# 钼精选尾矿中微细粒铜钼硫化矿的选择性絮凝浮选

彭伟军13,吕帅2,雒伟哲2,祁梦瑶2,张龙玉2,陈湘根2,晁彦德45,王伟13

1. 郑州大学 中原关键金属实验室(郑州大学),河南郑州 450001;

2. 郑州大学 化工学院,河南 郑州 450001;

3. 关键金属矿产超常富集提取教育部重点实验室, 河南 郑州 450001;

4. 中国矿业大学化工学院, 江苏 徐州 221116;

5. 栾川龙宇钼业有限公司,河南洛阳471000)

中图分类号:TD926.4; TD923 文献标识码:A 文章编号:1001-0076(2024)06-0080-08 DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2024.08.003

**摘要** 河南某钼精选尾矿粒度微细, -23 μm 粒级占 65%, 其中 Cu 和 Mo 品位分别为 0.20% 和 0.08%, 具有一定的回收价值。 作者前期通过在丙烯酰胺上引入疏水单体——十二烷基葡萄苷, 合成了具有较好疏水性的 PADD 絮凝剂, 并将其用于该钼精 选尾矿中微细粒铜钼硫化矿的选择性絮凝浮选回收工艺。研究结果表明, 在粗选矿浆 pH 为 4.2、六偏磷酸钠用量 500 g/t、 PADD 用量 100 g/t、硫酸铜用量 100 g/t、煤油用量 75 g/t、乙硫氨酯用量 75 g/t 和 2 号油用量 40 g/t 的条件下, 经过一次粗选、 一次扫选和两次精选、中矿合并返回至粗选的闭路试验流程, 获得了铜品位 12.054%、铜回收率 89.98%、钼品位 3.214%、钼回 收率 64.20% 的铜钼混合精矿, 有效地实现了钼精选尾矿中有价金属铜和钼的综合回收。基于较强的疏水性, PADD 主要通过 疏水作用力与微细粒铜钼硫化矿发生选择性絮凝作用, 从而显著提高钼精选尾矿中微细粒铜钼硫化矿选择性絮凝浮选效果。 关键词 钼精选尾矿; 选择性絮凝浮选; 铜钼硫化矿; 综合回收

# 引言

铜和钼是重要的有色金属,已被美国、欧盟和中 国等列为关键金属<sup>11</sup>。然而,随着铜钼金属需求量的 增加和天然矿产资源的不断开发利用,从天然矿产资 源中获取铜钼已经无法满足当前消费需求<sup>12</sup>。因此, 从铜钼二次资源中回收关键金属铜钼具有重要意义。

目前钼矿分选常采用多次精选作业提高精矿钼 品位,多次精选作业势必会产生一定量的精选尾矿<sup>[3]</sup>。 钼精选尾矿中铜、钼品位高于甚至数倍于原矿品位, 是一种重要的铜钼二次资源。然而,钼精选尾矿粒度 微细、表面污染严重、矿物共伴生关系复杂,分选难 度大<sup>[4]</sup>。若将钼精选尾矿返回原流程,容易恶化原流 程分选效果;如果直接抛尾,将会造成钼和铜金属损 失<sup>[5]</sup>。因此,开发利用钼精选尾矿,提高资源综合利用 效率,已成为缓解我国铜钼资源供需矛盾的巨大潜力 所在。

粒度微细是钼精选尾矿中有价金属矿物难以高

效回收的重要原因之一。微细颗具有粒质量小、比表 面积大、表面能高、运动速度慢且易随流体运动等特 点,一方面导致其与气泡碰撞概率小,气泡矿化程度 低,造成浮选回收率低;另一方面微细粒有用矿物与 脉石矿物非选择性团聚,气泡夹带严重,恶化浮选选 择性,降低精矿品位。选择性絮凝浮选是解决微细粒 浮选难题的有效途径之一167]。在选择性絮凝过程中, 絮凝剂主要通过静电力、吸附桥接和疏水作用等促使 微细粒形成较大尺寸的絮凝体。由于絮凝体尺寸增 加且暴露部分非极性基团,絮凝后的微细粒与气泡的 黏附能力增强,浮选效率得到有效提高1891。絮凝剂对 选择性絮凝浮选至关重要,目前微细粒钼矿常用的絮 凝剂有聚丙烯酰胺、聚氧乙烯、聚乙烯亚胺等[10-12],这 些絮凝剂都存在疏水性不足和解絮凝困难等问题。 近年来,为了提高对天然疏水性矿物的选择性絮凝效 果,有报道采用十八烷基二甲基烯丙基氯化铵、丙烯 酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯等为疏水单体,对聚丙烯酰 胺进行疏水改性,制备疏水改性型聚丙烯酰胺。作者

