

# 新型环保钨捕收剂的工业化应用研究

刘进, 张红英

(广东省科学院资源利用与稀土开发研究所, 稀有金属分离与综合利用国家重点实验室,  
广东省矿产资源开发与综合利用重点实验室, 广东 广州 510650)

**摘要:** 为解决钨捕收剂生产过程中产生高 COD 废水的问题, 研制了新型环保钨捕收剂, 并在湖南某选厂进行了工业实验。工业实验获得钨精矿含  $WO_3$  40.10%,  $WO_3$  实际回收率为 71.73%,  $WO_3$  回收率比 2016 年、2017 年的钨全年累计生产指标平均提高 3.41%; 工业实验尾水 COD 28.39 mg/L, 比 2016 年、2017 年 GY 作捕收剂的平均 COD 下降 14.53%。工业实验结果表明, 新药剂分选性能优异, 生产过程稳定, 绿色环保, 在保障原有钨精矿品位和回收率的情况下, 工业实验综合药剂成本和尾矿废水 COD 有所降低, 新型环保捕收剂的使用, 经济效益明显, 对矿山企业具有节能减排、清洁环保的重要意义。

**关键词:** 捕收剂; 新型; 环保; 工业实验; 清洁环保

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.06.023

中图分类号: TD982 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2022) 06-0138-04

中国是世界钨矿资源最丰富的国家, 主要集中在湖南、江西和河南等地。黑钨矿浮选或黑白钨混浮大都采用螯合类捕收剂, 随着清洁生产要求不断提高, 原捕收剂 GY 生产过程中产生高 COD 的废水<sup>[1]</sup>, 生产合成工艺使用很难满足环保生产的要求, 造成药剂生产及供货不稳定<sup>[2-4]</sup>。广东省科学院资源利用与稀土开发研究所和广州粤有研矿物资源科技有限公司联合研发出无废水外排、水溶性好、捕收效果好的新型环保钨捕收剂。新药剂采用一锅法制备, 因此无废水外排。羟肟酸转化率高于 90%<sup>[5]</sup>, 因此, 与原药剂相比, 新药剂当中无效的有机成分降低, 选厂使用新药剂的尾矿废水中 COD 也相应降低。

湖南某钨选厂采用 GY 作捕收剂时, 捕收剂来源不稳定、药剂成本较高, 为解决这些难题, 必须从源头解决, 即选用原捕收剂的替代捕收剂。新型环保黑钨矿捕收剂应运而生, 经过大量小型实验及现场验证实验, 工业实验采用新型黑钨矿捕收剂, 在保证钨浮选综合经济效益不降低

的同时, 也可降低尾矿水 COD。本文主要针对钨浮选新型环保钨捕收剂的工业化应用进行讨论。

## 1 原矿性质分析

原矿属钨钼铋多金属矿石, 矿石中 useful 矿物种类多、嵌布粒度细、各种矿物共生关系复杂。有价矿物以钨、铋为主, 伴生有钼、萤石等有价矿物。钨矿物主要有白钨矿、黑钨矿和钨华等; 铋矿物主要以辉铋矿、自然铋和铋华等形式存在; 钼主要以辉钼矿和钼华的形式存在。其他金属矿物有黄铁矿、磁黄铁矿、磁铁矿、黄铜矿等。非金属矿物有萤石、方解石、石英、云母等。

选厂目前主要回收钨、钼、铋和萤石。原矿主要化学成分分析结果见表 1, 原矿主要矿物组成及相对含量分析结果见表 2, 钨化学物相分析结果见表 3。

由表 1、2 可看出, 该钨钼铋多金属矿石中主要可回收的元素为  $WO_3$ 、Bi、Mo 和  $CaF_2$ , 含量

收稿日期: 2021-09-05

**作者简介:** 刘进 (1977-), 男, 高级工程师, 硕士, 主要从事有色、黑色、稀贵和非金属矿选矿实验研究、生产调试和技术改造。

**通信作者:** 张红英 (1975-), 女, 高级工程师, 硕士, 主要从事选矿科研、生产调试和技术改造及水处理相关工作。

表1 原矿主要元素分析结果/%  
Table 1 Multi-composition analysis results of raw ore

WO <sub>3</sub>	Bi	Mo	Fe	S	Cu	Pb	Zn	Sn	As
0.299	0.11	0.042	8.54	1.38	0.030	0.025	0.041	0.11	0.0045
CaF <sub>2</sub>	Au*	Ag*	Re*	CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
22.04	0.02	6.54	18	24.25	31.25	0.76	1.33	0.43	10.25

