

doi:10.3969/j.issn.1671-9492.2022.06.013

铜钼分离工艺研究现状与展望

宋翔宇, 张红涛, 许来福, 王 文, 张 振

(郑州大学 化工学院, 郑州 450001)

摘 要: 铜钼共生矿产资源丰富, 但硫化铜矿与辉钼矿因可浮性相近而成为选矿分离的一个难题。对常规铜钼分离工艺进行了较详细的介绍, 并对氰化物、硫化物、巯基乙酸类、诺克斯(Knox)药剂等几种常用的铜钼浮选分离抑制剂的作用机理与优缺点进行了分析论述; 针对充氮浮选法、浮选柱浮选分离法、海水浮选技术、氧化浮选分离技术、电位控制浮选技术及超声预处理技术等几种新型铜钼分离技术, 介绍了研究进展及分选机理, 还分析了目前铜钼分离工艺存在的主要问题, 并探讨了今后的研究方向。

关键词: 硫化铜矿; 辉钼矿; 铜钼分离; 浮选工艺; 抑制剂

中图分类号: TD952

文献标志码: A

文章编号: 1671-9492(2022)06-0092-10

Research Status and Prospect of Cu-Mo Separation Technology

SONG Xiangyu, ZHANG Hongtao, XU Laifu, WANG Wen, ZHANG Zhen

(School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: There are abundant mineral resources associated with copper and molybdenum, but copper sulfide ore and molybdenite have become a difficult problem for mineral separation due to their similar floatability. The conventional copper-molybdenum separation process is introduced in more detail, and the action mechanism, advantages and disadvantages of several commonly used copper-molybdenum flotation separation depressants, such as cyanide, sulfide, thioglycolic acid, and Knox reagent are analyzed and discussed. For nitrogen-filled flotation, flotation column flotation separation, seawater flotation technology, oxidation flotation separation technology, potential control flotation technology and several new types of copper-molybdenum separation technology such as ultrasonic pretreatment technology, introduces the research progress and the separation mechanism, also analyzed the main problems of current copper-molybdenum separation process, and discusses the future research direction.

Key words: copper sulfide ore; molybdenite; copper-molybdenum separation; flotation process; depressant

钼作为一种十分重要的稀有金属和战略储备资源, 具有良好导电性、导热性、加工稳定性及高温强度高独特性能, 因而被广泛应用到了国防、冶金、化工、电子产品制造以及日常生活的各个领域^[1-3]。据统计, 全球约有 75% 的铜和 50% 的钼产自铜钼矿石^[4]。绝大多数铜钼矿石属于斑岩型铜钼矿^[5]。

由于斑岩型铜钼矿石中的铜矿物和钼矿物可浮性近似, 所以铜钼矿物比较难以分离。尤其是近年

来国内外对矿业开发的环保要求越来越高, 如何绿色高效地进行铜钼分离, 已成为铜钼资源选冶领域的重大研究课题。本文在总结铜钼分离技术研究现状的基础上, 对铜钼分离技术领域存在的不足和进一步的研究方向进行了探讨, 希望能够对铜钼分离技术的进步起到一定的推动作用。

1 铜钼分离工艺研究现状

铜钼分离工艺一般分为两大类: 一类是磁选工

收稿日期: 2021-08-21

作者简介: 宋翔宇(1970-), 男, 河南省西平县人, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事矿物加工及湿法冶金等研究工作。

艺,该方法的原理是黄铜矿与辉钼矿具有磁性差异,控制一定的磁场强度,即可对二者进行分离;第二类是浮选工艺,常用的浮选工艺是先利用铜钼硫化物具有良好可浮性的特点进行混合浮选,然后再进行铜钼分离,该方法可以获得较高品位和回收率的精矿^[6]。目前,随着科技的发展,浮选工艺因具有较好的分离效果和经济指标,已成为当今铜钼分离技术的首选工艺。

1.1 铜钼磁选分离工艺研究现状

铜钼磁选分离工艺主要分为脉动高梯度磁选分离和超导磁选分离。该工艺的最大优点就是可以减少浮选药剂的应用,尤其是可以避免各种有毒有害抑制剂的使用,工艺相对比较环保;缺点是当矿物粒度较细时,黄铜矿颗粒容易流失,且夹杂现象不易消除,可能会造成分选指标不佳。

脉动高梯度磁选法是一种分离弱磁性矿物的有效方法。杨鹏等^[7]使用该方法对某铜钼混合精矿进行分离,在最佳磁场强度 1.0 T 下,经过一次分选得到粗钼精矿钼品位 0.609%、钼作业回收率 70.93%,同时可分离出产率 73.63%、含铜 25.66% 的铜精矿,缩短了铜钼分离的工艺流程,减少了成本。薛伟等^[8]公布了一项发明专利:铜钼混合精矿磁选—超声波脱药—浮选分离选矿工艺,对铜钼混合精矿进行磁选预处理,提前将一部分铜精矿分离出来,降低后续浮选分离的混合精矿的处理量,降低了分离难度,节省了铜钼分离的加工成本。

超导磁选分离技术是一种新型磁选分离技术,具有磁场强度大、成本低等优点^[9]。刘磊等^[10]采用该工艺对取自河南某含铜钼精矿进行了分选,该含铜钼精矿中钼品位 51.60%、铜品位 0.68%,经过试

验获得的钼精矿中钼品位提升 1.66 个百分点,铜品位下降 0.49 个百分点,且钼总作业回收率超过 95%,提高了钼精矿品位,减少了铜含量,达到了试验目的。

LI 等^[11]使用该技术处理某铜钼混合精矿(铜品位 32.28%,钼品位 1.38%),最终钼品位提升了 6.02 个百分点,铜品位提升了 0.72 个百分点,验证了该铜钼分离技术的可行性。王群迎等^[12]采用低温超导磁选机处理德兴铜矿大山选厂的含钼铜精矿,该含钼铜精矿铜品位 28.09%、钼品位 0.63%,试验工艺流程如图 1 所示,最终铜品位提升了 2.36 个百分点,同时钼品位下降了 0.48 个百分点,铜作业回收率为 81.33%,这表明超导磁选可以实现黄铜矿与辉钼矿的有效分离。

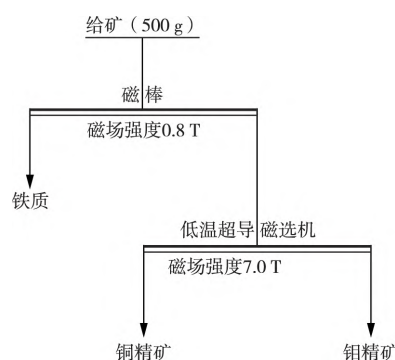


图 1 超导磁选试验工艺流程

Fig 1 Flowsheet of superconducting magnetic separation tests

1.2 铜钼浮选分离工艺研究现状

由于铜钼磁选分离技术具有设备造价高、投资大、处理量小等局限性,目前大多数矿山采用浮选工艺进行生产。铜钼矿浮选工艺主要包括:混合浮选、优先浮选和等可浮选,各种浮选工艺特点见表 1。

