

某钨多金属矿矿石性质研究

邱峰¹, 黄万抚¹, 文金磊², 吴浩¹

(1. 江西理工大学, 资源与环境工程学院, 江西 赣州 341000;

2. 湖南有色金属研究院, 选矿研究所, 湖南 长沙 410100)

摘要:我国钨开发利用已有100多年的历史,随着钨资源日益枯竭,钨的开发利用面临着伴生、共生多、复杂难选的难题。对钨矿工艺矿物学的研究,对于合理开发利用钨矿资源,高效合理综合回收钨矿资源有重要的意义。本文对某钨多金属矿进行了工艺矿物学研究,包括原矿的化学组成、矿物组成、主要矿物的赋存状态及嵌布特征、矿石结构构造分析及矿石可磨度研究。为设计该钨多金属综合回收方案提供了依据。经研究,原矿中具有回收价值的主要是 WO_3 、Sn、Mo、Cu,其中还含有少量金,利用时可考虑铜金综合回收,以期提高铜精矿价值;其中钨铜钼铋锡主要存在形式为黑钨矿、铜的硫化物、辉钼矿、辉铋矿和黝锡矿;由于黑钨矿与黄铜矿嵌布关系紧密,解离出来的黑钨矿矿粒将有较多与黄铜矿的共嵌体,因此,重选钨精矿中将含有较多的黄铜矿,从黑钨矿的细测嵌布粒度看,矿石需磨矿至0.3 mm以下,才可有70%以上的“干净”黑钨矿解离出来;锡石嵌布粒度较细多在0.3 mm以下,一般在0.1 mm以下;黝锡矿嵌布粒度不均匀,从0.2 mm至0.001 mm都有分布,一般在0.1 mm以下;辉钼矿属于粗粒嵌布。

关键词:钨多金属矿、矿石性质、工艺矿物学

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2017.04.018

中图分类号:TD952 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2017)04-0083-04

中国是世界上最大的钨矿资源储藏国和生产国,预估储量高达190万吨,占世界总储量的66%^[1]。但是我国钨开发利用已有100多年的历史,随着钨资源日益枯竭,钨的开发利用面临着伴生、共生多、复杂难选的难题^[2-3]。对钨矿工艺矿物学的研究,对于合理开发利用钨矿资源,高效合理综合回收钨矿资源有重要的意义^[3]。

1 原矿物质组成

矿样为钨铜钼铋多金属矿,原矿化学分析结果见表1。结果表明,矿石主要的化学成分是 SiO_2 、 Al_2O_3 等,其次为Fe、CaO及 CaF_2 等。具回收价值的主要是 WO_3 、Sn、Mo、Cu、Bi,并可考虑可综合回收Au以提高产品价值。

采用MLA配合显微镜观察进一步对原矿做矿物组成分析,主要矿物组成结果见表2。

表1 原矿化学多元素分析结果/%

Table 1 Chemical multi-element analysis

WO_3	Mo	S	Fe	Sn	Bi
0.57	0.046	0.48	2.64	0.12	0.046
Pb	Zn	Cu	SiO_2	As	Al_2O_3
0.006	0.031	0.31	79.75	0.099	8.84
MgO	CaF_2	CaO	P	Ag *	Au *
0.6	1.19	1.87	0.15	< 5	0.45

* 单位为g/t。

原矿中主要金属矿物为矿石中主要的金属矿物为黑钨矿、黄铜矿、黄铁矿,其次为白钨矿、辉钼矿、磁铁矿、赤铁矿、钼华、钨华等,少量及微量的磁黄铁矿、锡石、黝锡矿、胶态锡、毒砂、辉铋矿、闪锌矿、方铅矿等;主要的脉石矿物有石英,少量及微量的长石、方解石、萤石、白云母、角闪石、绿泥石、高岭石、绿帘石、玉髓、磷灰石、透辉石等。

原矿中有价矿物主要是黑钨矿、白钨矿、黄铜

收稿日期:2016-06-14;改回日期:2017-03-24

基金项目:国家十二五科技支撑计划课题:复杂钨铜钼铋资源综合回收关键技术研究(2012BAB10B03)