\*单位为g/t。

表2 原矿主要矿物组成及相对含量/%  
Table 2 Minerals composition and relative content of raw ore

黑钨矿	白钨矿	辉钼矿	辉铋矿	自然铋	黄铁矿	磁黄铁矿	磁铁矿	黄铜矿	石英
0.11	0.27	0.057	0.09	0.12	1.24	0.90	4.21	0.11	18.20
钾长石	斜长石	绿帘石	云母	绿泥石	方解石	钙铁榴石	萤石	其他	合计
5.15	5.83	5.24	8.10	5.30	8.28	11.21	25.25	0.333	100.00

表3 原矿钨物相分析结果  
Table 3 Phase analysis results of raw tungsten

名称	黑钨矿中 WO <sub>3</sub>	白钨矿中 WO <sub>3</sub>	钨华及其他形态 WO <sub>3</sub>	合计
含量/%	0.058	0.235	0.006	0.299
占有率/%	19.40	78.60	2.01	100.00

分别为0.299%、0.11%、0.042%、22.04%，并伴生银（6.54 g/t）、铍（18 g/t）可进行综合回收。脉石矿物有长石、石英、云母、方解石、钙铁榴石等。

由表3钨物相分析结果可知，原矿中黑钨矿中WO<sub>3</sub> 19.40%，白钨矿中WO<sub>3</sub> 78.60%，其他形态的WO<sub>3</sub> 2.01%。

## 2 工业实验之前选厂生产现状

工业实验之前，选厂采用GY的生产平均指标见表4。由于受到捕收剂供给及环保要求影响，选厂迫切需要新型环保钨捕收剂来替代原有钨浮选捕收剂。

表4 2016年、2017年的年平均生产指标  
Table 4 Average annual production indicators in 2016 and 2017

时间	原矿WO <sub>3</sub> 品位/%	打包精矿WO <sub>3</sub> 品位/%	实际WO <sub>3</sub> 回收率/%	出水平均 COD/(mg·L <sup>-1</sup> )
2016年	0.379	40.12	68.50	43.25
2017年	0.355	41.00	68.14	42.58
平均	0.367	40.56	68.32	42.92

## 3 实验室捕收剂对比闭路实验

新型捕收剂是一种新型环保螯合捕收剂。为工业实验的提供技术依据，在实验室进行了与GY的钨浮选闭路实验，实验给矿为选厂钼铋浮选

尾矿。实验流程见图1，实验结果见表5。

新型捕收剂与原捕收剂GY闭路实验结果表明，前者钨浮选闭路实验指标较好、尾矿水COD低。闭路实验结果可为新型捕收剂的工业应用依据。

## 4 新型捕收剂应用工业实验

### 4.1 工业实验及其指标

2018年9~10月，在选厂进行了钨浮选工业实验。工业实验的基本要求是：不改变原有GY选钨工艺流程，获得的钨精矿指标不低于原生产指标，尾水COD达标且与使用GY作捕收剂的尾水COD相近，综合药剂成本有所降低。工业实验指标见表6。

工业实验结果可得出结论：本次工业实验达到了预期目标：1) 获得打包精矿平均含WO<sub>3</sub> 40.10%，WO<sub>3</sub>实际回收率为71.73%，比2016年、2017年的钨全年累计生产指标平均提高3.41%；2) 本次工业实验尾水COD达标，比2016年、2017年GY作捕收剂的平均COD下降14.53%。

