选治试验

河南低品位含炭铜钼矿石选矿试验

朱一民[1],周　菁[1],周艳红[1,2],杨英杰[2]
(1. 湖南有色金属研究院,湖南　长沙　410100;
2. 中南大学资源加工与生物工程学院,湖南　长沙　410083)

摘要:河南省某铜钼矿铜、钼含量低,部分有用矿物嵌布粒度细,与其他矿物共生紧密,且原矿中含有可浮性较好的石墨。针对原矿的矿石性质,经过合理的药剂制度和选矿试验研究,确定对该矿石采用铜钼混合浮选-铜钼分离-钼粗精矿再磨后精选的工艺流程,闭路试验流程从含铜0.42%,含钼0.021%的原矿中获得了含Cu 20.79%,回收率为90.18%的铜精矿和含Mo 46.27%,回收率为68.30%的钼精矿,并综合回收了伴生的金属银,取得了良好的浮选指标。

关键词:铜钼矿石;含炭;混合浮选;再磨
doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2013.06.005
中图分类号:TD952　**文献标识码**:A　**文章编号**:1000-6532(2013)06-0016-06

低品位铜钼矿中铜与钼的含量都比较低,尤其是钼,品位小于0.050%,与其共生的含量接近的黄铁矿,方铅矿,闪锌矿等硫化矿物均易浮,同时伴生有云母,石英,长石,碳质页岩等大量的脉石矿物,使得铜钼的浮选常会受到影响;另一方面,辉钼矿精矿对品位和杂质含量要求较高[1],浮选中钼的富集比就很高,使得低品位铜钼矿浮选获得高的浮选指标具有一定难度。

1　原矿性质

工艺矿物学表明,该矿石金属矿物主要是黄铜矿、辉钼矿,其次为磁黄铁矿、黄铁矿、闪锌矿,偶见方铅矿、榍石等零星分布;脉石矿物含量最高的是长石,其次为石英、闪石、云母、方解石、石墨以及少量蒙脱石、绿泥石等。矿石结构主要有他形粒状结构、叶片状结构、交代结构、包裹结构、乳浊状结构等。矿石主要构造为浸染状构造。

1.1　原矿主要成分分析

原矿多元素化学分析见表1,主元素铜、钼的化学物相分析结果见表2和表3。由表2、3可知,原矿中铜主要为原生硫化铜,占88.05%,钼主要以硫化钼形式存在,占94.29%,铜钼品位均较低,钼含量仅为0.021%。此外,矿石中含碳1.03%,石墨在矿石中占0.5%,为钼含量的20多倍。

表1　原矿多元素分析结果/%

Table 1　The analysis results of multi-element of the run-of-mine

Cu	Mo	Zn	Fe	SiO_2	Al_2O_3	Ag*
8.21	3.79	0.87	5.80	1.04	1.03	0.008
CaO	MgO	Na_2O	K_2O	S	C	Pb
0.42	0.021	0.08	2.30	52.48	11.40	7.04

* 单位为g/t。

表2　矿石中铜的化学物相分析结果

Table 2　The analysis results of copper phase

铜相	原生硫化铜	次生硫化铜	自由氧化铜	结合氧化铜	合计
含量/%	0.370	0.026	0.018	0.006	0.42
分布率/%	88.05	6.10	4.39	1.46	100.00

收稿日期:2013-03-14;**改回日期**:2013-04-08
作者简介:朱一民(1955-),男,教授级高工,主要从事有色金属选矿工艺及设计以及浮选药剂等研究工作。

万方数据

表3　矿石中钼的化学物相分析结果

Table 3　The analysis results of molybdenum phase

钼的相态	硫化钼	氧化钼	合计
含量/%	0.020	0.001	0.021
分布率/%	94.29	5.71	100.00

1.2　主金属的嵌布特性及影响选矿的矿物学因素

原矿中黄铜矿主要呈不规则状浸染形式嵌布于脉石矿物中,粒度不均匀,粒度主要集中在0.02~0.20mm和0.5~3.0mm间;辉钼矿主要呈叶片状以浸染形式嵌布于石英、方解石、绢云母等脉石矿粒间,嵌布粒度较细,通常在0.005~0.030mm之间,需磨到较细才能使辉钼矿解离。此外,部分有用矿物同雌黄铁矿、黄铁矿、闪锌矿及石墨等矿物嵌布密切。