作者简介:邱峰(1991-),男,硕士研究生。

通讯作者:黄万抚(1962-),男教授,博士后,从事液膜分离、矿物加工和废水处理技术的研究。

矿、黝锡矿、辉钼矿等,矿物总含量为 1.84%。

表 2 原矿物组成分析结果

Table 2 Mineral composition analysis

矿物名称	含量/%	矿物名称	含量/%
黑钨矿、钨华	0.54	黄铁矿	0.32
白云母(含少量黑云母)	5.0	锡石	0.03
辉钼矿、钼华	0.08	方铅矿	0.01
黄铜矿、斑铜矿、孔雀石	0.91	黝锡矿	0.1
方解石、白云石	0.05	石英	57.0
磁铁矿、赤铁矿、褐铁矿	1.28	长石	27.0
角闪石	50	闪锌矿	0.3
萤石	1.2	白钨矿	0.18
其他	1.0		

2 钨钼铜锡矿物赋存状态

2.1 钨钼铜锡主要矿物的平衡分配

钨钼铜锡在各主要矿物中的分配情况见表 3。由表 3 可知,原矿中钼、铜的氧化率都较低,主要以硫化物矿物的形式存在,钼主要以辉钼矿的形式存在,占 86.96%,钼华等氧化钼仅占 13.04%;铜主要以黄铜矿等原生硫化铜的形式存在,占 93.55%。钨主要以黑钨矿和白钨矿的形式存在,其中黑钨矿 69.30%;白钨矿 29.12%。锡的分布比较分散,主要以硫化物黝锡矿形式存在,占总锡的 40.91%;以锡石形式存在的锡 22.73%;胶态锡中的 Sn 18.18%;硅酸盐中 Sn 占 18.18%。应注意,以黝锡矿形式存在的锡会在铜浮选时损失掉,其含量将很大程度的影响锡的回收。此外胶态锡及硅酸盐中的锡也难以回收。

表 3 钨钼铜锡在主要矿物中的平衡分配

Table 3 Balanced distribution of tungsten, molybdenum, copper and tin in major minerals

矿物	物相	含量/%	分配率/%
WO ₃	黑钨矿	0.395	69.3
	白钨矿	0.166	29.12
	钨华	0.009	1.58
Mo	硫化钼	0.04	86.96
	氧化钼	0.006	13.04
Cu	原生硫化铜	0.29	93.55
	次生硫化铜	0.014	4.52
	氧化铜	0.006	1.94
Sn	锡石	0.025	22.73
	胶态锡	0.02	18.18
	黝锡矿	0.045	40.91
	硅酸盐	0.02	18.18

2.2 主要矿物嵌布粒度

显微镜下对钨、钼、铜主要矿物黑钨矿、辉钼矿、

黄铜矿做嵌布粒度分析,见图 1。由图 1 可知,黑钨矿与辉钼矿嵌布粒度分布相似,但总体上辉钼矿属于粗粒嵌布;黄铜矿嵌布粒度较细,粒度分布主要集中在 0.074~0.5 mm。

