

铜钼矿石的选矿及铜钼分离工艺

张军成

(中钢集团工程设计研究院)

摘要:介绍了铜钼矿选矿的研究现状及铜钼分离的几种方法,即脉动高梯度磁选、充填式浮选柱浮选和充氮浮选。提出了铜钼分离研究的方向。

关键词:铜钼矿石;铜钼分离;浮选

中图分类号:TD864 **文献标识码:**A **文章编号:**1009-5683(2006)08-0013-03

Beneficiation of Copper and Molybdenum Ores and Separation Process of Copper and Molybdenum Ores

Zhang Juncheng

(SinoSteel Research Institute of Engineering Design)

Abstract: The status quo of research on beneficiation of copper and molybdenum ores are presented and several methods for separation of copper and molybdenum ores are briefly introduced, i. e. pulse high—gradient magnetic separation, flotation of filling—type flotation column and nitrogen filling flotation. The research orientation of separation of copper and molybdenum ores is put forward.

Keywords: Copper and molybdenum ore; Separation of copper and molybdenum ore; Flotation

钼是自然界中分布较少的一种元素,在地壳中的平均含量约为0.001%。世界上美国的钼资源最丰富,其次是加拿大和智利,我国钼资源比较丰富,全国共有各种规模的钼矿床和副产钼矿床200多个^[1]。

已知的钼矿物约有20多种,其中以辉钼矿分布最广,是工业上最为重要的钼矿物,目前世界上钼产量的99%是从辉钼矿中获得的。辉钼矿除单一形成钼矿床外,广泛地与其它硫化床共生形成多金属矿,如铜钼硫矿床、钨钼铋矿床等,其中又以斑岩型铜钼硫矿床的工业应用价值最大,据报道从铜钼矿石中回收的钼约占钼产量的一半左右。

对于从铜钼矿石中回收钼,国内外已进行了大量的研究工作和生产实践,但是也存在一些问题,如选铜作业中钼回收率低、铜钼分离难等。

1 铜钼矿选矿现状

1.1 原则流程

在斑岩型铜钼矿床中,一般是铜、钼、硫3种矿物共生,由于钼原矿品位低,一般是以铜钼混合精矿

产出,然后进行铜钼分离得到铜精矿和钼精矿。其原则流程见图1。

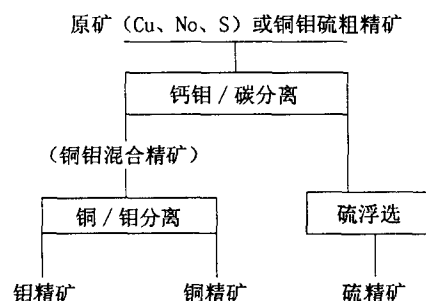


图1 铜钼矿选矿原则流程

从图1可以看出在铜钼矿石浮选中,经过了两个选矿作业,才得到钼精矿。

(1)选铜作业。此作业中以选铜为主,以硫化铜矿的浮选特性制定工艺条件,一般是在粗磨条件下(-200目90%左右)加入大量石灰(相对于粗精矿石灰用量在10 kg/t以上)抑制黄铁矿,得到含铜大于20%,含钼0.5%~1%的铜钼混合精矿。

在选铜循环的铜硫分离作业中,由于磨矿粒度细、石灰用量大,严重影响辉钼矿的浮选,在选铜作业中铜的回收率只有50%左右或者更低,个别矿石由于原矿钼品位低,回收率可达到80%左右^[2]。此外

铜钼混合精矿中钼含量过低,使铜钼分离,生产钼精矿在经济上不合理。

造成钼回收率低的主要原因有:磨矿粒度过细、游离氧化钙吸附及矿泥罩盖。

(2)铜钼混合精矿分离。一般采用抑铜浮选工艺,其关键是使铜矿物表面的捕收剂疏水物质解吸,从疏水变为亲水,并在铜钼浮选分离过程中保持亲水性。硫化铜矿(黄铜矿、辉铜矿)是在以黄药为捕收剂时可浮性最好的矿物之一,需要大量的抑制剂才能使它受到抑制。如用硫化钠进行铜钼分离时,用量至少要在 10kg/t(给矿),有时甚至要达到 50~70 kg/t(给矿)才能使铜钼混合精矿分离。抑制剂的费用约占钼成本 80%~90%,有时由于药剂费用过高,选钼亏损,造成由于经济原因使铜钼矿中的钼不能回收^[3]。