### 4.2 工业实验萤石生产指标

为考查新药剂是否对钨浮选尾矿的萤石浮选造成干扰，对工业实验期间萤石浮选指标与2016年、2017年的指标进行了对比，对比结果见表7。

工业实验萤石生产指标与原生产指标对比可得出结论：使用药剂对后续萤石浮选无不利影响，两者萤石打包精矿品位相近，回收率提高4%左右。

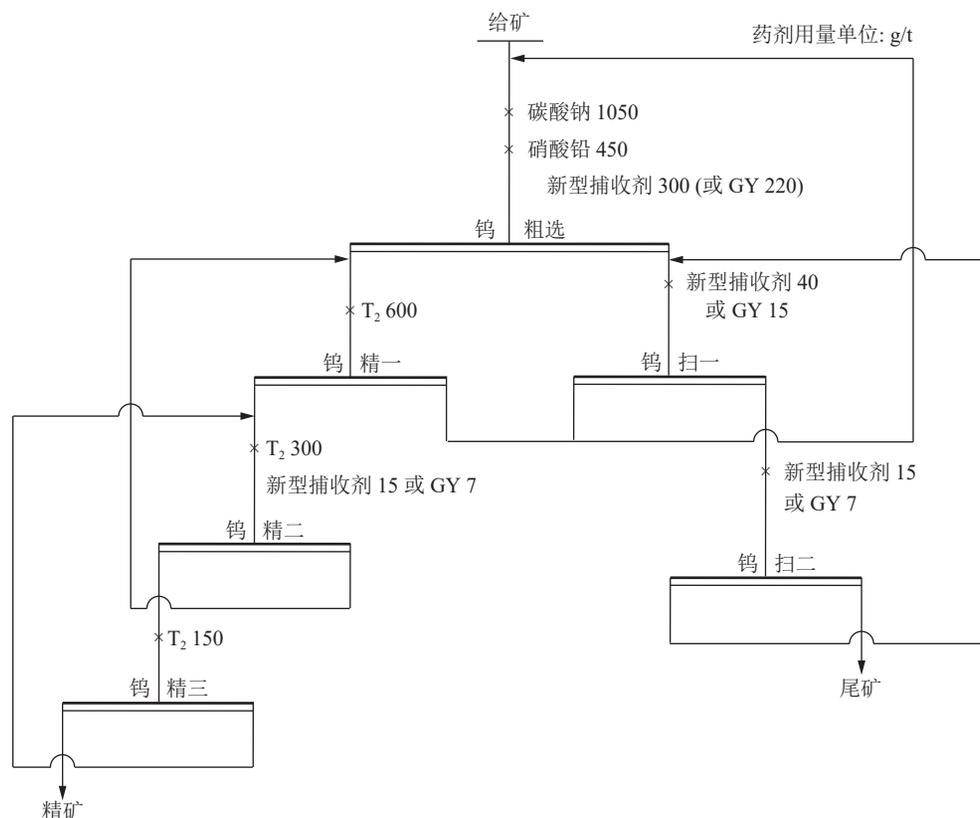


图 1 钨浮选闭路实验工艺流程

Fig.1 Flowsheet of tungsten flotation closed circuit test

表 5 钨浮选闭路实验结果

Table 5 Test results of tungsten flotation closed-circuit test

捕收剂种类	产品名称	产率/%	WO <sub>3</sub> 品位/%	WO <sub>3</sub> 回收率/%	尾水COD/(mg·L <sup>-1</sup> )
新型捕收剂	精矿	0.84	43.70	84.25	
	尾矿	99.16	0.069	15.75	59.51
	原矿	100.00	0.436	100.00	
GY	精矿	0.91	41.53	83.51	
	尾矿	99.09	0.075	16.49	82.94
	原矿	100.00	0.453	100.00	

表 6 工业实验指标

Table 6 Indexes of industrial test

时间	原矿WO <sub>3</sub> 品位/%	精矿WO <sub>3</sub> 品位/%	精矿WO <sub>3</sub> 回收率/%	尾水COD/(mg·L <sup>-1</sup> )
2018年9月	0.305	41.32	71.64	30.23
2018年10月	0.295	40.10	71.82	26.55
平均	0.300	40.10	71.73	28.39

表 7 工业实验期间及 2016 年、2017 年萤石生产指标对比结果

Table 7 Comparison of fluorite production indicators during industrial test, 2017 and 2018

时间	原矿CaF <sub>2</sub> 品位/%	精矿CaF <sub>2</sub> 品位/%	精矿CaF <sub>2</sub> 回收率/%
2016年	21.21	87.05	57.01
2017年	21.34	86.95	58.25
2018年9月	20.79	89.24	62.34
2018年10月	21.91	87.28	61.88

表 8 药剂成本对比结果

Table 8 Comparison of reagent cost

时间	捕收剂种类	捕收剂成本/(元·t <sup>-1</sup> )	其他药剂成本/(元·t <sup>-1</sup> )	成本合计/(元·t <sup>-1</sup> )
2017年	GY	12.54	11.89	24.43
2018年9月	新型捕收剂	12.74	9.55	22.29
2018年10月	新型捕收剂	12.65	9.62	22.27
工业实验平均	/	12.70	9.59	22.28

