

辉钼矿浮选捕收剂及其作用机理研究综述

张佳颖¹, 刘建^{1,2,3}, 赖浩^{1,2,3}, 郝佳美¹, 代龙富¹, 熊浩¹

1. 昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南 昆明 650093;
2. 省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 云南 昆明 650093;
3. 云南省战略金属矿产资源绿色分离与富集重点实验室, 云南 昆明 650093

中图分类号: TD923+.13; TD954 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2025)03-0049-10
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2025.03.005

摘要 辉钼矿具有良好的天然可浮性, 大多使用烃油类药剂作捕收剂来进行分离和提纯。随着钼矿资源的开采消耗, 辉钼矿粒级变细, 面棱比变小, 亲水性的“棱”增多。由于烃油类捕收剂对“棱”没有捕收效果, 传统烃油类药剂对辉钼矿的捕收能力日渐不足。极性捕收剂中的极性基团可以更有效地吸附在“棱”上, 因此研发新型高效的辉钼矿极性捕收剂已成为研究重点。对辉钼矿浮选的新型捕收剂进行了系统评述, 介绍了辉钼矿的晶体结构及表面特性、非极性烃油类捕收剂的改性与复配、极性捕收剂对辉钼矿的高效回收、组合捕收剂之间的协同作用以及烃油类捕收剂的乳化。辉钼矿捕收剂的作用特点分析表明, 辉钼矿磨碎后表面暴露出非极性的“面”和极性“棱”与捕收剂发生吸附作用。此外, 捕收剂在矿浆中的分散能力以及与矿物之间的疏水引力是影响辉钼矿回收的关键因素, 可通过增加烃油类捕收剂的分散性来提高其捕收效果。分析前人对辉钼矿浮选药剂作用机理的研究成果, 可以为钼资源的高效回收提供参考。

关键词 辉钼矿; 晶体结构; 浮选; 捕收剂; 乳化; 作用机理

前言

钼作为新一代稀有金属具有重要的战略意义^[1-2], 辉钼矿是钼最重要的来源, 辉钼矿中 MoS_2 显著的催化活性、超导性和半导体特性使其成为各种能源应用的有前途的材料^[3]。我国钼资源分布较为广泛, 钼资源 (储量大于 100 万 t) 的分布在河南、内蒙古、黑龙江、安徽、吉林、西藏及陕西省等 7 省 (区), 合计查明的钼资源储量约占全国总量的 74.0%^[4]。

辉钼矿具有良好的天然可浮性, 主要采用浮选法进行回收^[5]。辉钼矿具有完全的底面解理, 通常以片状、鳞片状或细小分散的粒状产出, 主要产于高温和中温热液及矽卡岩矿床中^[6]。辉钼矿与气泡之间的强疏水引力是辉钼矿天然可浮性好的根本原因^[7]。捕收剂是提高辉钼矿疏水性能的关键药剂。然而, 随着可采钼矿的日益消耗, 难处理矿石, 即低品位和细粒级矿石增多^[8-10], 钼资源的储量不断减

少^[11]。目前对于辉钼矿捕收剂的研究主要集中在三个方向: 一是在传统烃油类捕收剂上进行改性或复配, 改变其在水中的分散能力, 增强捕收性能; 二是通过增加捕收剂中的极性基团, 极性基团可以有效地吸附在辉钼矿的亲水“棱”面上, 增强捕收能力; 三是非极性捕收剂与极性捕收剂的组合使用, 发挥协同作用, 提高辉钼矿回收率。

本文将从辉钼矿的结构特性, 浮选捕收剂的分类、改性、复配及组合等方面进行总结分析, 旨在为现有捕收剂的应用、改进提供参考, 为新型辉钼矿捕收剂的开发提供借鉴。

1 辉钼矿的晶体结构及表面特性

辉钼矿呈铅灰色, 具有强金属光泽^[12], 莫氏硬度为 1.0~1.5^[13]。辉钼矿是一种各向异性的矿物, 具有典型的层状结构, 晶系为六方晶系, 晶体呈平行六方板状、片状^[14]。辉钼矿的主要成分为 MoS_2 , 单层

收稿日期: 2024-08-14

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52174251)

作者简介: 张佳颖 (2000—), 女, 河北承德人, 硕士, 主要从事浮选理论与工艺, E-mail: 422546848@qq.com。

通信作者: 刘建 (1984—), 男, 四川广元人, 博士, 教授, 主要从事矿产资源综合利用、浮选表面、界面及量子化学等研究, E-mail: Jianliu@kust.edu.cn。

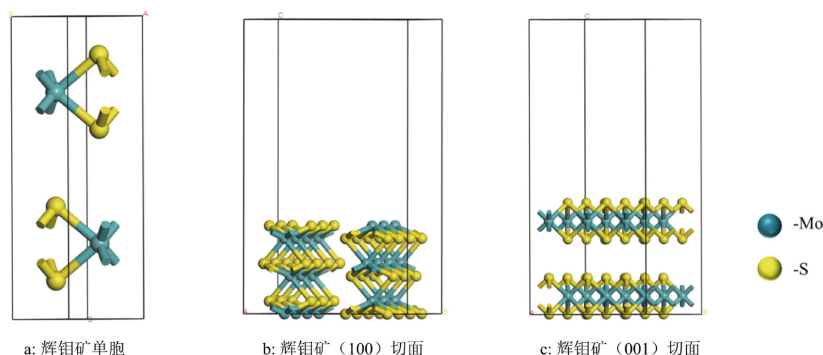


图1 辉钼矿的晶体结构

Fig. 1 Crystal structure of molybdenite

辉钼矿内由较强的 S-Mo 共价键结合, 构成 S-Mo-S 三层原子层, 从而形成了“三明治夹心”结构, 层与层之间由微弱的范德华力连接^[15-16], 辉钼矿晶体结构见图 1。

辉钼矿解离之后, 以离子键断裂形成的(100)晶棱或晶角为极性棱角, 性质较活泼, 具有较强的亲水性, 称之为“棱”; 以分子键断裂的(001)解理面为非极性面, 有较强的疏水性, 称之为“面”^[17]。当辉钼矿粒度过细时“棱”的数量相对增加, 可浮性则减弱。辉钼矿“棱”的润湿性是由于 Mo 和 S 在“棱”上的位点分布不均匀^[18]。

