

高硫砷钨矿石脱硫降砷浮选试验研究^{*}

谭欣^{1,2}, 肖巧斌¹, 刘书杰¹, 苏建芳¹

(1. 北京矿冶科技集团有限公司 矿物加工科学与技术国家重点实验室, 北京 102628; 2. 北京科技大学 土木与资源工程学院, 北京 100081)

摘 要: 对某含 Mo 0.55%、Bi 0.79%、Cu 0.66%、Zn 2.25%、S 15.95%、As 2.58%、WO₃ 35.84% 的钨矿石进行了脱硫降砷浮选试验研究。该矿石由主干流程重选产出的 -0.3 mm 高含硫砷硫化物的细粒钨粗精矿。根据矿石的性质, 采用硫砷混合浮选工艺流程。硫砷混合浮选时, 采用高效的活化剂 BK546B 替代传统的硫酸, 不仅有利于钨精矿中硫、砷杂质的脱除, 更重要的是可改善因使用硫酸而造成的操作不便和不良的作业环境; 采用选硫特效捕收剂 AT608A 与丁基黄药组合, 有利于提高硫、砷的脱除率, 并降低钨精矿中硫、砷杂质的含量, 提高钨精矿品质。闭路试验获得含 WO₃ 55.64%、含硫 0.38%、含砷 0.088%、WO₃ 回收率为 99.34% 的钨精矿; 而硫砷精矿中的 WO₃ 含量仅为 0.66%, WO₃ 在硫砷精矿中的损失率为 0.66%。实现了钨精矿的高效脱硫降砷, 并解决了困扰企业生产经营的难题。

关键词: 黑钨矿; 黄铁矿; 毒砂; 细粒; 浮选; 活化剂; 组合捕收剂

中图分类号: TD954 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-0076(2019)02-0018-05

DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2019.02.005

Flotation Study of Sulfur and Arsenic Reducing on Tungsten Ore Bearing High Sulfur and Arsenic

TAN Xin^{1,2}, XIAO Qiaobin¹, LIU Shujie¹, SU Jianfang¹

(1. State Key Laboratory of Mineral Processing, BGRIMM Technology Group, Beijing 102628, China; 2. School of Civil and Resource Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100081, China)

Abstract: The flotation separation of tungsten ore with 0.55% Mo, 0.79% Bi, 0.66% Cu, 2.25% Zn, 15.95% S, 2.58% As and 35.84% WO₃, which was obtained from trunk flowsheet with gravity concentration of a tungsten concentrator, was studied. According to the ore property, The sulfur-arsenic mixed flotation process was adopted. An efficient activator BK546B as a substitute for conventional sulfuric acid was used not only to improve the removal of sulfur and arsenic in tungsten concentrates, more important to improve the inconvenience of operation and unhealthy working environment caused by using sulfuric acid; the combined effective collector AT608A and butyl xanthate were used to remove sulfur and arsenic minerals from tungsten concentrates, and reduce the contents of sulfur and arsenic in tungsten concentrates and improve the quality of the tungsten concentrates. The results of the closed circuit test show that a tungsten concentrate can be obtained with WO₃ grade 55.64%, S grade 0.38%, As grade 0.088% and WO₃ recovery rate of 99.34%, and 0.66% of WO₃ content and 0.66% of WO₃ loss in the sulfur and arsenic concentrates are achieved separately. It can be achieved the effective removal of the sulfur and arsenic minerals from the tungsten ore by using the new process studied, and solve the difficulty of production and management.

Key words: wolframite; pyrite; arsenopyrite; fine grained; flotation separation; activator; combination of collectors

* 收稿日期: 2018-11-13

基金项目: “十二五”国家科技支撑计划课题(2012BAB10B03)

作者简介: 谭欣(1968-), 男, 湖南长沙人, 博士研究生, 教授级高级工程师, 主要从事复杂难处理矿石分离技术研究, E-mail: tan_x@bgrimm.com。

