

有色金属选矿情报网

第二届全国钼选矿经验交流会
会议资料选编

冶金工业部有色金属选矿情报网

一九八二年

冶金工业部有色金属选矿情报网

第二届全国钼选矿经验交流会议纪要

(一九八一年九月二十通过)

冶金工业部有色金属选矿情报网第二届全国钼选矿经验交流会于一九八一年九月十五日至九月二十日在辽宁锦西杨家杖子矿务局召开。出席会议的有来自全国十八省市自治区的有关钼选矿的科研、设计、生产、教学、编辑、出版和领导部门的58个单位104名代表。会议邀请了中国科学院、二机部、地质部、建材部和中国钼矿地勘规范编写组的有关同志到会指导。辽宁省冶金工业局的领导同志参加了会议。

会议交流的技术文章和资料共50篇，大会宣读了29篇。会议采取大会发言和小组座谈、专题介绍和现场参观等形式。总结交流了自“第一届全国钼选矿技术座谈会”以后两年中，在钼选矿科研、设计、生产、管理等方面的新经验、新成果和新进展。会议过程中，还进行了技术资料 and 浮选试验设备的展销活动。

这次会议出席的代表人数和范围，交流的文章数量和质量均比“第一届全国钼选矿技术座谈会”有了新的发展和提高。代表们一致认为，这次会开得很圆满的，成功的。会议认为，这两年间在钼选矿方面取得的新进展是：

1、提高钼精矿质量的研究和实践有了进展

通过试验研究和生产实践，对提高钼精矿的质量途径，取得了比较一致的意见，即改革和强化钼精选工艺的磨矿分级作业，使钼矿物合理的达到单体分离，同时兼有擦洗脱药作用，是提高质量的重要途径。杨家杖子和金堆城小选厂经过改革精选工艺的磨矿分级作业，使钼精矿品位得到了提高。小型试验亦证明，提高青田钼精矿质量的途径，是增加精选再磨作业。

对于我国几个钼钨矿山共同存在的“碳质矿物”影响钼精矿质量的难题攻关，取得了可喜的突破。有关单位深入的研究了含碳矿物的性质，采用了重选方法脱碳是较为有成效的。

2、钼矿物综合回收的范围扩大了

我国伴生钼资源丰富，矿种齐全。在已回收钨钼、铜钼、铁钼矿石中伴生钼的基础上，又研究综合回收了锡钼、铀钼、金钼等矿石中的钼或铀。在综合回收工艺和药剂方面，也有了新的进展。对新建矿山钼资源的综合回收，也相应的得到了较好的解决。

3、选钼药剂的品种有了增加

对美洲钼选厂较普遍应用的表面活性剂（兼有起泡性能）辛太克斯（VBC）的物质成分和分子结构进行了研究，利用我国资源仿制了硫单甘酯和PF-100，为我国选钼药剂增加了新品种。

同时，对水玻璃的助沉作用进一步作了研究，对无氰选钼进行了探讨。

4、开展钨工艺矿物学的研究

钨的工艺矿物学研究开始引起各有关方面的重视。科研、教学和生产等单位的地质、选矿人员互相结合地进行了研究。对辉钨矿晶体的晶面特性与可浮性的关系研究有了新的进展,开展了辉钨矿多型体的研究,针对辉钨矿的“边缘效应”对辉钨矿的磨矿制度提出了不同的观点,查明了辉钨矿晶体的周边和表面的污染物;为选别工艺的选择和改革提供了依据。

5、对国外钨选矿的了解研究进一步深入

对国外钨选矿的工艺、设备、药剂、指标以及综合回收、环境保护等方面的了解和研究进一步深入,为我国钨选矿借鉴外经验提供了依据。

另外,在钨选矿工艺、选矿设备等方面也取得了相应的进展。

会议同时认为,在钨选矿厂的节能、节约措施方面;在钨选矿技术的经济评价与分析方面;在钨选矿厂的技术管理验证方面;在钨选矿厂的尾矿、废水利用和环境保护方面;还缺乏研究,实践和总结。会议指出,在今后的两年中,全国钨选矿工作者应当在十个方面,继续加强研究,大力协同,作出新的贡献。

1、深入开展钨工艺矿物学的研究;

2、继续开展提高钨精矿质量的方法和途径的研究,在生产中见到实效,扭转以降低回收率换取精矿品位的局面;

3、加强钨选矿厂合理磨矿工艺流程的研究;

4、不断开展钨选矿的新工艺、新药剂、新设备的研究;

5、加强钨选矿尾矿和废水利用的研究;

