

铜钼混合精矿预处理强化铜钼分离研究进展

马敏洁¹, 韩跃新¹, 李慧²

1. 东北大学资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819;
2. 沈阳建筑大学 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110819

中图分类号: TD952.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2023)03-0043-08
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2023.03.004

摘要 铜钼硫化矿常常紧密共生且可浮性相近, 二者的浮选分离一直是选矿研究的重点。铜钼矿石一般采用浮选方法进行分离, 铜钼混合浮选—铜钼分离是目前工业上应用最为广泛的工艺, 在混合浮选之后, 通常先进行预处理, 尽可能脱除铜钼混合精矿中的浮选药剂以及矿物表面残余的药剂, 为铜钼分离提供条件。本文将铜钼分离预处理工艺分为三大类: 一是解吸脱药法, 二是机械脱药法, 三是矿物表面的氧化处理。前两种是目前比较常用的预处理脱药方法, 但仍存在着流程复杂、有污染等特点, 而矿物表面的氧化处理除了可以达到脱药的目的, 还可以实现铜钼矿物的表面氧化, 增大铜钼的可浮性差异。铜钼混合精矿浮选分离预处理工艺研究对改善铜钼混合精矿的分选效果具有重要意义。

关键词 铜钼混合精矿; 分离浮选; 预处理; 脱药

钼是一种珍贵的高熔点有色金属, 是重要的国家战略金属资源。它具有热膨胀系数低、导电性能好、耐磨耐腐蚀的优异性能, 被广泛应用于机械制造、冶金、电子、船舶、化工和航空航天等行业。钼在地壳中的含量约为 0.001%^[1]。我国的钼矿资源非常丰富, 占世界钼资源总量的 37% 左右^[2], 且在陕西、河南、河北和辽宁等地分布广泛^[3-4]。

辉钼矿是钼的主要来源矿物, 自然界中辉钼矿大部分与硫化铜矿物(尤其是与黄铜矿)共生, 形成铜钼共生矿石。铜钼矿石一般采用浮选方法进行处理, 铜钼混合浮选—铜钼分离是目前工业上应用最为广泛的工艺。然而, 铜钼矿石结构致密, 且黄铜矿与辉钼矿润湿性差异小, 天然可浮性接近, 混合浮选后的矿物表面残余药剂严重制约了后续的铜、钼的浮选分离。因此, 进一步浮选分离铜钼混合精矿前一般要经过预处理工艺。

为了改善铜钼矿物的分选指标, 国内外的学者在预处理方面做了大量研究。一方面, 研究铜钼混合精矿脱药方式, 以在一定程度上对脱药过程进行优化; 另一方面, 研究铜钼混合精矿表面氧化方式, 从而增大铜钼混合精矿中铜钼矿物可浮性的差异, 为铜钼有效分离创造条件。

1 辉钼矿和黄铜矿的结构性质及可浮性

1.1 辉钼矿

自然界中存在的辉钼矿主要有两种结构类型, 分别为六方晶系和三方晶系, 其中以六方晶系为主, 自然界中最常见的晶体结构是具有完整解离的 2H 型, 结构如图 1 所示。辉钼矿的化学式为 MoS_2 , 其中钼原子全在一个平面, 呈夹心状位于两个硫原子中间, 即 S-Mo-S 三重结构。辉钼矿晶体层内主要以化学键力相连, 层间主要以范德华力相连^[5]。

当 pH 值在 2.7~6.9 范围内, 辉钼矿的可浮性较好, 浮选回收率大于 75%, 当 pH>6.9 之后, 随 pH 值增大, 浮选回收率缓慢降低。表明在酸性条件和中性条件下, 辉钼矿可浮性较好, 但在碱性条件下, 随 pH 值增大, 可浮性降低^[6]。

1.2 黄铜矿

黄铜矿属于四方晶系, 晶体结构属于混合型的半导体结构^[7], 单位晶胞中含有 4 个铁原子、4 个铜原子以及 8 个硫原子, 其中硫原子、铜原子以及铁原子两两相互形成四面体配位, 硫离子位于结构中心, 铁离

收稿日期: 2023-05-03

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52274256; 51904222)

作者简介: 马敏洁(1997—), 女, 硕士研究生, 研究方向为资源综合利用, Email: 2014712864@qq.com。

通信作者: 李慧(1984—), 女, 讲师, 博士, Email: shanhuispring@126.com。

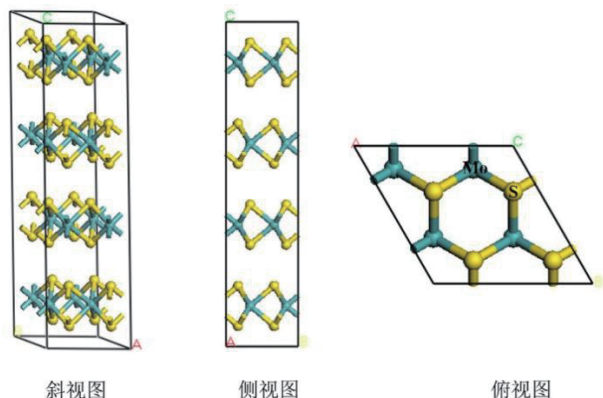


图1 辉钼矿的晶体结构示意图

Fig. 1 Crystal structure of molybdenite

子和铜离子位于四面体的角顶。在黄铜矿晶胞中 S 原子共有 4 套位点,铁、铜只有两套位点,故其结构基元为 $\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{S}_4$ ^[8-9]。黄铜矿的晶体结构如图 2 所示。

