

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2024.10.008

低品位铋多金属精矿加压碱浸分离钼、钨、硫和铋

何鲁华, 彭俊, 沈裕军, 刘强, 周小舟, 朱安宇, 王垣智

(长沙矿冶研究院有限责任公司, 长沙 410012)

摘要:针对传统铋精矿冶炼原料适应性差、不适于低品位铋精矿、有价金属综合回收率低、火法冶炼产生低浓度 SO_2 治理难、成本高等问题,以柿竹园低品位铋多金属精矿为原料,提出加压氧化碱浸分离钼、钨、硫和铋的新工艺,研究了碱用量、时间、温度、总压及液固比等因素对钼、钨、硫、铋浸出率的影响。在优化工艺条件下,钼、钨、硫的浸出率分别达 99.73%、90.81% 和 97.69%,铋不浸出在渣中富集,实现了低品位铋多金属精矿中钼、钨、硫与铋的高效分离。

关键词:低品位铋多金属精矿;加压碱浸;高效分离

中图分类号:TF817;TF803.2;TF841 **文献标志码:**A **文章编号:**1007-7545(2024)10-0067-05

Separation of Mo, W, S and Bi from Low-grade Bismuth Polymetallic Concentrate by Pressure Alkali Leaching

HE Luhua, PENG Jun, SHEN Yujun, LIU Qiang, ZHOU Xiaozhou,
ZHU Anyu, WANG Yuanzhi

(Changsha Mining and Metallurgical Research Institute Co., Ltd., Changsha 410012, China)

Abstract: Address to poor adaptability of traditional smelting methods to raw materials like bismuth concentrate, especially unsuitable for low-grade bismuth concentrate, low comprehensive recovery rate of valuable metals, difficult treatment of low concentration SO_2 produced by pyrometallurgy, and high cost, a new process for separating molybdenum, tungsten, sulfur and bismuth by pressure oxidation alkaline leaching was proposed using low grade bismuth polymetallic concentrate of Shizhuyuan as raw material. The effects of alkali dosage, time, temperature, total pressure and liquid-solid ratio on the leaching rate of molybdenum, tungsten, sulfur and bismuth were studied. Under the optimum conditions, the leaching rate of molybdenum, tungsten and sulfur is 99.73%, 90.81% and 97.69% respectively, while bismuth remains un-leached and is enriched in the slag, which realizes the efficient separation of molybdenum, tungsten, sulfur and bismuth in low-grade bismuth polymetallic concentrates.

Key words: low-grade bismuth polymetallic concentrate; pressure alkaline leaching; high efficiency separation

铋、钼、钨及其化合物因其具有优良性能,广泛应用于冶金、化工、军事、医药等领域^[1-3]。柿竹园钼铋多金属矿是国内外罕见的特大型难选多金属矿,其储量巨大,价值高^[4-5]。目前,柿竹园多金属硫化

矿中的钼和铋经等可浮后再进行钼、铋、硫的浮选分离,选矿最终得到钼精矿、铋精矿/中矿和硫精矿等产品,整个钼铋浮选分离工艺流程长、药剂品种及数量多、成本高、产品种类多,且钼精矿和铋精矿互含,

收稿日期:2024-06-23

基金项目:国家重点研发计划项目(2022YFC2905105)

作者简介:何鲁华(1992-),男,硕士,工程师;通信作者:彭俊(1987-),男,博士,正高级工程师

达不到标准钼精矿要求^[6-8]。相关学者进行了钼铋多金属矿钼铋选矿分离新工艺探索,孙伟等^[9]采用混合浮选—硫化矿分离—混合浮选尾矿重选回收钨的工艺流程处理广西某钨铜钼铋多金属矿,获得较好的选矿分离指标;周高云等^[10]用新药剂提高柿竹园矿钼铋选矿指标,钼、铋、钨回收率可分别提高 1.53、0.79 和 0.72 个百分点;刘进^[11]对黄沙坪低品位多金属矿采用钼铋混浮—钼铋浮选分离工艺回收钼和铋,添加活性炭有利于提高钼精矿品位,钼、铋回收率分别为 90.25%和 58.34%。

上述选矿分离钼与铋新工艺仍存在工艺流程长、获得合格精矿产品回收率低等问题,亟待摒弃传统先选矿得到合格精矿产品后再冶炼的思路,创新冶金技术与工艺,针对选矿获得的低品位铋多金属精矿,开发短流程、低成本的绿色高效冶金提取技术。本文以柿竹园钼铋多金属矿选矿获得的低品位钼铋多金属精矿为原料,采用加压碱浸进行钼、钨、硫与铋的分离。