原矿中铜、钼矿物是选矿主要的回收对象,有价伴生元素银为综合回收矿物。原矿中铜、钼矿物的存在形式及矿物间的嵌镶关系、原矿中炭(石墨)的存在是影响浮选指标的关键因素。

2　选试验方案选择

铜钼矿的浮选方法一般有优先浮选、部分混合浮选和混合浮选-再分离等方案。由于优先浮选最大的缺点是铜矿物(抑铜浮钼)或钼矿物(抑钼浮铜)被抑制后,几乎不能重新活化,两种可浮性好的矿物在优先浮选的过程中会产生互含较高的现象[2]。部分混合浮选主要针对原矿含钼品位较高时而采用的浮选方法。混合浮选工艺不仅能简化工艺流程,也降低了铜钼分离的难度[3]。针对本试验原矿中主金属元素含量低,铜钼矿物嵌布粗细不均匀,部分有用矿物与脉石矿物密切共生的特点,在条件试验的基础上,选择采用铜钼混合粗选-铜钼分离-钼粗精矿再磨后精选工艺流程,流程较为简单,再磨成本低,指标较好。试验方案原则流程见图1。

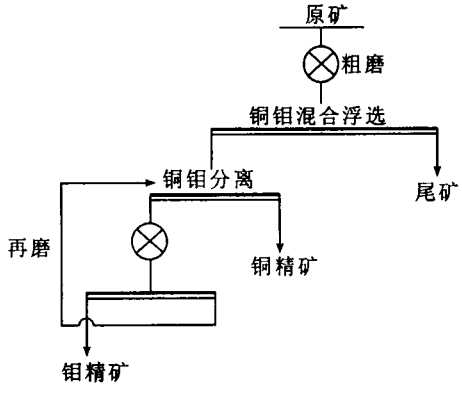

图1　原则工艺流程

Fig. 1　The principle process flowsheet

3　选矿试验研究

3.1　脱炭试验研究

对于含炭矿物的分离,由于炭质矿物的可浮性与辉钼矿相近,但密度较小,一般可用重选法脱除;使用六聚偏磷酸钠和CMC抑炭浮钼;加三氯化铁、水玻璃和六聚偏磷酸钠抑制炭质也有效;采用焙烧除去有机炭,也是办法之一[4]。

原矿含碳1.03%,石墨的矿物含量为0.5%,是辉钼矿含量的20多倍。炭的可浮性与辉钼矿相近,均易上浮,在铜钼混合浮选时,炭随铜、钼矿物一起上浮,最终在铜钼分离作业时得到较大幅度的富集,而影响钼精矿品位,因此进行了预先浮选脱炭试验研究和抑炭浮选试验,脱炭浮选试验结果见表4。

表4　脱炭试验结果

Table 4　The test results of decarbonization

产品名称	产率/%	品位/% Cu	品位/% Mo	回收率/% Cu	回收率/% Mo
脉石精矿	0.99	2.17	0.44	5.13	20.85
混合精矿	2.19	15.86	0.68	82.86	71.27
尾矿	96.82	0.052	0.0017	12.01	7.88
给矿	100.00	0.42	0.021	100.00	100.00

表5　炭抑制剂浮选试验结果

Table 5　The test results of carbon inhibitor

产品名称	产率/%	品位/% Cu	品位/% Mo	回收率/% Cu	回收率/% Mo	抑制剂种类及用量/g·t^{-1}
混合精矿	2.15	16.02	0.66	81.82	67.01	水玻璃+六
尾矿	97.86	0.078	0.0071	18.18	32.99	偏磷酸钠
给矿	100.00	0.42	0.021	100.00	100.00	600+20
混合精矿	2.06	16.55	0.53	80.98	51.77	水玻璃+
尾矿	97.95	0.082	0.010	19.02	48.23	木质素
给矿	100.00	0.42	0.021	100.00	100.00	600+20
混合精矿	2.05	16.63	0.52	81.21	50.88	水玻璃+
尾矿	97.95	0.081	0.011	18.79	49.12	腐植酸钠
给矿	100.00	0.42	0.021	100.00	100.00	600+20
混合精矿	2.11	16.13	0.65	81.15	65.20	水玻璃+
尾矿	97.89	0.081	0.007	18.85	34.80	CMC
给矿	100.00	0.42	0.021	100.00	100.00	600+20

