

内蒙古大型铜钼矿铜钼分离试验研究

刘子龙^{1,2}, 杨洪英¹, 佟琳琳¹

(1. 东北大学材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 100004;
2. 中国黄金集团内蒙古矿业有限公司, 内蒙古 满洲里 021400)

摘要:内蒙古某低品位铜钼混合精矿中辉钼矿和铜矿的嵌布粒度很细, 在-0.043mm级别中, 辉钼矿、铜矿物的含量分别为77.30%和65.77%, 造成铜钼浮选分离困难。试验首先对铜钼混合精矿进行浓密脱药, 然后以水玻璃和硫氢化钠作为脉石矿物和铜矿物的抑制剂, 并用氧化剂高锰酸钾进一步抑制微细颗粒次生铜矿物, 在利用多次循环闭路回水、再磨细度82.5%~0.043mm的条件下, 经过一次粗选、二次扫选和四次精选, 擦洗后再进行二次精选的闭路试验, 获得了钼品位55.73%、含铜0.64%, 钼回收率68.11%的钼精矿; 铜品位21.36%、含钼0.1447%, 铜回收率99.98%的铜精矿, 实现了铜钼的有效分离。

关键词:铜钼混合精矿; 硫氢化钠; 铜钼分离; 抑制剂

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2013.01.008

中图分类号: TD952 文献标识码: A 文章编号: 1000-6532(2013)-0030-04

为了分离铜钼矿中的铜和钼, 国内大多数铜钼分离生产企业采用硫化钠做为铜矿物的抑制剂, 其最大的缺点是药剂用量大。内蒙古自治区某大型低品位铜钼矿应用硫化钠做抑制剂进行铜钼分离, 利用清水将铜钼混合精矿分离成合格的钼精矿和铜精矿, 硫化钠用量在43.6kg/t以上, 严重影响铜钼分离技术指标。通过对内蒙古某低品位铜钼混合精矿进行工艺矿物学研究, 选择与硫化钠性质相近的硫氢化钠做铜钼分离主要铜抑制剂。

1 混合精矿性质

表1 铜钼混合精矿金属分布率测定结果

Table 1 The element distribution in Cu-Mo bulk concentrate

| 粒级/mm | 产率/% | 金属分布率/% | | |
|--------------|--------|---------|--------|--------|
| | | 铜 | 钼 | 硫 |
| +0.246 | 0.42 | 0.17 | 0.01 | 0.39 |
| -0.246+0.147 | 4.62 | 2.47 | 0.19 | 6.65 |
| -0.147+0.104 | 10.20 | 5.66 | 2.15 | 14.85 |
| -0.104+0.074 | 12.20 | 8.23 | 4.82 | 14.20 |
| -0.074+0.043 | 20.16 | 17.70 | 15.53 | 19.81 |
| -0.043 | 52.40 | 65.77 | 77.30 | 44.10 |
| 合计 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 |

工艺矿物学研究表明^[1], 铜钼混合精矿中主要

金属矿物有黄铁矿, 次为黄铜矿、辉铜矿、铜蓝、砷黝铜矿、斑铜矿和辉钼矿, 偶见磁铁矿、方铅矿和闪锌矿。脉石矿物以石英和云母为主, 少量伊利石、高岭土等组成。主要元素分析结果表明, 混合精矿中含Cu24.42%, 含Mo 4.897%, 含S 35.93%。铜钼矿物工艺粒度见表1, 混合精矿的铜、钼物相分析结果分别见表2和表3。

由表1可知, 混合精矿中铜、钼、硫主要分布在-0.043mm粒级中, 含量分别为65.77%、77.30%和44.10%。其次, 在-0.043+0.074mm粒级中。

表2 铜物相分析结果

Table 2 The analysis results of copper phase

| 相名称 | 原生硫化铜 | 次生硫化铜 | 氧化铜 | 总铜 |
|-------|-------|-------|------|--------|
| 含量/% | 9.10 | 13.88 | 1.44 | 24.42 |
| 占有率/% | 37.26 | 56.84 | 5.90 | 100.00 |

