

某低品位铜钼矿工艺矿物学及选矿工艺研究

张兴旺¹, 孙志勇²

(1. 宁夏工商职业技术学院, 宁夏 银川 750012; 2. 西北有色地质研究院, 陕西 西安 710054)

摘要: 青海某铜钼矿含钼 0.084%, 铜含量 0.067%。工艺矿物学研究表明, 原矿中钼主要以辉钼矿形式存在, 铜以黄铜矿、辉铜矿及斑铜矿等形式赋存。针对矿石性质, 结合探索实验, 最终采用铜钼优先浮选工艺处理该矿石。在磨矿细度为-74 μm 70% 条件下, 经一次粗选一次扫选两次空白精选得钼粗精矿, 钼粗精矿再磨后经三次精选获得了钼品位 50.21%、回收率 85.21% 的钼精矿; 钼浮选尾矿用硫酸铜活化后经一次粗选一次扫选四次精选, 获得了品位 15.32%、回收率 54.92% 的铜精矿, 实现了有价元素的综合回收。

关键词: 辉钼矿; 工艺矿物学; 浮选; 综合回收

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.01.028

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2023)01-0191-06

钼作为重要的稀有金属, 在金属冶炼、航空、医学、农业等方面具有重要作用^[1]。我国钼资源储量位居世界前列, 主要分布在陕西、辽宁、吉林、河南、四川及湖南等地^[2-3]。我国钼矿石主要有单一钼矿、铜钼矿石、钨钼矿石、碳质铜钼矿石和钒钼钼矿石。钼矿的选别方法也主要以浮选法为主。随着资源的开发利用, 大量低品位钼矿越来越备受关注^[4-6]。

青海某钼矿含钼 0.084%, 含铜 0.067%。在对原矿进行工艺矿物学研究查明了钼和铜的赋存状态, 其中钼以辉钼矿的形式存在, 铜以黄铜矿、辉铜矿及斑铜矿等形式赋存。虽然品位较低, 但是可通过浮选的方法回收钼和铜元素, 为该矿的综合利用提供理论支撑。

1 矿石性质

试样为硫化物型多金属原生钼矿石, 主要金属矿物除辉钼矿外, 还有黄铜矿、方黄铜矿、斑铜矿、黄铁矿、磁黄铁矿、方铅矿、闪锌矿、金红石、褐铁矿、辉铜矿等; 非金属矿物主要有长石、石英、黑云母、白云母、碳酸盐矿物、绿泥石等。

1.1 原矿化学组成分析

原矿多元素分析、物相分析结果见表 1、2。由表 1 可知, 原矿中钼为主要回收金属元素。铜含量较低, 但主要以黄铜矿、斑铜矿及辉铜矿形式存在, 可以考虑综合回收。有害杂质砷很低, 不会对钼精矿的质量产生影响。其他金属元素含量较低, 无综合回收价值。表 2 结果表明, 原矿中的钼主要以硫化钼形式存在。

表 1 原矿多元素分析结果/%

Table 1 Results of chemical analysis of the ore

Mo	Cu	Pb	Zn	S	TFe	Ni	Mn	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	P	TiO ₂	As
0.084	0.067	0.013	0.019	1.63	2.54	0.002	0.092	68.77	11.87	1.96	1.08	0.76	0.039	0.37	0.0036