辉钼矿可浮性受诸多因素的影响, 例如粒度和形状、表面/面棱比等^[19]。吕建业^[20]采用 Auger 能谱、原子吸收光谱、显微镜分析、BET 吸附法和浮选法对辉钼矿的棱、面特性及可浮性进行了测定和比较, 并得到了面棱比与粒度、可浮性的关系变化规律。辉钼矿晶面的各向异性导致其“表面”和“棱面”具有截然不同的性质, 进而影响到辉钼矿的浮选效

果^[15]。辉钼矿的可浮性由非极性、低能、疏水的面和活泼、亲水的棱的面积比决定, 辉钼矿颗粒的粒度越细, 面棱比越小, 辉钼矿的疏水性就会下降, 导致浮选指标变差^[21]。在实际的浮选体系中, 矿粒表面和气泡表面都会有药剂的吸附^[22]。因此, 利用捕收剂增大“棱”的可浮性至关重要。

辉钼矿不同断裂面的吸附机理见图 2, 由 S-S 分子键断裂产生的非极性面, 被药剂中的非极性基团所吸附; 由 Mo-S 共价键断裂产生的极性面, 被药剂中的极性基团所吸附。

2 辉钼矿捕收剂

辉钼矿的天然可浮性较好, 在辉钼矿破碎过程中, 较容易沿着弱的分子键断裂而暴露出非极性的晶体表面, 形成高度疏水的片状解理面^[23]。传统的辉钼矿捕收剂通常为煤油、柴油等非极性烃油类。但是近年来随着辉钼矿呈现出贫细杂的特点, 非极性烃油类由于捕收能力不足, 且分散性差, 当其用

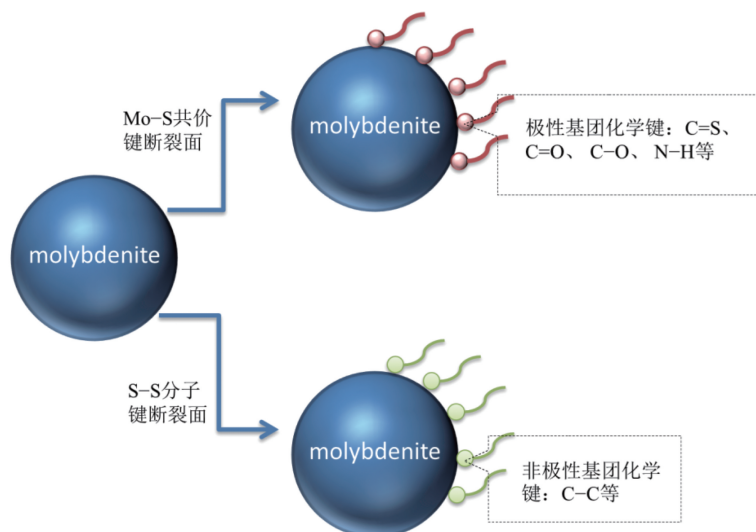
图2 辉钼矿不同断裂面的吸附基团^[15]

Fig. 2 Adsorbent groups at different fracture surfaces of molybdenum

量加大时自身捕收性能与其弥散性无法达到平衡,易消泡,致使其对辉钼矿的捕收效果降低,因此亟需寻找新型高效捕收剂提高微细粒辉钼矿回收率。

烃油类捕收剂在水溶液中无法电离出离子,因为其化学活性很低,所以当烃油在矿物表面作用时不会发生表面化学反应或化学吸附,只能通过范德华力与矿物表面发生作用^[24];且常规烃油类捕收剂对辉钼矿“棱”面的吸附效果不佳,而极性药剂可以更好地吸附在“棱”上,从而提高辉钼矿的捕收效果。近年来,许多选矿工作者投入到新型选钼捕收剂的研发中,如烃油类捕收剂的改性、极性和非极性捕收剂的复配与组合使用等,以获得更好的选钼指标,使辉钼矿得到更充分的回收与利用。

2.1 非极性捕收剂

非极性捕收剂主要为烃油类,传统的烃油类捕收剂会随着碳链的增长,导致分散性下降,使辉钼矿的回收率降低,而捕收剂在水中的分散能力是决定辉钼矿回收效果的重要因素之一。新型的非极性捕收剂是在传统烃油类捕收剂的基础上改性或复配而来,以实现高效回收辉钼矿。

张美鸽^[25]研究发现高馏分烃油对各种矿石的适应性强、捕收性好。根据这种规律研制了YC药剂,通过与煤油进行对比实验得出,用YC药剂捕收辉钼矿时,回收率比煤油高1.68百分点。煤油主要的馏程在150~180℃,YC药剂的主要馏程在220~243℃。相比之下YC药剂具有较高的馏程,这是YC药剂比煤油捕收效果好的原因。JY18作为一种新型的烃油类捕收剂,同YC药剂相比,在主要成分分子量增大、碳链长度增长的情况下,矿浆中的弥散性能也没有降低。JY18药剂对辉钼矿各个粒级的捕收效果都要优于YC药剂^[26]。DY16-1和YC药剂的性质接近,易溶于醇等有机溶剂^[27]。DY16-1是在烃油中添加一种交联剂,可以使饱和烃和不饱和烃的分子定向异构,增大了烃油类捕收剂与矿物之间的接触角,同时改变Zeta电位,增强了矿物与捕收剂之间的吸附作用,强化了药剂的捕收能力,但DY16-1药剂的价格相对较高,与YC药剂相比在成本方面没有优势,且两者的回收率都在88%~90%之间,没有显著的提升。

