

doi:10.3969/j.issn.1671-9492.2021.01.006

难处理铜钼混合精矿分级分选新工艺试验研究

李 琳^{1,2}

(1. 黑龙江多宝山铜业股份有限公司, 黑龙江 黑河 161416;

2. 紫金矿业集团股份有限公司, 福建 上杭 364200)

摘 要:为实现多宝山铜矿难处理铜钼混合精矿的高效分离,提高金属资源的综合利用率,对铜钼混合精矿开展了详细的工艺矿物学研究,并进行了铜钼分选新工艺试验研究。研究表明,铜钼混合精矿中铜、钼品位分别为18.95%和0.42%,其中铜主要以黄铜矿、斑铜矿形式存在,钼主要以辉钼矿形式存在;辉钼矿与铜矿物、脉石矿物等嵌布关系复杂,嵌布粒度微细,连生体矿物偏多。试验发现不同的磨矿行为对铜钼分离影响较大,利用不同粒度的矿物之间存在可浮性差异的特点,提出了粗细粒级分级分选新工艺,采用新工艺分离铜钼混合精矿,可获得钼品位为45.14%的钼精矿以及铜品位为19.08%的铜精矿,铜钼作业回收率分别为81.68%和99.94%,产品质量得到明显提升。该技术思路可为现场铜钼分离工艺技术升级改造提供依据。

关键词:分级浮选;铜钼混合精矿;工艺矿物学;磨矿

中图分类号:TD921⁺.5;TD952

文献标志码:A

文章编号:1671-9492(2021)01-0032-05

Experimental Study on New Classification and Separation Process for Refractory Copper-Molybdenum Bulk Concentrate

LI Lin^{1,2}

(1. Heilongjiang Duobaoshan Copper Co., Ltd., Heihe 161416, Heilongjiang, China;

2. Zijin Mining Group Co., Ltd., Shanghang 364200, Fujian, China)

Abstract: In order to realize the efficient separation of refractory copper-molybdenum bulk concentrate in Duobaoshan copper mine and improve the comprehensive utilization rate of metal resources, a detailed process mineralogical study has been carried out on copper-molybdenum bulk concentrate and a new process of copper-molybdenum separation was studied. The results show that the grades of copper and molybdenum in the copper-molybdenum bulk concentrate are 18.95% and 0.42% respectively. Copper mainly exists in the form of chalcopyrite and bornite, and molybdenum mainly exists in the form of molybdenite. Molybdenite were complicated with copper minerals and gangue minerals, and they had a fine grain size and a large amount of raw materials. It is found that different grinding behaviors have great influence on the separation of copper and molybdenum. Based on the characteristics of flotability difference among minerals with different grain sizes, a new process for coarse and fine graded sorting is put forward. Molybdenum concentrate with Mo grade of 45.14% and copper concentrate with copper grade of 19.08% can be obtained by the new process. The operation recovery of copper and molybdenum were 81.68% and 99.94% respectively and the product quality was significantly improved. This technical idea can provide the basis for the upgrading and transformation of copper and molybdenum separation process technology.

Key words: grading flotation; copper-molybdenum bulk concentrate; process mineralogy; grinding

黑龙江省多宝山铜矿是一个特大型斑岩铜钼矿床,矿石主要为原生硫化物矿石,主要金属矿物为黄铜矿、斑铜矿和辉钼矿等,由于原矿铜钼品位低、密

切共生、嵌布关系复杂,导致铜钼分选难度极大。该矿自生产以来,选矿产出的铜钼混合精矿中铜品位大于18%,钼含量大于0.4%,因技术约束未能对铜

收稿日期:2020-02-19

作者简介:李琳(1991-),女,江西抚州人,硕士,工程师,主要从事有色金属选矿等方面的研究工作。

钼混合精矿进行分选或分离效果差,部分铜钼混合精矿只能以单一铜精矿出售,进而严重影响了企业的经济效益和长远发展,同时还造成了金属资源的极度浪费。因此,根据铜钼混合精矿的特点,利用不同粒度的矿物之间存在可浮性差异的特点,提出了粗细粒级分级分选新工艺。