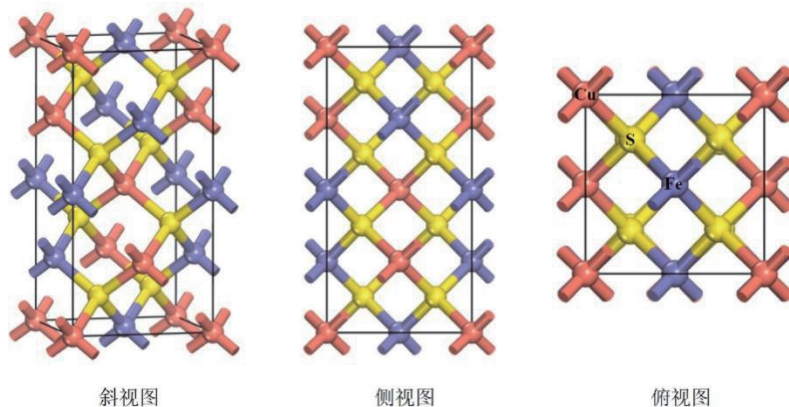


图2 黄铜矿晶体结构示意图

Fig. 2 Crystal structure of chalcopyrite

造成这种局面的主要原因是捕收剂会较牢固地占据黄铜矿表面的活性位点^[12],阻碍铜抑制剂的吸附,使黄铜矿难以被有效抑制。

吴莉娟等采用新型斜板浓密机对铜钼混合精矿进行脱药预处理,使铜精矿中的钼回收率由 20% 降到 10% 左右,钼精矿含铜品位由 3.5% 降低到 2%^[13]。甲玛铜钼混合精矿因药剂、微细粒泥和辉钼矿紧密吸附,导致钼精矿钼品位及回收率很难提高,经过脱药预处理后,可获得钼精矿钼品位为 45.19%、作业回收率为 82.05%,铜精矿铜品位为 23.58%、作业回收率 99.95% 的生产指标^[14]。杨凤对国内某大型铜钼混合精矿进行分离浮选试验研究,在分离前对精矿进行强化脱药,显著改善了铜钼分离效果^[15]。

大量的研究与实践表明,要解决铜钼混合精矿脱药的问题,对铜钼混合精矿进行预处理是最有效的手段。

3 铜钼混合精矿的预处理

目前,国内外对铜钼混合精矿分离前的预处理工

在强碱性环境下,矿物表面会生成氧化物沉淀,即黄铜矿中的铁离子与氢氧根离子生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀,氧化物沉淀会附着在黄铜矿表面,造成黄铜矿可浮性下降,同时,在酸性条件下,可浮性较差的原因主要是某些“干扰离子”的影响。而在其他的较宽的 pH 范围内,黄铜矿的可浮性较好^[10-11]。

2 铜钼浮选分离的难点

铜钼矿石一般采用浮选方法进行分离回收,主要流程包括:混合—分离浮选工艺、优先浮选工艺和等可浮选工艺,其中混合—分离浮选工艺是目前工业上应用最为广泛的。一般根据辉钼矿的天然可浮性好于黄铜矿的特点,采用抑铜浮钼分离工艺。混合—分离浮选工艺虽然具有高效性等显著的特点,但铜钼混合精矿分离时,脱药是一大难题,其效果的好坏直接影响铜钼分离指标。

艺主要包括解吸脱药、浓缩脱药、氧化预处理等。

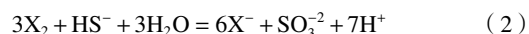
3.1 解吸脱药法

解吸脱药法是通过向铜钼混合精矿浆中添加药剂直接或间接解吸矿物表面的残存药剂。用于解吸的药剂可以是硫化钠、硫氢化钠和活性炭。

3.1.1 化学解吸法

对于硫化钠和硫氢化钠,它们是利用其表面吸附力强的特点解吸矿粒表面的药剂。当矿浆 pH 大于 8 时,硫化钠或硫氢化钠在溶液中大部分以 HS^- 形式存在, HS^- 对重金属离子具有比巯基捕收剂更强的亲和力,即使在硫化矿物表面巯基捕收剂存在的情况下也有可能挤掉巯基产物,自身吸附在上面。它们与吸附在矿物表面上的黄原酸盐及双黄药发生反应,见式 (1)、(2):





如上两式所示,HS⁻离子可以解吸矿物表面的黄原酸盐,同时可以将双黄药氧化成黄原酸离子,这样就达到矿物表面的清洗作用,因此对硫化铜矿物起到抑制作用。在生产实践中,常将硫化钠当作黄铜矿的有效抑制剂,而导致其脱药的作用被忽略^[16]。

云南普朗铜矿区^[17]在铜钼分离前除了利用再磨脱除一部分残留药剂之外,再磨后的铜钼分离时加硫化钠,一方面去除残余药剂,另一方面抑制黄铜矿。黄翔^[18]等人在西藏甲玛铜钼矿浮选试验中,采用硫化钠对铜钼混合精矿脱药,通过闭路试验,得到了钼品位为48.49%、回收率为86.95%的钼精矿,和铜品位为32.23%、回收率为95.19%的铜精矿。

3.1.2 活性炭解吸法

活性炭吸附也是一种常用的脱药方式。活性炭更多的是吸附矿浆中的药剂,然后使吸附在矿粒表面的药剂返回到矿浆中。活性炭具有丰富的微孔结构和较大的比表面积,可以很好地吸附残余药剂^[19-21]。尤其对丁基黄药和松醇油有很强的吸附作用^[22]。

管晓颖等^[23]进行了铜钼精矿的残余药剂测量及活性炭脱药试验,结果表明活性炭对铜钼混合精矿矿浆可以进行有效的脱药,当活性炭用量为3 kg/t时,混合精矿中残余药剂基本被吸附干净,但当用量超过3 kg/t时,会对后续的分选试验造成影响,增大浮选药剂用量。但是也有研究表明,活性炭只能去除矿浆中残余捕收剂,而无法有效去除黄铜矿表面吸附的残留捕收剂^[24]。也有研究表明活性炭和硫化钠配合使用时,分离浮选效果更好。陈建华等^[25]采用活性炭和硫化钠配合用于铜铅、铜钼混合精矿的脱药,后续分离浮选铜和锌的浮选回收率均显著提高。

