

河南某难选铜、钼多金属矿新型药剂浮选试验研究^①

车文芳^{1,2}, 王丞³, 牛南南², 杨明贺³, 王花², 张行荣⁴, 焦芬¹

(1.中南大学, 湖南长沙 410083; 2.洛阳栾川钼业集团股份有限公司, 河南洛阳 471000; 3.浙江鑫甬生物化工股份有限公司, 浙江宁波 315000; 4.青岛科技大学 化工学院, 山东青岛 266034)

摘要: 采用新型浮选药剂对河南某低品位难选钼多金属矿开展了铜钼混合浮选-铜钼分离试验研究。结果表明, 铜钼混合浮选以 L43 为捕收剂、L56 为起泡剂, 铜钼分离以 L789 为铜硫抑制剂, 采用二粗一精二扫铜钼混合浮选-铜钼混合精矿再磨—粗三精三扫铜钼分离试验流程, 获得了 Mo 品位 50.780%、Mo 回收率 65.30%、Cu 品位 0.602%、Cu 回收率 4.72% 的钼精矿和 Cu 品位 0.165%、Cu 回收率 4.49%、Mo 品位 0.362%、Mo 回收率 1.61% 的铜精矿, 混合尾矿中铜回收率达到了 90.79%。

关键词: 铜钼混合浮选; 铜钼分离; 抑制剂; 捕收剂; 起泡剂; 浮选; 环保药剂; 铜钼多金属矿

中图分类号: TD923

文献标志码: A

doi:10.3969/j.issn.0253-6099.2025.01.014

文章编号: 0253-6099(2025)01-0076-04

New Reagents for Flotation of Complex Molybdenum-Copper Polymetallic Ore in Henan Province

CHE Wenfang^{1,2}, WANG Cheng³, NIU Nannan², YANG Minghe³, WANG Hua², ZHANG Xingrong⁴, JIAO Fen¹
(1. Central South University, Changsha 410083, Hunan, China; 2. CMOG Group Limited, Luoyang 471000, Henan, China; 3. Zhejiang Xinyong Bio-chemical Co., Ltd., Ningbo 315000, Zhejiang, China; 4. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266034, Shandong, China)

Abstract: An experimental study with a novel flotation reagent was carried out for some refractory low-grade polymetallic ore from Henan Province, and a process of Cu-Mo bulk flotation, followed by Cu/Mo separation was adopted in the experiment. With a processing flow consisting of a Cu-Mo bulk flotation (including two stages of roughing, one stage of cleaning, and two stages of scavenging) with L43 as a collector and L56 as a frother, followed by regrinding of the obtained Cu-Mo bulk concentrate, and Cu/Mo separation (including one stage of roughing, three stages of cleaning and three stages of scavenging) with L789 as a depressant, the experiment produced a molybdenum concentrate grading 50.780% Mo, 0.602% Cu with 65.30% Mo recovery and 4.72% Cu recovery, and a copper concentrate grading 0.165% Cu and 0.362% Mo with recoveries of 4.49% Cu and 1.61% Mo. It is shown 90.79% Cu is recovered into the mixed tailings.

Key words: molybdenum-copper bulk flotation; Cu/Mo separation; depressant; collector; frother; flotation; environmentally-friendly reagents; Cu-Mo polymetallic ore

钼具有良好的物理化学性质, 是一种具有重要战略意义的稀有金属^[1-2]。据统计, 斑岩型钼矿床资源储量占我国钼矿总资源储量的 85% 以上, 其中绝大部分钼资源又以铜、钼伴生矿床为主^[3-5], 铜、钼通常伴生紧密, 嵌布关系复杂, 浮选是铜钼分离的常用方法, 但铜、钼可浮性近似, 铜、钼矿物分离困难^[6-7]。随着国内外环保意识日益提高, 传统选矿药剂的应用存在一定环境风险, 开发绿色、高效、经济的选矿药剂, 实现铜、钼