表 2 原矿钼物相分析结果

Table 2 Analysis results of molybdenum phase in raw ore

名称	硫化钼中钼	氧化钼中钼	相和
含量/%	0.081	0.004	0.085
分布率/%	95.29	4.71	100.00

1.2 原矿主要矿物形态及嵌布特征

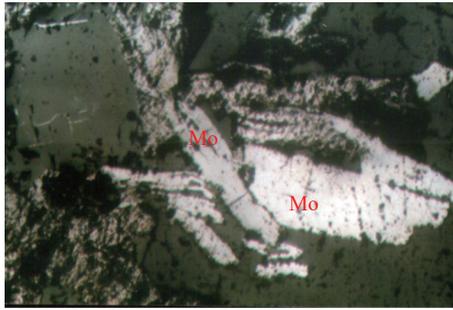
1.2.1 辉钼矿

矿石中钼主要以辉钼矿形式存在, 多为自形-半自形片状、板状、细片状集合体及微细的发丝

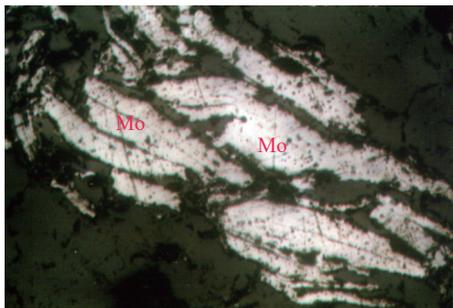
收稿日期: 2021-01-04

作者简介: 张兴旺 (1986-) 男, 硕士, 讲师, 从事矿物学及珠宝玉石鉴定研究工作。

状，与粗晶辉钼矿集合体伴生的细片状和发丝状辉钼矿，短径不仅较小而且多包裹于非金属矿物长石和石英中，特别更多是包裹于石英中，见图 1, 2。这必然对钼回收产生不利影响^[7]。原矿粒度分析表明，+0.08 mm 64.43%，-0.010 mm 8.95%，总的来说，该矿石大部分辉钼矿粒度较粗，容易在粗磨条件下回收。



(a) 板状辉钼矿 (Mo)



(b) 辉钼矿 (Mo) 集合体呈脉状分布

(a) 板状辉钼矿 (Mo) (b) 辉钼矿 (Mo) 集合体呈脉状分布

图 1 辉钼矿主要形态

Fig.1 Main morphology of molybdenite

1.2.2 其他金属矿物

黄铜矿和方黄铜矿：呈它形粒状和粒状不规则集合体，沿岩石中的裂隙空隙分布和与黄铁矿、磁黄铁矿伴生，交代黄铁矿和磁黄铁矿，见图 2 (a)、(b)。

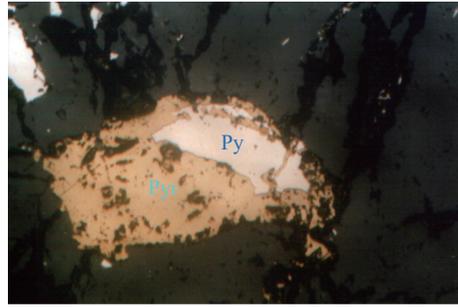
斑铜矿和辉铜矿：在黄铜矿和方黄铜矿中呈格架状、蠕虫状固溶体分离结构；沿黄铜矿、方黄铜矿边缘交代，形成环边结构、交代完全的部位则成粒状，保留原黄铜矿或方黄铜原有的晶形。围绕斑铜矿的周边往往又被辉铜矿交代呈环边结构，见图 2 (c)。