1 试验

1.1 原料及装置

试验所用原料为柿竹园钨钼铋多金属矿经钼铋等可浮后所得的低品位铋多金属精矿,其主要成分见表 1,铋和钼的化学物相组成见表 2,XRD 分析见图 1。

表 1 钼铋混合粗精矿主要成分质量分数
Table 1 Mass fraction of main components of molybdenum and bismuth mixed concentrate

组分	Mo	Bi	WO ₃	Cu	S	Fe	Si	Ag*	Rb*
含量	5.34	7.05	0.57	1.49	27.90	18.14	4.58	84.98	118.21

注: * 单位为 g/t。

表 2 低品位铋多金属精矿中铋和钼化学物相分析结果
Table 2 Chemical phase analysis results of bismuth and molybdenum in low-grade bismuth polymetallic concentrate

相态	铋物相		钼物相	
	含量	比例	含量	比例
硫化物	5.66	80.28	5.14	96.25
氧化物	0.84	11.92	0.20	3.75
碳酸盐			—	—
单质	0.55	7.80	—	—
总和	7.05	100.0	5.34	100.0

从表 1 可以看出,钼铋混合粗精矿中硫、铁含量较高,主要有价元素为钼、铋,此外还有钨、银、铷等有价金属,具有较高的综合回收价值。表 2 显示,钼

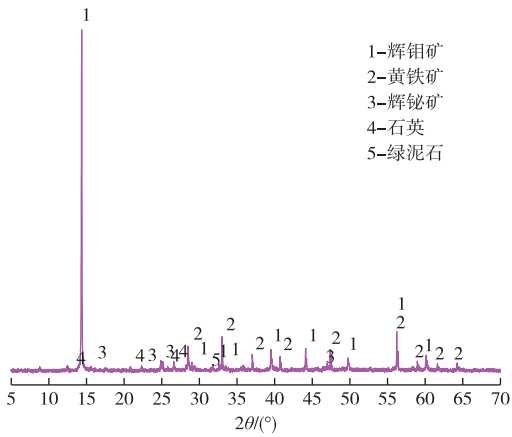


图 1 低品位铋多金属精矿 XRD 谱
Fig. 1 XRD pattern of low-grade bismuth polymetallic concentrate

铋混合粗精矿中铋主要以硫化铋形态存在,占总铋 80.28%,此外还有碳酸盐及氧化物形态铋占 11.92%,单质铋占 7.80%。钼主要以硫化钼形态存在,占总钼 96.25%,此外还有氧化钼占总钼 3.75%。图 1 显示,钼铋混合粗精矿主要矿相为辉钼矿、辉铋矿、黄铁矿、石英和绿泥石。

主要试剂包括工业级氧气(98%)和氢氧化钠(98%)。

试验装置主要包括 GW-03 型电热恒温干燥箱、SHB-III A 型循环水式多用真空泵、GSHA-2L 型加压反应釜。

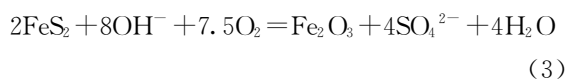
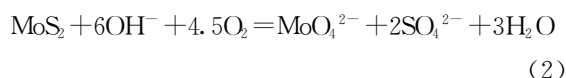
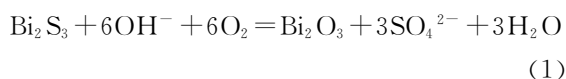
1.2 试验方法

取 200 g 低品位铋多金属精矿与一定量的氢氧化钠加入反应釜内,按一定液固比往釜内加水,合上釜盖,通气试漏,确保不漏气后设定指定搅拌速度和温度,开启加热与搅拌,搅拌外部通冷却水防止过热,待温度升至设定温度后,保温一定的时间,若温度高于设定温度 5℃以上,釜体外部通冷却水保证釜内温度在设定温度±5℃。待反应到达设定时间后,停止加热,通冷却水降温至 50℃以下,放气,打开釜盖取出浆料,真空抽滤,滤液分析铋含量,滤饼经洗涤、烘干、称重后,分析钼、钨、硫含量,由此计算钼、钨、硫、铋的浸出率。

1.3 试验原理

采用加压氧化浸出,能使低品位铋多金属矿中的硫化铋和硫化钼氧化分解,生成氧化铋和氧化钼,硫最终转变为硫酸根进入溶液,在碱性介质中,氧化铋不反应,而氧化钼可进一步反应生成钼酸盐而溶于水,一步实现铋的氧化转型和钼的溶出,达到钼、

