



我国钼矿石资源特点及其选矿技术进展

戴新宇¹, 周少珍²

(1. 中国地质科学院矿产综合利用研究所, 四川 成都 610041; 2. 北京矿冶研究总院, 北京 100044)

摘要:介绍了我国钼资源的特点及现有选矿技术进展。在收集大量资料的基础上,从钼矿石选矿的新药剂、设备及高级钼精矿的生产方面总结了钼资源开发利用中所取得的成就及技术进展。

关键词:钼矿石; 浮选; 浮选药剂; 浮选柱; 选矿技术

中图分类号:TD952 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2010)06-0028-05

1 我国钼资源现状及其特点

钼是一种重要的稀有金属,我国钼资源储量丰富,位居世界第二。经过多年来的发展,我国已先后建立起目前颇具规模的三大钼业基地(辽宁杨家杖子,陕西金堆城,河南栾川)以及若干中小型矿山。为了满足我国经济建设的需要,许多铜矿和钨矿也回收了伴生的钼,从而使我国钼精矿的年产量跃入世界先进行列,截至2003年底,中国已查明钼矿区242个,钼金属储量17719万t,基础储量为34548万t,资源量为65342万t,主要集中在河南、陕西、吉林、辽宁、浙江等5省,占全国查明资源量(9989万t)的59.05%^[1]。

我国钼资源的特点是:(1)规模大并且多适合于露采,属于易采选型。据统计,储量大于10万t的大型钼矿,其储量占全国总储量的76%,储量在1~10万t的中型矿床,其储量占全国的总储量的20%。适合于露采的钼矿床储量占全国总储量的64%,大型矿床大多可以露采,而且辉钼矿的颗粒往往比较粗大,属于易采易选型。就矿石的类型来看,在我国已探明的钼矿储量中,以便于利用的硫化钼矿石为主,占总保有储量的99%,而不便于利用的氧化钼矿石,混合钼矿石及不明类型的钼矿石只占1%。(2)我国钼矿探明的储量虽多,但其品位与世界主要钼资源国美国和智利相比,显著偏低,多属于

低品位矿床。矿区平均品位小于0.1%的低品位矿床,其储量占总储量的65%,中等品位0.1%~0.2%的矿床占30%,品位较富的0.2%~0.3%的占4%,而品位大于0.3%的富矿只占总储量的1%。(3)我国钼矿虽然品位较低,但伴生有益组分多,经济价值较高。据统计,钼作为单一矿产的矿床,其储量只占全国总储量的14%,与铜、钨、锡等金属共生和伴生的钼储量占22%,作为主矿产,还伴生有其他有用组分的矿床,其储量占全国总储量的64%。

2 钼选矿技术现状及进展

2.1 浮选药剂新进展

2.1.1 捕收剂

辉钼矿具有天然疏水性,能强烈地吸附碳氢油类,吸附有碳氢油类的辉钼矿其可浮性增大。长期以来,作为辉钼矿捕收剂的是碳氢油,如蒸汽油、煤油和柴油等。后来有人将蒸汽油或煤油乳化,出现了蒸汽油的乳化剂,如硫单甘酯,即“辛太克斯”^[2]。肖等人用烷基硫醇作辉钼矿的捕收剂,烷基硫醇的捕收能力强于煤油或柴油类捕收剂,烷基硫醇乳化后,分离效果更好^[3]。徐秋生研究了用磁化烃油作浮选辉钼矿的捕收剂,结果表明,经过一定场强处理的各种型号柴油和煤油在辉钼矿表面上弥散有所改善,捕收剂用量明显减少,钼回收率有所提高。这是世界上首例用磁化柴油浮选辉钼矿的探索,并申请

收稿日期:2010-06-11

作者简介:戴新宇(1970-),女,副研究员,主要从事矿产资源综合利用工作。

了发明专利^[4]。

铜钼矿的捕收剂主要有 Z-200、戊基黄原酸钾、丁胺黑药等。也有采用异丙基乙基硫代氨基甲酸盐。越来越多的铜钼选矿厂在铜钼硫化矿浮选时采用新型捕收剂如硫代氨基甲酸盐和巯基苯并噻唑混合捕收剂^[5]。

