

文章编号:1673-9981(2013)01-0001-05

钼矿选矿工艺和药剂浅析

范子恒^{1,2}, 周晓彤¹, 汤玉和¹

1. 广东省工业技术研究(广州有色金属研究院), 广东 广州 510650; 2. 中南大学, 湖南 长沙 410083

摘要:介绍了钼矿的资源状况, 阐述了单一辉钼矿、含钼多金属矿的选矿药剂和工艺以及难选钼矿的选冶新技术, 并对难选钼矿的选矿技术进行了分析, 对今后钼矿选矿技术的发展方向提出了建议。

关键词:钼矿; 工艺; 药剂

中图分类号:TD952

文献标识码:A

目前, 我国探明钼资源储量约 850 万吨, 仅次于美国, 资源储量占全球钼资源的 25% 左右^[1]。但其品位与世界主要钼资源国美国和智利相比, 明显偏低, 多属低品位矿床。随着科学技术的发展, 钼的需求量越来越大, 辉钼矿资源储量逐年减少, 开发和利用其他钼资源的重要性日益凸显。因此, 研发钼矿高效选矿技术、推进选矿技术进步, 更好地利用钼资源, 对钼及相关行业的发展有重要意义。

1 钼矿种类

钼矿主要包括单一辉钼矿、含钼多金属矿和高氧化率钼矿。其中, 含滑石型钼矿或含滑石型铜钼矿、高氧化率型钼矿及含碳、碳质页岩和有机钼碳型钼矿石或多金属、浸染粒度较细或超细型钼矿石, 以及结构复杂型钼矿石等较难选^[2]。这类难选钼矿石多数钼品位在 0.08% 以上, 超过钼的工业品位, 个别钼矿石钼品位高于 0.1%, 并伴生有铅、金、银等有价金属, 具有一定的开发价值和综合利用价值。采用传统的浮选方法处理这类难选钼矿石回收率不高, 难以选出较高品位的钼精矿产品。产品质量不高、资源利用率低是普遍存在的两个急需解决的课题。

2 钼矿选矿方法

2.1 单一辉钼矿选矿方法

单一钼矿典型的选矿工艺是粗磨粗选一再磨再选^[3], 钼矿的浮选药剂一般以非极性油类作捕收剂, 同时添加起泡剂。将少量丁黄药、BK310、戊黄烯酯、OSN-43、十二烷基硫醇或丁氨黑药与煤油混用, 可提高辉钼矿的回收率。近年来, 由于烃类油的乳化工艺和乳化剂辛太克斯及环氧丁烷等的应用, 强化了辉钼矿浮选的粗磨粗选, 用烃油与硫氢基捕收剂可以提高辉钼矿的可浮性。加拿大、美国一些钼选厂常采用表面活性剂辛太克斯、磷诺克斯或砷诺克斯作油类乳化剂^[4]。辉钼矿选矿常用起泡剂主要有甲基异丁基甲醇、己醇、艾佛洛斯-568、道佛洛斯-250、松油和萜烯醇等。介质调整剂有碳酸钠、石灰和硫酸, 泡沫调整剂有艾克斯伐姆 No636, 絮凝剂有聚丙烯酰胺等^[5]。Young 等^[6]利用含 C14~18 的棉籽油, 特别是长纤维棉的棉籽油经过乳化后作辉钼矿捕收剂, 用 MIBC 作起泡剂浮选单一钼矿石, 与用柴油作辉钼矿捕收剂相比, 钼回收率提高 2%~3%。主要成分为混合高级酯类的药剂 YC-111 起泡速度快, 在相同条件下, 与柴油相比钼回收率可提高 8.44%。

收稿日期:2013-01-05

作者简介:范子恒(1987-), 男, 河北石家庄人, 硕士研究生。

辽宁杨家杖子选钼厂^[7]采用典型的粗磨粗选—再磨再选工艺流程,原矿品位 Mo0.04%,采用煤油作为捕收剂,松醇油作起泡剂,经一粗、一精、二扫得到含钼 5%的粗精矿,将粗精矿磨至-200 目占 90%左右,采用煤油—丁基黄药—丁基铵黑药作捕收剂,松醇油作起泡剂,经八次精选、两次扫选得到品位 Mo45%~51%、回收率 89%的钼精矿。

2.2 含钼多金属矿选矿方法

2.2.1 铜—钼多金属矿选矿方法

铜钼矿石具有原矿品位低、嵌布粒度细的特点,有一定的选矿难度.对该类矿石有优先浮选和混合浮选两种方法^[8].优先浮钼流程主要用于原生钼的回收,适用于处理不含或少含铜、铅硫化矿的钼矿石,如单一钼矿、钨钼矿、铁钼矿等.优先浮选需要抑制其中一种矿物来实现优先浮选,而受到抑制的矿物在后续作业中往往较难活化,致使回收率降低,且