表4、5结果表明,预先脱炭对铜回收率影响不大,但钼在脉石精矿中损失较大,达20.85%,不可取,也说明了煤油不适宜作辉钼矿和碳质页岩分离

万方数据

浮选的捕收剂[5]。抑炭浮选时，水玻璃+木质素、水玻璃+腐植酸钠对钼的抑制作用较强，水玻璃+CMC、水玻璃+六偏磷酸钠较弱，因此在铜钼粗选作业中，选择使用水玻璃作抑制剂，以避免钼在尾矿中的流失，后经抑制剂用量试验，确定粗选水玻璃添加量为800g/t。在铜钼混合精矿精选时使用水玻璃+六偏磷酸钠，以增强对石墨和脉石矿物的抑制。

3.2　混合粗选试验研究

3.2.1　磨矿细度试验

磨矿细度选择的依据是获得较高的铜钼回收率[6]，在探索试验的基础上，进行了不同磨矿细度浮选试验。试验采用铜钼混合浮选工艺流程，采用的药剂包括石灰500g/t，水玻璃800g/t，组合捕收剂DH+TB(30+60)g/t和2#油，考察不同磨矿细度条件对铜、钼浮选指标的影响，试验结果见图2。

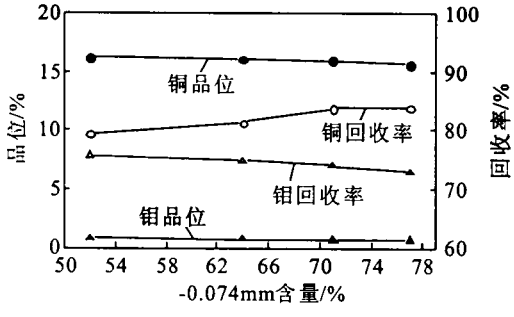

图2　磨矿细度试验结果

Fig. 2　The test results of grinding fineness

从图2可知，随着磨矿细度的增加，混合精矿中铜的回收率增加，钼的回收率降低。当磨矿细度达-0.074mm 71%时，再增加磨矿细度，混合精矿中铜的回收率提高幅度不大。这说明，矿石磨的越细，其他矿物对铜钼矿物尤其是钼矿物浮选的影响越大。因此，综合考虑铜、钼的浮选指标及生产成本，选择磨矿细度为-0.074mm 71%为较佳磨矿细度。

3.2.2　石灰用量试验

在进行调整剂用量试验前，对调整剂种类和添加方式进行了考察，试验结果表明使用碳酸钠获得的铜钼回收率略高于石灰，但矿浆难于沉淀而使用石灰的矿浆较易于沉淀，考虑到现场生产对回水利用的要求，选择石灰作为抑制剂，添加方式选择在浮选机中添加。石灰用量试验结果见图3。

从图3可知，随着石灰用量的增加，铜钼精矿品位变化不大，混合精矿中铜的回收率略微降低，钼的回收率增加较明显，当石灰用量为500g/t，再增加用量，钼的回收率增加不大。综合考虑铜、钼的浮选指标，选择石灰用量为500g/t。

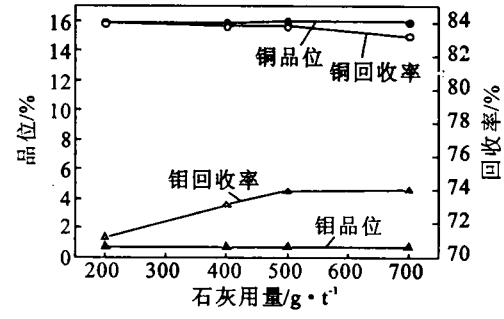

图3　石灰用量试验结果

Fig. 3　Test results of the dosage of lime

3.2.3　捕收剂种类及捕收剂用量试验

试验进行了Z-200、丁黄药、丁铵黑药单一及组合用药与组合药剂DH+TB的对比试验试验结果见表6。试验结果表明，在磨矿细度-0.074mm 71%时，组合捕收剂DH+TB获得混合精矿中铜、钼的品位较高，其药剂用量试验结果见表7。

