维普资讯 http://www.cqvip.com

第32卷 第1期
2008年2月

中 国 钼 业
CHINA MOLYBDENUM INDUSTRY

Vol. 32 No. 1
February 2008

钼矿选矿技术进展

张文钲
(西北有色金属研究院,陕西 西安 710016)

摘 要:叙述了钼矿选矿工艺和选矿设备,油类和黄原酸盐类混合捕收剂,絮凝浮选,用硫酸锌与亚铁氰化钾分离滑石与辉钼矿,碱浸-浮选高氧化率钼矿石,离子浮选,采用浮选氧压氧化浸出浮选工艺从低品位钼精矿生产纯三氧化钼。

关键词:辉钼矿;氧化钼;浮选
中图分类号:TD954 **文献标识码**:A **文章编号**:1006-2602(2008)01-0001-07

PROGRESS OF MOLYBDENUM DRESSING TECHNIQUE

ZHANG Wen-zheng
(Northwest Institute of Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, Shaaxi, China)

Abstract: The molybdenum dressing technology and equipment, collector of oil and xanthate mixture, flocculating floatation, separating talc and molybdenite by zine sulfate and potassium ferro cyanide, soda leaching-flotation for high oxidizing molybdenum ore, ion floatation, producing high-purity molybdenum oxide by flotation-pressure oxidation flotation were reviewed.

Key words: molybdenite; molybdenum oxide; flotation

1 选矿工艺进步

加拿大赫克莱贝里(Huckleberry)铜钼选矿厂的选矿工艺是选矿工艺技术进步的代表之一。该厂1998年4月开始试生产,设计能力18 000 t/d,经过近2年的调试,目前生产能力已达到20 000 t/d、属大型选铜选钼厂,入选矿石含Cu 0.80%~0.86%、Mo 0.006%~0.017%,入选品位较低但均属硫化矿、选矿工艺流程示于图1[1]。

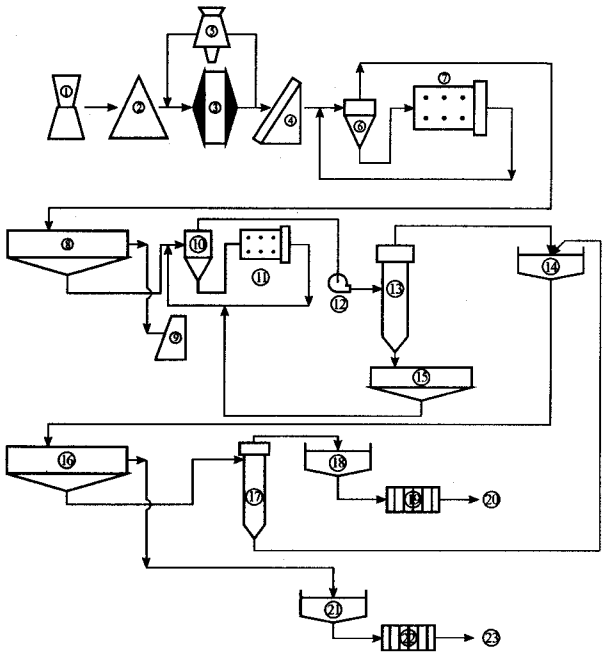
采场运来的铜钼矿石首先经粗碎后倒入储矿堆②,而后进入半自磨球磨机③,半自磨球磨机排矿给入振动筛④、筛上产物送往破碎机⑤、破碎产品再进入半自磨球磨机。筛下产物泵入水力旋流器⑥、水力旋流器底流入球磨机⑦、球磨机排矿再给入水力旋流器,水力旋流器溢流进入浮选机⑧进行铜钼粗选,用丁黄药、起泡剂等浮选。铜钼粗扫选尾矿送往尾矿库。铜钼浮选的泡沫产品给入水力旋流器、水力旋流器底流用再磨球磨机⑪进行再磨,再磨排矿与水力旋流器⑩闭路作业。水力旋流器溢流给入浮选柱⑬、浮选柱尾矿再经浮选机⑮再选,浮选机尾矿再返至水力旋流器⑩,浮选柱的泡沫产品经浓密机⑭脱药脱水,而后入浮选机⑯进行铜钼分离,采用硫氢化钠作铜硫化矿的抑制剂,浮选机⑯为密封式浮选机。无疑密封式浮选机可保持铜钼分离车间无硫化氢气味,使车间环境大为改善,这一点为世界首创,也十分人性化。众所周知,硫氢化钠广泛用于选钼厂,但配药与浮选车间气味令人不快。铜钼分离尾矿为铜精矿,经浓缩机㉑、压滤机㉒处理后得铜精矿㉓送炼铜厂冶炼。铜钼分离泡沫再经浮选柱⑰精选,浮选柱尾矿返至浓密机⑭脱水脱药,浮选柱泡沫入浓密机⑱浓缩后入压滤机压滤,得钼精矿⑳,经烘干、包装后出厂。

