

青海某低品位铜钼硫化矿浮选分离试验

米文杰¹ 吴 凯¹ 黄 杰² 朱庚昊¹ 郑蒙恩¹

(1. 烟台黄金职业学院环境与材料工程系, 山东 烟台 265401; 2. 长沙有色冶金设计研究院有限公司, 湖南 长沙 410011)

摘 要 青海省某铜钼硫化矿石为低品位铜、钼混合矿石,铜、钼品位分别为 0.30%、0.041%。矿石中铜、钼矿物嵌布粒度粗细不均匀,主要钼矿物为辉钼矿,辉钼矿嵌布粒度微细,-0.02 mm 粒级占有率为 34.97%,石英等硅酸盐类脉石矿物包裹了部分辉钼矿,钼矿物与铜矿物及脉石矿物密切共生。采用铜钼混合浮选—铜钼分离浮选—钼粗精矿再磨再选的工艺流程,进行了磨矿细度、再磨细度以及浮选药剂用量的试验研究。结果表明,在磨矿细度为-0.074 mm 占 70%时,以石灰为抑制剂、水玻璃为分散剂、柴油和 Z-200 为捕收剂,经 1 粗 2 精 1 扫铜钼混合浮选,混合浮选精矿以硫化钠和巯基乙酸钠为抑制剂、柴油为捕收剂进行铜钼分离粗选,钼粗精矿再磨至-0.037 mm 占 60%,经 5 次钼精选,铜粗精矿经 1 次扫选,闭路试验获得了钼品位为 40.75%、钼回收率为 44.24%的钼精矿以及铜品位为 16.38%、铜回收率为 79.96%的铜精矿,较好地实现了铜钼资源的有效回收。

关键词 钼精矿 浮选 铜钼分离 低品位

中图分类号 TD923

文献标志码 A

文章编号 1001-1250(2022)-06-102-05

DOI 10.19614/j.cnki.jsks.202206016

Study on Flotation Separation of a Low Grade Copper-Molybdenum Sulphide Ore

MI Wenjie¹ WU Kai¹ HUANG Jie² ZHU Genghao¹ ZHENG Meng'en¹

(1. Department of Environmental and Material Engineering, Yantai Gold Vocational College, Yantai 265401, China;

2. Changsha Nonferrous Metallurgical Design & Research Institute Co., Ltd., Changsha 410011, China)

Abstract A copper-molybdenum sulphide ore in Qinghai Province is a low grade copper and molybdenum mixed ore, with copper and molybdenum grades of 0.30 % and 0.041 % respectively. The disseminated particle size of copper and molybdenum minerals in the ore is uneven, and the main molybdenum mineral is molybdenite. The disseminated particle size of molybdenite is fine, and the proportion of -0.02 mm particle size is 34.97%. Silicate gangue minerals such as quartz wrapped some molybdenite, and molybdenum minerals are closely associated with copper minerals and gangue minerals. The process of copper-molybdenum mixed flotation, copper-molybdenum separation flotation, molybdenum rough concentrate regrinding and re-concentration was used to determine the grinding fineness, regrinding fineness and flotation reagent dosage. The results show that when the grinding fineness is -0.074 mm accounting for 70%, lime is used as inhibitor, sodium silicate is used as dispersant, diesel oil and Z-200 are used as collector, after one roughing, two cleaning and one scavenging copper-molybdenum mixed flotation, the copper-molybdenum roughing separation of the mixed flotation concentrate were carried out with sodium sulfide and sodium mercaptoacetate as inhibitors and diesel as collector. The molybdenum rough concentrate was regrinding to -0.037 mm accounting for 60%. After five molybdenum cleanings and one scavenging of the copper rough concentrate, the molybdenum concentrate with molybdenum grade of 40.75% and molybdenum recovery of 44.24% and the copper concentrate with copper grade of 16.38% and copper recovery of 79.96% were obtained by closed circuit test, which realized the effective recovery of copper and molybdenum resources.