6、加强钨资源综合回收的研究;

7、开展钨选矿技术的经济评价与分析的研究;

8、开展钨选矿厂技术管理的研究;

9、开展钨选矿厂节能、节约、节约原材料的研究;

10、加强钨基理论的研究。同时,要重视和协助中国钨矿地勘规范编写组搞好钨矿地勘规范编写工作。

代表们在讨论中指出,应当避免试验研究过于集中在少数生产单位,以至重复研究。应适当安排力量,解决中小型矿山存在的普遍性问题。生产单位要与科研单位互相协作,使科研成果在生产实践中尽快收到实效,促进生产的发展。

代表们提出,我国现行钨精矿产品质量标准是品级少,标准低,售价不合理,不适应进入国际市场的需要,会议建议:有关部门应尽快组织解决。

会议认为,按届、持续举行钨选矿经交流会是必要的,有利于推动和促进我国钨选矿技术普遍地、不断地提高。会议希望各有关单位的领导都能够重视和支持这种学术和经验交流活动,推动我国钨选矿事业的发展。

会议委托杨家杖子矿务局编辑、印刷“会议资料汇编”。会议推荐“第三届全国钨选矿经验交流会”在浙江闲林埠钨铁矿(或河南栾川钨矿)召开。

会议最后号召,全国钨选矿的有关单位和工程技术人员,根据当前我国钨选矿事业存在

的普遍问题和主攻方向，能够利用各自的条件，有所侧重，开展试验研究工作，在两年内取得新的突破，在生产中收到实效，使下届会议的内容更丰富、更精彩，为我国的钨选矿事业做出新的贡献而奋斗！

冶金工业部有色金属选矿情报网
第二届全国钨选矿经验交流会

一九八一年九月二十日

目 录

国外钼矿选矿	冶金部矿冶研究总院 李兰生	(1)
钼的工艺矿物学	西安冶金建筑学院 周国华等	(4)
辉钼矿晶体特性工艺矿物学的研究	中国科学院化工冶金研究所 柯家骏	(7)
辉钼矿的工艺矿物性质	杨家杖子矿务局 孙兴家	(14)
略谈杨家杖子矽卡岩型钼矿床钼钙矿 (CaMoO_4) 的存在及其对选矿的影响	杨家杖子矿务局 唐华英	(18)
金堆城辉钼矿的多型及其选矿工艺的初步研究	西安冶金建筑学院 邓媛华等	(22)
金堆城钼矿床黄铁矿的标型特征及其意义	西安冶金建筑学院 虞玉蓉等	(25)
福建某铁矿中段段铁钼矿石综合利用研究	江苏省地质局实验室	(29)
综合回收我矿钼铜矿石中微量白钨矿的初步研究	宝山铜矿科技办选矿试验室	(33)
从铜矿石中综合回收伴生钼的工艺技术和经济分析	长沙有色冶金设计研究院 陈自立等	(37)
河南省栾川钼矿可选性研究简介	河南省地质局实验室	(49)
黄龙铺钼矿综合利用研究	陕西省地质局西安实验室	(54)
钼钨矿石的选矿研究	冶金部矿冶研究总院 朱观岳等	(64)
硫化铍铜钼分离方法的研究	冶金部矿冶研究总院 赵明林等	(73)
浅论影响辉钼矿可浮性因素	冶金部矿冶研究总院 金堆城钼业公司 江建兰 袁光崇等	(79)

含有易浮片状硅酸盐脉石矿物的铜钼矿石的浮选研究	冶金部矿冶研究总院 曲 立 崔保滨等	(86)
金堆城钼矿选矿方法的探讨	冶金部矿冶研究总院 许士斌	(92)
细微粒钼锡的选矿试验	西北冶金地质勘探公司地质研究所	(102)
钼精选矿浆循环量问题的研究	杨家杖子矿务局 张瑞福 吕兴忱	(104)
黄药对辉钼矿的浮选作用	杨家杖子矿务局 刘尚清	(109)
附录：第二届全国钼选矿经验交流会资料目录		(113)