收稿日期:2024-03-16

**基金项目:**国家重点研发计划课题(2020YFC1908804);河南省自然科学基金面上项目(242300420002);郑州大学青年教师培育基金 (JC23563033);郑州市协同创新重大专项(21XTZX06027)

通信作者:彭伟军(1986—),男,河南信阳人,博士,副教授,博/硕士生导师,主要从事战略性矿产资源高效分选与选冶固废资源化利用等方面的 研究工作, E-mail: pwj@zzu.edu.cn。

• 81 •

通过在丙烯酰胺上接枝引入疏水单体十二烷基葡萄 苷,成功合成了一种新型的强疏水型絮凝剂——PADD, 研究发现其对微细粒铜钼硫化矿具有较好的选择性 絮凝和解絮凝性能<sup>[13]</sup>。PADD 在钼精选尾矿中微细粒 铜钼硫化矿高效回收方面的应用性能如何值得深入 研究。

本研究以栾川某钼矿选厂的钼精选尾矿为研究 对象,采用自主合成的新型絮凝剂 PADD 对该钼精选 尾矿进行选择性絮凝浮选,综合回收其中的微细粒铜 钼硫化矿。主要考察分散剂、絮凝剂种类、矿浆 pH、 活化剂、捕收剂等对微细粒铜钼矿选择性絮凝浮选效 果的影响,开发钼精选尾矿中微细粒铜钼硫化矿选择 性絮凝浮选回收工艺。

# 1 矿石性质和研究方法

#### 1.1 矿石性质

通过 X 射线衍射仪(XRD)分析钼精选尾矿中物 相组成,结果见图 1。由图 1 可知,该 XRD 图谱中石 英对应的衍射峰多且强度大,说明该钼精选尾矿中石 英含量较多。其次,含有少量的高岭石。值得注意的 是,辉钼矿和黄铜矿对应的衍射峰少且强度较低,说 明钼精选尾矿中二者含量较少。



图 1 钼精选尾矿的 XRD 图谱 Fig. 1 XRD of molybdenum cleaner tailings

采用 X 射线荧光光谱仪(XRF)测定了钼精选尾 矿中的化学元素含量,结果见表 1。

由表1可知, 钼精选尾矿中主要元素为Si、Al、K、Fe、Ca、Mg和Na, 含量分别为28.66%、7.73%、4.47%、3.70%、3.77%、1.57%和1.06%。有价金属Cu和Mo的含量分别为0.20%和0.08%, 含量较低但是具有一定的回收价值。

分别采用激光粒度仪和湿筛法测试了钼精选尾 矿的粒度分布情况,结果见图 2。由图 2 可知,该钼精 选尾矿中颗粒在 10~30 μm 范围内分布率较高, D<sub>50</sub> 为

表 1 钜	1 钼精选尾矿的 XRF 测试结果								
Table 1	<b>ble 1</b> XRF results of molybdenum cleaner tailings								
元素	Si	Al	K	Fe	Ca	Mg	S		
含量	28.66	7.73	4.47	3.70	3.77	1.57	0.75		
元素	Na	Cu	Ti	Ва	Mn	Мо	其他		
含量	1.06	0.20	0.73	0.15	0.11	0.08	46.88		

15.8 μm, *D*<sub>90</sub> 为 55.1 μm, 说明该钼精选尾矿粒度较细。 此外, 采用 400 目(38 μm)和 600 目(23 μm)的标准筛 对钼精选尾矿进行湿筛分析, 发现该钼精选尾矿-38 μm 粒级占 95%, -23 μm 粒级占 65%, 属于微细粒矿物。