F药剂的成分以烃油为主,在低温时流动性较好,主要馏程在220℃以上。徐秋生^[28]用F药剂代替煤油选钼,结果表明,钼精矿品位不变,钼回收率

为86.99%,提高近2百分点。F药剂来源广泛,价格也相对低廉,可以很好地解决目前煤油市场供应减少、价格提升这一问题。N-132药剂以脂肪烃为主要成分,用作辉钼矿捕收剂时药剂用量少且对辉钼矿吸附得较为牢固,还具有一定的起泡性能^[29]。李莹^[30]针对新疆某辉钼矿嵌布粒度较细、可浮性较差的特点,将煤油添加改性剂而研发出药剂GR-713,GR-713在捕收辉钼矿时表现出适应性强、选择性好、捕收能力强且用量低的特点。

BK4以脂肪烃为主要成分,王选毅^[31]针对河南某钼业公司提供的矿样用新型捕收剂BK4与现场使用的捕收剂煤油进行了浮选对比,发现BK4作捕收剂时,钼精矿品位比煤油高0.81百分点,钼回收率高1.6百分点。BK4药剂对矿石的适应性较好,药剂的选择性较强;同时BK4药剂用量与煤油相比大幅减少。

若原矿中含有大量泥质矿物,在磨矿过程中容易产生矿泥;或辉钼矿嵌布粒度过细、有包裹现象的钼矿石,往往需要进行多次磨矿,会产生大量的次生矿泥,而一些细粒级泥质矿物也会附着在气泡上,使钼精矿品位难以提高。为了解决泥质辉钼矿的选别难题,缙明亮等人^[32]采用了选别性能好、具有起泡性能的药剂TM-8,与煤油、柴油相比,精矿品位提高了3百分点,回收率提高了4百分点,证明TM-8对难选泥质辉钼矿的选择性要更好。

刘润清^[33]研究了复合烃油对不同粒级辉钼矿的浮选指标,复合烃油是由一种新型中性油捕收剂和煤油复配而成。当煤油与中性油的质量比为1:1时,比煤油作为捕收剂时的回收率提高4.30百分点。复合烃油在各粒级辉钼矿“面”和“棱”上的碳元素相对含量基本高于煤油,可以同时吸附在辉钼矿的“面”和“棱”上,既保证了粗粒辉钼矿可浮性又提高了细粒辉钼矿的可浮性,提高了整体的回收效率。

刘浩^[34]研究了BN油和BY油作为捕收剂时对辉钼矿浮选的影响。BN油是一种混合烃油,BY油是几种碳氢化合物组合成的混合物,在水中的分散性能较好。当BN油和BY油作为辉钼矿捕收剂浮选时都具有良好的回收效果。

KMC-1是一种由烃油类物质按照不同比例复配而成的捕收剂,有水溶性好和选择性强等优点,可实现在粗粒级条件下且较宽的粒级范围内钼矿物的高效捕收^[35]。

DH 油具有用量小、无毒性、选择性好的特点。万宏民^[36]分别使用煤油、柴油、DH 油、乙黄药、十二烷基硫醇作捕收剂浮选辉钼矿,原矿钼品位为 0.075%。结果显示:DH 油单独使用时粗精矿钼品位为 1.99%、回收率为 84.59%,高于其他捕收剂的实验指标。

新型非极性烃油类捕收剂通过在传统烃油类捕收剂上进行改性或复配,增强其某一方面的优势,在使用上有着各自的特点(见表 1),对于不同性质的辉钼矿需采用不同性质的药剂进行捕收。例如,低成本药剂可选择 F 药剂,对于泥化较为严重的辉钼矿可选用 TM-8,含杂质较多的辉钼矿可选用选择性强的 BK4 和 GR-137,有提高回收率的需求可考虑高馏分烃油类捕收剂或复合烃油等。

表 1 非极性捕收剂的特点

Table 1 Characteristics of non-polar collectors

药剂	特点
YC ^[25]	对各种矿石的适应性强、捕收性好
JY18 ^[26]	与YC药剂相比,分子量增大,碳链增长,弥散性不变
DY16-1 ^[27]	捕收能力增强,但成本高
F药剂 ^[28]	捕收效果理想,购买途径广,价格低廉
N-132 ^[29]	药剂用量少,对辉钼矿吸附牢固,具有一定起泡性
GR-173 ^[30]	针对性较好,用量少
BK4 ^[31]	对矿物适应性好,药剂选择性强,捕收能力强
TM-8 ^[32]	选别性能好,具有起泡性能
复合烃油 ^[33]	同时吸附在“面”和“棱”上,提高回收率
BN油、BY油 ^[34]	回收效果好
KMC-1 ^[35]	对粗粒级辉钼矿回收高效
DH油 ^[36]	捕收效果好

2.2 极性捕收剂

细粒级辉钼矿在解离的过程中,会使亲水性“棱”面增多,传统辉钼矿捕收剂的捕收能力不足。极性基团可以有效地吸附在“棱”面上,因此极性捕收剂的使用可增强对辉钼矿的捕收,提高浮选指标。

新型捕收剂 DT-1 在水中极易分散,黏度小且流动性好,对辉钼矿具有很强的捕收能力和较好的选择性。同时与其他药剂(黄药、柴油、煤油和 YZ)相比,在保证选别指标的情况下,水玻璃的用量降

低了 60%,有利于解决后续因水玻璃用量大而引起的尾矿水沉降速度慢和回水利用困难的问题^[37]。

谢小燕^[38]研究了 PM 对辉钼矿的捕收效果,PM 中有少量某种极性较强的分子,可以吸附在辉钼矿的“棱”上,再结合烃油类捕收剂在辉钼矿“面”上的吸附,就能够有效增强捕收能力,从而显著提高辉钼矿回收率^[39]。针对广东省梅州市某钼矿,通过实验得出 PM 药剂浮选辉钼矿的适宜 pH 范围为 2~10,拓宽了普通烃油对辉钼矿浮选的 pH 值范围。

林清泉^[40]研究了新型油类捕收剂 XM31, XM31 是由非极性烃油和极性药剂按照一定的比例复配而成,其主要官能团为-CH₃、-CH₂-、C=S、C=O 和 N-H 等。通过运用红外光谱分析、界面相互作用计算等手段揭示了油类捕收剂与细粒级辉钼矿的作用机理。XM31 比煤油和柴油的分散效果要好,可能是 XM31 中存在极性较强的官能团,其中煤油对辉钼矿的吸附强度更大。通过浮选实验可知, XM31 对辉钼矿的回收效果比煤油和柴油更好,说明捕收剂的分散能力比其在矿物表面的吸附强度对辉钼矿浮选指标的影响更大。