国外钼矿选矿

一、钼矿概况与今后发展

据美国矿山局估计,世界可回收钼资源约为13,200百万磅钼。世界总的钼资源约为63100百万磅钼。美国约占世界钼资源的一半。其余大部分在苏联、加拿大、智利和秘鲁等国。美国钼资源约80%产于辉钼矿矿床,其余在斑岩铜矿床,但也有少量在钨矿床、含铀褐煤矿床、铀矿石以及钒页岩中。加拿大钼资源多与斑岩铜矿共生。含钼矿物小矿床遍布世界各地,但有重要工业意义的仅为辉钼矿。由于对钼的需求不断增加,因此钼铅矿($PbMoO_4$)、钼钙矿($CaMoO_4$)与铁钼华($Fe_3Mo_2O_{11} \cdot 8H_2O$)也会成为重要钼资源。国外其它钼矿物有钼钨铅矿、兰钼矿、钼铋矿、钼铜矿、铅砷钼矿、针钼钼矿、钒钼铅矿、黑钼钴矿与胶硫钼矿等。此外,还有一部分钼矿物产于沉积岩层状矿床,如煤、页岩、磷灰岩、褐煤的沙岩与长石砂岩等。由于开采技术所限,这部分未计入储量。

基于钼含量较低,故全部含钼矿石均需选矿,选矿方法视矿石类型与杂质而定。

供/求与发展

近年来,钼以6~7%速度逐年发展,但资本主义国家的钼始终供不应求,1977年供/需基本平衡,而1978年又出现赤字。

钼的来源,其一为主要生产矿山;其二为铜矿业付产品。进入七十年代以来,付产钼显著增加。这是由于铜市场疲软,对发展新的铜矿山没有较大刺激;而对钼则需要量增加,价格上涨,因此,即使提供的钼增加了,但仍不能满足需要。今后,要求增加更多的钼,当然,主要通过发展新生产矿山与回收更多的付产钼,予示主要在后者。

今后,美国将继续以较大速度发展钼。八十年代末以前估计约有近10个钼矿或铜钼矿开工。

二、钼与多种金属的回收

1、辉钼矿浮选

T、B、BUZa等提出用钾钠黄酸盐、二硫化磷酸盐、硫基捕收剂或类似物浮选硫化铜矿物,钼精矿与难溶物(为透闪石、硅酸盐和滑石型矿物)捕集在一起。尔后到分离浮选回路,调整到强 P^H 值,加入木素磺酸盐成功地浮起硫化铜、硫化铁和难溶物,从而回收高品位钼。用木素磺酸盐分离含难溶硅酸盐脉石的精矿,既经济又有效。用石灰调整矿浆 P^H 值在10以上,用量约20~45磅/吨精矿,搅拌5~10分钟。调整后的矿浆加木素磺酸盐,用量约1~7磅/吨精矿。回收辉钼矿它比其它抑制剂更有效。木素磺酸盐可与松油、钾钠黄药以及类似物混合使用。也可加入表面活性剂,用量约0.02~0.2磅/吨精矿,蒸煮5~15分钟,以30分钟为宜。调整后的物料送粗选,从粗尾中分离辉钼矿。辉钼矿回收率高达96%。

2、高品位辉钼矿精矿的生产——中矿单独处理

美国 H. R. Spedden 等提出生产高品位辉钼矿的一个改进方法，即中矿单独处理，经化学处理可获得低品位商品钼产品。致使辉钼矿总回收率达 96.96%。

3、多种金属的回收

Volii Slaw Petyovich 提出用季氢氧化铵与磷酸、焦磷酸、亚磷酸或次磷酸一起加入含钒、钼、钨和铀矿物浆用浮选法回收其中有价金属的方法。实验室试验结果见表。

处理的矿石	磷酸 公斤/吨	捕收剂 公斤/吨	产 品 分 析		回 收 率 %
			给 矿 %	精 矿 %	
试样 1 钾钒铀矿	0.1	三丁基二丁基 碳酸氢氧化铵 0.3	V ₂ O ₅	V ₂ O ₅	V ₂ O ₅
试样 2		同上 0.25	WO ₃	WO ₃	WO ₃
试样 3 白钨矿	0.2	0.20	2.76WO ₃	73.2WO ₃	93.0WO ₃
试样 4 黑钨矿	0.2 0.1H ₂ O ₂	0.25	1.84MO	70.6MO	94.0MO
试样 5 辉钼矿	亚磷酸 0.2	0.3	0.62	52.2	91.0
试样 6 钾钒铀矿	次磷酸 0.2	0.3			
试样 7 白钨矿	焦磷酸 0.2	0.25	2.74	75.4	88.0

4、浮选柱的应用

最近，加拿大加斯佩铜——钼选厂在其钼回路使用了浮选柱，钼回收率由原来的 40~50% 提高到 75%。为了更好的控制浮选柱给矿速度，在给矿线上设置了 γ 浓度计与流量计，今后拟设置载流分析仪和微处理装置以实现完全自动化。