图 2 钼精选尾矿的粒度分布 Fig. 2 Size distribution of molybdenum cleaner tailings

采用场发射电子探针显微分析仪(EPMA)对钼精 选尾矿的形貌及元素进行扫描分析,结果见图 3。

由图 3(a)可知,该钼精选尾矿中颗粒形状不规则, 颗粒尺寸较小且大小不一。图 3(b)显示 Si 元素在颗粒 中分布较广,含量较高,与 XRF 分析结果一致。由图 3(c) 和(d)可知,铜和钼金属元素在矿物颗粒中分布比较 稀散且较少,说明钼精选尾矿中铜钼品位较低。此外, 还可观察到部分铜钼金属存在同一颗粒中,说明存在 部分铜钼矿共生体。进一步分析还发现一部分铜钼 金属元素和硅元素共存于同一颗粒,说明有部分铜钼 硫化矿仍与脉石矿物共生,并未完全单体解离。

#### 1.2 实验方法

黄铜矿和辉钼矿天然疏水性好,常规的聚丙烯酰 胺类絮凝剂因疏水性不够而对其微细颗粒选择性絮 凝效果不足。作者在丙烯酰胺中引入疏水单体-十二 烷基葡萄苷,合成了一种疏水性较强的 PADD 絮凝剂。 在疏水力作用下,PADD 可与微细粒铜钼硫化矿选择 性作用,实现对其选择性絮凝。然而,石英、高岭石等 主要脉石矿物是亲水性矿物,不会与 PADD 发生作用。 此外,前期研究发现 PADD 絮凝剂在 pH 为 4.0 左右疏 水性较强,因此在此矿浆 pH 条件进行钼精选尾矿选 择性絮凝浮选。

钼精选尾矿选择性絮凝浮选的流程见图 4。将一



图 3 钼精选尾矿场发射电子探针显微分析扫描图(a—形貌图; b—Si 元素扫描图; c—Cu 元素扫描图; d—Mo 元素扫描图) Fig. 3 Scanning image of emission electron probe microanalysis in molybdenum cleaner tailings field: (a) Morphology, (b) Si element scan image, (c) Cu element scan image, (d) Mo element scan image

定量的钼精选尾矿置于浮选槽中充分搅拌分散,并调整矿浆 pH。接着,依次间隔不同的时间向矿浆中加 人分散剂、絮凝剂、活化剂、捕收剂和起泡剂等,并保 持搅拌。然后,打开通气阀充气 30 s 后进行刮泡 5 min, 获得精矿(泡沫产物)。最后,向浮选槽中矿浆再次加 入一定量的捕收剂进行一次扫选,获得中矿(泡沫产 物)和尾矿(浮选槽底物)。分别将精矿、中矿与尾矿 过滤、烘干和称重,然后取样采用电感耦合等离子体 发射光谱仪(ICP-OES)检测它们的铜、钼含量,计算 精矿、中矿和尾矿中铜、钼品位与回收率。

#### 1.3 药剂与设备

试验所用的絮凝剂 PADD 是以甲基丙烯酸二乙 基氨基乙酯(DEA)、十二烷基糖苷(DPL)和丙烯酰胺 (AM)为原料,采用共溶液法合成。具体合成路线和 分子结构如图 5 所示。PADD 的平均分子量为 89 310 g/mol<sup>[13]</sup>。

煤油、乙硫氨酯和2号油取自栾川某钼选矿厂, 聚丙烯酰胺(PAM)、阳离子聚丙烯酰胺(CPAM)、六 偏磷酸钠和五水硫酸铜均为分析纯,购自天津科密欧 试剂有限公司。在钼精选尾矿选择性絮凝浮选过程 中,六偏磷酸钠为分散剂,PADD、PAM和CPAM为絮 凝剂,硫酸铜为活化剂,煤油和乙硫氨酯为捕收剂,2 号油为起泡剂。

采用吉林探矿机械厂生产的 XFD Ⅲ型挂槽浮选



图4 钼精选尾矿选择性絮凝浮选流程

Fig. 4 Flowsheet of selective flocculation flotation of molybdenum cleaner tailings