浮钼捕收剂 BK310 是一种在水中易弥散的液体,低温下流动性较好,对辉钼矿的捕收能力比常用的钼捕收剂煤油或柴油强,比黑药类捕收剂选择性好,用 BK310 浮选河南某钼矿矿石,试验结果表明,采用一粗两扫和粗精矿两次空白精选,两段再磨后八次精选工艺流程,以混合油和 BK310 为捕收剂可获得含钼为 53.83%,回收率为 90.44% 的浮选指标^[6]。

某矿采用 GMo6 作捕收剂和适宜的浮选工艺流程,通过一粗二扫六精,中矿顺序返回流程的闭路试验,可从含钼 0.124% 的给矿中,得到钼品位为 50.28%,回收率为 85.32% 的钼精矿^[7]。

某氧化钼矿十分难选,用 RJT 作氧化钼矿的捕收剂,经过探索性试验后,用 1500g/tNa₂CO₃ 为 pH 调整剂,800g/t 改性水玻璃为脉石抑制剂,350g/tRJT 为捕收剂,磨矿后进行调浆浮选,采用一粗二扫三精一次精扫流程进行氧化钼的浮选,可从含 0.38% Mo 的给矿中得到含 23.60% Mo,回收率 42.83% 的氧化钼精矿,尾矿钼品位下降到 0.082%^[8],本文作者认为,氧化钼用浮选的方法提高品位,是很困难的,能达到这个指标实属不易,RJT 捕收剂值得深入研究。

四川会理县洛东铜业有限公司新选厂采用铜钼混合浮选—铜钼混精再磨后铜钼分离的选别工艺流程,获得钼精矿品位仅为 16%~17%,远达不到技术要求。针对这一问题,陈家栋,韩晓熠等针对钼精矿中黄铁矿和滑石含量高、辉钼矿嵌布粒度细的特点,采用磨矿细度 -320 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的浮选试验方案,经一粗一扫四精作业,获得了钼精矿钼品位 45%,回收率 80% 以上的较好技术指标^[9]。

代号 CO₃、CO₄ 和 CMO 是辉钼矿新捕收剂^[10]。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,用上述三种捕收剂与用煤油作捕收剂浮选辉钼矿的对比试验结果表明,前者可提

高回收率 3%~5%,但选择性比煤油差,钼精矿品位低。

浮选辉钼矿的捕收剂主要为煤油,但将少量丁黄药、OSN-43,十二烷基硫醇或丁氨黑药与煤油混用,能不同程度地提高辉钼矿回收率^[11]。

2.1.2 起泡剂

起泡剂也影响着辉钼矿的可浮性。特别是矿石中含有大量粘土矿物时,起泡剂的选择尤其显得重要。

国内选钼厂和铜钼选厂多采用松醇油。也有的选厂采用无捕收性能、起泡性能较好的白樟脑油和其他起泡剂。

国外选钼厂和铜钼选厂多采用 MIBC(甲基异丁基甲醇),DOW-250 起泡剂和 MIBC+松醇油等。最近的研究显示,当钼矿石中含 10%(质量分数)以上粘土矿物时,采用一种新型起泡剂 HP-700。HP-700 起泡剂含改性胺三烷氧基丙基三噁烷。这种起泡剂可在广泛的 pH 范围内使用^[12]。

Yc-111 是一种炼油副产品生产的起泡剂,主要成分为混合高级醇和混合酯类。在德兴铜矿代替原用起泡剂的工业试验表明,具有起泡速度快,泡沫不发粘的特点,在粗选段使用,铜回收率不降低,但粗精矿品位显著提高,与原用起泡剂相比,钼回收率提高 8.44%,该起泡剂于 2000 年已在德兴铜矿全面推广应用^[13]。

2.1.3 分离抑制剂

常见的铜-钼分离工艺有只用抑制剂、氧化剂+抑制剂、充氮气+抑制剂、热处理+抑制剂等多种方案,在只加抑制剂进行铜-钼分离的工艺中,又分为抑钼浮铜和抑铜浮钼两种工艺。抑铜浮钼工艺常用抑制剂有氰化物、硫化物(或多硫化物)、诺克斯药剂三类。