5、从海洋结核中回收钼

铁锰结核除铁、锰外，还含有镍、钴、铜和钼，还含有一定量的其它金属，但由于含量低不经济；或分离技术困难而未回收。

目前，值得注视的是，关于海洋结核用二氧化硫硫酸盐化法回收钼。钼收率为 70%。

三、付产品辉钼矿选厂设计

J. F. Shiyleg 提出设计付产品辉钼矿选厂的 10 个经验，该辉钼矿是从铜精矿中浮出。这些是作者多年的经验总结；有些有其特征。1、给矿浓度大：作者主张，选厂给矿（铜辉钼矿精矿）应为浓精矿，浓度最小 50% 固体，或许应到 60~65% 固体。2、给矿稳定：确保 8 小时或更长时间内给矿速度不变。若硫化铜矿主要是黄铜矿则可贮存 24 小时。

3、粗选前设摩擦槽。4、粗选最好用串联、带单边溢流的单排浮选机。5、粗选和头几段

精选需要鼓风机。6、从粗选到最终精选的时间应减到最少。7、精尾经扫选且同粗尾一起丢弃时多数辉钼矿浮选操作的较好。8、全部浮选设计为相对的两排。9、至少应设一台衬胶磨机，因为辉钼矿多半不均匀嵌布于斑岩矿中，故有时需要再磨，磨机应采用橡胶衬里，以防铁离子污染。10、最后精选应使用自吸型浮选机。

四、净化辉钼矿浮选精矿

1、焙烧——浮选法

从辉钼矿、硫化铜、黄铁矿和脉石矿物的混精中分选辉钼矿的普通程序是，过滤此精矿并用焙烧法使硫化铜、黄铁矿和脉石去活。尔后，焙烧精矿再调浆，并送浮选提高辉钼矿品位。

焙烧应保持一定温度，温度太低，不能使硫化铜、黄铁矿和脉石矿物去活，随后在回收辉钼矿的浮选阶段同辉钼矿一起进入泡沫。温度太高，则会点燃硫化铜和黄铁矿，且温度迅速上升，会氧化辉钼矿。A、W、L^{ast} 提出高温焙烧辉钼矿浮选精矿法，温度在600°F以上，尔后用浮选法回收辉钼矿。

辉钼矿精矿与一种惰性、粒状固体稀释物混合。稀释物必须易回收，破碎或磨细的石灰岩与细磨云母质物料是理想稀释物。辉钼矿与稀释物混合物送进当炉（为多段加热焙烧炉）焙烧，使铜、铁和各种硫化物去活。加入稀释物后混合物可以加热到750°F以上，高温有利于从硫化矿中选择性地分离钼，另外，温度较高，可保证除去浮选药剂，并提高其后浮选阶段云母质脉石的浮游性。混合物经焙烧、筛分，从细矿粒中分出粗英石砂。稀释物循环再用。焙烧的辉钼矿精矿用醇类起泡剂浮选一般脉石矿物（任何云母质脉石）。若稀释物使用细磨云母或云母质物料，则从焙烧精矿中用前述脉石浮选程序分离之，取消筛分。用燃料油从脉石浮选得到的硫化物精矿中提高辉钼矿品位。

2、焙烧——浸出法

为了满足高纯度辉钼矿精矿的要求，其所含铜、铁和铅杂质必须除去。

R、J、Wesely提出用不易挥发的氯化物盐类焙烧浮选精矿。将精矿与氯化物盐类混合，在约200~350°C温度下加热混合物。铅杂质表面被活化，且完全可以溶于其后的浸出阶段。

钼精矿与氯化物盐类混合，氯化物盐类或或以固体，或以溶液直接加入精矿。氯化物用量，一般，精矿含钼的每部分应用1~4部分氯化物盐类（重量）。在200~350°C之间加热一或一小时以上。热处理目的是活化精矿中铅杂质，尔后浸出。热处理精矿与浸出液接触浸出铅、铜和铁杂质，基本留下钼。浸出液pH值小于4，至少含约50克/升氯化物离子，最好含约50~250克/升。浸出液应适当氧化，即溶液的氧势最好在400~600毫伏之间。浸出液加热到70~95°C。浸出的钼精矿从富钼出液中经过滤、分离，或倾析后再过滤。过滤矿浆温度必须保持70°C以上，最好在80°C，以免过滤期间从浸出液沉淀出氯化钼。

矿冶研究总院 李兰生

1981年9月26日

钼的工艺矿物学

(摘要)