机(3L、1L、0.5L)进行浮选试验。

#### 2 实验结果与讨论

#### 2.1 选择性絮凝浮选条件实验

#### 2.1.1 分散剂用量

在矿浆 pH 为 4.0, PADD、硫酸铜、煤油、乙硫氨 酯和 2 号油用量分别为 50 g/t、100 g/t、75 g/t、75 g/t 和 40 g/t 的条件下,研究 (NaPO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>用量对钼精选尾矿 选择性絮凝浮选的影响,结果见图6。

由图 6 可知,精矿铜和钼品位都随着 (NaPO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>用 量增大而先增大后降低的趋势,其中精矿钼品位波动 幅度较小,铜品位在 (NaPO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>用量为 500 g/t 时达到最 大值 2.988%,对应铜回收率为 77.51%。然而,精矿钼 回收率在 (NaPO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>用量为 1 500 g/t 时达到 44.53%,回 收效果较好,但此时所得精矿铜品位和回收率下降较 多。在矿浆中,(NaPO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>以离子形式吸附在脉石矿物 表面,降低其表面电位与疏水性。然而,随着 (NaPO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> 用量过大,(NaPO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>水解离子浓度过高,有一部离子会 吸附在铜钼硫化矿表面,降低黄铜矿和辉钼矿表面电 位和疏水性<sup>[14]</sup>,使其选择性絮凝效果变差,最终导致精 矿铜、钼品位和回收率降低。(NaPO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>用量过小会造 成石英等脉石矿物分散不均匀,导致脉石矿物夹杂和 夹带,降低精矿铜钼品位,恶化精矿质量。综合考虑, 选用 (NaPO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> 用量为 500 g/t 进行后续试验。

#### 2.1.2 絮凝剂种类实验

分别以 PAM、CPAM 和 PADD 为钼精选尾矿絮 凝剂,在矿浆 pH 为 4.0, (NaPO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>、絮凝剂、硫酸铜、煤 油、乙硫氨酯和 2 号油用量分别为 500 g/t、50 g/t、100 g/t、 75 g/t 和 40 g/t 的条件下, 探究絮凝剂种类对钼

精选尾矿选择性絮凝浮选效果的影响,结果见图7。

由图 7可知,加入絮凝剂后,精矿钼回收率显著 增加,铜品位和回收率出现不同程度波动。不加入絮 凝剂时,尽管精矿铜品位稍高,但钼回收率较低。与 PAM 和 CPAM 相比, PADD 作为絮凝剂时,精矿铜钼 品位和回收率综合效果较好,精矿铜品位为 2.368%、 铜回收率为 80.42%,钼品位为 0.506%、钼回收率为 49.77%。钼精选尾矿粒度微细,导致其综合回收率提 高困难,特别是钼回收率偏低。PAM 和 CPAM 是水 溶性高分子聚合物,亲水性强,较难与铜钼硫化矿发 生选择性作用。PADD 中引入了疏水单体十二烷基葡 萄苷,疏水性得到强化,可通过疏水作用力与铜钼硫 化矿发生选择性絮凝作用,从而显著提高铜钼综合回 收效果。因此,选用 PADD 作为絮凝剂进行后续试验。

## 2.1.3 絮凝剂用量

在矿浆 pH 为 4.0, (NaPO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>、硫酸铜、煤油、乙硫 氨酯和 2 号油用量分别为 500 g/t、100 g/t、75 g/t、75 g/t 和 40 g/t 的条件下, 探究 PADD 用量对钼精选尾矿选 择性絮凝浮选效果的影响, 结果见图 8。

由图 8 可知,精矿铜品位随着 PADD 用量的增大 而逐渐降低,铜回收率微幅提高。在 PADD 用量从



图 5 PADD 絮凝剂的合成路线 Fig. 5 Reaction equation of PADD



**图6** 六偏磷酸钠用量对钼精选尾矿选择性絮凝浮选的 影响

Fig. 6 Effect of sodium hexametaphosphate dosage on selective flocculation flotation of molybdenum cleaner tailings



图 7 絮凝剂种类对钼精选尾矿选择性絮凝浮选效果的影响 Fig. 7 Effect of flocculant types on selective flocculation flotation of molybdenum cleaner tailings