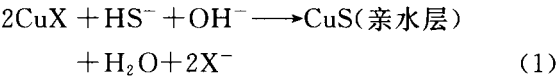
药剂用量较大,不利于多金属的综合回收.混合浮选流程主要用于副产品钼的回收,适用于处理含铜或铅硫化矿物的钼矿石,如铜钼矿、铅钼矿等.混合浮选中常采用黄药类捕收剂和烃油类先选出铜钼混合精矿,再进行铜钼分离.铜钼矿的捕收剂主要有 Z-200、戊基黄原酸钾和丁胺黑药等,也有选矿厂采用异丙基乙基硫代氨基甲酸盐^[9].某些铜钼选矿厂在浮选铜钼硫化矿时,采用新型捕收剂如硫代氨基甲酸盐与巯基苯并噻唑混合捕收剂^[10].有报道称混和捕收剂 CO₃,CO₄ 和 CMO 是辉钼矿的新捕收剂^[11].CO₃ 是一种强力捕收剂,对辉钼矿连生体回收有利.CO₄ 捕收能力稍弱,选择性好,对回收细粒辉钼矿有利.金堆城张学武用上述捕收剂与煤油分别作捕收剂浮选辉钼矿做对比试验,发现前者可提高回收率 5%左右,但选择性比煤油差,钼精矿品位低.铜钼矿的常用捕收剂及其应用现状列于表 1.

表 1 铜钼矿的捕收剂及应用现状^[12]

Table 1 Application of copper and molybdenum ore collector agent

捕收剂	应用
戊基黄原酸钾加柴油	Bagdad 铜钼矿、Mission Complex 铜钼矿、Morenci 铜钼矿、Montana Continental Pit 铜钼矿、Robinson 铜钼矿、智利铜公司所属铜钼矿等
异丙基黄原酸钾加柴油	
戊基黄原酸钾加柴油	智利和墨西哥选铜厂(铜钼锌矿)
戊基黄原酸钾加煤油	江西铜业公司选铜厂
十二烷基硫醇加乳化剂	Pennwalt co
十二烷基硫醇加长纤维棉籽油	Versitech Inc 试验室
异丙基黄原酸钠加杏仁油、木腊油、桉树油、米糠油等	Versitech Inc 试验室
C7~C10 羧酸酰胺	俄罗斯发明专利

铜钼分离常采用硫化钠、诺克斯、巯基醋酸盐和乙基硫醇等作为调整剂.用 NaHS 抑制黄铜矿等铜硫化矿物时,NaHS 分解时产生的 HS⁻ 阴离子与铜硫化矿物表面的 CuX 反应,使铜硫化矿物表面上吸附的黄原酸盐根解析,使 CuS 亲水,从而导致铜硫化矿物被抑制.同时,辉钼矿表面吸附 HS⁻ 阴离子较少,从而使两者分离.HS⁻ 阴离子与 CuX 之间的反应如下:



式(1)中,X 代表黄原酸根 ROC(S)⁻.诺克斯、巯基醋酸盐和乙基硫醇中也含有 S 原

子,对铜也有一定的抑制作用,从而实现铜钼分离.

四川会理县洛东铜业有限公司新选厂^[13]采用铜钼混合浮选—铜钼混精再磨后铜钼分离的工艺流程,获得的钼精矿品位较低,仅为 17%.陈家栋、韩晓熠等人针对钼精矿中黄铁矿含量高、辉钼矿嵌布粒度细的特点,采用磨矿细度-300 目占 95%,Z200 作捕收剂,石灰抑制黄铁矿,六偏磷酸钠抑制脉石矿物,铜钼分离采用硫化钠的浮选试验方案,经一粗一扫四精选别,获得钼精矿品位 Mo45%、回收率 80%以上的技术指标.某矿采用 GMo-6 作捕收剂和适宜的浮选工艺流程,通过一粗二扫六精、中矿顺序返回的闭路试验,可从钼品位 0.124%的给矿中,获得钼

品位 50.28%、回收率 85.32% 的钼精矿^[14]。

2.2.2 其它含钼多金属矿的选矿方法

对于石英脉金钼铅硫多金属矿石,首先采用浮选产出混合粗精矿,然后对粗精矿进行氰化浸出回收金,再对浸出尾渣进行钼的分离浮选,产出钼精矿,而对浮选钼精矿的尾矿进行铅硫分离,产出铅精矿和硫精矿。