当活性炭吸附材料中的污染物超标或者达到饱和时,活性炭将具有污染性,吸附材料就变成了污染物质,而活性炭再生需要成本^[26],但活性炭脱药法因其在脱药前无需浓缩,搅拌数分钟即可,与其他脱药方式相比具有较大优势^[27],因此实际生产中应用比较广泛。在混合精矿再磨过程中添加活性炭效果会更好。

3.2 浓缩脱药法

浓缩脱药是通过将矿浆多次浓缩脱水以脱除其中的药剂。对于铜钼混合精矿,一般浓缩到固体含量45%~60%^[10]。浓缩脱药多是采用旋流器或浓密机对混合精矿进行浓缩脱药,脱药后进行浮选分离。

刘迎春等为了达到钼精矿提质除杂目标^[28],将混合粗精矿浓缩脱药,经过一段再磨、一次或两次擦洗、多次精选的工艺流程,即可生产出品位57%的钼精矿,精选回收率达到97%。雷贵春^[29]采用旋流器对德兴铜矿铜钼混合精矿进行浓缩脱药,不仅使钼精矿钼品

位提高0.63个百分点、钼回收率提高11.14个百分点,还使硫化钠用量下降32.17%、选钼成本降低50%,取得了显著的经济效益。李春菊等^[30]在对江西铜业集团公司德兴铜矿的铜钼混合精矿特性分析的基础上,在铜钼混合精矿分选前采用特种旋流器进行预处理,不仅可以脱除混合精矿表面的大量药剂和细泥,还具有浓缩作用,降低浮选药剂用量,使铜钼分选的作业率提高了11.41个百分点。刘子龙等^[31]对内蒙古大型铜钼矿进行铜钼分离试验研究,首先对铜钼混合精矿进行浓密脱药,以水玻璃和硫氢化钠作为脉石矿物和铜矿物的抑制剂,通过一次粗选、四次精选和二次扫选,擦洗后再经过二次精选的闭路试验,获得了钼品位为55.73%、钼回收率为68.11%的钼精矿,铜品位为21.36%、铜回收率为99.98%的铜精矿。

虽然浓缩脱药方式效果良好,实际生产中应用较多,但其工艺流程较为复杂,浓缩溢流易产生金属损失,适应性较差,目前仍需进一步改进。

3.3 矿物表面的氧化处理

硫化铜矿物表面氧化法是一种潜在的替代方法,被认为是一种有前景的方法。黄铜矿和辉钼矿都是典型的硫化矿物,硫化矿物易氧化,在铜钼浮选之前进行氧化预处理,铜钼矿物表面会产生不同程度的氧化以及生成不同表面氧化物,这都影响着两者之间的可浮性差异,从而实现铜钼分离。目前实现矿物表面的氧化处理主要通过以下手段实现:添加氧化剂、加热或焙烧、微波活化。

3.3.1 添加氧化剂

通过向混合精矿中添加多种强氧化剂,氧化并分解铜矿物表面的疏水物质,或在碱性环境中,在铜矿物表面氧化生成亲水吸附层,人为增大铜矿物的亲水性^[32]。早期(20世纪40~90年代),最先利用次氯酸盐、二氧化锰和臭氧作为氧化剂,对硫化铜矿物进行选择表面氧化^[33-36]。Barzyk等^[37]研究认为辉铜矿的可浮性随着表面氧化的增加而降低。同时,Hirajima等^[38]在2014年的研究也证明了这一点。

近年来,还发展了等离子体预处理氧化、H₂O₂氧化处理及Fenton类试剂氧化处理等方式来提高铜钼的分离效果^[39-41]。基于表面氧化和表面润湿性的选择性转化,等离子体预处理后再进行洗涤处理可以提高辉钼矿和黄铜矿的选择性分离。Tsuyoshi Hirajima等^[42]采用等离子体对黄铜矿和辉钼矿单矿物进行处理,并在溶液中对矿物进行洗涤。发现等离子体处理能使黄铜矿接触角降低得比辉钼矿要多。而且当矿物进行洗涤后,黄铜矿的接触角不变,但辉钼矿的接触角增大。说明两种矿物在等离子体处理并洗涤后,可浮性差异变大。Chimonyo等^[40]的研究表明,H₂O₂能降

低硫化矿的浮选回收率。Hirajima 等^[42]也证明了 H_2O_2 降低了黄铜矿 (CuFeS_2) 的可浮性,并在浮选过程中对铜和钼精矿进行选择分离。Suyantara 等^[43]研究了 H_2O_2 水溶液中添加 FeSO_4 对黄铜矿和辉钼矿表面氧化及可浮性的影响。结果发现 H_2O_2 水溶液中添加 FeSO_4 可以强化黄铜矿的氧化,但对辉钼矿氧化影响不大。添加 FeSO_4 不仅能够在 H_2O_2 浓度较低的情况下抑制黄铜矿,而且可以显著减少 H_2O_2 用量。过硫酸铵 ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, APS) 是一种常见的氧化剂和漂白剂,低毒,大量应用于化妆品、食品、蓄电池等行业^[44]。严海等人^[45]研究了 APS 氧化对黄铜矿和辉钼矿可浮性及铜钼分离性能的影响,APS 可以氧化黄铜矿表面生成亲水的氧化物与氢氧化物,使黄铜矿受到抑制,而对辉钼矿的疏水性和表面性质几乎没有影响,从而实现铜钼的有效浮选分离。

