

某铜钼混合精矿臭氧氧化浮选分离试验研究^①

张红涛, 宋翔宇, 黄业豪, 贾紫珮, 王文, 许来福

(郑州大学 化工学院, 河南 郑州 450001)

摘要: 采用臭氧氧化法使黄铜矿和辉钼矿表面可浮性产生差异, 对某铜钼混合精矿进行了铜钼分离试验研究。结果表明, 在适宜臭氧氧化条件下, 经过一次粗选三次精选闭路试验, 可获得钼品位 47.46%、钼回收率 94.96%、铜含量 0.10% 的钼精矿。臭氧氧化浮选的指标显著高于硫化钠作抑制剂时的指标, 说明可以用臭氧氧化取代硫化钠进行抑铜浮钼。

关键词: 黄铜矿; 辉钼矿; 臭氧氧化; 浮选; 铜钼分离; 钼精矿

中图分类号: TD923

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2023.05.011

文章编号: 0253-6099(2023)05-0050-04

Application of Ozone Oxidation in Flotation Separation of Copper-Molybdenum Bulk Concentrate

ZHANG Hongtao, SONG Xiangyu, HUANG Yehao, JIA Zipei, WANG Wen, XU Laifu

(School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, Henan, China)

Abstract: In an experiment for Cu/Mo separation of a copper-molybdenum bulk concentrate, ozone oxidation technique was applied to enhance floatability difference between chalcopyrite and molybdenite. Under adequate ozone oxidation conditions, a molybdenum concentrate grading 47.46% Mo at 94.96% recovery, with Cu content of 0.10% can be obtained from a closed-circuit flotation test adopting a flowsheet consisting of one stage of roughing and three stages of cleaning. It is shown that the flotation indicators obtained by applying ozone oxidation technique is superior to that by using Na₂S as the depressant, which indicates that the ozone oxidation technique can be used to substitute Na₂S depression approach for Mo flotation whilst depressing Cu.

Key words: chalcopyrite; molybdenite; ozone oxidation; flotation; Cu/Mo separation; molybdenum concentrate

据统计,全球约有 75% 的铜和 50% 的钼产自铜钼矿石^[1],绝大多数铜钼矿石属于斑岩型铜钼矿^[2]。铜钼混合精矿主要是铜钼矿石经混合浮选获得的粗精矿,其中常见的铜、钼矿物为黄铜矿和辉钼矿,为了获得合格辉钼矿和黄铜矿精矿,需进一步浮选分离^[3]。黄铜矿和辉钼矿具有相似的可浮性而较难分离。铜钼混合精矿一般需先脱药预处理后进行铜钼分离,才能取得较好的分选效果^[4-5]。目前大多数选矿厂铜钼分离工艺主要是“抑铜浮钼”,即在浮选过程中添加黄铜矿抑制剂来增加黄铜矿与辉钼矿的可浮性差异,从而实现铜钼分离^[6-8]。常见的黄铜矿抑制剂主要有氰化物、硫化物、巯基乙酸及诺克斯药剂等,这些药剂具有毒性强或用量大等缺点,存在成本高及环境污染等问

题^[9]。氧化浮选主要是利用黄铜矿和辉钼矿的氧化性质差异来实现铜钼分离,可以减少甚至避免使用抑制剂,受到了越来越多的关注^[10-12]。目前氧化浮选常用的氧化剂是 O₃、H₂O₂ 及 NaClO 等,其中臭氧具有氧化能力强、绿色环保及价格便宜等优点,具有较好的应用前景。

1 试验矿样、仪器设备与药剂

1.1 试验矿样

试验矿样为河南某选矿厂生产的“高钼低铜”铜钼混合精矿,在生产过程中已对该铜钼混合精矿进行了脱药处理,其化学多元素分析结果如表 1 所示。由表 1 可知,该铜钼混合精矿中 Mo 品位 22.03%、Cu 含

① 收稿日期: 2023-04-17

基金项目: 国家自然科学基金(51874259)

作者简介: 张红涛(1997—),男,安徽亳州人,硕士研究生,主要研究方向为矿物加工及湿法冶金。

通信作者: 宋翔宇(1970—),男,河南西平人,教授,博士研究生导师,主要从事矿物加工及湿法冶金等研究工作。

量 1.21%, SiO₂ 和 CaO 含量分别为 29.57% 和 10.23%。

表 1 矿样化学多元素分析结果(质量分数) %

Mo	S	SiO ₂	Fe	CaO	MgO	K	Zn
22.03	17.29	29.57	1.31	10.23	3.89	2.42	2.1
Al ₂ O ₃	Pb	Cu	Mn	Ti	Ag	WO ₃	—
3.1	1.36	1.21	0.31	0.14	0.05	0.01	—