铋分离的目的。主要反应如下：



2 结果与讨论

2.1 氢氧化钠用量对钼、钨、硫、铋浸出率的影响

200 g 低品位铋多金属精矿,加入不同理论量倍数的氢氧化钠(按硫全部转化为硫酸钠计算理论碱量),浸出液固比 5(体积质量比,单位为 mL/g,下同),总压(即釜压)2.8 MPa,浸出温度 160 ℃,浸出时间 3 h,试验结果见图 2。从图 2 可以看出,随氢氧化钠用量的增加,钨、钼、硫的浸出率均增加,当氢氧化钠用量为理论量 1.06 倍时,钨、钼、硫浸出率达到最大值,分别为 97.98%、99.08%、94.33%;之后,钨、钼、硫浸出率基本不随氢氧化钠加入量的增加而变化。铋基本全部进入渣中,浸出率均小于 0.1%,钨、钼与铋分离效果好。因此,氢氧化钠加入量选择理论量 1.06 倍为宜。

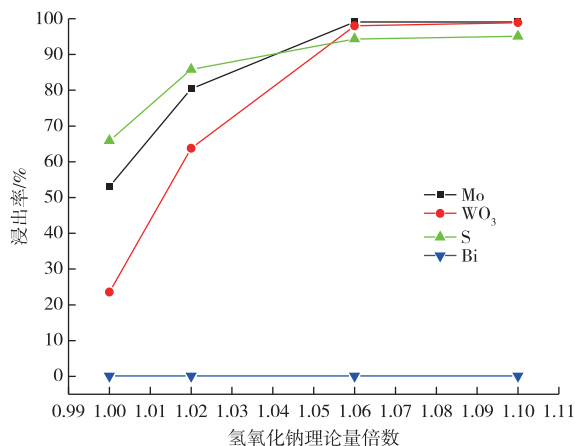


图 2 氢氧化钠用量对钼、钨、硫、铋浸出率的影响

Fig. 2 Effects of sodium hydroxide dosage on leaching rate of molybdenum, tungsten, sulfur and bismuth

2.2 浸出时间对钼、钨、硫、铋浸出率的影响

200 g 低品位铋多金属精矿,加入理论量 1.06 倍的氢氧化钠,浸出液固比 5,总压 2.8 MPa,浸出温度 160 ℃,不同浸出时间下的试验结果如图 3 所示。从图 3 可以看出,在浸出时间小于 3 h 时,随浸出时间的延长,钨、钼、硫浸出率都增大;浸出 3 h 后,钨、钼、硫浸出率分别达到 97.76%、99.08%、94.32%,

基本达到最大值;浸出时间再继续延长,钨、钼、硫浸出率基本不变。铋浸出率小于 0.1%,钨、钼与铋分离效果好。增加浸出时间可延长精矿与浸剂的接触时间,促进反应进行。综合考虑,反应时间选择 3 h。

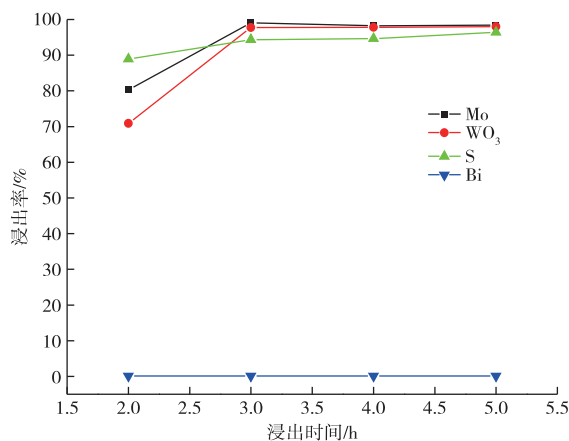


图 3 浸出时间对钼、钨、硫、铋浸出率的影响

Fig. 3 Effects of leaching time on leaching rate of molybdenum, tungsten, sulfur and bismuth

