

综合评述

钨矿回收工艺研究进展

孙伟, 胡岳华, 覃文庆, 徐竟

(中南工业大学矿物工程系, 长沙, 410083)

摘要: 钨矿的回收对于国民经济的发展意义重大, 本文从方法和工艺的角度, 回顾了钨矿回收技术发展的历史, 并着重介绍了当前新工艺研究的发展状况, 且对技术发展的趋势进行了展望。

关键词: 黑钨矿; 白钨矿; 选矿方法; 选矿工艺; 进展

中图分类号: TD954 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-0076(2000)01-0042-46

The Status about Research of Wolfram - Mineral - Recovery - Technology

SUN Wei, HU Yue-hua, QIN Wen-qing, XU Jing

(Central South University of Technology, Changsha, 410083)

ABSTRACT It is of significance to improve the recovery of wolfram minerals for the development of our national economy. In this paper, the history of wolfram minerals recovery is reviewed and the present situation of the new technology is introduced. At last, the trend of wolfram minerals recovery is predicted.

KEY WORDS wolframite, scheelite, mineral processing method, mineral processing technology, progress

1 钨矿简介

自然界中已经发现 20 多种钨矿物, 其中工业价值最大的是白钨矿和黑钨矿, 其它诸如钨华 $WO_3 \cdot H_2O$ 、铜钨华 $CuWO_4 \cdot H_2O$ 、钨铅矿 $PbWO_4$ 、钨钼铅矿 $(Pb, Mo)WO_4$ 等无太大工业价值。下面仅对黑钨矿和白钨矿分别予以简单介绍。

黑钨矿 $(Fe, Mn)WO_4$ 是钨铁矿 $FeWO_4$ 和钨锰矿 $MnWO_4$ 所构成的一系列连续固溶体类质同相混合物。这个系列的钨铁矿和钨锰矿很少以纯净状态出现。其中锰、铁两元素可以无限制的相互替换。一般把 $FeWO_4$:

$MnWO_4 \geq 80:20$ 的矿石称为钨铁矿, 其比值 $\geq 20:80$ 的称为钨锰矿, 介于两者之间称为钨锰铁矿。

白钨矿 $(CaWO_4)$ 是由钙的钨酸盐组成, 其化学成分为 $WO_3 80.6\%$, CaO 为 16.4% 。表 1 列出了上述主要矿物的物理性质。

表 1 主要钨矿物的物理性质

种类	钨锰铁矿	钨锰矿	钨铁矿	白钨矿
韧性	脆	脆	脆	脆
硬度	5~5.5	5~5.5	5~5.5	5~5.5
比重	5.9~6.2	7.1~7.5	7.2~7.5	6.8
磁性	弱磁性	弱磁性	弱磁性	无
颜色	褐红及黑色	褐红及黑色	褐红及黑色	白色

• 收稿日期: 1999-12-08

基金项目: 国家杰出青年科学基金资助项目 (项目号 59925412)

所有的钨矿床可以归纳成四类:石英脉型、岩体型、矽卡岩型、盐卤类型的矿床。不同的矿床类型,对应相应的选矿方法不同,表 2^[1,2]列出了其对应关系。

表 2 矿床类型与选矿方法的关系

类型	赋存方式	脉石矿物	有用矿物	选矿法
盐卤类型	湖水和海水	—	—	化学选矿(离子交换)
石英脉型	大脉状构造、脉状构造、条带状构造、细脉状构造	石英、萤石、长石、云母、电气石、黄玉、磷灰石、毒砂等	黑钨矿(多)、白钨矿、辉钼矿、辉钨矿、黄铜矿、黄铁矿、绿柱石、锆石、硅铍钇矿等	预先富集+重选
岩体型	细脉状、网脉状、浸染状构造	石英、萤石、长石、云母、电气石、黄玉、磷灰石、毒砂等	黑钨矿(中)、白钨矿、辉钼矿、辉钨矿、黄铜矿、黄铁矿、锡石、磁铁矿、金红石、磁黄铁矿等	重选+浮选(少数需预先富集)
矽卡岩型	细网脉状、浸染状构造	石英、萤石、长石、方解石、石榴子石等	黑钨矿(少)、白钨矿、辉钼矿、辉钨矿、电气、辉钨矿、黄铜矿、黄铁矿、闪锌矿、磁铁矿、金红石、磁黄铁矿等	浮选+化学选矿