该厂的破碎车间,半自磨球磨机与筛分机、破碎机闭路作业,一方面节能,一方面车间无粉尘、破碎效率高。铜钼混合精矿分离前进行了脱药,钼精选采用了浮选柱,这对提高钼精矿品位十分有利。使用卡拉姆式密闭浮选机十分考究,确保车间无异味。

从生产伊始,选矿厂的技术工作者便根据矿石可选性试验报告,对各个作业进行工艺最佳化调试,首先发现,无论是铜钼混合浮选还是铜钼分离浮选钼的回收率均不高,铜钼分离时铜精矿中含钼较高,并确认钼回收率不高的原因是浮选时间不足,据此

收稿日期:2007-09-21
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。

维普资讯 http://www.cqvip.com



①粗碎机②矿堆③半自磨球磨机④振动筛⑤破碎机
⑥水力旋流器⑦球磨机⑧铜钼混合浮选浮选机⑨尾矿库
⑩水力旋流器⑪再磨球磨机⑫泵⑬浮选柱⑭脱药浓密机
⑮浮选机⑯铜钼分离浮选机⑰钼精选浮选柱⑱浓密机
⑲压滤机⑳钼精矿㉑浓密机㉒压滤机㉓铜精矿

图 1 赫克莱贝里铜钼选矿工艺流程图

将铜钼混合浮选的浮选机全部改成 33 m^3 浮选机，这样较原设计的 21 m^3 浮选机浮选时间延长了很多，同时将铜钼分离作业增加 8 台 1.5 m^3 浮选机。其次是确定粗精矿再磨的最佳磨矿细度，试验显示，铜钼分离的再磨细度，原设计为 46.4 μm 占 80%，延长再磨时间，增大再磨机长度，再磨细度改为 87.6 μm 占 80%，从而可使铜钼矿物充分单体解离，为铜钼分离创造了良好的条件，这两项调试结果使钼回收率与钼精矿品位明显提高。

第 3 项最佳化研究是浮选的矿浆浓度，对含固量分别为 25%、30%、40%、45% 的矿浆浮选试验显示，铜钼浮选的最佳浮选浓度为 30% ~35%。

第 4 项最佳化研究是确定浮选温度对钼回收率的影响，结果显示，40 ℃下浮选较 16.1 ℃下浮选，钼回收率提高约 10%，幅度较大。

第 5 项研究是铜钼分离的给矿品位对钼回收率的影响。最后测定，当铜钼分离给矿品位含 Cu 为 20% 左右时钼精矿品位和回收率最佳。

经过 2 年多的调试，最后选定最优化操作条件，到 2000 年 7 月生产能力提高到 20 000 t/d、钼精矿品位稳定在含 Mo 50%，钼回收率从 40% ~50% 提高到 60% ~68%，最终尾矿含 Mo 0.01% 左右。还研讨了铜钼矿石品位的变化与操作条件变化的关系、钼价格变化与操作条件变化的关系等。操作条件控制最佳化，明显地提高了钼的回收率和企业的经济效益。

2 选矿设备

多年来，在选钼厂广泛采用 KYF 型、XCF 型等型号的吸浆式充气机械搅拌浮选机和 BF、SF 自吸气机械搅拌式浮选机。

但近年来，在选钼厂的精选车间、由于入选粗精矿经再磨后细度一般为 48 μm 占 80% 左右，有的选钼厂再磨后细度为 30 μm 占 80% 左右，入选粒度较细、加之钼精矿的富集比较高，至少为 500、有的为 600 以上，因此希望用浮选柱进行精选。

浮选柱是上世纪 60 年代初由加拿大人 Pirre Boutin 和 Tremblay 发明并获得专利的。他们发明的浮选柱在使用初期充气器易堵塞，后来该问题得到了解决，从而使得浮选柱的应用日趋广泛。

与传统浮选机相比，浮选柱具有某些优点，如泡沫层厚度、气泡大小、气泡数量等调控方便，浮选流程简单，一般钼精选阶段用浮选机需要 8 ~12 次，用浮选柱只需 3 次左右，浮选柱中气泡与矿粒动态碰撞和气泡颗粒结合体静态分离的环境较好，有利于细粒或微细粒钼矿的选别，另外，浮选柱易于实现自动控制，因此比较适合于钼矿的精选。