2.3 浸出温度对钼、钨、硫、铋浸出率的影响

200 g 低品位铋多金属精矿,加入理论量 1.06 倍的氢氧化钠,浸出液固比 5,总压 2.8 MPa,在不同的浸出温度下浸出 3 h,试验结果见图 4。图 4 显示,当浸出温度由 160 ℃升至 180 ℃时,钨、钼、硫浸出率变化不大,分别在 97.5%、99%、96%左右;之后,继续升高温度至 200 ℃时,硫浸出率显著降低,而钨、钼浸出率只是略有降低。这是因为过高温度会促使硫转变为难溶化合物,降低硫的浸出率。铋基本全部进入渣中,钨、钼与铋分离效果好。因此,反应温度在 160~180 ℃为宜,试验选择浸出温度为 160 ℃。

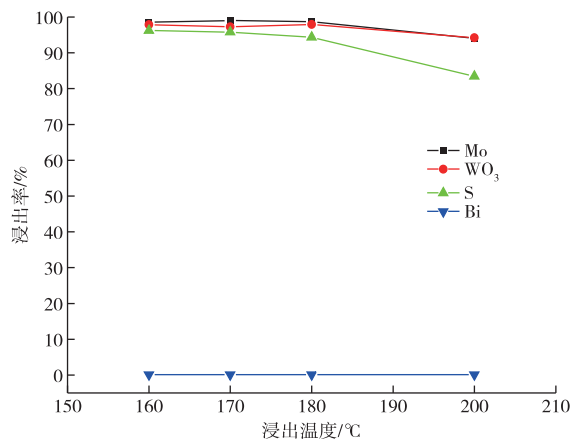


图 4 浸出温度对钼、钨、硫、铋浸出率的影响

Fig. 4 Effects of leaching temperature on leaching rate of molybdenum, tungsten, sulfur and bismuth

2.4 总压对钼、钨、硫、铋浸出率的影响

由于釜压由氧分压和水蒸气压力组成,不同温度对应的水蒸气压力是定值,由釜压数值可以计算出氧分压,因此氧分压的影响与釜压的影响规律一致,本文采用总压来探讨氧分压的影响。取 200 g 低品位铋多金属精矿,加入理论量 1.06 倍的氢氧化钠,浸出液固比 5,浸出温度 160 ℃,在不同的总压下反应 3 h,试验结果如图 5 所示。图 5 表明,当总压由 1.0 MPa 升至 2.4 MPa 时,钨、钼、硫浸出率分别由 70.86%、70.24%、61.09% 增至 97.92%、98.89%、94.32%;继续增加总压,钨、钼、硫浸出率基本不变。这是因为钼、钨主要以硫化物形态存在,总压增加即提高了氧的分压,从而提高氧气浓度,促进钨、钼、硫的氧化浸出;但是当钨、钼、硫完全氧化后,钨、钼、硫浸出率不再随总压的增加而变化。铋浸出率小于 0.1%,基本入渣,铋与钼、钨的分离效果好。因此,总压为 2.4 MPa 比较适宜。

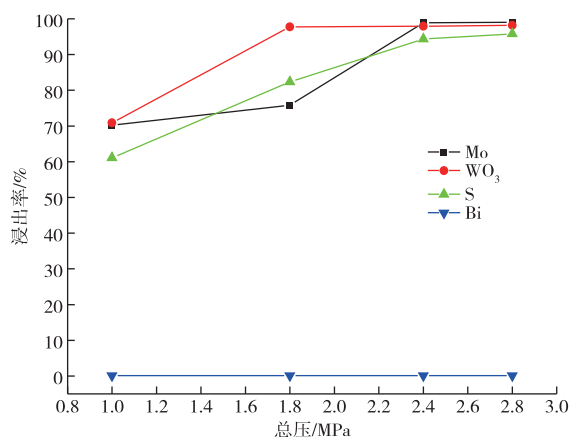


图 5 釜压对钼、钨、硫、铋浸出率的影响

Fig. 5 Effects of total pressure on leaching rate of molybdenum, tungsten, sulfur and bismuth

2.5 浸出液固比对钼、钨、硫、铋浸出率的影响

200 g 低品位铋多金属精矿,加入理论量 1.06 倍的氢氧化钠,浸出温度 160 ℃,总压 2.4 MPa,在不同的浸出液固比下反应 3 h,试验结果见图 6。从图 6 可以看出,液固比由 3 增至 5,钨、钼、硫浸出率分别由 63.58%、86.24%、75.18% 增至 97.76%、99.08%、95.22%,此时,浸出液的 pH≈12,说明加压氧化碱浸过程碱利用率较高;之后,随着液固比继续增加,碱浓度降低,钨、钼、硫浸出率反而略有下降。因此,较适宜的液固比选 5。

2.6 综合性验证试验

200 g 低品位铋多金属精矿,加入理论量 1.06 倍

的氢氧化钠,总压 2.4 MPa,浸出温度 160 ℃,液固比 5,浸出时间 3 h,进行综合性验证试验,试验结果见表 3。

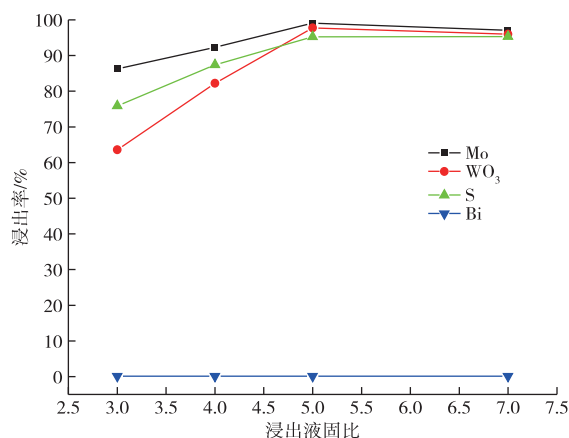


图 6 浸出液固比对钼、钨、硫、铋浸出率的影响

Fig. 6 Effects of liquid-solid ratio on leaching rate of molybdenum, tungsten, sulfur and bismuth

表 3 综合性试验结果

编号	渣率	浸出渣(质量分数)			浸出率		
		Mo	WO ₃	S	Mo	WO ₃	S
1	73.21	0.018	0.064	0.82	99.75	91.78	97.85
2	73.18	0.021	0.073	0.87	99.71	90.63	97.72
3	73.33	0.019	0.079	0.90	99.74	89.84	97.63
4	73.19	0.021	0.073	0.89	99.71	90.63	97.67
5	73.36	0.022	0.068	0.91	99.70	91.25	97.61
6	73.24	0.019	0.072	0.90	99.74	90.75	97.64
平均	73.25	0.020	0.072	0.88	99.73	90.81	97.69

从表 3 可以看出,低品位铋多金属精矿经加压碱浸后,钨、钼、硫浸出率分别达 90.81%、99.73% 和 97.69%。将上述浸出液合并后取样分析,浸出液中铋为 0.52 mg/L,说明铋基本全部入渣,实现了钼、钨与铋的高效分离。

综合性试验所得浸出渣的 XRD 分析结果见图 7。从图 7 可以看出,加压碱浸后,低品位铋多金属精矿中的辉钼矿、辉铋矿、黄铁矿、绿泥石晶相均消失,出现了赤铁矿(Fe_2O_3)、萤石(CaF_2)、石英(SiO_2)及氧化铋(Bi_2O_3)等新物相。

2.7 钼、钨、铋、硫分离回收

综合性试验所得浸出液中 Mo、 WO_3 、Na 的含量分别为 10.72、1.12 和 76.33 g/L,其余杂质含量低,利用硫酸钠溶解度随温度降低显著降低的特性,通过降温使硫酸钠冷却析出,用于制备硫酸钠产品;溶液中钨通过伯胺中性萃取,弱碱反萃得到钨酸钠溶液,可用于制备钨酸钠或进一步转型制备仲钨酸铵;萃钨余液调酸至 pH=2 左右,采用叔胺萃取,氨水反萃获得钼酸铵溶液,用于制备四钼酸铵产品。

综合性试验所得浸出渣采用盐酸浸铋得到含铋、铅、铁浸出液,通过复盐除铅—还原高价铁—水解可获得氯氧铋,进一步通过碱转型可制备氧化铋产品。

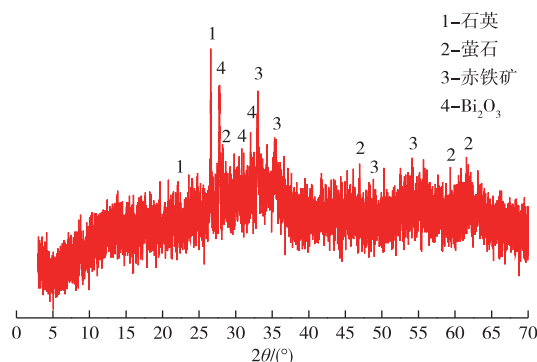


图7 浸出渣的XRD谱

Fig. 7 XRD pattern of leaching residue

3 结论

1)采用加压氧化碱浸工艺处理低品位铋多金属精矿,优化浸出工艺条件下(理论量1.06倍的氢氧化钠、总压2.4 MPa、浸出温度160℃、液固比5、浸出时间3 h),钼、钨、硫进入溶液,浸出率分别为99.73%、90.81%和97.69%,铋基本全部以氧化物形态入渣富集,可实现铋与钼、钨、硫的高效分离,有利于后续钼、钨、铋的分离与利用。

2)采用加压碱浸湿法分离铋及有价金属钼、钨,原料适应性好,可处理低品位复杂铋多金属精矿,全湿法工艺避免了传统火法炼铋存在的SO₂污染环境及能耗高等问题。

参考文献

[1] 杨晓峰,刘瑶瑶.铜钼矿浮选研究现状与进展[J].矿冶,2021,30(6):42-47.
YANG X F, LIU Y Y. Research status and progress of flotation of copper-molybdenum ore [J]. Mining and Metallurgy, 2021, 30(6): 42-47.

[2] 王明燕,贾木欣,肖仪武,等.中国钨矿资源现状及可持续发展对策[J].有色金属工程,2014,4(2):76-80.
WANG M Y, JIA M X, XIAO Y W, et al. Status of tungsten mineral resources and its sustainable development strategies in China [J]. Nonferrous Metals Engineering, 2014, 4(2): 76-80.

[3] 王成彦,邵爽,马保中,等.中国铋铋冶金现状及进展[J].有色金属(冶炼部分),2019(8):11-17.
WANG C Y, SHAO S, MA B Z, et al. Status and development of antimony and bismuth metallurgy technologies in China [J]. Nonferrous Metals (Extractive

Metallurgy), 2019(8): 11-17.

[4] 陶思源,马星华.湖南柿竹园超大型W-Sn-Mo-Bi矿床研究进展与主要科学问题[J].矿物学报,2022,6(1):793-806.
TAO S Y, MA X H. Research progresses and key scientific issues of the super-large Shizhuyuan W-Sn-Mo-Bi polymetallic deposit in Hunan Province, China [J]. Acta Mineralogica Sinica, 2022, 6(1): 793-806.

[5] 王璐璐,倪培,戴宝章,等.湖南柿竹园钨铋钼铋多金属矿床含矿云英岩脉的流体包裹体研究[J].南京大学学报(自然科学版),2020,56(5):653-665.
WANG L L, NI P, DAI B Z, et al. Fluid inclusion study of the ore-bearing stockwork greisen at Shizhuyuan W-Sn-Mo-Bi deposit, Hunan [J]. Journal of Nanjing University (Natural Science), 2020, 56(5): 653-665.

[6] 孙传尧,程新朝,李长根.钨铋钼萤石复杂多金属矿综合选矿新技术:柿竹园法[J].中国钨业,2005,19(5):8-14.
SUN C Y, CHENG X C, LI C G. Shizhuyuan method: a new technology for comprehensive processing of the complex multi-metal ore containing W, Bi, Mo and fluorite [J]. China Tungsten Industry, 2005, 19(5): 8-14.

[7] 周基校,李长根.柿竹园钨铋钼萤石多金属矿的选矿工艺进展[J].有色金属(选矿部分),1999(2):7-12.
ZHOU J X, LI C G. Progress in mineral processing of W-Mo-Bi-CaF₂ polymetallic ore in Shizhuyuan [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 1999(2): 7-12.

[8] 李兵.钨铋综合回收选矿试验研究[J].湖南有色金属,2006,22(2):7-9.
LI B. Study on tungsten molybdenum bismuth synthesis recycling dressing experiment [J]. Hunan Nonferrous Metals, 2006, 22(2): 7-9.

[9] 孙伟,陈秀珍,刘润清.广西某钨铜钼铋多金属矿选矿试验研究[J].有色金属(选矿部分),2015(1):26-30.
SUN W, CHEN X Z, LIU R Q. Experimental research on the beneficiation of W-Cu-Mo-Bi polymetallic ore from Guangxi [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2015(1): 26-30.

[10] 周高云,李晓东,李绍民,等.用新药剂提高柿竹园矿钼铋选矿指标的研究[J].有色金属(选矿部分),2006(5):43-45.
ZHOU G Y, LI X D, LI S M, et al. Study of new reagent on improving the metallurgical performance of molybdenum and bismuth of the mine [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2006(5): 43-45.

[11] 刘进.黄沙坪低品位多金属钼铋回收的研究[J].材料研究与应用,2011,5(2):140-144.
LIU J. Study on recycling of Mo and Bi from low grade polymetallic deposit in Huangshaping [J]. Materials Research and Application, 2011, 5(2): 140-144.