TBC114 药剂是由 MAC-18 捕收剂、增效捕收剂羧酸酯及烃油类捕收剂三种组分的捕收剂复配而成的混合物,为淡黄~黄褐色油状液体^[41]。张美鸽^[42]通过实验室实验和工业实验的研究表明:使用 TBC114 药剂时选矿技术指标与煤油相当,选矿成本比煤油略低。但 TBC114 药剂具有一定起泡性,在钼粗精矿泡沫中严重富集,使得泡沫发黏,所以 TBC114 不能完全替代煤油。

CSU31 药剂是以 C₁₂₋₁₆ 烷烃为主要成分,含少量甲基萘、二戊基二硫代氨基甲酸锌、聚乙二醇等^[43]。陈立^[22]通过研究辉钼矿浮选体系中的界面相互作用,得出起捕收作用的微观作用力主要是由路易斯酸碱(AB)相互作用造成的疏水引力。CSU31 与 0# 柴油、农用煤油相比, CSU31 的选择性及捕收性能更好。刘旭^[44]开展了对选钼新型捕收剂 CSU-23 的选矿实验, CSU-23 捕收剂是一种高效硫化矿捕收剂与石油馏出物复配而成的产品。与煤油相比,当 CSU-23 的最佳用量约为煤油的 1/3 时,钼精矿品位提高了 0.38 百分点,回收率提高了 5.56 百分点。结果表明: CSU-23 药剂的选择性较强,对矿石的适应性较好,捕收能力比煤油好,且用量少能节约成本又可以提升钼回收率。

李颖^[45]通过单矿物实验发现:含有钙离子的溶

液,在碱性矿浆中易形成络合物或沉淀且还会罩盖在辉钼矿上,造成回收率下降。捕收剂 LKD-3 借助重芳烃与碳十醇的协同作用,使其对钼的选择性和捕收效果更好。其中重芳烃中的碳碳双键可以稳定地吸附在辉钼矿表面,Π-Π 键可以吸附在辉钼矿的“棱”上,实现对辉钼矿的高效回收。

Li LN 等^[46]研究了煤焦油和十二烷(CTD)制备的捕收剂对细粒级辉钼矿的浮选效果,煤焦油是煤热反应过程中的副产物。通过微浮选实验结果得出:CTD 不仅表现出对辉钼矿有更好的捕收效果,还节约了成本。用 CTD 处理辉钼矿时,对提高辉钼矿的疏水效果明显。CTD 中含有带苯环的菲和蔡,可以更好地吸附在“棱”(100)面上,提高辉钼的矿回收效率。

Chao YD 等^[47]根据低品位钼矿浮选效率低的问题,研究制备了一种新型煤油-煤焦油捕收剂(KCTC),KCTC 更容易吸附在辉钼矿颗粒表面,由浮选实验可知,KCTC 与煤油相比可显著提高不同粒度的辉钼矿颗粒的回收率。

极性捕收剂中的极性基团可以吸附在辉钼矿的“棱”上,有助于提高辉钼矿的总体回收率。可根据捕收剂中极性基团的成分及特点不同,选择适宜的药剂,不同药剂的成分及特点见表 2。比如,当矿石中杂质较多时,可选用分散能力强的 XM31 或选择性强的 CSU-23;若在浮选过程中矿浆 pH 不稳定时,可选用 PM 药剂;若需要提高辉钼矿的回收率,可选择捕收效果好的 LKD-3 等。对于非极性捕收剂可进行改性与其他极性捕收剂复合使用,以此提高辉钼矿回收率的效果。

2.3 组合捕收剂

组合捕收剂通常是非极性与极性捕收剂组合

使用,其中非极性烃油只能吸附在辉钼矿“面”上,而不能吸附在“棱”上,使辉钼矿的回收率十分有限^[48],而极性捕收剂中的部分极性基团可以有效地吸附在辉钼矿“棱”上,进而提高辉钼矿浮选指标。同时组合捕收剂按照一定比例组合后,形成的组合捕收剂的表面活性会优于单一组分,产生协同效应^[49]。

马子龙^[50]研究了正十二硫醇(NDM)作为辅助捕收剂与煤油复配对细粒辉钼矿浮选的影响及作用机理。NDM 与煤油以 2 : 3 的质量比复配而成时,可以显著提高辉钼矿的浮选回收率。正十二硫醇和煤油组合使用增大了辉钼矿的疏水性,正十二硫醇可以吸附在辉钼矿“棱”上,改善细粒级辉钼矿的疏水性,而煤油更易吸附在“面”上,两种药剂在不同晶面上的吸附,协同促进了微细粒辉钼矿的回收效果。

丁黄药、OSN-43、十二烷基硫醇或丁铵黑药等与煤油混用时,均能不同程度地提高辉钼矿的回收率^[51]。在碱性条件下,黄原酸阴离子主要吸附在辉钼矿的极性“棱”上,改善棱的疏水性。在酸性条件下,增加黄药用量,可以既吸附在“棱”上也吸附在“面”上。多环芳烃可通过其极性基团吸附在辉钼矿边缘使其具有疏水性,从而改善辉钼矿浮选。多环芳烃和煤油组合使用可实现不同粒度组分的辉钼矿颗粒的浮选^[52]。

组合捕收剂有效地改善了辉钼矿不同解理面的疏水性,提高辉钼矿的浮选指标,组合捕收剂是浮选药剂发展的重要方向之一,在改善药剂性能、提高生产指标、降低成本、解决生产实际问题等方面意义重大。