表6　捕收剂种类试验结果

Table 6　Test results of types of collectors

产品名称	产率/%	品位/% Cu	品位/% Mo	回收率/% Cu	回收率/% Mo	抑制剂种类/g·t⁻¹
混合精矿	1.86	17.76	0.765	78.65	67.76	Z-200 90
尾矿	98.14	0.091	0.0069	21.35	32.24	
给矿	100.00	0.42	0.021	100.00	100.00	
混合精矿	2.26	15.23	0.682	83.95	73.40	丁黄药 90
尾矿	97.74	0.067	0.0057	16.05	26.60	
给矿	100.000	0.41	0.021	100.00	100.00	
混合精矿	2.45	14.38	0.636	83.88	74.20	Z-200+丁铵黑药 60+30
尾矿	97.55	0.069	0.0056	16.12	25.80	
给矿	100.00	0.42	0.021	100.00	100.00	
混合精矿	2.21	15.95	0.703	83.93	73.98	DH+TB 30+60
尾矿	97.79	0.069	0.0056	16.07	26.02	
给矿	100.00	0.42	0.021	100.00	100.00	

从表7可知，在固定TB用量为60g/t的条件下，随着DH用量的增加，混合精矿中的铜、钼的回收率增加，当DH用量为30g/t时，再增加TB的用量，混合精矿中铜、钼的回收率提高幅度不大。在固定DH用量为30g/t的条件下，随着TB用量的增

万方数据

加,混合精矿的铜、钼的回收率增加,当TB用量为60g/t时,再增加TB的用量,混合精矿中铜、钼的回收率提高幅度不大。因此,利用组合捕收剂之间的协同效应原理,混合浮选粗选选择DH+TB的适宜用量为(30+60)g/t。

表7　TD组合捕收剂用量试验结果

Table 7　The test results of the dosage of TD combined collectors

产品名称	产率/%	品位/% Cu	品位/% Mo	回收率/% Cu	回收率/% Mo	DH+TB用量/g·t^{-1}
1	2.06	16.12	0.713	80.99	69.94	24+60
2	2.20	16.01	0.706	83.86	73.96	30+60
3	2.23	15.85	0.699	84.16	74.23	36+60
4	2.00	16.35	0.721	79.76	68.67	30+40
5	2.32	15.22	0.671	84.07	74.13	30+80

3.2.4　混合粗选闭路流程试验及试验结果

在条件试验的基础上,综合考虑铜钼回收率和对炭及其他脉石矿物的有效抑制,在混合粗选作业时,选择有利于回水利用的石灰作pH调整剂,选择水玻璃作抑制剂,以保证铜钼的回收率,在铜钼混合矿精选时加入水玻璃和六偏磷酸钠,加强对杂质矿物的抑制,选择高效组合捕收剂DH+TB作捕收剂,原矿经一粗二扫三精的闭路选矿流程,获得了含铜20.44%,含钼0.937%,铜钼回收率分别为90.12%,82.71%的铜钼混合精矿。铜钼混合粗选闭路试验流程见图4,试验结果见表8。