1 试样性质

1.1 试样化学成分分析

铜钼混合精矿主要金属矿物为黄铜矿、斑铜矿,

少量辉铜矿,辉钼矿等。非金属矿物主要为石英、硅铝酸盐矿物、碳酸盐矿物,占总量的36.84%。辉钼矿粒度较细,多呈自形板片状或叶片状,单体状态的辉钼矿约为60%左右,其他则多与黄铜矿、石英、云母和绿泥石等矿物连生。化学多元素分析结果见表1。由表1结果可以看出,试样中Cu、Mo品位分别为18.95%、0.42%,S含量为18.61%,Fe含量为16.53%,贵金属Au、Ag含量分别为4.67 g/t和60.89 g/t,Au、Ag可在铜精矿中得到富集回收;有害元素组分中As和MgO含量均较低。

表1 试样的主要化学成分分析结果

成分	Cu	Mo	S	Fe	Au ¹⁾	Ag ¹⁾	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	As	C	烧失
含量	18.95	0.42	18.61	16.53	4.67	60.89	27.89	6.38	2.57	0.95	0.78	1.28	0.024	0.48	8.69

注:1)单位为g/t,下同

1.2 试样粒度组成分析

铜钼混合精矿细度为-74 μm 占69.5%,其中-38 μm 粒级含量达48.94%。为了解铜钼混合精矿的粒度组成和铜、钼在各粒级的分布情况,对该铜钼混合精矿进行了粒度筛析,并对各粒级铜、钼含量进行了分析,试样粒度组成分析结果见图1。由图1

可知,铜、钼在各粒级中的品位随粒度的降低而逐渐升高,表明粒度越细,铜、钼矿物的解离度越高,脉石等杂质含量较少;铜、钼大部分都在-30 μm 粒级范围内分布,说明铜、钼金属在各粒级范围内分布不均匀,加大了常规全粒级浮选技术分离铜钼矿物的难度。

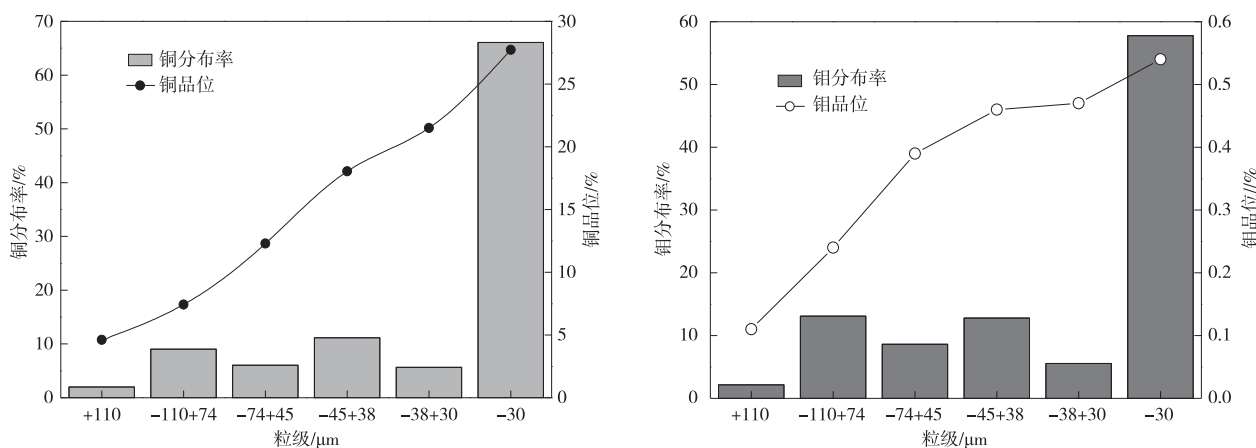


图1 铜钼混合精矿粒度组成分析结果

Fig. 1 Results of particle size composition analysis of copper-molybdenum bulk concentrate

1.3 试样铜、钼矿物嵌布特征及单体解离度

采用MLA对铜矿物和辉钼矿的单体解离度进行测定发现,铜矿物单体解离度为73.17%,加上富连生体(>3/4)合计值为80%左右。其中+74 μm 粒级铜矿物解离度很低,仅为25.79%;-74+38 μm 粒级解离度为55.65%,解离程度依然偏低;-38 μm 粒级解离度较高,达到84.66%。因此,单纯从解离度来看,欲提高铜精矿品位,可对+38 μm 粒级进行适度磨矿以提高铜矿物解离度。辉钼矿的单体解离度为60.81%,大幅低于铜矿物,其中+74 μm 和-74+