西安冶金建筑学院

周国华 虞玉容 邓媛华

钼具有独特的性能,在钢铁冶金、运输、化工、电器、宇航、原子能等工业方面有着广泛的用途,故世界上对钼资源的需求与日俱增。

为了充分利用我国的钼矿资源,本文从以下几方面对钼的工艺矿物学性质进行了初步研究,谬误之处,望批评指正。

一、钼的地球化学特性:

钼位于元素周期表第五周期、第六付族、第42号元素。

钼元素的原子在结构上最大特点是价电子填在次外层的d轨道中,并且d轨道未全充满。钼元素的电子层结构为 $2 \sim 8 \sim 18 \sim 13 \sim 1$,价电子层构型为 $4d^5 5s^1$ 。原子半径为 $1.39 \text{ \AA}$,为变价元素有 $+4 + 6$ 两种价态,其离子半径 $M^{4+} = 0.68 \text{ \AA}$, $M^{6+} = 0.65 \text{ \AA}$ 从钼的价电子层特征可知钼具有较高的熔点(2620°C)沸点(4600°C)、硬度(5.5)、比重(10.2)有较高的熔化热、汽化热、升华热,是电和热的良导体等一系列特性。

钼在地壳中的平均含量为 $1.1 \times 10^{-4}\%$ 。基性岩中为 $0.7g/T$,酸性岩中为 $1g/T$,在砂岩中平均含量为 $0.4g/T$,粘土岩中为 $0.7g/T$ 。

钼在岩浆结晶作用过程中,除了形成硫化物以外,大部分以类质同象的形式进入斜长石、正长石、辉石、角闪石、云母中,尤其是钛铁矿中含量最高;在岩浆作用的晚期,上述矿物中所含的钼就被挥发分从晶格中萃取出来,以原子或分子状态保留在矿物晶格内位错构造的间隙或空隙中,有的甚至可呈硫化物的显微和亚显微粒状方式存在;在岩浆期后汽化热液期,钼可是 $(SiMo_2O_7)_n^{2-}$ 、 $[MoS_4]^{2-}$ 、 $(MoO_4F_2)^{-}$ 等络离子。当汽水热液的物理化学条件发生变化,这些络离子,发生分解,经水解、中和以 12 离子交换等反应而沉淀下来,形成辉钼矿、钼钙矿、 MoS_2 等钼的氧化淋滤及其在地表的迁移与天然的EH及PH有关。钼在酸性环境中呈比较稳定的钼酸(H_2MoO_4) $^{2-}$ 弱酸性时呈水钼铁矿($FeMoO_4 \cdot H_2O$)或钼矿 $MoO_3 \cdot O_2$,在碱性环境中,钼呈活动的阴离子(MoO_4) $^{2-}$ 。

二、钼的矿物及其主要特性:

自然界已知钼的矿物有20多种,其中以辉钼矿最具有工业价值。为便于对钼矿物的研究和综合利用,将含钼矿物以硫化物、氧化物及含水氧化物、钼酸盐的顺序,按照化学成分、晶子、形态、物理性质、X射线衍射数据等主要特性,系统描述了二十四种钼矿物。

三、钼的矿床类型,

不同的矿床类型, 组成及工艺特性差别较大。按照成因、钼的含量、综合利用元素、矿石矿物、脉石矿物、围岩蚀变等特征, 划分了我国钼矿床的类型如下:

1、斑岩型钼矿床	细脉浸染型钼矿	2、矽卡岩型钼矿床	单一型钼矿
	花岗斑岩型钼矿		钨锡铋型钼矿
	斑岩型钼钨矿		铅钼型钼矿
	斑岩型钨钼矿		铜钼型钼矿
3、脉型钼矿床	石英脉型钼矿	4、火山粉型	铁钼型钼矿
	石英脉型钨钼矿		火山岩型钼钨矿
	钼钨型钼矿	5、沉积型	火山角砾岩筒钼矿
	钼钨稀土型钼矿		沉积岩型钼钨矿
			沉积岩型钼、钨、钼、钨、钼

四、钼的矿石类型及选矿工艺特性:

钼的矿床类型较多, 因而形成多种类型的矿石。矿石类型不同, 选矿工艺不尽相同。我们主要依据金堆城、杨家杖子等矿的选矿实践, 按照有用组分的种类、围岩成分对辉钼矿可浮性的影响、辉钼矿的粒度特性与可选性的关系、钼矿石的结构构造、氧化程度等与选矿工艺的关系等特征把钼的矿石分为易选、较易选、可选、难选等矿石、如表1所示。

五、辉钼矿的选矿工艺特性:

1、辉钼矿的结晶构造与可浮性, 辉钼矿晶体结构的最大特点是①辉钼矿具有层状构造 ($S-Mo-S$), ②辉钼矿表面可能有两种价态: 沿层间的范氏键破裂而形成的非极性键 (或称石键), 及沿层内 $S-Mo$ 破裂而形成的极性键 (或称硫键)。根据这一特点一般说辉钼矿是好浮的。但如过磨则会影响可浮性。笔者认为自然界的钼矿石多为嵌粒度极不均一, 试图一次磨矿而单体解离几乎不可能, 应该根据粒度特性而制定合理的磨矿工艺。一方面应尽可能地单体解离, 另一方面要防止过磨而产生极性边缘, 影响可浮性。宜采取多段磨矿多段选别, 多收早收的方法。

2、辉钼矿的多型与可浮性:

自然界已发现 $2H_1$ 、 $3R$ 以及 $2H_1 + 3R$ 混合型的辉钼矿, 其中以 $2H_1$ 及 $2H_1 + 3R$ 型为主。 $2H_1$ 及 $3R$ 型辉钼矿的晶体常数, 单位晶胞空位浓度, 物理性质等均不相同 (性质比较表略), 可能导致工艺性的差异。

3、辉钼矿的表面电化学性质与可浮性:

辉钼矿的可浮性与矿物本身的电化学性质有关, 研究矿物的电极电位的变化、双电层的微分电容、极化特征等, 都有助于控制浮选过程, 如辉钼矿双电层的吸附强度可由测定分电位时符号的变化反映出来。辉钼矿“面”的号电位是负值, 而且可能小于10毫伏。在任何条件下, 当分电位最小值时, 辉钼矿浮选反应最好。

4、辉钼矿氧化程度与可浮性

辉钼矿氧化后可产生钼华、铁钼华或钼钙矿。这些氧化产物可残留在辉钼矿表面坑穴或其解理缝隙中，无疑将影响其可浮性。笔者根据酸性氧化物加碱中和的道理， $\text{KOH}(\text{NaOH})$ 溶液洗涤氧化了的辉钼矿表面，结果露出了新鲜表面。S、Chandey和J、M、Wie在考查辉钼矿的表面性质时，指出其氧化产物对分电位的影响，因此采用0.1克分子/升， KOH 溶液浸出，除去氧化复盖物，使负分电位值较小。

在浮选辉钼矿时，为了能取得好的指标，必须使辉钼矿表面保持合适的氧化程度，如辉钼矿到选择性分离时，矿浆的氧化还原电位一般保持在+0.15~10.41（伏）之间。

5、辉钼矿表面的离子状态与可浮性：

根据辉钼矿表面露出的离子类型主要为S~S之间的非极性键（001面）和 $\text{S}-\text{M}-\text{O}-\text{S}$ 之间的非极性键（100面）。后者可能很活泼，并和氧和水蒸气作用，在表面形成氧化区。PH值低时，表面产物是 $\text{HM}\cdot\text{O}_2^-$ ，它只有一单位电荷，而在碱性溶液中产物为 $\text{M}\cdot\text{O}_2^-$ ，每个分子都有两个单位电荷，了解这一特性，对辉钼矿的浮选工艺有指导作用。

参考文献（略）

辉钼矿晶面特性工艺矿物学的研究

中国科学院化工冶金研究所

柯 家 骏

一、前 言

在有色金属硫化矿中，辉钼矿是最易浮选的矿物之一，这与其晶体结构的内在特点有关。辉钼矿多呈六方层状或板状结构，磨碎时主要沿层面间碎裂解离，此鳞片状解理面具有自然疏水性，不易被氧化，所以可浮性好。但另一方面，由于此硫化钼精矿性质稳定不容易氧化，直接冶炼比较困难，通常是先经氧化焙烧脱硫转变成三氧化钼后再湿法冶金处理；若直接加压碱浸或氧压酸浸则需使用高温加压浸取设备。

目前，国内生产钼精矿的国家标准是一级品含钼47%，二级品含钼45%，而国际市场上钼精矿的品位是钼51%，国内在这方面尚存在有差距。为了合理充分地利用我国的钼矿资源，在不降低钼总回收率的前提下，应尽量提高钼精矿品位，以利于出口收益，或对国内的生产亦带来利益。本文是从研究辉钼矿晶面特性出发，探讨其可选性与可冶炼性的一些内在关系。通过研究，提出选冶联合方案的建议，选择合理的磨矿制度，防止过碎，以分段磨矿和分段选别，产出高品位钼精矿；对于较难选矿石，可在再磨矿前将粗精矿多次精选，而粗选尾矿再磨浮出低品位钼精矿或中矿，用湿法冶金方法单独进行处理，不再返回选矿系统。这样，有可能是提高钼精矿品位和增加钼总回收率的一种较好途径。