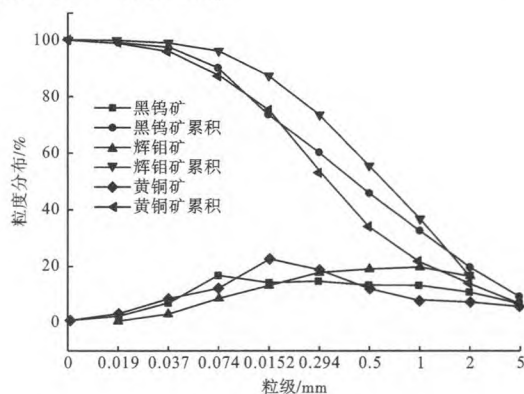


图 1 黑钨矿、辉钼矿、黄铜矿嵌布粒度

Fig. 1 Dissemination size of wolframite, molybdenum and chalcopyrite

2.3 主要矿物嵌布特征

2.3.1 钨矿物

钨矿物主要以黑钨矿形式存在。黑钨矿主要呈自形一半自形的晶板状,小部分呈粒状,部分细小者呈针柱状,集合体常见呈放射状、团块状。嵌生于石英集合体中的黑钨矿粒度相对较粗,多在 2 mm 以上,粗粒者可达 10 mm 以上,1 mm 以下者相对较少;大部分的黑钨矿与铜矿物紧密嵌镶,在某些矿块局部,甚至可见黄铜矿含量超过黑钨矿。黑钨矿呈板状穿插或楔入到黄铜矿中,在磨矿细度达到-0.074 mm 55% 时,肉眼仍可见到较粗粒黑钨矿内部还包裹黄铜矿。因钨铜的这种紧密嵌布的特性,重选钨精矿中将含有较多的黄铜矿。

如果不考虑粗粒黑钨矿中包裹的黄铜矿,可认为黑钨矿属于粗粒嵌布。如果考虑内部的黄铜矿等杂质成分,以偏光显微镜下的统计为依据,测定出黑钨矿的嵌布粒度将变得细很多。黑钨矿粗测和细测嵌布粒度分布见图 2。

由图 2 可知,若不考虑其中包裹的黄铜矿,当破碎到-2 mm 时,黑钨矿便可基本与脉石解离开来(80% 以上)。但由于黑钨矿与黄铜矿嵌布关系紧密,解离出来的黑钨矿矿粒将有较多的黑钨矿与黄铜矿的共嵌体。而如果考虑内部的黄铜矿等杂质成分,则矿石需磨至-0.3 mm,黑钨矿才能达到 70% 以上的解离度。

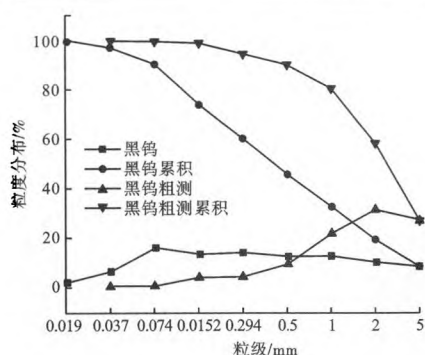


图2 黑钨矿嵌布粒度

Fig. 2 Dissemination size of wolframite

白钨矿在矿石中含量不多,约占全部钨矿物的29.12%,主要分布于石英、长石以及萤石等脉石矿物颗粒间,亦嵌于石英集合体中,部分嵌于黑钨矿中。嵌布粒度相对较多在0.3~0.5 mm。

钨华在矿石中的含量甚少,约占总钨的1.58%,主要赋存于黑钨矿边部及裂隙中,部分赋存于石英等脉石矿物粒间,主要由黑钨矿氧化而来。

2.3.2 钼矿物

辉钼矿结晶形态多为鳞片状、板状,部分呈颗粒状,其集合体有时呈放射状、花瓣状或团块状。主要呈脉状嵌生于石英集合体中。

与黑钨矿类似,嵌生于石英集合体中的辉钼矿粒度相对较粗,多在+0.2 mm,粗粒聚合体可达+5 mm,但也有部分嵌于石英裂隙中的辉钼矿则很细,在-0.1 mm,小部分辉钼矿内部解理面(层间)嵌有微细粒黄铜矿。

钼华是辉钼矿氧化形成的。矿石中钼的氧化率较高,钼华除了主要分布于辉钼矿表面之外,还较广泛地独立分布于矿石各处。

2.3.3 黄铜矿

黄铜矿主要呈不规则粒状嵌布,为他形晶状结构。除了嵌生于石英等脉石矿物粒间之外,还很常见填充于黑钨矿内部,辉钼矿内部解理面间(层间)有时也见细粒黄铜矿存在,粗粒的黄铜矿也可被辉钼矿、黑钨矿穿插。