高效富集和分离具有重要意义^[8-12]。

河南某低品位难选钼多金属矿选矿厂采用“铜钼混合浮选-铜钼分离”工艺流程实现铜、钼有用矿物的分离, 因选矿回水水质复杂, 混合浮选铜、钼金属回收率偏低, 铜钼分离阶段钼精矿杂质含量较高, 不利于后端冶炼作业。为有效降低钼精矿中铜品位并加强钼金属的回收利用, 本文使用新型高效环保药剂对该多金属矿进行试验研究。

① 收稿日期: 2024-08-21

作者简介: 车文芳 (1985—), 女 (土家族), 贵州印江人, 博士研究生, 高级工程师, 主要从事矿物浮选研究。E-mail: chewf@cn.cmoc.com

通信作者: 张行荣 (1984—), 男, 山东济南人, 博士, 教授, 主要从事浮选药剂研究。E-mail: zhxr1984@126.com

1 矿石性质

原矿化学多元素分析结果见表 1。原矿有价元素主要为 Mo (0.06%)、Cu (0.016%)、TFe (13.20%)、S(1.53%), Mo、Cu 含量均达到钼矿床的最低工业品位,因铜、钼可浮性相近,混合浮选后铜、钼分离难度较大。

表 1 原矿化学多元素分析结果(质量分数)

Mo	WO ₃	Cu	Pb	Zn	S	TFe	Mn
0.06	0.10	0.016	0.002 3	0.008 6	1.53	13.20	1.47
P	TiO ₂	SiO ₂	TC	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Ni
0.14	0.28	40.36	0.77	3.67	21.6	1.81	0.004 5
Au ¹⁾	Ag ¹⁾	K ₂ O	Na ₂ O	Co	Bi	烧失	
0.09	1.00	0.24	0.22	0.003 4	0.000 3	3.53	

1) 单位为 g/t。

原矿中钼和铜物相分析结果见表 2。由表 2 可知,该矿石中硫化钼占比为 83.82%,氧化钼占比为 16.18%。其中硫化钼的载体矿物主要为辉钼矿,而铜主要赋存于原生硫化铜和次生硫化铜及结合氧化铜中,硫化铜占比为 90.59%。

表 2 原矿中钼和铜物相分析结果

元素	物相	质量分数/%	分布率/%
钼	硫化钼中钼	0.057	83.82
	氧化钼中钼	0.011	16.18
	合计	0.068	100.00
铜	原生硫化铜中铜	0.012 4	72.94
	次生硫化铜中铜	0.003	17.65
	结合氧化铜中铜	0.001	5.88
	自由氧化铜中铜	0.000 6	3.53
	合计	0.017	100.00

原矿中主要有用矿物为黄铜矿、辉钼矿、白钨矿,主要脉石矿物为石榴石、石英,其次为绿泥石、长石、透辉石、方解石等,硫化物占2.65%,钨酸盐占0.13%,硅酸盐占 65%,碳酸盐占 6%,氧化物占24.5%,卤化物占 1%。

2 浮选试验

在河南某低品位难选钼多金属矿选矿厂生产稳定期间直接取其旋流器溢流样品进行条件试验,不再进行磨矿细度与浓度探索研究。浮选试验流程见图 1。

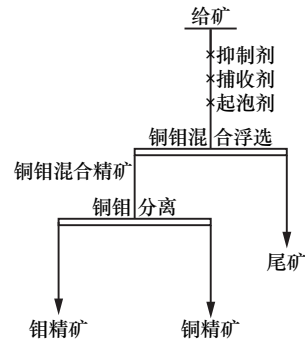


图 1 浮选试验流程

Fig. 1 Flotation flowchart

2.1 铜钼混合浮选条件试验

2.1.1 铜钼混合浮选捕收剂种类及用量试验

溢流细度-0.074 mm 粒级占 62%,铜钼捕收剂用量 95 g/t,2#油用量 25 g/t,捕收剂种类对浮选指标的影响见表 3。其中 L4、L41 和 L43 捕收剂均为改性烃类捕收剂,其中含有羟基、烷基和芳香基等。结果表明,新型捕收剂 L4、L41、L43 对铜、钼矿物具有良好的捕收作用,其中 L43 作为铜钼混选捕收剂可获得较好的浮选指标。综合考虑,选取 L43 作为铜、钼混合浮选的捕收剂。