磷诺克斯对铅有很强的抑制作用,通过调整配制过程中的条件,如 NaOH 浓度及与 P₂S₅ 配比,可以增加磷诺克斯的抑制效果^[14]。王漪清对金堆城钼精矿降铅的试验研究表明,合理使用 P-Nokes、P₂S₅ 与 NaOH 的配比、添加地点和添加量能强化对铅的抑制效果^[15]。张文钰进一步论述,控制矿浆的氧化还原电位和接触时间也是发挥好 P-Nokes 抑制作用的关键。智利 Elteniente 利用 P-Nokes 或 As-Nokes,对含 Mo0.45%~0.5% 的铜钼混合精矿进行抑铜、铅和铁硫化矿,选钼试验获得含 Mo50%

的钼精矿,回收率达74.7%^[16]。

我国的许多选钼厂,用巯基乙酸钠代替剧毒的氰化钠或效能不高的硫化钠来抑制精选系统中的硫化铜矿物,其用量仅为氰化钠的一半。巯基乙酸钠代替氰化物有良好的环境和经济效益。国内一些大型钼矿山建有自己的巯基乙酸钠合成厂。

代号TS抑制剂是一种铜钼分离的新药剂^[17],刘建国等的工业试验结果表明,它能有效地抑铜钼。工业对比应用试验表明,TS用量为6.21kg/t,Na₂S用量为50kg/t,其用量远比仅用硫化钠少,可以替代使用。

2.2 大型浮选柱及柱机结合的应用

多年来,在选钼厂广泛采用KYF型、XCF型等型号的吸浆式充气机械搅拌浮选机和BF、SF自吸式机械搅拌式浮选机。

但近年来,在选钼厂的精选车间,由于入选粗精矿经再磨后细度一般为-48μm占80%左右,有的选钼厂再磨后细度为-30μm占80%左右,入选粒度较细加之钼精矿的富集比较高,至少为500倍,有的为600倍以上,因此希望用浮选柱进行精选。

浮选柱是上世纪60年代初由加拿大人Pirre-Boutin和Tremblay发明并获得专利的^[18]。他们发明的浮选柱在使用初期充气器易堵塞,后来该问题得到了解决,从而使得浮选柱的应用日趋广泛。

与传统浮选机相比,浮选柱具有泡沫层厚度、气泡大小、气泡数量调控方便,浮选流程简单等优点。一般钼精选阶段用浮选机需要8~12次,用浮选柱只需3次左右,浮选柱中气泡与矿粒动态碰撞和气泡颗粒结合体静态分离的环境较好,有利于细粒或微细粒钼矿的选别,另外,浮选柱易于实现自动控制,比较适合于钼矿的精选。

当今,世界范围内再次掀起了浮选柱研究和应用的热潮,在全球的许多选钼厂和铜钼选矿厂采用浮选柱进行钼粗精矿精选。洛阳栾川钼业集团公司与长沙有色冶金设计研究院吸取有关最新技术自行设计的新型系列浮选柱,于2003年率先应用在该集团公司所属选矿三公司2500t/d选矿厂改造中。用一台粗选柱、两台精选柱取代一粗、九精浮选作业,保留原有粗扫和精扫设备的柱机结合流程进行生产,其钼精矿品位由45.67%、回收率81.14%分别提高到48.34%和84.71%。2004年继三公司改造生产经验,对选矿二公司4500t/d选矿厂钼粗精矿

精扫选系统进行了技术改造,采用浮选柱一粗、二精、一次精扫取代原有8次精选,并保留原有3次精扫浮选机的柱机结合流程。生产中,其钼粗精矿精选系统精矿品位由原先的46.74%~48.78%提高到51.91%,浮选柱系统作业回收率95.03%,精选系统作业回收率98.18%,比改造前提高回收率1~2个百分点,充分显示了该浮选柱高效、经济的分选性能,将为我国提升高品质钼精矿国际竞争能力创造了有利条件。

我国德兴铜矿大山选矿厂在第二段浮选精选Ⅱ作业中投入一台Φ2.44mm×10m浮选柱,与相同作业浮选机比较,在作业回收率持平情况下,其泡沫精矿产品品位前者比后者平均提高3%~4%。