表 1 铜钼分离常规浮选工艺的特点

Table 1 Characteristics of conventional flotation process for Cu-Mo separation

浮选工艺	适用矿石类型	优点	缺点
混合浮选	铜钼可浮性相近或低品位矿石	操作简单,药剂用量少,经济效益高,可以很好地分离低品位矿石,获得较高回收率等	会在混合精矿中残留药剂,需要进行脱药处理,而且环境污染比较严重
优先浮选	铜矿物可浮性差或含量低的矿石	药剂添加点少,精矿不需再磨,流程更简单、可以获得单一精矿等	被抑制矿物很难活化,回收率低
等可浮选	铜矿物可浮性存在差异的矿石	能够降低抑制剂用量,避免强抑制的铜矿物难以活化,可以获得高品位高回收率等	工艺流程复杂,成本较高

1.2.1 混合浮选工艺

混合浮选工艺是先将铜钼矿物通过浮选去除脉石矿物和其他杂质获得铜钼混合精矿,然后通过添加抑制剂或其他方法进行“抑钼浮铜”或“抑铜浮钼”

进行铜钼分离,最终获得铜精矿与钼精矿。该工艺具有操作简单、经济效益高等优点,被绝大多数选厂使用^[13]。该浮选方法适用于低品位矿物,并且可以获得较高的回收率;但是该方法会在混合精矿中有

药剂残留,需要进行脱药处理。

吴双桥^[14]采用混合浮选工艺处理紫金矿业集团连城铜钼矿,以硫化钠为抑制剂,煤油为捕收剂,采用一粗三精两扫流程混合浮选、混合精矿进行铜钼分离,闭路试验获得的钼精矿钼品位由原矿的 0.042% 提升至 45.82%,钼回收率为 71.83%;铜精矿钼品位提升至 24.09%,铜回收率超过 83%。张红英等^[15]对西藏某铜钼混合精矿进行了铜钼分离试验,该铜钼混合精矿中铜品位 18.52%,钼品位 1.71%,经过一粗一扫四精的闭路试验,获得的铜精矿中铜品位为 19.05%、钼含量为 0.239%,且铜作业回收率高达 99.82%;钼精矿中钼品位提升至 48.24%,铜含量为 1.13%,钼作业回收率为 83.20%。

1.2.2 优先浮选工艺

优先浮选工艺分为“抑铜浮钼”和“抑钼浮铜”两种工艺,由于辉钼矿的可浮性比黄铜矿要好,绝大多数工厂采用的都是“抑铜浮钼”工艺。该工艺具有药剂添加量少、精矿不需再磨、流程更简单、可以获得单一精矿等优点,但是由于铜或钼被抑制后很难活化,被抑制矿物的回收率会较低^[16]。

刘水红^[17]采用优先浮选工艺对某铜钼矿进行了浮选试验,该铜钼矿铜品位 0.50%,钼品位 0.029%,原矿经“一粗二扫一精矿再磨—四精”全流程闭路试验,获得的铜钼混合精矿中铜品位提升至 21.95%,钼品位提升至 1.661%。李冬^[18]采用“部分优先浮选—铜钼硫混合浮选工艺”对内蒙古某铜钼矿进行铜钼分离试验,最终得到钼精矿中钼品位由原矿的 0.032% 提升至 46.78%,铜精矿中铜品位由原矿的 0.165% 提升至 21.66%,铜钼回收率均超过 80%,且该工艺在工业应用中也取得了良好的成果。王立刚等^[19]针对蒙古某斑岩型铜钼矿进行了铜钼混合浮选与优先浮选工艺对比试验,发现铜钼混合浮选铜钼混合精矿铜品位从 1.50% 提升至 27.43%、铜回收率为 96.89%,钼品位从 0.025% 提升至 0.40%、钼回收率为 79.75%,与混合浮选工艺相比,铜钼优先浮选工艺选别指标铜品位下降 3.11 个百分点,钼品位下降 0.04 个百分点,铜钼回收率基本一致,但该工艺具有药剂用量少、成本低等优点。因此,最终推荐采用铜钼优先浮选工艺。

1.2.3 等可浮选工艺

铜钼等可浮工艺是先浮选出可浮性好的钼精矿与一部分可浮性好的铜精矿,后对泡沫产品进行铜钼分离与粗尾矿回收铜,即可得到铜精矿与钼精矿。

李明鑫等^[20]对月山铜矿的含钼石英脉铜矿石进行铜钼混合浮选工艺与等可浮选工艺的对比试验,发现两种工艺所得的铜钼混合精矿中铜钼品位相差不大,但是等可浮选工艺的抑制剂用量却有了极大的减少,铜钼分离时硫化钠的用量从 4 000 g/t 降至 1 200 g/t。LIN 等^[21]使用铜钼等可浮选工艺对多宝山某斑岩型铜钼矿进行铜钼分离试验,获得的铜钼混合精矿中钼品位为 0.80%、钼回收率为 90.77%,与混合浮选工艺指标相比,该工艺提高钼精矿品位和回收率分别超过 5% 和 18%。

等可浮选工艺可以减少药剂的使用及对后续试验的影响,获得的精矿中铜钼品位和回收率都较高,但是该工艺操作流程复杂、成本高,实际应用应视矿石性质而定。

1.3 铜钼分离抑制剂研究现状

无论铜钼矿采用何种浮选工艺,铜钼分离都是常用的工艺过程,而高效的抑制剂是铜钼分离的关键,选择合适的抑制剂可以使铜钼分离取得较好的效果。

1.3.1 硫化铜矿抑制剂

由于辉钼矿的天然可浮性大多优于黄铜矿,因此目前大多数铜钼选矿厂都采用“抑铜浮钼”的分离工艺。目前常用的铜钼分离抑制剂主要包括:氰化物、硫化物、巯基乙酸类、诺克斯药剂和一些新型铜钼分离抑制剂等,可分为无机抑制剂、有机抑制剂和新型抑制剂这三大类。

1) 无机抑制剂

无机抑制剂为当前应用最广泛的抑制剂,常见的无机抑制剂主要有氰化物、硫化物和诺克斯药剂等。

氰化物中应用最广泛的是 NaCN,作用机理是 CN^- 能吸附在黄铜矿表面,减少捕收剂的吸附,且与黄铜矿形成络合物,增强矿物的亲水性,从而使黄铜矿受到抑制^[22]。氰化物具有用量少、效果好等优点,曾被大多数选矿厂广泛应用,但是氰化物有剧毒,对生产安全与环境保护都有极高的要求,在如今生产安全与环境保护压力下,大多数选厂已经停止使用含氰化合物,选择其他方法来减少甚至取代氰化物的使用^[23]。

硫化物也是在实际生产中广泛应用的抑制剂。使用比较多的是 Na_2S 、 NaHS 。由于 Na_2S 和 NaHS 溶于水产生 HS^- , HS^- 可以将铜矿物由疏水性改变为亲水性,从而达到铜钼分离的目的。由于 Na_2S 会与溶液中的氧气发生反应,因此在工业生产中硫化

钠的消耗量非常大,一般为每吨矿数千克至数十千克,而且使用大量的硫化钠会污染环境,所以近年来其应用也受到了限制。

杨凯志等^[24]以硫化钠为抑制剂对广东某铜钼矿进行浮选分离试验,在硫化钠用量为 20 kg/t 时,获得了钼品位 12.11%、回收率 87.48% 的钼精矿。刘春龙^[25]以硫化钠为抑制剂对黑龙江某铜钼混合精矿进行铜钼分离试验,经过“一粗六精二扫”工艺流程,获得的钼精矿钼品位由原铜钼混合精矿的 0.86% 提升至 49.50%,钼作业回收率为 78.16%,铜精矿铜品位有所下降,但铜作业回收率高达 99.94%,且在工业实践中也达到了预期目标。张磊等^[26]同样以硫化钠作为抑制剂对的某铜钼混合精矿进行试验,采用“一粗两扫八精”的浮选工艺流程,获得的钼精矿钼品位由原铜钼混合精矿的 0.46% 提升至 51.56%,钼作业回收率 74.29%,铜精矿铜品位仅由 24.4% 提升至 24.55%,但铜作业回收率高达 99.97%。

诺克斯主要分为磷诺克斯和砷诺克斯,该类抑制剂的抑制机理是诺克斯溶于水会解离出 PO_3S_2^- 和 PO_3S^- ,这些离子会在铜表面生成亲水难溶的硫代磷酸铜,而对辉钼矿没有明显效果^[27]。尽管该抑制剂具有抑制效果好,用量少等优点,但是由于诺克斯在合成中有毒且对环境有较大污染,使得该抑制剂应用有限。吴康平等^[28]使用诺克斯作为黄铜矿抑制剂对洛阳某钼矿进行铜钼分离试验,在诺克斯用量为 10 g/t 时,获得的钼精矿中钼品位为 37.89%、钼回收率为 80.85%,而且,他们还发现诺克斯对黄铜矿的抑制效果随着用量的增加而降低。

虽然常用的黄铜矿无机抑制剂具有良好的抑制效果和低廉的价格等优点,但是由于这些无机抑制剂也具有污染环境、有毒有害等缺点,因此,开发新型无机抑制剂也被认为是一个重要的研究课题。

2) 有机抑制剂

黄铜矿有机抑制剂主要为巯基乙酸类、羟基化黄原酸盐及壳聚糖等。

巯基乙酸类主要就是巯基乙酸和巯基乙酸钠,该类抑制剂作用的主要机理是巯基乙酸类化合物同时具有亲水基团和亲固基团,浮选过程中亲固基团会吸附在黄铜矿表面,提高黄铜矿的亲水性,但是对辉钼矿的抑制效果不明显。

陈国宝等^[29]以巯基乙酸钠为抑制剂对某铜钼混合精矿进行铜钼分离,发现当巯基乙酸的用量为零时钼精矿中钼品位由原铜钼混合精矿的 0.45% 提升

为 0.62%,当巯基乙酸用量分别为 0.5、1.0、2.5 和 5.0 kg/t 时,钼精矿中钼品位从 0.62% 分别提高至 3.21%、5.99%、5.56% 和 6.55%,且当用量为 2.5 kg/t 时钼作业回收率高达 91.92%,达到最高值。

LIU 等^[30]使用乙醇、二硫化碳和氢氧化钠为原料合成了羟基化黄原酸盐(HXS),由于 HXS 同时具有亲水、亲固基团,且 HXS 更容易吸附在黄铜矿表面,因此可以有效抑制黄铜矿,使用该抑制剂对内蒙古某铜钼混合精矿进行铜钼分离试验,最终钼精矿中的钼品位由 0.60% 提升至 46.32%,钼作业回收率为 88.36%,铜含量降至 1.02%,铜精矿中的铜品位变化不大,仅由 19.39% 提升至 19.54%,但铜作业回收率高达 99.94%,钼含量降至 0.0695%。

LI 等^[31]发现壳聚糖通过酰胺基团吸附在黄铜矿上可以降低黄铜矿的可浮性,在对纯矿物试验中发现壳聚糖在单矿物浮选中对辉钼矿和黄铜矿均有抑制作用,但在 pH 为 6 的含钼硫化铜精矿浮选过程中实现了铜钼选择性分离,钼作业回收率超过 70%,而铜作业回收率小于 24%。

该类抑制剂具有高选择性、污染小、用量低、抑制效果好、易于分离等优点,但是由于该类抑制剂合成成本高,在空气中会被氧化造成浪费等原因使得其应用受到限制。

3) 新型抑制剂

近年来,出现了许多新型抑制剂,在试验及生产中取得了较好效果,该类抑制剂具有抑制效果好、污染低、用量低和成本低等优点,也受到了越来越多的重视。

和翠英等^[32]使用新型抑制剂 TL-1 对云南某铜钼矿(铜品位 0.52%,钼品位 0.011%)进行了选矿工艺试验研究,在 TL-1 用量为 300 g/t 时,经过一粗二精三扫得到铜钼混合精矿,后采用一粗四精一扫进行铜钼分离,最终获得的铜精矿中铜品位由原矿的 0.52% 提升至 25.85%,铜回收率为 87.729%,钼含量为 0.033%,钼精矿中钼品位由原矿的 0.011% 提升至 46.35%,钼回收率为 76.35%,铜含量为 0.39%。

张村^[33]发现一种新型黄铜矿抑制剂 FSL,该抑制剂可以选择性抑制黄铜矿,在以该抑制剂为黄铜矿抑制剂对江西某铜钼矿(铜品位 0.834%,钼品位 0.234%)进行铜钼分离试验,经过两次混选、三次钼精选两次铜精选选矿工艺流程,获得的铜精矿与钼精矿都达到了目标要求,钼精矿中钼品位为 48.52%,铜精矿中铜品位为 23.66%,铜钼回收率都

超过了85%,证明了该抑制剂的可行性。

郑锡联^[34]使用QY药剂作为铜钼分离抑制剂对天然铜钼矿进行铜钼分离试验研究,发现该抑制剂对黄铜矿的抑制效果比巯基乙酸钠和硫化钠都要好。宋超等^[35]发现,HB-Q29是一种低毒环保的复合型新型抑制剂,在对四川某铜钼矿、河南某铜铅钼矿及江西某铜钼矿进行浮选分离试验都获得了不错的分离效果。王志平等^[36]以新型黄铜矿抑制剂BK511对国内某铜钼混合精矿(铜品位22.20%,钼品位0.34%)进行铜钼分离试验,经过“两粗一精”—精矿再磨—五次精选的试验流程,获得的钼精矿中钼品位从原铜钼混合精矿中的0.34%提升至45.31%,含铜1.14%,且作业回收率接近90%,铜精矿中铜品位与原铜钼混合精矿相比提升幅度不大,仅0.15%,但作业回收率达到了99.96%,达到了预期效果。

LI等^[37]发现一种新型黄铜矿抑制剂DMSA(2,3-二巯烷基丁二酸),该抑制剂可以选择性分离铜钼矿,在对分别来自云南和西藏高纯黄铜矿和辉钼矿进行铜钼分离试验中,发现在弱酸性条件下该抑制剂可以显著抑制黄铜矿的可浮性,黄铜矿的回收率低于20%,而且对辉钼矿的可浮性仅有微弱影响,辉钼矿的回收率基本不变,但依然超过80%,黄铜矿与辉钼矿的可浮性差超过了60%,验证了该抑制剂的可行性。