目前，在全球的许多选钼厂和铜钼选矿厂采用浮选柱进行钼粗精矿精选。例如在浮选柱发明者的故乡加拿大的布伦达选钼厂、海蒙特选钼厂、诺尔尼柯斯选钼厂、卡斯皮铜钼选矿厂和赫克莱贝里铜钼选矿厂，美国的谢丽达选钼厂、蔡诺选钼厂和桑马奴尔铜钼选矿厂，秘鲁的吉柯尼铜钼选矿厂和俄罗斯的艾里、特尼铜钼选矿厂均采用浮选柱进行精选。

俄罗斯采用浮选柱的规格型号与特性示于表 1。

表 1 俄罗斯选钼厂使用的浮选柱性能[2]

技术参数	KφM400	KφM500	KφM1000	KφM1200
生产能力/$m^3 \cdot min^{-1}$	0.06	0.08	0.3	0.8
入选粒度/ -0.074mm%	70	70	70	70
容积/m^3	0.7	1.3	6.0	6.8
直径/mm	400	500	1 000	1 200
高度/mm	5 600	6 000	7 700	6 000
空气压力/$kg \cdot cm^{-2}$	1.5	1.5	1.5	1.5
机重/kg	1 170	1 700	3 200	3 500

维普资讯 http://www.cqvip.com

加拿大、美国、秘鲁和俄罗斯选钼厂的多年实践说明,在精选系统用浮选柱代替传统浮选机选别辉钼矿,钼精矿品位和钼精选回收率均有不同程度的提高,一些选钼厂钼精矿品位提高约2~3个百分点,钼回收率提高0.5~1.5个百分点。

在我国选钼界,最先应用浮选柱的是洛钼集团所属选钼厂,洛钼集团所属选钼厂成功地运用了浮选柱后,栾川地区许多选钼厂的精选系统也采用了浮选柱,大多数选钼厂采用4个浮选柱,3次精选1次扫选各1个。洛钼集团选矿厂使用浮选柱后,钼精矿品位提高3~4个百分点,精选回收率提高1个百分点。

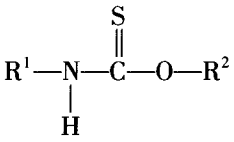
另一项技术进步是采用电热式闪蒸干燥机代替古老的电热干燥炕干燥钼精矿,用闪蒸干燥机烘干钼精矿时,热效率高,钼精矿粉尘损失明显减少,钼精矿水分保持在4%~6%左右。最大的优点是干燥在密闭状态进行,明显地改善了干燥环境。

3 浮选药剂

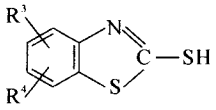
辉钼矿具有天然疏水性,能强烈地吸附碳氢油类,吸附有碳氢油类的辉钼矿其可浮性增大。长期以来,作为辉钼矿捕收剂的是碳氢油,如蒸汽油、煤油和柴油等。由于辉钼矿可浮性好,因此科学家试图将辉钼矿与脉石矿物粒度约0.4~0.5 mm的粗粒连生体先浮上来,而后再磨使辉钼矿与共生脉石解离,再经浮选得到单体辉钼矿,这种选矿工艺被称为粗磨粗选再磨再选。要使粗粒辉钼矿连生体或含辉钼矿仅占1/8~1/4的连生体上浮,必须使煤油或蒸汽油在辉钼矿表面更好的弥散,这就要将蒸汽油或煤油乳化,从而出现了蒸汽油的乳化剂,如硫单甘酯,俗称"辛太克斯"。

上世纪80年代,肖等人用烷基硫醇作辉钼矿的捕收剂,烷基硫醇的分子式为$C_nH_{2n+1}SH$ ($n=12\sim16$)。最常见的烷基硫醇为叔十二烷基硫醇,其用量为10~15 g/t,而煤油浮选钼矿石的用量为150~200 g/t,可见,烷基硫醇的捕收能力强于煤油或柴油类捕收剂。烷基硫醇也需要乳化,其乳化剂为表面活性剂,如分子量为100~2 000的聚乙二醇等。在美国Climax钼矿,曾试验将矿石磨至-0.074 mm占43%~45%,先进行无捕收剂浮选,选出易选的较粗粒辉钼矿,而后用乳化的烷基硫醇浮选无捕收剂浮选尾矿,获得良好结果[3]。

铜钼矿的捕收剂主要有Z-200、戊基黄原酸钾、丁胺黑药等。也有的采用异丙基乙基硫代氨基甲酸盐。越来越多的铜钼选矿厂在铜钼硫化矿浮选时采用新型捕收剂如硫代氨基甲酸盐和巯基苯并噻唑混合捕收剂。硫代氨基甲酸盐的化学式为:



巯基苯并噻唑的化学式为:



式中R^1和R^2为$C_1\sim C_{18}$的烷基,R^3和R^4为H或$C_1\sim C_6$的烷基。

其中常见的硫代氨基甲酸为O-异丙基N-乙基硫代氨基甲酸盐和巯基苯并噻唑钠(Na-mercaptobenzothiazole),其用量为20 g/t左右。铜和钼回收率较用单一捕收剂高。