2.3.4 锡矿物

锡石主要为它形晶粒状,少量四方柱状,主要嵌于石英粒间,其次与萤石、白钨矿、云母等接触嵌生,嵌布粒度多在-0.3 mm,一般在-0.1 mm,黝锡矿为硫化物,主要呈不规则粒状、叶片状,有时呈乳浊状的熔离物形态存在于黄铜矿中。也分布于黄铜矿、黄铁矿边部。嵌布粒度不均匀,从0.2 mm~0.001 mm都有分布,一般在-0.1 mm。

3 解离度测定

原矿破碎至-12 mm 经过筛分后进行单体解离度测定,测定结果见表4,图3。

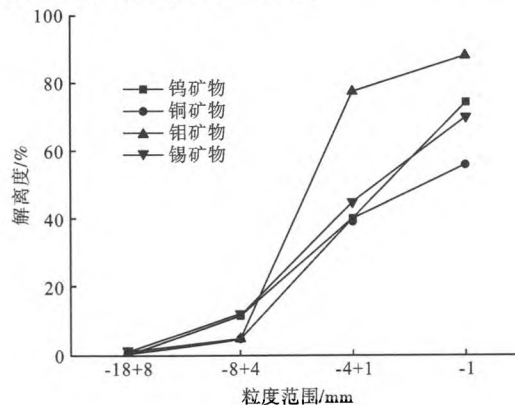


图3 钨铜钼锡单体解离度

Fig. 3 Monomer dissociation degree of tungsten, molybdenum, copper and tin

表4 -12 mm 破碎样解离度测定结果

Table 4 The measurement results of dissociation degree of -12mm crushed samples

粒度范围 /mm	产率 /%	单体解离度			
		钨	铜	钼	锡
-12+8	13.63	0	0	0	0
-8+4	28.95	11	5	5	12
-4+1	28.73	40	40	77.7	45
-1	28.69	74.3	55.9	88	70
合计	100	35.99	28.98	49.02	36.49

由表4、图3可知,破碎样钨、锡、铜、钼四种矿物的整体单体解离程度均不理想。钨矿物和锡矿物在破碎到-1 mm 时可达到70%解离度;在-4 mm 粒度下,仅有钼矿物达到基本解离,其他矿物均只有40%左右。

4 原矿可磨度测定

磨矿试验在 XMB-68L 型棒磨机中进行,每次给矿 2000 g,磨矿浓度为 62%,以磨矿时间为变量,产品用 0.074 mm 筛水筛,筛上、筛下产品分别称重计量,试验结果见图4 对照组为以相同条件进行湖南省郴州黄沙坪铅锌矿的钨钼铁多金属矿的磨矿实验)。可以看出,原矿和原次生泥磨矿产品-0.074 mm 含量随时间增加,但是随磨矿时间增加,-0.074 mm 含量提高变缓,曲线趋于平滑。由曲线可认为,12 min 是比较经济的磨矿时间。与黄沙坪铅锌矿磨矿曲线对比,可知其可磨度不如黄沙坪铅锌矿。

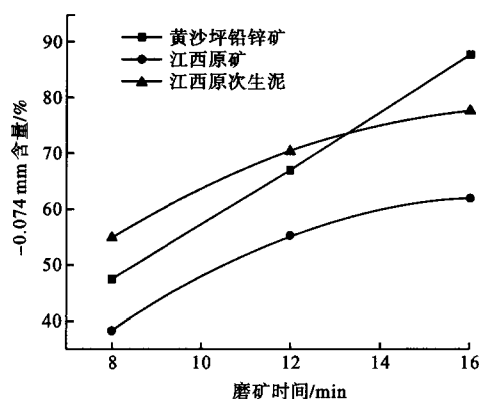


图4 原矿可磨度测定结果

Fig.4 The measurement results of ore grindability

5 结 论

(1) 矿石主要的化学成分是 SiO_2 、 Al_2O_3 等, 其次为 Fe 、 CaO 及 CaF_2 等, 具有回收价值的主要是 WO_3 、 Sn 、 Mo 、 Cu , 含量分别为 0.57%、0.12%、0.046% 和 0.31%, 矿石中含有少量金, 可考虑与铜综合回收, 可提高铜精矿价值。