二、矿石样品

用湖南宝山铜矿的钼精矿作为研究样品，矿石粒度为-200目约70%，其主要化学成分分析如表1所示：

1 表 钼精矿主要化学成分分析结果

成分	Mo	Re	SiO ₂	As	P	Sn	Cu	Pb	CaO	S
%	46.9	0.0737	7.71	<0.05	<0.005	<0.07	0.11	0.12	2.12	31.5

将此钼精矿湿式筛分成不同粒级，分别进行化学分析，结果见表2和图1。由表2看出，随着精矿粒度的减小，钼品位逐渐增加。这说明粒度愈细，辉钼矿的单体解离程度愈高。

表2 钼精矿湿式筛分结果

网 目 (目)	粒 级 (毫米)	重 量		Mo	
		%	累计, %	品位, %	分布, %
-60/+100	-0.246/+0.147	5.9	5.9	44.00	5.52
-100/+150	-0.147/+0.107	8.6	14.5	45.92	8.40
-150/+200	-0.107/+0.074	17.0	31.5	46.65	16.89
-200/+400	-0.074/+0.038	21.0	52.6	46.75	21.00
-400	-0.038	47.4	100.0	47.78	48.19
合 计		100.0		47.01	100.0

再将-400目粒级的钼精矿进行水析，取样在显微镜下测定辉钼矿的单体解离度，按95%置信度统计计算结果见图2。其中30μ粒级的单体解离度约为85%，10μ粒级的单体解离度则已高达98%左右。

根据国内多年钼精矿生产实践的考查①按磨矿产物各粒级中钼回收率的差异，将可浮性大致分成三级（见表3）。

表3 辉钼矿按粒级的可浮性分类

粒 度 (毫米)	易选粒级	较易选粒级		难选粒级	
	0.15-0.02	0.2-0.15	0.02-0.01	>0.2	<0.01
钼回收率, %	95-97	90-94	94-95	70-90	60-70

对于 >0.2 毫米粒级难选的原因，可解释为辉钼矿单体解离度尚低。但对于 <0.01 毫米粒级难选，则已不是单体解离度的问题。矿石难选的原因是多方面的，包括矿物的嵌布状态、伴生脉石的性质、成矿地质作用的影响，以及开采时围岩的混入等因素。但为什么辉钼矿粒度过细而又难选则看法不一致，这是否与辉钼矿磨碎后暴露出的晶面的特殊性有关，值得进行研究。

三、晶面特性研究

辉钼矿是一种典型的各向异性矿物，属于六方晶系， $a_0 = 3.16 \text{ \AA}$ ， $c_0 = 12.32 \text{ \AA}$ ，

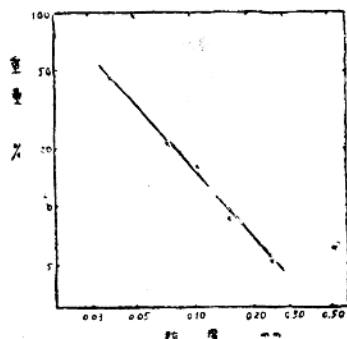


图1、辉钼
矿精矿湿筛
结果

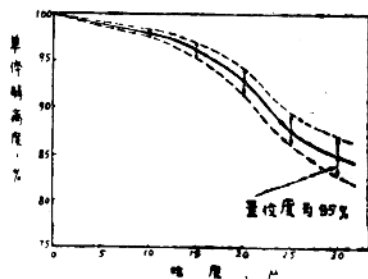


图2—400目辉钼矿的单体解离度

$D_{4h} - P6_3/mmc$ ；晶体沿 {001} 形成解理面，呈六方层状或板状。 MoS_2 晶体是由分子键结合在一起的 $S-Mo-S$ 夹层所组成，即一个钼原子网面层位于两个硫原子网面层之间，这样三个网面即形成构造中的一个大夹层，见图 3-a。如以中心为钼原子的三方柱层与空八面体层交错排列来表示，则如图 3-d 所示。在此夹层内的诸原子是以离子键或共价键结合，联结比较紧密；而夹层与夹层之间则以分子键相连，结合力甚弱。当辉钼矿受外力作用时，将首先是沿着键能较弱的层面破裂，故能形成较完整的片状解理面。