Versitech Inc的TomL. Young等研讨了用各种植物油,如椰子油、棕榈油、玉米油、棉籽油和亚麻油等作辉钼矿捕收剂的可能性。还试验了黄原酸盐与棉籽油混合捕收剂浮选铜钼矿石,其中以黄原酸盐与倾析油(Decant oil)浮选铜钼矿石时铜钼回收率最高。试验了棉籽油与硫醇类混合型捕收剂捕收铜钼矿,其结果是这类混合捕收剂比单一油类捕收剂捕收活性好[4,5]。

智利一铜钼选矿厂[6]处理能力为70 000 t/d,矿石含Cu 1.1%、Mo 0.02%,铜以黄铜矿等赋存、钼以辉钼矿赋存。该铜钼矿还含少量闪锌矿和黄铁矿。长期以来,该铜钼矿浮选的捕收剂采用黄药类捕收剂和柴油捕收剂,当用这两种捕收剂时,要添加大量石灰调整矿浆pH值,pH要达10~11,石灰用量极大,一般高达13 kg/t,黄药类捕收剂用量达230 g/t,尽管如此,铜钼回收率也不高。为此该厂的选矿专家研制出一种"新奇"药方,不但降低了石灰和黄药用量,还使铜钼回收率均有不同程度提高。该新型药方为与黄药、柴油捕收剂一起添加了辅助捕收剂胺,该胺类可以是伯胺、仲胺和叔胺,最好为吖庚因(azepine)50%(质量分数)和丙二醇50%的混合物,其用量为120 g/t,此时原石灰用量降至3.9 kg/t,柴油60 g/t、黄药100 g/t,采用这种药方不但降低了药剂费用,还使铜回收率从85%提高到87.5%、铜精矿品位29.4%、钼回收提高到70%,钼精矿品位(铜钼分离前)0.4%,矿浆pH为8,起泡剂用量为200 g/t。

维普资讯 http://www.cqvip.com

著名的陶氏化学公司的 Klimpel. R. R 等用含 C_{16-24} 单烷基酚磺酸及其钠盐作一铜钼矿石的捕收剂，该铜钼矿石含 Cu 0.013%、含 Mo 0.000 16%、铜矿物是各种铜氧化物和硫化物的混合物，钼也如此，且品位十分低。粒度为 -10 目，捕收剂用量为 100 g/t、起泡剂为 Dowfroth -250 用量 30 g/t、pH 6.5，搅拌 1 min、浮选 4 min，铜回收率为 88%、铜精矿品位 0.174%、钼回收率 91.4%、钼精矿品位为 0.055%，其富集比约 340，效果较好，但对工业铜钼矿石的浮选效果未见报导。

起泡剂也影响着辉钼矿的可浮性。特别是矿石中含有大量粘土矿物时，起泡剂的选择尤其显得重要。

如含一定数量的高岭土、蒙脱土、伊利石、滑石、绿泥石和淤绿泥石的钼矿石或铜钼矿石，这些粘土矿物颗粒十分细小、比表面大、其中高岭土的等电点在 pH 3.3 处、蒙脱土的等电点 pH <3，这类矿物表面部位带负电荷，而棱面部位多为中性，容易团聚或絮凝，药剂消耗大，泡沫矿化不佳、泡沫干瘪、往往导致辉钼矿浮选的选择性下降，钼回收率低下。

国内选钼厂和铜钼选厂多采用松醇油。也有的选厂采用无捕收性能、起泡性能较好的白樟脑油和其他起泡剂。

国外选钼厂和铜钼选厂多采用 MIBC（甲基异丁基甲醇），DOW -250 起泡剂和 MIBC + 松醇油等。最近的研究显示，当钼矿石中含 10%（质量分数）以上粘土矿物时，采用一种新型起泡剂 HP -700。HP -700 起泡剂含改性胺三烷氧基丙基三噁烷。这种起泡剂可在广泛的 pH 范围内使用。

4 辉钼矿絮凝浮选

众所周知，絮凝浮选广泛用于赤铁矿生产实践中，如美国蒂尔登铁矿，经予先脱泥、选择性絮凝浮选石英等脉石矿物，而后浮选赤铁矿得铁精矿。在我国铁矿浮选实践中，特别是对处理赤铁矿矿石，先经浓密机脱泥，絮凝后反浮选石英，再用氧化石蜡皂浮选赤铁矿得铁精矿。该法十分成功地解决了难选赤铁矿的浮选问题。

但细粒级辉钼矿经絮凝后再浮选尚无报导。近年来，哥伦比亚大学选矿系教授 J. S. Laskowski 等详尽地研究了细粒级辉钼矿絮凝成粗粒级的“团聚状”辉钼矿再进行浮选，其可浮性明显提高，用这种方法能不能提高辉钼矿的回收率人们拭目以待。