38 μm 粒级的辉钼矿解离度均较低,分别为25.33%和37.76%,而-38 μm 粒级解离度较高,达到77.15%。可以看出,欲提高辉钼矿的解离程度,以获得更高质量的钼精矿产品,对+38 μm 粒级进行磨矿是合理的选择。

2 试验方案的确定

工艺矿物学测定结果表明,试样中+38 μm 粒级铜矿物和辉钼矿的解离程度均较低,对其进行磨矿可进一步提高铜、钼矿物的解离度,考虑到辉钼

矿粒度较细,如果对细粒级矿物继续磨矿,可能导致已解离的辉钼矿进一步泥化而难以选别,因此,选择单独对+38 μm 粒级样品进行磨矿。另外,辉钼矿解理面、层间及裂隙中常包裹微细粒铜矿物,同时辉钼矿与层状脉石矿物嵌布关系复杂,造成部分辉钼矿容易随脉石矿物受到抑制,或脉石随辉钼矿上浮进入精矿,影响钼精矿的质量,但通过磨矿作业,可以强化辉钼矿与铜矿物及层状脉石矿物的解离。

因此,矿物粒度的选择决定着辉钼矿能否与铜矿物、脉石矿物等的良好解离,实现铜钼矿物高效分选的关键在于控制好浮选粒度。为此,本文针对性地研究磨矿条件及分粒级浮选技术对铜钼浮选分离效果的影响。

3 试验结果与讨论

3.1 铜钼混合精矿磨矿细度对铜钼分离的影响

在铜钼混合精矿浮选分离过程中,磨矿既能实现铜钼矿物间的充分解离、铜钼矿物与脉石间的充分解离,还能起到清洗矿物表面、暴露出矿物新鲜结晶面、强化矿物表面脱药等多重作用。目前,常采用铜钼混合精矿直接再磨、分离粗选粗精矿再磨等方式对其进行处理,而磨矿细度对铜钼分离效果影响重大^[1-3]。

对铜钼混合精矿进行磨矿后采用硫化钠作铜抑制剂、煤油作辉钼矿捕收剂进行分离粗选,精选以硫化钠作铜抑制剂、水玻璃作脉石矿物抑制剂进行四次精选开路试验,并考察磨矿细度对铜钼分选指标的影响,试验结果如表2所示。

表2 铜钼混合精矿磨矿细度试验结果

Table 2 Results of grinding fineness tests on copper-molybdenum bulk concentrate

磨矿细度	产品名称	作业产率/ %	钼品位/ %	钼作业 回收率/%
-74 μm 占 69% (不磨)	钼精矿	0.35	30.24	25.81
	中矿	6.59	2.64	42.40
	铜精矿	93.06	0.14	31.79
	铜钼混合精矿	100.0	0.41	100.0
-74 μm 占 87.5%	钼精矿	0.33	40.18	31.57
	中矿	10.14	2.20	53.18
	铜精矿	89.53	0.070	15.25
	铜钼混合精矿	100.0	0.42	100.0
-45 μm 占 95%	钼精矿	0.47	34.68	37.04
	中矿	13.31	1.67	50.42
	铜精矿	86.22	0.06	12.54
	铜钼混合精矿	100.0	0.44	100.0

由表2结果可知,该铜钼混合精矿不磨直接分离浮选,粗选回收率很低,仅有68.21%,而四次精选后钼精矿品位也不高;随着磨矿细度增加,钼回收率上升,但磨矿细度过高,钼精矿品位显著降低。这主要因为铜钼混合精矿中钼嵌布粒度微细,不磨则会导致连生体矿物较多,分离粗选过程钼容易受到抑制进入铜精矿中,但细磨又将粗选过程已解离的铜矿物、脉石矿物及部分辉钼矿过磨,造成矿物泥化,使得精选过程铜矿物可浮性变好,泡沫夹带现象严重,钼精矿品位降低^[4-5]。因此,确定铜钼分离粗选磨矿细度为-74 μm 占87.5%。