王秋焕等^[38]以新型抑制剂MX为黄铜矿抑制剂对洛钼集团的钼粗精矿进行了铜钼分离试验,经过两次精选,获得的钼精矿中钼品位从原钼粗精矿的7.51%提升至29.63%,钼作业回收率为76.15%,铜含量由0.76%降至0.36%;采用时氰化物获得的钼精矿中钼品位25.31%、钼回收率74.28%,铜含量0.42%。对比两种抑制剂的浮选分离效果,发现该抑制剂代替氰化物是可行的。

朱贤文等^[39]使用硫化钠和XKY-03的组合抑制剂作为黄铜矿抑制剂对青藏高原某斑岩型铜钼矿进行浮选试验,对采用“一粗一精二扫”获得的铜钼混合精矿进行再磨处理,铜钼分离采用“一粗六精一扫”的试验流程,取得了良好的浮选分离效果,最终钼精矿钼品位由原矿的0.040%提升至46.40%,钼回收率为75.40%、铜含量为1.28%,铜精矿中铜品位由原矿的1.21%提升至26.46%,钼含量为0.071%,铜回收率为92.06%。

YIN等^[40]开发出了一种新型组合抑制剂(三硫代碳酸二钠(DT):羧甲基三硫代碳酸二钠

(DCMT):P-Nokes试剂(PN)=1:1:1),并对中国钼业有限公司提供的铜钼散装精矿(铜品位0.95%、钼品位7.23%)进行了铜钼分离试验,在试验中将该抑制剂与NaCN进行了比较,结果表明,该抑制剂与NaCN的抑制效果基本一致(该抑制剂的钼作业回收率93.14%,铜作业回收率91.34%,NaCN为抑制剂时钼作业回收率93.61%,铜作业回收率94.07%),但是该组合抑制剂具有无毒无污染的优势。

YUAN等^[41]使用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 作为黄铜矿抑制剂对纯黄铜矿(97.5%)、辉钼矿(94.2%)和人工混合矿物进行浮选试验,发现在低浓度 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 时对黄铜矿与辉钼矿有抑制效果但不明显,回收率差最大为49.87%,而加入 10^{-4} mol/L 的 Cu^{2+} 时,抑制效果与选择性明显增强,回收率差达到了74.87%,即 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 对黄铜矿抑制效果比辉钼矿要大,加入铜离子可以极大的增强抑制效果与选择性,因此 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 和 Cu^{2+} 的组合抑制剂可以选择性浮选分离黄铜矿与辉钼矿。

1.3.2 辉钼矿抑制剂

由于目前常用的黄铜矿抑制剂具有用量大、成本高、效果不稳定等缺点,因此有时候根据矿石情况,也会采用抑钼浮铜的工艺。常用的辉钼矿抑制剂主要有腐殖酸、木质素磺酸盐、糊精和O—羧甲基壳聚糖(O—CMC)等。

YUAN等^[42]对来自中国的辉钼矿(>96%)与美国的黄铜矿(>90%)进行单矿物浮选试验,发现浮选过程中未加入腐殖酸(HA),黄铜矿与辉钼矿的回收率都高于90%,而加入20 mg/L的腐殖酸后辉钼矿的回收率下降至14%左右,而黄铜矿的回收率依然超过90%,这表明腐殖酸可以选择性抑制辉钼矿,而且在对黄铜矿与辉钼矿质量比为1:1的混合矿进行浮选分离试验时,发现黄铜矿的回收率在80%左右而辉钼矿的回收率仅为20%左右。因此,该药剂是一种有效的辉钼矿抑制剂。

ANSARI等^[43]使用六种木质素磺酸盐对辉钼矿和黄铜矿的浮选分离进行了分别测试,结果发现只有木质素磺酸盐钙和分子量最高的钠盐才能对辉钼矿产生显著的抑制作用。

BEAUSSART等^[44]测试了三种糊精(糊精TY、羧甲基糊精(CM)和羟丙基糊精(HP))在浮选过程中对黄铜矿与辉钼矿的抑制效果,结果发现,虽然这三种糊精对降低辉钼矿回收率的能力不同,但都对辉钼矿具有良好的抑制效果,辉钼矿的回收率

从95%左右降至50%左右,而且对黄铜矿可浮性基本没有影响。

YAN等^[45]对来自广西的黄铜矿(>95%)与辉钼矿(>97%)纯矿物进行铜钼分离试验,发现黄原胶(XG)对黄铜矿的可浮性影响不大,黄铜矿的回收率依然在90%左右,而对辉钼矿的可浮性影响比较明显,当加入XG 100 mg/L时辉钼矿的回收率从95%下降至15%左右,表明XG可以选择性抑制辉钼矿,在对单矿物比为1:1的混合矿进行浮选分离时,发现黄铜矿的回收率维持在85%左右,而辉钼矿的回收率则低至13%,这表明黄原胶可以作为一种新型的辉钼矿抑制剂。

YUAN等^[46]研究天然多糖壳聚糖衍生物(O—CMC)对黄铜矿与辉钼矿可浮性的影响,试验发现O—CMC对辉钼矿有较大抑制作用,而对黄铜矿的抑制不明显,在对单矿物质量比为1:1的混合矿进行浮选分离时,发现黄铜矿的可浮性变化不大,回收率基本不变,依然超过80%,而辉钼矿的可浮性下降明显且回收率低于20%,黄铜矿与辉钼矿的回收率差达到了68%左右,结果表明,该抑制剂为一种可行的辉钼矿抑制剂。

2 铜钼分离新技术研究进展

2.1 充氮浮选法

充氮浮选法就是在浮选过程中通氮气取代空气介质。由于硫化钠在空气中易被氧化,会造成硫化钠的大量浪费,而在氮气中则很难发生氧化,因此使用氮气取代空气,可以极大地减少硫化钠的氧化消耗,提高经济效益。

郭丽娟^[47]探讨了氮气存在对铜钼浮选分离的影响,试验对比了在空气和氮气条件下的硫氢化钠消耗量和铜钼分离效果,发现有氮气存在时浮选分离指标更好,且极大地减少硫化钠的用量,这表明充氮浮选的可行性。

POORKANI等^[48]将该方法应用于工业生产,对位于伊朗东南部的Sarcheshmeh铜钼矿(铜品位0.7%、钼品位0.025%)进行铜钼分离,在分离指标变化不大的情况下,硫化钠的消耗量从17.7 kg/t减少至14.2 kg/t,减少了19.8%,证明了该方法的可行性。

2.2 浮选柱分离法

浮选柱可以增加设备与浮选药剂的利用率从而获得更高的经济效益,具有很高的发展前景^[49]。

朱月峰等^[50]以铜钼混合精矿(铜品位23.80%、

钼品位0.24%)为原料,进行了浮选设备为浮选机与浮选柱的对比试验,铜钼混合精矿分选浮选工艺流程为一粗一扫、粗精矿再磨、八次精选,当分选设备为浮选机时获得的钼精矿钼品位由原铜钼混合精矿的0.24%提升至36%,钼作业回收率为48.57%,铜精矿中铜品位由23.80%提升至25.84%,铜作业回收率为78.87%;而分选设备为浮选柱时,比浮选机钼精矿钼品位提升9.86个百分点,钼作业回收率提升41.63个百分点,铜精矿中铜品位基本不变,但铜作业回收率提升21.12个百分点,很显然,分选设备为浮选柱时铜钼浮选分离效果更好,可以获得更高品位与回收率的精矿。