(2) 钨主要以黑钨矿的形式存在, 占总钨的 69.30%; 白钨矿物占 29.12%; 钨华占 1.58%。铜主要以硫化物形式存在, 占 93.55%, 次生硫化铜占

4.52%; 氧化铜占 1.94%。钼主要以硫化物辉钼矿的形式存在占 86.96%; 氧化钼占 13.04%。锡主要以硫化物黝锡矿存在占 40.91%, 其次锡石占 22.73%, 胶态锡占 18.18%, 硅酸盐中 Sn 占 18.18%。铋主要以辉铋矿的形式存在, 占 82.61%, 铋华等氧化铋占 17.39%。

(3) 黑钨矿若不考虑其与铜矿物的嵌布粒度, 在矿石破碎至 -2 mm 时, 有 80% 以上较好的与脉石矿物等解离出来。但由于黑钨矿与黄铜矿嵌布关系紧密, 解离出来的黑钨矿矿粒将有较多与黄铜矿的共嵌体, 因此, 重选钨精矿中将含有较多的黄铜矿。从黑钨矿的细测嵌布粒度看, 矿石需磨矿至 -0.3 mm 下, 才可有 70% 以上的“干净”黑钨矿解离出来。锡石嵌布粒度较细多在 -0.3 mm, 一般在 -0.1 mm; 黝锡矿嵌布粒度不均匀, 从 0.2 mm 至 0.001 mm 都有分布, 一般在 -0.1 mm。辉钼矿属于粗粒嵌布。

参考文献:

- [1] 晓孙. 水清木华研究中心发布 2012 年-2015 年中国钨行业报告[J]. 粉末冶金工业, 2013(06): 43.
- [2] 黄万抚, 肖良. 钨矿选矿工艺研究进展[J]. 有色金属科学与工程, 2013(01): 57-61.
- [3] 高建新, 张芬萍, 李运刚. 我国钨产业发展现状[J]. 湿法冶金, 2010(04): 211-215.

Study on Technological Mineralogy Properties of a Tungsten Polymetallic Ore

Qiu Feng¹, Huang wanfu¹, Wen Jinlei², Wu Hao²

- (1. Jiangxi University of Science and Technology, School of Resource and Environmental Engineering, Ganzhou, Jiangxi, China;
2. Hunan Research Institute of Nonferrous Metals, Institute of Mineral Processing, Changsha, Hunan, China)

Abstract: China's tungsten mining history has been more than 100 years, with the tungsten resources increasingly depleted, the development and utilization of tungsten resources are facing various problems. The research on the mineralogy of tungsten ore process has important significance for rational development and utilization of tungsten ore resources, efficient and reasonable comprehensive recovery of tungsten ore resources. The investigation conducted a process mineralogy research of the tungsten polymetallic ore, including chemical composition, mineral composition, occurrence and dissemination characteristics of major mineral, ore texture and structure analysis and ore grindability research. This paper provides the basis for the design of multi-metal comprehensive recovery program of this ore. In the study, the recovery value of the ore is mainly WO_3 , Sn , Mo , Cu , which also contains a small amount of gold, the use of copper and gold can be considered comprehensive recovery in order to improve the value of copper concentrate; which tungsten, copper, molybdenum, bismuth, Tin is mainly in the form of black tungsten, copper sulfide, molybdenum ore, bismuth ore and tinite; due to black tungsten and chalcopyrite embedded close relationship between the dissociated black tungsten ore particles will have More with chalcopyrite inlay, therefore, re-election tungsten concentrate will contain more chalcopyrite, from the black tungsten ore fine embedded in the grain size, the ore to be grinding to 0.3 mm below Can be more than 70% of the "clean" black tungsten ore dissociation; Xizhi embedded cloth more fine in the 0.3 mm below, generally below 0.1 mm; tin tin embedded in the grain size is uneven, from 0.2 mm to 0.001 mm There are distributed, generally below 0.1 mm; molybdenum is a coarse grain embedded cloth.

Keywords: Tungsten polymetallic ore; Ore characteristics; Process mineralogy