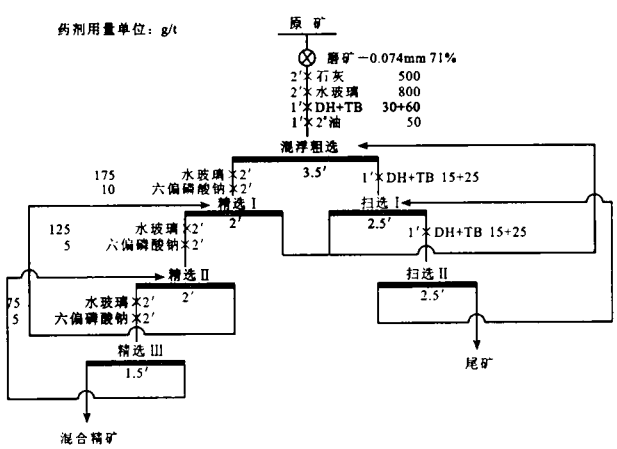

图4　铜钼混合粗选闭路试验工艺流程

Fig. 4　The closed-circuit test flowsheet of Cu-Mo bulk flotation

表8　铜钼混合浮选闭路试验结果

Table 8　The closed-circuit test results of Cu-Mo bulk flotation

产品名称	产率/%	品位/% Cu	品位/% Mo	回收率/% Cu	回收率/% Mo
混合精矿	1.85	20.44	0.937	90.19	82.71
尾矿	98.15	0.042	0.0036	9.81	17.29
给矿	100.00	0.42	0.021	100.00	100.00

3.3　铜钼混合精矿分离试验研究

3.3.1　再磨工艺方案试验研究

由于铜钼混合精矿中还有一部分的连生体存在,须进行再磨。试验采用硫化钠作铜抑制剂,水玻璃和六偏磷酸钠作脉石矿物抑制剂,煤油作辉钼矿捕收剂,一次精选流程,考察铜钼分离前、后的再磨流程各自的浮选指标,并与不再磨流程(方案1)作对比,3种铜钼分离方案试验结果见表9。

表9　铜钼混合精矿分离方案试验结果/%

Table 9　The test results of the Cu-Mo bulk concentate

产品名称	产率/%	品位/% Cu	品位/% Mo	回收率/% Cu	回收率/% Mo	分离方案
铜精矿	95.56	20.90	0.218	99.56	22.50	方案1 铜钼分离 不再磨
钼精矿	3.19	0.85	17.851	0.14	61.50	
中矿	1.25	4.87	11.859	0.30	16.00	
给矿	100.00	20.06	0.926	100.00	100.00	
铜精矿	94.02	20.92	0.223	98.06	22.64	方案2 铜钼分离 前再磨
钼精矿	3.51	8.83	17.438	1.55	66.10	
中矿	2.47	3.24	4.221	0.39	11.26	
给矿	100.00	20.06	0.926	100.00	100.00	
铜精矿	95.31	20.94	0.219	99.47	22.54	方案3 铜钼分离 后再磨
钼精矿	3.03	0.57	21.560	0.09	70.55	
中矿	1.66	5.41	3.856	0.44	6.91	
给矿	100.00	20.06	0.926	100.00	100.00	

从表9可看出,三种铜钼分离方案获得的铜精矿中铜的浮选指标相当,铜精矿中钼的含量及损失相差不大。与方案1不再磨流程和方案2再磨以后铜钼分离流程相比,混合精矿铜钼分离后的钼粗精矿再磨工艺获得的钼精矿品位和作业回收率均高,考虑到选矿指标和磨矿成本,选择方案3再磨流程。

3.3.2　再磨磨矿细度试验

在确定了铜钼混合精矿再磨工艺方案后,试验

万方数据

采用一次精选流程对铜钼分离钼粗精矿再磨细度进行试验研究。试验流程见图 5，试验结果见图 6。

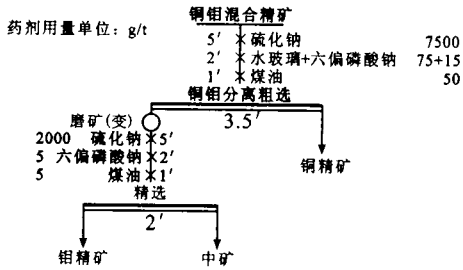

图 5　混合精矿再磨工艺流程

Fig. 5　The test flowsheet of regrinding fineness bulk concentrate

图 6 中磨矿细度 -0.038mm65.5% 为未磨流程选矿指标，从试验结果可知，随着再磨磨矿细度的增加，钼精矿中钼的品位增加；当磨矿细度 -0.038mm 85% 时，再增加磨矿细度，钼精矿中钼的品位提高幅度不大，钼的回收率降低，可知，此时矿浆条件恶化。因此，选择铜钼分离的再磨细度为 -0.038mm 85%。