### 4.3 药剂成本对比

选厂 2017 年药剂成本与工业实验药剂成本对比结果见表 8。

药剂成本对比可得出结论：本次工业实验与原生产工艺相比，药剂成本下降 2.15 元/t。

## 5 经济效益及社会效益估算

### 5.1 经济效益估算

工业实验采用新型钨捕收剂，所得钨精矿品位与 2016 年、2017 年的钨全年累计生产指标平均 WO<sub>3</sub> 品位相近，WO<sub>3</sub> 回收率提高 3.41%。选厂

年处理量约 99 万 t，按原矿  $WO_3$  品位 0.30%、钨精矿售价 10.1 万元/t 计，则增加的钨精矿经济效益为：

$$990000 \times 0.30\% \times 3.41\% \div 0.65 \times 10.1 = 1573.69 (\text{万元})$$

本次工业实验与原生产工艺相比，两者萤石打包精矿品位相近， $CaF_2$  回收率提高 4%，按原矿萤石品位 21%、每吨萤石精矿（ $CaF_2$  品位 85%）价格 1500 元计，萤石精矿增加的经济效益为：

$$990000 \times 21\% \times 4\% \times 1500 \div 10000 = 1247.40 (\text{万元})$$

本次工业实验与原生产工艺相比，药剂成本下降 2.15 元/t，因浮选药剂节约产生的经济效益为：

$$990000 \times 2.15 \div 10000 = 212.85 (\text{万元})$$

综上所述，每年增加的综合经济效益为：

$$1573.69 + 1247.40 + 212.85 = 3033.94 (\text{万元})$$

## 5.2 社会效益

采用新型钨捕收剂总尾矿水的 COD 平均值较 GY 下降了 14.53%，大大降低了选厂的环保压力，改善了矿山环境。

## 6 结论

(1) 原捕收剂 GY 生产过程中产生高 COD 的废水，造成药剂生产及供货不稳定。针对此问题研发了新型环保钨捕收剂，新药剂生产过程中无废水外排、水溶性好、捕收效果好，因此保证了药剂来源的稳定，并降低了药剂成本。

(2) 新型钨捕收剂的工业实验指标较好，精矿平均含  $WO_3$  40.10%， $WO_3$  实际回收率为 71.73%，比 2016 年、2017 年的钨全年累计生产指标平均提高 3.41%；工业实验尾水 COD 达标，比 2017 年、2018 年 GY 作捕收剂的平均 COD 下降 14.53%；使用药剂有利于后续萤石浮选，工业实验萤石生产指标比 2017 年萤石生产回收率提高 4%。大大

降低了选厂的环保压力，改善了矿山环境。

(3) 新型捕收剂工业实验产生的经济效益可观，增加的综合经济效益为 3033.94 万元/年。

## 参考文献：

- [1] 王延锋, 亢建华, 孙伟, 等. 新型抑制剂在栾川某低品位白钨矿浮选中的应用[J]. *矿产保护与利用*, 2017(4):44-47.  
WANG T F, KANG J H, SUN W, et al. Application of a new depressant in a low grade scheelite flotation in Luanchuan[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2017(4):44-47.
- [2] 王延鹏, 李松奕. 某白钨矿伴生多金属硫化矿选矿试验研究[J]. *矿产综合利用*, 2020(4):69-75.  
WANG Y P, LI S Y. Experimental research on mineral processing technology for an associated polymetallic sulphide ore of a scheelite ore[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(4):69-75.
- [3] 黄伟生, 唐雪峰, 陈雯, 等. 新型浮钨捕收剂 GYW-29 在柿竹园多金属矿的工业应用研究[J]. *矿冶工程*, 2019(6):59-62.  
HUANG W S, TANG X F, CHEN W, et al. Industrial application of new collector CYW-29 in Shizhuyuan multi-metallic ore dressing plant[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2019(6):59-62.
- [4] 李强, 曾繁森, 常永强, 等. 钨细泥选矿工艺应用现状[J]. *矿产综合利用*, 2021(1):32-38.  
LI Q, ZENG F S, CHANG Y Q, et al. Current research situation and application of tungsten slime beneficiation[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(1):32-38.
- [5] 张发明, 林日孝, 韩雷, 等. 一锅法合成苯甲羟肟酸的技术研究[J]. *化工矿物与加工*, 2020(4):25-28.  
ZHANG F M, LIN R X, HAN L, et al. Study on technology of one-pot synthesis of benzohydroxamic acid[J]. *Industrial Minerals & Processing*, 2020(4):25-28.

(下转第 154 页)