J. S. Laskowski 的试验方法如下[7]，从选钼厂采取品位很高的钼精矿，用实验室水力分级机将样品分为 6 个粒级，用 Quanrachome 粒度仪（微米型）测定这 6 个粒级的平均直径。已分级的 6 个粒级的辉钼矿，先用乙醚清洗清除去辉钼矿表面附着的有机化合物，再用稀硫酸除去颗粒表面的氧化钼和其他氧化物、再用氰化钠除去辉钼矿表面的金属杂质，洗涤烘干，用 BET 法测定 12 μm 粒级的比表面为 1.54 m^2/g，8 μm 粒级的比表面为 3.29 m^2/g。

取手选纯石英为辉钼矿共生脉石，粒度 -150 μm +38 μm、用盐酸处理纯化，用蒸馏水洗涤、干燥后备用。试验用的絮凝剂（团聚剂）有聚丙烯酰胺（PAM）分子量 6 000 000，聚环氧乙烷（PEO）分子量 4 000 000，UBC -1 和 FR -7A 均为疏水性或半疏水性絮凝剂，将这些化合物的水蒸发掉后所形成的薄膜疏水性很强，该膜的接触角为 60°。

油团聚剂（絮凝剂）试验采用煤油，并将煤油用 1%（质量分数）十二烷胺（$C_{12}H_{25}NH_2$）或十二烷基硫酸钠，用 2% UBC 作絮凝剂。

絮凝浮选试验用 15 g 辉钼矿和 485 g 石英在 1.5 L 浮选机中进行，浮选机转数为 900 r/min、每 10 s 刮一次泡沫，共浮选 6 min。还用普通的絮凝剂如 Magnafloc 139 和 Nalco 9809，试验时添加 28 g/t 异丙基黄药和 36 g/t MIBC 起泡剂。

辉钼矿絮凝试验在 250 mL 圆筒中进行，用 2 g 纯辉钼矿、pH 5.7，与起泡剂 MIBC 和絮凝剂 UBC -1 搅拌 5 min，取出固体悬浮物，烘干称重计算絮凝率。絮凝剂添加量与辉钼矿絮凝率关系示于图 2。

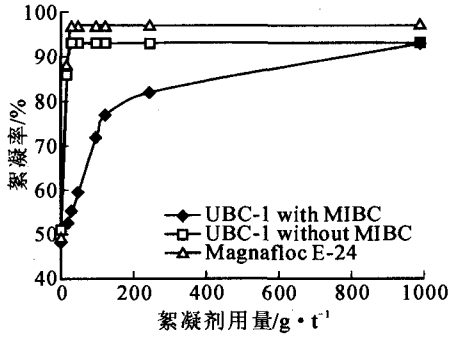


图 2 絮凝剂用量与辉钼矿絮凝率关系图

如图 2 所示，UBC -1 絮凝剂和 Magnafloc E24 型絮凝剂添加量不到 10 g/t 就可使辉钼矿良好絮凝，此时约 90% 以上辉钼矿被絮凝，但 UBC -1 絮凝剂加少量起泡剂 MIBC，其絮凝效果不佳，不过当添加量为 200 g/t 时，辉钼矿絮凝率也可达 80%。

UBC -1 乳状絮凝剂对 12 μm 和 8 μm 辉钼矿

维普资讯 http://www.cqvip.com

浮选回收率的影响示于图3。

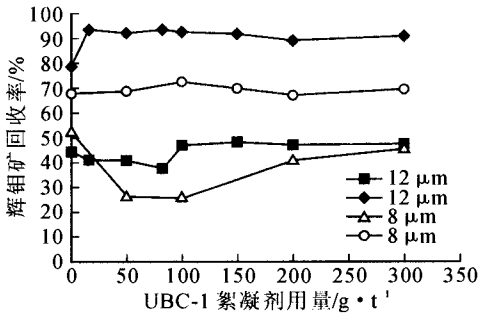


图3　絮凝剂用量与辉钼矿回收率的关系图

从图3中可知,乳状絮凝剂UBC-1明显提高了12 μm辉钼矿浮选的回收率。对8 μm辉钼矿浮选回收率提高不明显。

由此看出,采用选择性絮凝剂提高辉钼矿浮选回收率研究工作尚属起步,有效絮凝剂是进一步研究的方向。

5　离子浮选

离子浮选是从含钼水溶液中回收钼的有效方法之一,与溶剂萃取、离子交换等方法不同的是,它可从含钼为百万分之几的溶液中回收钼,如可从碳酸钠浸出钼矿的残余液中回收钼,或从钼酸盐生产厂废液中回收钼,这类残液中钼的含量可低至20~100 mg/L,另一特点是其处理能力大,上千立方米的含钼溶液只需数台10 m^3 浮选机,回收率一般90%~99%。