表 3 捕收剂种类对浮选指标的影响

Table 3 Influence of collector types on flotation indices

捕收剂种类	粗选作业产率/%	粗选作业品位/%		粗精矿作业回收率/%	
		Mo	Cu	Mo	Cu
现场捕收剂	1.38	2.257	0.475	50.36	42.39
L4	0.91	2.675	0.464	39.31	27.28
L41	1.05	2.878	0.589	48.83	39.98
L43	1.47	2.270	0.463	53.83	43.92

相同条件下,考察了捕收剂 L43 用量对浮选指标的影响,结果见图 2。由图 2 可见,随着 L43 用量增加,铜钼粗精矿铜、钼品位小幅波动,铜、钼回收率先上

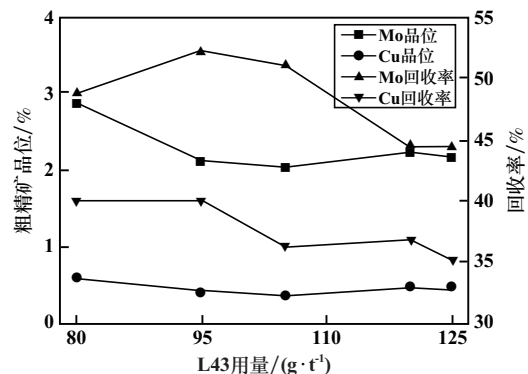


图 2 L43 用量对浮选指标的影响

Fig. 2 Influence of L43 dosage on flotation indices

升后下降, L43用量 95 g/t 时铜、钼回收率达到峰值。综合考虑, L43用量以 95 g/t 为宜。

2.1.2 铜钼混合浮选起泡剂种类及用量试验

溢流细度-0.074 mm 粒级占 62%, 捕收剂 L43 用量 95 g/t, 考察了起泡剂种类及用量对浮选指标的影响, 结果见表 4。其中起泡剂 L5 和 L6 均为杂醇类、醚醇类和酯类复合起泡剂, L56 为 L5 和 L6 按一定比例组合的起泡剂。由表 4 可知: 2#油浮选指标差; 在同等用量条件下, L5、L6 所得铜、钼回收率明显提高, 但粗精矿中铜、钼品位大幅度下降, 富集比较低; L56 较 2#油粗精矿钼品位略有下降, 但粗精矿回收率显著提高, 硫铁夹杂较低, 有助于分离作业。以 L56 为起泡剂获得了粗精矿钼品位 2.360%、铜品位 0.468%、钼回收率 57.166%、铜回收率 45.345% 的良好指标。综合考虑, 选用 L56 为铜钼混合浮选起泡剂, 药剂用量 16 g/t 为宜。

表 4 起泡剂种类及用量试验结果

Table 4 Testing results of types and dosage of frother

起泡剂种类	用量/ (g · t ⁻¹)	粗选作业 产率/%	粗选作业品位/%		粗精矿作业回收率/%	
			Mo	Cu	Mo	Cu
2#油	25	1.09	2.420	0.423	42.390	29.638
L5	25	2.55	1.290	0.281	53.143	46.304
L6	25	1.83	1.790	0.353	52.830	41.674
L56	16	1.50	2.360	0.468	57.166	45.345

2.2 铜钼分离条件试验

2.2.1 铜钼分离粗选铜硫抑制剂种类及用量试验

溢流细度-0.074 mm 粒级占 62%, 铜钼混合浮选捕收剂 L43 用量 95 g/t、起泡剂 L56 用量 16 g/t, 铜钼分离粗选铜硫抑制剂用量 50 g/条件下, 考察了铜钼分离铜硫抑制剂种类对浮选指标的影响, 结果见表 5。其中 L78 是一种大分子有机抑制剂, 含有羟基、羧基、巯基等官能团; L789 是一种复合抑制剂, 是 L78 与小分子抑制剂的复合产物, 引入了二硫代羧酸基。由表 5 可知: 现场铜硫抑制剂、L78、L789 对铜硫矿物均有一定抑制作用; L789 较现场铜硫抑制剂铜品位下降 1.354 百分点, 钼回收率下降 1.02 百分点, 铜回收率下降 15.29 百分点, 在钼金属损失较低的情况下有效降

