

# 钼矿选矿工艺研究进展

张文钲

(西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

**摘 要:**叙述了几种钼选矿新工艺, 其中包括: 矿石经磨碎后, 先无捕收剂浮选, 得出无捕收剂污染的含碳很低的润滑剂二硫化钼; 采用正浮选 - 反浮选 - 正浮选工艺分离铜钼精矿, 得出高品位、高回收率的钼精矿; 用 Bingham Canyon 选冶联合工艺处理难选的铜钼低品位精矿和采用氧压氧化高铜钼精矿生产低铜钼精矿和电解铜。

**关键词:**钼; 浮选工艺; 选冶联合工艺

**中图分类号:** TD954

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1006 - 2602 (2009) 05 - 0001 - 06

## PROGRESS OF RESEARCH ON DRESSING TECHNOLOGY OF MOLYBDENUM ORES

ZHANG Wen - zheng

(Northwest Institute of Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, Shaanxi, China)

**Abstract:** Novel technologies of dressing molybdenum ores were reviewed. Those technologies include: flotating molybdenum ores without collectors to obtain lubricant grade molybdenum disulfides, with no contaminates of collectors; separating copper - molybdenum by flotation - reverse flotation - flotation to produce high grade, high yield molybdenum concentrates; processing difficult molybdenum ores by Bingham Canyon beneficiation - metallurgy combined technogy and producing molybdenum concentrates containing low copper and electrolytic copper by the pressure oxidation molybdenum concentrates containing high copper.

**Key words:** molybdenum; flotation technology; beneficiation metallurgy combined technology

## 0 前 言

现代选矿工程正朝着提高资源利用率, 扩大可利用资源量和循环再利用资源的方向发展。例如选矿——拜耳法选冶新技术使我国第一大有色金属铝资源的可利用年限从不足 10 年延长到 40 年, 铜的硫化矿生物冶金新技术可降低可利用铜矿石的品位约 20% ~ 40%, 可使我国铜矿的可利用资源量增长 2 倍多。浮选——钼蓝法可有效地利用储量巨大的氧化钼矿, 低品位钼精矿——氧压氧化法可使某些难选高氧化率钼矿的可利用率提高 15 个百分点……。

近年来, 传统的选矿工艺面临着挑战, 许多研究单位和高等学校通过多年的研究推出许多资源利用高的新奇的选钼工艺和选冶联合工艺。这些工艺的破茧而出十分引人注目。

这些新工艺与传统的粗磨粗选, 再磨精选, 铜钼矿石混合浮选以及简单的铜钼分离比较, 显得研究者的匠心独特、细腻, 富有创新精神, 下面介绍几种,

不到之处在所难免。

## 1 无捕收剂浮选 - 浮选工艺流程

Amax 公司的 Deepak Malhotra 等<sup>[1-3]</sup>研制一种先无捕收剂浮选辉钼矿、粗选尾矿再用强力捕收剂浮选辉钼矿新工艺。

将含 Mo 0.18%、FeS<sub>2</sub> 2.2%、Cu 0.007%、Pb 0.003%、Zn 0.012% 的钼矿石, 在球磨机中磨至 P<sub>80</sub> = 100 μm, 不加任何辉钼矿的捕收剂, 如蒸汽油、柴油和煤油等, 只加起泡剂 MBC 甲基异丁基甲醇 (CH<sub>3</sub> - CH - CH<sub>2</sub> - CH - CH<sub>3</sub>), 经粗选后, 得到含



Mo 约 11% 的粗精矿, 粗选粗精矿钼回收率 76.8%, 粗精矿经 3 段砾磨再磨和 5 次精选, 5 次精选时, 共加水玻璃 140 g/t, 精选尾矿含 Mo 0.4%, 废弃。5 次精选精矿含 MoS<sub>2</sub> 97.5% ~ 98%, 和少量含铁硫化物杂质, 该最终精矿为润滑剂级二硫化钼, 经气流磨磨至 0.5 ~ 1 μm 为产品。