2 钨矿回收方法

2.1 重选

黑钨矿和白钨矿的比重比较大,故重选是钨的主要选矿方法之一,70 年代以前这种方法占有统治地位,如当时美国 Pine Creek、瑞典的 Yxsjöberg、澳大利亚的 King Island、日本的钟打和八茎、中国的西华山、游坑^[3,4,5]等著名选厂都采用了重选流程,直到目前为止大部分黑钨矿粗精矿仍采用重选获得。采用重选法的优点是显而易见的;成本低、利于环保。但是由于重选设备处理能力低,对细泥回收率不佳,发展受到一定的限制,因此进入 70 年代后,重选曾一度沉寂而被浮选替代,这个时期许多新建和扩建的选厂都采用了浮选流程,如美国的 Climax 和 Tempiut 等。到 70 年代末,随着高效率、高处理能力重选设备的研制以及自动控制技术的发展,重选又东山再起,重新在钨选矿中抢得一席之地。

2.2 浮选

钨矿浮选已经有将近 60 年的历史了,但是其理论研究和工艺实践的真正发展还是 70 年代以后开始的。国外白钨矿资源居多,因此对于白钨矿的浮选研究比较透彻;我国钨矿资源以黑钨矿为主,相应对黑钨矿浮选的研究更加深入。

相对于重选来说,钨浮选的优点是明显的:设备配置简单、处理量大、产品质量和回收率高。但它的缺点也同样突出:选矿成本高(尤其是黑钨矿)、污染严重。这一点,对于正在经受市场经济浪潮冲击的中国钨业来说,更加值得关注。因此,开发低成本、低用量、低污染的浮选药剂将成为钨浮选研究的一个热点和方向。

2.3 磁选和电选

除了重、浮选之外,磁选和电选也广泛应用在钨选矿之中。不仅在钨的精选作业中应用于黑钨矿与白钨矿、黑钨矿与锡石、白钨矿与锡石以及铁磁性物质的分离,而且在粗选和预选中都有使用。如美国的 Tempiut 选厂^[6]就是先利用磁絮凝磁选脱除分级溢流中的磁黄铁矿,而后进行白钨矿浮选的,他们堪称是这种流程的典范和先驱。我国柿竹园 380 选厂^[7]采用了类似流程,不但回收了磁铁精矿,而且提高了钨精矿质量,取得了良好的经济效益。

2.4 化学选矿

进入 80 年代后,又有许多新工艺应用到钨选矿之中,这当中较为突出的为化学选矿。化学选矿主要是指化学浸出,主要用于处理低品位钨精矿和中矿,该工艺的优点是收率高,最终产品附加值高,该工艺在国外已是成熟有效的方案,尤其适用于细粒浸染型的难选矿石。例如奥地利 Mittersill 选厂^[8]所处理的原矿中,白钨矿的嵌布粒度在 60 μm 以下,一般为 40 μm ,该厂采用浮选-水冶联合流程,从原矿品位为 0.7%~0.8% WO_3 的矿石中,先用浮选产出 30% WO_3 的精矿,(回收

率为 95%)；然后用苏打高压浸出工艺把精矿处理为仲钨酸铵，由于浸出率高达 95%~98%，故选冶总回收率仍有 90%~93%。该厂有时为了适应市场需要，间或也用浮选生产 65% WO_3 的商品精矿，但回收率却下降至 85%，前后对比显示了选-冶联合流程的优越性；而且由于提高了钨的回收率，所增的收益足以弥补冶炼多耗的费用，最终体现了很高的经济效益。中南工业大学李洪贵等采用机械活化浸出白钨矿，同样取得了不凡效果。随着高品位的钨矿床即将开采殆尽，可以预见化学选矿将成为钨选矿的一个主流。

另外，美国 ShearlsLake 化学选钨厂^[9]利用化学方法对含 WO_3 0.0062% 的盐水进行钨回收，他们采用选择性离子交换树脂 HERF 树脂(8-羟基喹啉、乙二胺、间苯二酚和甲醛)来萃取钨，然后从洗提液回收商品钨，回收率可达 92.5%，这种方法为我们开发钨资源提供了一个崭新的思路。