3 烃油类捕收剂的乳化

辉钼矿的捕收剂多为烃油类,但传统的烃油类

表 2 极性捕收剂的成分及特点
Table 2 Composition and characteristics of polar collectors

药剂	成分	特点
PM ^[38]	含少量某种极性较强的分子和极性捕收剂	拓宽了普通烃油对辉钼矿浮选的pH值范围
XM31 ^[40]	非极性烃油和极性药剂	分散能力强
TBC114 ^[41-42]	MAC-18捕收剂、增效捕收剂羧酸酯和烃油类捕收剂	选矿指标与煤油相当,成本比煤油低,但具有起泡性
CSU31 ^[43]	石油馏出物和羧酸酯	捕收性好
CSU-23 ^[44]	石油馏出物和一种高效硫化矿捕收剂	适应性好,选择性强,用量少节约成本
LKD-3 ^[45]	重芳烃和碳十醇	选择性和捕收能力强
CTD ^[46]	煤焦油和十二烷	提高细粒级辉钼矿回收率
KCTC ^[47]	煤油和煤焦油	提高颗粒气泡附着效率

捕收剂普遍存在不溶于水、分散性差和化学活性低等特点^[53]。且随着矿浆的温度越低, 烃油的弥散性也会越差, 因此温度是影响烃油类捕收剂对辉钼矿浮选的重要条件^[54-55]。当烃油用量达到一定程度之后增加烃油类捕收剂的用量也不会提高辉钼矿的回收率。为了提高烃油类捕收剂的分散性, 可以将烃油进行乳化。乳化剂的快速选择成为烃油乳液制备的关键技术, 亲水亲油平衡值法是最常见的选择乳化剂的方法^[56]。

乳化就是使两种互不相溶的物质相互分散, 形成一种能够在一定时间内稳定的乳状液^[57]。

乳化剂可以降低水油界面的张力, 在水中的分散度高, 可快速有选择性的吸附在矿物表面^[58], 节约药剂成本, 提升浮选效率。矿物浮选药剂中常用的乳化剂有以下几种。

采用超声制备水包油型乳化柴油, 水油比为 1 : 10, 以聚氧乙烯月桂醚作为乳化剂, 可得到性质优良的辉钼矿捕收剂, 有效提高辉钼矿的可浮性, 强化辉钼矿浮选效果^[59]。将 SPS(Span80, 聚山梨酯, 十二烷基硫酸钠)复合乳化剂与柴油混合制备 SPS 微乳化剂, 使其在水中具有更好的分散性, 矿物颗粒与捕收剂进行更好的接触^[60]。GE WC 等^[61]使用新型乳化剂十二烷基二甲基甜菜碱乳化煤油进行铜钼矿的强化混合浮选, 乳化剂增强了煤油对疏水性矿物表面的吸附稳定性。

乳化剂的使用增强了烃油类捕收剂在水中的分散性和稳定性, 使烃油类捕收剂更好地吸附在矿物颗粒表面, 在一定程度上还可以减少捕收剂的用量, 提高浮选指标。

4 结论

(1)辉钼矿属于层状矿物, 在破碎过程中能够解离出疏水性较强的“面”和亲水性较强的“棱”。粗粒级辉钼矿的“面”占据大部分, 这是辉钼矿天然疏水性好的原因。但如果辉钼矿粒度变细, 亲水性的“棱”会增多, 因此针对辉钼矿“棱”的捕收问题是辉钼矿捕收剂分子研究的方向之一。

(2)传统的辉钼矿捕收剂为烃油类, 但其在细粒级辉钼矿的“棱”上较难吸附且分散性差, 使用时需要乳化处理。因此, 可以在烃油类捕收剂的基础上进行改性或复配, 增加一些具有高选择性捕收效果的基团或元素。极性捕收剂中的极性基团可

以有效地吸附在辉钼矿“棱”上, 增强对细粒级辉钼矿的回收。相比于单一捕收剂, 两种及两种以上的捕收剂组合而成的组合捕收剂, 利用不同药剂之间的协同作用可改善对矿物的捕收性能, 对细粒级辉钼矿具有更好的浮选效果。

(3)由于钼资源不断的开发利用, 钼矿粒级逐渐变细, 品位降低, 选矿难度增加。未来应针对不同粒级辉钼矿的性质, 设计及制备复配、组合捕收剂, 并探索药剂与矿物、药剂与药剂之间的作用机理, 提高非极性类捕收剂的分散性, 增强极性捕收剂的选择性。加强新药剂的研发以获得高效、绿色、环保的新型浮选药剂。

参考文献:

- [1] ZHOU Y H, HU P, CHANG T, et al. Research progress of strengthening and toughening modes and mechanisms of molybdenum alloys[J]. *Journal of Functional Materials*, 2018, 49(1): 1026-1032.
- [2] FLEISCHAUER, BAUER. Chemical and structural effects on the lubrication properties of sputtered MoS₂ films[J]. *Tribology Transactions*, 1988, 31(2): 239-250.
- [3] ZHANG Y C, ZHANG R J, GUO Y X, et al. A review on MoS₂ structure, preparation, energy storage applications and challenges[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, 998: 174916.
- [4] 朱欣然. 国内外钼资源供需形势分析[J]. *矿产保护与利用*, 2020, 40(1): 172-178.
ZHU X R. Analysis of supply and demand situation of molybdenum resources at home and abroad[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2020, 40(1): 172-178.
- [5] 邹艳. 钼矿选矿技术进展[J]. *冶金与材料*, 2021, 41(2): 129-130.
ZOU Y. Progress in molybdenum ore beneficiation technology[J]. *Metallurgy and Materials*, 2021, 41(2): 129-130.
- [6] CHEN Y J, ZHANG C, WANG P, et al. The Mo deposits of Northeast China: A powerful indicator of tectonic settings and associated evolutionary trends[J]. *Ore Geology Reviews*, 2017, 81: 602-640.
- [7] WANG H, CHEN L, FU J G, et al. Interface thermodynamics of molybdenite floatation system[J]. *Journal of Central South University(Science and Technology)*, 2007(5): 893-899.
- [8] HE T S, WAN H, SONG N P, et al. The influence of composition of nonpolar oil on flotation of molybdenite[J]. *Minerals Engineering*, 2011, 24(13): 1513-1516.
- [9] LIN Q Q, GU G H, WANG H, et al. Flotation mechanisms