Keywords molybdenum concentrate, flotation, copper molybdenum separation, low grade

钼是重要的稀有金属矿产资源,在地球上的蕴藏量较少,其含量仅占地壳质量的 0.001%,在地壳中,硫化钼矿是钼的主要存在形式^[1],金属钼具有熔点高、强度高、耐腐蚀性强、耐研磨性强等优良特性,钼

及其合金在金属冶炼工业、航空航天、化学工业、陶瓷工业、电子电工、农业等领域都有着广泛的应用。钼矿是国家经济发展中十分重要的原材料和战略资源^[2-6]。随着钼金属在高科技、国防等重要领域的应

收稿日期 2022-02-12

作者简介 米文杰(1989—),女,讲师,硕士。

• 102 •

用越来越广泛,钼及其合金的需求量也在逐年增加。我国现有的钼矿石钼品位普遍较低,且钼多与其他有价元素密切共生,如何更合理地利用这部分贫、细、杂难处理的钼矿资源,已经成为了矿物加工技术领域的研究方向与热点^[7]。在这种态势下,对低品位钼铜伴生金属回收技术研究具有重要的意义。

1 矿石性质

青海省某铜钼硫化矿石金属矿物主要有辉钼矿、黄铜矿、黄铁矿、辉铜矿、铜蓝、黝铜矿,脉石矿物主要

有石英、云母、高岭石、长石等。矿石有价金属元素为铜和钼,其品位分别为 0.30% 和 0.041%,仅仅达到了各自矿床的边界品位,由于矿石中辉钼矿的粒度微细,-0.01 mm 粒级含量 21.31%,-0.02 mm 粒级含量 34.97%,部分辉钼矿被石英等硅酸盐脉石矿物所包裹,因此,将微细粒级钼矿以及被脉石包裹的细粒级钼矿有效回收是研究的主要方向,原矿化学多元素分析结果见表 1。钼和铜物相分析结果分别见表 2、表 3。

表 1 矿石化学多元素分析结果

Table 1 Chemical elements analysis results of raw ore												%
成分	Mo	Cu	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	WO ₃	Na ₂ O	TiO ₂	S	Pb
含量	0.041	0.300	70.35	0.45	12.13	0.71	4.03	0.016	0.44	0.29	2.48	0.031
成分	Zn	TC	TFe	Co	Mn	P	As	Hg	Ni	Au	Ag	Pt
含量	0.033	0.18	2.46	0.005	0.046	0.001	0.003 2	0.000 5	0.001	0.17	2.81	<0.001 2

注:其中 Au、Ag、Pt 含量的单位为 g/t。

表 2 矿石钼物相分析结果

Table 2 Molybdenum phase analysis results of raw ore			%
钼物相	钼含量	分布率	
硫化钼	0.035	90.14	
氧化钼	0.002	9.45	
其他钼	0.004	0.41	
总钼	0.041	100.00	

表 3 矿石铜物相分析结果

Table 3 Copper phase analysis results of raw ore			%
铜物相	铜含量	分布率	
原生硫化铜	0.180	80.17	
次生硫化铜	0.060	11.58	
自由氧化铜	0.025	1.32	
结合氧化铜	0.005	0.13	
其他铜	0.030	6.80	
总铜	0.300	100.00	

矿石中微细粒级钼矿以及脉石包裹的细粒级钼矿为钼的主要赋存状态,钼主要的赋存矿物为辉钼矿,辉钼矿主要呈鳞片粒状的结构、稀疏浸染状以及微细脉状构造存在。矿石中黄铁矿的嵌布粒度较粗,一般为 0.01~0.46 mm。结合目前钼选矿工艺流程的研究,以及考虑到综合利用价值,试验中对铜、钼均作为回收对象进行了试验,确定采用混合浮选—铜钼分离浮选—钼粗精矿再磨再分选的回收工艺流程。

2 铜钼混合浮选试验

2.1 磨矿细度试验

选矿厂分选作业中磨矿能耗成本一般占总能耗成本的 50%^[8],确定适宜的入选粒度十分重要。在磨矿细度分别为-0.074 mm 占 60%、70%、80%、90%

条件下,按图 1 流程进行试验,结果见图 2。

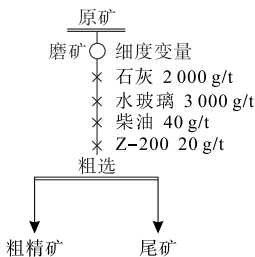


图 1 磨矿细度试验流程

Fig. 1 Flow chart of grinding fineness test

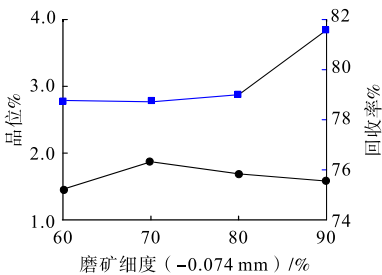


图 2 磨矿细度试验结果

Fig. 2 Test results of grinding fineness

●—品位;■—回收率

从图 2 可以看出:随着磨矿细度的增加,铜钼混合精矿钼品位先提高后降低,在磨矿细度为-0.074 mm 占 70%时,铜钼混合精矿钼品位最高;铜钼混合精矿钼回收率随磨矿细度的增加而升高,但提升的幅度较缓。综合考虑,确定磨矿细度为-0.074 mm 占 70%。

2.2 铜钼混浮柴油用量试验

钼矿具有较好的天然可浮性,属于疏水易浮性矿物,捕收剂通常采用非极性油类,如轻型柴油^[9]。采用柴油为捕收剂,按图 3 所示流程进行试验,结果见图 4。

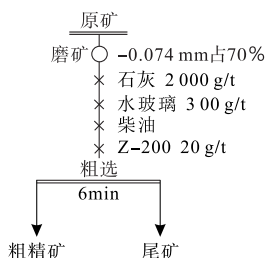


图 3 柴油用量试验流程

Fig. 3 Flowsheet of diesel oil dosage test

从图 4 可以看出,随着柴油用量的增加,铜钼混合精矿品位先增加而后小幅降低,钼的回收率缓慢增加。综合考虑,选择柴油用量为 50 g/t。

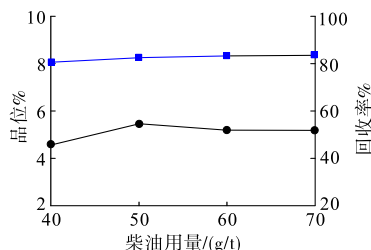


图 4 柴油用量试验结果

Fig. 4 Test results of on dosage of diesel oil

●—品位; ■—回收率

3 铜钼分离浮选抑制剂用量试验

铜矿物和钼矿物的天然可浮性相近,在成矿过程中这 2 种矿物常密切共生,加大了铜矿物与钼矿物的分离难度。目前,抑铜浮钼和抑钼浮铜是常见的两种铜钼混合浮选分离的方法^[10]。辉钼矿属于典型的层片结构,破碎磨矿过程多数沿层片间断裂,具有良好的天然可浮性,但是,如果对辉钼矿添加了相应抑制剂进行了抑制,后期若想再活化回收被抑制的辉钼矿非常困难,因此,在铜钼分离的时候多采用抑制铜矿物而浮选钼矿物即所谓的抑铜浮钼的方法来分离铜钼混合精矿。抑铜浮钼的抑制剂通常分为 2 大类,一类为无机抑制剂,另一类为有机抑制剂,常见的无机抑制剂有氰化钠、硫化钠、硫氢化钠以及诺克斯等,巯基乙酸钠是抑铜浮钼比较常用的有机抑制剂^[11]。赵镜等^[12]研究发现有机抑制剂巯基乙酸钠在黄铜矿表面的吸附具有一定的厚度,并且属于化学吸附,但是在以分子键为主的辉钼矿表面,巯基乙酸钠并不会进行吸附,因此,巯基乙酸钠是一种优良的抑铜浮钼的抑制剂,不但具有很强的抑制作用,还具有良好的选择性^[13]。本研究采用有机抑制剂巯基乙酸钠和无机抑制剂硫化钠组合药剂抑铜浮钼。铜钼分离粗选固定柴油用量为 9 g/t,2#油用量为 1.5 g/t,巯基乙酸钠用量为 100 g/t,硫化钠用量分别为 600 g/t、800 g/t、1 000 g/t、1 200 g/t,对原矿经 1 粗 2 精 2 扫铜钼混合

浮选获得的精矿进行铜钼分离粗选条件试验,结果如图 5 所示。

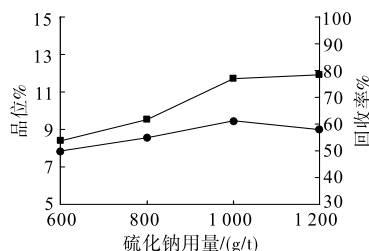


图 5 铜钼分离浮选硫化钠用量试验结果

Fig. 5 Test results on dosage of sodium sulfide for copper and molybdenum separation flotation

●—品位; ■—回收率

从图 5 可以看出,钼精矿品位随着硫化钠用量的增加,呈先增加后减小的趋势,钼的回收率随着硫化钠用量的增加而表现出增加的趋势,但回收率增加幅度较小。综合考虑,选择硫化钠用量为 1 000 g/t。

4 铜钼分离再磨细度试验

矿石中辉钼矿嵌布粒度微细,部分辉钼矿被石英等硅酸盐脉石矿物包裹,磨矿过程辉钼矿与石英等矿物单体解离度不高^[14-15],因此,在硫化钠+巯基乙酸钠用量为 300+20 g/t 条件下对铜钼分离粗选钼精矿进行再磨再选工艺试验,结果见图 6。

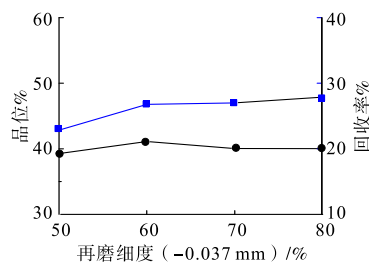


图 6 再磨细度试验结果

Fig. 6 Test results of regrinding fineness

●—品位; ■—回收率

图 6 表明,精矿钼品位随着再磨细度的增加,呈现先增加后减小的趋势,钼的回收率随着再磨细度的增加而逐渐增加,但回收率增加幅度较小。综合考虑,确定再磨细度为-0.037 mm 占 60%。

5 铜钼分离再磨后浮选抑制剂用量试验

再磨后采用 5 段精选和 1 段扫选工艺流程,扫选药剂用量遵循粗选药剂用量减半的原则,即扫选捕收剂柴油和起泡剂 2#油的用量分别为 6 g/t 和 1.5 g/t,抑制剂硫化钠与巯基乙酸钠的用量分别为 500 g/t 和 50 g/t,对再磨后精选抑制剂巯基乙酸钠用量为 20 g/t 时进行硫化钠用量条件试验,结果如图 7 所示。

图 7 表明,再磨后随着精选抑制剂硫化钠用量的增加,钼品位呈现先增加后减小的趋势,而钼的回收率则一直为上升的趋势,但回收率增加幅度较小。综

合考虑回收率、品位及药剂成本等因素,再磨后精选抑制剂硫化钠的用量选取为 300 g/t。

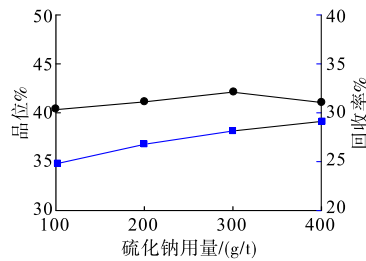


图 7 钼精选硫化钠用量试验结果

Fig. 7 Test results on dosage of sodium sulfide for molybdenum cleaning flotation

●—品位;■—回收率

6 铜钼浮选闭路试验

试验最终采用图 8 所示铜钼混合浮选—铜钼分离浮选—钼粗精矿再磨再选的工艺流程,获得的试验结果见表 4。

表 4 闭路试验结果

Table 4 Results of the closed-circuit test %

产品	产率	品位		回收率	
		Mo	Cu	Mo	Cu
钼精矿	0.043	40.75	1.68	44.24	0.25
铜精矿	1.410	0.029	16.38	1.03	79.96
尾矿	98.547	0.022	0.058	54.73	19.79
原矿	100.00	0.040	0.290	100.00	100.00

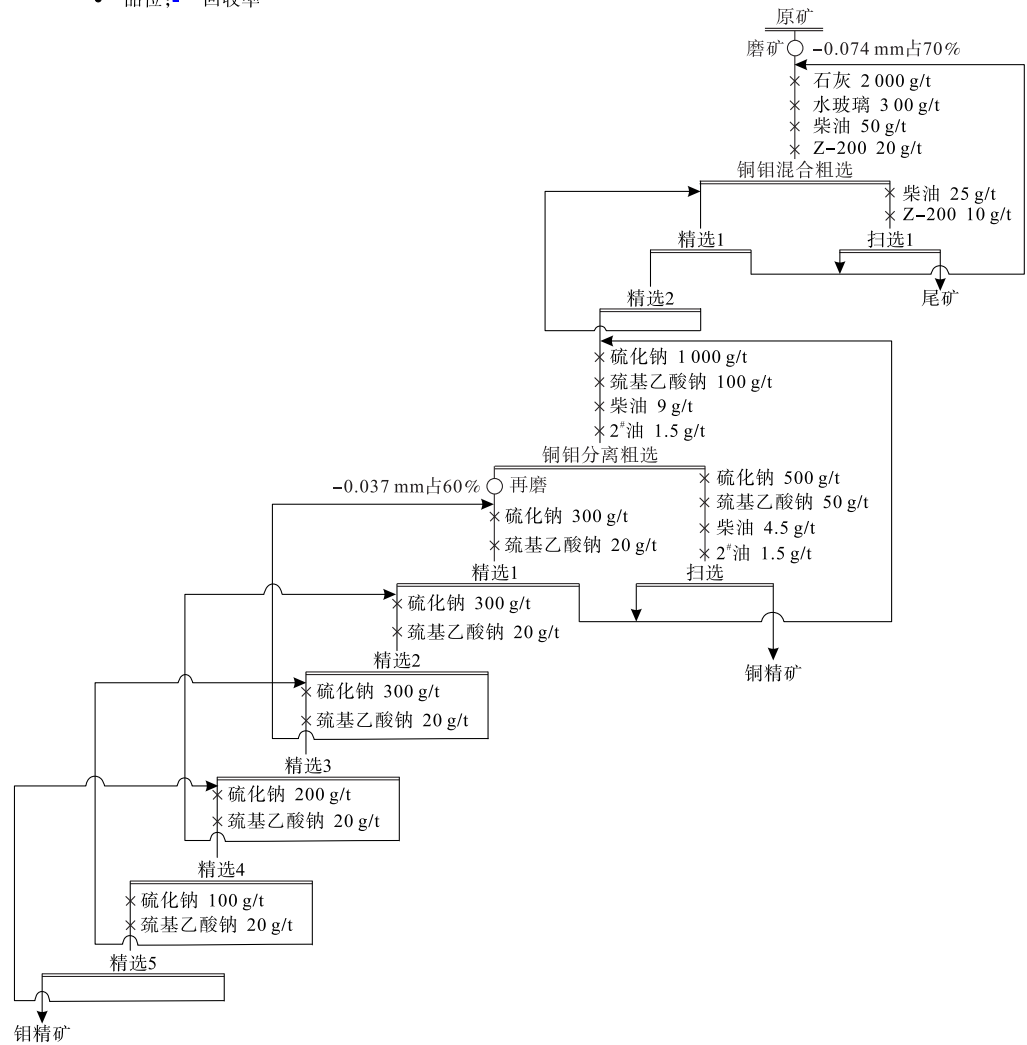


图 8 闭路试验流程

Fig. 8 Flowsheet of the closed-circuit test

对精矿进行化学多元素分析,结果见表 5、表 6。
从表 5、表 6 可以看出,铜精矿与钼精矿的铜钼互含相对较低,杂质元素含量不高,基本实现了铜钼的分离,获得了较为理想的精矿产品。

7 结 论

青海某硫化铜钼矿石铜和钼品位分别为 0.30%、0.041%。采用铜钼混合浮选—铜钼分离浮

表 5 钼精矿化学多元素分析结果

Table 5 Chemical elements analysis results of molybdenum concentrate products %

成分	Mo	Cu	Pb	P
含量	40.75	0.75	0.149	0.028
成分	SiO ₂	CaO	As	Bi
含量	7.98	0.69	0.018 4	0.006 1

表 6 铜精矿化学多元素分析结果

Table 6 Chemical elements analysis results of copper concentrate products

成分	Cu	Pb	Zn	As
含量	16.38	0.281	1.52	0.081 8
成分	MgO	Bi	Au	Ag
含量	0.069	0.021	0.17	101

注:其中 Au、Ag 含量的单位为 g/t。

选—钼粗精矿再磨再选工艺,获得了钼品位 40.75%、钼回收率 44.24% 的钼精矿以及铜品位 16.38%、铜回收率 79.96% 的铜精矿。采用此工艺对于处理该超低品位的铜钼矿石获得了相对较理想的选别指标。对于同类低品位铜钼矿床综合开发利用提供了一定的参考价值。

参 考 文 献

- [1] 辛亚涛,李琦,王延锋,等.河南某滑石型钼选矿探索性试验研究[J].中国钼业,2020,44(6):40-45.
XIN Yatao, LI Qi, WANG Yanfeng, et al. Exploratory experimental study on beneficiation of talc molybdenum ore in Henan Province [J]. China Molybdenum Industry, 2020, 44(6): 40-45.
- [2] 戴新宇,周少珍.我国钼矿石资源特点及其选矿技术进展[J].矿产综合利用,2010(6):28-32.
DAI Xinyu, ZHOU Shaozhen. Properties of China's molybdenum mineral resources and progress in beneficiation technology[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2010(6): 28-32.
- [3] 马晶,张文钲,李枢本.钼矿选矿[M].2版.北京:冶金工业出版社,2008:63-64.
MA Jing, ZHANG Wenzheng, LI Shuben. Mineral Processing of Molybdenum Ore [M]. 2ed Editon. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008: 63-64.
- [4] 林春元,程秀俭.钼矿选矿与深加工[M].北京:冶金工业出版社,1997.
LIN Chunyuan, CHENG Xiujian. Mineral Processing and Deep Processing of Molybdenum Ore [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1997.
- [5] 王忠锋.河南某铜钼矿选矿试验研究[J].中国钼业,2018,42(1):27-31.
WANG Zhongfeng. An experimental study on ore beneficiation of a copper-molybdenum mine in Henan[J]. China Molybdenum Industry, 2018, 42(1): 27-31.
- [6] 朱欣然.国内外钼资源供需形势分析[J].矿产保护与利用,2020,40(1):172-178.
ZHU Xinran. Analysis of supply and demand situation of molybde-

num resources at home and abroad[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2020, 40(1): 172-178.

- [7] 张村.硫化铜钼矿的新型抑制剂及其机理研究[D].赣州:江西理工大学,2017.
ZHANG Cun. Research on the New Inhibitor of Sulfide Copper-Molybdenum Mine and Its Mechanism[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2017.
- [8] 马高峰,雷宁,王子川,等.高碳钼精矿碳钼浮选分离工艺研究[J].中国钼业,2020,44(1):6-10.
MA Gaofeng, LEI Ning, WANG Zichuan, et al. Carbon-molybdenum flotation separation process of high carbon molybdenum concentrate [J]. China Molybdenum Industry, 2020, 44(1): 6-10.
- [9] 徐秋生,俞国庆,张美鸽,等.轻型柴油选钼捕收剂[J].中国, CN200510124523.8[P]. 2007-6-20.
XU Qiusheng, YU Guoqing, ZHANG Meige, et al. Light diesel molybdenum collector: China, CN200510124523.8[P]. 2007-6-20.
- [10] 胡元,黄建平.铜钼矿的浮选工艺和浮选药剂研究进展[J].云南冶金,2014,43(3):9-12.
HU Yuan, HUANG Jianping. Research progress on flotation technology and flotation reagents for copper-molybdenum ore[J]. Yunnan Metallurgy, 2014, 43(3): 9-12.
- [11] 吴桂叶,徐连华,王金玲,等.某铜钼混合精矿分离铜抑制剂筛选[J].金属矿山,2015(1):50-53.
WU Guiye, XU Lianhua, WANG Jinling, et al. Selection of a copper inhibitor for separation of copper-molybdenum mixed concentrate [J]. Metal Mine, 2015(1): 50-53.
- [12] 赵镜,张文钲,王广文.巯基乙酸钠抑制黄铜矿机理的研究[J].有色金属,1988(3):42-45.
ZHAO Jing, ZHANG Wenzheng, WANG Guangwen. Study on the mechanism of sodium mercaptoacetate inhibiting chalcocopyrite [J]. Nonferrous Metals, 1988(3): 42-45.
- [13] 张乃旭,刘文刚,魏德洲.铜钼混合精矿浮选分离工艺及分离抑制剂研究进展[J].金属矿山,2018(4):35-41.
ZHANG Naixu, LIU Wengang, WEI Dezhou. Research progress of flotation separation and separation depressants of copper-molybdenum mixed concentrate[J]. Metal Mine, 2018(4): 35-41.
- [14] 鲁军.俄罗斯某铜铅锌多金属矿超细磨工艺应用实践[J].金属矿山,2020(7):89-93.
LU Jun. Ultra-fine regrinding process application in a copper-lead-zinc polymetallic mine in Russia[J]. Metal Mine, 2020(7): 89-93.
- [15] 加锴锴.非洲某难选高硫铜锌硫化矿选矿试验研究[J].金属矿山,2020(5):197-204.
JIA Kaikai. Beneficiation tests of a refractory high sulfur copper-zinc sulfide ore in Africa[J]. Metal Mine, 2020(5): 197-204.