表3 钼物相分析结果

Table 3 The molybdenum phase analysis of Cu-Mo bulk concentrate

| 相名称 | 氧化钼 | 辉钼矿 | 总钼 |
|-------|-------|-------|--------|
| 含量/% | 0.001 | 0.489 | 0.490 |
| 占有率/% | 0.20 | 99.80 | 100.00 |

由表2可知, 矿石中次生铜矿物含量越高, 铜精

收稿日期: 2012-07-10

基金项目: 十二五支撑计划项目(2012BAE06B05); 十二五863计划项目(2012AA061501)

作者简介: 刘子龙(1972-), 男, 博士研究生, 高级工程师, 主要研究方向为选矿技术及有色金属冶金。

矿品位越高,同时导致钼精矿含铜高,需消耗大量的抑制剂才能使钼精矿含铜降至0.5%以下^[2]。

2 试验结果与讨论

2.1 磨矿细度试验

试验流程为一次粗选和二次扫选。磨矿细度条件试验结果见图1。

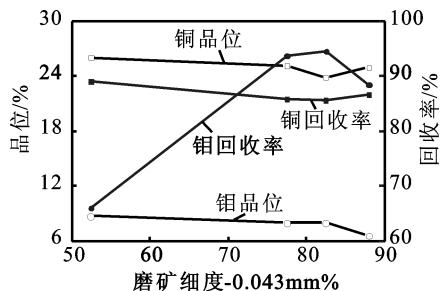


图1 磨矿细度试验结果

Fig. 1 The test results of the grinding fineness

图1结果表明,随着再磨细度的增加,钼精矿钼品位和回收率随之增加,当再磨细度大于82.5% - 0.043mm时,若继续提高再磨细度,铜钼分离的选别指标增加不明显,且钼的品位有下降的趋势。所以,适宜的再磨细度为-0.043mm 82.5%。

2.2 抑制剂的选择与用量试验

铜钼分离抑制剂种类繁多,通过对硫化钠、巯基乙酸钠、硫氢化钠、水玻璃、BK510、高锰酸钾等抑制剂进行大量的对比试验,最后选择硫氢化钠、水玻璃和高锰酸钾联合用药作为抑铜浮钼的抑制剂。

2.2.1 联合用药机理分析

硫氢化钠、水玻璃和高锰酸钾在分离铜钼混合精矿抑制铜矿物、脉石矿物形成抑制性亲水薄膜有以下三种情况:

(1)形成亲水的离子吸附膜。当铜钼分离矿浆中存在过量的HS⁻和S²⁻离子时,硫化铜矿物表面可吸附它们,形成亲水的离子吸附膜^[8]。

(2)形成亲水的胶体薄膜。水玻璃在水中生产硅酸胶粒,吸附于硅酸盐矿物表面上,会形成亲水的胶体抑制薄膜。

(3)形成亲水的化合物薄膜。黄铜矿和辉铜矿被高锰酸钾抑制,高锰酸钾可使铜的硫化矿物表面氧化,并在矿物表面生成亲水的CuMnO₄抑制薄膜。

2.2.2 硫氢化钠用量试验

固定再磨细度82.5% - 0.043mm和药剂水玻璃、煤油用量,进行硫氢化钠用量试验,试验流程为一次粗选和一次精选。试验结果见图2。

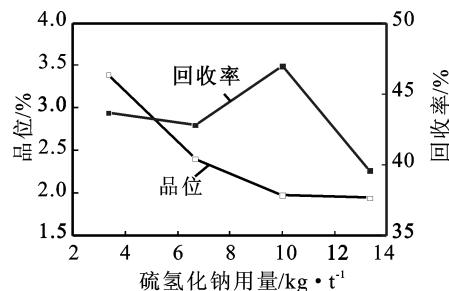


图2 硫氢化钠用量试验结果

Fig. 2 The test results of the NaHS dosage

图2结果表明,随着硫氢化钠用量的增加,钼精矿钼品位下降,确定粗选时硫氢化钠适宜的用量为3333g/t给矿。

2.2.3 水玻璃用量试验

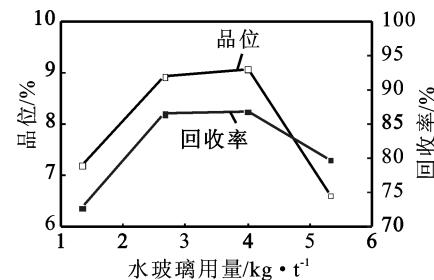


图3 水玻璃用量试验结果

Fig. 3 The test results of the sodium silicate dosage

在铜钼分离浮选过程中,添加水玻璃既可分散矿泥又能抑制脉石矿物,用量的多少直接影响到钼精矿的质量。为此,进行了水玻璃用量试验^[3]。水玻璃用量试验结果见图3。

图3结果表明,水玻璃粗选用量为4000 g/t给矿时,抑制效果较好。

2.2.4 高锰酸钾用量试验

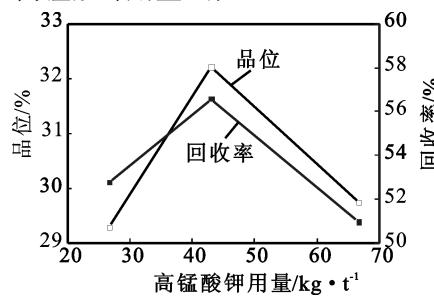


图4 高锰酸钾用量试验结果

Fig. 4 The test results of the KMnO₄ dosage

固定再磨细度和分离药剂硫氢化钠、水玻璃、煤油用量,进行高锰酸钾用量试验,试验流程为一次粗选、二次扫选和二次精选。试验结果见图4。

图 4 结果表明,高锰酸钾用量为 43g/t 给矿时,抑制微细粒铜矿物效果较好。

2.3 捕收剂煤油用量试验

固定再磨细度和分离药剂硫氢化钠、水玻璃、高锰酸钾用量,进行煤油用量试验,试验流程为一次粗选二次扫选三次精选。试验结果见图 5。

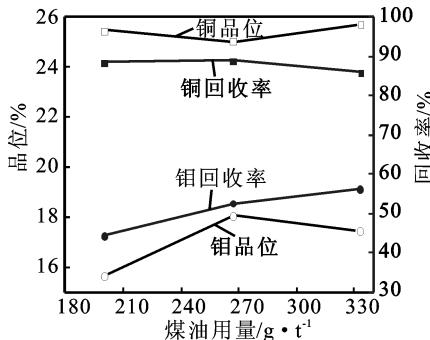


图 5 煤油用量试验结果

Fig. 5 The test results of the kerosene oil dosage

从图 5 可知,随着煤油用量的增加,钼、铜回收率均有所增加,适宜粗选煤油用量为 267 g/t 精矿。

2.4 铜钼分离回水试验

固定再磨细度和分离浮选药剂条件,进行模仿利用回水试验,利用条件试验所使用的闭路循环回水,电位-232mV。水质见表 4,试验结果见表 5。

表 4 循环回水水质分析结果

Table 4 The chemical analysis results of flotation water

| pH | 含量/mg·L ⁻¹ | | | | | | |
|-------|-----------------------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|
| | Cu | Mo | Ca | Mg | Zn | Pb | COD |
| 11.00 | 130.3 | 6.226 | 49.90 | 11.26 | 4.861 | 0.7464 | 944.16 |

表 5 回水试验结果

Table 5 The flotation result of backwater

| 产品名称 | 产率/% | 品位/% | | 回收率/% | |
|------|--------|-------|--------|--------|---------|
| | | Mo | Cu | Mo | Cu |
| 钼精矿 | 0.12 | 58.13 | 1.35 | 8.404 | 0.0059 |
| 中矿 | 19.72 | 2.985 | 24.335 | 70.928 | 17.3931 |
| 铜精矿 | 80.16 | 0.214 | 28.43 | 20.668 | 82.601 |
| 混合精矿 | 100.00 | 0.83 | 27.59 | 100.00 | 100.00 |

Nagaraj^[4]以 Na₂S 和 NaHS 调整矿浆电位从-100mV 调到-600mV 电位区后发现,辉钼矿能够上浮。辉钼矿在强还原电位下具有可浮性是进行铜钼混合精矿分离的基础,而硫化铜只有在强还原电位下才能受到抑制是铜钼分离困难,抑制剂用量大,分

离过程不稳定,随浮选时间延长抑制作用消失的根本原因。

循环水 pH 值随循环次数的增加而随之不断的增加,矿浆黏度也会相应加大,但矿浆电位在-230mV 到-290mV 之间波动,不会影响辉钼矿上浮。粗选虽有大量的铜矿物上浮,在精选各作业适当添加硫氢化钠,并与高锰酸钾配合作用下,铜矿物被有效抑制,并得到铜含量低于 1.50% 的合格钼精矿。

2.5 综合条件试验

在再磨细度 82.5% - 0.043mm, 硫氢化钠 12127kg/t 精矿, 水玻璃 9 332 g/t 精矿, 煤油 521 g/t 精矿, 高锰酸钾 43 g/t 精矿的条件下, 利用回水进行综合条件试验, 试验结果见表 6。

表 6 综合试验结果

Table 6 The comprehensive test results

| 产品名称 | 产率/% | 品位/% | | 回收率/% | |
|------|--------|-------|--------|--------|--------|
| | | Mo | Cu | Mo | Cu |
| 钼精矿 | 0.09 | 53.79 | 0.995 | 4.99 | 0.003 |
| 中矿 | 20.15 | 1.242 | 29.188 | 74.99 | 21.586 |
| 铜精矿 | 79.76 | 0.253 | 26.79 | 20.02 | 78.411 |
| 混合精矿 | 100.00 | 1.01 | 27.25 | 100.00 | 100.00 |

3 闭路试验

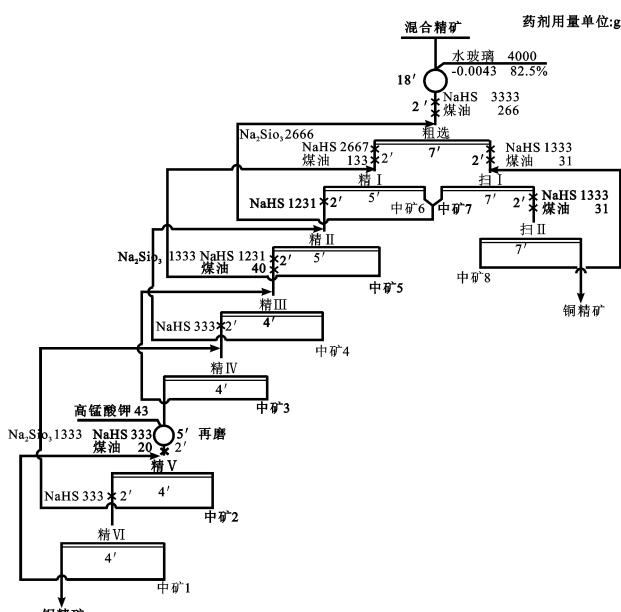


图 6 闭路试验流程及工艺条件

Fig. 6 Closed-circuit flotation testing processes and process conditions

在较佳综合条件基础上,按照生产现场分离工艺流程进行闭路试验,试验流程及工艺条件见图6,结果见表7。

表7 全流程闭路试验结果

Table 7 The results of closed-circuit flotation test

| 产品名称 | 产率/% | 品位/% | | 回收率/% | |
|------|--------|--------|-------|--------|--------|
| | | Mo | Cu | Mo | Cu |
| 钼精矿 | 0.551 | 55.73 | 0.64 | 68.11 | 0.02 |
| 铜精矿 | 99.449 | 0.1447 | 21.36 | 31.89 | 99.98 |
| 混合精矿 | 100.00 | 0.451 | 21.25 | 100.00 | 100.00 |