- of molybdenite fines by neutral oils[J]. *International Journal of Minerals Metallurgy and Materials*, 2018, 25(1): 1–10.
- [10] LI S L, MA X M, WANG J C, et al. Effect of polyethylene oxide on flotation of molybdenite fines[J]. *Minerals Engineering*, 2020, 146: 106146.
- [11] XIONG K J, KUANG L X. Thoughts on the development of molybdenum beneficiation technology[C]//Conference Series—Earth and Environmental Science, 2021: 647.
- [12] 韩超. 内蒙古东乌旗迪彦钦阿木钼矿床地质特征及成因[D]. 阜新: 辽宁工程技术大学, 2021.
- HAN C. Geological characteristics and genesis of the East Wuqi Diyanqin Amu Molybdenum deposit in Inner Mongolia[D]. Fuxin: Liaoning Technical University, 2021.
- [13] RADISAVLJEVIC B, WHITWICK M B, KIS A. Small-signal amplifier based on single-layer MoS_2 [J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 101(5): 043103.
- [14] 郑锡联. 新型抑制剂在铜钼分离中的试验研究[D]. 南昌: 江西理工大学, 2012.
- ZHENG X L. Experimental study of novel inhibitors in the separation of copper and molybdenum[D]. Nanchang: Jiangxi University of Science and Technology, 2012.
- [15] 魏桢伦, 李育彪. 辉钼矿晶面各向异性及其对浮选的影响机制[J]. *矿产保护与利用*, 2018(3): 31–36.
- WEI Z L, LI Y B. Anisotropy of molybdenite surface and its effect on flotation mechanism[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2018(3): 31–36.
- [16] LU Z Z, LIU Q X, XU Z H, et al. Probing anisotropic surface properties of molybdenite by direct force measurements[J]. *Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 2015, 31(42): 11409–11418.
- [17] 柯家骏. 辉钼矿晶面特性工艺矿物学的研究[J]. *化工冶金*, 1981(4): 35–41.
- KE J J. Research on process mineralogy of molybdenite crystal plane characteristics[J]. *Chemical Metallurgy*, 1981(4): 35–41.
- [18] WEI Z, LI Y, HUANG L. New insight into the anisotropic property and wettability of molybdenite: A DFT study[J]. *Minerals Engineering*, 2021, 170: 107058.
- [19] CASTRO S, LOPEZ-VALDIVIESO A, LASKOWSKI JS. Review of the flotation of molybdenite. Part I: Surface properties and floatability[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2016, 148: 48–58.
- [20] 吕建业, 沈耀平, 张洪恩. 辉钼矿表面特性及其可浮性的研究[J]. *有色金属(选矿部分)*, 1992(4): 4–8+41.
- LYU J Y, SHEN Y P, ZHANG H E. Study of the surface characteristics of molybdenite and its floatability[J]. *Nonferrous Metals(Mineral Processing Part)*, 1992(4): 4–8+41.
- [21] 黄霞光, 卢可可. 微细粒辉钼矿浮选行为研究[J]. *矿产保护与利用*, 2014(2): 18–21.
- HUANG X G, LU K K. Research on the flotation behavior of micro-fine particle molybdenite[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2014(2): 18–21.
- [22] 陈立. 辉钼矿浮选体系中的界面相互作用研究[D]. 长沙: 中南大学, 2007.
- CHEN L. Interfacial interaction studies in molybdenite flotation systems[D]. Changsha: Central South University, 2007.
- [23] 刘曙光, 彭伟军, 王伟, 等. 氧化预处理技术在铜钼硫化矿浮选分离中的研究进展[J]. *矿产保护与利用*, 2022, 42(1): 34–44.
- LIU S G, PENG W J, WANG W, et al. Research progress of oxidation pretreatment technology in the flotation separation of copper-molybdenum sulphide minerals[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2022, 42(1): 34–44.
- [24] 张宝元, 钟宏. 辉钼矿的浮选及其捕收剂的研究进展[J]. *矿产保护与利用*, 2010(3): 51–54.
- ZHANG B Y, ZHONG H. Review on research progress of molybdenite flotation and its collectors[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2010(3): 51–54.
- [25] 张美鸽, 刘迎春, 李九洲, 等. YC捕收剂及其各馏分对辉钼矿的试验研究[J]. *金属矿山*, 2006(11): 45–46+61.
- ZHANG M G, LIU Y C, LI J Z, et al. Experiment research on effect of YC collector and various distillation fraction fractions on molybdenite[J]. *Metal Mine*, 2006(11): 45–46+61.
- [26] 钟在定, 陈丽娟, 刘雁鹰, 等. 新型选钼捕收剂 JY18 选钼试验研究[J]. *中国钼业*, 2021, 45(3): 27–30+40.
- ZHONG Z D, CHEN L J, LIU Y Y, et al. Experimental study on molybdenum flotation by JY18 collector[J]. *China Molybdenum Industry*, 2021, 45(3): 27–31+40.
- [27] 高雪婷, 秦华江, 任强, 等. 新型选钼捕收剂 DY16-1 工业应用试验研究[J]. *中国钼业*, 2021, 45(5): 24–29.
- GAO X T, QIN H J, REN Q, et al. Industrial application experimental study of new molybdenum collector DY16-1[J]. *China Molybdenum Industry*, 2021, 45(5): 24–29.
- [28] 徐秋生. F 药剂代替煤油选钼实践[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2006(6): 46–47+45.
- XU Q S. F agent instead of kerosene molybdenum selection practice[J]. *Nonferrous Metals(Mineral Processing Part)*, 2006(6): 46–47+45.
- [29] 朱建光, 杜新路, 王升鹤. N-132 选钼捕收剂浮选辉钼矿试验[J]. *有色矿山*, 2000(4): 30–32.
- ZHU J G, DU X L, WANG S H. Test of using N-132 collector to concentrate molybdenite[J]. *Non-Ferrous*