25 g/t 增加到 125 g/t 时, 精矿钼品位呈先升高后降低 趋势。当 PADD 用量为 100 g/t 时, 精矿钼品位为 0.625%、钼回收率为 51.19%, 铜品位为 2.703%、铜回 收率为 80.06%, 铜钼综合回收效果较好。PADD 用量 过大, 絮凝过程的网捕作用会在絮凝体中包裹部分脉 石矿物, 从而导致精矿铜钼品位下降。当 PADD 不足 时, 不能将钼精选尾矿中微细粒铜钼硫化矿完全絮凝, 造成精矿铜钼回收率偏低。因此, 选用 100 g/t PADD 进行后续试验。

#### 2.1.4 矿浆 pH 值

在 (NaPO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>、PADD、硫酸铜、煤油、乙硫氨酯和 2 号油用量分别为 500 g/t、100 g/t、100 g/t、75 g/t、75 g/t 和 40 g/t 的条件下,考察矿浆 pH 对钼精选尾矿选择性 絮凝浮选效果的影响,结果见图 9。

图 9 显示,当矿浆 pH 由 3.0 增加到 8.0 时,精矿 铜、钼品位逐渐增加,而铜、钼回收率却先增加后降 低。当矿浆 pH 为 4.2 时,铜、钼回收率达到最大值, 分别为 82.58% 和 55.65%。当矿浆 pH 较低时, PADD



图 8 PADD 用量对钼精选尾矿选择性絮凝浮选的影响 Fig. 8 Effect of PADD dosage on selective flocculation flotation of molybdenum cleaner tailings



图 9 矿浆 pH 对钼精选尾矿选择性絮凝浮选效果的影响 Fig. 9 Effect of pulp pH on selective flocculation flotation of molybdenum cleaner tailings

荷正电且亲水性较强,与铜钼硫化矿之间的疏水作用 力较弱,且会在静电引力作用下吸附部分微细粒脉石 矿物,从而导致精矿铜钼品位和回收率较低。矿浆 pH为4.2时,PADD疏水性较强,通过疏水作用可选 择性絮凝微细粒铜钼硫化矿,使其形成表观尺寸较大 的絮凝体,进而提高了精矿铜钼回收率。当矿浆 pH 大于4.2时,PADD分子构象发生变化,负电性增强且 疏水性下降,从而对微细粒铜钼硫化矿选择性絮凝效 果变差,导致精矿铜钼回收率下降。综合考虑,固定 矿浆 pH为4.2进行后续试验。

#### 2.1.5 活化剂用量

硫酸铜能改善黄铜矿表面活性,促进捕收剂在其 表面吸附<sup>155</sup>。在矿浆 pH 值为 4.2, (NaPO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>、PADD、 煤油、乙硫氨酯和 2 号油用量分别为 500 g/t、100 g/t、 75 g/t、75 g/t 和 40 g/t 的条件下,探究硫酸铜用量对钼 精选尾矿选择性絮凝浮选效果的影响,结果见图 10。

图 10 显示,随着硫酸铜用量增加,精矿铜钼回收率呈先增加后降低的趋势,铜和钼回收率在硫酸铜用量为 100 g/t 时达到最大值,分别为 82.74% 和 54.92%,此时精矿铜和钼品位分别为 2.879% 和 0.702%。进一步增加硫酸铜用量,精矿铜钼品位逐渐下降,特别时铜品位下降较为明显,此外铜钼回收率也开始逐渐下降。因此,选用硫酸铜用量为 100 g/t 进行后续试验。

#### 2.1.6 捕收剂用量

在矿浆 pH 值为 4.2, (NaPO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>、PADD、硫酸铜、乙硫氨酯和 2 号油用量分别为 500 g/t、100 g/t、100 g/t、 75 g/t 和 40 g/t 的条件下,进行煤油用量试验,结果见 图 11。

图 11 显示,当煤油用量从 0 增加到 100 g/t,精矿 铜和钼品位先增加后降低,钼回收率逐渐增加,在煤 油用量为 75 g/t 时开始下降。当煤油用量为 75 g/t 时,