黄铜矿等铜矿物粒度较粗，一般在 0.01~0.7 mm，多数<0.1 mm。虽含量很低，但其可浮性好，有可能综合回收。

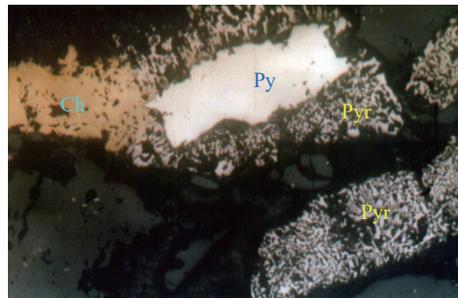
2 实验结果与讨论

2.1 实验方案

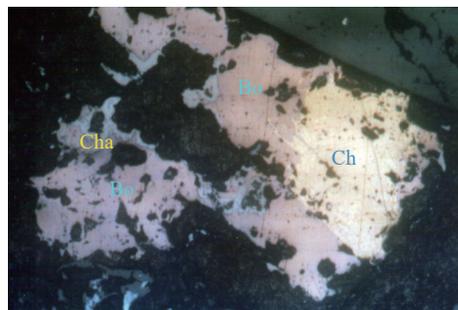
由于辉钼矿具有良好的天然可浮性，因此浮



(a) 黄铜矿穿插交代黄铁矿使其呈残留状



(b) 黄铁矿被黄铜矿交代



(c) 方黄铜矿沿岩石中空隙分布，斑铜矿在其中呈格架状固溶体分离结构

图 2 黄铜矿、黄铁矿及斑铜矿主要形态

Fig.2 Main forms of chalcopyrite, pyrite and chalcocyanite

选是有效的选别方法^[8-10]。为综合回收铜元素，确定实验流程为优先选钼，再浮选铜，流程见图 3。

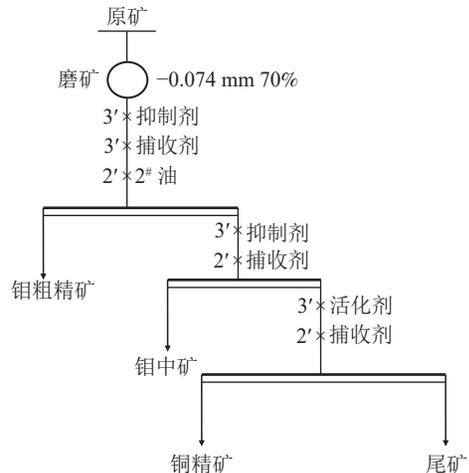


图 3 浮选原则流程

Fig.3 Principle process flow

2.2 实验及结果分析

2.2.1 水玻璃用量实验

水玻璃是各种硅酸盐脉石矿物的有效抑制剂，它对矿泥还有良好的分散作用。在实验条件为磨矿细度-0.074 mm 70%，诺克斯 30 g/t，巯基乙酸钠 100 g/t，柴油 45 g/t 时，分别考查水玻璃用量为 0、300、600 和 900 g/t 对钼浮选的影响。实验结果见图 4。由图可知，随着水玻璃用量增加，钼粗精矿品位逐渐提高，回收率先提高后降低。当水玻璃用量为 900 g/t 时，钼粗精矿回收率下降明显，这是因为过量的水玻璃抑住了部分钼的连生体和包裹体，致使该部分钼无法回收。当水玻璃用量为 600 g/t 时，钼粗精矿选别指标较好，故确定水玻璃用量 600 g/t。

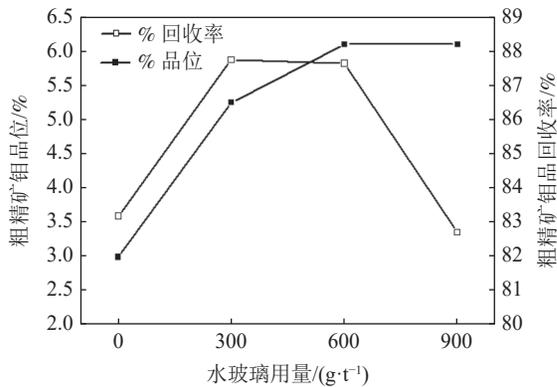


图4 水玻璃用量实验结果
Fig.4 Test results of sodium silicate dosage

2.2.2 诺克斯用量实验

诺克斯药剂作为钼矿选别中有效的硫化物抑制剂，它能够很好抑制铜、铅与铁的硫化物，而不影响辉钼矿的选别效果。在-0.074 mm 70%，水玻璃用量 600 g/t，巯基乙酸钠 100 g/t，柴油 45 g/t 时，考查诺克斯用量对钼粗精矿中铜含量的影响。诺克斯用量结果见图 5。从图 5 可知，随着诺克斯