- Mines, 2000(4): 30–32.
- [30] 李莹, 宋翔宇, 高志, 等. 新型捕收剂 GR-713 选别某辉钼矿应用研究[J]. 矿产保护与利用, 2012(3): 27–29.
LI Y, SONG X Y, GAO Z, et al. Application research on new collector GR-713 in a molybdenite ore beneficiation[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2012(3): 27–29.
- [31] 王选毅, 陈晓青, 余江鸿, 等. 选钼新药剂 BK4 的选矿试验研究[J]. 甘肃冶金, 2006(4): 12–13+31.
WANG X Y, CHEN X Q, YU J H, et al. Beneficiation test study of BK4, a new molybdenum agent[J]. *Gansu Metallurgy*, 2006(4): 12–13+31.
- [32] 蔡明亮, 武俊杰, 崔长征, 等. 辉钼矿选矿药剂及选矿工艺研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2013(3): 74–77.
HOU M L, WU J J, CUI C Z, et al. Research on mineral processing reagent and process of molybdenite[J]. *Nonferrous Metals(Mineral Processing Part)*, 2013(3): 74–77.
- [33] LIU R Q, LI J, SONG X, et al. Flotation enhancing mechanism and application of compound hydrocarbon oil on molybdenites with different particle sizes[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2023, 33(3): 912–921.
- [34] 刘浩. 辉钼矿浮选试验及其新型捕收剂浮选机理研究[D]. 长沙: 中南大学, 2013.
LIU H. Molybdenite flotation test and flotation mechanism of new collector[D]. Changsha: Central South University, 2013.
- [35] 张琳, 张晶, 简胜, 等. 新型捕收剂 KMC-1 浮选分离某铜钼矿试验研究[J]. 矿产保护与利用, 2023, 43(1): 120–127.
ZHANG L, ZHANG J, JIAN S, et al. Experimental study on flotation separation of a copper–molybdenum ore with a novel collector KMC-1[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2023, 43(1): 120–127.
- [36] 万宏民, 赵笑益, 秦靖, 等. DH 油在辉钼矿浮选中的应用[C]//有色金属工业科技创新——中国有色金属学会第七届学术年会论文集, 2008: 4.
WAN H M, ZHAO X Y, QIN J, et al. Application of DH oil in molybdenite flotation[C]//Scientific and Technological Innovation of Nonferrous Metals Industry—Proceedings of the 7th Annual Conference of China Nonferrous Metals Society, 2008: 4.
- [37] 代淑娟, 刘炯天, 杨树勇, 等. 捕收剂 DT-1 在钼矿浮选中的应用研究[J]. 中国矿业, 2012, 21(5): 81–83+87.
DAI S J, LIU J T, YANG S Y, et al. Study on experiment of new collector DT-1 flotation molybdenum ore[J]. *China Mining Magazine*, 2012, 21(5): 81–83+87.
- [38] 谢小燕. 新型辉钼矿捕收剂的浮选作用及机理研究[D]. 长沙: 中南大学, 2014.
XIE X Y. Study on the flotation effect and mechanism of a new type of molybdenite collector[D]. Changsha: Central South University, 2014.
- [39] 张艳娇, 赵平, 郭珍旭, 等. 极性捕收剂在难选辉钼矿浮选中的应用[J]. 矿产保护与利用, 2014(6): 25–27.
ZHANG Y J, ZHAO P, GUO Z X, et al. Application of polar collectors in refractory molybdenite floatation[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2014(6): 25–27.
- [40] LIN Q Q, WU Q M, DAI Z F, et al. Mechanism for hydrocarbon oil collectors in flotation of fine molybdenite ore[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2021, 41(3): 37–41+45.
- [41] 任骊东. 选钼捕收剂的应用研究与实践[J]. 中国钼业, 2006(3): 18–20.
REN L D. Study on application and practice of molybdenite collector[J]. *China Molybdenum Industry*, 2006(3): 18–20.
- [42] 张美鸽, 张学武, 俞国庆, 等. 新型捕收剂 TBC 选钼试验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2005(2): 42–44.
ZHANG M G, ZHANG X W, YU G Q, et al. Study on experiment of new collector TBC114 flotating molybdenum ore[J]. *Nonferrous Metals(Mineral Processing Part)*, 2005(2): 42–44.
- [43] 于润存. 新型辉钼矿浮选捕收剂的应用研究[D]. 长沙: 中南大学, 2009.
YU R C. Applied research on a new molybdenite flotation collector [D]. Changsha: Central South University, 2009.
- [44] 刘旭, 何章兴, 王晖, 等. CSU-23 捕收剂浮选辉钼矿试验研究[J]. 中国钼业, 2009, 33(5): 11–13.
LIU X, HE Z X, WANG H, et al. Study on the experiment of CSU-23 collector flotating molybdenites[J]. *China Molybdenum Industry*, 2009, 33(5): 11–13.
- [45] 李颖. LKD-3 复合捕收剂对内蒙古某钼矿的应用研究[D]. 鞍山: 辽宁科技大学, 2023.
LI Y. Research on the application of LKD-3 composite collector to a molybdenum mine in Inner Mongolia[D]. Anshan: Liaoning University of Science and Technology, 2023.
- [46] LI L N, LI S L, GAO L H, et al. Influence mechanism of a compound collector from coal tar and dodecane in the flotation of fine molybdenite particles[J]. *Minerals Engineering*, 2023, 202: 108242.
- [47] CHAO Y D, LI S L, GAO L H, et al. Enhanced flotation recovery of fine molybdenite particles using a coal tar-based collector[J]. *Minerals*, 2021, 11(12): 1439.
- [48] WAN H, YANG W, HE T S, et al. The influence of Ca^{2+} and pH on the interaction between PAHs and molybdenite edges[J]. *Minerals*, 2017, 7(6): 104.
- [49] 徐龙华, 田佳, 巫侯琴, 等. 组合捕收剂在矿物表面的协同效应及其浮选应用综述[J]. 矿产保护与利用,