2.3 海水浮选技术

由于全球淡水资源短缺问题越来越严重,而采矿公司需要消耗大量的淡水资源,因此在海水资源丰富的地区使用海水浮选就变得很重要。

QIU等^[51]研究发现海水中钙镁离子形成的沉淀 $Mg(OH)_2$ 和 $CaCO_3$ 会对黄铜矿与辉钼矿的浮选造成影响,这些沉淀会吸附在矿物表面,降低矿石的可浮性。REBOLLEDO等^[52]使用智利铜钼精矿厂的铜钼精矿进行海水浮选时发现使用分散剂(六偏磷酸钠)可恢复辉钼矿的可浮性,而且,对黄铜矿的可浮性影响很小,这提供了另一种选择,可以减少海水浮选中辉钼矿的浪费。

JELDRES等^[53]使用了来自安托法加斯塔(智利)海岸的海水和从当地开采的铜钼硫化物矿石(铜品位为0.55%、钼品位为0.010%和Fe品位为4.26%)分别进行了 $pH=11.5$ 的海水、 $pH=11.5$ 的预处理海水(预处理为去除海水中的钙镁离子)和自然海水的铜钼分离试验,结果发现铜的回收率基本一致,而钼的回收率则差异明显,三种条件下的钼回收率分别为12.7%、73.1%和80%左右。结果表明,在高碱条件下降低海水中钙镁离子浓度和低碱时可以提高海水浮选中钼的回收率。

SUYANTARA等^[54-55]发现海水对铜钼浮选分离的影响主要是因为亲水性沉淀吸附在矿石表面,降低了矿石的可浮性,加入乳化煤油可以显著提高辉钼矿的可浮性,而且对黄铜矿的可浮性影响不大,主要原因是煤油吸附在辉钼矿表面,减少了亲水性沉淀吸附和浮选过程中气泡与煤油的相互作用,提高了辉钼矿的可浮性。

2.4 氧化浮选技术

氧化浮选技术是利用黄铜矿与辉钼矿的氧化性差异进行浮选分离的一种铜钼分离技术,即黄铜矿

被氧化后表面形成 CuO 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 和 FeOOH 等亲水性氧化产物,辉钼矿氧化后表面形成 MoO_3 ,在常规浮选条件下,黄铜矿表面的亲水性氧化产物吸附在黄铜矿表面,从而降低黄铜矿的可浮性,而 MoO_3 则会溶于水,因此,辉钼矿的可浮性变化不明显。目前常用的氧化方法有 H_2O_2 氧化、臭氧氧化和等离子体氧化等。

HIRAJIMA 等^[56]使用 H_2O_2 作为氧化剂对取自日本的纯黄铜矿和澳大利亚的纯辉钼矿进行铜钼分离,结果表明, H_2O_2 对黄铜矿有较强的抑制作用而对辉钼矿影响较小。此外, SUYANTARA 等^[57]还在加入 H_2O_2 的同时加入 FeSO_4 , 通过类 Fenton 反应来提高 H_2O_2 的反应能力, 结果表明, 该技术与使用硫化钠为抑制剂的常规铜钼分离效果比较接近(常规铜钼分离时钼回收率 92.3%, 铜回收率 6.0%; 该技术钼回收率 91.7%, 铜回收率 9.5%), 但是该技术的成本较低, 且无毒无污染。

YE 等^[58]使用臭氧作为氧化剂浮选分离黄铜矿与辉钼矿, 对精矿与原矿分别进行试验, 在对精矿进行的试验中发现, 臭氧(浓度为 0.01 kg/t)氧化处理 15 min 后, 黄铜矿的回收率迅速从 87% 下降至 29.3%, 而辉钼矿仅从 95% 降至 86.2%, 在原矿试验中采用“一次粗选(粗选前臭氧氧化 2 min)一次扫选(扫选前氧化 1 min)一次精选(精选前氧化 3 min)”工艺流程, 获得的钼精矿钼品位从原矿的 0.25% 提升至 26%, 钼回收率为 82.5%。

等离子体预处理氧化分离技术主要是利用在相同等离子条件下硫化物的氧化速度差异来实现浮选分离的, 即利用微波等离子体 (Ar-O_2 -混合物) 对不同的硫化矿物如黄铁矿、黄铜矿与辉钼矿进行表面改性, 选择性诱导不同的硫化矿物表面氧化, 从而改变矿物的可浮性, 实现选择性分离^[59]。HIRAJIMA 等^[60]利用等离子体氧化浮选技术对日本的黄铜矿与辉钼矿进行浮选试验时发现, 等离子体处理后黄铜矿与辉钼矿都表现出较低的可浮性, 但是在使用 $\text{pH}=9$ 溶液清洗后, 辉钼矿的可浮性迅速上升至初始水平, 而黄铜矿的可浮性则提升有限, 原因可能是等离子体氧化了黄铜矿表面的铁元素, 形成了亲水性沉淀 FeOOH , 吸附在黄铜矿与辉钼矿表面, 降低了矿石的可浮性, 而清洗后辉钼矿表面的沉淀大大减少, 但是黄铜矿表面吸附的沉淀仅有少量减小, 从而造成了黄铜矿与辉钼矿的可浮性差异, 实现了选择性分离。

2.5 电位控制浮选技术

该技术主要是利用辉钼矿与黄铜矿表面传导电

子的能力差异, 通过调控矿浆的氧化还原电位, 改变二者可浮性差异, 实现铜钼分离^[61]。

宋坤^[62]使用外控电位浮选技术对某铜钼混合精矿进行浮选分离, 在外控电位 $-1\ 200\ \text{mV}$ 、不加抑制剂、煤油用量 $100\ \text{g/t}$ 的情况下, 获得的铜钼粗精矿中铜品位由原铜钼混合精矿的 19% 提升至 27.55%, 钼品位由 1.92% 提升至 7.5%, 钼回收率 84.34%, 对比不加电位加抑制剂的情况(硫化钠 $20\ \text{kg/t}$ 时钼粗精矿中铜品位 20.08%、钼品位 4.57%、钼回收率 58.69%、巯基乙酸为 $200\ \text{g/t}$ 时钼粗精矿中铜品位 20.11%、钼品位 6.60%、钼回收率 76.29%), 很显然该方法更合适。

曾海鹏等^[63]研究了矿浆电位对铜钼浮选分离的影响, 在一定条件下, 矿浆电位可以增强抑制剂对黄铜矿的抑制效果, 即当矿浆电位在 $370\sim 443\ \text{mV}$ 时, 巯基乙酸对黄铜矿的抑制效果明显增强, 而且对辉钼矿可浮性影响很小, 基本不改变辉钼矿的回收率, 具有很好的选择性, 因此可以选择性分离铜钼。

2.6 超声处理技术

超声处理技术主要是利用超声波改变混合溶液的一些特性, 如减少溶氧量、增加浮选药剂的吸附量和增加溶液温度等, 使其有利于浮选。但是, 由于该技术具有成本高与处理量小等缺点, 使得超声处理技术在实际生产中的应用受限。胡运祯^[64]使用超声处理代替再磨脱药工艺, 在超声时间为 20 min、矿浆浓度 10%, 超声功率 $2\ 000\ \text{W}$ 的条件下进行铜钼分离试验, 获得的钼精矿钼品位 22.19%、钼作业回收率 95.95%, 铜精矿中铜品位 11.88%、铜作业回收率 98.27%, 达到了预期目标。

