

西藏某低品位铜钼矿选矿工艺

简胜^{1,2,3}, 胡岳华^{1,2}, 孙伟^{1,2}

(1. 中南大学, 湖南 长沙 410083; 2. 云南省选冶联合重点实验室, 云南 昆明 650037; 3. 昆明冶金研究院, 共伴生有色金属资源加压湿法冶金技术国家重点实验室, 云南 昆明 650037)

摘要: 西藏某铜钼矿原矿含铜品位 0.28%、钼品位 0.022%、硫品位 0.60%, 铜氧化率 31.13%, 针对矿石性质, 开展了四种浮选流程的试验研究, 采用硫化铜钼混合浮选-分离然后浮选氧化铜的原则工艺流程, 得到铜品位 20.91%, 含钼 0.24%, 铜回收率 63.69% 的硫化铜精矿; 铜品位 10.78%, 含钼 0.47%, 铜回收率 17.90% 的氧化铜精矿; 钼品位 47.17%, 含铜 1.21%, 钼回收率 63.66% 的钼精矿, 铜总回收率为 81.59%, 有价元素得到了较好回收。

关键词: 铜钼矿; 混合浮选; 铜钼分离

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.05.007

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2019) 05-0032-06

铜、钼是重要的有色金属, 因具有耐高温、耐腐蚀、导热性好、导电性好等优良的物理化学性质被广泛应用于电气、机械制造、化工、医疗等诸多领域^[1-7] 尤其, 钼作为一种重要的稀有金属, 地壳中平均含量仅为 1.11 g/t。铜钼矿石作为金属铜、金属钼的主要来源之一, 通常赋存在斑岩型铜矿与矽卡岩型铜矿床中, 接近一半的钼产量来源于铜钼矿石中伴生回收^[8-11]。因而, 寻找最佳的综合回收矿石中铜、钼的选矿工艺, 对可持续性综合开发利用铜钼资源至关重要。

西藏某低品位铜钼矿属斑岩型铜钼矿石, 原

矿含铜 0.28%、钼 0.022%。本文针对该矿矿石性质, 在大量实验室试验的基础上, 研究了四种工艺流程方案, 找出综合回收矿石中铜钼的合理的选矿工艺为: 原矿粗磨-硫化铜、钼混选-粗精矿再磨精选-细磨分离铜、钼-脱硫-选氧化铜工艺流程, 小型闭路试验获得了较好的技术指标。

1 原矿性质

1.1 矿石性质

原矿化学多元素分析结果见表 1, 铜物相分析结果见表 2, 矿物组成及相对含量见表 3。

表 1 原矿化学多元素分析结果 /%

Table 1 Results of chemical analysis of the run-of-mine ore

Cu	Mo	Fe	S	Pb	Zn	TiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
0.28	0.022	2.19	0.60	0.084	0.079	0.43	1.54	0.78	13.92	69.28

表 2 铜物相分析结果

Table 2 Analysis results of copper phase

相别	原生硫化铜中的铜	次生硫化铜中的铜	结合氧化铜中的铜	自由氧化铜中的铜	总铜
含量 /%	0.16	0.017	0.027	0.053	0.257
分布率 /%	62.26	6.61	10.51	20.62	100.00

表 3 原矿矿物组成及相对含量

Table 3 Mineral composition and relative content of the run-of-mine ore

矿物名称	含量 /%	矿物名称	含量 /%
辉钼矿	0.03	高岭石	5±
黄铜矿	0.68	金红石	0.43

收稿日期: 2019-03-21; 改回日期: 2019-05-10

作者简介: 简胜 (1972-), 男, 正高级工程师, 研究方向为资源综合利用与药剂研发。

黄铁矿	3±	磁铁矿	1±
方铅矿	0.09	褐(赤)铁矿	0.3±
闪锌矿	0.13	石英	37±
斜长石	26.1	方解石	1.2
钾长石	12±	白云石	2.2
白(绢)云母	8±	孔雀石	0.007
黑云母	1±	磷灰石	0.34
绿泥石	1±		

1.2 主要金属矿物的嵌布特征

原矿中金属矿物主要为黄铜矿、孔雀石、蓝铜矿、辉钼矿，次为黄铁矿、磁铁矿、褐(赤)铁矿，微量金红石、闪锌矿、方铅矿等；脉石矿物主要为石英、斜长石、钾长石、白(绢)云母、高岭石，次为白云石、方解石、黑云母、绿泥石、磷灰石等。