- 2017(2): 107–112.
- XU L H, TIAN J, WU H Q, et al. A review on the synergetic effect of the mixed collectors on mineral surface and its application in flotation[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2017(2): 107–112.
- [50] MA Z L, PAN W F, LI S L, et al. Study on the flotation mechanism of molybdenite fines by synergistic enhancement of ndodecanethiol and kerosene[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2023, 52(6): 1231–1240.
- [51] 汤雁斌. 国内外钼矿选矿技术进步与创新[J]. *铜业工程*, 2010(1): 29–33.
- TANG Y B. Technical progress and innovation for mineral separation in molybdenum mines in the world[J]. *Copper Engineering*, 2010(1): 29–33.
- [52] HE T S, LI H, JIN J P, et al. Improving fine molybdenite flotation using a combination of aliphatic hydrocarbon oil and polycyclic aromatic hydrocarbon[J]. *Results in Physics*, 2019, 12: 1050–1055.
- [53] 谢小燕, 邱显扬, 罗传胜, 等. 辉钼矿可浮选性及其捕收剂的研究进展[J]. *中国钼业*, 2013, 37(5): 29–32.
- XIE X Y, QIU X Y, LUO C S, et al. Research progress on floatability of molybdenite and its collectors[J]. *China Molybdenum Industry*, 2013, 37(5): 29–32.
- [54] 宛鹤, 何廷树, 杨剑波, 等. 复合烃油捕收剂改善高钙回水选钼效果的试验研究[J]. *有色金属工程*, 2018, 8(2): 91–95.
- WAN H, HE T S, YANG J B, et al. Study on the improvement of molybdenite flotation effect in high calcium recycled water by composite hydrocarbon oil collector[J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2018, 8(2): 91–95.
- [55] 赵明林. 温度对辉钼矿浮选的影响及其改善的途径[J]. *国外金属矿选矿*, 1991(Z1): 86–89.
- ZHAO M L. The influence of temperature on molybdenite flotation and the way to improve it[J]. *Metallic Ore Dressing Abroad*, 1991(Z1): 86–89.
- [56] 孙淑秀, 陈少平, 柯炳太, 等. 基于接触角的烃油无水乳液的乳化剂选择[J]. *福建师范大学学报(自然科学版)*, 2016, 32(3): 62–66.
- SUN S X, CHEN S P, KE B T, et al. Selection of anhydrous emulsifiers of hydrocarbon oils based on their contact angles[J]. *Journal of Fujian Normal University (Natural Science Edition)*, 2016, 32(3): 62–66.
- [57] 李琳, 吕宪俊. 辉钼矿捕收剂的研究与应用[J]. *中国矿业*, 2011, 20(3): 61–64.
- LI L, LYU X J. Research and application of molybdenite collector[J]. *China Mining Magazine*, 2011, 20(3): 61–64.
- [58] 安茂燕, 廖寅飞, 解恒参, 等. 乳化捕收剂强化煤泥浮选研究进展[J]. *矿产保护与利用*, 2024, 44(1): 105–114.
- AN M Y, LIAO Y F, XIE H S, et al. Research progress of the emulsified collector in enhancing coal slime flotation[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2024, 44(1): 105–114.
- [59] 王森, 王志远, 宛鹤, 等. 水包油型乳化柴油制备及其对辉钼矿浮选的强化[J]. *金属矿山*, 2023(1): 204–209.
- WANG S, WANG Z Y, WAN H, et al. Preparation of oil-in-water emulsified diesel oil and its enhancement in molybdenite flotation[J]. *Metal Mine*, 2023(1): 204–209.
- [60] DU R K, TUO B, WANG J L, et al. Synergistic effect of SPS compound surfactant and diesel oil on low-rank coal slime flotation[J]. *Internation Journal of Coal Preparation and Utilization*, 2023, 43(12): 2091–2105.
- [61] GE W C, LIU J, REN H, et al. Enhanced mixed flotation of copper-molybdenum ore using dodecyl dimethyl betaine-emulsified kerosene as environmentally friendly collector[J]. *Journal of cleaner production*, 2024, 447: 141576.

A Review on Molybdenite Collectors and their Action Mechanisms

ZHANG Jiaying¹, LIU Jian^{1,2,3}, LAI Hao^{1,2,3}, HAO Jiamei¹, DAI Longfu¹, XIONG Hao¹

1. School of Land Resources Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, Yunnan, China;

2. State Key Laboratory of Clean Utilization of Complex Non-ferrous Metal Resources, Kunming 650093, Yunnan, China;

3. Yunnan Provincial Key Laboratory of Green Separation and Enrichment of Strategic Metal Mineral Resources, Kunming 650093, Yunnan, China

Abstract: Molybdenite has good natural flotability and hydrocarbon oils are often used as collectors for molybdenite purification and enrichment. However, as the molybdenite resources is mined and consumed, the particle size of molybdenum ore becomes finer, the ratio of basal plane to edge plane becomes smaller and the proportion of hydrophilic edge plane increases. Due to the lack of collecting ability on the edge plane of molybdenite, the collecting ability of traditional hydrocarbon oils becomes gradually insufficient. The polar groups in polar collectors are more effectively to be adsorbed on edge plane. Therefore, the research and development of new high-efficiency polar collectors has become the focus of research. In this study, the novel collectors for molybdenite flotation are systematically reviewed, as well as the crystal structure and surface properties of molybdenite, the modification and compounding of non-polar hydrocarbon oil collectors, the efficient recovery of molybdenite by polar collectors, the synergistic effect between the combined collectors, and the emulsification of hydrocarbons oil collectors are introduced. Additionally, the action characteristics of molybdenite collectors are summarized. Non-polar basal plane and polar edge plane are exposed after the grinding of molybdenite, which can adsorb collectors. In addition, the dispersion ability of collectors in the pulp and the hydrophobic attraction with the minerals are the key factors affecting the recovery of molybdenite. The harvesting effect of hydrocarbon oil collectors can be improved by increasing their dispersion ability. By analyzing the previous research results on the mechanism of molybdenite flotation agents, the aim is to provide a reference for the efficient recovery of molybdenum resources.

Keywords: molybdenite; crystal structure; flotation; collectors; emulsification; mechanism

引用格式: 张佳颖, 刘建, 赖浩, 郝佳美, 代龙富, 熊浩. 辉钼矿浮选捕收剂及其作用机理研究综述[J]. 矿产保护与利用, 2025, 45(3): 49–58.

ZHANG Jiaying, LIU Jian, LAI Hao, HAO Jiamei, DAI Longfu, XIONG Hao. A review on molybdenite collectors and their action mechanisms[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2025, 45(3): 49–58.

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

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn