国内外铜钼分离工艺的现状

喻晓东

摘要：我国铜钼共伴生矿产资源丰富，常伴生于斑岩型矿床中，因两种矿物具有极其相近的可浮性而成为选矿过程中矿物分离的一个难题。本文在阐述黄铜矿和辉钼矿的表面润湿性等物理化学特性的基础上，对常规的铜钼分离工艺进行介绍，同时对铜钼浮选分离未来的发展进行了展望。

关键词：硫化铜矿；辉钼矿；铜钼分离；浮选工艺

引言

铜和钼均为重要的战略金属资源，广泛应用于钢铁、化工和机械制造以及日常生活的各个领域中。黄铜矿和辉钼矿是工业上铜、钼两种金属的最主要来源，常共伴生于斑岩型铜钼矿床中。据不完全统计，世界上近75%的铜和50%的钼均产自于斑岩型铜钼矿矿石[1-3]。许多选矿技术如重选、磁选和浮选等，均被用于辉钼矿与黄铜矿的分离。但是由于两种矿物密度接近，导致重选并不能达到很好的分离效果；而磁选只适用于预处理，并不能得到合格的铜精矿和钼精矿；到目前为止，浮选仍然是应用最广和最具经济效益的铜钼分离技术。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。本文在阐述了两种矿物的物化性质差异和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。

1.辉钼矿和黄铜矿的表面性质

1.1辉钼矿表面性质

矿物在碎磨过程中，被微弱范德华力[4]连接的S-Mo-S层很容易在应力或剪切力的作用下断裂，因此辉钼矿颗粒表面有两种类型：(1)沿S-S面优先解离，为非极性表面，表面化学活性弱，对水分子吸引力弱，润湿性较差，因而可浮性较好。(2)由强共价Mo-S键断裂形成的表面，此表面极性较强，为亲水性表面，因而可浮性较差。多数情况下，辉钼矿中前者远远多于后者，因此辉钼矿表现出良好的天然可浮性。

1.2黄铜矿表面性质

黄铜矿，其本身的疏水性并不强，但是天然黄铜矿由于氧化作用而形成硫化物，因此促进了黄铜矿表面的自诱导疏水性，使黄铜矿获得较为良好的疏水性，因此具有良好的天然可浮性。

2．铜钼分离工艺研究现状

铜钼分离工艺一般分为两大类：第一类是磁选工艺，该方法利用黄铜矿与辉钼矿的磁性差异，对二者进行分离；第二类是浮选工艺。铜钼浮选工艺主要分为混合-分离浮选、优先浮选、等可浮浮选三种，其中混合-分离浮选是工业上应用最广泛的技术常用的浮选工艺，即利用铜钼硫化物具有良好的天然可浮性的特点进行混合浮选，然后再进行铜钼的分离，该方法可以获得较高品位和回收率的铜精矿和钼精矿[5]。目前，浮选工艺具有较好的分离效果和经济指标，是当今铜钼分离技术的首选工艺。

2.1混合-分离浮选工艺  
混合浮选就是先将铜钼作为整体浮出，得到铜钼混合精矿，然后再分离混合精矿得到铜精矿和钼精矿。混合浮选工艺具有工艺成本低、指标稳定且流程简单易于控制的优点，是目前使用最广泛的铜钼浮选工艺。简胜等人[6]对西藏某铜钼矿，采用混合-分离浮选工艺开展试验研究，最终获得的铜精矿品位20.91%、回收率63.69%、含钼0.24%和钼精矿品位47.17%、回收率63.66%、含铜1.21%的良好指标。然而铜钼混浮之后，混合精矿表面会残存的捕收剂等会导致铜钼的可浮性差异进一步减小，影响后续分离浮选的效果，这也是铜钼分离困难的原因之一。因此，在后续分离前应该进行脱药处理[7]。常用的脱药方式有混合精矿再磨、硫化钠脱药、加温脱药和活性炭解吸等。

2.2优先浮选工艺

优先浮选即将黄铜矿和辉钼矿按不同次序依次浮出，因此有优先浮钼和优先浮铜两种选择。由于抑钼难度较高，抑铜浮钼是目前常用的优先浮选技术。刘水红[8]针对某低品位斑岩型铜钼矿，采用优先浮选工艺，在石灰作pH调整剂、BK404为捕收剂、BK202为起泡剂的药剂制度下，最终获得了铜品位22.45%、铜回收率87.29%、含钼1.69%的铜钼混合精矿。但是优先浮选面临着黄铜矿或辉钼矿在被抑制后很难活化的难题，导致浮选指标偏低，因此国内外很少使用此工艺。

2.3等可浮工艺

等可浮工艺即先浮出辉钼矿以及一部分易浮的黄铜矿，然后再进行铜钼矿物的分离，最后回收剩下的铜矿物。等可浮工艺相较于其他工艺，避免了对铜矿的强烈抑制，因而减少了抑制剂的用量，使得后续分离作业受残留药剂的影响小，改善了浮选指标。林清泉等人[9]对江西某铜钼多金属矿采用等可浮的工艺流程来回收其中的铜钼，最终获得了铜品位18.27%、铜回收率81.03%，钼品位0.45%、钼回收率59.83%的铜钼混合精矿，实现了铜钼的综合回收。但是此类工艺流程复杂，操作难度高，成本高，如今很少实际应用。