因而,开发新型有效的硫化铜的抑制剂及铜钼混合精矿分离的新工艺及新设备,仍然是一个具有长远意义的研究课题。

1.2 铜钼混合精矿分离的工艺和药剂

铜钼混合精矿浮选分离的原则流程见图2。一般分为 3 个步骤^[4]。

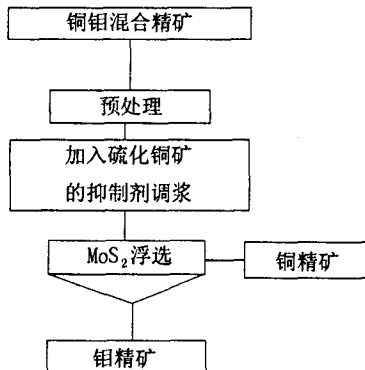


图2 铜钼混合精矿分离的原则流程

1.2.1 预处理

对铜钼混合精矿进行预处理的目的是最大限度地脱除矿浆中的残余捕收剂和解吸硫化铜矿物表面的捕收剂,从而降低硫化铜矿物的可浮性,为抑制铜及铜钼分离提供条件。预处理的方法可归纳为 3 种。

(1)浓缩脱药。包括多次浓缩及过滤以脱除矿浆中残余药剂。

(2)加温脱药。包括蒸汽加热矿浆及混合精矿滤饼焙烧,以最大限度地使捕收剂从硫化铜矿表面解吸下来。

(3)氧化。包括加入各种强氧化剂如氯气、过氧化氢及臭氧,使硫化铜矿物表面的捕收剂氧化分解,

或能使铜矿物在碱性矿浆中表面氧化形成亲水氧化物吸附层。

1.2.2 抑制

已有研究表明对硫化铜矿具有抑制作用的药剂有几十种^[4,6],但具有工业应用前景或已在工业上采用了的药剂不多。可分为以下两类。

(1)无机物。硫化钠类 $[\text{Na}_2\text{S}, \text{NaHS}, (\text{NH}_4)_2\text{S}]$, 诺克斯类; 氰化物类 $[\text{NaCN}, \text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6, \text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 。这三类药剂或单独使用、或混合使用,已构成了铜钼混合精矿分离中抑铜浮钼的常规药剂。

(2)有机物。如巯基醋酸盐 $(\text{NaOOCCH}_2\text{SH})$, 乙基硫醇 $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SH})$ 等。

1.2.3 钼浮选及精选除杂

在对铜矿物实现有效抑制后,浮钼时一般加入少量非极性油,以强化辉钼矿浮选。此外为提高钼精矿品位,还需加入一些调整剂如水玻璃、六偏磷酸钠等抑制脉石矿物、分散矿浆,经过多次精选(6~14次),才能获得高质量(精矿 Mo 含量 45%~47%)的钼精矿。

2 铜钼分离方法

2.1 脉动高梯度磁选^[7]

脉动高梯度磁选是 20 世纪 80 年代初发展起来的一种分离细粒弱磁性矿物的有效方法,已广泛用于弱磁性铁矿、锰矿和黑钨矿等有用矿物的选别,由于黄铜矿是弱磁性矿物(比磁化系数约为 $0.844 \times 10^{-6} \text{m}^3/\text{kg}$),辉钼矿为非磁性矿物,中南工业大学杨鹏等人将这一新技术引入铜钼分离。

2.2 充填式浮选柱浮选^[8]

20 世纪 50~60 年代,浮选柱在国内各矿山广泛应用,但由于汽、水混合器喷嘴磨损、堵塞等原因,随后逐渐被淘汰。进入 90 年代,国内外浮选柱的研制和应用再次掀起热潮,出现了各种结构的浮选柱,其中,由美籍华人杨振隆博士发明的 SFC 型充填式静态浮选柱(已获国际专利),具有结构简单(无需装充气器)、能耗低、分选效率高、操作自动化程度高等优点。近几年在国内选煤厂,萤石、赤铁矿、硫化铜等选厂进行了试验研究,获得了较好的经济技术指标。