矿石中辉钼矿呈板片状，集合体产出，或为独立颗粒，或与黄铜矿、金红石混杂分布于脉石矿物颗粒之间，偶见与黄铜矿连生。粒度较细，集合体粒度一般在0.004~0.4 mm之间。

黄铜矿多为独立颗粒与脉石矿物呈不规则毗连镶嵌；少数与黄铁矿、磁铁矿相互包裹，偶见包裹于辉钼矿中；或与黄铁矿、磁铁矿、辉钼矿等连生；偶见黄铜矿边缘蚀变为铜蓝，或残余状于铜蓝及褐铁矿中，或呈星散浸染状分布于脉石矿物颗粒之间和脉石矿物颗粒之中。粒度一般在0.01~0.4 mm。

孔雀石呈翠绿色，它形粒状-放射束状，于长石、石英颗粒之间。粒度一般在0.01~0.4 mm之间。

黄铁矿多为独立颗粒，少数与黄铜矿相互包裹或连生；或残余状于褐铁矿中；部分矿石中黄铁矿与黄铜矿密集混杂分布，以及包裹大量细粒磁铁矿、赤铁矿等；粒度一般在0.01~0.4 mm。

钼钼有两种赋存状态：一种主要以独立矿物的形式赋存在辉钼矿中；一种以类质同象的形式主要赋存在褐铁矿中。

铜有两种赋存状态：一种主要以独立矿物的形式主要赋存在黄铜矿、孔雀石中，占矿石中铜的80.51%；一种以类质同象或离子吸附形式赋存在褐铁矿、云母、高岭石、石英、长石中，占矿石中铜的19.49%，这部分铜是目前选矿工艺难以选别回收的。

2 工艺流程的制定及选矿试验

2.1 选矿工艺流程的制定

原矿性质研究表明，试验矿石是典型的斑岩铜矿，原矿铜、钼品位较低，选矿产品为铜精矿和钼精矿。一般地，对于类似的铜钼矿物浮选分离可以采用优先浮选流程，即将天然可浮性较好的钼矿物采用捕收能力较弱的捕收剂选出后，再采用强捕收剂选出硫化铜矿物然后浮选氧化铜矿物的优先流程；铜钼矿物浮选分离的另一个方案是等可浮选，该方案是将铜浮选作业分为两个阶段，第一阶段是在充分回收钼矿物的同时等可浮选一部分硫化铜矿物，第二阶段选用捕收能力强的捕收剂强化硫化铜的回收；由于原矿铜、钼品位均较低，铜钼矿物浮选分离的方案还可以是分支浮选流程，即根据载体浮选的原理，将入选矿浆分为平行的两支，将其中一支的粗选(或扫选)泡沫给入另一支同名作业，用第一支富集的高品位矿泡沫产品提高另一支的入选品位，从而改善浮选过程，提高选别指标；铜钼矿物浮选分离的方案也可以是采用硫化铜钼混合浮选再分离然后回收氧化铜的流程方案，其特点是铜钼混合浮选作业流程及药剂制度简单，但铜钼分离作业存在一定困难，但在混选时选用高效选择性捕收剂一即对铜、钼的捕收能力强、对硫的捕收能力弱的捕收剂，也可以很好地分离铜钼，得到合格钼精矿。

2.2 选矿试验研究

2.2.1 优先浮选工艺流程试验

钼矿物天然可浮性很好，因此，对于硫化钼部分，可以先浮选出钼矿物后再浮选铜矿物。优先浮选，试验结果见表4。

表4 优先浮选流程闭路试验结果
Table 4 Results of flowsheet of preferential flotation process in closed-circuit test

产品名称	产率 /%	品位 /%		回收率 /%	
		Cu	Mo	Cu	Mo
钼精矿	0.65	20.73	1.93	47.64	61.59
铜精矿	0.45	2.33	0.1	3.72	2.22
尾矿	98.89	0.14	0.0075	48.65	36.19
原矿	100.00	0.28	0.020	100.00	100.00

2.2.2 等可浮浮选工艺流程试验

铜钼矿物浮选分离的第二个方案是等可浮选，该方案是将铜浮选作业分为两个阶段，第一阶段是在充分回收钼矿物的同时等可浮选一部分铜矿物，第二阶段选用捕收能力强的捕收剂强化铜的回收。该方案的优点主要在于：