原矿中主要金属矿物为辉钼矿、黄铁矿、黄铜矿及斑铜矿等,脉石矿物主要为硅酸盐及碳酸盐矿物。

1.2 试验设备及药剂

试验设备包括 CF-G-3-20 型臭氧发生器、XZM-100 型振动磨样机、RK-ZL 型真空过滤机、P911 型酸度计、RK/FD-II 型浮选机及 XS-04 型多功能粉碎机。试剂主要包括氢氧化钠、盐酸、煤油、硫化钠、水玻璃、六偏磷酸钠、2[#]油等。

2 试验方法

2.1 臭氧氧化预处理

臭氧发生器型号 CF-G-3-20g, 臭氧产量 20 g/h, 臭氧浓度 80~100 g/m³, 气体流量 4 L/min。

臭氧氧化预处理步骤为: 打开臭氧发生器, 待稳定后, 通过导管将臭氧发生器产生的臭氧通入铜钼混合精矿矿浆中(用氢氧化钠或盐酸调节 pH 值至 9), 保持矿浆处于搅拌悬浮状态, 氧化处理一定时间后进行浮选分离。

2.2 浮选方法

浮选分离试验设备为 RK/FD-II 型 0.5 L 浮选机。铜钼混合精矿浮选分离试验流程如图 1 所示。

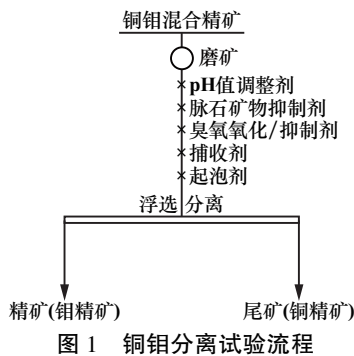


图 1 铜钼分离试验流程

2.3 产品分析方法

采用 ICP 法分析产品中铜和钼含量。

3 结果与讨论

3.1 磨矿细度对分选效果的影响

为了获得较好的铜钼分离指标, 生产中一般需要

对铜钼混合精矿进行再磨。采用 XS-04 型多功能粉碎机进行磨矿, 磨矿产品在矿浆 pH 值 9、捕收剂煤油及起泡剂 2[#]油用量分别为 60 mg/L 和 20 mg/L 条件下进行浮选, 磨矿细度对浮选分离指标的影响如图 2 所示。由图 2 可知, 随着磨矿细度增加, 铜、钼回收率及铜、钼品位均逐渐上升。为了获得更高的钼回收率, 后续操作中磨矿细度为 -0.037 mm 粒级占 98.55%, 此时钼品位 32.43%、回收率 95.28%。

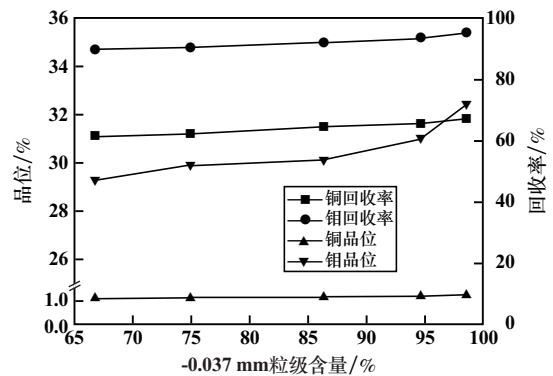


图 2 磨矿细度对浮选分离指标的影响

3.2 矿浆 pH 值对分选效果的影响

矿浆 pH 值是浮选过程中一个重要的工艺参数。在磨矿细度 -0.037 mm 粒级占 98.55%、煤油用量 60 mg/L、2[#]油用量 20 mg/L 条件下, 矿浆 pH 值对浮选分离指标的影响如图 3 所示。由图 3 可知, 随着矿浆 pH 值增加, 浮选精矿中钼回收率先上升后下降, 在 pH=9 时达到最高, 为 95.22%, 钼品位逐渐上升; 精矿中铜回收率与品位都逐渐下降。综合比较认为, 矿浆 pH 值为 9 较合适。