2.3 充氮浮选^[9]

用氮气代替空气,可减少空气中的氧对硫化钠的氧化,因此充氮浮选能显著降低铜钼分离中硫化钠消耗。20 世纪 70 年代初期,美国皮马选矿厂采用该技术,硫化钠用量减少了 75%,此后在国外许多类似矿山得以推广应用,均取得了明显的效果。90 年代初,北京有色冶金设计研究总院在德兴铜矿铜钼

分离中进行了充氮试验。

2.4 其它浮选

南方冶金学院开展了“低碱介质铜硫分离与原浆选硫新工艺研究”,采用自行研制的 K_{202} 抑制剂,在低碱介质中($pH=11$ 左右)成功地进行了铜硫分离。小试表明,铜精矿中铜、金、银、钼的浮选指标不低于原工艺的相应指标,其中钼品位提高了0.084个百分点,回收率提高了20.79个百分点,石灰用量降低了70%^[10]。

某研究院完成了“提高铜及伴生元素回收率试验研究”的工业试验,采用焦油+丁铵黑药代替黄药作捕收剂的优先浮选工艺,使铜钼混精钼品位提高了0.132个百分点,回收率提高了4.20个百分点^[9]。

某研究院采用异常混合浮选新工艺,即第1步加选择性好的新药剂XF-3;第2步加黄药。在德兴泗洲选矿厂的试生产表明,铜钼混精钼品位提高了0.284个百分点,回收率提高了24.51个百分点^[9]。

3 铜钼分离研究方向

3.1 巯基乙酸钠

巯基乙酸钠因在其分子结构中含有能参与吸附SH-活性基,1个亲水的COO-基和两个碳原子,所以在巯基化合物中,巯基乙酸及其钠盐对铜硫化矿物抑制能力更强,由于HS-在矿物表面上的吸附活性比黄原酸离子更强,造成表面的高负电荷,因此即使有黄药存在,也能抑制钼矿物。无机抑制剂如硫化钠被氧化后效能减弱而使其用量增加,巯基乙酸在高氧浓度条件下,形成双巯基乙酸二聚物,反而强化了其抑制作用,因此用量较小。金堆城寺坪选矿厂用巯基乙酸钠代替氰化钠,用量为后者的1/2,并且改善了钼精矿沉降性能,使之易于过滤。小寺沟铜矿和闲林埠铜钼矿用巯基乙酸钠代替硫化钠,药剂成本大幅度下降。国外有人进行了巯基乙酸钠与活性炭混合使用试验,先加活性炭吸附和解吸粗选时添加的药剂,特别是捕收剂和起泡剂(这会影响到巯基乙酸钠的抑制效果),然后加巯基乙酸钠,取代铜矿物表面已有的黄药等捕收剂,二者比例1:1时,可获得良好的选别效果。德兴铜矿铜钼混精中含有丁黄、乙黄、2#油等,现用 Na_2S (101kg/t)和 $NaHS$ (5.7kg/t),其费用占药剂总费用的80%以上,如采用活性炭+巯基乙酸钠,有望降低药剂成本,改善钼精矿过滤效果,改善废水质量^[11]。

3.2 多硫化钠

硫化钠仍是铜钼分离中使用最广泛的抑铜(尤其是黄铜矿)药剂,其抑制机理是硫化钠中HS-排挤

掉铜矿物表面的黄药等,吸附在铜矿物表面,使其疏水。由于硫化钠易水解,易氧化失效,故用量较大,有人介绍了多硫化钠代替硫化钠用于硫化氧化铜矿物^[12],多硫化钠水解度硫化钠低许多(如五硫化钠5.7%,硫化钠86.4%),硫化剂在副反应(沉淀、难电离离子的凝聚等)的消耗量将成比例地减少,可大幅度降低硫化钠用量,多硫化钠也能缓慢地水解出HS-,有必要研究其抑制作用,以便用于铜钼分离。

