的损失率为 0.91%;铋精矿铋品位为 42.23%、铋回收率为 76.38%,铋精矿中含钼 0.18%、钼在铋精矿中的损失率为 0.75%;硫精矿硫品位为 44.73%、硫回收率为 84.58%,硫精矿中含铋 0.10%、铋在硫精矿中的损失率为 1.58%,硫精矿中含钼 0.04%、钼在硫精矿中的损失率为 1.62%。

2) 对比传统浮选工艺,钼铋混浮—钼铋分离—硫浮选新工艺不但提高了铋精矿的品位和回收率,降低钼、铋精矿互含,减少钼、铋等有价金属在硫精矿中的损失,还完全取代了传统抑制剂氰化钠和硫化钠,减少了有毒药剂的种类和用量,优化了浮选工艺的药剂制度,降低了选矿废水的 pH、COD 以及固体悬浮物等水质指标,具有较好的工业价值和广阔的应用前景。

参考文献

[1] 冯鹏发,党晓明,胡林,等. 钼及其化合物的最新用途[J]. 中国钼业,2015,39(1):46-54.
FENG Pengfa,DANG Xiaoming,HU Lin,et al. Emerging applications of molybdenum and its compounds[J]. China Molybdenum Industry,2015,39(1):46-54.

[2] 周以瑛. 钼的用途及其制品开发[J]. 有色冶炼,1985(2): 61-66.
ZHOU Yiying. Molybdenum uses and product development[J]. China Nonferrous Metallurgy,1985(2): 61-66.

[3] ZENG Q, LIU J, QIN K. Types, characteristics, and time-space distribution of molybdenum deposits in China[J/OL]. https://xueshu.baidu.com/usercenter/paper/show?paperid=1j140tx0qn7y0ec08m540g503q599308&site=xueshu_se.

[4] 彭支乾. 铋的性能、用途及市场简述[J]. 中国钨业,

1993(1):13-18.

PENG Zhiqian. A brief introduction to the performance, uses and market of bismuth [J]. China Tungsten Industry,1993(1):13-18.

[5] 李宇宏. 广东某钨多金属矿综合回收工艺及机理研究[D]. 赣州:江西理工大学,2014.

LI Yuhong. Comprehensive recycling and mechanism study on a tungsten polymetallic ore in Guangdong[D]. Ganzhou:Jiangxi University of Science and Technology,2014.

[6] 李江丽,刘殿文,李佳磊,等. 氧化铜矿物浮选的表面硫化研究进展[J]. 有色金属(选矿部分),2020(5):122-129.

LI Jiangli, LIU Dianwen, LI Jialei, et al. Research progress on surface sulfidization in flotation of oxidized copper ore[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section),2020(5):122-129.

[7] LIU R Q, ZHONG C Y, LIN S Y, et al. Depression mechanism of sodium sulfide in flotation separation of molybdenite and bismuthinite [J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2022, 43 (6): 739-746.

[8] LIN S, CHAI X, ZHANG H, et al. The effect of calcium hypochlorite on the adsorption of diethyldithiocarbamate (DDTC) on the surface of molybdenite and bismuthinite[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,2023,676:132270. DOI:10.1016/j.colsurfa.2023.132270.

[9] 王永田,田全志,张义,等. 低阶煤浮选动力学过程研究[J]. 中国矿业大学学报,2016,45(2):398-404.

WANG Yongtian, TIAN Quanzhi, ZHANG Yi, et al. Kinetic process of low-rank coal flotation[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2016, 45(2):398-404.

[10] AGAR G E. The optimization of flotation circuit design from laboratory rate data [J/OL]. 1985. https://xueshu.baidu.com/usercenter/paper/show?paperid=1e7b7a_b247b454460c2602ec1d9ef0b8&site=xueshu_se.

[11] BAYAT O, UCURUM M, POOLE C. Role of particle size on flotation kinetics of Turkish sphalerite ores[J]. Asian Journal of Chemistry,2004,16(2):733-743.

[12] XU M. Modified flotation rate constant and selectivity index[J]. Minerals Engineering,1998,11(3):271-278.

(本文编辑 刘水红)