在钼铜等可浮阶段，粗磨情况下试现钼的充分回收；选用对钼矿物选择性强的捕收剂，可以尽可能提高粗精矿中钼的品位和回收率。

在铜钼分离作业，由于等可浮阶段采用的捕收剂主要针对钼矿物的回收，捕收能力相对较弱，铜钼分离作业无须加入大量的铜钼分离抑制剂就可获得品位合格的钼精矿，而且浮选操作相对容易。

在强化选铜阶段，由于可以不再考虑铜钼分离，可根据矿石性质选用捕收能力强的捕收剂强化铜的浮选，提高铜回收率。

我们选择了多种药剂进行探索试验，在探索试验后挑选钼铜等可浮选择性强捕收剂 CMB-1、MB-5 进行闭路试验，试验结果见表 5。

表 5 等可浮浮选工艺流程闭路试验结果

Table 5 Results of flowsheet of iso-flotation process in closed-circuit test

产品名称	产率 /%	品位 /%		回收率 /%	
		Cu	Mo	Cu	Mo
铜钼混合精矿	0.70	18.80	1.82	47.82	62.68
硫化铜精矿	0.62	4.06	0.030	9.15	0.92
尾矿	98.68	0.12	0.0075	43.03	36.41
原矿	100.00	0.28	0.020	100.00	100.00

2.2.3 分支浮选工艺流程试验

分支浮选工艺流程其原理是利用第一支富集的易浮矿粒给入第二支，作为第二支的载体，从而改善浮选过程，提高选别指标。我们在条件试验的基础上进行了闭路试验，试验结果见表 6。

表 6 分支浮选工艺流程闭路试验结果

Table 6 Results of flowsheet of embranchment flotation process in closed-circuit test

产品名称	产率 /%	品位 /%		回收率 /%	
		Cu	Mo	Cu	Mo
铜钼混合精矿	0.65	22.74	2.21	53.50	65.08
尾矿 1	49.82	0.12	0.0076	21.53	17.06
尾矿 2	49.53	0.14	0.0080	24.97	17.86
原矿	100.00	0.28	0.022	100.00	100.00

2.2.4 原矿粗磨 - 铜、钼混选 - 粗精矿再磨精选工艺流程试验

对于类似的铜钼矿，一般地，铜钼矿物浮选分离可以采用铜钼混合浮选再分离的流程方案，其特点是铜钼混合浮选作业流程结构及药剂制度简单，针对矿石的特点，我们在对原矿粗磨 - 铜、钼混选 - 粗精矿再磨精选工艺流程进行了详细的试验研究的基础上进行了闭路试验，试验结果说明：原矿粗磨 - 铜、钼混选 - 粗精矿再磨精选工艺流程获得了较理想的指标。

试验流程见图 1，试验结果见表 7。

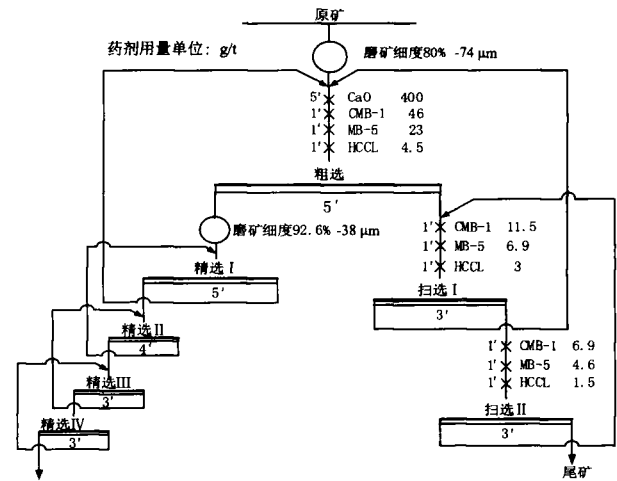


图 1 原矿粗磨 - 铜、钼混选 - 粗精矿再磨精选工艺流程闭路试验流程

Fig. 1 Flowsheet of raw ore coarse grinding-bulk flotation of Cu and Mo-regrinding and concentration of crude concentrates in closed-circuit test

表 7 原矿粗磨 - 铜、钼混选 - 粗精矿再磨精选工艺流程闭路试验结果

Table 7 Results of the flowsheet of raw ore coarse grinding-bulk flotation of Cu and Mo-regrinding and concentration of crude concentrates in closed-circuit test

产品名称	产率 /%	品位 /%		回收率 /%	
		Cu	Mo	Cu	Mo
铜钼混合精矿	0.87	20.54	1.84	64.32	72.26
尾矿	99.13	0.10	0.0062	35.68	27.74
原矿	100.00	0.28	0.022	100.00	100.00