**图 10** 硫酸铜用量对钼精选尾矿选择性絮凝浮选效果的 影响

**Fig. 10** Effect of CuSO<sub>4</sub> dosage on selective flocculation flotation of molybdenum cleaner tailings

1%

精矿铜品位为 2.989%、铜回收率为 85.05%, 钼品位为 0.725%、钼回收率为 53.02%, 铜钼综合回收效果较好。综合考虑, 确定煤油用量为 75 g/t 进行后续试验。

在矿浆 pH 值为 4.2, (NaPO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>、PADD、硫酸铜、 煤油和 2 号油用量分别为 500 g/t、100 g/t、100 g/t、75 g/t 和 40 g/t 的条件下, 探究乙硫氨酯用量对钼精选尾矿 择性絮凝浮选效果的影响, 结果见图 12。

图 12 显示,随着乙硫氨酯用量由 0 增加到 100 g/t, 精矿铜钼品位逐渐下降,而铜钼回收率逐渐增加。当 乙硫氨酯用量为 75 g/t时,精矿铜品位为 2.516%、铜 回收率为 85.24%,钼品位为 0.613%、钼回收率为 54.77%, 达到了较好的铜钼综合回收效果。当乙硫氨酯用量 不足时,对铜钼硫化矿捕收不充分,精矿铜钼回收率 偏低;乙硫氨酯过量时,对铜钼硫化矿选择性变差,造 成精矿铜钼品位明显下降。因此,确定以 75 g/t 乙硫 氨酯进行后续试验。

经过单因素条件试验,获得粗选最佳工艺参数为: 矿浆 pH 值为 4.2, (NaPO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>、PADD、硫酸铜、煤油、乙 硫氨酯和 2#油用量分别为 500 g/t、100 g/t、100 g/t、



**图 11** 煤油用量对钼精选尾矿选择性絮凝浮选效果的影响 **Fig. 11** Effect of kerosene dosage on selective flocculation flotation of molybdenum cleaner tailings



**图 12** 乙硫氨酯用量对钼精选尾矿选择性絮凝浮选效果的影响

Fig. 12 Effect of Z-200 dosage on selective flocculation flotation of molybdenum cleaner tailings

75 g/t、75 g/t和40 g/t。在此条件下获得精矿铜品位为2.516%、铜回收率为85.24%,钼品位为0.613%、钼回收率为54.77%。

#### 2.2 闭路实验

基于粗选条件试验和"一粗一扫两精"开路试验结果的铜钼数质量流程,设计了一次粗选,一次扫选,两次精选,中矿Ⅰ、中矿Ⅱ和中矿Ⅲ合并返回到至粗选的闭路实验流程(见图13),实验结果见表2。



图13 闭路试验流程

Fig. 13 Flowsheet for the closed circuit experiment

表 2 闭路试验结果

 Table 2
 Results of the closed circuit experiment

产具复数	产家	品位		回收率	
)叩伯你	) 4	Cu	Mo	Cu	Mo
精矿	1.49	12.054	3.214	89.98	64.20
尾矿	98.51	0.020	0.027	10.02	35.80
原矿	100.00	0.200	0.075	100.00	100.00

由表2可知,经过"一粗一扫两精,中矿合并返回至粗选"的闭路试验,获得的铜钼混合精矿铜品位为12.054%、铜回收率89.98%,钼品位3.214%、钼回收率64.20%,铜钼综合回收指标较好,实现了钼精选尾矿中微细粒铜钼硫化矿的高效回收。

## 3 结论

(1)河南某钼精选尾矿-23 μm 粒级占比 65% 以 上, 粒度微细, 主要脉石矿物为石英和高岭石。该钼 精选尾矿中有价金属 Cu 和 Mo 品位分别为 0.20% 和 0.08%, 辉钼矿和黄铜矿含量低、嵌布粒度细且存在共 伴生。 (2)基于综合回收铜钼的理念,对该钼精选尾矿进行选择性絮凝混合浮选试验研究,在粗选矿浆 pH为4.2、六偏磷酸钠用量 500 g/t、PADD 用量 100 g/t、 硫酸铜用量 100 g/t、煤油用量 75 g/t、乙硫氨酯用量 75 g/t 和 2 号油用量 40 g/t 的条件下,获得的铜钼混合 粗精矿铜品位为 2.516%、铜回收率为 85.24%, 钼品位 为 0.613%、钼回收率为 54.77%。

(3)在粗选条件试验的基础上,设计了一次粗选, 一次扫选,两次精选,中矿Ⅰ、Ⅱ和Ⅲ合并返回至粗选 的闭路试验流程,获得了铜品位12.054%、铜回收率 89.98%、钼品位3.214%、钼回收率 64.20%的铜钼混 合精矿,铜钼综合回收效果较好,对豫西地区铜钼资 源的高效回收具有重要的借鉴意义。

#### 参考文献:

2022, 46(6): 27-31.