3.2 铜钼分离粗精矿再磨细度对铜钼分离的影响

铜钼混合精矿分离粗选采用硫化钠作铜抑制剂、煤油作辉钼矿捕收剂,分离粗精矿再磨后精选以硫化钠作铜抑制剂、水玻璃作脉石矿物抑制剂进行四次精选开路试验,并考察再磨细度对铜钼分选指标的影响,试验结果如表3所示。由表3结果可知,随着再磨细度的增加,钼精矿钼品位逐渐提高,但钼作业回收率先上升后下降,当粗精矿再磨细度达到-25 μm 占92%时,可以获得含钼43.69%、钼作业回收率为30.85%的钼精矿。

表3 铜钼分离粗精矿再磨细度试验结果

Table 3 Results of regrind fineness tests on rougher concentrate of copper-molybdenum separation

磨矿细度 (-25 μm) 占比/%	产品名称	作业产率/ %	钼品位/ %	钼作业 回收率/%
88	钼精矿	0.31	38.93	29.48
	中矿	11.72	1.89	53.51
	铜精矿	87.97	0.080	17.00
	铜钼混合精矿	100.0	0.41	100.0
92	钼精矿	0.30	43.69	30.85
	中矿	16.84	1.38	55.34
	铜精矿	82.86	0.070	13.81
	铜钼混合精矿	100.0	0.42	100.0
95	钼精矿	0.26	45.36	27.10
	中矿	19.96	1.27	58.24
	铜精矿	79.78	0.080	14.66
	铜钼混合精矿	100.0	0.44	100.0

3.3 铜钼混合精矿阶段磨矿阶段选别对铜钼分离的影响

按图2所示工艺流程,铜钼混合精矿磨矿后分离粗选采用硫化钠作铜抑制剂、煤油作辉钼矿捕收剂,分离粗精矿再磨后精选以硫化钠作铜抑制剂、水玻璃作脉石矿物抑制剂进行四次精选开路试验,试验结果如表4所示。

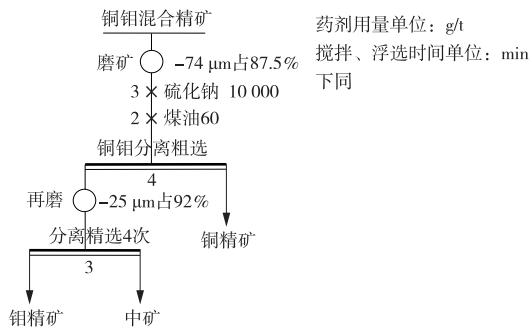


图 2 铜钼混合精矿阶段磨矿阶段选别流程

Fig. 2 Stage grinding and stage separation

flowsheet of copper-molybdenum bulk concentrate

表 4 铜钼混合精矿阶段磨矿阶段
选别流程试验结果

Table 4 Results of stage grinding and
stage separation tests on copper-molybdenum
separation bulk concentrate

磨矿细度	产品名称	作业产率/ %	钼品位/ %	钼作业回收率/ %
一段磨-74 μm 占 87.5%	钼精矿	0.35	48.84	41.12
	中矿	8.93	1.86	41.25
二段磨-25 μm 占 92%	铜精矿	90.72	0.080	17.63
	给矿	100.0	0.41	100.0

由表 4 结果可知,采用阶段磨矿阶段选别流程处理铜钼混合精矿,经过四次精选可以获得钼品位为 48.84%,钼作业回收率为 41.12%的钼精矿,但钼精矿中含铜仍达到 1.82%,说明部分可浮性好的铜矿物

或钼-铜连生体矿物未能受到有效抑制进入钼精矿中。

3.4 铜钼混合精矿分粒级浮选对铜钼分离的影响

从全粒级浮选环境下不同磨矿行为对铜钼分离的影响结果发现,浮选粒度的选择决定着铜钼浮选分选效果,同时工艺矿物学测定结果表明,铜钼混合精矿-38 μm 粒级的钼单体解离度较高,钼品位较高,+38 μm 粒级的钼单体解离度较低,钼品位偏低。如果采用粗细混选,粗精矿再磨时,原来解离度较高的细粒钼矿物和铜矿物会产生过磨,钼矿物过磨后疏水性结晶面转化成亲水性端面使其钼可浮性变差^[6];部分铜矿物过磨后可浮性增强,因而对铜钼分离极为不利。为此,提出分粒级浮选技术处理该铜钼混合精矿,试验流程如图 3 所示,试验结果如表 5 所示。