这种无捕收剂浮选产出的润滑剂级二硫化钼较用柴油或蒸汽油选出的钼精矿经盐酸—氟氢酸浸出后, 再用碱洗后产出的润滑剂级二硫化钼 (米特森

收稿日期: 2009 - 06 - 02

作者简介: 张文钲 (1934 - ), 男, 西北有色金属研究院教授, 《中国钼业》编委。

公司产)含 C 量要低得多,通常不大于 0.7%,其他杂质如  $\text{Fe}$ 、 $\text{MoO}_3$ 、油等也比较低。众所周知,目前国内外用煤油浮选出的钼精矿作生产润滑剂级二硫化钼前驱体时,钼精矿含油一般在 2%~4%,这种碳氢油在制备润滑剂二硫化钼过程中可转为碳。未转化为碳的碳氢油也存在于润滑剂中,这部分油一般含量为 0.05%~0.3%,碳和油严重地降低润滑剂级二硫化钼的摩擦学性能,含碳和油高的润滑剂不是优异的润滑剂添加剂。此外,用无捕收剂浮选生产的钼精矿为生产润滑剂级二硫化钼的成本也较低。

无捕收剂浮选的尾矿,即将易选的颗粒较大、面积比也较大,辉钼矿结晶较完整的均选出后的钼矿石,一般来说,这部分尾矿中的辉钼矿为细粒级的可浮性较差的难选辉钼矿,如  $-38\text{ }\mu\text{m}$  以下的辉钼矿。

Amax公司的研究人员用捕收能力较蒸汽油更强的捕收剂,也是价格较贵的十二烷基硫醇和十四烷基硫醇的混合物,即  $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{SH}$  与  $\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{SH}$  混合物浮选这部分尾矿,先进行粗选,将粗精矿经 1~2 次再磨再选,粗选尾矿废弃,再磨后精选的尾矿也废弃,精选后得到的含铜钼精矿,抑制铜(用硫氢化钠),浮选辉钼矿,再精选 1~2 次得出最终钼精矿,该钼精矿含  $\text{Mo}$  55.8%、 $\text{Cu}$  < 0.1%、 $\text{SO}_2$  < 3%。

这里要指出的是,尽管十二烷基硫醇与十四烷基硫醇混合物对辉钼矿的捕收能力强于蒸汽油或柴油,但它们在矿浆中的分散性较差,使用时要将硫醇捕收剂乳化,一般使用的乳化剂为聚丙烯乙二醇或聚乙烯乙二醇类表面活性剂。

部分无捕收剂浮选,浮选尾矿用强力捕收剂浮选的工艺流程如图 1 所示。

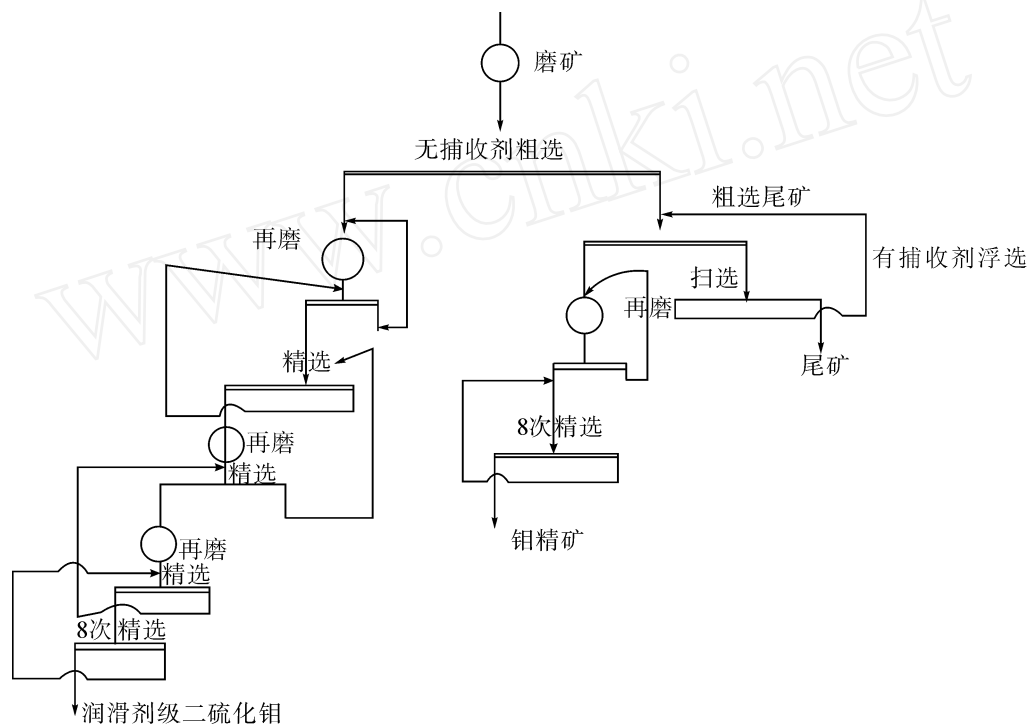


图 1 部分无捕收剂浮选工艺流程图

仅用 18 g/t 起泡剂,用石灰调整矿浆 pH 值为 8 以下,无捕收剂浮选辉钼矿粗选结果见表 1。

表 1 无捕收剂浮选钼矿石的粗选结果

	产率 / %	品位 / Mo%	回收率 / %
入选钼矿石	100.00	0.18	100.00
粗精矿	1.25	11.06	76.80
粗选尾矿	98.75	0.042	23.20

表 1 数据表明,将钼矿石磨至  $P_{80} = 100\text{ }\mu\text{m}$ ,在弱碱性(石灰)介质中,仅用起泡剂实行无捕收剂浮选是可行的,该作业钼富集了 60 倍,约 3/4 的辉钼

矿被浮选至泡沫产品中,结果比较理想。此外还证实,这部分粗精矿经再磨再选可得到无蒸汽油或柴油等烃类污染的润滑剂级二硫化钼,同时节省了一部分烃油。

无捕收剂浮选辉钼矿的尾矿用各种捕收剂再浮选,浮选结果见表 2。

表 2 结果表明,无捕收剂浮选尾矿用强力捕收剂十二烷基硫醇和十二烷基硫醇混合物钼回收率最高。该粗精矿经再磨精选后,钼精矿品位含  $\text{Mo}$  52.8%,钼回收率为 98.9%。

表 2 无捕收剂浮选尾矿用各种捕收剂再浮选试验结果

捕收剂种类与用量/(g·t <sup>-1</sup> )				粗精矿/%			尾矿品位/%
蒸汽油	辛太克斯	硫醇混合物	黄药	产率	品位	回收率	Mo
90	2.25	-	-	2.5	0.88	11.3	0.022
-	-	90	-	5.5	0.60	16.5	0.0126
-	-	-	90	3.8	0.66	12.7	0.0198
90	2.25	90	-	5.1	0.60	15.4	0.0144

2 含滑石铜钼矿浮选工艺流程

Martinc kuhn等<sup>[4]</sup>推出一种含滑石铜钼矿浮选新工艺,该工艺与传统工艺完全不同,十分新奇,浮选指标明显改善。

铜钼矿石中含 Cu 0.64%、Mo 0.013%、Fe 6.35%、Mg 1.7%。矿石中铜矿物主要有辉铜矿、铜蓝、斑铜矿和黄铜矿,铁矿物主要为黄铁矿、磁黄铁矿和镍黄铁矿,脉石矿物主要有石英、长石,还含有较大易浮的层状矿物滑石和绢云母、矿石中钼呈辉钼矿存在,浸染粒度中等。

矿石磨至  $P_{80} = 150\ \mu\text{m}$ ,矿浆浓度为 35% ~ 40%。用下列浮选药剂先浮选铜钼矿物:

辉铜矿等铜矿物捕收剂:戊基黄原酸钾 10 g/t

促进剂:AEROFLOAT-238 12 g/t

辉钼矿捕收剂:柴油 19 g/t

起泡剂:AF-6 547~100 g/t

起泡剂:甲基异丁基甲醇 32~72 g/t

pH调整剂:石灰,pH值 10~10.5

铜钼分离浮选药剂:

辉钼矿与滑石抑制剂:CMC 15~40 g/t

蒸汽加热 65℃,1 h。

铜钼矿选矿工艺流程见图 2。该工艺流程图包括:将含 Cu 0.64%、Mo 0.013%的铜钼矿石磨碎至  $P_{80} = 150\ \mu\text{m}$ ,而后用戊基黄原酸钾和柴油等先进行铜钼混合浮选,得到的粗精矿经再磨-0.038 mm占 80%后,加石灰抑制伴生的黄铁矿,将铜钼硫化矿再精选一次,粗选尾矿和精选尾矿均废弃送尾矿库。

1次精选粗精矿主要组分为铜的硫化矿如辉铜矿、黄铜矿等和辉钼矿与少量与辉钼矿等可浮的层状硅酸镁滑石。加 CMC羧甲基纤维素 15~40 g/t,搅拌使羧甲基纤维素分子吸附在辉钼矿表面上,而后进行 1次铜精选,浮铜抑钼也抑制滑石,1次精选的精矿再加 CMC搅拌后进行 2次铜精选,得到铜精矿,该铜精矿含 Cu 39.9%、Mo 0.029%。1次铜精选与 2次铜精选的尾矿合并在一起于搅拌槽中通入 90℃蒸汽 30~60 min,以解吸前段浮选作业吸附在