俄罗斯一座碳酸钠热压浸出钨钼厂,含钨钼水溶液来自其生产厂的尾矿库,废水中含WO_3 250~1 410 mg/L、Mo 20~50 mg/L、$S_{全}$ 1.3~3.1 g/L,用少量盐酸调整pH为3.5左右,在搅拌槽中加40 g/L胺化合物(商品名为ANP胺),搅拌5 min,给入浮选机中,经浮选得泡沫产品,经脱水后在5膛多膛炉焙烧,焙烧渣含WO_3 90%、Mo 3%,再送往碳酸钠浸出工艺回收钨和钼。

目前,国内外从含钼废液中回收钼多用离子交换法,部分企业已注意到用离子浮选法回收钼也是一种选择。

6　滑石与辉钼矿分离

滑石是一种常见的硅酸盐矿物,分子式为$3MgO \cdot 4SiO_2H_2O$,其质地柔软、易被磨碎、表面光滑、显示层状结构,具有天然可浮性。这些特点与辉钼矿十分相近,因此,选矿学家称滑石与辉钼矿为"等可浮性矿物",欲将两者很好地分离,作为现代选矿技术很难实现。从含滑石为5%~10%(质量分数)、含钼0.02%~0.15%的钼矿石中选出含钼为45%~54%的钼精矿,回收率将非常低。

含滑石钼矿石十分常见,如我国河南的上房沟钼矿、夜长坪钼矿和勾蓉钼矿等。美国的皮马铜钼矿、宾厄姆、卡尤铜钼矿等均含有不同数量的滑石。在含钼0.02%~0.04%、含滑石与绢云母5%以上的卡尤铜钼矿,曾用反浮选滑石抑制辉钼矿或用浮选辉钼矿抑制滑石,或将矿石粗选后热处理改变滑石的表面特性,但得到的钼精矿品位只有15.7%~21.0%。对这部分低品位钼精矿采用氧压氧化制取高纯氧化钼的技术路线,可使钼回收率保持在60%以上。

皮马矿业公司的研究人员研制一种滑石与辉钼矿分离的方法,用抑制剂抑制滑石,用传统捕收剂和起泡剂浮选辉钼矿。滑石抑制剂为可溶性弱碱性金属盐与强酸性金属盐混合物,如硅酸钠、碳酸钠等与硫酸锌、硫酸铝等混合物,抑制剂的添加方法是先加硅酸钠、硫酸锌混合物,与矿浆搅拌10~30 min后,再加一定量的碳酸钠搅拌,之后再浮选辉钼矿。

以皮马铜钼矿的矿样为例,矿石中含Mo 10.99%、Cu 2%左右、Fe 2%左右、酸不溶物69%(用硝酸加氯酸钾和浓盐酸不溶解的矿物,即滑石)。不加抑制剂时,滑石与辉钼矿同时上浮,几乎不能分离。采用7.3 kg/t硫酸锌与3.4 kg/t碳酸钠作滑石抑制剂,抑制剂与矿浆搅拌30 min,然后浮选5 min,钼精矿品位32.56%,含酸不溶物35.2%,钼回收率94.8%,酸不溶物回收率为17.7%,即82.3%的滑石被抑制。水玻璃(硅酸钠)与硫酸铝合用抑制滑石结果与上述结果相近。众所周知,Zn^{2+}、Al^{3+}等金属离子与水玻璃合用所生成的硅酸、$Zn(OH)_2$、$Al(OH)_3$胶体可强化抑制作用。

另一种含Mo 4.13%、含大量滑石的钼矿中间产品,再磨至-0.2 mm全部通过,用水调成5%固体的矿浆,加4.5 kg/t硫酸锌搅拌30 min、矿浆pH为6.8,加454 g/t氢氧化钠,搅拌后pH为7.1,最后加3.6 kg/t亚铁氰化钾,pH上升至8.2,浮选5 min,钼精矿产率19.9%、含Mo 19.88%,钼回收率95.5%,大部分滑石被抑制。