3.3 浮选柱

脉动高梯度磁选机是利用磁力、脉动流体力和重力的综合力场进行分选的设备。而德兴铜矿铜钼混精中铜、钼矿物粒度很细,且铜矿物磁性很弱,分选时产品互含严重,小试中钼回收率仅为70.93%,富集比较低(2.68),获得的钼精矿浓度小,需浓缩。其预先富集、抛尾不如1、2次浮选精选,如仅是为了降低处理量,以便同时处理来自大山和泗洲2选厂的混精,其经济技术指标有待研究。

选钼流程的特点之一如是精选次数多,采用2台浮选柱分别取代1~3次和4~8次精选作业,可望降低生产成本,更易实现自动化作业。因此,宜在小试基础上进一步解决好工业试验中存在的问题,力争早日投入使用。

3.4 钝化工艺

钝化指的是:①铜钼混精中铜矿物表面氧化而疏水;②铜矿物表面及矿浆中的黄药分解,氧化失效。黄药在低pH值、高温、时间长等条件下均易失效,黄铜矿在 $pH=10\sim 11$ 时氧化成 SO_4^{2-} 、 $S_2O_3^{2-}$ 等离子,可浮性下降,在空气中氧的作用下,比辉钼矿容易氧化。

墨西哥索诺拉州,拉·卡里达德选矿厂,日处理矿石9万t,入选矿石含Cu 0.6%~0.8%,Mo 0.02%~0.04%,铜钼混精经浓密,底流扬送到 $\varnothing 9.2m \times 9.2m$ 的搅拌储存槽中,每个班充满,即8h装料,8h钝化和8h卸矿,矿浆钝化24h,在钝化时向矿浆中充气降低矿浆pH值,明显降低铜矿物的可浮性。若利用黄药、铜矿物的自然性质,采用充空气搅拌储存钝化方法来降低黄铜矿可浮性,其经济技术指标有可能优于活性炭吸附、硫化钠解吸等其它方法。

参 考 文 献:

- [1] 郑昕,卢毅屏,冯其明.从铜钼矿石选钼的理论与实践[J].国外金属矿选矿,1995(12):28~30.
- [2] Raghavan, S. and Hsu, L. L. Factors (下转第28页)

从近些年矿区废弃地植被恢复的研究看出,人们今后应重视并深入研究一下几个方面:矿区废弃地基质的理化性质及应采取的改良措施、先锋植物或本地植物的生态学特性及其对矿区生态恢复的作用、生态恢复的长期生态学观测等,这些可为矿业废弃地的生态恢复提供时间和理论相结合的重要依据。此外新技术的应用研究包括 GIS 与 VR 技术在矿区植被恢复及矿区土壤基质改良中的应用,也是今后人们研究的重点,同时建立多部门的、长期的矿区与生态环境管理系统的协作也是非常重要的。

参 考 文 献:

- [1] 李洪远,鞠美庭. 生态恢复的原理与实践[M]. 北京:化学工业出版社,2005.
- [2] 孙永强,李富平等. 应用生物修复技术治理矿区生态环境[J]. 矿业快报,2006. 3.
- [3] 宋书巧,周永章. 矿业废弃地及其生态恢复与重建[J]. 矿产保护与利用,2001(5):43~49.
- [4] 冯 颖,康 勇,范福洲等. 酸性矿山废水形成与处理中的微生物作用[J]. 有色金属,2005,57(8):103~108.
- [5] 过仕民,李 冬. 尾矿库无土植被护坡工程技术研究[J]. 矿业快报,2005. 10.
- [6] 王克华,刘胜祥. 金属尾矿废弃地的生态恢复[J]. 四川环境,2003,22(1):13~17.
- [7] 袁少芝,徐颂军,梁志娇. 矿业废弃地的特点及其环境影响[J]. 云南地理环境研究,2005,17(3):23~27.
- [8] 朱华平. 中国矿产资源开发中的环境对策[J]. 西北地质,1996,17(2):56~57.
- [9] Skousen, J. G., C. A. Call, R. W. Knight. Natural Revegetation of an Unreclaimed Lignite Surface Mine in East-central Texas (USA) [J]. South-western Naturalist, 1990, 35: 434~440.
- [10] 张志权,束文圣,廖文波等. 豆科植物与矿业废弃地植被恢复[J]. 生态学杂志,2002,21(2):47~52.
- [11] Bradshaw, A. D.. Restoration of Mined Lands-using Natural Processes[J]. Ecological Engineering, 1997, 8: 25~269.
- [12] 胡振琪,杨秀红,鲍 艳等. 论矿区生态环境修复[J]. 资源与环境,2005,1:38~41.
- [13] 黄铭洪,骆永明. 矿区土地修复与生态恢复[J]. 土壤学报,2003,40(2):161~169.
- [14] Bradshaw A D, Chadiwick M J. The Restoration of Land [M]. Blackwell, Oxford, 1980.
- [15] Wang M. H.. Reclamation of Wastes Contaminated by Copper, Lead and Zinc [J]. Environ. Manage., 1986, 10: 707~713.
- [16] 李海波,李亚东,李克顺. 城市生活污水在矿业废弃地复垦应用中的可行性分析[J]. 湖北大学学报(自然科学版),2005,27(2):184~187.
- [17] 束文圣,叶志鸿,张志权等. 华南铅锌尾矿生态恢复的理论与实践[J]. 生态学报,2003,23(8):1629~1639.
- [18] Bradshaw A. D.. Restoration of Mined Lands-using Natural Process. Ecological Engineering, 1997, 8: 255~269.
- [19] 谷金锋,蔡体久,肖 洋等. 工矿区废弃地的植被恢复[J]. 东北林业大学学报,2004,32(3):19~22.
- [20] 刘志民. 鞍山铁矿植被恢复中物种选择的探讨[J]. 中国环境管理,2003,22(3):50~62.
- [21] 王宏儒,文传浩等. 云南会泽铅锌矿矿渣废弃地植被重建初探[J]. 云南环境科学,1998,17(2):43~46.
- [22] 孙庆业,蓝崇钰,黄铭洪,杨林章. 铅锌尾矿上自然定居植物[J]. 生态学报,2001,21(9):1457~1462.
- [23] 束文圣,蓝崇钰,黄铭洪,张志权. 采石场废弃地的早期植被与土壤种子库[J]. 生态学报,2003,23(7):1305~1312.
- [24] 夏汉平,蔡锡安. 采矿地的生态恢复技术[J]. 应用生态学报,2002,13(11):1471~1477.
- [25] Zhou Q X, Wu Y Y, Xiong X Z. Compound Pollution of Cd and Zn and its Ecological Effect on Rice Plant [J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 1994, 5(4): 438~441.
- [26] 王宏儒,束文圣,蓝崇钰. 重金属污染生态学研究现状与展望[J]. 生态学报,2005,25(3):596~605.

(收稿日期 2006-04-03)

(上接第15 页) affecting the flotation recovery of molybdenite from Porphyry copper ores, Int. J. Miner. Process, 1984 (12): 145~162.

- [3] 陈建华,冯其明. 铜矿的选矿现状[J]. 矿产保护与利用, 1994 (6): 26~28.
- [4] Nagaraj, D. R., Wang, S. S, et al. Structure-activity relationships for Copper depressants, Trans. IMM, Sec. D, 1986. C18-26.
- [5] 冯其明,陈 基. 硫化矿物浮选电化学[M]. 中南工业大学出版社,1992. 10P130~145.
- [6] 杨金林. 多金属难选铜矿综合回收试验研究[J]. 矿业快报, 2005. 9.
- [7] 杨 鹏,刘树貽,陈 萃. 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):31~35.

- [8] 王永其,蒋镇铭,袁永健. 我国 SFC 型充填式浮选柱的研究进展[J]. 矿冶工程,1997,(3)(增刊):12~15.
- [9] 刘建国,吴一微. 提高选钼技术经济指标的探讨[J]. 有色矿山, 1998,(1):22~25.
- [10] 黄礼煌,周 源. 低碱介质铜硫分离与聚选硫新工艺研究[J]. 有色金属(选矿部分),1997,(2):1~7.
- [11] 雷贵春,德兴铜矿铜钼分离研究现状及研究方向[J]. 中国铝业,1998,(22):55~56.
- [12] 骆兆军,张文彬. 难选氧化铜矿的多硫化钠硫化浮选研究[J]. 昆明:云南科技出版社,第四届全国青年选矿学术会议论文集,1996. 184~188.

(收稿日期 2006-06-06)