辉钼矿表面上的 CMC,并使其失去活性,而后加辉钼矿捕收剂和少量起泡剂进行 1次辉钼矿浮选,再扫选 1次,扫选泡沫返至再磨作业。

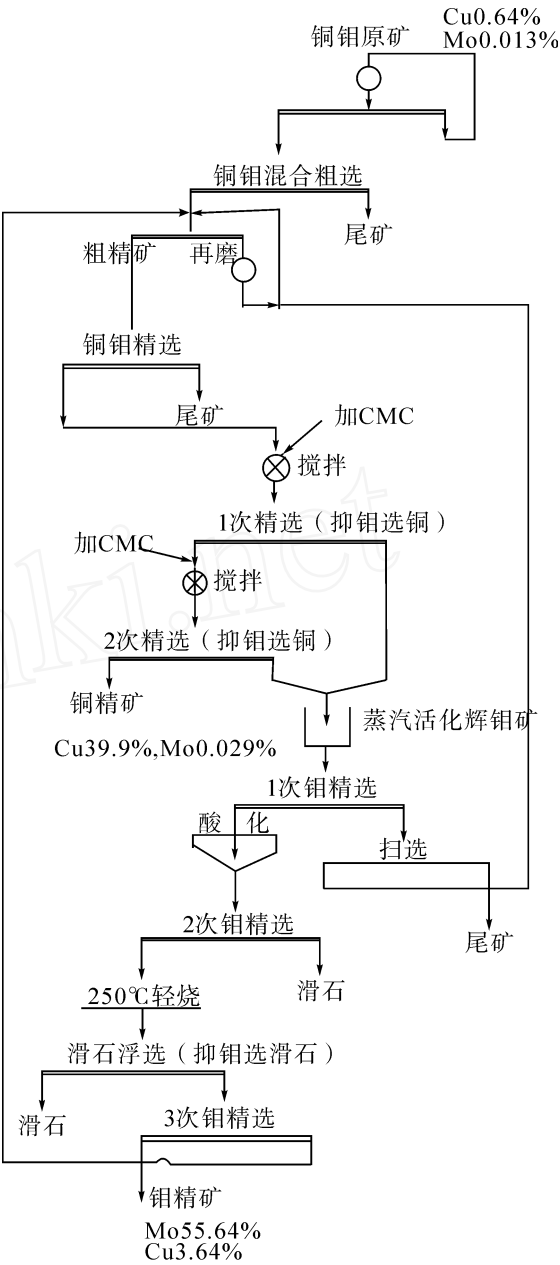


图 2 铜钼矿选矿工艺流程图

1次钼精选的精矿中仍含有一定数量的易浮滑石,为了抑制这部分滑石,向精矿中加入少量硫酸酸化矿浆的 pH为 1.3~1.9,以便抑制滑石,酸化后进行 2次钼精选,2次钼精选尾矿主要为滑石,但 2次钼精选泡沫中仍难以抑制的易浮滑石,为进一步分离滑石与辉钼矿将精选精矿在 250℃左右焙烧 30~40 min,使辉钼矿表面上吸附的柴油除去,轻烧也可使辉钼矿颗粒表面轻度氧化生成氧化钼薄膜,

使辉钼矿可浮性下降,轻烧后的精矿,再加甲基异丁基甲醇浮选滑石,滑石浮选尾矿,加碱调整 pH 至 9 左右,再进行最后 1 次精选得出钼精矿,该钼精矿含 Mo 55.64%、Cu 3.68%、钼总回收率在 85% 左右。最后 1 次钼精选的尾矿返至粗精矿再磨。

尽管钼精矿中含 Cu 3.68%,但钼精矿质量很高,钼精矿含 Cu 高,可能是因为铜钼矿石中的辉铜矿可浮性较好。

该工艺流程中对辉钼矿与滑石的分离,先将两者均用 CMC 抑制,而后活化辉钼矿抑制滑石,然后抑制辉钼矿浮选滑石,这种工艺才使两者充分分离。

### 3 Bingham Canyo 选冶联合工艺

尤他州 Bingham Canyon 铜钼矿是世界大型铜钼矿床,也属于斑岩型铜钼矿石,矿石中铜矿物主要为黄铜矿、辉钼矿为伴生矿物,此外矿石中含大量的绢云母、滑石等易浮矿物,尽管矿石中含 Cu 0.6%

~1.5%、Mo 0.03% ~0.04%,但辉钼矿浸染粒度较细,磨矿粒度  $P_{80}$  为 74  $\mu\text{m}$ 。矿石易泥化,绢云母、滑石含量大,属难选的铜钼矿石。

传统选矿工艺流程如下:

铜钼矿石磨至  $P_{80} = 74 \sim 100 \mu\text{m}$ ,而后用异丙基黄原酸钾、柴油捕收剂和甲基异丁基甲醇作起泡剂、石灰为调整剂,先选出铜钼混合粗精矿,而后进行铜钼分离,用硫化钠抑制黄铜矿等铜的硫化矿,用柴油浮选辉钼矿。

铜钼混合精矿含 Cu 27.5%、Mo 1.8%。铜钼分离后尾矿为铜精矿含 Cu > 30%。送往铜冶炼厂回收铜。铜钼分离得到钼粗精矿,用水力旋流器脱泥,旋流器的溢流与铜精矿合并,旋流器底流进行数次钼精选,精选尾矿返至铜钼分离浮选,精选精矿经过滤、烘干、轻烧后调浆,用起泡剂反浮选滑石,滑石(含部分铜)与铜精矿合并为铜精矿,反浮选尾矿为最终钼精矿,其工艺流程图见图 3。