这些氧化剂除了氧化作用外,还可以实现矿物表面脱药。李琳等^[46]将一些强氧化剂如氯气、过氧化氢及臭氧等加入到矿浆中对硫化矿进行氧化脱药,可以分解硫化铜矿物表面的捕收剂,或在碱性条件下,使铜矿物表面附着一层亲水氧化物吸附层。从而达到对硫化铜矿物氧化脱药的目的。翟庆祥^[12]对铜钼混合精矿进行了脱药研究,采用双氧水、高锰酸钾以及次氯酸钙对铜钼混合精矿进行氧化脱药,发现氧化脱药确实对铜钼混合精矿表面的黄药脱除具有一定的效果。

运用氧化剂对矿物表面进行氧化或者脱药,在铜钼分离方面产生了良好的效果,但是氧化作用在处理铜钼混合精矿时存在一定的缺陷,单用效果不佳,多与其他抑制剂联合使用,同时这些氧化剂具有一定的腐蚀性,部分具有毒性,药剂成本高,对环境可能会产生一定的污染,对氧化剂的加入方式以及地点还有待研究,因此,氧化剂在工业上的应用,仍然是一个挑战。

3.3.2 加热或焙烧

加热或焙烧理论上是脱除药剂的一种有效方法,把铜钼混合精矿进行加热(或者焙烧),目的是使黄铜矿、黄铁矿等矿物表面的捕收剂分解,破坏疏水膜,蒸发矿浆中起泡剂。加温脱药包括蒸汽加温矿浆及混合精矿焙烧,最大限度地让捕收剂从硫化铜矿物表面解吸下来。同时,铜矿物表面被氧化,可浮性下降,可减少抑制剂用量,而对辉钼矿的影响甚微,辉钼矿仍然保持良好的可浮性,从而实现铜钼分离。目前,主要的加温方式有加热器、焙烧、吹蒸汽等。据证实,全球约 40% 的铜钼选厂采取热处理方式,这不仅可降低硫化钠的用量,也使选矿指标明显提高^[46]。

美国塞拉特选矿厂的铜钼混合精矿 Cu 品位为 25%、含 Mo 2%~3%,经浓缩进入搅拌槽,然后进入蒸汽发生器,在 82.2 °C 条件下蒸吹 15 min 可获得较好

的分选指标。美国迈阿密选矿厂采用蒸汽加热法进行抑铜浮钼,粗精矿氧化焙烧法浮钼也取得了成功^[47]。杨松荣对白乃庙铜矿中钼精矿进行焙烧后浮选^[48],焙烧温度 550~600 °C,焙烧时间 5 min,浮选作业将钼精矿 Mo 品位从 45% 提高到 51%,提高品位的同时,也解决了钼精矿中铜含量过高的问题。

此外,关于辉钼矿和黄铜矿在氧化焙烧中的机理研究也较多,但针对铜钼混合精矿焙烧的研究相对较少。国内外研究者一般采用氧化分解—氨浸工艺处理钼精矿,焙烧温度在 600 °C 以上,能很好地将 MoS_2 氧化成 MoO_3 ^[49]。Tang 等^[50]研究了 250 °C 热处理对辉钼矿和黄铜矿浮选分离的影响,热处理后黄铜矿的氧化程度增加,黄铜矿表面的亲水物种 FeOOH 、 CuO 和 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 也增加,导致黄铜矿可浮性变差,且捕收剂无法在黄铜矿表面吸附;同时,钼精矿在热处理过程中有轻微氧化现象,且在浮选过程中容易回收。Kahrizsangi 等^[51]对辉钼矿非等温氧化动力学的研究表明,块状 MoS_2 在 350 °C 左右开始氧化。Yamamoto 等^[52]的研究也得到了类似的结果,即在 340 °C 以下的氧气氛围中, MoO_2 晶体上没有形成 MoO_3 薄膜。将 MoS_2 样品加热到 400 °C 以上时,发现了形态良好的 MoO_3 微观晶体^[53]。 MoS_2 的氧化始于氧在 MoS_2 表面的物理吸附,然后化学反应形成钼的氧化物, MoS_2 的氧化程度随加热温度的升高而加深^[54]。夏正倩等^[55]通过辉钼矿的热重分析也证实了辉钼矿在 400~500 °C 为缓慢氧化阶段,此时极少量辉钼矿被氧化;500~660 °C 为快速氧化阶段,且随着温度的上升,辉钼矿氧化速率增大。Gan 等^[56]发现对低品位钼精矿焙烧时添加钙基添加剂, MoS_2 的初始氧化温度变为 450 °C,而 CaMoO_4 和 CaSO_4 在 500 °C 以上形成。Živan D 等^[57]针对 Kissinger 法和 Ozawa 法在不同升温速率下进行 DTA-TG-DTG 研究,结果发现,黄铜矿在 300 °C 时出现放热反应,生成 SO_2 ($2\text{CuFeS}_2 + \text{O}_2 = \text{Cu}_2\text{S} + 2\text{FeS} + \text{SO}_2$);在 500 °C 时,黄铜矿解离形成的 Cu_2S 开始氧化,生成硫酸铜 ($\text{Cu}_2\text{S} + \text{SO}_2 + 3\text{O}_2 = 2\text{CuSO}_4$, $2\text{Cu}_2\text{S} + 5\text{O}_2 = 2(\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4)$);在 700 °C 以上,先前形成的硫酸铜发生离解生成 CuO 和 SO_3 。这些研究为铜钼分离加热预处理提供了可靠依据。

基于铜钼混合精矿预处理方法和关于辉钼矿和黄铜矿的选矿理论研究,加热(焙烧)技术用于铜钼混合精矿预处理是可行的,并有了较多的机理支撑,因此通过加热或焙烧来提高铜钼分离效果是有前景的。

3.3.3 微波活化

微波活化对辉钼矿本身的层状结构没有明显改变,这是因为辉钼矿呈六方板状,又具有极完全解离面,层与层之间没有化学键的连接,只是通过范德华力相连,当受到外力作用时,辉钼矿片层极易沿着解

理面滑动,但是微波的作用可以使得辉钼矿焙砂的片层状结构减少,并在表面出现了更多的鳞片状结构,这进一步证明了微波对辉钼矿的活化效果,但通过研究发现对其氧化效果并不显著。同时微波活化会使黄铜矿表面生成亲水物质,可能为铁的氧化物或者硫酸盐,降低了黄铜矿的可浮性,从而实现铜钼分离^[58]。

王苗等人^[59]曾在实验中发现微波活化预焙烧之后焙砂表面形貌变得更加松散,尺寸上出现了较为明显的变化。在无外力作用的条件下,随着微波作用时间延长,辉钼矿的片层状结构解离,出现了更多小尺寸的碎屑,这也进一步说明微波活化可以改善辉钼矿氧化焙烧过程的动力学条件。Silva^[60]对微波处理对浮选工艺的影响进行了研究,证实了微波处理下,黄铜矿比辉钼矿更容易氧化。

王志杰等^[61]采用微波活化的方法对铜钼硫化混合精矿进行了分选预处理,发现纯水和海水条件下微波作用可以使黄铜矿表面发生氧化,降低其可浮性,同时微波作用的时间和频率会对黄铜矿表面的氧化作用产生影响。海水条件下的微波作用还可以增加辉钼矿表面的疏水性,提高其可浮性,同时增大黄铜矿的亲水性。

微波能的应用是现代工业的新技术。与传统的加热方式相比,微波加热具有升温速率快、选择性强、节能环保等特点。但微波活化的应用具有一定的限制,并不是所有的矿物都能通过微波实现良好加热以及高温焙烧,这与物料自身的吸波特性有关,并且微波活化预处理时间较长,效率较低,目前在工业中的应用较少。

4 结论与展望

目前国内外研究表明,解吸脱药以及浓缩脱药法,能有效脱除铜钼混合精矿表面附着药剂,但解吸脱药需要一定成本用于活性炭的再生,浓缩脱药法流程较为复杂,且易造成金属损失,需要进一步研究。氧化预处理方式中,添加氧化剂可以氧化铜矿物表面的疏水物质,还可在其表面生成亲水吸附层,但其一般要与其他抑制剂相结合才会产生较好的效果,同时部分氧化剂具有一定的毒性和腐蚀性,易污染环境。微波活化具有升温速率快、环保节能的优点,但其预处理时间较长,效率比较低,目前应用较少。加热或焙烧预处理方式目前应用比较广泛,既能脱除药剂,也能氧化矿物,且具有较多的机理支撑,是一种应用较为广泛且发展前景较好的预处理方式,但仍存在成本较高的缺点。节约成本、简化流程以及高效的预处理方法是亟待解决的重点。

参考文献:

[1] 李尧,文申明,丰奇成,等.铜钼混合精矿浮选分离技术研究进展[J].

金属矿山,2018(7): 13-18.

LI Y, WEN S M, FENG Q C, et al. Research progress on flotation separation technology of copper-molybdenum mixed concentrate[J]. Metal Mine, 2018(7): 13-18.

[2] 赖桂华.铜钼混合精矿高效分离试验研究与应用[J].黄金,2021,42(3): 60-62+67.

LAI G H. Research and application on high efficiency separation of copper and molybdenum mixed concentrate[J]. Gold, 2021, 42(3): 60-62+67.

[3] 孟奇,崔毅琦,童雄,等.铜钼分离技术现状与趋势[J].矿冶,2014,23(2): 19-22+39.

MENG Q, CUI Y Q, TONG X, et al. Status and trend of Cu-Mo separation technology[J]. Mining and Metallurgy, 2014, 23(2): 19-22+39.

[4] WILLS, B., NAPIERMUNN, T. Mineral processing technology, 7th edition, Elsevier Science & Technology Books, Amsterdam, 2006.

[5] 赵宇航,吕晋芳,吴维明,等.铜钼矿浮选分离技术研究进展[J/OL].矿产保护与利用: 1-20[2022-10-26].

ZHAO Y H, LV J F, WU W M, et al. Research progress of flotation separation technology of Cu-Mo ore [J/OL]. Protection and Utilization of Mineral Resources: 1-20[2022-10-26].

[6] 施帅,何廷树,李慧. Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 对辉钼矿可浮性的影响对比[J].过程工程学报,2021,21(2): 153-159.

SHI S, HE T S, LI H. Effect of Ca^{2+} and Mg^{2+} on the floatability of molybdenite[J]. Chinese Journal of Process Engineering, 2021, 21(2): 153-159.

[7] 苏超,刘殿文,申培伦,等.黄铜矿和方铅矿的电化学特性及浮选行为研究进展[J].有色金属工程,2020,10(09): 79-87.

SU C, LIU D W, SHEN P L, et al. Research progress on electrochemical characteristics and flotation behavior of chalcopyrite and galena [J]. Nonferrous Metals Engineering, 20, 10(9): 79-87.

[8] 熊道陵,陈湘清,蒋玉仁.含钙物质对黄铜矿和黄铁矿浮选行为的影响[J].湖南有色金属,2004(6): 8-10.

XIONG D L, CHEN X Q, JIANG Y R. Effect of calcium-containing substances on flotation behavior of chalcopyrite and pyrite[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2004(6): 8-10.

[9] 郑锡联.新型抑制剂在铜钼分离中的试验研究[D].赣州:江西理工大学,2012.

ZHENG X L. Experimental study on new inhibitors in the separation of copper and Molybdenum [D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2012.

[10] 管晓颖.铜钼矿浮选分离多因素交互影响研究[D].北京有色金属研究总院,2016.

GUAN X Y. Study on multi-factor interaction of flotation separation of copper and molybdenum ore [D]. Beijing Nonferrous Metals Research Institute, 2016.

[11] 蒋素芳,叶从新,魏党生,等.西藏某钼硫矿等可浮选矿工艺研究[J].矿山机械,2016,44(5): 58-62.

JIANG S F, YE C X, WEI D S, et al. Research on flotation beneficiation Technology of a molybdenum sulfide ore in Xizang Province[J]. Mining & Mining Machinery, 2016, 44(5): 58-62.

[12] 张梅,黄凌云,蓝卓越,等.黄铜矿浮选研究进展[J].矿产保护与利用,2022,42(2): 172-178.

ZHANG M, HUANG L Y, LAN Z Y, et al. Research progress of chalcopyrite flotation[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022, 42(2): 172-178.

[13] 吴莉娟.一种用于铜钼混合精矿脱药的斜板浓密机[P].四川省,会理县马鞍山矿山废石综合利用有限责任公司,2014-07-23.

- WU L J. A inclined plate thickener used for demedicating copper-molybdenum mixed concentrate[P]. Sichuan Province, Huili County Maanping Mine Waste Comprehensive Utilization Co., LTD., 2014-07-23.
- [14] 周厚文, 解钊, 刘明实, 等. 低品位铜钼精矿三级流动性脱药铜钼分离试验研究[J]. 甘肃冶金, 2021, 43(5): 5-9.
- ZHOU H W, XIE Z, LIU M S, et al. Experimental study on separation of Cu-Mo from low-grade Cu-Mo concentrate with three-stage fluidity[J]. Gansu Metallurgy, 2021, 43(5): 5-9.
- [15] 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, 32(7): 48-51.
- YANG F, ZHANG L, LIU Q, et al. Experimental study on separation and flotation of Cu-Mo mixed concentrate[J]. Gold, 2011, 32(7): 48-51.
- [16] 翟庆祥. 含铜钼精矿脱药过程中黄药的迁移与转化规律研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2014.
- ZHAI Q X. Study on migration and transformation of xanthate during depharmacizing of molybdenum-bearing copper concentrate [D]. Sshenyang: Northeastern University, 2014.
- [17] 杨建文. 浅析云南普朗铜矿区铜钼分离浮选中硫化钠的作用[J]. 新疆有色金属, 2022, 45(1): 37-39.
- YANG J W. Analysis on the role of sodium sulfide in Cu-Mo separation flotation in Pulang copper mine, Yunnan Province[J]. Xinjiang Nonferrous Metals, 2022, 45(1): 37-39.
- [18] 黄翔, 杜浩荣, 肖日鹏, 等. 西藏甲玛铜钼矿浮选试验研究[J]. 矿冶, 2015, 24(4): 17-21.
- HUANG X, DU H R, XIAO R P, et al. Experimental study on flotation of jama copper-molybdenum ore in Xizang Province[J]. Mining and Metallurgy, 2015, 24(4): 17-21.
- [19] 李琳, 吕宪俊, 栗鹏. 钼矿选矿工艺发展现状[J]. 中国矿业, 2012(5): 99-103+107.
- LI L, LV X J, LI P. Development status of molybdenum ore dressing process[J]. China Mining, 2012(5): 99-103+107.
- [20] 俞皓. 活性炭在我国环境保护中的应用及再生技术[J]. 环境污染与防治, 1982(6): 20.
- YU H. Application of activated carbon in environmental protection of our country and regeneration technology [J]. Environmental Pollution and Control, 1982, (6): 20.
- [21] 周政, 石磊, 邱允武. 某铜钼矿选矿工艺试验研究[J]. 矿产综合利用, 2014(4): 25-29.
- ZHOU Z, SHI L, QIU Y W. Experimental study on beneficiation process of a copper molybdenum ore[J]. Comprehensive Utilization of Mineral Resources, 2014(4): 25-29.
- [22] 林桓. 用活性炭处理含黄药2#油污水[J]. 黄金, 1989, 金,(7): 40-45.
- LIN H. Treatment of Xanthate 2# oil wastewater with activated carbon[J]. Gold, 1989, 金,(7): 40-45.
- [23] 管晓颖, 宋永胜, 李文娟, 等. 铜钼混合精矿残余药剂测量及脱药试验研究[J]. 稀有金属, 2017, 41(7): 810-815.
- GUAN X Y, SONG Y S, LI W J, et al. Study on residual reagent measurement and dedrug test of Cu-Mo mixed concentrate[J]. Rare Metals, 2017, 41(7): 810-815.
- [24] 魏守岩. 铜钼混合精矿残余药剂测量及脱药试验研究[J]. 世界有色金属, 2017(14): 254-255.
- WEI S Y. Study on residual reagent measurement and dedrug test of Cu-Mo mixed concentrate[J]. World Nonferrous Metals, 2017(14): 254-255.
- [25] 陈建华. 铜钼混合精矿浮选分离试验研究[J]. 中国矿业, 2011, 20(11): 78-86.
- CHEN J H. Experimental study on flotation separation of copper and zinc mixed concentrate [J]. China Mining, 2011, 20(11): 78-86.
- [26] 郭菲菲. 活性炭吸附去除水中阿特拉津及臭氧微气泡原位再生效能[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2021.
- GUO F F. In situ regeneration of Atrazine and ozone microbubbles by activated carbon adsorption in water [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2021.
- [27] 牛芳银, 马晶, 万宏民, 等. 提高某难选钼矿钼精矿品位的试验研究[J]. 中国钼业, 2014, 38(1): 38-40.
- NIU F Y, MA J, WAN H M, et al. Experimental study on improving molybdenum concentrate grade of a refractory molybdenum ore[J]. China Molybdenum Industry, 2014, 38(1): 38-40.
- [28] 刘迎春. 浮选条件对巯基乙酸抑制效果的影响试验[J]. 现代矿业, 2014, 30(9): 196-197+209.
- LIU Y C. Effect of flotation conditions on inhibition effect of sodium mercaptoacetate[J]. Modern Mining, 2014, 30(9): 196-197+209.
- [29] 雷贵春. 旋流器在德兴铜矿铜钼分离工艺中的应用[J]. 矿冶, 2005(1): 32-36.
- LEI G C. Application of cyclone in Cu-Mo separation process of Dexing copper mine[J]. Mining and Metallurgy, 2005(1): 32-36.
- [30] 李春菊, 郑德雪. 预处理新工艺回收伴生钼的研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2005(6): 24-26+37.
- LI C J, ZHENG D X. Study on recovery of associated molybdenum by a new pretreatment process[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2005(6): 24-26+37.
- [31] 刘子龙, 杨洪英, 佟琳琳. 内蒙古大型铜钼矿铜钼分离试验研究[J]. 矿产综合利用, 2013(1): 30-33.
- LIU Z L, YANG H Y, TONG L L. Experimental study on separation of copper and molybdenum from large copper-molybdenum ore in Inner Mongolia[J]. Comprehensive Utilization of Mineral Resources, 2013(1): 30-33.
- [32] 王剑, 刘子龙, 陈国宝, 等. 铜钼浮选分离中硫化钠的消耗机理[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2018, 39(3): 362-366.
- WANG J, LIU Z L, CHEN G B, et al. Consumption mechanism of sodium sulfide in flotation separation of copper and molybdenum[J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2018, 39(3): 362-366.
- [33] 张军成. 铜钼矿石的选矿及铜铝分离工艺[J]. 矿业快报, 2006(8): 13-15+28.
- ZHANG J C. Beneficiation and copper-aluminum separation process of copper-molybdenum ore[J]. Mining Express, 2006(8): 13-15+28.
- [34] NATHANIEL A, YOUNG O. Flotation recovery of molybdenite: US Patent 2559104[P]. 1951.
- [35] CURTIS, C. Process of Purifying Molybdenite Concentrates. US Patent 2238250 [P]. 1941.
- [36] ODAKA T, MIYASHITA H, NAKAYAMA R. Purification of Molybdenum Mineral JPPatent H5-195106[P]. 1993.
- [37] BARZYK W, MALYSA K, POMIANOWSKI A. The influence of surface oxidation of chalcocite on its floatability and ethyl xanthate sorption[J]. Int. J. Miner. Process. 1981 (8): 17-29.
- [38] HIRAJIMA, T, MORI M, ICHIKAWA O, et al. Selective flotation of chalcopyrite and molybdenite with plasma pre-treatment[J]. Minerals Engineering, 2014(66-68): 102-111.
- [39] MAY F, GOCK E, VOGT V, et al. Plasma-modification of sulfides for optimizing floatation properties[J]. Minerals Engineering, 2012(35): 67-74.
- [40] CHIMONYO W, WIESE J, TADIE M, et al. The use of oxidizing agents for control of electrochemical potential in flotation, Canadian

- Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Quebec, (2016) Canada.
- [41] WISNU S, TSUYOSHI H, HAJIM E M, et al. Effect of Fenton-like oxidation reagent on hydrophobicity and floatability of chalcopyrite and molybdenite[J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2018(554): 34–48.
- [42] TSUYOSHIHIRAJIMA, HAJIME MIKI, GDEPANDHEWIS-NUSUYANTARA, et al. Selective flotation of chalcopyrite and molybdenite with H_2O_2 oxidation[J]. Elsevier Ltd, 2017, 100.
- [43] SUYANTARA, G., HIRAJIMA, T., MIKI, H., et al. Effect of H_2O_2 and potassium amyl xanthate on separation of enargite and tennantite from chalcopyrite and bornite using flotation[J]. *Minerals Engineering*, 2020(152): 106371.
- [44] 李冠男, 蒋慧灵, 杨守生. 过硫酸铵的热稳定性研究[J]. *安全与环境学报*, 2011, 11(3): 191–195.
LI GUANNAN, JIANG HUILING, YANG SHOUSHENG. Thermal stability of ammonium persulfate[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2011, 11(3): 191–195.
- [45] 严海, 杨丙桥, 曾梦媛, 等. 过硫酸铵在硫化铜钼矿分离中的应用及机理[J]. *中国有色金属学报*, 2022, 32(1): 279–285.
YAN HAI, YANG BINGQIAO, ZENG MENGYUAN, et al. Application and mechanism of ammonium persulfate in separation of copper sulfide molybdenum ore[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2022, 32(1): 279–285.
- [46] 李琳, 吕宪俊, 栗鹏. 钼矿选矿工艺发展[J]. *中国矿业*, 2012, 21(2): 99–103+107.
LI LIN, LV XIANJUN, LI PENG. Development of molybdenum ore dressing process[J]. *China Mining*, 2012, 21(2): 99–103+107.
- [47] 李家庆. 美国铜钼矿现状及发展趋势[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 1978(9): 48–54.
LI JIAQING. Status and Development Trend of copper ore dressing in USA[J]. *Nonferrous Metals (Smelting Part)*, 1978(9): 48–54.
- [48] 杨松荣. 对白乃庙铜钼矿铜钼分离流程的探讨[J]. *有色矿山*, 1989(2): 25–28.
YANG SONGRONG. Discussion on the separation process of copper and molybdenum in Bainaimiao Copper Mine [J]. *Non-ferrous Mine*, 1989 (2): 25 — 28.
- [49] 张启修, 赵秦生. 钨钼冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005.
ZHANG QIXIU, ZHAO QINSHENG. Tungsten and molybdenum Metallurgy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2005.
- [50] TANG X, CHEN Y, LIU K, et al. Selective flotation separation of molybdenite and chalcopyrite by thermal pretreatment under air atmosphere[J]. *Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 583: 123958.
- [51] KAHRIZSANGI R, ABBASI M, SAIDI A. Model-fitting approach to kinetic analysis of non-isothermal oxidation of molybdenite, Iranian journal of chemistry & chemical engineering international English edition, 2007, 26(2): 119–123.
- [52] YAMAMOTO M, EINSTEIN T, FUHRER M, et al. Anisotropic etching of atomically thin MoS_2 , *J. Phys. Chem. C*, 2013, 117(48): 25643–25649.
- [53] WANG J, ROSE K, LIEBER C. Load-independent friction: MoO_3 nanocrystal lubricants[J]. *J. Phys. Chem. B*, 2003(103): 8405–8409.
- [54] SPYCHALSKI W, PISAREK M, SZOSZKIEWICZ R. Microscale insight into oxidation of single MoS_2 crystals in air, *J. Phys. Chem. C*, 2017, (121): 26027–26033.
- [55] 夏正倩, 刘晨辉, 张梦萍, 等. 辉钼矿微波氧化焙烧法制备三氧化钼[J]. *有色金属工程*. 2021, 11(5): 38–44.
XIA ZHENGQIAN, LIU CHENHUI, ZHANG MENGPIG, et al. Preparation of molybdenum trioxide by microwave oxidation roasting of molybdenite [J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2021, 11(5): 38–44. (in Chinese).
- [56] GAN M, FAN X, CHEN X, et al. Reaction mechanisms of low-grade molybdenum concentrate during calcification roasting process[J]. *中国有色金属学报(英文版)*, 2016, 26(11): 3015–3023.
- [57] ŽIVKOVIĆ Ž, MITEVSKA N, SAVOVIĆ V. Kinetics and mechanism of the chalcopyrite-pyrite concentrate oxidation process[J]. *Thermochimica Acta*, 1996(282-283): 121–130.
- [58] 蒋永林. 辉钼矿微波氧化焙烧基础理论研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2018.
JIANG YONGLIN. Study on Basic Theory of Molybdenite Microwave Oxidation Roasting [D]. Kunming: Kunming. University of Science and Technology, 2018.
- [59] 王苗, 杨双平, 庞锦琨, 等. 微波活化预焙烧对辉钼矿焙砂脱硫影响研究[J]. *矿冶工程*, 2018, 38(5): 115–118.
WANG MIAO, YANG SHUANGPING, PANG JINKUN, et al. Effect of microwave activated preroasting on desulfurization of molybdenite calcine[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2018, 38(5): 115–118.
- [60] G. R. da Silva, K. E. Waters. The effects of microwave irradiation on the floatability of chalcopyrite, pentlandite and pyrrhotite[J]. *Advanced Powder Technology*, 2018, 29(12).
- [61] 王志杰, 李育彪, 王洪铎, 等. 微波预处理对铜钼硫化矿海水浮选的影响机理[J]. *金属矿山*, 2020(2): 19–23.
WANG ZHIJIE, LI YUBIAO, WANG HONGDUO, et al. Effect mechanism of Microwave Pretreatment on Seawater Flotation of Cu–Mo sulfide Ore[J]. *Metal Mine*, 2020(2): 19–23.