3 结论与展望

1) 我国钼矿物主要是辉钼矿, 一般与黄铜矿紧密共生, 而且它们具有接近的可浮性, 因此, 铜钼分离比较困难。现在的铜钼浮选分离工艺主要有混合浮选、等可浮选和优先浮选, 当前应用最广泛的是混合浮选工艺。

2) 目前铜钼分离抑制剂种类繁多, 其中黄铜矿抑制剂占主导地位, 常用的有氰化物、硫化物、巯基乙酸类、诺克斯药剂等。抑制剂普遍存在用量大、成本高及有毒害污染等缺点。开发绿色、高效及廉价的铜钼分离抑制剂是今后一个重要的研究方向。

3) 在铜钼分离新技术中, 氧化浮选是一个非常具有前景的技术, 如何利用铜钼硫化物的氧化性差异,

实现少用甚至不用抑制剂进行铜钼分离是铜钼分离非常值得深入探索的研究方向。

参考文献

- [1] 中国有色金属工业协会. 中国钼业[M]. 北京:冶金工业出版社,2012.
China Non-Ferrous Metals Industry Association. China molybdenum industry [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press,2012.
- [2] 刘军民. 近年来全球钼的供应与消费状况分析[J]. 中国钼业,2011,35(5):53-57.
LIU Junmin. The supply and consumption condition of molybdenum in recent years [J]. China Molybdenum Industry,2011,35(5):53-57.
- [3] 黄凡,王登红,王成辉,等. 中国钼矿资源特征及其成矿规律概要[J]. 地质学报,2014,88(12):2296-2314.
HUANG Fan, WANG Denghong, WANG Chenghui, et al. Resources characteristics of molybdenum deposits and their regional metallogeny in China[J]. Acta Geologica Sinica,2014,88(12):2296-2314.
- [4] 侯增谦,杨志明. 中国大陆环境典型斑岩型矿床成矿规律和找矿模型研究进展[J]. 矿床地质,2012,31(4):645-646.
HOU Zengqian, YANG Zhiming. Progress in metallogenic regularity and prospecting models of typical porphyry deposits in Chinese mainland [J]. Mineral Deposits,2012,31(4):645-646.
- [5] 宓奎峰,吕志成,柳振江,等. 内蒙古乌努格吐山铜钼矿床 Cu、Mo 同位素组成及绢云母 Ar-Ar 测年对区域成矿作用的启示[J]. 岩石学报,2021,37(6):1785-1798.
MI Kuifeng, LYU Zhicheng, LIU Zhenjiang, et al. Compositions of Cu and Mo isotopes, sericite Ar-Ar ages of Wunugtushan Cu-Mo deposit in Inner Mongolia; implications for regional mineralization [J]. Acta Petrologica Sinica,2021,37(6):1785-1798.
- [6] 朱龙刚. 铜钼分离研究现状与进展[J]. 矿山机械,2015,43(11):16-20.
ZHU Longgang. Research status and progress of copper-molybdenum separation technology[J]. Mining & Processing Equipment,2015,43(11):16-20.
- [7] 杨鹏,刘树贻,陈荃. 脉动高梯度磁选分离难选铜钼混合精矿的研究[J]. 矿冶,1994,2(2):31-35,25.
YANG Peng, LIU Shuyi, CHEN Jin. A study on pulsating high gradient magnetic separation for refractory copper-molybdenum bulk concentrate [J]. Mining and Metallurgy,1994,2(2):31-35,25.
- [8] 薛伟,张红华,李晓东,等. 铜钼混合精矿磁选-超声波脱药-浮选分离选矿工艺:108043573[P]. 2020-09-29.
XUE Wei, ZHANG Honghua, LI Xiaodong, et al. Copper-molybdenum mixed concentrate magnetic separation-ultrasonic drug removal-flotation separation and beneficiation process:108043573[P]. 2020-09-29.
- [9] 何莉娜. 超导磁分离技术的应用研究[J]. 低温与超导,2013,41(12):55-58.
HE Lina. Application of superconducting magnetic separation[J]. Cryogenics & Superconductivity,2013,41(12):55-58.
- [10] 刘磊,吕良,马瑛,等. 含铜钼精矿超导磁分离试验研究[J]. 矿产保护与利用,2017,37(1):55-58.
LIU Lei, LYU Liang, MA Ying, et al. Study on superconducting magnetic separation dealing with fine molybdenum concentrate containing copper [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources,2017,37(1):55-58.
- [11] LI D K, KOU J, SUN C B, et al. The application of superconducting magnetic separation in copper-moly separation [J]. Separation Science and Technology,2019,54(11):1-8.
- [12] 王群迎,刘观发,黄万抚,等. 超导磁选铜钼分离试验研究[J]. 中国钼业,2021,45(3):23-26.
WANG Qunying, LIU Guanfa, HUANG Wanfu, et al. Experimental study on separation of chalcopyrite and molybdenite by superconducting magnetic separation[J]. China Molybdenum Industry,2021,45(3):23-26.
- [13] 聂琪. 试论我国钼矿选矿方法及研究现状[J]. 云南冶金,2010,39(2):34-36,55.
NIE Qi. Discussions on research status and separation methods for molybdenum ore beneficiation[J]. Yunnan Metallurgy,2010,39(2):34-36,55.
- [14] 吴双桥. 某低品位难选斑岩型铜钼矿铜钼分离研究[D]. 赣州:江西理工大学,2011.
WU Shuangqiao. Research on copper-molybdenum separation of low grade porphyry copper-molybdenum ore[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology,2011.
- [15] 张红英,张军,刘建国,等. 西藏某铜钼混合精矿分离试验研究[J]. 有色金属(选矿部分),2019(6):23-26,49.
ZHANG Hongying, ZHANG Jun, LIU Jianguo, et al. Selective flotation of a copper-molybdenum bulk concentrate from Tibet[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section),2019(6):23-26,49.
- [16] RAGHAVAN S, HSU L L. Factors affecting the flotation recovery of molybdenite from porphyry copper ores[J]. Journal & Books,1984,12(1/2/3):145-162.
- [17] 刘水红. 某低品位铜钼矿石铜钼优先浮选试验[J]. 现代矿业,2018,34(10):94-98.
LIU Shuihong. Experiment on copper and molybdenum selective flotation of a low grade copper-molybdenum ore[J]. Modern Mining,2018,34(10):94-98.