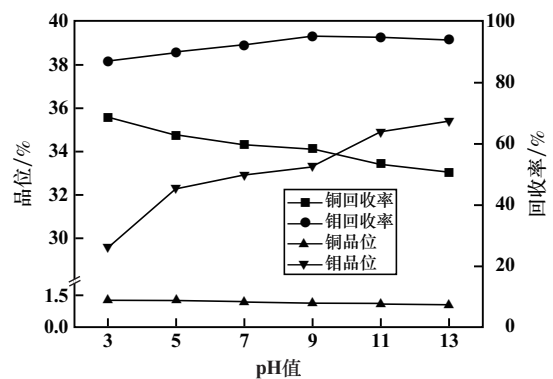


图 3 矿浆 pH 值对浮选分离指标的影响

3.3 水玻璃用量对分选效果的影响

水玻璃是选矿厂常用的脉石矿物抑制剂和矿泥分散剂, 铜钼矿浮选过程也经常应用。磨矿细度 -0.037 mm 粒级占 98.55%、矿浆 pH 值 9、煤油和 2[#]油用量分别为

60 mg/L 和 20 mg/L 时,考察了水玻璃用量对浮选分离指标的影响,结果如图 4 所示。由图 4 可知,随着水玻璃用量增加,精矿中钼品位先上升后基本趋于稳定,在水玻璃用量 80 mg/L 时出现峰值;钼回收率变化幅度不大,水玻璃用量超过 80 mg/L 后,回收率稍有下降。精矿中铜回收率在小幅度内先上升后下降,在水玻璃用量 60 mg/L 时出现峰值;铜品位在较低水平基本无变化。综合比较精矿中钼和铜指标,后续试验选择水玻璃用量 80 mg/L。

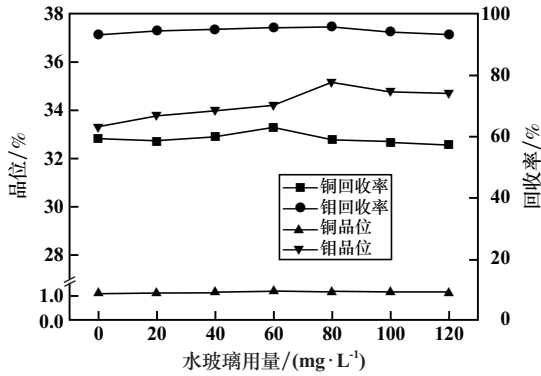


图 4 水玻璃用量对浮选分离指标的影响

3.4 臭氧氧化的铜钼分离试验

在磨矿细度-0.037 mm 粒级占 98.55%、pH 值 9、水玻璃用量 80 mg/L、煤油用量 60 mg/L 及 2[#]油用量 20 mg/L 时进行了臭氧氧化浮选试验,臭氧氧化时间对浮选分离指标的影响如图 5 所示。由图 5 可知,臭氧氧化可有效抑制黄铜矿,而对辉钼矿可浮性影响很小。随着氧化时间增加,钼品位变化不大,钼回收率略有下降;铜回收率先快速下降,3 min 后基本稳定在 23% 左右,铜品位先快速下降,3 min 后基本稳定在 0.5% 左右。适宜的臭氧氧化时间为 3 min。

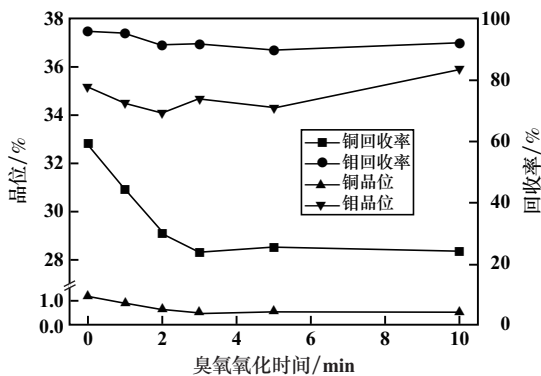


图 5 臭氧氧化时间对浮选分离指标的影响

3.5 硫化钠作抑制剂的铜钼分离试验

硫化钠是目前选矿厂应用广泛的铜钼分离抑制剂。磨矿细度-0.037 mm 粒级占 98.55%、pH 值 9、水

玻璃用量 80 mg/L、煤油和 2[#]油用量分别为 60 mg/L 和 20 mg/L 时,硫化钠用量对浮选分离效果的影响如图 6 所示。由图 6 可知,随着硫化钠用量增加,钼精矿中铜品位与回收率逐渐下降,钼品位和回收率小幅度下降。硫化钠用量 250 mg/L 时,钼精矿中铜含量 0.58%。这与臭氧氧化 3 min 的结果相似,但钼品位和回收率分别为 31.242% 和 76.62%,均明显低于臭氧氧化浮选指标。可见臭氧氧化在一定条件下可取代硫化钠作为铜钼分离抑制剂。