3铜钼浮选分离药剂

3.1捕收剂

3.1.1黄铜矿捕收剂

黄铜矿捕收剂能捕收硫化矿物，而对脉石矿物则基本没有浮选能力。根据捕收剂中官能团的不同，可以大概将黄铜矿捕收剂分为黄药、黑药、硫氮类以及它们各自的衍生物等几类。黄药是使用最广泛的一类捕收剂。黄药的烃链长度决定其捕收性能，烃链短捕收效果差，但是烃链长的黄药选择性较差。硫氨酯类是铜、铅和锌等众多硫化矿物的一种高效捕收剂，最具代表的是Z-200，其主要成分为乙基硫氨酯，常用于捕收硫化铜矿物，并具有一定起泡性。Z-200在较宽的pH范围内都具有较为良好的稳定性，而且选择性比黄药强，用量少，国内外很多选厂在浮选黄铜矿时经常用它来替代黄药。

3.1.2辉钼矿捕收剂

烃类油捕收剂如煤油、柴油等，是实际生产中最常用的辉钼矿捕收剂。其中煤油是使用最广泛的辉钼矿捕收剂。柴油相较于煤油具有更强的捕收能力，但其在水中弥散性能差，在温度较低时，浮选效果不理想[10]。含二价S极性基的捕收剂也能捕收辉钼矿，主要有黄药及其酯类、黑药类以及硫醇类等。但是含二价S极性基的捕收剂在其他硫化矿表面上也具有相似作用，这就造成了含二价S极性基的捕收剂在浮选辉钼矿的同时，也能捕获其他硫化矿，导致钼回收率降低，因此这类药剂很少用于辉钼矿的浮选。

3.2铜钼分离抑制剂

由于辉钼矿可浮性太好，很难抑制，且抑制后难以活化，抑钼浮铜工艺几乎没有应用，目前绝大多数选矿厂都采用抑铜浮钼工艺。传统的铜钼分离抑制剂主要包括硫化物、氰化物、诺克斯类和巯基乙酸钠等。硫化物是铜钼分离中应用最广泛的药剂。硫化物水解生成的HS-会优先于黄药吸附在黄铜矿表面，阻碍捕收剂吸附。氰化物可以通过CN-溶解破坏硫化铜矿物表面的黄药薄膜，并与铜离子结合，生成稳定的亲水性络合物，从而抑制铜矿物。诺克斯药剂能够与铜离子作用，在铜矿物表面生成亲水难溶的硫代砷酸铜或硫代磷酸铜，从而抑制铜矿物。巯基乙酸钠分子的亲水基-COOH能在黄铜矿表面形成亲水薄膜，并且其亲固基-SH还以其强吸附能力，排挤黄铜矿表面的捕收剂来达到抑铜浮钼的效果。

4铜钼分离新技术

4.1充氮浮选法

充氮浮选法就是在浮选过程中通入氮气来取代空气介质。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消耗，提高经济效益。

4.2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。

4.3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、Cu(OH)2和FeOOH等亲水性氧化产物，辉钼矿氧化后表面形成MoO3，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MoO3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过氧化氢氧化、等离子体氧化和臭氧氧化等。

5.结论和展望

辉钼矿和黄铜矿的选择性抑制和高效分离一直是一个具有挑战性的难题。综合考虑主要有两大发展方向：

（1）寻找或研发新型浮选药剂；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。

（2）开发铜钼分离新工艺。

参考文献：

[1] SONG S X, ZHANG X W, YANG B Q, et al. Flotation of molybdenite fines as hydrophobic agglomerates[J]. Separation and Purification Technology, 2012, 98: 451-455.

[2] 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(代序言)[J]. 矿床地质, 2012, 31(4): 645-646.  
HOU Z Q, YANG Z M. Progress in metallogenic regularity andprospecting models of typical porphyry deposits in Chinese mainland(Preface)[J]. Geology, 2012, 31(4): 645-646.

[3] ABDOLLAHI M, BAHRAMI A, MIRMOHAMMADI M S, et al. A process mineralogy approach to optimize molybdenite flotation incopper–molybdenum processing plants[J]. Minerals Engineering, 2020:157.

[4] CASTRO S, LOPEZ V A, LASKOWSKI J S. Review of the flotation of molybdenite. Part I: Surface properties and floatability[J]. International Journal of Mineral Processing, 2016, 148: 48-58

[5] 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.

[6] 简胜, 胡岳华, 孙伟. 西藏某低品位铜钼矿选矿工艺[J]. 矿产综合利用, 2019(5): 32-36+16.  
JIAN S, HU Y H, SUN W. Beneficiation process of a low-grade copper molybdenum ore in Tibet[J]. Comprehensive Utilization of Minerals,2019(5): 32-36+16

[7] 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 Y, HUANG J P. Research Progress on flotation process and flotation reagent of copper molybdenum ore[J]. Yunnan Metallurgy,2014, 43(3): 9-12.

[8] 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 S H. Copper molybdenum preferential flotation test of a low-grade copper molybdenum ore[J]. Modern Mining, 2018, 34(10): 94-98

[9] 林清泉, 戴智飞, 曾令明, 等. 江西某难选铜钼矿浮选试验研究[J].矿冶工程, 2022, 42(2): 73-76.  
LIN Q Q, DAI Z F, ZENG L M, et al. Experimental study on flotation of a refractory copper molybdenum ore in Jiangxi[J]. Mining and Metallurgy Engineering, 2022, 42(2): 73-76

[10] 陈丽娟, 李治杭, 姚辉, 等. 辉钼矿浮选药剂研究进展[J]. 现代矿业,2022, 38(2): 19-23+27.  
CHEN L J, LI Z H, YAO H, et al. Research progress of molybdenite flotation reagents[J]. Modern Mining, 2022, 38(2): 19-23+27