7　高氧化率钼矿的水冶及浮选

高氧化率钼矿石是指辉钼矿在漫长的地质年代

维普资讯 http://www.cqvip.com

里经历了风蚀、雨淋、日照后辉钼矿矿床的上部局部氧化，硫化钼部分或大部分被氧化为氧化钼或钼酸盐的钼矿石。

局部氧化的钼矿石十分常见，例如美国著名的克罗拉多州的克莱迈科斯大型钼矿床，其表层含有大量的钼蓝、少量的彩钼铅矿。我国河南一石英脉花岗岩型氧化钼矿床，钼矿石含 Mo 0.10% ~ 0.16%，其中80%左右钼为氧化钼，这类氧化钼矿有钼华、钼钙矿和彩钼铅矿，其余20%左右为辉钼矿。另一氧化钼矿床的钼矿石氧化率约20%、辉钼矿占80%左右，氧化钼为钼华、钼钙矿和钼铁矿，无论是硫化钼、还是氧化钼矿其浸染粒度均很细，一般为0.02 ~0.04 mm，在高分辨率电子显微镜下看到的氧化钼矿物呈烟灰状，六方层状晶体二硫化钼很难看到。陕西一矽卡岩型钼矿床，矿石含 Mo 0.1%左右，钼矿物浸染粒度很细，氧化率约20%，当磨矿细度 -0.074 mm 占90%，用煤油和丁胺黑药作捕收剂，水玻璃、六偏磷酸钠作抑制剂，松醇油作起泡剂时，钼粗选回收率约81%，对粗选尾矿的岩矿鉴定发现，大部分损失于尾矿中的钼为钼华。云南一氧化钼矿含 Mo 高达1%左右，矿石为黄褐色、矿石中钼氧化率90%以上，十分难选，部分矿石为黄土状，用氧化石蜡皂、羟肟酸作捕收剂、低模数水玻璃作脉石矿物抑制剂浮选效果较差。

在陕西洛南地区尚有几个山头，几乎为90%以上的氧化钼矿，储量巨大，有待研究开发，但含 Mo 多在0.03% ~0.04%之间，是未来的钼宝库。

氧化钼矿属难选钼矿物，这是因为它们属天然亲水性矿物，另一原因是氧化钼矿物种类较多，不像辉钼矿那样单一，各种氧化钼矿物表面物理与化学性质差别也大，例如钼钙矿和钼铁矿可被水玻璃等脉石抑制剂抑制，在浮选时抑制石英等脉石时钼钙矿被明显抑制，而氧化钼如钼华则相对易浮。此外，多数氧化钼矿物浸染粒度微细，可浮性较低。

俄罗斯一铜钼选厂的细泥，曾被认为是一种“难处理的废料”，该细泥中含 Mo 2% ~3%、Cu 1% ~2%、细泥中 30% ~50% 为硫化钼，即辉钼矿，50% ~70%为氧化钼矿，氧化钼矿物有二氧化钼、三氧化钼、钼钙矿和钼酸铁等，铜矿物有硫化铜、即辉铜矿、大部分为辉铜矿的氧化物，还有少量水溶性铜矿物，大部分分布在 -0.074 +0.038 mm 粒级，浸染粒度微细。

在实验室进行多次探索的基础上，研究人员采用了碳酸钠浸出 - 浮选法处理这种物料并获得良好结果，开创了氧化率高的钼矿石处理方法的先河，实验结果示于表2[8]。

表2 碳酸钠浸出实验结果

试 样	10%碳酸钠浸出			浸出前		浸出后	
	时间/min	温度/℃	固:液	全钼/%	氧化钼/%	全钼/%	氧化钼/%
No1	30	90	1:3	2.78	1.14	1.44	0.13
No2	30	90	1:3	3.82	1.92	2.10	0.21
No3	30	90	1:3	4.39	2.44	2.17	0.23
No4	30	90	1:3	3.05	2.50	0.65	0.13

结果表明，细泥中80%以上氧化钼被碳酸钠浸出，并转为水溶性钼酸钠，浸出液中含 Mo 约8 ~10 g/L，可用离子交换树脂回收，铜也可回收。

碳酸钠浸出后的浆料过滤，滤渣中的钼大部分为细粒辉钼矿，部分为氧化钼矿，这部分氧化钼矿物在碳酸钠碱性溶液中可溶性较差，因此未被溶解，碳酸钠浸渣含 Mo 0.98% ~2.00%、含 Cu 1.6% ~1.8%。

将碳酸钠浸渣配成含固体30%的矿浆，添加80 g/t 油酸、210 g/t 煤油、20 kg/t 碳酸钠，浮选35 min，钼回收率为96.5%、铜回收率为95.4%、尾矿中含 Mo 0.05%、Cu 0.12%。增加油酸至120 g/t、煤油300 g/t、碳酸钠仍为20 kg/t，浮选时间延长至70 min、钼回收率98.37%、尾矿含 Mo 0.01%、铜回收率97.10%、尾矿含 Cu 0.08%。试验的碳酸钠浸渣含 Mo 0.98%、含 Cu 1.63%，所选得的铜钼混合精矿适于用水冶法回收，钼可用于生产钼酸铵。