表 5 铜钼分离粗选铜硫抑制剂种类对浮选指标的影响

Table 5 Effect of depressant type on roughing indices of Cu/Mo separation

铜硫抑制剂种类	粗选作业 产率/%	粗选作业品位/%		粗精矿作业回收率/%	
		Mo	Cu	Mo	Cu
现场抑制剂	35.07	19.680	3.567	95.64	86.37
L78	38.48	17.690	2.897	90.67	81.51
L789	47.38	14.510	2.213	94.62	71.08

低了钼粗精矿中铜品位。综合考虑, 选用 L789 作为铜钼分离的铜硫抑制剂。

相同条件下, 考察了 L789 用量对浮选指标的影响, 结果见图 3。随着 L789 用量增加, 分离粗精矿铜品位逐渐下降, L789 用量 50 g/t 时, 获得了钼品位 14.510%、铜品位 2.213%、钼回收率 94.62%、铜回收率 71.08% 的分离粗精矿。继续增加 L789 用量, 钼、铜金属回收率均呈现下降趋势, 为进一步加强钼金属的回收效果, 粗选作业铜硫抑制剂用量不宜过大。综合考虑, 粗选铜硫抑制剂 L789 用量 50 g/t 为宜。

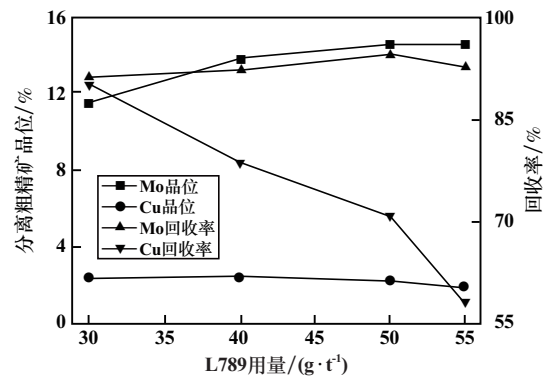


图 3 L789 用量对浮选指标的影响

Fig. 3 Influence of L789 dosage on flotation indices of Cu/Mo separation

2.2.2 铜钼分离精选铜硫抑制剂用量试验

溢流细度-0.074 mm 占 62%, 铜钼混合浮选捕收剂 L43 用量 95 g/t、起泡剂 L56 用量 16 g/t, 铜钼分离粗选抑制剂 L789 用量 50 g/t, 考察了铜钼分离精选抑制剂 L789 用量对浮选指标的影响, 结果见图 4。由图 4 可知, 在铜钼分离精选作业中, 随着 L789 用量增加, 钼精矿钼品位逐渐上升, 铜品位逐渐下降。L789 用量 50 g/t 时, 获得了钼品位 47.870%、铜品位 2.524%、钼回收率 22.39%、铜回收率 2.85% 的分离精矿; 继续增加 L789