对低品位的钨钼铋矿石,应采用钼铋混选再分离的工艺流程,钼铋混合粗选获得混合粗精矿后,再进行钼铋—硫分离及钼—铋分离^[15]。柿竹园多金属矿中的钼主要以辉钼矿形式存在,与辉铋矿可浮性接近,因此采用等可浮流程优先浮选可浮性较好的钼铋,防止重压重拉。首先添加少量的非极性油和起泡剂进行钼铋等可浮,再用 SN-9 号捕收剂或丁黄药进行铋硫混选,用选择性调整剂硫化钠和活性炭浮选分离钼铋混合精矿,用石灰和充气氧化法浮选分离铋硫混合精矿分别得到钼精矿和铋精矿。钼、铋原矿品位为 0.069%,0.163%,获得钼精矿和铋精矿品位分别为 48.26%,38.93%,回收率分别为 86.02%,72.96%。与原生产方法(钼铋混合浮选)相比,钼、铋精矿回收率分别提高 2.85%,12.64%。

2.3 高氧化率钼矿的资源状况及选矿技术

高氧化率钼矿石^[16]是指辉钼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,钼氧化物天然亲水、疏水性差,结晶欠完整,多呈细粒浸染,多数氧化钼矿物浸染粒度微细,可浮性较低,十分难选。

我国氧化钼资源较多,云南一斑岩型钼矿床赋存着钼含量大于 1% 的氧化钼矿,氧化率高达 90% 以上,十分难选,目前仍未被利用^[17]。豫西是我国重要的钼矿区,矿石储量巨大,存在石英脉型氧化钼、硫化钼混合矿,有的地方钼氧化率高达 80% 左右。中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所^[18]以水玻璃为矿泥分散剂、煤油为捕收剂浮选硫化矿,以改性水玻璃为脉石抑制剂、RT 为氧化钼捕收剂优先浮选硫化矿再浮氧化矿,可从含 Mo 0.34% 原矿中,获得品位 46.41% 的硫化钼精矿,品位 27.65% 的氧化钼精矿,钼总回收率达 78.01% 的指标。

在我国陕西、内蒙地区,最近发现了一些大型钼矿床,选矿指标较差,通过对矿石进行岩矿鉴定发现,造成选矿指标差的主要原因是存在大量的氧化矿。蒋玉仁^[19]等针对陕西某氧化率高、泥化严重的

难选钼矿石,采用一粗二扫的浮选流程,用煤油作捕收剂、松醇油作起泡剂,获得钼品位 7.93%、回收率 82.76% 的钼粗精矿,再在球磨机中加适量水玻璃作分散剂,通过硫化钠诱导浮选,可获得钼品位 5.31%、回收率 85.53% 的粗精矿,与传统方法相比回收率提高了 2.77%。中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所针对某含金氧化钼矿石以碳酸钠为 pH 值调整剂,用改性水玻璃为脉石矿物的抑制剂, RJT 为捕收剂,采用一次粗选、三次扫选、三次精选、一次精扫选的工艺流程,最终获得氧化钼精矿品位 23.6%、作业回收率 42.83% 的选别指标。

湖南南部彩钼铅矿钼矿石和陕西洛南斑岩型钼矿床上部存在大量氧化钼矿带,矿石呈黄土状。刘学胜等人^[20]对我国某未开发的大型钼矿床上部氧化很深的钼氧化矿石进行捕收剂、调整剂探索试验研究,发现 QY 捕收剂与调整剂配合,在钼原矿品位为 Mo2.89% 时,可得精矿品位 Mo25.27%、回收率 76.53% 的较好指标。某氧化钼矿十分难选,用 RJT 作氧化钼矿的捕收剂, Na₂CO₃ 为 pH 调整剂,改性水玻璃为脉石抑制剂,采用一粗二扫三精一次精扫的流程进行氧化钼浮选,给矿 Mo 品位 0.38%,可得到 Mo 品位 23.60%、回收率 42.83% 的氧化钼精矿,尾矿钼品位降至 0.082%^[21]。

2.4 滑石型钼矿选矿技术

滑石型钼矿是指含有一定量滑石的辉钼矿矿石。滑石与辉钼矿的可浮性十分相似,与辉钼矿为“等可浮性矿物”,欲将两者很好的分离,用现代选矿技术很难实现。含滑石钼矿十分常见,如河南上房沟著名的特大型钼铁共生矿床、黑龙江鸡西钼矿、河南三门峡夜长坪钼矿和湖北某钼矿等均含有较多的滑石。当滑石含量超过 8% 时,钼回收率仅 50%~65% 左右,且药剂耗量大、回水利用率低、成本高。