黑钨矿大多伴生有钼、铋、铜、铅、锌等有色金属硫化物^[1-4]。这些矿物因具有较高的比重,在黑钨重选过程中将随钨的粗选而富集到重选毛砂中,并在钨精选加工中分选脱除。黑钨矿毛砂精选一般采用浮—重联合或浮—重—磁联合的选别工艺,并在精选段对伴生有价元素进行回收。除浮选和重选外,磁选和电选也广泛应用于黑钨矿的精选,主要用于黑钨矿与白钨矿、黑钨矿与锡石、白钨矿与锡石和铁磁性物质的分离。在钨精选作业中,一般通过粗粒桱浮和细粒浮选脱除硫化矿物,桱浮和机浮硫化矿合并进行硫化矿浮选分离,桱浮和机浮黑钨矿进一步通过重选生产出黑钨精矿,如果黑钨精矿中含有白钨矿或锡石,则通过重选—浮选或重选—浮选—磁选(电选)等联合流程选出黑钨精矿、白钨精矿和锡精矿。由于钨矿石中伴生金属矿物的种类、数量、粒度和相互共生状况随矿床的不同而异,因此对钨毛砂的精选和综合回收的工艺流程也各不相同。江西某钨矿-2 mm重选跳汰毛砂中除主要含有黑钨矿和白钨矿外,还伴生有黄铜矿、斑铜矿、黝铜矿、辉钼矿以及少量的毒砂、黄铁矿等硫化矿物。试验采用“钼铜混选—钼铜分离”的浮选分离工艺,实现了该含钼铜硫化物钨矿石的分离^[2]。荡坪钨矿半边山选厂在黑钨精选过程中,采用黑钨毛砂桱浮脱硫,分选出的含钼铋铜伴生硫化矿采用“优先浮钼—钼铜混浮—铋铜分离”的原则流程进行综合回收^[6]。瑶岗仙钨矿黑钨矿毛砂中主要金属矿物为黑钨矿及少量白钨矿,伴生金属矿物有锡石、黄铜矿、磁黄铁矿、方铅矿、闪锌矿等,精选采用浮—重—磁—电联合选矿工艺,即,首先通过桱浮(-2+0.2 mm)和机浮(-0.2 mm)脱硫,脱出的硫化矿浮选回收铜,脱硫后的钨中矿经摇床、干式磁选选出黑钨精矿,磁选尾矿经筛分后细粒(-0.2 mm)浮选、粗粒(+0.2 mm)电选实现白钨矿与锡石的分离^[7]。柿竹园多金属矿是特大型钨钼铋矿床,有用矿物品种多,共生关系十分密切,矿石物质组成复杂,属难选矿石。采用以主干全浮流程为基础,以螯合捕收剂浮选为核心的钼铋等可浮、铋硫混选、黑白钨混合浮选、粗精矿加温精选、黑钨细泥浮选的综合选矿新技术—柿竹园法^[8],实现了黑钨矿与白钨矿的混合浮选,很好地解决了白钨矿与含钙矿物的浮选分离难题,并首次采用螯合捕收剂和组合调整剂制定的浮选新工艺回收细粒钨矿物,为难选黑白钨混合矿的选矿提供了一条新的途径。福建某钨矿是一个产于花岗岩中的细脉型含钼黑白钨矿床。矿石中主要有

用矿物为黑钨矿、白钨矿、辉钼矿、黄铜矿、辉铋矿和黄铁矿等。其选矿流程以重选为主,破碎后的矿石经一段闭路棒磨后分成三个粒级入选:-0.7+0.3 mm粒级进粗粒重选流程;-0.3+0.038 mm粒级进细粒重选流程;-0.038 mm粒级进细泥浮选流程。产出的粗、细粒重选钨精矿分别采用桱浮和浮选工艺脱硫。工艺流程简图如图1所示。