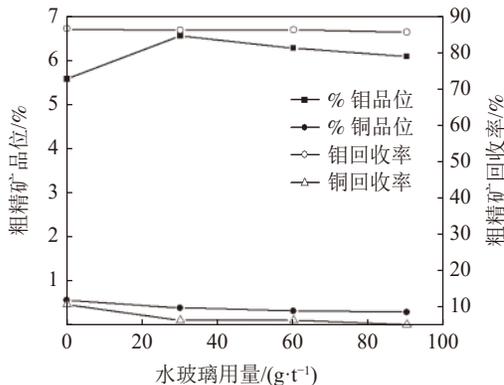


图5 诺克斯用量实验结果
Fig.5 Test results of Knox dosage

用量增加，粗精矿中铜含量逐渐降低，当用量大于 30 g/t 时，钼粗精矿中铜品位降幅不大，综合考虑钼粗精矿品位与回收率，确定诺克斯用量以 30 g/t 为宜。

2.2.3 巯基乙酸钠用量实验

为进一步降低钼粗精矿中铜的含量，在添加诺克斯的基础上，实验考查用巯基乙酸钠作为黄铜矿的抑制剂时，不同用量对钼粗精矿质量影响。实验条件为-0.074 mm 70%，水玻璃 600 g/t，诺克斯 30 g/t，柴油 45 g/t。巯基乙酸钠用量实验结果见图 6。

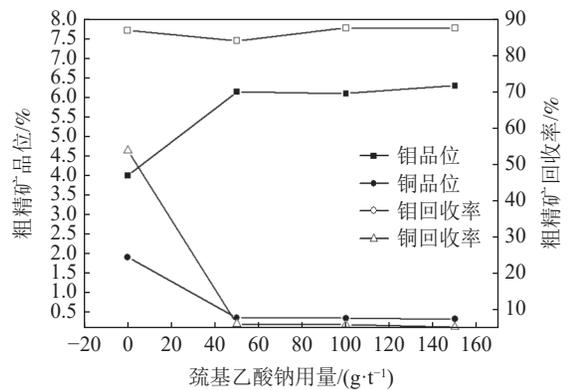


图6 巯基乙酸钠用量实验结果
Fig.6 Test results of sodium mercaptoacetate dosage

由图 6 可知，添加巯基乙酸钠后，钼粗精矿中铜含量明显降低，抑铜效果非常明显。当巯基乙酸钠用量超过 50 g/t 时，精矿中铜含量降幅较小，综合考虑，确定巯基乙酸钠用量以 50 g/t 为宜。

2.2.4 柴油用量实验

柴油是近几年来代替煤油浮选辉钼矿的有效捕收剂之一，它来源广、价格低，因此逐渐被钼选厂采用。柴油用量实验结果见图 7。

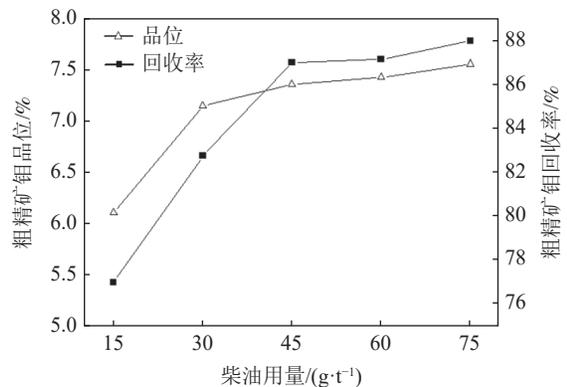


图7 柴油用量实验结果
Fig.7 Test results of diesel oil dosage

从图 7 实验结果可知，随着柴油用量增加，钼粗精矿品位和回收率逐步提高，当柴油用量为

45 g/t 时，粗精矿钼品位和回收率分别为 7.35% 和 86.98%。柴油用量继续增加时，粗精矿指标增幅变缓，故确定柴油用量以 45 g/t 为宜。

2.2.5 磨矿细度实验

合适的磨矿细度是有用矿物达到单体解离后进行选别的前提。为考查磨矿细度对钼回收的影响，在药剂制度为水玻璃用量 600 g/t，诺克斯用量 30 g/t，巯基乙酸钠用量 50 g/t，柴油用量 45 g/t，流程为一次粗选一次扫选两次空白精选时进行了磨矿细度实验，结果见图 8。