5 结 论

(1) 铜钼分离的关键是根据所处理矿物的特性,选择合适的工艺流程和筛选有效的浮选分离的药剂制度。用硫氢化钠代替硫化钠抑制铜矿物,水玻璃抑制易浮碳酸盐和硅酸盐矿物,高锰酸钾抑制微细粒次生铜矿物,在利用回水体系下,实现了铜钼的有效分离,获得钼品位 55.73%,含铜 0.64%,钼回收率 68.11% 的钼精矿;铜品位 21.36%,含钼 0.1447%,铜回收率 99.98% 的铜精矿。

(2) 本次试验研究在每个作业点都添加抑制剂。分离药剂制度为硫氢化钠 12127 g/t,水玻璃 9332 g/t,高锰酸钾 43 g/t 和煤油 521 g/t。根据试验结果,发现随着精选次数的增加,钼的品位呈梯度上升,精选五次泡沫即已达到产品要求(钼 54.93%,铜 0.82%),故在实际生产过程中,药剂用

量还有下降空间,回收率还有上升空间。

(3) 该试验分离工艺硫氢化钠用量为 12.13kg/t,比原实际生产硫化钠用量 43.60kg/t 降低了 72.18%,最终获得合格钼精矿产品,既减少药剂对回水的影响,提高了分离浮选钼回收率,又降低了生产作业成本,为该大型低品位斑铜矿铜钼资源的综合利用提供技术支撑,对同类型矿山实现铜钼分离工作有借鉴作用。

参考文献:

- [1] 长春黄金研究院. 30000t/d 铜钼选厂流程考查报告 [R]. 长春:长春黄金研究院, 2010.
- [2] 马晶, 张文征, 李枢本. 钼矿选矿(第2版) [M]. 北京:冶金工业出版社, 2008. 10.
- [3] 杨凤、张磊、刘强, 等. 铜钼混合精矿分离浮选试验研究 [J] 黄金, 2011(7):48.
- [4] Nagaraj DR. The mechanism of sulfide depression with functionalized synthetic polymers [J]. Symp Electrochem (Miner Metall Process), 1992(5):213-219.
- [5] 朱玉霜、朱建光. 浮选药剂的化学原理 [M]. 长沙:中南工业大学出版社, 1996. 324.
- [6] 龚明光. 泡沫浮选 [M]. 北京:冶金工业出版社, 2008. 136.
- [7] 薛光、任文生、薛元昕. 金银湿法冶金及分析测试方法 [M]. 北京:科学出版社, 2009. 105.
- [8] 武薇, 童雄. 简述浮选药剂进展和应用 [J]. 矿产综合利用, 2011(5):5-6.

Investigation on Separation of Copper-molybdenum Bulk Concentrate

LIU Zi-long^{1,2}, YANG Hong-ying¹, TONG Lin-lin¹

(1. School of Material and Metallurgy Northeastern University, Shenyang, Liaoning, China;
2. China Gold Inner Mongolia Mining Co., Ltd., Manzhouli, Inner Mongolia, China)

Abstract: In flotation the copper-molybdenum bulk concentrate is difficultly separated. The reason is that the contents of molybdenite and copper distribution in the -0.043mm of bulk concentrate are 77.30% and 65.77%, respectively. In the experiment, the bulk concentrate is firstly thickened and dereaganted, then add sodium silicate and NaHS as depressor of the gangue and copper minerals; add oxidant potassium permanganate to depress the ultra-fine size secondary copper minerals. With the condition of fine size (82.5% passing 0.043 mesh) and the closed water circuit, the closed process of experiment is one roughing, two scavenging, four cleaning, two cleaning after scrubbing. The effective copper and molybdenum separation is achieved. The grade of molybdenum concentrate is 55.73% Mo, 0.64% Cu with recovery of 68.11%, while the grade of copper concentrate is 21.36% Cu, 0.1447% Mo with recovery of 99.98%.

Key words: Copper-molybdenum bulk concentrate; Sodium hydrosulfide; separation of copper and molybdenum; Despresor