由表 5 结果可知,采用粗细粒级分级浮选工艺处理该铜钼混合精矿,钼精矿质量得到明显改善,开路试验条件下可以获得钼品位 45.70%、钼作业回收率 47.17%的钼精矿,相比全粒级浮选环境下的开路试验指标得到显著提升,同时磨矿能耗有效降低。该结果表明,分粒级浮选工艺有效克服了矿物粒度过粗或过细对浮选的不利影响,针对-38 μm 粒级直接分选,避免了因过磨产生的细泥与辉钼矿发生异相凝聚作用或矿泥罩盖破坏浮选的选择性^[7],进而影响钼精矿品位及回收率;对-38 μm 粒级选择性细磨后再分选,实现了铜钼连生体矿物充分解离,提高了铜钼矿物分离精度。

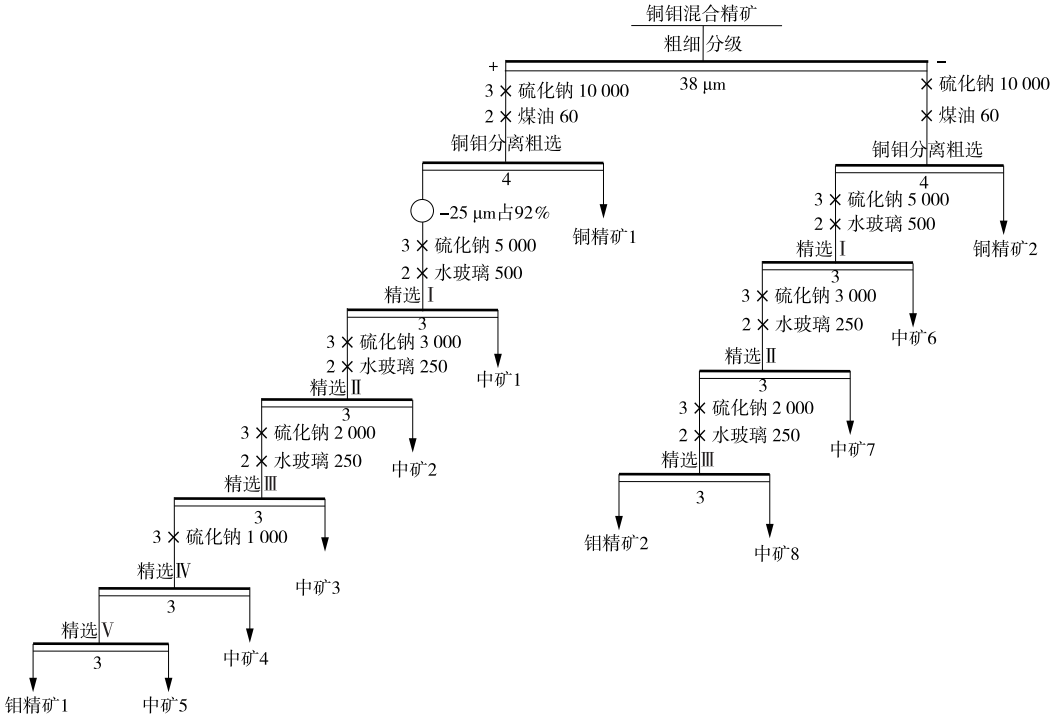


图 3 粗细分级浮选开路试验流程

Fig. 3 Flowsheet of open-circuit tests on coarse and fine classification

表5 粗细分级分选开路流程试验结果

Table 5 The open-circuit process test results of coarse and fine graded sorting /%

产品名称	作业产率	钼品位	钼作业回收率
钼精矿 1	0.41	47.88	51.93
钼精矿 2	0.49	41.96	40.03
钼精矿	0.44	45.70	47.17

3.5 粗细分级浮选闭路试验

在图3所示工艺流程及药剂制度基础上,进行粗细分级分选工艺闭路试验,即对铜钼混合精矿进行38 μm 粗细分级,其中+38 μm 粒级产品采用一次粗选、粗精矿再磨后五次精选、一次扫选、中矿顺序返回流程,-38 μm 粒级产品采用一次粗选、四次精选、一次扫选、中矿顺序返回流程。闭路试验结果如表6所示。