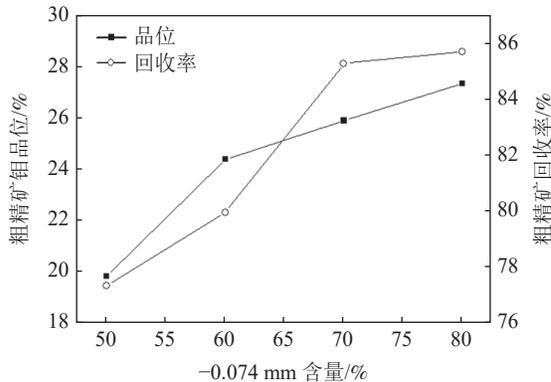


图 8 磨矿细度实验结果
Fig.8 Test results of grinding fineness

从实验结果可知，随着磨矿细度增加，钼粗精矿品位和回收率均逐渐提高，但当磨矿细度大于 -0.074 mm 70% 后，粗精矿回收率变化幅度不大，此时，精矿品位和回收率分别为 25.90% 和 85.29%。考虑选矿成本及能耗，确定磨矿细度以 -0.074 mm 70% 为宜。

2.2.6 精矿再磨细度实验

由工艺矿物学研究结果可知，部分辉钼矿呈细小片状、发丝状包裹于长石等脉石矿物中，也有部分与脉石矿物连生，为使得钼矿物充分单体解离，需对钼粗精矿进行再磨。为查明再磨细度对钼精矿质量的影响，在巯基乙酸钠用量为 50 g/t、柴油用量为 9 g/t 的条件下，进行了粗精矿再磨细度实验，结果见图 9。

结果表明，随着再磨细度增加，钼精矿品位呈上升趋势，当再磨细度为 -0.037 mm 70% 时，钼精矿品位较高，为 54.11%，此时回收率为 74.47%。再增加磨矿细度，钼精矿品位和回收率均下降。综合考虑，确定再磨细度为 -0.037 mm 70%。