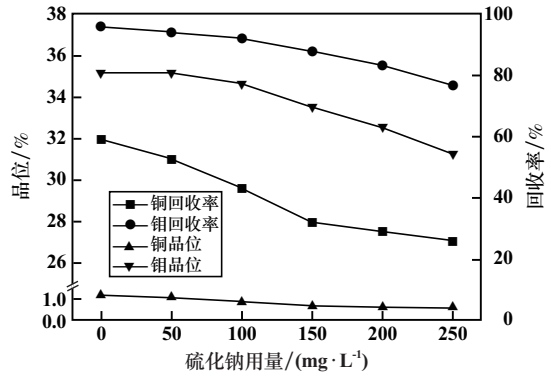


图 6 硫化钠用量对浮选分离指标的影响

3.6 臭氧氧化浮选闭路试验

在条件试验基础上进行了闭路试验,试验流程如图 7 所示,结果如表 2 所示。在-0.037 mm 粒级占 98.35% 条件下,以水玻璃为脉石矿物抑制剂、煤油为捕收剂、2[#]油为起泡剂、臭氧氧化 3 min,经过一次粗选三次精选,获得的钼精矿钼品位 47.46%、钼回收率 94.96%、铜含量 0.10%,铜精矿铜品位 2.16%、铜回收率 96.48%,分离效果显著。

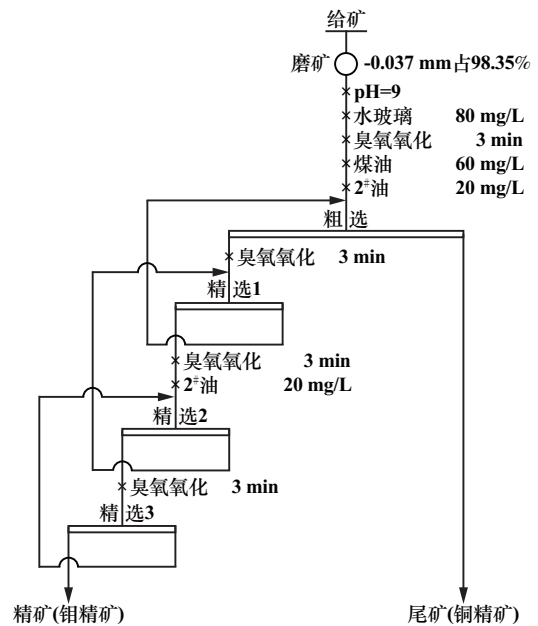


图 7 闭路试验流程

表2 闭路试验结果

产品名称	产率/%	品位/%		回收率/%	
		钼	铜	钼	铜
精矿	44.08	47.46	0.10	94.96	3.52
尾矿	55.92	1.99	2.16	5.04	96.48
给矿	100.00	22.03	1.25	100.00	100.00

4 结 论

1) 试验样品为河南某选矿厂“高钼低铜”铜钼混合精矿,其中 Mo 品位 22.03%,Cu 含量 1.21%,SiO₂ 和 CaO 含量分别为 29.57%和 10.23%。原矿中主要金属矿物为辉钼矿、黄铁矿、黄铜矿及斑铜矿等,脉石矿物主要是硅酸盐及碳酸盐矿物。

2) 铜钼浮选分离试验结果表明,臭氧氧化与硫化钠都可较好地抑制黄铜矿,臭氧氧化浮选的钼精矿品位和回收率显著高于硫化钠作抑制剂时的指标,说明用臭氧氧化取代硫化钠做抑制剂进行抑铜浮钼,工艺上是可行的。

3) 闭路试验结果表明,在磨矿细度-0.037 mm 粒级占 98.55%、pH 值 9、水玻璃用量 80 mg/L、臭氧氧化时间 3 min、煤油和 2#油用量分别为 60 mg/L 和 20 mg/L 条件下,经过一次粗选和三次精选,获得的钼精矿钼品位 47.46%、回收率 94.96%、铜含量 0.10%。