3 钨矿回收工艺发展及新工艺介绍

从历史上看，绝大多数钨矿回收新工艺的诞生，都源自浮选技术的改进与革新，因此本文从钨矿浮选技术的渐变去阐述钨矿回收工艺的发展历程。从钨矿浮选的发展历史来看，可以认为经历了三个阶段：(1)加温浮选阶段 40 年代末~70 年代初；(2)常温浮选阶段 70 年代；(3)新药剂及新工艺阶段 80~90 年代。

3.1 加温浮选阶段

白钨矿浮选一般采用氢氧化钠-水玻璃-捕收剂、碳酸钠-水玻璃-捕收剂两种高碱度工艺进行粗选，粗精矿品位往往很低，且很难精选，需采用特殊工艺处理。这种特殊工艺就是苏联专家彼得罗夫于 40 年代末发明的彼得罗夫法，即加温浮选工艺。它采用强搅拌、高 pH、高水玻璃用量，蒸气加温，成本高、操作复杂，虽然目前仍然有许多选厂(主要是前苏联和中国)采用此种工艺，而且

这种工艺确实也为钨选矿做出了很大贡献，但是仍然避免不了被淘汰的命运。

3.2 常温浮选阶段

70 年代，世界经济全面复苏，此时，象彼得罗夫法这种高成本工艺显然已经不能适应时代的发展，因此选矿工作者大力致力于白钨矿常温浮选的研究。研究的热点主要集中于抑制剂的开发及混合使用捕收剂以提高其选择性等方面，这个阶段具有代表性的工艺有两种：碱性介质(氢氧化钠、碳酸钠)-金属盐-水玻璃-混合捕收剂浮选工艺；碱性介质(氢氧化钠、碳酸钠)-水玻璃-烤胶、单宁等大分子有机抑制剂-混合捕收剂浮选工艺，这两种工艺的特点是：用碱性介质使矿粒充分分散；用组合抑制剂选择性抑制萤石、方解石及硅酸盐类脉石；再用混合捕收剂捕收钨矿石。这些工艺成本低，效率高，被世界各国选厂广泛采用，其中后一种工艺在目前仍占有统治地位。

3.3 新药剂及新工艺阶段

进入 80 年代后，随着高品位矿石的开采殆尽，传统的浮选工艺也愈来愈不能适应矿石的贫、细、杂化，在这种形势下，许多新工艺脱颖而出，其中影响较大的有：石灰法、细粒技术等。

3.3.1 石灰法^[10]

70 年代末，Vazquez 在研究 Tempiut 钨矿回收时发现，粗选给矿同石灰搅拌，随后用苏打，再加水玻璃，可在获得满意回收率的条件下得到含 WO_3 接近 10% 的精矿，经过详细研究以后，结果进一步改善。该研究引出一一种独特的浮游方法——“石灰法”。这种方法选择性好，精矿品位高，尤其适用于矽卡岩型矿石，因此一经发明，便被世界各钨选厂广泛采用，更成为选矿专家们研究的热门所在。

王彦杰^[11]曾经用石灰法对湖南几个矿山的钨矿进行了研究，回收率和品位都达到了 70% 以上。南方冶金学院^[12]详细研究了

石灰法的机理,指出加入石灰后,因 Ca^{2+} 的选择性吸附,使方解石和萤石的表面电荷由负变正,随后当添加苏打和矿浆搅拌时,在这些矿物表面形成 CaCO_3 沉淀。再用水玻璃抑制,从而使白钨矿得以优先浮选。

石灰法采用的都是常规药剂,成本低,效果好,将成为白钨矿常温浮选的重要分支。

3.3.2 细粒技术

细粒技术是浮选技术的一个重要分支,钨矿性脆,易过粉碎,因此细粒技术对于钨选矿来说更具有非同一般的意义。细粒技术主要包括疏水聚团分选和高分子絮凝,其中后者在钨选矿中还不成熟,下面主要介绍前者。

疏水聚团分选^[13]是指先用调浆剂调浆,使微细粒目的矿物和脉石矿物处于完全分散状态,再用有选择性的表面活性剂(如捕收剂)使目的矿物表面疏水,进而添加非极性油作桥联介质,在剪切力场的作用下使表面疏水的目的矿物聚集成团,随后采用常规浮选方法使疏水聚团与仍处于分散状态的脉石矿物分离。根据非极性油的用量差异,疏水聚团分选形成了三个分支:载体浮选、剪切絮凝浮选、油团聚浮选。

(1)载体浮选。载体浮选是指在微细粒矿浆中添加粗粒载体,在选择性表面活性剂和剪切力场的作用下使微细粒目的矿物附着于粗粒载体之上形成表面疏水的聚团,然后采用常规浮选进行分离。邱冠周等^[14,15]研究了微细粒矿物的载体浮选机理,提出载体-中介-助凝机理,并对黑钨矿载体浮选的影响因素进行了研究,指出载体浮选需要较高的搅拌强度合适的粗细比。胡为柏等^[16]曾采用同类载体浮选工艺对微细粒黑钨矿的分选进行了研究,与常规浮选相比,黑钨矿精矿品位和回收率分别提高了 7.71% 和 14.92%。

(2)剪切絮凝浮选。Warren^[17]认为剪切絮凝浮选是一种通过施加足够大的剪切力使悬浮在表面活性剂溶液中的细粒物料聚集成

团而后分选的一种方法。

剪切絮凝浮选的影响因素主要有:颗粒的大小、表面电性、疏水性、搅拌速度和时间、矿浆浓度以及搅拌槽和搅拌叶轮的几何形状和尺寸等。Koh^[18,19]和 Warren 对澳大利亚 King Island 白钨矿进行了剪切絮凝浮选研究,原矿含约 1.5% 的白钨矿和 8.3% 的方解石,其余主要有石榴子石和少量云母、石英、阳起石及绿泥石等细磨矿石最大颗粒直径小于 $11\mu\text{m}$,在 Danvol 型浮选机中,依次添加 Na_2CO_3 1kg/t、 Na_2SiO_3 4kg/t、油酸钠 2kg/t 和起泡剂 0.2kg/t 进行剪切絮凝浮选,在白钨矿精矿品位略高的情况下,回收率提高了 16 个百分点,达到 47.7%。邵亚瑞等^[13,20]对微细粒黑钨矿($5\mu\text{m}$)、石英($-10\mu\text{m}$)体系进行了剪切絮凝浮选研究,在浓度为 12%, pH 为 9 的矿浆中依次添加油酸钠 50mg/L 和 2[#]油 10mg/L,进行剪切絮凝浮选,与常规浮选相比该工艺能较大幅度的提高黑钨矿的精矿品位和回收率,分选指标如表 3 所示。

表 3 黑钨矿的分选指标

方法	给矿品位	精矿品位	回收率
常规浮选	12.18	30.14	58.92
剪切絮凝浮选	12.18	39.28	82.56

剪切絮凝浮选工艺属细粒选矿新工艺,一经问世就受到广大选矿工作者的重视,首次使用在瑞典的 Yxsjöberg 选厂^[3],并取得了显著的成效,根据该厂生产指标表明,采用此工艺,从原矿品位 0.289~0.348% 的矿石中获得了 65~69.9% WO_3 的商品精矿,回收率达 78.2~79.9%,当处理历年堆存的旧尾矿(WO_3 0.124%)时也获得 66.5% WO_3 的白钨矿精矿,回收率可达 65%。

(3)油团聚分选。油团聚分选的过程是:细磨矿石,使目的矿物单体解离,用调整剂和捕收剂处理矿浆,使目的矿物选择性疏水,在剪切力场中,添加非极性油,覆盖油的颗粒相互粘附并形成球团,然后用浮选方法将球团与仍处于分散状态的亲水性微粒分离。韦大

为^[21]曾对微细粒($-15\mu\text{m}$)黑钨矿-石英人工混合矿进行了油团聚分选。在重量浓度为11%, pH值为7.3的矿浆中,依次添加活化剂 FeCl_3 、捕收剂 NaOL 以及燃料油,进行油团聚分选。在给矿品位为6.83% WO_3 的条件下,获得的黑钨矿精矿品位和回收率分别为70.65% WO_3 和91.62%。

值得注意的是,在细粒浮选研究中,除剪切絮凝外,其它工艺仅只停留在实验室研究阶段,主要是因为这些技术对于浮选环境要求比较苛刻,如何将之转化为巨大的生产力,尚待选矿工作者的努力。

4 结论

随着矿石的不断开采和挖掘,当今开采的钨矿石都面临着原矿品位日趋下降,嵌布粒度更加细小,矿石成分愈加复杂的尴尬局面。从原矿选至精矿其富集比一般在40~300之间,这不仅使选矿的处理费用增加,同时也加大了选矿的难度。通过文献,我们可以了解到:

(1)单凭某一项选矿方法,欲从低品位矿石之中获得高的精矿质量和高的回收率,是很不现实的。为了扩大资源的利用,尽量减少金属损失和谋求经济上的最大效益,借助多种选矿方法相互结合,和采用选冶联合流程已成为钨选矿的发展趋势。世界上比较著名的钨选厂如:南朝鲜桑东钨矿(浮选+浸出)、美国的Pine Creek(浮选+浸出)、Tempiut(磁选+石灰法)、WahChang、加拿大的MtPleasant Mine^[7](重选+浮选+浸出)都顺应了发展潮流,且取得了相当满意的成绩。

(2)钨矿分选已经进入新药剂新工艺并行时代,研究的重点集中已经由原来的分选指标转移到重视成本与环保上,如何寻找和开发低污染、低成本而又高效的钨矿回收工艺和浮选药剂,已成为中国乃至全世界钨矿选矿工作者的工作重点。

(3)中国目前仍有很多钨选厂采用彼得

罗夫法工艺,而中国加入世贸组织即在眼前,入关后,这种高成本、高能耗、环境恶劣的工艺显然会降低我国钨矿工业的竞争力,因此如何尽快实现新工艺在钨选厂的推广和实现也已成为当务之急。

参考文献

- [1] "Tungsten". Proceeding of the First International Tungsten Symposium Stockholm[M]. 1979.
- [2] 王豫新,崔国际. 钨. 上册[M]. 江西有色冶金研究所, 1979. 7.
- [3] 李豫学,邓芳超等. 国外钨选厂[C]. 中国选矿科技情报网, 1984. 4.
- [4] 陈立新等. 近年钨的发展动向[R]. 江西有色冶金研究所情报室, 1981. 8.
- [5] Clemente World Mining[J]. 1978, 31(6): 40-43.
- [6] 周怒安等. 国外钨选厂[M]. 长沙有色设计研究院, 1981. 4.
- [7] 冯其明等. 柿竹园多金属矿资源综合利用研究报告[R]. 1993. 12.
- [8] 姚文峰等. 国外金属矿选矿[J]. 1979, (11): 45-48.
- [9] P. Baltringer. Mining Engineering[J]. 1979, 33(8): 1220-1225.
- [10] L. A. Vaquez, etc. Flotation - A. M. Gaudin Memoroiat[J] 1976, (1): 580-596.
- [11] 王彦杰等. 湖南有色金属[J]. 1982, (8): 35-37.
- [12] 张时洪. 江西有色金属[J]. 1985, (4): 28-31.
- [13] 杨久流. 微细粒黑钨矿复合聚团分选新技术及理论研究[D]. 中南工业大学博士学位论文 1995. 12.
- [14] 邱冠周. 微细粒矿物浮选理论及工艺革新[D]. 中南工大博士学位论文, 1987.
- [15] 邱冠周, 胡岳华等. 颗粒间相互作用与细粒浮选[M]. 中南工大出版社, 1993.
- [16] Hu Weibai. Wang DianZuo and Jin Huaai[J]. 14th IMPC, 1988, 445-452.
- [17] Warren L. J. Colloid Interface Sci[J]. 1975, 50: 305-318.
- [18] P. T. L. Koh. Austr. Mine[J]. 1974, 66(12): 29-42.
- [19] P. T. L. Koh. L. J. Warren[J]. XIII IMPC, 1979, 1: 229-254.
- [20] 邵亚瑞. 微细粒黑钨矿剪切絮凝浮选研究[D]. 北京矿冶研究总院硕士学位论文, 1985.
- [21] 韦大为. 有色金属(季刊)[J]. 1985, 40(4): 39-43.