国内也有人用氧化石蜡皂与羟肟酸浮选高氧化率钼矿石，用水玻璃作抑制剂，浮选出低品位钼粗精矿，再用碳酸钠、苛性钠浸出，钼回收率也较高。

8 浮选的局限

现代浮选理论与实践对于越来越多的难选钼矿石，诸如微细浸染的辉钼矿矿石、烟灰状钼矿石、同

维普资讯 http://www.cqvip.com

质异相的非晶质辉钼矿矿石、滑石型钼矿石、含碳质钼矿石、泥化严重的钼矿石、高氧化率钼矿石、氧化钼矿和复杂的多金属钼矿石等钼矿石显得无能为力,浮选的结果不是钼精矿品位不高,就是钼回收率很低,或有二者均低。

为了充分利用钼资源,实现节能减排。很多研究人员对这类难选钼矿石提出先浮选出低品位钼精矿,如含钼15%～20%的钼精矿,而后将低品位钼精矿氧压氧化浸出,生产纯三氧化钼。著名的阿麦克斯钼公司的研究人员提出,对难选钼矿石先浮选出低品位钼精矿,而后氧压氧化浸出,再浮选未氧化的辉钼矿得出纯三氧化钼和少量辉钼矿精矿,钼精矿返回高压反应釜氧化,这即是浮选－浸出－浮选工艺。浮选尾矿为最终尾矿。

浮选－浸出－浮选工艺具有一定的优越性[9,10],例如低品位钼精矿,含Mo 15%的钼精矿在高压反应釜中调浆,浆料中含固体10%～20%,在160～200 ℃、1.4～1.8 MPa下充氧氧化。研究发现,充氧氧化1 h后大部分低品位钼精矿中的辉钼矿被氧化为可溶性三氧化钼和不溶性三氧化钼,一小部分辉钼矿未被氧化,可称之为"顽氧化辉钼矿",将氧压氧化的浆料从反应釜放出,过滤得含可溶性三氧化钼滤液,经溶剂萃取回收,液相返回反应釜,不溶性氧化钼和未氧化的辉钼矿部分为滤渣,用碳酸钠和苛性钠浸出得钼酸钠溶液,碱浸渣用浮选法回收辉钼矿,得到的辉钼矿也返回反应釜氧压氧化。研究显示,一部分浆料返回反应釜,有利于辉钼矿的氧化,所以从反应釜放出的少部分浆料也返回反应釜。从碳酸钠、苛性钠浸出液先萃取铼(铼有回收价值时),反萃得高铼酸铵。而后用10% DTAD(有机胺)、5%癸醇和85% Escaid(溶剂)混合物溶剂萃取钼,反萃得钼酸铵,经净化、浓缩结晶得二钼酸铵,再热解得纯三氧化钼产品。浸出－萃取－反萃阶段钼的总回收率一般为98%左右,如果难选钼矿浮选产出含Mo 15%阶段钼的浮选回收率为75%,总回收率可达73%左右。

与低品位钼精矿氧化焙烧、氨浸法回收钼酸铵再热解为纯三氧化钼传统工艺比较,氧压氧化－浮选法钼回收率较高,无低浓度二氧化硫废气处理问题,由于氧压氧化时间仅为1 h左右,温度为160～200 ℃,较氧化焙烧的600 ℃、焙烧时间为6～7 h,时间短很多,温度也低很多,因此该工艺更节能,成本也会明显降低。

与氧压氧化不浮选方法比较,氧压氧化浮选法能耗小,成本低。

参考文献

[1] 木原靖.ハツクルベソ一矿山(こおけるモリ)ブデン浮选工程の改善(J).资源と素材,2001,117,354－360.

[2] Г. А. Гапонов применение колонных флотомшинв молибденовом цикле алмалыксой медной фабрик [J]. Обогащение руд 2001,No2:8－13.

[3] Deepak Malhotra. Recovery of molybdenite [P]. US4606817.

[4] Heinrich Hesse. Collector for non Iron metal sulphide preparation[P]. US 2004 0099836.

[5] TomL. Young. Flotation of sulphide mineral species with oils[P]. US 6827220.

[6] Hector Correacastillo. Collecting agent comprising ammoniated compounds for use in the process of grinding and slotating copper molybdenum zinc and other contained mineral ores[P]. US 2006 0032800.

[7] J. S. Laskowski. Aggregation of inherently hydrophobic solids using hydrophobic agglomerants and flocculands [J]. Polym. Min. Process,1999. (1)293－308.

[8] Г. А. Боровков флотационно－Гидрометаллургическая переработка отвальных щламов молибденового процзводства[J]. Цветные Металлы. 1999,No 3:85－90.

[9] William H. Sweetser. Process for autoclaving molybdenum disulfide[P]. US 5804151.

[10] Robert W. Ballett. Production of pure molybdenum oxide from low grade molybdenite concentrates [P]. US2005 0019247.

《中国钼业》2008年每本12元,全年72元,欢迎订阅