参考文献:

[1] 侯增谦,杨志明. 中国大陆环境典型斑岩型矿床成矿规律和找矿

(上接第 49 页)

还原-弱磁选工艺回收该红土镍矿浸渣中铁。

3 结 论

1) 某红土镍矿浸渣 TFe 品位 51.38%,但有害杂质硫含量 2.01%。铁主要以赤(褐)铁矿形式存在;硫主要以硫酸盐形式存在。浸渣粒度极细,铁矿物磁性弱,强磁选和离心选矿预富集效果较差。

2) 磁化焙烧-磁选是从红土镍矿浸渣高效回收铁的有效方法。煤基还原-弱磁选获得了精矿 TFe 品位 62.77%、回收率 94.04%的指标;气基还原-弱磁选获得了精矿 TFe 品位 68.77%、回收率 95.15%、精矿中杂质硫含量 0.12%的指标,可达到铁精矿质量要求;直接还原-弱磁选可获得精矿 TFe 品位 90.89%、回收率 88.90%的指标,但存在硫含量偏高的问题。气基还原-磁选工艺可以在 800 °C 还原生成大部分金属铁,同时脱除硫,是一个矿相重构同步脱硫的过程,具有良好的经济性。

模型研究进展(代序言)[J]. 矿床地质, 2012,31(4):645-646.

- [2] 冯丹丹. 全球钼资源供需形势分析与展望[J]. 国土资源情报, 2020(10):39-44.
- [3] 李尧,文书明,丰奇成,等. 铜钼混合精矿浮选分离技术研究进展[J]. 金属矿山, 2018(7):13-18.
- [4] 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.
- [5] 王鹏. 某低品位铜钼矿石浮选试验研究[J]. 黄金, 2021,42(11):81-84.
- [6] 杨晓峰,刘瑶瑶. 铜钼矿浮选研究现状与进展[J]. 矿冶, 2021,30(6):42-47.
- [7] 赖桂华. 铜钼混合精矿高效分离试验研究与应用[J]. 黄金, 2021,42(3):60-62.
- [8] 胡运祯. 超声处理铜钼混合精矿对铜钼分离浮选过程的强化作用研究[D]. 赣州:江西理工大学, 2020.
- [9] Hirajima T, Mori M, Ichikawa O, et al. Selective Flotation of Chalcopyrite and Molybdenite with Plasma Pre-treatment[J]. Minerals Engineering, 2014,66-68:102-111.
- [10] Suyantara G P W, Hirajima T, Miki H, et al. Floatability of Molybdenite and Chalcopyrite in Artificial Seawater[J]. Minerals Engineering, 2018,115:117-130.
- [11] 黄鹏亮,杨丙桥,胡杨甲,等. 氧化预处理对铜钼浮选分离效果的影响[J]. 矿冶工程, 2021,41(3):46-50.
- [12] 焦跃旭,姚新,陈鹏,等. 新型高效辉钼矿抑制剂及其作用机理研究[J]. 矿冶工程, 2020,40(6):30-33.

引用本文:张红涛,宋翔宇,黄业豪,等. 某铜钼混合精矿臭氧氧化浮选分离试验研究[J]. 矿冶工程, 2023,43(5):50-53.

推荐采用气基还原-弱磁选工艺回收该红土镍矿浸渣中铁。

参考文献:

- [1] 杨永飞. 东南亚红土型镍矿资源潜力与开发现状[C]//2020年 APOL 镍与不锈钢产业链年会论文集. 2020:29-34.
- [2] 郭学益,公琪琪,石文堂,等. 镍红土矿加压浸出渣磁化焙烧-弱磁选铁精矿的研究[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2012(6):2048-2053.
- [3] 姜荣,郭晓东. 从红土镍矿酸浸渣中回收铁矿物的试验研究[J]. 甘肃冶金, 2008,30(4):15-18.
- [4] 刘凯华,李淑梅,李辉,等. 镍红土矿酸浸渣生物质磁化焙烧-磁选回收铁精矿试验研究[J]. 有色冶金节能, 2016,32(2):14-17.
- [5] 马海青,席海龙. 红土镍矿加压酸浸渣还原焙烧-磁选回收铁精矿试验研究[J]. 金川科技, 2017(4):42-47.

引用本文:罗良飞,李宗蔚,钟志刚,等. 红土镍矿浸渣选铁试验研究[J]. 矿冶工程, 2023,43(5):47-49.