- [1] LUO H, HAN X, WANG Y, et al. Preliminary study on the enrichment mechanism of strategic metals and their resource prospects in global modern seafloor massive sulfide deposits [J]. Earth Science, 2021, 46(9): 3123–3138.
- [2] 吴玉洁,张燕红,赵文雅,等. 栾川三道庄钼尾矿中低品位铜综合 回收工艺研究及产业化[J]. 中国钼业, 2018, 42(5): 30-32.
  WU Y J, ZHANG Y H, ZHAO W Y, et al. Research and industrialization of low-grade copper synthesis recovery process in Sandaozhuang molybdenum mine of Luanchuan[J]. China Molybdenum Industry, 2018, 42(5): 30-32.
- [3] FU J G, CHEN K D, WANG H, et al. Recovering molybdenite from ultrafine waste tailings by oil agglomerate flotation[J]. Minerals Engineering, 2012, 39: 133–139.
- [4] 崔志翔,李浩. 微细粒钼精尾柱浮选半工业试验及应用[J]. 中国钼业, 2022, 46(6): 27-31.
   CUI Z X, LI H. Semi-industrial experiment and application of fine molybdenum tail column flotation, China Molybdenum Industry[J].
- [5] 刘卫峰,高雪婷,李建涛,等. 浮选法综合回收精选尾矿中微细粒级钼矿半工业试验研究[J]. 世界有色金属, 2023(12): 16-19.
   LIU W F, GAO X T, LI J T, et al. Pilot study on comprehensive recovery of fine molybdenum ore from tailings by flotation[J]. World Nonferrous Metals, 2023(12): 16-19.

- [6] LEI D S, GUI W T, ZHAO X, et al. New insight into poor flotation recovery of fine molybdenite: An overlooked phase transition from 2H to 1T MoS<sub>2</sub>[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 304: 122286.
- [7] LEISTNER T, PEUKER U A, RUDOLPH M. How gangue particle size can affect the recovery of ultrafine and fine particles during froth flotation[J]. Minerals Engineering, 2017, 109: 1–9.
- [8] 邹文杰,曹亦俊,孙春宝,等. 煤泥选择性絮凝浮选中聚丙烯酰胺的 作用机制[J]. 工程科学学报 2016, 38(3): 299-305.
   ZOU W J, CAO Y J, SUN C B, et al. Mechanism of action of polyacrylamide in selective flocculation flotation of fine coal[J].
   Chinese Journal of Engineering, 2016, 38(3): 299-305.
- [9] 杨井刚,石大新. 微粒黑钨矿选择性絮凝一浮选研究[J]. 有色金属, 1988(1): 41-49.
   YANG J G, SHI D X. Investigation of selective flocculation-flotation process of fine wolframite[J]. Nonferrous Metals Engineering, 1988(1): 41-49.
- [10] MING P T, XING Q Q, WANG Z, et al. Adsorption of polyethyleneimine on fine arsenopyrite and the effect on its xanthate flotation[J]. Minerals, 2022, 12(11): 1390.
- [11] ZHANG J X, YANG C, NIU F S, et al. Molecular dynamics study on selective flotation of hematite with sodium oleate collector and starch-acrylamide flocculant[J]. Applied Surface Science, 2022, 592: 153208.
- ZHANG W J, WANG Y J, WANG X J, et al. The effect of molecular structure on the properties of cationic polyacrylate and its flocculation
   flotation performance of oilfield oily wastewater treatment[J].
   Journal of Applied Polymer Science, 2022.DOI:10.1002/app.52700.
- [13] PENG W J, LV S, CAO Y J, et al. A novel pH-responsive flocculant for efficient separation and recovery of Cu and Mo from secondary resources via selective flocculation-flotation[J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 395: 136463.
- [14] 李树磊. 微细粒辉钼矿选择性絮凝浮选基础研究[J]. 徐州: 中国 矿业大学, 2018.
   LI S L. Fundamental study on selective flocculation-flotation of

ultrafine molybdenite particles[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2018.