2.2.7 钼尾矿选铜实验

实验流程见图 10，实验结果见表 3。从表 3 实验结果可知，对浮钼尾矿采用硫酸铜作活化剂，丁黄药作捕收剂经一次粗选一次扫选三次精

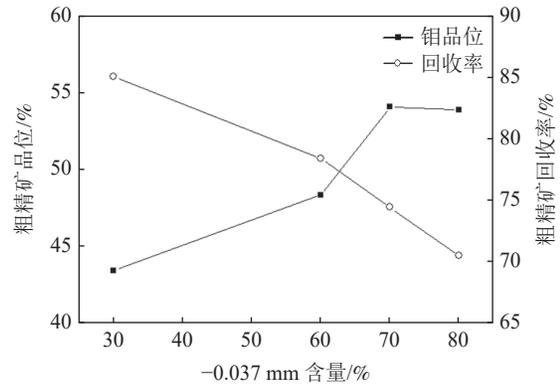


图 9 再磨细度实验
Fig.9 Test results of re-grinding fineness

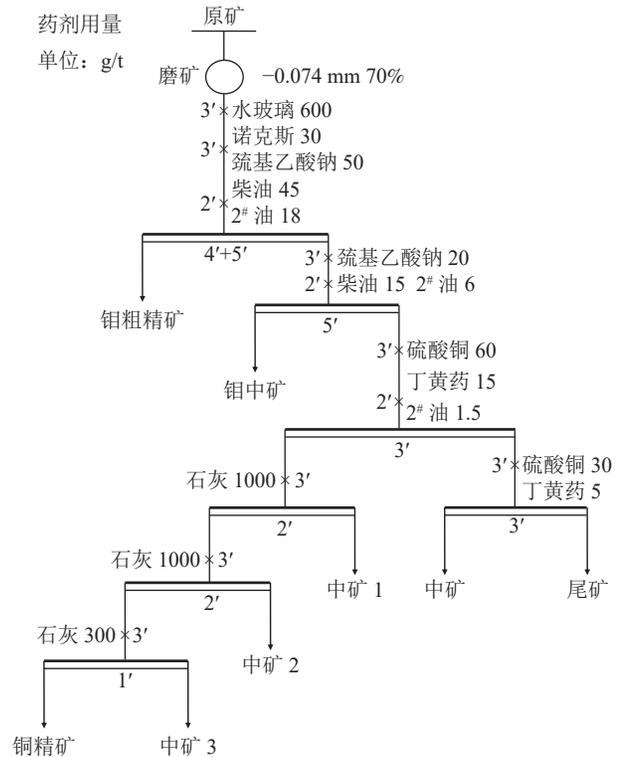


图 10 钼浮选尾矿综合回收铜实验流程
Fig.10 Flowsheet of comprehensive recovery of copper from molybdenum flotation tailings

表 3 钼浮选尾矿综合回收铜实验结果

产品名称	产率/%	品位/%		回收率/%	
		Mo	Cu	Mo	Cu
钼粗精矿	1.14	6.49	0.21	85.74	3.51
钼中矿	0.50	0.28	0.19	1.62	1.37
铜精矿	0.20	0.12	17.42	0.23	50.18
中矿 ³	1.17	0.023	0.64	0.35	10.79
中矿 ²	1.37	0.020	0.32	0.35	6.31
中矿 ¹	0.53	0.052	0.64	0.35	4.88
中矿	0.13	0.20	1.31	0.35	2.45
尾矿	94.96	0.010	0.015	11.01	20.51
原矿	100.00	0.086	0.069	100.00	100.00