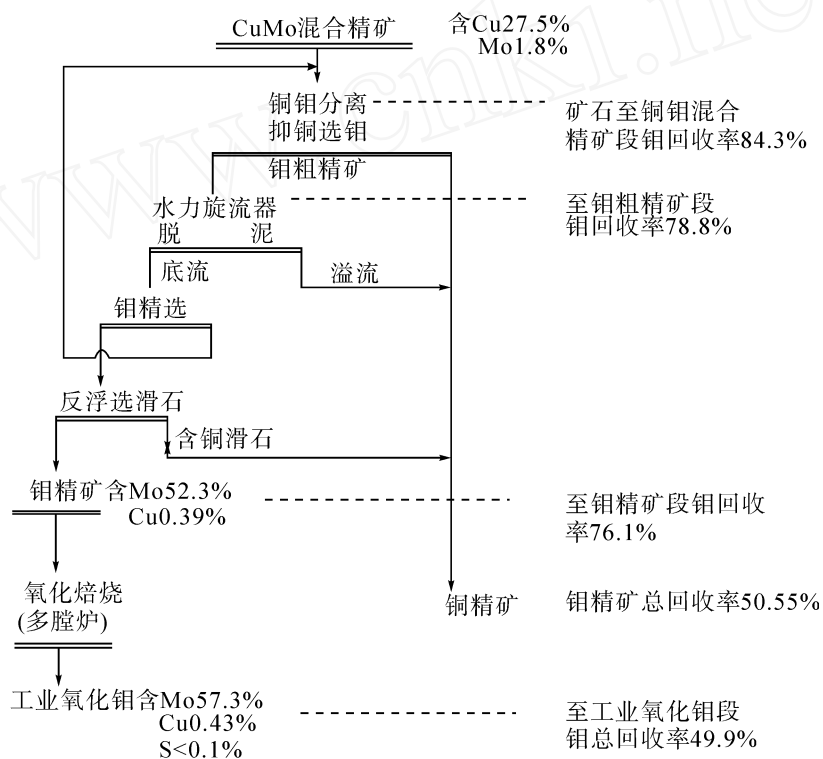


图 3 Bingham Canyon 铜钼选厂浮选工艺流程图

由于 Bingham Canyon 铜钼矿石中含有大量的易浮滑石和绢云母,浸染颗粒较细,十分难选,采用单一的浮选和反浮选工艺流程从矿石至钼精矿阶段要浮选出含 Mo 52.3% 的钼精矿,钼总回收率只有 50.55%,加上焙烧产出工业氧化钼氧化焙烧阶段,产出含 Mo 为 57.3% 的工业氧化钼时,钼总回收率只达

到 49.9% (氧化焙烧作业钼回收率为 98.71%)。应该说钼回收率较低,为此研究人员提出一种浮选湿法冶金联合工艺。该工艺是将铜钼混合精矿经 1 次粗选得到含 Mo 15.7%、Cu 3.8%、S 14.4% 低品位钼精矿进行氧压氧化法处理,最终钼产品为纯三氧化钼。浮选-氧压氧化联合工艺流程见图 4。

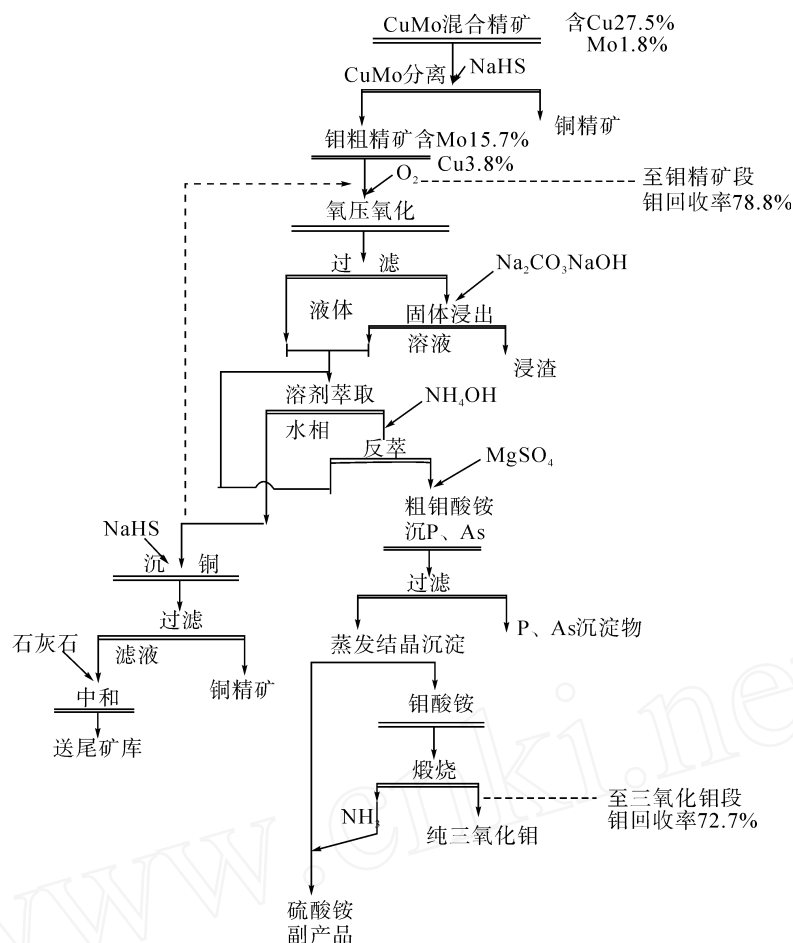
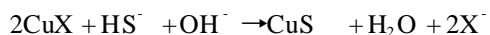