栾川钼矿是我国钼矿选矿厂首次采用普通型大型浮选柱生产应用的矿山,其精矿品位较原浮选机精矿品位,提高了3~5个百分点,回收率也同时提高1~2个百分点。两年多的生产运行表明设备运行可靠,选矿指标好,生产成本低,其优势已越来越被生产、应用者所认可。因此,在其后继建设项目10000t/d和3000t/d的设计选矿厂中,均积极采用了柱、机结合的选别流程。

浮选柱具有结构简单、高效节能、微细粒浮选效果好的特点,已成我国钼矿山的共识^[19]。目前,铜钼混合精矿再磨再选段采用浮选柱加常规浮选机结合的原则流程已趋成熟,工业生产中浮选柱设备的大型化、多样化,表明了推广应用的可靠性。

2.3 滑石型钼矿选矿技术有突破

栾川钼矿田上房沟矿区是以钼为主,伴生有铁、硫、铀可供综合利用的特大型钼(铁)矿床,该钼矿中80%以上的矿石为含滑石型难选矿石,滑石含量一般为6%~15%,其自然可浮性好于辉钼矿。多年来,国内外许多家研究所无论是采用预先浮选滑石、抑滑石浮钼或用多开路的浮选流程,都未能从根本上解决滑石型钼矿选矿精矿品位和回收率低的技术难题。当滑石含量超过8%,其钼回收率仅50%~65%左右,且药剂耗量大、回水利用率低、成本高,钼的浮选均难以正常进行。

2003年,中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所小型试验的基础上,采用预先强磁选铁—螺旋溜槽重选及脱泥—浮钼新工艺,对原矿滑石含量约11.5%的试样进行了半工业试验,其产品铁精矿TFe品位67.5%,回收率76.8%,重选及脱泥后粗

精矿钼品位 1.64%,回收率 82.29%,钼粗精矿经浮选精选后获得(小型试验)钼精矿品位 45.53%,作业回收率 97.5%,钼总回收率为 80.27%^[20]。

该试验的成功,提示了目前在尚未获得有效的滑石抑制剂之前,利用滑石易粉碎、泥化的特点,在浮钼前进行有效地脱除,是目前解决该类型难选矿石的有效途径之一。据此,栾川地区目前正在将原已关闭的 1000t/d 淘湾选矿厂改扩建成 3000t/d 选矿厂,其建设流程采用了预先磁选尾矿经三段脱泥,废弃 15~20 μm 矿泥,沉砂浮钼的方案。

2.4 高品级钼精矿的试验与生产

金堆城钼业公司柳晓峰进行了提高钼精矿质量的选矿试验研究,采用擦洗技术,调整流程结构,添加水玻璃和优化工艺条件,取得了精矿品位 57.10%,回收率为 98.28%的理想指标^[21]。张学武强调,擦洗技术是提高钼精矿品位的有效手段,与增加再磨细度相比更为合理^[22]。

2002年,百花岭选矿厂为满足外商特殊供货合同需要,生产一批含 Pb \leq 0.04%的低铅钼精矿。选矿厂根据生产中铅矿沿浮选走向分布和钼精矿筛析资料,针对钼精矿中-600目粒级中 Pb品位高(0.097%)、金属分布率大(59.22%)、单体解离度高(99.2%)的特点,采取强化再磨矿分级处理(球荷充填率 40%)、更换旋流器沉砂嘴、稳定给矿压力、保证溢流细度(-0.037mm 达 90%以上),提高分级效率、防止过粉碎等措施。同时,采取改变浮选药剂制度的方法,包括改变磷诺克斯配比(P_2O_5 与 NaOH:1.7~1.8),分别在粗选、精粗选、精七等处增设加药点和调整用药量。其技术改造后生产产品质量指标为:Mo 53.58%,Pb 0.037%, SiO_2 4.04%,Cu 0.09%,CaO 0.41%^[15]。

3 结 语

钼矿石的选矿技术是国内外选矿研究的一大难题。近年来,在广大科研工作者的不懈努力下。我国在钼矿选矿工艺、药剂、设备方面取得了较大的进展和突破,尤其是在钼矿选矿技术中的新药剂方面,探索研制高效分离新药剂是目前乃至今后钼矿选矿的研究重点。

钼是一种不可再生的战略资源,只有解决我国当今钼选矿生产中存在的技术问题,将现有粗放型的生产方式向资源节约型生产方式转化,才能适应

今后特别是价格低迷期的挑战。因此,钼选矿厂只有加大科技投入,走技术创新之路,才能真正变资源优势为经济优势,使我国钼业得到健康、稳定、持续发展。

参考文献:

- [1] 杨柳晓,等. 2004年中国钼工业发展报告[J]. 中国钼业, 2005, 29(2): 3.
- [2] 胡熙庚. 硫化钼选矿[M]. 北京:冶金工业出版社, 2003. 245.
- [3] Deepak Malhotra. Recovery of molybdenite [P]. US4606817.
- [4] 张文钰. 钼资源的发展状况[J]. 中国钼业, 2006, 27(4): 3.
- [5] 胡熙庚. 硫化钼选矿[M]. 北京:冶金工业出版社, 2003. 248.
- [6] 陈经华. BK310 浮选钼矿石[J]. 有色金属(季刊), 2008, (3): 92~94.
- [7] 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.
- [8] 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, (7): 41~43.
- [9] 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.
- [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] 朱建光. 2007年浮选药剂的进展[J]. 国外金属矿选矿, 2008, (3): 10.
- [13] 万盛辉. Yc-111 起泡剂在德兴铜矿的应用[J]. 有色金属(选矿部分), 2004, (5): 43.
- [14] 张美鸽. 磷诺克斯配制探讨[J]. 中国钼业, 2002, 26(3): 25.
- [15] 王漪清. 钼精矿铅高原原因分析与对策[J]. 中国钼业, 2002, 26(6): 11.
- [16] 张文钰. 钼精矿降铅方法[J]. 中国钼业, 2003, 27(4): 3.
- [17] 向平, 等. 铜钼分选新药剂研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2000, (6): 44.
- [18] 朱建光. 2008年浮选药剂的进展[J]. 国外金属矿选矿, 2009, (3): 10.
- [19] 刘殿文. 浮选柱研究及其应用新进展[J]. 国外金属矿选矿, 2002, (6): 14.
- [20] 孙传尧. 当代世界的矿物加工技术与装备(第十届选矿年评)[R]. 2006. 148.

- [21] 柳晓峰,等. 提高钼精矿质量的选矿试验[J]. 有色金属 (选矿部分),1999(5):4. [22] 张学武. 擦洗技术在选钼中的应用[J]. 中国钼业, 1999,23(2):20.

Properties of China's Molybdenum Mineral Resources and Progress in Beneficiation Technology

DAI Xin-yu¹, ZHOU Shao-zhen²

(1. Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Chengdu, Sichuan, China;
2. Beijing General Research Institute of Mining and Metallurgy, Beijing, China)

Abstract: The properties of China's molybdenum mineral resources and the progress in mineral processing technology for separating molybdenum ores are introduced in this article. On the basis of the widely collected data, the obtained achievements and technology progress in the exploitation of molybdenum mineral resources are summarized from the following three aspects: the flotation reagent, the mineral processing equipment and the production of the advanced molybdenum concentrate.

Key words: Molybdenum ore; Flotation; Flotation reagent; Flotation column; Mineral processing technology

(上接 24 页)

- 情报网工艺矿物网等,1995. 1998.
[3] 吴本美,等. 攀枝花钒钛磁铁矿工艺矿物学[M]. 成都: 四川科技出版社,1998. [5] 傅文章,洪秉信,等. 红格钒钛磁铁矿综合利用选矿工艺技术研究[R]. 中国地质科学院矿产综合利用研究所, 2003.
[4] 傅文章,洪秉信,等. 攀枝花细粒级钛铁矿回收利用工艺技术研究[R]. 中国地质科学院矿产综合利用研究所,

Research on Decomposition Structure and Magnetic Property of Ilmenite Solid Solution

HONG Bing-xin, FU Wen-zhang

(Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: The ilmenite solid solution in Panxi vanadous titanomagnetite deposit is decomposed into titanomagnetites with different quantity, which leads to the change of chemical composition and magnetic property of minerals. Through the magnetism distribution research on different ilmenites and gangue minerals, the present paper predicts the mineral processing technological indexes and provides criterion for establishing mineral processing technological flowsheets fitting for different ores.

Key words: Solid solution decomposition structure; Magnetism distribution; Magnetism index prediction

欢迎订阅 欢迎投稿 欢迎刊登广告