

钼尾矿中有价金属的综合回收研究现状

王国彬^{1,2}, 蓝卓越^{1,2,3}, 赵清平^{1,3}, 崔永琦¹, 蔺慧杰³

(1. 昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南 昆明 650093;

2. 省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 云南 昆明 650093;

3. 云南省金属矿尾矿资源二次利用工程研究中心, 云南 昆明 650093)

摘要: 随着钼产业的快速发展, 大量钼尾矿逐年堆积, 对自然生态环境造成了严重的污染。钼尾矿因原矿矿石性质、所用工艺等差异呈现不同的特性, 但均含有钼、钨、铁等多种有价成分, 是一种可利用的二次矿产资源。从钼尾矿中回收共伴生的有价金属是综合利用的一个关键环节。本文综合评述了钼尾矿的资源特点, 并详细地总结了近年来回收共伴生有价金属的生产工艺、研究现状及进展, 涉及钼、钨、铜、铁、硫等元素的综合回收, 也对钼尾矿资源综合利用存在的一些问题进行了探讨, 同时提出了合理化建议。

关键词: 钼尾矿; 综合回收; 浮选; 磁选

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2021.03.022

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2021) 03-0140-09

随着矿产资源的不断开发与利用, 资源逐渐枯竭, 矿石日渐贫化。选矿过程排出的大量尾矿不仅占用土地, 污染水土, 也增加了尾矿库的建造和维护费用, 同时也对周围的生态造成了很大的安全隐患^[1]。综合利用尾矿资源已受世界各国的高度重视, 变废为宝、转害为利、节约土地、造福百姓, 是经济建设的需要, 也是环保的要求。开展对尾矿资源的综合利用不仅可以提升企业的经济效益, 也对社会发展和经济建设起着推动作用^[2-8]。当前我国人均矿产资源占有量远低于世界平均水平, 且矿产资源综合利用率低, 总回收率不到 30%; 同时发达国家尾矿综合利用率为 60%, 而我国尾矿综合利用率仅为 14%, 其中金属矿山尾矿的平均综合利用率不到 9%^[9-10]。因此实现资源利用最大化、最终达到尾矿“零排放”是当前科技工作者重点攻关的项目。

我国钼资源储量丰富, 根据 2018 年国土资源部发布的数据, 我国钼矿资源金属储量达到 830 万 t, 位列全球第一。从地域分布上看, 中南地区的钼储量占全国的 35.7%, 东北地区占 19.5%、西北地区占 13.9%、华北地区占 12%, 西南地区仅占 4%^[11]。我国已探明的钼矿类型以辉钼矿为主, 储量约占钼矿总保有储量的 99%, 矿山规模大, 多数适合露采。与美国和智利等世界主要钼资源国相比, 我国钼资源多属低品位矿床^[11-12], 同时共伴生组分复杂多样, 综合利用价值高^[13]。由于辉钼矿具有疏水性强、嵌布粒度细的特点, 其主要选矿方法为阶段磨矿阶段浮选工艺流程, 一般采用 SAB 磨矿系统和“浮选柱+浮选机”的工艺配置^[14], 采用煤油、柴油等烃油类捕收剂就可以很好将其捕收。目前对钼尾矿中有价金属的综合回收研究较多, 并且取得了较大的进展。

收稿日期: 2020-06-29

作者简介: 王国彬(1990-), 男, 助理工程师, 在读硕士研究生, 主要从事资源综合利用、浮选理论与工艺等方面工作。

通讯作者: 蓝卓越(1976-), 男, 博士, 副教授, 主要从事资源综合利用、浮选理论与工艺等方面工作。E-mail: xingdakg@126.com, Tel: 13888164006。

1 钼尾矿中有价金属的综合回收现状

经选别后的钼尾矿伴生矿物种类多、数量大，除含有剩余的辉钼矿、钼酸钙、钼华等含钼矿物外，还有黄铁矿、磁铁矿、菱铁矿、褐铁矿、白钨矿、黑钨矿、黄铜矿、方铅矿、闪锌矿、辉铋矿、自然铋、自然金等金属矿物^[15-19]，虽然钼尾矿中有价元素品位较低，但是尾矿体量大，有益成分较多，因此赋含的有价矿物数量可观。

为提取钼尾矿中的有价成分，应针对尾矿所含矿物种类、含量、性质及可选性差异，采取有效的工艺技术，灵活调整工艺流程，综合利用不仅可以提高钼资源的综合利用率，也可以减少钼尾矿的库存，减少尾矿对周围环境造成的危害，更能够节约尾矿库维护成本，从而获得更大的经济效益^[20]。

国外针对钼尾矿综合回收研究较早，如美国的克莱马克斯钼选厂在上世纪 50 年代就建重选、浮选、磁选车间，并获得了钨、黄铁矿、独居石等精矿，并在 60 年代利用湿法工艺处理钼尾矿，最终获得氧化钼精矿。我国对尾矿综合利用起步于 70 年代，主要用于井下充填材料、生态复垦、建筑材料等。目前对尾矿的综合利用可分为综合利用有价成分和整体利用两种^[21]。