破碎后的辉钼矿表面特性，将主要由所露出的表面键能性质不同而异。以分子键破裂的 (001) 解理面为非极性面，不易氧化，表现具有疏水性，而以 $S-Mo-S$ 离子键破裂形成的晶棱或晶角则为极性棱角，性质较活泼，易于形成氧化区，具有亲水性。

根据用 X 射线衍射分析方法对钼精矿中辉钼矿各破裂面实测统计的结果（见图 4）②其特点是各粒级中以分子键破裂形成的 (001) 解理面为主，一般约占 2/3；其余 6 种破裂面则是以 $S-Mo-S$ 离子键破裂形成的晶棱或角，其中以 (100) 面为代表，性质大致相近，但不完全等同，因为在这些破裂面上 Mo 与 S 的数量仍各有其相应的固有比例。总的说来，辉钼矿破碎后具有较多的非极性的疏水性 (001) 解理面，故比其他有色金属硫化矿更易于浮选。

不同粒级的钼精矿中 (001) 面数量的变化情况见图 5。随着精矿粒度的减小，(001) 面数量不断增加，但当粒度小于 0.06 毫米后，(001) 面数量又有下降的趋势。这同磨矿粒度与可浮性关系的趋势基本相符。

曾将不同粒级的钼精矿进行比表面积测定，结果见表 4。-400 目粒级的比表面积为 $1.59 \text{ 米}^2/\text{克}$ ，要比 -150+200 目粒级的比表面积 $0.70 \text{ 米}^2/\text{克}$ 大一倍多。即在一定的面棱比条件下，过细的粒级所露出的晶棱或角的数量会相对增多。由于此种晶棱或角为极性表面，易于氧化和具亲水性，故会使辉钼矿的可浮性受到影响。

表 4 不同粒级的钼精矿的比表面积测定结果

网 目, (目)	粒 级, (毫米)	比表面积, ($\text{米}^2/\text{克}$)
- 60 / + 100	- 0.246 / + 0.147	0.60
- 100 / + 150	- 0.147 / + 0.107	0.66
- 150 / + 200	- 0.107 / + 0.074	0.70
- 200 / + 400	- 0.074 / + 0.038	0.74
- 400	- 0.038	1.59

辉钼矿粒度过细，晶棱数量相对增加，可浮性则减弱，这与辉钼矿的面棱比增加则 E-电位的绝对值降低的结果相符（见图 6）(3)。因为在不同 PH 值条件下测定辉钼矿在水中的 E-电位时观察到的大部分负电荷是晶棱的影响造成的 (3, 4)。所以，当辉钼矿磨碎时

过粉碎，会对可浮性带来不利的影响。

四、浸取试验

为考查辉钼矿破碎后不同晶面的可冶炼性上的差异，重点在常温常压下进行直接浸取试验。曾分别试验了过硫酸铵、次氯酸钠、过氧化氢、硝酸等强氧化浸取剂。除次氯酸钠外，其他浸取剂的常浸取速度都很慢，故本试验主要用次氯酸钠作浸取剂进行研究。

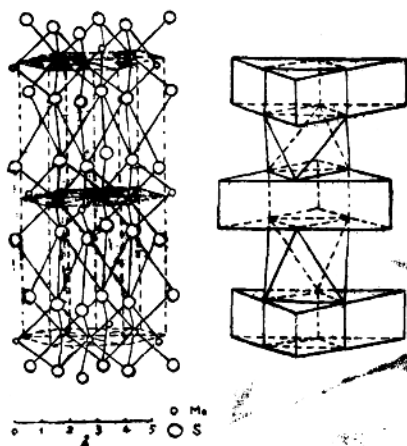


图3 辉钼矿的晶体结构图

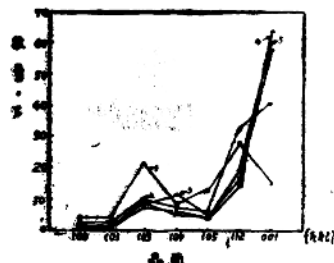


图4 辉钼矿破裂面种类及其在各粒级中的数量
(1— 0.125 mm ; 2— $0.125\sim0.098\text{ mm}$;
3— $0.098\sim0.070\text{ mm}$; 4— $0.070\sim0.060\text{ mm}$;
5— 0.060 mm)

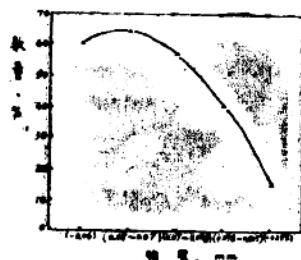


图5 辉钼矿(001)面在各粒级中的数量