2.2.5 原矿粗磨 - 铜、钼混选 - 粗精矿再磨精选工艺流程全流程闭路试验

上述四种浮选工艺流程试验结果证明，原矿粗磨 - 铜、钼混选 - 粗精矿再磨精选工艺流程获得的指标最好，进一步对该流程的铜钼混合精矿进

行了铜钼分离，并对该流程的尾矿选硫化铁，选硫化铁尾矿选氧化铜，完成了该工艺流程的全流程闭路试验试验。闭路试验流程见图2，试验结果见表8。

表8 全流程闭路试验结果

Table 8 Results of the whole closed-circuit test

产品名称	产率 / %	品位 / %		回收率 / %		Cu	Mo
		个别	累计	个别	平均	个别	累计
钼精矿	0.03	1.21	47.17	0.13	63.66		
硫化铜精矿	0.84	1.30	20.91	0.24	0.32	63.69	9.07
氧化铜精矿	0.46		10.78	0.47	17.90	81.59	9.68
脱硫产品	0.54		0.41	0.033	0.80		0.80
尾矿1	15.68	0.097	0.050	0.0075	5.52	17.48	5.29
尾矿2	82.45	0.040	0.0031	0.0038	11.96	11.50	16.79
原矿	100.00	0.28	0.022	100.00	100.00		