图 4 Bingham Canyon选冶联合工艺流程图

#### 4 浮选 - 氧压氧化工艺

世界上赋存许许多多的铜钼矿石,如美国铜储量为数千万吨的特大型宾厄姆铜钼矿,智利的特大型丘基卡马达铜钼矿,中国的特大型斑岩铜钼矿德兴铜矿,乌奴格吐铜钼矿,还有众多的中小型铜钼矿,如保加利亚的厄拉杰特铜钼矿等。

选别这类铜钼矿石时,通常用黄药和柴油混合浮选出铜钼混合精矿,然后用硫化物,如 NaHS抑制铜矿物,用柴油浮选辉钼矿,由于要抑制的铜矿物占铜钼混合精矿的质量比极大,在抑制铜矿物时发生如下反应:



式中 X代表 ROCSS<sup>-</sup> 类黄原酸根。

多年的研究与实践表明,黄铜矿等硫化铜矿物上浮时吸附大量的黄原酸根,形成溶度积极小的黄原酸铜表面膜,用硫化物解离的 HS<sup>-</sup> 基解吸它要消耗大量的 HS<sup>-</sup>,一般用量要高达 10 kg/t 以上,像保加利亚铜钼选厂,在抑铜选钼时,NaHS 用量高达

17.2 kg/t,占药剂总费用的 62%,不但使选矿费用增大,同时选矿厂空气恶臭、环境污染严重。此外,加硫化氢钠时,铜钼分离后的钼精矿含钼仍然较高,一般为 0.5% ~ 2%,个别选钼厂钼精矿含铜 3%,浪费了铜资源。

基于上述现状, JONES D. L<sup>[6]</sup> 提出一种新工艺来处理含 Cu 0.5% ~ 10% 的钼精矿。该工艺即浮选 - 氧压氧化钼精矿,铜钼分离出的铜精矿也用氧压氧化法处理。工艺流程见图 5。

浮选 - 氧压氧化工艺包括:将铜钼矿石经破碎、磨碎后,以石灰为调整剂,黄药类捕收剂和柴油合用,用甲基异丁基甲醇和异辛醇为起泡剂浮选出铜钼混合精矿。

采用硫化氢钠为铜的硫化矿物抑制剂,为强化硫化氢钠对铜硫化物的抑制剂作用,同时减少硫化氢钠的用量,防止铜钼浮选矿浆电位迅速下降(一般从 - 600 mV 降至 - 200 mV)向浮选作业中(浮选槽)充入工业氮气,经铜钼分离后得到 2 种产品,即含 Mo 40% ~ 50%、Cu 0.5% ~ 10% 的钼精矿和含