[15] 陈建华,童雄,甘恒,等.多金属硫化矿混合浮选高效活化剂试验研究[J].有色金属(选矿部分),2018(3):97-100.
CHEN J H, TONG X, GAN H, et al. Experimental study on high activator for multi-metal sulfide ore flotation[J]. Nonferrous Metals(Mineral Processing Section), 2018(3):97-100.

# **Comprehensive Recovery of Cu and Mo from Molybdenum Cleaner Tailings by Selective Flocculation Flotation**

PENG Weijun<sup>1,3</sup>, LYU Shuai<sup>2</sup>, LUO Weizhe<sup>2</sup>, QI Mengyao<sup>2</sup>, ZHANG Longyu<sup>2</sup>, CHEN Xianggen<sup>2</sup>, CHAO Yande<sup>4,5</sup>, WANG Wei<sup>1,3</sup>

1. Zhongyuan Critical Metals Laboratory (Zhengzhou University), Zhengzhou University, Zhengzhou 450000, Henan, China;

2. School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450000, Henan, China;

3. The Key Lab of Critical Metals Minerals Supernormal Enrichment and Extraction, Ministry of Education, Zhengzhou 450001, Henan, China;

4. Luanchuan Longyu Molybdenum Industry Co., Ltd, Luoyang 471500, Henan, China;

5. School of Chemical Engineering and Technology, China University of Mining and technology, Xuzhou 221000, Jiangsu, China

**Abstract:** The granularity of a molybdenum cleaner tailings from Henan Province was fine, with  $-23 \mu m$  grade accounting for 65%. The Cu and Mo grades of the tailings were 0.20% and 0.08%, respectively, which had a certain recovery value. PADD flocculant was synthesized by introducing hydrophobic monomer – dodecyl gluconide on acrylamide, which had a good hydrophobicity. In the work, PADD was used as flocculant to recovery fine Cu–Mo sulfide ore from the molybdenum cleaner tailings via selective flocculation flotation. Under the conditions of pulp pH 4.2, the dosages of sodium hempetaphosphate, PADD, cupric sulfate, kerosene, ethylthiamine and 2# oil were 500 g/t, 150 g/t, 100 g/t, 170 g/t, 151 g/t and 60 g/t, respectively, the closed circuit of once roughing flotation, once scavenging flotation, twice cleaning flotation, and the middles I, II and III were combined return to the roughing flotation were performed. The obtained final mixed concentrate had the Cu grade of 12.054%, Cu recovery of 89.98%, Mo grade of 3.214%, and Mo recovery of 64.20%, which efficiently comprehensive recovered the valuable Cu and Mo from the molybdenum cleaner tailings. Based on the strong hydrophobicity, PADD selectively flocculated micro–fine copper molybdenum sulfide ore mainly through the hydrophobic force, and then significantly improved the selective flocculation flotation effect of micro–fine copper molybdenum sulfide ore in molybdenum tailings.

Keywords: molybdenum cleaner tailings; selective flocculation flotation; Cu-Mo sulfide ore; comprehensive recovery

**引用格式:**彭伟军, 吕帅, 維伟哲, 祁梦瑶, 张龙玉, 陈湘根, 晁彦德, 王伟. 钥精选尾矿中微细粒铜钼硫化矿的选择性絮凝浮选[J]. 矿产保护与 利用, 2024, 44(6): 80-87.

PENG Weijun, LYU Shuai, LUO Weizhe, QI Mengyao, ZHANG Longyu, CHEN Xianggen, CHAO Yande, WANG Wei. Comprehensive recovery of cu and mo from molybdenum cleaner tailings by selective flocculation flotation[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2024, 44(6): 80–87.

投稿网址: http://kcbhyly.xml-journal.net

E-mail: kcbh@chinajoumal.net.cn