Research Progress on Pretreatment Technology and Separation of Copper–molybdenum Bulk Concentrate

MA Minjie¹, HAN Yuexin¹, LI Hui²

1. College of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110819, China

Abstract: Cu–Mo sulfide ores are often closely associated with each other and have similar floatability. Their flotation separation has always been the focus of research. Copper–molybdenum ore is generally separated by flotation method. The technology of Copper–molybdenum mixed flotation – copper–molybdenum separation is the most widely used process in the industry at present, after bulk flotation, usually the first pretreatment process, as far as possible to remove the flotation agents in copper–molybdenum bulk concentrate and desorption of residual agents from mineral surface, to provide conditions for copper–molybdenum separation. In this paper, the copper molybdenum separation pretreatment process is divided into three categories, one is desorption reagent removal method, the second is mechanical reagent removal method, and the third is the oxidation treatment of mineral surface. The first two are currently more commonly used pretreatment reagent removal methods, but there are still complex processes, pollution and other characteristics, the oxidation treatment of mineral surface in addition to the purpose of reagent removal, but also to achieve the surface oxidation of copper minerals, increase floatability difference between copper and molybdenum minerals. Through the research and technical summary of flotation separation pretreatment technology of copper–molybdenum mixed concentrate, it is of great significance to improve the separation effect of copper–molybdenum mixed concentrate.

Keywords: Cu–Mo bulk concentrate; separating flotation; pretreatment; reagent removal

引用格式: 马敏洁, 韩跃新, 李慧. 铜钼混合精矿预处理强化铜钼分离研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2023, 43(3): 43–50.

MA Minjie, HAN Yuexin, LI Hui. Research progress on pretreatment technology and separation of copper–molybdenum bulk concentrate[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2023, 43(3): 43–50.

投稿网址: <http://kcbhyly.xml-journal.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn

作者简介:

马敏洁(1997—), 女, 山东滨州人, 硕士研究生。就读于东北大学矿物加工工程专业, 师从韩跃新教授, 主要从事铜钼混合矿铜钼分离研究。发表中文核心论文一篇。