- [18] 李冬. 低品位铜钼矿选矿技术及应用[J]. 矿冶, 2014, 23(4):35-38.
LI Dong. Processing technology for a low-grade copper-molybdenum ore and its application [J]. Mining and Metallurgy, 2014, 23(4):35-38.
- [19] 王立刚, 刘万峰, 孙志健, 等. 蒙古某铜钼矿选矿工艺技术研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2011(1):10-13.
WANG Ligang, LIU Wanfeng, SUN Zhijian, et al. The mineral processing technological research on a copper-molybdenum ore in Mongolia [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2011(1):10-13.
- [20] 李明鑫, 李泽彬. 铜钼混选条件和铜钼等可浮选工艺的研究[J]. 有色金属(选矿部分), 1990(2):4-7.
LI Mingxin, LI Zelin. Study on the mixing conditions of copper and molybdenum and the iso-floatability process of copper and molybdenum [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 1990(2):4-7.
- [21] LIN Q Q, GU G H, WANG H, et al. Recovery of molybdenum and copper from porphyry ore via iso-floatability flotation [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017, 27(10):2260-2271.
- [22] 朱玉霜, 朱建光. 浮选药剂的化学原理[M]. 长沙:中南大学出版社, 1996:1-70.
ZHU Yushuang, ZHU Jianguang. The chemical principle of flotation reagent [M]. Changsha: Central South University Press, 1996:1-70.
- [23] 黄鹏亮, 杨丙桥, 胡杨甲, 等. 铜钼分离技术研究进展[J]. 有色金属(选矿部分), 2019(5):50-55, 62.
HUANG Pengliang, YANG Bingqiao, HU Yangjia, et al. Progress on copper-molybdenum separation technology[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2019(5):50-55, 62.
- [24] 杨凯志, 陈红兵, 胡真, 等. 广东某铜钼多金属硫化矿混合精矿中钼的高效分离[J]. 矿产综合利用, 2020(2):44-48.
YANG Kaizhi, CHEN Hongbing, HU Zhen, et al. Research on efficient separation Mo for Cu-Mo mixed concentrate from Guangdong copper-molybdenum polymetallic sulfide ore[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(2):44-48.
- [25] 刘春龙. 丁基黄药体系下铜钼分离试验研究及工程化实践[J]. 中国矿山工程, 2020, 49(5):77-81.
LIU Chunlong. Experimental study and engineering practice of copper-molybdenum separation in butyl xanthate system [J]. China Mine Engineering, 2020, 49(5):77-81.
- [26] 张磊, 于鸿宾, 宋超, 等. 某高次生铜易泥化铜钼混合精矿铜钼分离新工艺研究[J]. 黄金, 2019, 40(12):43-47.
ZHANG Lei, YU Hongbin, SONG Chao, et al. Study on new copper and molybdenum separation process for an easily argillizable copper-molybdenum mixed concentrate with high secondary copper content [J]. Gold, 2019, 40(12):43-47.
- [27] 马晓. 金堆城钼业集团公司铜精矿中难选钼的综合回收试验研究[D]. 西安:西安建筑科技大学, 2007.
MA Xiao. Experimental study on comprehensive recovery of refractory molybdenum from copper concentrate in Jinduicheng Molybdenum Industry Group Company [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2007.
- [28] 吴康平, 余乐. 新型组合抑制剂在铜钼分离浮选中的应用[J]. 现代矿业, 2018, 34(1):164-166.
WU Kangping, YU Le. Study on the application of new combined depressants in copper-molybdenum separation flotation [J]. Modern Mining, 2018, 34(1):164-166.
- [29] 陈国宝, 杨洪英, 凌雪. 海波法合成铜钼矿抑制剂疏基乙酸钠的研究[J]. 现代化工, 2013, 33(2):46-48, 50.
CHEN Guobao, YANG Hongying, LING Xue. Synthesis of the copper-molybdenum ore inhibitor sodium thioglycolate by sodium thiosulphate [J]. Modern Chemical Industry, 2013, 33(2):46-48.
- [30] LIU Z L, CHEN C, YANG H Y, et al. Synthesis of hydroxylated xanthate salt and its use as novel selective depressant in copper-molybdenum separation [J]. Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 2018, 59(3):223-229.
- [31] LI M Y, WEI D Z, LIU Q, et al. Flotation separation of copper-molybdenum sulfides using chitosan as a selective depressant [J]. Minerals Engineering, 2015, 83:217-222.
- [32] 和翠英, 王国强. 云南某铜钼多金属矿选矿工艺试验[J]. 现代矿业, 2018, 34(9):11-15.
HE Cuiying, WANG Guoqiang. Experiment on mineral processing of a copper-molybdenum deposit in Yunnan province [J]. Modern Mining, 2018, 34(9):11-15.
- [33] 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. A new inhibitor of copper molybdenum sulfide ore and its mechanism [D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2017.
- [34] 郑锡联. 新型抑制剂在铜钼分离中的试验研究[D]. 赣州:江西理工大学, 2012.
ZHENG Xilian. Experimental study on a new inhibitor for separation of copper and molybdenum [D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2012.
- [35] 宋超, 林东建, 鲁新州, 等. 铜钼分离的试验研究[J]. 世界有色金属, 2020(11):122-123, 127.
SONG Chao, LIN Dongjian, LU Xinzhou, et al. Experimental study on separation of copper and

- molybdenum[J]. World Nonferrous Metals, 2020(11): 122-123, 127.
- [36] 王志平,王金玲,吴桂叶,等. 新型铜抑制剂 BK511 用于某矿铜钼分离浮选的试验研究[J]. 有色金属工程, 2015,5(1):46-48,57.
- WANG Zhiping, WANG Jinling, WU Guiye, et al. Study on new copper inhibitors BK511 in copper and molybdenum separation by flotation[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2015, 5(1): 46-48, 57.
- [37] LI M Y, WEI D Z, SHEN Y B, et al. Selective depression effect in flotation separation of copper-molybdenum sulfides using 2, 3-disulfanylbutedioic acid[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(9): 3126-3132.
- [38] 王秋焕,郑灿辉,郭红深,等. 新型铜钼分离抑制剂 MX 在某辉钼矿浮选中的试验研究[J]. 现代矿业, 2019, 35(9):126-129.
- WANG Qiuhuan, ZHENG Canhui, GUO Hongshen, et al. Experimental study on a new copper and molybdenum separation depressant MX in a molybdenite flotation[J]. Modern Mining, 2019, 35(9): 126-129.
- [39] 朱贤文,李世纯,王阳,等. 青藏高原某斑岩型铜钼矿选矿试验[J]. 金属矿山, 2020, 49(2): 71-76.
- ZHU Xianwen, LI Shichun, WANG Yang, et al. Mineral processing test of a porphyry type copper-molybdenum ore in Tibetan Plateau[J]. Metal Mine, 2020, 49(2): 71-76.
- [40] YIN Z G, SUN W, HU Y H, et al. Evaluation of the replacement of NaCN with depressant mixtures in the separation of copper-molybdenum sulphide ore by flotation[J]. Separation and Purification Technology, 2017, 173: 9-16.
- [41] YANG B Q, YAN H, ZENG M Y, et al. A novel copper depressant for selective flotation of chalcopyrite and molybdenite [J]. Minerals Engineering, 2020, 151: 106309. DOI:10.1016/j.mineng.2020.106309.
- [42] YUAN D W, KEN C D, LIU Q, et al. Selective separation of copper-molybdenum sulfides using humic acids[J]. Minerals Engineering, 2019, 133: 43-46.
- [43] ANSARI A, PAWLIK M. Floatability of chalcopyrite and molybdenite in the presence of lignosulfonates. Part II. hallimond tube flotation[J]. Minerals Engineering, 2006, 20(6): 609-616.
- [44] BEAUSSART A, PARKINSON L, MIERCZYNSKA-VASILEV A, et al. Adsorption of modified dextrans on molybdenite; AFM imaging, contact angle, and flotation studies[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2012, 368(1): 608-615.
- [45] YAN H, YANG B Q, ZENG M Y, et al. Selective flotation of Cu-Mo sulfides using xanthan gum as a novel depressant[J]. Minerals Engineering, 2020, 156: 106486. DOI:10.1016/j.mineng.2020.106486.
- [46] YUAN D W, KEN C D, LIU Q, et al. Flotation separation of Cu-Mo sulfides by O-carboxymethyl chitosan[J]. Minerals Engineering, 2019, 134: 202-205.
- [47] 郭丽娟. 利用氮气提高铜钼分离指标的小型试验研究[J]. 世界有色金属, 2020(1): 135-136.
- GUO Lijuan. Small scale experimental study on improving separation index of copper and molybdenum by nitrogen[J]. World Nonferrous Metals, 2020(1): 135-136.
- [48] POORKANI M, BANIAI S. Industrial use of nitrogen in flotation of molybdenite at the Sarcheshmeh copper complex [J]. Minerals Engineering, 2004, 18(7): 735-738.
- [49] 周旭日,李春菊,周育军. 浮选柱-浮选机联合处理铜钼混合精矿的研究[J]. 矿产保护与利用, 2005, 25(3): 37-39.
- ZHOU Xuri, LI Chunju, ZHOU Yujun. Cu-Mo separation by combined process of flotation column and machine[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2005, 25(3): 37-39.
- [50] 朱月峰,刘炯天,曹亦俊,等. 某斑岩型铜矿铜钼分离试验研究[J]. 矿山机械, 2011, 39(1): 99-104.
- ZHU Yuehua, LIU Jiongtian, CAO Yijun, et al. Study on copper and molybdenum separation tests for a porphyry copper[J]. Mining & Processing Equipment, 2011, 39(1): 99-104.
- [51] QIU Z H, LIU G Y, LIU Q X, et al. Understanding the roles of high salinity in inhibiting the molybdenite flotation[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2016, 509: 123-129.
- [52] REBOLLEDO E, LASKOWSKI J S, GUTIERREZ L, et al. Use of dispersants in flotation of molybdenite in seawater[J]. Minerals Engineering, 2017, 100: 71-74.
- [53] JELDRES R I, ARANCIBIA-BRAVO M P, REYES A, et al. The impact of seawater with calcium and magnesium removal for the flotation of copper-molybdenum sulphide ores[J]. Minerals Engineering, 2017, 109: 10-13.
- [54] SUYANTARA G P W, HIRAJIMA T, MIKI H, et al. Floatability of molybdenite and chalcopyrite in artificial seawater[J]. Minerals Engineering, 2018, 115: 117-130.
- [55] SUYANTARA G P W, HIRAJIMA T, MIKI H, et al. Bubble interactions with chalcopyrite and molybdenite surfaces in seawater[J]. Minerals Engineering, 2020, 157: 106536.