表6 粗细分级分选闭路试验结果

Table 6 Results of closed-circuit tests on coarse and fine classification /%

产品名称	作业产率	品位		作业回收率	
		钼	铜	钼	铜
钼精矿 1	0.34	46.32	1.25	37.50	0.02
钼精矿 2	0.42	44.18	1.58	44.18	0.040
钼精矿 1+钼精矿 2	0.76	45.14	1.43	81.68	0.060
铜精矿	99.24	0.080	19.08	18.32	99.94
铜钼混合精矿	100.0	0.42	18.95	100.0	100.0

由表6结果可知,采用粗细分级浮选新工艺处理该铜钼混合精矿,可以获得钼品位46.32%、铜含量1.25%,钼作业回收率为37.50%的钼精矿1和钼品位44.16%、铜含量1.58%,钼作业回收率为44.18%的钼精矿2;合计可以获得钼品位45.14%、铜含量1.43%,钼作业回收率为81.68%的钼精矿和铜品位19.08%、铜作业回收率为99.94%的铜精矿。

4 结论

1) 试样中铜、钼品位分别为18.95%和0.42%,铜主要以黄铜矿和斑铜矿的形式存在,钼则主要以辉钼矿的形式存在;辉钼矿与铜矿物、脉石矿物等嵌布关系复杂,嵌布粒度微细,连生体矿物偏多,对铜钼分离及提高钼精矿质量较为不利。

2) 针对铜钼混合精矿工艺矿物学性质及粒度对铜钼分离的影响特性,提出粗细粒级分级浮选工艺,通过闭路试验可以获得钼品位45.14%、铜含量1.43%,钼作业回收率为81.68%的钼精矿和铜品位19.08%、铜作业回收率为99.94%的铜精矿。有效

实现了铜钼的良好分选,降低了铜钼互含率,提高了钼精矿质量,减少了磨矿能耗。

参考文献

- [1] 朱文龙,覃文庆,康国华. 磨矿细度在铜-钼硫化矿异步混合浮选分离工艺中的关键作用研究[J]. 矿冶工程, 2017,37(1):34-38.
ZHU Wenlong, QIN Wenqing, KANG Guohua. Crucial effect of grinding fineness on the asynchronous bulk flotation of copper-molybdenum sulfide ore[J]. Mining and Metallurgy Engineering, 2017,37(1):34-38.
- [2] 王志平,王金玲,吴桂叶,等. 新型铜抑制剂 BK511 用于某矿铜钼分离浮选的试验研究[J]. 有色金属工程, 2015,5(1):46-48,57.
WANG Zhiping, WANG Jinling, WU Guiye, et al. Study on new copper inhibitors BK511 in copper and molybdenum separation by flotation [J]. Nonferrous Metals Engineering, 2015,5(1):46-48,57.
- [3] 沈传刚,肖庆飞,宋念平. 磨矿细度对辉钼矿浮选的影响[J]. 有色金属(选矿部分), 2017(1):51-54,68.
SHEN Chuangang, XIAO Qingfei, SONG Nianping. Effect of grinding fineness on molybdenite flotation[J]. Nonferrous Metals(Mineral Processing Section), 2017(1):51-54,68.
- [4] DENG J S, WEN S M, LIU J, et al. Adsorption and activation of copper ions on chalcopyrite surfaces: A new viewpoint of self-activation [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24 (12): 3955-3963.
- [5] 赵明福,刘伟,岳辉. 乌山铜钼矿高次生铜矿石铜钼分离关键技术研究与应用[J]. 黄金, 2014,35(5):55-59.
ZHAO Mingfu, LIU Wei, YUE Hui. Research on key technology of copper and molybdenum separation of high secondary copper content ores from Wushan copper-molybdenum mine and its application[J]. Gold, 2014,35(5):55-59.
- [6] 袁致涛,张其东,刘炯天. 金属离子对辉钼矿浮选的影响及机理研究[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2016, 37(7):1013-1016.
YUAN Zhitao, ZHANG Qidong, LIU Jiongtian. Influence and mechanism of metal ions on flotation of molybdenite [J]. Journal of Northeastern University (Natural Science Edition), 2016,37(7):1013-1016.
- [7] 张其东. 新华钼业银矿石分级浮选试验研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2011.
ZHANG Qidong. Study on fractional flotation test of silver ore from Xinhua molybdenum industry [D]. Shenyang: Northeastern University, 2011.