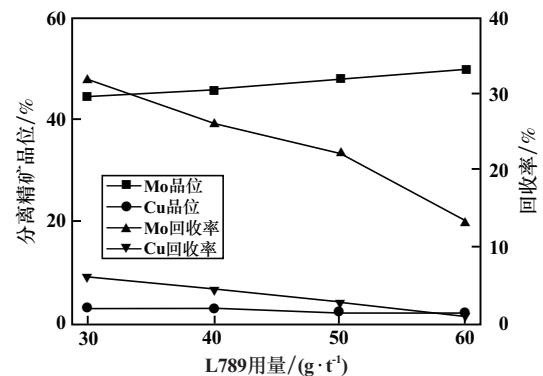


图 4 铜钼分离精选 L789 用量对浮选指标的影响

Fig. 4 Influence of L789 dosage on cleaning indices of Cu/Mo separation

用量,虽然钼精矿铜品位仍在降低,但钼回收率直线下降,不利于钼矿物的回收利用。综合考虑,铜钼分离精选作业抑制剂 L789 用量 50 g/t 为宜。

2.3 全流程闭路试验

在条件试验基础上进行了闭路试验,闭路试验流程如图 5 所示,试验结果见表 6。

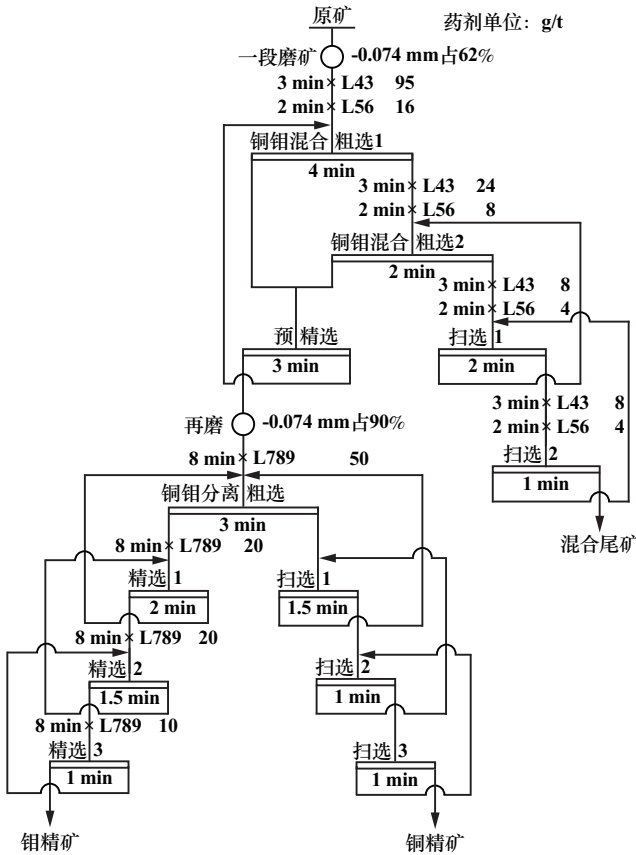


图 5 闭路试验流程

Fig.5 Closed circuit testing flowsheet

表 6 闭路试验结果

Table 6 Closed circuit testing results

产品名称	产率/%	品位/%		回收率/%	
		Cu	Mo	Cu	Mo
钼精矿	0.08	0.602	50.780	4.72	65.30
铜精矿	0.27	0.165	0.362	4.49	1.61
混合尾矿	99.65	0.009	0.020	90.79	33.09
原矿	100.00	0.010	0.060	100.00	100.00

采用图 5 所示闭路试验流程处理该矿石,最终可获得钼品位 50.780%、铜品位 0.602%、钼回收率 65.30% 的钼精矿 (优于现场指标: Mo 品位 47.85%、Cu 品位 0.82%、Mo 回收率 62.50%) 以及铜品位 0.165%、钼品位 0.362%、铜回收率 4.49% 的铜精矿 (铜精矿与混合尾矿混合后再进行选铜作业)。采用现场相同的工艺流程,使用新型药剂能实现铜、钼金属的有效回收利用。

3 结论

- 1) 河南某钼多金属矿铜、钼矿石品位偏低,主要金属矿物为辉钼矿、黄铜矿,铜矿物与辉钼矿关系密切,铜、钼可浮性相近,矿石中含有一定量易泥化矿物透辉石、绿泥石等,分离难度较大。
- 2) 采用铜钼混合浮选高效环保捕收剂 L43、起泡剂 L56 以及铜钼分离铜硫抑制剂 L789,闭路试验可获得钼品位 50.780%、铜品位 0.602%、钼回收率 65.30% 的钼精矿和铜品位 0.165%、钼品位 0.362%、铜回收率 4.49% 的铜精矿,分选效果良好。

参考文献 (References):

[1] 杨若瑜,张建国,彭远伦,等. 云南某铜矿铜钼分离浮选工艺优化研究及工业应用[J]. 矿产综合利用, 2021(5):182-185.
 YANG Ruoyu, ZHANG Jianguo, PENG Yuanlun, et al. Optimization research and industrial application of copper and molybdenum separation flotation process in a copper mine in Yunnan [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(5):182-185.