选可获得品位 17.42%，回收率 50.18% 的铜精矿，综合回收了这部分铜矿物。

2.3 闭路流程实验

在条件实验的基础上，进行了全流程闭路实

验，最终获得了品位 50.21%，回收率 85.21% 的钼精矿和品位 15.32%，回收率 54.92% 的铜精矿。闭路实验流程见图 11，实验结果见表 4。

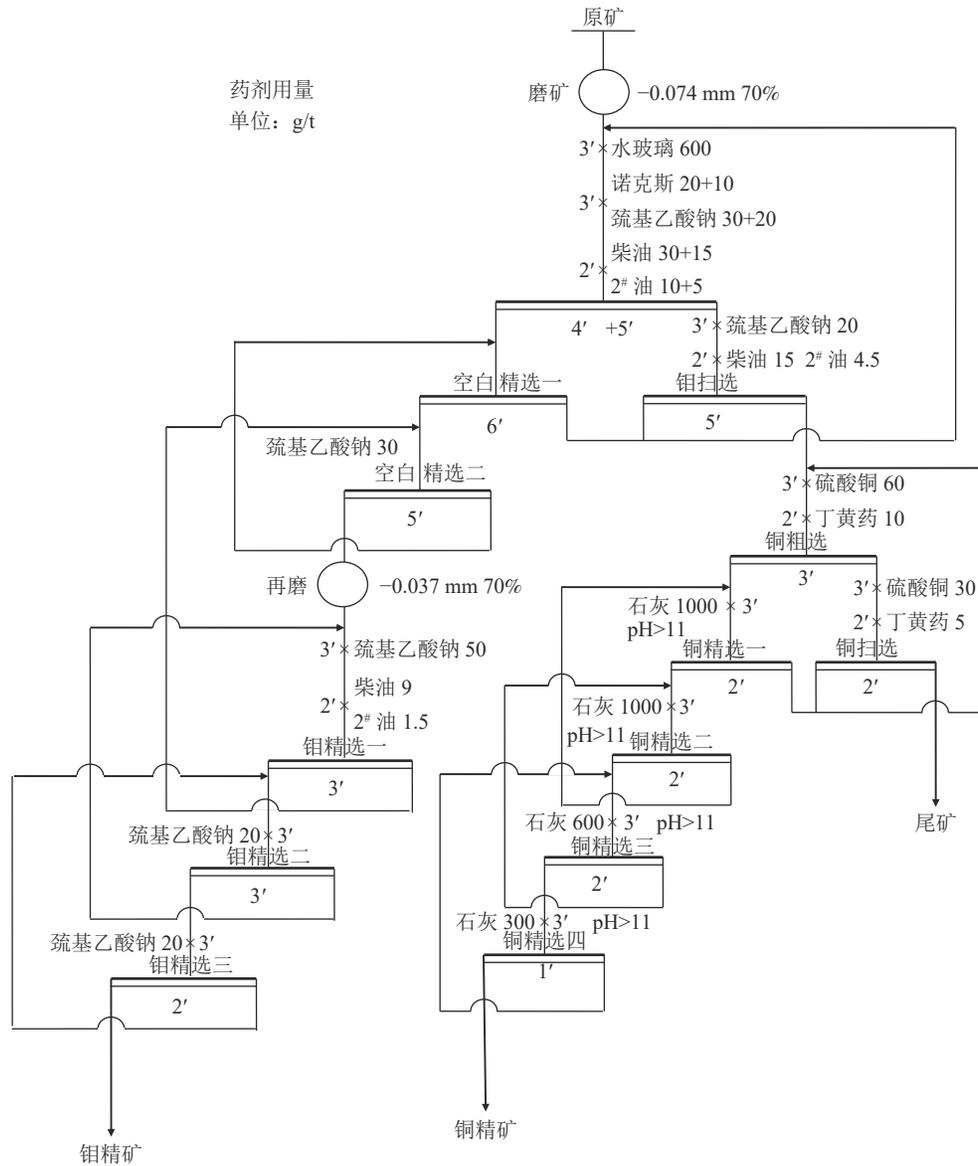


图 11 闭路实验流程

Fig.11 Flowsheet of closed-circuit flotation

表 4 闭路实验结果

Table 4 Test results of closed-circuit flotation

产品名称	产率/%	品位/%		回收率/%	
		Mo	Cu	Mo	Cu
钼精矿	0.14	50.21	0.20	85.21	0.43
铜精矿	0.24	0.07	15.32	0.24	54.92
尾矿	99.62	0.012	0.03	14.55	44.65
原矿	100.00	0.083	0.067	100.00	100.00

3 结论

(1) 矿石中主要回收元素为钼，含量为 0.084%；

铜含量为 0.067%，由于铜以硫化铜形式存在，可以考虑综合回收。矿石中主要金属矿物除辉钼矿外，还有黄铜矿、方黄铜矿、斑铜矿、黄铁矿、磁黄铁矿、方铅矿、闪锌矿、金红石、褐铁矿、辉铜矿等；非金属矿物主要有长石、石英、黑云母、白云母、碳酸盐矿物、绿泥石等。

(2) 工艺矿物学研究表明，辉钼矿以单晶和集合体形式分布于非金属矿物粒间和岩石空隙和裂隙中，和包裹于长石、石英中。

(3) 在-0.074 mm 70% 磨矿条件下经一次粗选一次扫选两次空白精选得钼粗精矿, 钼粗精矿再磨细度为-0.037 mm 70% 后经三次精选获得了钼品位 50.21%、回收率 85.21% 的钼精矿; 钼浮选尾矿用硫酸铜活化后经一次粗选一次扫选四次精选, 获得了品位 15.32%、回收率 54.92% 的铜精矿, 实现了钼、铜的综合回收。

参考文献:

- [1] 张亮, 杨卉芄, 冯安生. 全球钼矿资源现状及市场分析[J]. *矿产综合利用*, 2019(3):11-16.
ZHANG L, YANG H P, FENG A S. Study on general situation and analysis of supply and demand of global molybdenum resource[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(3):11-16.
- [2] 张汉鑫, 李慧, 梁精龙, 等. 稀有金属钼资源回收现状及进展[J]. *矿产综合利用*, 2020(1):47-49.
ZHANG H X, LI H, LIANG J L, et al. Current status and progress of rare metal molybdenum resource recovery[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(1):47-49.
- [3] 孙小俊, 李建华. 湖北某铜钼矿浮选试验研究[J]. *矿冶工程*, 2017, 37(4):61-64.
SUN X J, LI J H. Experimental study on flotation of copper-molybdenum ore from Hubei[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2017, 37(4):61-64.
- [4] 赵开乐, 闫武, 刘飞燕, 等. 细粒嵌布硫化钼矿铜钼高效分离技术[J]. *矿产综合利用*, 2021(2):1-7.
ZHAO K L, YAN W, LIU F Y, et al. High efficiency separation of chalcopyrite from a fine disseminated molybdenite[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(2):1-7.
- [5] 杨凯志, 陈红兵, 胡真, 等. 广东某铜钼多金属硫化矿混合精矿中钼的高效分离[J]. *矿产综合利用*, 2020(2):44-48.
YANG K Z, CHEN H B, HU Z, et al. Research on efficient separation Mo for Cu-Mo mixed concentrate from Guangdong copper-molybdenum polymetallic sulfide ore[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(2):44-48.
- [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.
JIAN S, HU Y H, SUN W. Process of a low-grade mineral copper-molybdenum ore in Tibet[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(5):32-36.
- [7] 王昊伟, 周兴龙, 徐翔, 等. 云南某低品位铜钼矿选矿试验研究[J]. *矿产综合利用*, 2017(2):63-67.
WANG H W, ZHOU X L, XU X, et al. Experimental study on beneficiation of a low grade copper-molybdenum ore in Yunnan[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2017(2):63-67.
- [8] 乔吉波, 王少东, 张晶, 等. 迪庆铜钼矿选矿工艺研究[J]. *矿冶工程*, 2017, 37(5):60-63.
QIAO J B, WANG S D, ZHANG J, et al. Beneficiation technique for copper-molybdenum ore from Diqing[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2017, 37(5):60-63.
- [9] 朱贤文, 李世纯, 王阳, 等. 青藏高原某斑岩型铜钼矿选矿试验[J]. *金属矿山*, 2020(2):71-76.
ZHU X W, LI S C, WANG Y, et al. Mineral processing test of a porphyry type copper-molybdenum ore in Tibetan Plateau[J]. *Metal Mine*, 2020(2):71-76.
- [10] 李莹, 龚丽, 梁泽跃. 云南某斑岩型铜钼矿混合浮选捕收剂实验及工业应用[J]. *矿产综合利用*, 2021(2):23-26.
LI Y, GONG L, LIANG Z Y. Experiment and application research on mixed flotation collector of copper-molybdenum porphyry mine in Yunnan[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(2):23-26.

Study on Process Mineralogy and Mineral Processing Technology of A Low Grade Copper-Molybdenum Ore

Zhang Xingwang¹, Sun Zhiyong²

(1. Ningxia Vocational Technical College of Industry and Commerce, Yinchuan, Ningxia, China;

2. Northwest Nonferrous Geological Research Institute, Xi'an, Shaanxi, China)

Abstract: A copper-molybdenum ore in Qinghai contains 0.084% Mo and 0.067% Cu. Process mineralogical study shows that molybdenum in the ore mainly exists in the form of molybdenite, while copper in the form of chalcopyrite, chalcocite and bornite. Based on the molybdenum ore property, the flowsheet of selective flotation was adopted. Copper and molybdenum were comprehensively recovered by flotation process. Under the condition of grinding fineness of 74 μm 70%, molybdenum concentrate was obtained by one roughing, one scavenging and two blank cleaning. After regrinding, molybdenum concentrate with molybdenum grade of 50.21% and recovery of 85.21% was obtained by three cleaning. After molybdenum flotation tailings were activated with copper sulfate, copper concentrate with grade of 15.32% and recovery of 54.92% was obtained by one roughing, one scavenging and four cleaning. The comprehensive recovery of valuable elements was realized.

Keywords: Molybdenite; Process mineralogy; Flotation; Comprehensive recovery