过去由于选矿设备低效、选矿技术水平落后、选矿经验不足等原因，导致主金属及共伴生金属

不能高效回收，损失在尾矿中。随着对设备的改造和更新，新型药剂的研发，选矿经验的不断积累及选矿工艺的改造调整，主金属选矿回收水平和共伴生金属的综合回收水平大大提高^[1]。目前对钼尾矿中有价金属的综合回收研究较多，一般先进行磨矿抛尾或者脱泥作业，采用磁选回收磁铁矿和磁黄铁矿等含铁矿物，用重选-加温浮选、重选-浮选等联合流程回收钼、钨等有价金属，钼精尾清洗-浓密-两次磨矿-浮选等工艺综合回收铜铁硫等有价元素，以及微生物浸出综合回收 Mo、Cu、Fe 硫等有价矿物^[22-25]。

1.1 钼的再回收利用

钼有一系列不可替代的优势，如可改善钢铁的耐磨性、腐蚀性，增加其韧性和强度；钼合金可取代铂做玻璃熔炉的电极以及用作制造熔炼和盛放熔融态的金属容器材料；在化工制品中，钼主要作为润滑剂、催化剂、颜料、防蚀剂等。近些年，随着市场对钼的需求量过大，且尾矿中存在未完全回收的钼，如辉钼矿、钼酸钙、钼华等，科技工作者将目标转向钼尾矿。根据这些钼的赋存状态及矿石特点，大多数研究都采用阶段磨矿阶段浮选的方法，并配以煤油、2[#]油、水玻璃、石灰等常规浮选药剂制度进行回收。表 1 总结了从钼尾矿中回收钼的相关研究。

表 1 钼尾矿回收钼研究分析
Table 1 Research and analysis of recovery of molybdenum from molybdenum tailings

研究 人员	尾矿 来源	尾矿 主要特点	主要元素 含量 /%	工艺 流程	选矿 药剂	选矿指标 /%	优缺点
吕政超 [23]	辽宁葫芦岛 连山铝业有 限公司	金最小粒度可以达到 0.21 μm，细粒级居多， 主要集中在 4.24 ~ 61.62 μm 之间；钼主要 以辉钼矿形式存在，绝 大部分为硫化矿包裹 辉钼矿与透辉石、碳酸 盐、硅酸盐等脉石矿物 形成复杂的包裹体胶结 在一起；铁以磁铁矿为 主，磁铁矿矿石构造类 型主要为浸染状构造、 细脉浸染状构造、条带 状构造、块状构造，结 构主要有结晶结构、交 代结构。	Mo: 0.067、 Pb: 0.0004、 TFe: 0.013	一粗 (-0.074 mm75%)、 六精 (-0.037 mm 85%)、二扫阶段 磨矿阶段选别作业	水玻璃、 BK301、 2 [#] 油等	Mo 品位为 33.87%， 回收率为 65.71% 的 钼精矿	嵌布粒度较细、 粒度要求较高； 使用非常规捕收 剂
张小波 等 [26]	河南某选 钼尾矿		Mo0.07、 Fe28.58、 Cu0.01、 Pb0.02、 Zn0.01	细度：-0.074 mm 55% 一粗、七精、 两扫二次尾矿粗选 - 粗精矿再磨 - 精选 - 精矿筛分	水玻璃、 氧化钙、 煤油、	Mo 品位 为 45.24%， 回收率 为 71.09% 的辉钼 精矿	嵌布粒度较粗， 易选；可获得 2 种产品；两种产 品中 Mo、Fe 品 位和回收率均较 高；但流程较长

张子瑞 ^[27]	栾川钼矿 浮选尾矿	矿石的结构主要分为片状、束状、放射状, 自形-半自形粒状结构, 镶嵌结构, 其次为包体结构、交代残余结构及充填结构	Mo:0.04、 WO ₃ :0.065、 Fe ₂ O ₃ :6.21、 SiO ₂ :48.71、 Al ₂ O ₃ :3.9、 Ag:6.03	一次粗选 - 一次钼硫分离 粗选	煤油、 2 [#] 油、 硫酸铜、 硫酸、 乙黄药	品位为 67.20%, 回收率为 79.49% 的磁 铁矿铁精矿 Mo 品位 为 9%, 回收率 为 17.17% 的钼精矿; S 品位为 27.60%, 回收率为 65.81% 的硫 精矿	含钼矿物嵌布粒 度较粗, 易选; 前景可观; 可以 获得 2 种产品; 但缺少精选实验 研究
马忠臣 等 ^[28]	广东某 钼尾矿	-0.075 mm 48.70%; + 0.125 mm 粒级中钼的 分布率为 46.92%, 钼矿 物全部为连生体; 在 - 0.125 mm+ 0.038 mm 粒级中钼的分布率为 29.12%, 单体解离度为 6.90%; 在 - 0.038 mm 粒 级中钼分布率 23.96%, 单 体解离为 14.97%	Mo:0.04、 Fe ₂ S ₂ : 2.13、 Fe ₃ O ₄ : 1.61、 Fe ₂ O ₃ : 0.34、 ZnS: 0.21、 CuFeS ₂ :0.16、 MoS ₂ : 0.08	再磨 (-0.037mm 95%), 一粗、 七精、三扫	煤油、 2 [#] 油、 六偏 磷酸钠、	Mo 品位 28.22%, 回 收率 64.48% 的钼精矿	再磨细度要求 较高, 耗能较大; 流程过长, 需 要七次精选 作业; 药剂消 耗相对较少
徐晓萍 等 ^[29]	广东某 钼矿选 矿老尾矿	88% 左右的钼以硫化钼 形式存在, 属易选成分	Mo: 0.0093 SiO ₂ : 77.91 Al ₂ O ₃ :10. 88	一粗二扫一精、 粗精矿再磨、 四次精选, 尾矿依次返回	煤油、 2 [#] 油、 石灰	Mo 品位 25.36%, 回收 率 65.04% 的低品位 钼精矿	尾矿先从尾矿中 提取钼, 再将尾 矿与白云石制成 硅肥, 达到了尾 矿的综合利用
邱丽娜 ^[21]	广东某 钼矿选矿 老尾矿	82.54% 为硫化钼的形式 存在; 试样相对较粗, 产率集中在 0.075 mm	WO ₃ :0.093 Mo: 0.0063 SiO ₂ :73.21	二次粗选、粗精 矿再磨 (-0.075 mm 83.52%)、 五次精选	煤油、 2 [#] 油、 水玻璃	Mo 品位 24.78%, 回收 62.94% 的钼精矿	二次粗选抛 尾, 抛尾率达 99.33%, 减少磨 矿负荷, 减少药 剂消耗; 浮选浓 度达 40%, 节水、 节电、节药、省