[2] 芮宗瑶,张洪涛,陈仁义,等. 斑岩铜矿研究中若干问题探讨[J]. 矿床地质, 2006(4):491-500.
 RUI Zongyao, ZHANG Hongtao, CHEN Renyi, et al. An approach to some problems of porphyry copper deposits [J]. Mineral Deposits, 2006(4):491-500.

[3] 黄凡,王登红,王成辉,等. 中国钼矿资源特征及其成矿规律概要[J]. 地质学报, 2014,88(12):2296-2314.
 HUANG Fan, WANG Denghong, WANG Chenghui, et al. Resources characteristics of molybdenum deposits and their regional metallogeny in China [J]. Acta Geologica Sinica, 2014,88(12):2296-2314.

[4] 蒋馨瑶,鲁路林,付晓坤,等. 铜钼分离抑制剂研究进展[J]. 有色金属(选矿部分), 2024(10):47-56.
 JIANG Xinyao, LU Lulin, FU Xiaokun, et al. Research progress on Cu-Mo separation depressants [J]. Nonferrous Metals (Minerals Processing Section), 2024(10):47-56.

[5] 张亮,杨卉芃,冯安生,等. 全球钼矿资源现状及市场分析[J]. 矿产综合利用, 2019(3):11-16.
 ZHANG Liang, YANG Huipeng, FENG Ansheng, et al. Study on general situation and analysis of supply and demand of global molybdenum resource [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(3):11-16.

[6] 陈桂泉,杨若瑜,吕向文,等. KMD 系列铜抑制剂用于江西德兴铜矿铜钼分离[J/OL]. 矿产综合利用, 1-14 [2024-08-01]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/51.1251.TD.20231110.1054.012.html>.
 CHEN Guiquan, YANG Ruoyu, LYU Xiangwen, et al. KMD series copper depressant for the separation of copper and molybdenum in Jiangxi Dexing Copper Mine [J/OL]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 1-14 [2024-08-01]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/51.1251.TD.20231110.1054.012.html>.