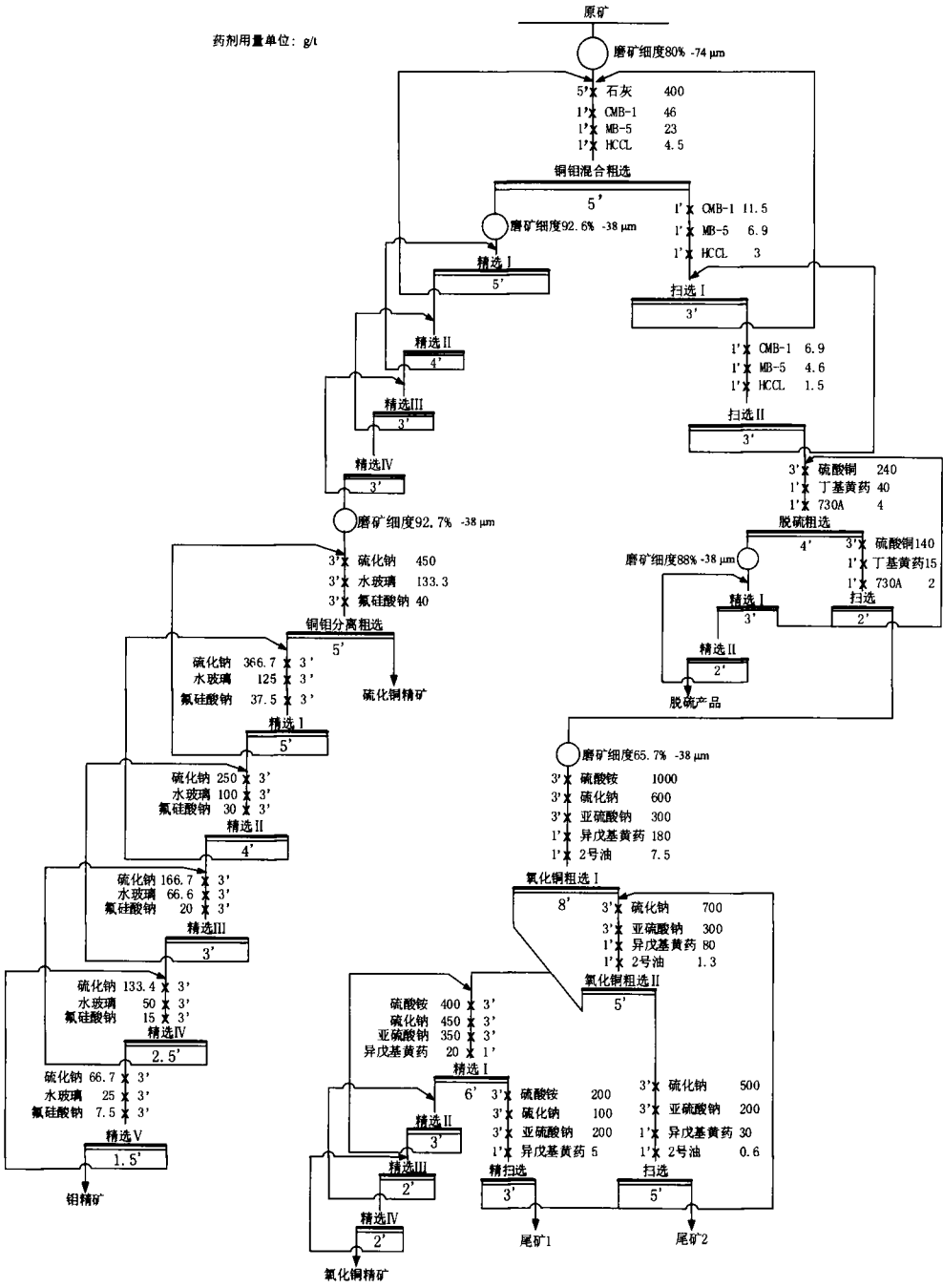


图2 全流程闭路试验流程

Fig.2 Flowsheet of the whole closed-circuit test.

2.2.6 结果与讨论

在优先浮选工艺流程试验中发现,原矿中有一部分铜可浮性极好,在浮选过程中加煤油作捕收剂,这部分铜就能上浮,但钼又不能完全上浮,说明优先选钼方案不可行。

等可浮浮选工艺闭路试验结果说明,在充分回收钼矿物等可浮选一部分铜矿物时,大部分铜矿物已浮出,铜强化浮选选出的铜精矿品位和回收率较低,铜、钼的回收率均不够理想。

分支流程试验,利用第一支富集的易浮矿粒给入第二支后粗选,选出的铜精矿品位高,但回收率低,因此,不适宜采用分支浮选工艺选别该铜钼矿石。

原矿粗磨-铜、钼混选-粗精矿再磨精选工艺流程试验,其特点是流程结构及药剂制度简单,得到的选别指标较好,全流程闭路试验得到得到硫化铜精矿铜品位 20.91%,铜回收率 63.69%;氧化铜精矿铜品位 10.78%,铜回收率 17.90%;钼精矿钼品位 47.17%,钼回收率 63.66%,铜总回收率为 81.59% 的好指标。说明原矿粗磨-铜、钼混选-粗精矿再磨精选工艺流程是处理该铜钼矿石最合理的工艺流程。

3 结 论

(1) 本矿属于斑岩型铜矿矿石,有价元素主要为铜和钼,试验矿样原矿含铜 0.28%,含钼 0.022%;原矿中金属矿物主要为黄铜矿、孔雀石、蓝铜矿、辉钼矿,次为黄铁矿、磁铁矿、褐(赤)铁矿,微量金红石、闪锌矿、方铅矿等;脉石矿物主要为石英、斜长石、钾长石、白(绢)云母、高岭石,次为白云石、方解石、黑云母、绿泥石、磷灰石等。矿物嵌布粒度较细,矿石中 19.49% 的铜以类质同象或离子吸附的形式主要赋存在褐铁矿、云母、高岭石、石英、这部分铜石目前选矿工艺难以选别。

(2) 经过优先浮选、等可浮浮选、分支浮选、混合浮选四种工艺流程的试验研究,证明原

矿粗磨-铜、钼混选-粗精矿再磨精选工艺流程指标最好,全流程闭路试验获得了硫化铜精矿铜品位 20.91%,铜回收率 63.69%;氧化铜精矿铜品位 10.78%,铜回收率 17.90%;钼精矿钼品位 47.17%,钼回收率 63.66%,铜总回收率为 81.59% 的好指标,说明处理该铜钼矿石适宜的工艺流程为原矿粗磨-铜、钼混选-粗精矿再磨精选-细磨分离铜、钼-脱硫-选氧化铜的流程。

参考文献:

- [1] 乔吉波,王少东,张晶,等.迪庆铜钼矿选矿工艺研究[J].矿冶工程,2017,37(5):60-63.
- [2] 廖银英.低品位难选斑岩型铜钼矿浮选试验研究[J].矿产综合利用,2016(2):37-42.
- [3] 于雪.某铜钼矿石的选矿试验研究[J].矿冶工程,2012,32(1):32-35.
- [4] 孙大勇,祁忠旭,董宗良,等.秘鲁某铜矿铜钼混合精矿综合回收钼试验研究[J].矿业研究与开发,2018,38(1):38-42.
- [5] 张晶,杨玉珠,简胜,等.云南某铜钼矿浮选工艺流程试验研究[J].有色金属:选矿部分,2014,5:29-34.
- [6] 简胜,杨玉珠,张晶,等.提高德兴铜矿伴生钼选矿回收率的研究[J].矿冶工程,2016,36(3):39-43.
- [7] Lin Q, Gu G, Hui W, et al. Recovery of molybdenum and copper from porphyry ore via iso-flotability flotation[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017, 27(10): 2260-2271.
- [8] Liu G, Lu Y, Zhong H, et al. A novel approach for preferential flotation recovery of molybdenite from a porphyry copper-molybdenum ore[J]. Minerals engineering, 2012, (36): 37-44.
- [9] 王雅静,田锋.提高某低品位难选铜钼矿铜钼粗选回收率的试验研究[J].有色金属:选矿部分,2008(3):12-13.
- [10] Zanin M, Ametov I, Grano S, et al. A study of mechanisms affecting molybdenite recovery in a bulk copper/molybdenum flotation circuit[J]. International Journal of Mineral Processing, 2009, 93(3-4): 256-266.
- [11] 唐顺昌,王立刚.西藏玉龙铜矿铜钼混合浮选-强化金银回收工艺技术研究[J].中国矿业,2014(2).

(下转 16 页)

Society, Warrendale, PA, U.S.A., 1988: 215-247.

[48] 彭容秋. 铜冶金 [M]. 长沙: 中南大学出版社, 2004.

[49] 贾海. 高砷冶金废料的回收与综合利用 [D]. 长沙: 中南大学, 2013.

[50] 杨坤彬, 范兴祥, 刘大方, 等. 从艾萨炉烟尘硫酸浸出液中萃取分离铜锌试验研究 [J]. 湿法冶金, 2017, 36(6): 485-488.

[51] 刘静源, 张旭, 郑治龙, 等. 用 P204 从鼓风炉烟尘浸出液中萃取铜的试验研究 [J]. 湿法冶金, 2007, 26(4): 202-205.

[52] 庞洁, 陆建平, 张立颖, 等. 聚环氧琥珀酸对锰渣中砷的萃取 [J]. 环境工程学报, 2014, 8(4): 1620-1624.

[53] 汤德元, 刘璐, 姜泽. 溶剂萃取法从氟硅酸中除砷的研究 [J]. 贵州化工, 2007, 32(2): 1-2.

Research Status of Comprehensive Recovery of Open-circuit dusts in Copper Smelter

Yang Junkui¹, Xu Bin², Ma Yongpeng²

(1. Qinghai Copper Industry Co., Ltd., Xining, Qinghai, China; 2. School of Resource Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha, Hunan, China)

Abstract: The main chemical compositions and occurrence state of open-circuit dust in copper smelter were reviewed in this paper. Three processing techniques including pyrometallurgical process, hydrometallurgical process and pyro-hydrometallurgical process to recover the dust comprehensively were discussed, and the advantages and disadvantages of them were systematically compared. On the whole, the hydrometallurgical processing is effective and flexible for treating such materials because of its good working environment, wide application range, low energy consumption, rich technical means, etc, and thus has a good prospect of industrial application on comprehensive recovery of open-circuit dusts in coppersmelter.

Keywords: Copper smelting open-circuit dusts; Treatment technology; Hydrometallurgical process; Leaching and recovery

(上接 36 页)

Process of a Low- grade Mineral Copper-molybdenum Ore in Tibet

Jian Sheng^{1,2,3}, Hu Yuehua^{1,2}, Sun wei^{1,2}

(1. Central South University, Changsha, Hunan, China; 2. Yunnan Key Laboratory for New Technology of Beneficiation and Metallurgy, Kunming, Yunnan, China; 3. Kunming Metallurgical Research Institute: State key Laboratory of pressure Hydrometallurgical Technology of Associated Nonferrous Metal Resources, Kunming, Yunnan, China)

Abstract: A copper-molybdenum ore in Tibet contains 0.28% copper, 0.020% molybdenum, 0.60% sulfur and respectfully. The copper oxidation rate is 31.13%. In view of ore properties, four flotation processes were tested and studied. The test adopted a principle flowsheet which consisting of a copper oxide flotation process after copper sulfide and molybdenum bulk flotation and separation process. 63.69% Cu recovery to copper sulfide concentrate grading 20.91% Cu and 0.24% Mo, 17.90% Cu recovery to copper oxide concentrate grading 10.78% Cu and 0.47% Mo, and 63.66% Mo recovery to molybdenum concentrate grading 47.17% Mo and 1.21% Cu, the total recovery rate of copper is 81.59%, which could be obtained through this process, and can efficient recovery of the valuable resources.

Keywords: Copper-molybdenum ore; Bulk flotation; Separation of copper and molybdenum;