通常钼尾矿中含钼矿物嵌布粒度细, 需要再磨且精选次数较多, 不利于操作, 因此可以考虑用浮选柱代替浮选机, 通常经过 3 次精选作业即可满足工业要求。虽然回收钼经济效益可观, 前景尚好, 但大多数回收钼金属的研究都停留在实验室阶段, 未见现场生产报道实例。

1.2 钨的综合利用

对于钼尾矿中含有的白钨矿, 过去由于技术问题一直没有回收, 造成资源的浪费, 随着技术

的发展和新药剂的研发, 从钼尾矿中回收白钨矿越来越得到科研工作者的重视, 也已经卓有成效。目前主要有重选-浮选、磁选-浮选等方法回收白钨矿; 捕收剂作用后, 方解石、萤石具有与白钨矿极为相似的浮选性质, 因此在精选过程中要加温脱药, 目前白钨矿的浮选主要有 731 氧化石蜡皂常温浮选法和加温精选法^[30]。表 2 总结了从钼尾矿中回收钨的相关研究。

表 2 钼尾矿回收钨研究分析
Table 2 Research and analysis of recovery of tungsten from molybdenum tailings

研究 人员	尾矿 来源	尾矿 主要特点	主要元素 含量 /%	工艺 流程	选矿 药剂	选矿指标 /%	优缺点
李海波 等 ^[24]	河南省 三门峡 市某钼 选矿厂	金属矿物以黄铁矿为 主, 原矿在 -0.096 mm 粒级中三氧化钨的品位 比较高, 三氧化钨分布 率 83.24%, 其中 -0.096 +0.045 mm 三氧化钨 655.01%	WO ₃ : 0.088 Mo: 0.002 SiO ₂ : 73.21	一粗、一扫重选, 粗精矿再磨 (-0.074 mm 80%)、 一粗、二精	水玻璃、 油酸、 松醇油	钨精矿 WO ₃ 品位 43.94%, 回收率 59.79%	重选抛尾率可达 98.38%; 指标较 好; 流程较短; 常温浮选; 经济 效益明显
王虎 等 ^[31]		钨矿物以 白钨矿为主;	WO ₃ : 0.21、 Mo: 0.006、 SiO ₂ : 53.76、 CaF ₂ : 15.32	二次粗选、 一次扫选、 粗精矿二次 空白精选、 四次精选 (90℃)、 二次精扫选	NaCO ₃ 、 水玻璃、 YP 新型 捕收剂	白钨精矿品位 为 65.07%, 回收率为 82.82%, 较常 温工艺闭路试 验所得结果分 别提高 5.97% 和 5.92%	加温浮选成本高; 药剂用量较大; 90℃ 的浮选温度 危险性较大; 流 程相对较长; 指 标受水玻璃的用 量及搅拌时间影 响较大; 但指标 较好
常学勇 等 ^[22]		氧化钼占总的 81.28%, 白钨矿占总的 92.15%, -0.074 mm 70.15%, 氧化钼、钨矿物的单 体解离度高达 85%。	WO ₃ : .129、 Mo: 0.103、 SiO ₂ : 34.68	重选预选, 重选精矿一次粗 选、一次预精选、 三次扫选、3 次扫 选 1 次预精、四次 加温精选 (93℃)	碳酸钠、 水玻璃、 T9、	Mo 和 WO ₃ 品位分别 为 18.92% 和 26.79%, 回收率分别 为 55.29% 和 62.51% 的氧化 钼钨混合精矿	重选预选抛尾率 达 51.77%, 减少 后续加温成本; 选矿成本相对较 高; 精矿中 Mo 和 WO ₃ 没有进 一步分开
邵伟华 等 ^[32]	河南某 尾矿库	钼氧化率高达 51.76%, 粒度组成偏细, 可浮性较差	WO ₃ : .13、 Mo: 0.086、 TF _e : 9.07、 SiO ₂ : 39.53	弱磁选除铁后, 采用一粗三扫一精 获得钼钨混合粗 精矿, 加温调浆后 经一粗二扫三精	碳酸钠、 水玻璃、 NaOH、 YS 及 W-189 捕收剂	Mo 和 WO ₃ 品位 分别为 12.78% 和 21.96%, 回收率 分别为 54.94% 和 72.45% 的氧化 钼钨混合精矿	品位较低, 回 收稍高; 流程 简单、投资小; 药剂种类多、 不易管理

从上个世纪 90 年代, 洛阳栾川钼业集团有限
责任公司就开始探索从钼尾矿中回收白钨矿, 王
韩生等^[33]采用湿式强磁选机 - 摇床重选 - 浮选
的工艺流程, 最终获得 WO₃ 的品位达 71.25%, 回收
率为 51.70% 的较好指标; 韦华祖^[34]在上个世纪末
采用螺旋溜槽进行预先抛尾, 抛尾率为 42.43%,
用碳酸钠做调整剂、丁铵黑药和丁黄药混合捕收
剂对螺旋溜槽进行硫化矿浮选, 再对白钨矿进行
粗精选, 最后对精矿进行酸浸脱磷, 闭路流程可
获得品位为 68.50%、回收率为 63.62% 的钨精矿,
在白钨矿粗选时用 NaOH 对萤石进行抑制, 精选
之前要对白钨矿粗精矿进行 75℃ 的搅拌; 2001 年
4 月 16 日至 5 月 31 日对 150 t/d 选矿厂进行工业
实验, 浮选钼尾矿经过一粗二扫二预精选得白钨
粗精矿, 对浓缩脱药后的粗精矿进行加温至 85℃

左右并搅拌, 经过一粗三精三扫酸浸得到最终钨
精矿, 累计指标为, 浮钼尾矿中含 WO₃ 0.143%,
钨精矿品位为 53.566%, 回收率为 71.82%, 工业
实验成功^[35]; 2007 年洛钼公司投资组建了设计规
模为 6000 t/d 的钨业选矿一公司, 年产白钨精矿
3000t 左右; 2008 年粗选设备改成浮选柱, 流程简
化为一次粗选一次扫选一次预精选, 以及一次精
粗选三次扫选五次精选的流程, 年利润约 700 万
(2009 年价格), 现该公司已建成多个回收白钨
矿的选厂, 有效地实现了钼尾矿中白钨矿的回收,
为类似选厂提供了行业经验和技术参数^[36]。

1.3 铜、铁、硫等有价值金属的综合回收

钼尾矿中除了可回收的钼、钨有价元素外,
其中赋存的黄铁矿、磁铁矿、菱铁矿、褐铁矿、
黄铜矿等金属矿物均可通过物化、选冶等联合手

段进行回收, 并且部分已投入工业生产。

钼尾矿中的硫化铜矿物、硫化铁矿物, 由于具有较好的可浮性, 并且具有一定的单体解离度, 可采用浮选方法综合回收; 对于其中的磁性铁矿物, 可采用磁选方法实现综合回收。

1.3.1 铜的回收

北京矿冶研究总院^[37]发明了一种从选钼尾矿中回收铜的选矿技术方法, 该方法首先对钼尾矿进行预处理, 再将处理后的矿浆 pH 值调至 7~8.5 中碱性环境下, 在抑制剂、氧化剂、捕收剂及醇类起泡剂的共同作用下进行一次粗选和各二~三次的精选和扫选作业, 有效抑制了黄铁矿, 实现了铜硫分离以及低品位铜矿物的富集回收。

三道庄钼矿是全球储量较大的钼矿之一, 对钼精扫选的尾矿进行浓缩并活化, 经一次粗选四次精选二次扫选的闭路实验流程, 可获得 Cu 品位为 23.14%, 回收率为 86.52% 的铜精矿, 2015 年平均精矿成本为 1639.11 元/t, 远低于全国其他铜类矿山, 2017 年铜精矿获利 3000 万元, 企业及社会效益明显。目前洛钼集团其他分公司都已进行铜回收工艺, 实现了矿产资源的高效综合利用^[38]。

1.3.2 铁的回收

Lin Lin 等^[39-40]利用磁选对浮选钼尾矿中的铁进行回收研究。首先进行粗选和细分离过程, 再通过细磨工艺回收尾矿中的铁矿产, 得到铁精矿的产率、品位和回收率分别为 0.39%、63.27% 和 10.57%。

三道庄钼矿浮选后的钼尾矿含铁 9.29%, 其中弱磁性铁较多, 还有少量的强磁性铁。车文芳等^[41]对钼尾矿中强磁性矿物进行弱磁选预富集, 再对粗精矿进行再磨。在半工业实验中, 将磁选铁粗精矿磨至 -0.074 mm 90%, 在经过 CTB 永磁筒式磁选机的一次精选, 可获得产率、品位、回收率分别为 0.38%、60.80%、2.64% 合格的铁精矿。该钼尾矿回收铁的流程比较简单、可操作性强、成本较低、设备占地小, 经济效益和社会效益可靠,

对其他矿山钼尾矿铁的综合回收有参考意义。

1.3.3 铜、铁、硫等矿物的综合回收

王夺等^[42]对河南某钼尾矿进行了黄铁矿和磁铁矿综合回收实验研究。在药剂制度为硫酸 200 g/t, 异丁基黄药 50 g/t, 松醇油 35 g/t 下, 经过一粗一精一扫浮选流程, 可获得品位为 41.21%、回收率为 87.68% 硫精矿产品; 同时在较高磁场下进行一段磁选抛尾, 粗精矿再磨进行二段磁选, 获得全铁品位和回收率分别为 62.72% 和 41.86% 的铁精矿, 指标良好。

陕西金堆城钼业公司是亚洲最大的钼生产基地, 每年排放的尾矿数量巨大。原设计没有考虑 Cu 回收, 但经过多年的探究, 上世纪 80 年代中期, 金堆城钼业公司就开始回收钼尾矿中的铜, 采用浓密脱药、CuSO₄ 活化、乙黄药为捕收剂、2# 油为起泡剂的浮选工艺, 可获得铜品位为 16%, 铜作业回收率为 75%~80% 的生产指标, 1986~1992 年共产铜 3000 t; 采用串联浮选流程, 并用 CuSO₄ 活化, 成功从钼精矿、铜精矿中分离出硫精矿, 年产量超万 t, 经济效益明显^[43]。截至 2001 年, 在采用钼精尾清洗-浓密-两次磨矿-一粗二精一扫的流程下, 共回收 8798.47 t 金属铜; 因黄铁矿可浮性好、浮选工艺简单、易回收、成本低等原因, 因此硫精矿一直作为该公司的主要副产品生产, 从建厂开始的年产量 1 万多 t 到 2001 年的 40 万多 t, 生产规模有了质的改变; 同时该公司对选硫尾矿采用磁选-再磨-脱泥-二次磁选-筛分的工艺回收铁, 2001 年产出品位 62.64% 的铁精矿量 3.15 万 t。该公司经过多年的努力实现了尾矿中铜、铁、硫的综合回收, 创造的经济效益和社会效益十分显著^[25]。

1.4 其他有价值金属矿物的综合回收

秦红彬等^[44]针对栾川富川钼矿的选钼尾矿进行湿法浸出实验研究, 以综合回收其中富含的铁、钙、镁等元素。将钼尾矿以液固比 6:1 的比例与浓度为 20% 的盐酸溶液混合, 在 95℃ 恒温下浸出 6 h, 通过向滤液中添加 H₂O₂, 使 Fe²⁺ 氧

化成 Fe^{3+} ，再向滤液中依次添加氨水、 NaOH 、 Na_2CO_3 ，控制好pH值使 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 依次沉淀并分别滤出，对滤出的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 进行二次沉淀以提高纯度，将二次沉淀产物 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 在 650°C 高温下煅烧，最终可获得纯度分别98.27%、83.07%、97.97%的 Fe_2O_3 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 三种产品。

上官若凡等^[45]对河南栾川龙宇钼业有限公司的钼尾矿进行了生物浸出研究。尾矿再磨至 -0.045 mm ，在10%矿浆浓度下进行摇瓶细菌浸出实验，21 d后Mo、Cu、Fe和S浸出率分别达82.87%、83.73%、88.78%和76.87%，浸出渣中Cu、Mo重金属含量显著降低，该工艺使低品位尾矿中有价金属综合回收成为可能，开辟了有价金属综合回收的新途径。

2 钼尾矿中有价金属综合回收存在的问题

钼尾矿中有价金属的综合回收，一方面是对现有生产工艺流程中的尾矿进行综合回收，另一方面是对尾矿库库存的尾矿资源进行综合回收。无论是现在生产工艺流程的升级改造，还是尾矿库资源的盘活、减量和无害化处理，都存在一些亟待解决的问题。

(1) 各矿山的钼尾矿性质各异，成分复杂，部分基础资料信息不全，一些老尾矿的储量、赋存状态、矿物组成、化学成分、可利用组分含量等基础数据缺少系统性测试与定量评价，导致尾矿资源的调查和研究水平较低。

(2) 钼尾矿开发利用创造的附加值远低于矿山企业副产品经济价值，短期内带来的经济效益不明显，导致各矿山企业不太重视尾矿的开发利用，科技攻关力度也弱。在实践过程中，又受资金、政策、管理模式等因素影响，因此钼尾矿综合利用进程相对缓慢。

(3) 目前从钼尾矿中提取钨元素除了个别研究中看到常温浮选外，大多数均需要加温浮选，最高将近 100°C ，对设备要求较高，严重浪费能耗，增加选矿成本；同时增加了操作人员的危险性。

(4) 钼尾矿的综合开发利用是一项需要多个交叉行业与部门共同协作的复杂系统性工程，目前从钼尾矿中回收的有价金属除了钨、铜、铁、硫等已在现场有所应用外，其他金属大多还停留在实验室阶段，在现场缺少示范工程，可利用经验不足，缺少实践性。

(5) 广大的科技工作者针对钼尾矿的钼、钨、铜、铁等回收的研究较多，但对于赋存的其他有价金属如铂、钼、铋、铈、钕、钙、镓等研究较少，目前还不能有效回收。

3 结 论

(1) 针对现有生产工艺流程，加强对矿石性质和尾矿性质的研究，查明有价金属的赋存状态、嵌布特征以及可选性，在现有流程基础上进一步加强综合回收。

(2) 针对各个矿山不同的尾矿库资源，应整体规划、分门别类，建立相应的管理机制、数据库和信息管理系统，综合评价，统筹开发。利用相关的政策，组建新的具有独立法人资质的尾矿资源利用公司，使“排尾主体”与“利尾主体”相分离。尾矿资源利用公司根据市场导向和国家政策自主经营、自负盈亏，尾矿的综合利用将高速推进。

(3) 增加专项资金扶持，针对钼尾矿中赋存的稀贵金属等的综合回收加大研发力度，并根据钼尾矿中有价元素的种类和含量以及不同的特性，开发新设备新工艺新药剂，摒弃强酸强碱药剂制度，探索开发适合常温选钨矿的高效、选择性强药剂制度和流程，为钼尾矿中有价金属的综合回收提供有力的技术支撑。

(4) 加大科研投入, 加快推进钼元素等科研成果的现场转化, 该类资源前景可观; 同时增进国际交流合作, 学习国外先进技术和经验, 将钼、钶、铈、钇、钙、镨等元素的综合提取早日纳入企业和科研院所的合作项目, 促进产学研结合和科技成果转化, 利用人工智能和大数据, 实现钼尾矿的绿色高效综合回收。

参考文献:

- [1] 伍红强, 刘诚, 陈延飞. 我国钼尾矿资源综合利用研究进展[J]. 金属矿山, 2018(8):169-174.
- WU H Q, LIU C, CHEN Y F. Research progress in comprehensive utilization of molybdenum tailings resources in China[J]. Metal Mines, 2018(8):169-174.
- [2] 胡卜亮, 王快社, 胡平, 等. 钼尾矿资源回收综合利用研究进展[J]. 材料导报, 2015, 29(19):123-127, 134.
- HU B L, WANG K S, HU P, et al. Research Progress of Molybdenum Tailings Resources Recycling and Utilization[J]. Materials Reports, 2015, 29(19):123-127, 134.
- [3] Salman Siddique, Jeong Gook Jang. Assessment of molybdenum mine tailings as filler in cement mortar[J]. Elsevier Ltd, 2020, 31.
- [4] Siddique Salman, Jang Jeong Gook. Assessment of molybdenum mine tailings as filler in cement mortar[J]. Elsevier, 2020(publish).
- [5] Paul M. Antonelli, Lauchlan H. Fraser, Wendy C. Gardner, Klaas Broersma, John Karakatsoulis, Michelle E. Phillips. Long term carbon sequestration potential of biosolids-amended copper and molybdenum mine tailings following mine site reclamation[J]. Elsevier B.V., 2018, 117.
- [6] YIN Z G, SUN W, HU Y H, et al. Evaluation of the possibility of copper recovery from tailings by flotation through bench-scale, commissioning, and industrial tests[J]. Elsevier Ltd, 2018, 171.
- [7] SHI J, HE F, YE C Q, et al. Preparation and characterization of $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass-ceramics from molybdenum tailings[J]. Elsevier B.V., 2017, 197.
- [8] LIU Y, ZHANG Y F, CHEN F F, et al. The alkaline leaching of molybdenite flotation tailings associated with galena[J]. Elsevier B.V., 2012, 129-130.
- [9] 范继涛, 贾文龙, 陈甲斌. 关于尾矿利用现状的思考[J]. 中国矿业, 2009, 18(5):13-15+28.
- FAN J T, JIA W L, CHEN J B. Reflections on the use of the tailings[J]. China Mining Magazine, 2009, 18(5):13-15+28.
- [10] 赖才书, 胡显智, 字富庭. 我国矿山尾矿资源综合利用现状及对策[J]. 矿产综合利用, 2011(4):11-14.
- LAI C S, HU X Z, ZI F T. Comprehensive Utilization Status and Counter measure of Mjne Tailng[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2011(4):11-14.
- [11] 王蕾, 周明智. 国内外钼资源供需形势及未来发展趋势分析[J]. 中国钼业, 2019, 43(5):57-60.
- WANG L, ZHOU M Z. Analysis of supply and demand situation and future development trend of molybdenum resources at home and abroad[J]. China Molybdenum Industry, 2019, 43(5):57-60.
- [12] 钼资源储量分布及产量情况. 中工矿业. 2018.11.20
- Molybdenum resource reserve distribution and production. China Engineering Mining. 2018.11.20
- [13] 周园园, 王京, 唐萍芝, 等. 全球钼资源现状及供需形势分析[J]. 中国国土资源经济, 2018, 31(3):32-37.
- ZHOU Y Y, WANG J, TANG P Z, et al. The Globe Molybdenum Resource and Recently Supply-Demand[J]. Natural Resource Economics of China, 2018, 31(3):32-37.
- [14] 白晓卿, 吴冉. 选钼技术的发展与展望[J]. 矿山机械, 2010, 38(5):105-108.
- BAI X Q, WU R. Development and prospect of the molybdenum collection[J]. Mining & Processing Equipment, 2010, 38(5):105-108.
- [15] 席晓光, 张金良. 浅谈钼尾矿综合利用[J]. 矿业工程, 2013, 11(5):62-64.
- XI X G, ZHANG J L. Introduction to Molybdenum Tailings Comprehensive Utilization[J]. Mining Engineering, 2013, 11(5):62-64.
- [16] M. Zanin, I. Ametov, S. Grano, et al. A study of mechanisms affecting molybdenite recovery in a bulk copper/molybdenum flotation circuit[J]. International Journal of Mineral Processing, 2009, 93(3).
- [17] 胡真, 李汉文, 张慧, 等. 某铜钼矿合理选矿工艺的研究[J]. 矿冶工程, 2008, 28(6):29-32.
- HU Z, LI H W, ZHANG H, et al. Study on reasonable beneficiation technology of copper molybdenum ore[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2008, 28(6):29-32.
- [18] Triffett B., Veloo C., Adair B.J.I., Bradshaw D.. An investigation of the factors affecting the recovery of molybdenite in the Kennecott Utah Copper bulk flotation circuit[J]. Minerals Engineering, 2008, 21(12).
- [19] David A. Beattie, Le Huynh, Gillian B.N. Kaggwa, John Ralston. The effect of polysaccharides and polyacrylamides on

- the depression of talc and the flotation of sulphide minerals[J]. Minerals Engineering,2005,19(6).
- [20] 胡贵生,章超,钱晨阳,等.钼尾矿资源综合利用最新研究进展概述[J].材料导报,2019,33(S2):233-238.
- HU G S, ZHANG C, QIAN C Y, et al. Recent Research Progress of Comprehensive Utilization of Molybdenum Tailings Resources[J]. Materials Reports,2019,33(S2):233-238.
- [21] 邱丽娜.广东某钼矿尾矿综合利用研究[D].昆明:昆明理工大学,2009.
- QIU L N. Study on comprehensive utilization of a molybdenum tailings in Guangdong province[D].Kunming: Kunming University of Science and Technology,2009.
- [22] 常学勇,邵伟华,郭珍旭,等.重选-浮选联合回收某硫化钼尾矿中氧化钼钨矿[J].矿产保护与利用,2017(4):40-43.
- CHANG X Y, SHAO W H, GUO Z X, et al. Recovery of Tungsten and Molybdenum Oxides from a Molybdenum Sulfide Tailings by Gravity Concentration and Flotation[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources,2017(4):40-43.
- [23] 吕政超.钼尾矿中钼回收工艺技术试验研究[D].辽宁:辽宁工程技术大学,2011.
- LV Z C. Research of the Technology for Recycling. Molybdenum in the Mo-tailings[D].Liaoning: Liaoning Technology University,2011.
- [24] 李海波,王玉红,李建政,等.选钼尾矿回收低品位钨的选矿试验研究[J].河南冶金,2012,20(5):4-6.
- LI H B, WANG Y H, LI J Z, et al. Experimental study on ore dressing of molybdenum tailing ore recovery with low grade tungsten[J]. Henan Metallurgy,2012,20(5):4-6.
- [25] 刘雁鹰,杨秦莉.金堆城钼尾矿中铜铁硫的综合回收[J].中国矿山工程,2004(3):15-17.
- LIU Y Y, YANG Q L. Comprehensive recovery of copper, iron and sulfur from Molybdenum tailings in Jinduicheng mine[J]. China Mine Engineering,2004(3):15-17.
- [26] 张小波,王宇斌,彭祥玉等.从河南某选钼尾矿中回收钼铁试验研究[J].矿业研究与开发,2015,35(8):52-55.
- ZHANG X B, WANG Y B, PENG X Y, et al. Study Molybdenum and Magnetite Recovery from Molybdenum Tailings in Henan Province[J]. Mining Research and Development,2015,35(8):52-55.
- [27] 张子瑞,辛百军,郑灿辉等.浮钼尾矿综合回收钼、硫试验研究[J].现代矿业,2011,27(10):60-61.
- ZHANG Z R, XIN B J, ZHENG C H, et al. Experimental study on comprehensive recovery of Molybdenum and sulfur from floating molybdenum tailings[J]. Modern Mining,2011,27(10):60-61.
- [28] 马忠臣,杨长颖,于雪等.钼尾矿中钼再回收的试验研究[J].有色矿冶,2007(4):24-26,29.
- MA Z C, YANG C Y, YU X, et al. Study on Primary Flotation Preferred Factors of a Kind of Includin Garsenopyrite- pyrite[J]. Non-Ferrous Mining and Metallurgy,2007(4):24-26,29.
- [29] 徐晓萍,高玉德,孟庆波.利用某钼尾矿回收钼及制备硅肥的研究[J].材料研究与应用,2018,12(1):55-58, 63.
- XU X P, GAO Y D, MENG Q B. Research and application of new technology of wolframite and scheelite mixed flotation[J]. Materials Research and Application, 2018,12(1):55-58, 63.
- [30] 成清书.矿石可选性研究[M].北京:冶金工业出版社,1992.27-32.
- CHENG Q S. Study on ore selectivity[M].Beijing: Metallurgical Industry Press,1992.27-32.
- [31] 王虎,罗仙平,杨俊彦.浮钼尾矿回收白钨的试验研究[J].稀有金属与硬质合金,2015,43(4):1-4+9.
- WANG H, LUO X P, YANG J Y. Experimental Research on Scheelite Recovery from Molybdenum Flotation Tailings[J]. Rare Metals and Cemented Carbides,2015,43(4):1-4+9.
- [32] 邵伟华,赵平,郭珍旭,等.河南某库存钼尾矿回收钨钼选矿试验[J].金属矿山,2014(10):176-180.
- SHAO W H, ZHAO P, GUO S X, et al. Beneficiation Experiment of Recovery Molybdenum and Tungsten from a Tailing Pool from Henan[J]. Metal Mine,2014(10):176-180.
- [33] 王韩生.栾川选钼尾矿回收白钨的选矿研究[J].有色金属(选矿部分),1990(3):22-24+7.
- WANG H S. Study on the recovery of scheelite from Luanchuan Molybdenum tailings[J]. Nonferrous Metals(Mineral Processing Section),1990(3):22-24+7.
- [34] 韦华祖.从浮钼尾矿中回收白钨的试验研究[J].湖南有色金属,1997(5):9-10+38.
- WEI H Z. Study on Recovering Scheelite From Floated Molybdenum Tailings[J]. Hunan Nonferrous Metals,1997(5):9-10+38.
- [35] 张燕红,王选毅.栾川钼矿白钨回收工业试验研究[J].中国钨业,2002(5):34-37.
- ZHANG Y H, WANG X Y. Experimental Investigation of Recovering of Scheelite in Luanchuan Molybdenum Mine[J]. China Tungsten Industry,2002(5):34-37.
- [36] 高湛伟,杨剑波,王忠锋.浮钼尾矿回收白钨的选矿生产实践[J].中国钼业,2009,33(5):14-16.
- Gao Z W, Yang L B, Wang Z F. Scheelite recovery from floatation molybdenum tailings[J]. China Molybdenum Industry,2009,33(5):14-16.

- [37] 王元荪. 一种从选钼尾矿中回收铜的选矿方法 [J]. 再生资源与循环经济, 2018, 11(11): 45.
- WANG Y S. The invention relates to a mineral processing method for recovering copper from molybdenum tailings[P]. Recyclable Resources and Circular Economy, 2018, 11(11): 45.
- [38] 吴玉洁, 张燕红, 赵文雅, 等. 栾川三道庄钼尾矿中低品位铜综合回收工艺研究及产业化 [J]. 中国钼业, 2018, 42(5): 30-32.
- WU Y J, ZHANG Y H, ZHAO W Y, et al. Research and industrialization of low-grade copper synthesis recovery process in Sandaozhuang molybdenum mine of Luanchuan[J]. China Molybdenum Industry, 2018, 42(5): 30-32.
- [39] LI L, LV X J, QIU J, et al. The study on the flotation of tailings of molybdenum minerals for the reclamation of iron [J]. Procedia Environ Sci, 2012, 12: 453.
- [40] LI L. The Study on the Flotation of Tailings of Molybdenum Minerals for the Reclamation of Iron[C]. Intelligent Information Technology Application Association. Proceedings of 2011 International Conference on Energy and Environment(ICEE 2011 V3). Intelligent Information Technology Application Association, 2011: 597-599.
- [41] 车文芳, 杨剑波, 任林海. 三道庄选矿厂钼浮选尾矿磁选回收铁试验 [J]. 现代矿业, 2018, 34(12): 133-134+136.
- CHEN W F, YANG J B, REN L H. Magnetic separation test for recovering iron from molybdenum flotation tailings in Sandaozhuang concentrator[J]. Modern Mining, 2018, 34(12): 133-134+136.
- [42] 王夺, 徐龙华. 钼尾矿综合回收硫铁试验研究 [J]. 有色金属 (选矿部分), 2013 (6): 45-47+55.
- WANG D, XU L H. Experimental Research on Comprehensive Recovery of Pyrite and Magnetite from Molybdenum Tailing[J]. Nonferrous Metals(Mineral Processing Section), 2013(6): 45-47, 55.
- [43] 马保平. 从选钼尾矿中综合回收铜硫铁 [J]. 中国钼业, 1993(6): 42-45.
- MA B P. Comprehensive recovery of copper sulfide from molybdenum dressing tailings[J]. China Molybdenum Industry, 1993(6): 42-45.
- [44] 秦红彬, 张海龙, 徐利华, 等. 钼尾矿中有价金属的提取与分离 [J]. 金属矿山, 2010(5): 175-178+188.
- QIN H B, ZHANG H L, XU L H, et al. Extracting and SeParating Of Valuable Metals From Molybdenum Tailings[J]. Metal Mine, 2010(5): 175-178+188.
- [45] 上官若凡, 郝瑛轩, 张湛博. 钼尾矿中钼、铜和铁的生物浸出试验研究 [J]. 矿冶工程, 2019, 39(4): 119-122.
- SHANGGUAN R F, HAO Y X, ZHANG Z B. Bioleaching of Mo, Cu and Fe from Molybdenum Tailings with Mixed Microorganisms[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2019, 39(04): 119-122.

Review of Comprehensive Recovery of Valuable Metals from Molybdenum

Wang Guobin^{1,2}, Lan Zhuoyue^{1,2,3}, ZHao Qingping^{1,3}, Cui Yongqi¹, Lin Huijie³

(1. Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan, China; 2. State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean, Utilization, Kunming, Yunnan, China; 3. Yunnan Province Engineering Research Center for Reutilization of Metal Tailings Resources, Kunming, Yunnan, China)

Abstract: With the rapid development of molybdenum industry, a large number of molybdenum tailings have been being accumulated year by year, which caused serious pollution to the natural ecological environment. Molybdenum tailings have different characteristics due to the differences in the properties of the raw ore and the technology used, but they all more or less contain a variety of valuable components such as molybdenum, tungsten and iron, and are typical secondary resources that can be used. The recovery of co-associated valuable metals from molybdenum tailings is a key link in comprehensive utilization. In this paper, the resource characteristics of molybdenum tailings and the production process, research status and progress of the comprehensive recovery of co-associated valuable metals are reviewed in detail, involving the comprehensive recovery of molybdenum, tungsten, copper, iron, sulfur and other elements. Meanwhile, some problems of molybdenum tailings resources comprehensive utilization are also discussed, and rational proposal are given in this paper.

Keywords: Molybdenum tailings; Comprehensive recovery; Flotation; Magnetic separation