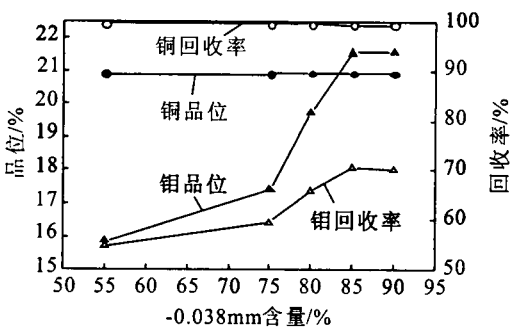

图 6　混合精矿再磨细度试验结果/%

Fig. 6　The test results of regrinding fineness of the bulk concentrate

3.3.3　硫化钠用量试验

硫化钠是铜钼硫化矿物浮选分离工艺中较为广泛使用的抑制剂，具有脱药和抑制铜的作用[7]。因辉钼矿天然可浮性较好，硫化钠对辉钼矿的抑制作用非常小，因此采用硫化钠作为铜钼分离时黄铜矿的抑制剂。脉石矿物的抑制剂采用水玻璃+六偏磷酸钠组合用药。硫化钠用量试验结果见图 7。

从图 7 试验结果可知，随着硫化钠用量的增加，钼精矿中钼品位增加，作业回收率降低。综合考虑铜、钼的浮选指标，铜钼分离粗选选择硫化钠适宜用量为 7500g/t。

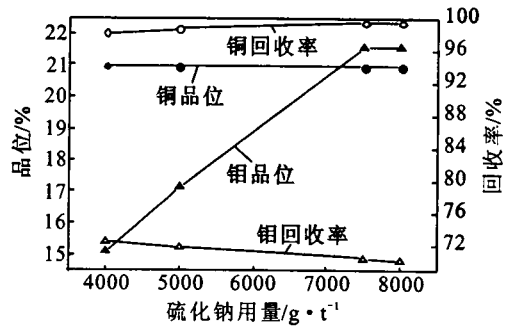

图 7　硫化钠用量试验

Fig. 7　The test results of the dosage of sodium sulfide

3.3.4　铜钼分离闭路试验

在铜钼混合精矿分离浮选条件试验的基础上，进行了混合精矿分离闭路试验，其工艺流程及药剂制度见图 8，闭路试验结果见表 10。

经过一粗二扫四精工艺流程，获得的产品指标为：铜精矿的产率为 1.82%，品位为 20.79%，回收率为 90.18%；钼精矿的产率为 0.03%，品位为 46.27%，回收率为 68.30%，铜精矿中银的回收率为 55.16%，钼精矿中炭含量为 10.09%，且铜钼精矿中铜钼互含指标均较理想，说明本试验流程及指标是合理的。

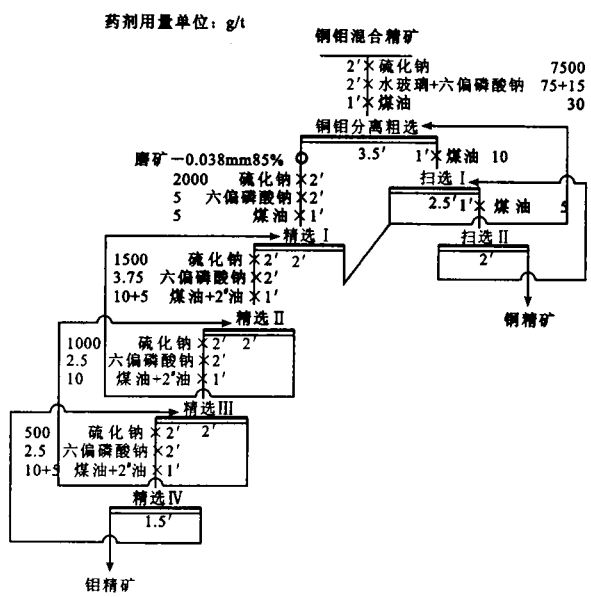

图 8　铜钼混合精矿分离闭路工艺流程

Fig. 8　The closed-circuit test flowsheet of the separation of Cu-Mo bulk concentrate