- NIE Yimiao, PEI Guangchao, LIU Shuxian, et al. Research progress of influence and mechanism of unavoidable cations on the flotation behavior of quartz and feldspar[J]. *Metal Mine*, 2023(4):146-157.
- [2] 魏鹏刚,任浏祯,邱航,等. 阳离子捕收剂对石英分粒级浮选行为的影响[J]. *矿冶工程*, 2018,38(6):64-67.
- WEI Penggang, REN Liuyi, QIU Hang, et al. Influence of cationic collectors on flotation behavior of quartz with different particle size[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2018,38(6):64-67.
- [3] 刘旭,缪亚兵,彭泽友,等. 河南某长石矿选矿试验研究[J]. *矿冶工程*, 2021,41(5):58-62.
- LIU Xu, MIAO Yabing, PENG Zeyou, et al. Experimental study on beneficiation of feldspar ore from Henan[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2021,41(5):58-62.
- [4] 王萍,刘建,郝佳美,等. 锂辉石晶体结构及浮选药剂作用机理综述[J]. *矿产保护与利用*, 2023,43(2):1-10.
- WANG Ping, LIU Jian, HAO Jiamei, et al. Crystal structure of spodumene and mechanism of flotation reagents: A review[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2023,43(2):1-10.
- [5] 冯海强,王毓华. 锂辉石浮选捕收剂及其构效关系研究综述[J]. *稀有金属*, 2022,46(8):1083-1096.
- FENG Haiqiang, WANG Yuhua. Review on flotation collectors and structure-activity relationship of spodumene[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2022,46(8):1083-1096.
- [6] 巫侯琴,方帅,徐龙华,等. 伟晶岩型锂辉石矿石浮选药剂及工艺研究现状[J]. *金属矿山*, 2018(7):1-6.
- WU Houqin, FANG Shuai, XU Longhua, et al. Research situation of pegmatite spodumene flotation reagents and process[J]. *Metal Mine*, 2018(7):1-6.
- [7] 刘若华,孙伟,冯木,等. 组合捕收剂浮选锂辉石的作用机理[J]. *中国有色金属学报*, 2018,28(3):612-617.
- LIU Ruohua, SUN Wei, FENG Mu, et al. Mechanism on flotation of spodumene with combined collector[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2018,28(3):612-617.
- [8] 胡阳,吴港生,褚浩然,等. 锂辉石矿浮选理论与药剂研究的新进展[J]. *有色金属工程*, 2021,11(11):10-19.
- HU Yang, WU Gangsheng, CHU Haoran, et al. New development in the flotation theory and reagents of spodumene ore[J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2021,11(11):10-19.
- [9] 乔笑笑. 基于十二胺与仲辛醇的多元混溶药剂浮选性能及机理研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2022.
- QIAO Xiaoxiao. Flotation performance and mechanism of reagents based on dodecylamine and 2-octanol[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2022.
- [10] 张良柱. 有机抑制剂对锂辉石和钠长石、石英浮选分离的影响及机理研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2023.
- ZHANG Liangzhu. Effect and mechanism of organic depressants on flotation separation of spodumene, albite and quartz[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2023.
- 引用本文: 荆正强,金凯,张政军,等. 阴阳离子捕收剂高效浮选锂辉石的选矿试验研究[J]. *矿冶工程*, 2025,45(1):80-85.
- JING Zhengqiang, JIN Kai, ZHANG Zhengjun, et al. High-efficiency flotation of spodumene with anionic-cationic collectors[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2025,45(1):80-85.
- (上接第79页)
- [7] 胡志凯,肖婉琴,于洋,等. 西藏某特大型铜钼矿矿石选矿试验[J]. *金属矿山*, 2015(11):82-86.
- HU Zhikai, XIAO Wanqin, YU Yang, et al. Mineral processing of ore from a super-huge copper-molybdenum mine in Xizang[J]. *Metal Mine*, 2015(11):82-86.
- [8] 宋翔宇,张红涛,许来福,等. 铜钼分离工艺研究现状与展望[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2022(6):92-101.
- SONG Xiangyu, ZHANG Hongtao, XU Laifu, et al. Research status and prospect of Cu-Mo separation technology[J]. *Nonferrous Metals (Minerals Processing Section)*, 2022(6):92-101.
- [9] 胡献立,潘瑞桃. 采用新药剂提高铜铅锌浮选指标试验[J]. *现代矿业*, 2013,29(1):38-41.
- HU Xianli, PAN Ruitao. Experiments on improvement of Cu-Pb-Zn flotation index with new pharmacy[J]. *Morden Mining*, 2013,29(1):38-41.
- [10] 窦源东,王涛,刘念国. 某复杂铜铅锌多金属硫化矿石工艺矿物学研究[J]. *黄金*, 2021,42(7):82-85.
- DOU Yuandong, WANG Tao, LIU Nianguo. Process mineralogy of a complex copper-lead-zinc polymetallic sulfide ore[J]. *Gold*, 2021,42(7):82-85.
- [11] 程平轩. 某大型铜钼矿提高微细粒铜回收率试验研究[J]. *矿冶工程*, 2023,43(2):78-80.
- CHENG Pingxuan. Improving flotation recovery of fine copper minerals in large copper-molybdenum mine[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2023,43(2):78-80.
- [12] 林清泉,戴智飞,曾令明,等. 江西某难选铜钼矿浮选试验研究[J]. *矿冶工程*, 2022,42(2):73-76.
- LIN Qingquan, DAI Zhifei, ZENG Lingming, et al. Experimental study on flotation of refractory copper-molybdenum ore from Jiangxi[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2022,42(2):73-76.
- 引用本文: 车文芳,王丞,牛南南,等. 河南某难选铜、钼多金属矿新型药剂浮选试验研究[J]. *矿冶工程*, 2025,45(1):76-79.
- CHE Wenfang, WANG Cheng, NIU Nannan, et al. New reagents for flotation of complex molybdenum-copper polymetallic ore in Henan Province[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2025,45(1):76-79.