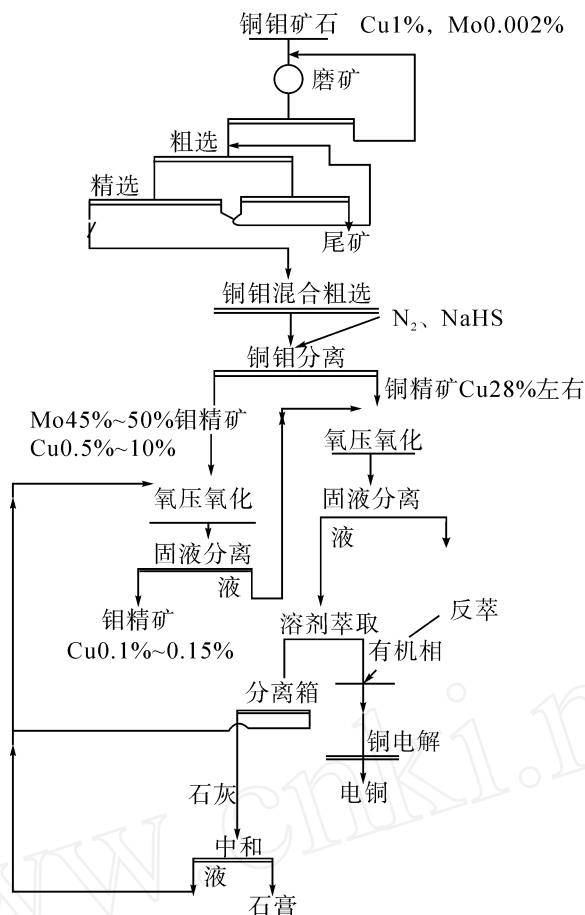


图 5 铜钼矿石浮选 - 氧压氧化工艺流程图

少量钼、含 Cu 28%左右 (视铜矿石的入选品位和硫化铜矿物的种类)的铜精矿。

将钼精选得出的含 Mo 45.2%、Cu 3.6%、Fe 3.6%、全 S 34.2%的钼精矿用水调成含固体为 500 g/L的浆料,向浆料中加入 15 g/L Cu、12 g/L Cl 的氯化铜和 20 g/L 的酸,在 150 、1 480 kPa 下氧压氧化 1 h,氧压氧化后,从高压釜中放出浆料,过滤,将滤饼洗涤,滤液 pH 为 0.91,滤液中含 Cu 31.34 g/L、Mo 3.64 g/L、Fe 5.87 g/L,铜浸出率为 96.2%,钼浸出率 1.6%。滤液与铜精矿氧压氧化产品合并,用溶剂萃取富集铜,再反萃得硫酸铜溶液,经纯化后电解得电铜,铜萃取剂采用羟基肟,溶剂为煤油,萃铜后水相中的少量钼再进行回收。

该浮选 - 氧压氧化工艺,可将含 Cu 0.5% ~ 10%的钼精矿富集到含 Cu 0.1%左右的高品位钼精矿,同时铜精矿中的少量钼,经氧压氧化后进行回收。与高温高压氧压氧化钼精矿不同,该工艺的氧压氧化温度低,只有 150 ,压力也低,只有 1 500 kPa,只消耗少量  $\text{CuCl}_2$ ,同时可回收  $\text{CuCl}_2$  中的铜。

浮选 - 氧压氧化工艺可处理高铜钼精矿,可降

低浮选时采用的 NaHS 用量,降低铜钼分离的生产费用。

总之,随着科学技术的不断发展,钼矿选矿和选冶联合新工艺的问世,将会进一步提高昂贵钼资源的利用率,扩大可利用钼资源储量,值得业界人士的关注。

### 参考文献

- [1] Deepak Malhotra Recover of molybdenite [P]. US 4606817. 1986
- [2] Adriaan Wiechers Froth flotation process and collector composition [P]. US 4221644. 1980
- [3] Harris R. Flotation of molybdenite [P]. US 4 122004. 1978
- [4] Martin C. Kuhn Methods for recovery of molybdenum [P]. US 20080067112. 2008
- [5] Balliett R. W. Production of pure molybdenum oxide from low grade molybdenite concentrates [P]. US 20050019247. 2005
- [6] David L. Jones Process for the treatment of molybdenum concentrate [P]. US 20030124040