根据滑石易粉碎、泥化的特点,在浮钼前先进行脱泥,有效脱除滑石,是目前解决该类型难选矿石的有效途径之一。中国地科院郑州矿产综合利用研究所^[22]对栾川上房沟滑石型钼矿采用磁选—分级—泥砂分选—新药剂抑制滑石等可浮性较好的非金属脉石矿物的工艺流程,小试技术指标为:钼精矿品位高于 45%、回收率高于 80%,综合回收铁精矿品位高于 64%、回收率 76%。该研究所在小型试验的基础上,于 2007 年进行了扩大试验,获得钼精矿品位 45.12%、回收率 61% 的指标^[23]。董燧珍^[24]对某滑

石型钼矿采用选择性较好的 FT 药剂优先浮选滑石等易浮脉石矿物,再进行选钼,钼粗精矿经过再磨及 8 次精选,获得钼精矿品位 45.54%、回收率 82.29% 的指标。

2.5 含碳镍钼矿的资源状况及选矿技术进展

镍钼矿为我国特有的一种多金属复杂矿产资源,主要分布在我国贵州遵义、湖南张家界、湖北都昌、云南和浙江富阳等地^[25]。这种矿石除含有价金属 Ni、Mo 等外,还含有丰富的铂族金属、稀土金属和大量的石墨,矿物以超细粒度与黄铁矿共生,无法用传统的选矿方法分离镍和钼。若将这种矿石作为钼矿只回收钼,必会造成镍的损失;如果作为镍矿,钼含量高将严重影响现有的镍冶金工艺。

目前,对该类矿石主要采用联合工艺处理,主要有焙烧—浸出、高温氧压浸出、常温湿法浸出、电炉冶炼钼铁等工艺,但这些工艺主要用于钼品位在 2% 以上的钼矿,并且这种工艺对环境污染较严重。针对该类难选矿石,许多单位开展了大量的研究工作,也取得了一定的成绩。

采用焙烧—浸出工艺处理镍钼矿有一定效果。皮关华等人^[26]在从难选镍钼矿中提取钼的研究中,采用 600 °C 焙烧脱硫,再加碱和通活性氧气浸出的方法,工艺条件为:氢氧化钠 30% (或碳酸钠 50%),浸出液固比为 3:1,温度 90~100 °C,反应时间 3 h。在最佳工艺条件下,钼的浸出率接近 100%。另外,利用焙烧释放出来的 SO₂ 烟气制取焦亚硫酸钠,可降低 SO₂ 排放对环境造成的污染。陈代雄等人^[27]在处理镍钼矿时,先进行脱碳,再添加活化剂 TSN-1 进行钼镍混合浮选,获得钼镍混合精矿。脱碳作业不仅排除了碳对后段钼镍浮选的影响,而且为后段的浮选分离创造了条件。

采用选矿—浸出联合工艺处理镍钼矿也有一定效果。陈礼运等人^[28]对该类矿进行选矿和氧化浸出的研究表明,将选矿获得的品位 30%、回收率低于 50% 的钼精矿氧化焙烧后,用酸浸出或碱浸,再经过溶剂萃取或离子交换可制取钼酸盐。采用酸浸—萃取方法得到的钼酸盐产品含 Mo 仅 35% 左右,回收率为 65%;采用碱浸—离子交换方法可得到质量较好的钼酸盐产品,但浸出渣中的 Mo 含量仍高达 1.70%~1.5%。李青刚等人^[29]采用矿石破碎球磨→次氯酸钠分解→离子交换→净化→结晶→烘干的工艺流程进行工业试验,结果表明,全湿法生产工艺所

得的钼酸铵产品达到了国标 MSA21 标准,全流程金属回收率 85% 以上,吨钼酸铵产品加工成本低于 5 万元人民币。该工艺的主要优点是友好环境,金属回收率高,流程简单,产品质量好。

3 结 语

对于嵌布结构复杂、粒度细、氧化率高的难选钼矿,回收技术经济指标不高制约了其开发利用。易选辉钼矿资源储量逐年减少,开发和利用其他钼资源越来越重要。近年来,我国在钼矿回收技术上取得了较大进展和突破。预先脱泥、焙烧—浸出工艺、选冶联合工艺等对难选钼矿的利用提供了可行方法。加强工艺矿物学对难选钼矿的研究,查清难选的根本原因,为难选钼矿回收利用提供依据;探索、完善钼矿回收技术、研制高效药剂也是今后难选钼矿选矿的研究重点。

参考文献:

- [1] 杨柳晓,许洁瑜. 2004 年中国钼工业发展报告[J]. 中国钼业, 2005, 29(2): 3.
- [2] 郭德方,魏俊超. 油气资源遥感[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 1995.
- [3] 李琳,吕宪俊,栗鹏. 钼矿选矿工艺发展现状[J]. 中国矿业, 2012, 2: 10.
- [4] 佚名. 钼矿选矿工艺与技术[EB/OL]. 中南选矿技术网. 2010-09 <http://www.znkw.com/gongyi/show.php?itemid=150>.
- [5] 朱建光. 2007 年浮选药剂的进展[J]. 国外金属矿选矿, 2007(3): 10.
- [6] 张文钰. 辉钼矿浮选捕收剂的寻觅[J]. 中国钼业, 2005, 4: 6-10.
- [7] 张文钰. 2008 年钼业年评[J]. 中国钼业, 2008, 6: 4-11.
- [8] 曾惠明. 某低品位难选铜钼矿选矿试验研究[J]. 湖南有色金属, 2012, 3: 22-25.
- [9] 胡熙庚. 硫化矿选矿[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2003. 248.
- [10] 朱建光. 1999 年浮选药剂的进展[J]. 国外金属矿选矿, 2000(3): 2.
- [11] 朱建光. 2000 年浮选药剂的进展[J]. 国外金属矿选矿, 2001(3): 10.
- [12] 张文钰. 钼矿选矿技术现状与展望[J]. 中国钼业, 2011, 3(1): 1-6.
- [13] 陈家栋,韩晓熠,杨杰伟,等. 提高钼精矿品位试验研究与实践[J]. 中国钼业, 2008(1): 32-34.

[14]张树宏. 某钼矿石浮选工艺试验研究[J]. 矿产综合利用,2008(1):10-14.

[15]陈典助. 柿竹园多金属矿选矿厂设计与生产实践[J]. 有色金属(选矿部分),2007,2:35-38.

[16]张文钰. 钼矿选矿技术进展[J]. 中国钼业, 2008,32(1):4-7.

[17]张成强,李洪超,张颖新,等. 我国复杂难选钼矿石资源选矿技术进展[J]. 中国矿业,2009,18(10):64-66.

[18]赵平,张艳娇,刘广学,等. 提高氧化钼矿技术指标的选矿试验研究[J]. 矿产保护与利用, 2007(6): 26-28.

[19]蒋玉仁,周立辉,薛玉兰,等. 提高某难选钼矿回收率的途径[J]. 矿产综合利用,1999(6):23-26.

[20]刘学胜,于雪,康宝琳. 钼氧化矿物的浮选试验研究[J]. 有色冶金,2004,20(6):12-15.

[21]赵平,赵健伟,常学勇. 含金氧化钼矿石选矿试验研究[J]. 黄金,2008,29(7):41-43.

[22]赵平. 滑石型钼矿选矿难题取得重大突破[J]. 矿产保护与利用,2000(3):49.

[23]赵平,邵伟华,常学勇,等. 上房沟滑石型钼矿中试试验研究报告[R]. 郑州:郑州矿产综合利用研究所,2007.

[24]董燧珍. 含滑石钼矿的选别工艺试验研究[J]. 矿产综合利用,2006,(1):7-9.

[25]鲍振襄,陈放. 西北黑色岩系中贵金属矿化地质特征及成矿控制因素[J]. 有色金属矿产与勘察,1997,6(2):88.

[26]皮关华,徐徽,陈白珍,等. 从难选镍钼矿中回收钼的研究[J]. 湖南有色金属,2007,23(1): 9-12.

[27]陈代雄,唐美莲,薛伟. 高碳钼镍矿可选性试验研究[J]. 湖南有色金属,2006,22(6): 9-11.

[28]陈礼运,宋平,高晓宝. 高品位原生钼矿的综合利用[J]. 中国钼业,2003,27(3):17.

[29]李青刚. 镍钼矿生产钼酸铵全湿法生产工艺及实践[J]. 稀有金属,2007,31(6):85-88.

Technology and reagent of molybdenum ore dressing

FAN Ziheng^{1,2}, ZHOU Xiaotong¹, TANG Yuhe¹

1. Guangdong General Research Institute of Industrial Technology (Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals), Guangzhou 510650, China; 2. Central South University, Changsha 410083, China

Abstract: This paper introduces the status of molybdenum resources, elaborating the single molybdenite, molybdenum polymetallic ore flotation reagent and process as well as refractory molybdenum ore new dressing technology. And this paper analyses the ore dressing technology of complex molybdenum, and gives suggestion on development trend of complex molybdenum.

Key words: molybdenum ore; ore dressing process; reagents