万方数据

表10　闭路试验结果

Table 10　The closed-circuit test results

产品名称	产率/%	品位/% Cu	Mo	Ag*	回收率/% Cu	Mo	Ag
铜精矿	1.82	20.789	0.166	213.15	90.18	14.40	55.17
钼精矿	0.03	0.041	46.27	51.15	0.01	68.30	0.22
尾矿	98.15	0.042	0.0037	3.20	9.81	17.30	44.61
给矿	100.00	0.42	0.021	7.04	100.00	100.00	100.00

*单位 g/t。

4　结　　论

(1)河南某低品位铜钼矿石中主要金属矿物为黄铜矿和辉钼矿,其次为磁黄铁矿、黄铁矿、闪锌矿,辉钼矿嵌布粒度细,且与其他矿物嵌布密切。脉石矿物主要是长石,石英,闪石、云母、方解石、石墨以及少量蒙脱石、绿泥石等。主金属含量低,炭(石墨)的存在是影响铜钼浮选的主要因素。

(2)铜钼混合浮选运用组合用药原理,采用选择性和捕收能力较强的组合捕收剂 DH+TB,达到较好浮选指标;脱炭试验表明,煤油并不适合作为石墨与辉钼矿浮选分离捕收剂,寻求有效的抑制剂并结合选择性较强的捕收剂是实现两者浮选分离的关键。

(3)在合适的磨矿细度下,辉钼矿晶体解离发生在S-Mo-S层间,亲水的S-Mo面占很小比例。但过磨时,S-Mo面的比例增加,可浮性下降,且会使矿浆环境恶化,因此对辉钼矿的选别要避免和防止过磨。

(4)铜钼混合精矿分离再磨采用先铜钼分离-钼粗精矿再磨流程,浮选指标比先再磨-铜钼分离指标好,且节约磨矿成本。采用4次精选,获得了含Mo46.27%,回收率68.30%的钼精矿。

参考文献:

[1]胡岳华,冯其明.矿物资源加工技术与设备[M].科学出版社,2011.

[2]周菁,李天霞,周玉才,等.从低品位铜钼矿体中回收铜钼的浮选试验研究[J].湖南有色金属,2009,25(6):12-14.

[3]郭海宁.低品位铜钼矿石铜钼分离选矿工艺试验研究[J].甘肃冶金,2007,29(4):33-35.

[4]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.

[5]邹建,董稼祥,崔林辉.钼矿与碳质页岩的分离及机理[J].金属矿山,1993(7):39-41.

[6]胡真,李汉文,张慧,等.某铜钼矿合理选矿工艺的研究[J].矿冶工程,2008,28(6):29-32.

[7]曾锦明,刘三军,杨聪仁,等.云南某铜钼矿选矿工艺研究[J].有色金属(选矿部分),2012(3):14-19.

Study on the Mineral Processing Technology for a Low-grade Copper-molybdenum Ore Containing Carbon

ZHU Yi-min[1], ZHOU Jing[1], ZHOU Yan-hong[1,2], YANG Ying-jie[2]

(1. Hunan Research Institute of Non-ferrous Metals, Changsha, Hunan, China;

2. School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha, Hunan, China)

Abstract: The content of Cu and Mo in a copper-molybdenum ore in Henan province was low and part of its valuable minerals are finely disseminated and closely coexisting with other minerals. Meanwhile, it also contains some graphite which has good floatability. Appropriate reagent system and mineral processing test are carried out according to the ore characteristics. The flowsheet of Cu-Mo bulk flotation-Cu-Mo separation-cleaning after regrinding of molybdenum coarse concentrate was determined. By closed-circuit test, the copper concentrate containing 20.79% of Cu and with the recovery of 90.18% and the molybdenum concentrate containing 46.27% of Mo and with the recovery of 68.30% were obtained from the raw ore contain 0.42% of Cu and 0.021% of Mo. Meanwhile, the comprehensive recovery of silver was realized. The flotation index was satisfactory.

Key words: Copper-Molybdenum Ore; Graphite-bearing; Bulk flotation; Regrinding

万方数据