(下转第 114 页)

3)通过工艺流程的调整及药剂制度的优化,采用再磨再选流程,一段磨矿细度确定为 -0.074 mm 占65%、粗精矿再磨细度确定为 -0.038 mm 占90%,粗精矿经过五次精选作业,最终获得了 CaF_2 品位为97.32、 SiO_2 含量为1.46%、回收率为64.76%的酸级萤石精矿产品,提高了精矿产品的市场空间和盈利空间。

4)再磨再选工艺使粗精矿中的有用组分与脉石矿物充分解离,有效避免了矿石中泥过磨的情况,同时配合改性水玻璃的应用,极大地优化了浮选环境,有利于萤石和石英的有效分选。

参考文献

- [1] 刘书杰,王中明,苏建芳,等.福建某低品位共生白钨、萤石矿选矿试验研究[J].有色金属(选矿部分),2021(1):52-59.
LIU Shujie, WANG Zhongming, SU Jianfang, et al. Experimental study on recovering a low grade associated scheelite fluorite ore in Fujian province[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2021(1):52-59.
- [2] 刘文彪,郑永明,王剑飞,等.云南某低品位碳酸盐型萤石矿浮选试验研究[J].有色金属(选矿部分),2021(3):50-55.
- [3] 赵礼兵,张弘伟,张锦瑞,等.河北某难选萤石矿选矿试验[J].现代矿业,2018,34(5):73-77.
ZHAO Libing, ZHANG Hongwei, ZHANG Jingrui, et al. Beneficiation experiment on a refractory fluorite ore in Hebei province[J]. Modern Mining, 2018, 34(5):73-77.
- [4] 张国范,邓红,魏克帅,等.酸化水玻璃对萤石与方解石浮选分离作用研究[J].有色金属(选矿部分),2014(1):80-82.
ZHANG Guofan, DENG Hong, WEI Keshuai, et al. The effect of acidized sodium silicate on flotation separation of fluorite and calcite[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2014(1):80-82.
- [5] 艾光华,李继福,邬海滨,等.某低品位萤石矿浮选试验研究[J].矿冶工程,2017,37(4):45-47.
AI Guanghua, LI Jifu, WU Haibin, et al. Experimental study on flotation of low-grade fluorite ore[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2017, 37(4):45-47.
- (本文编辑 刘水红)
-
- (上接第101页)
- [56] HIRAJIMA T, MIKI H, SUYANTARA G P W, et al. Selective flotation of chalcopryrite and molybdenite using H_2O_2 oxidation method with the addition of ferrous sulfate[J]. Minerals Engineering, 2017, 100:83-92.
- [57] SUYANTARA G P W, HIRAJIMA T, MIKI H, et al. Selective flotation of chalcopryrite and molybdenite using H_2O_2 oxidation method with the addition of ferrous sulfate[J]. Minerals Engineering, 2018, 122:312-326.
- [58] YE Y, JANG W H, YALAMANCHILI M R, et al. Molybdenite flotation from copper/molybdenum concentrates by ozone conditioning [J]. Mining, Metallurgy & Exploration, 1990, 11:173-179.
- [59] MAY F, GOCK E, VOGT V, et al. Plasma-modification of sulfides for optimizing froth-flotation properties[J]. Minerals Engineering, 2012, 35:67-74.
- [60] HIRAJIMA T, MORI M, ICHIKAWA O, et al. Selective flotation of chalcopryrite and molybdenite with plasma pre-treatment[J]. Minerals Engineering, 2014, 66-68:102-111.
- [61] GARDNER J R, WOODS R. An electrochemical investigation of the natural floatability of chalcopryrite[J]. Elsevier, 1979, 6(1):1-16.
- [62] 宋坤. 外控电位浮选分离铜钼混合精矿的研究[D]. 北京:北京有色金属研究总院, 2019.
SONG Kun. Study on separation of copper-molybdenum bulk concentrate by external controlled potential flotation [D]. Beijing: General Research Institute for Nonferrous Metals, 2019.
- [63] 曾海鹏,黄红军. 矿浆电位对铜钼浮选分离的影响及机理分析[J]. 矿产保护与利用, 2020, 40(5):103-108.
ZENG Haipeng, HUANG Hongjun. Study on flotation of copper molybdenum and mechanism under the low basicity condition [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2020, 40(5):103-108.
- [64] 胡运祯. 超声处理铜钼混合精矿对铜钼分离浮选过程的强化作用研究[D]. 赣州:江西理工大学, 2020.
HU Yunzhen. Study on the strengthening effect of copper-molybdenum mixed concentrate treated by ultrasonic technology on copper-molybdenum separation flotation process [D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2020.
- (本文编辑 刘水红)