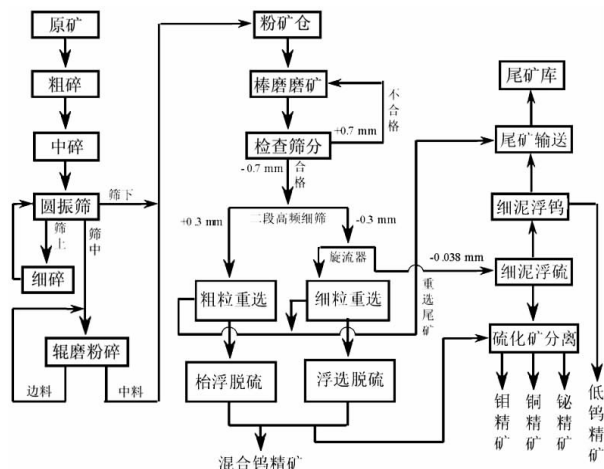


图1 现场工艺流程简图

Fig. 1 The sketch of process flowsheet of the concentrator

自投产以来,由于矿石中伴生的铜、钼、铋等有色金属和有害元素砷不仅含量较高,而且其矿物种类较多,不同矿物的浮游性能存在差异,加之矿石中铁白云石、菱铁矿等碳酸盐矿物和磷灰石等酸溶物的含量较高,这些都对钨精矿的浮选脱硫降砷产生不利影响,造成钨精矿硫、砷含量超标,达不到优质钨精矿的质量要求;同时脱硫工艺还存在钨损失较大、生产成本较高的问题^[9],钨精矿中的硫含量大于0.7%,砷含量大于0.1%,硫砷产品中的钨含量大于0.7%。每年因产品质量不合格的经济损失均在百万元以上。因此,有必要开展降低钨精矿中硫砷杂质的含量和钨的互含损失的研究,以提高钨精矿的品质和矿山企业的经济效益。本文主要针对该矿-0.3 mm细粒重选钨粗精矿为试样开展脱硫降砷浮选试验研究,对影响该细粒钨粗精矿浮选脱硫降砷的重要参数进行研究,提出技术可行的工艺流程和技术参数,以降低钨精矿中的硫、砷含量和硫砷产品中的钨损失。

1 试验

1.1 试样

试验原料为福建某钨矿提供的-0.3 mm细粒

重选钨粗精矿。该钨粗精矿以钨为主,伴生有铜、钼、铋、硫等有价值元素,有害元素砷含量较高。矿石中钨矿物主要为黑钨矿,其次为白钨矿;含硫矿物主要为黄铁矿,其次为毒砂、铁闪锌矿,少量的黄铜矿、辉钼矿、辉铅铋矿、辉铋矿等;含砷矿物主要为毒砂,微量砷黝铜矿等;其它金属矿物有菱铁矿、金红石、自然铋、褐铁矿、氟铋矿、泡铋矿、铅矾等。脉石矿物大部分为萤石,其次为铁白云石、磷灰石,少量的石英、钠长石、钾长石、黑云母,微量的钙长石等。由硫、砷的化学物相分析可知,矿石中的硫化物占总硫的 99.4% 以上,硫化砷占总砷的 99.9% 以上。试样的主要元素化学分析见表 1,硫、砷的化学物相分析结果见表 2、表 3。

表 1 试样的主要化学成分分析结果 /%

Table 1 Analysis results of run - of - mine ore

WO ₃	Cu	Mo	S	Bi	As	Pb	Zn	Ag	Au
35.84	0.66	0.55	15.95	0.79	2.58	0.25	2.25	260	0.80
Fe	P	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	CaO	F	C
15.69	0.64	4.41	0.79	0.36	0.18	0.74	11.90	2.45	0.34

注:Ag、Au 单位为 g · t⁻¹。

表 2 矿石中硫的化学物相分析结果 /%

Table 2 Analysis results of sulfur phase of run - of - mine ore

相别	硫酸盐中硫	硫化物中硫	总硫
含量	0.099	16.280	16.379
分布率	0.60	99.40	100.00

表 3 矿石中砷的化学物相分析结果 /%

Table 3 Analysis results of arsenic phase of run - of - mine ore

相别	氧化砷中砷	硫化砷中砷	总砷
含量	0.000 2	2.590 0	2.590 2
分布率	0.008	99.992	100.000

1.2 方案

试样为含钼铋铜锌铁砷硫化物的钨矿石。矿石中含硫的矿物种类较多,除大部分以黄铁矿的形式存在外,还有毒砂、黄铜矿、铁闪锌矿、辉钼矿等;含砷矿物绝大部分为毒砂,微量砷黝铜矿等。就钼、铋、铜、锌、铁硫化矿物而言,可供选择的浮选方案主要有:(1) 钼、铜(铋)、锌(铋)顺序优先浮选^[5];(2) 钼铜混浮再分离—锌硫混浮再分离、铜硫混浮再分离^[10-12]。根据试样的性质,对于这种含多金属硫化物钨矿石的分离,试验采用高效活化剂和组合捕收剂混合浮选硫、砷矿物的选别工艺,以降低钨精矿中硫、砷杂质的含量。

1.3 药剂与设备

试验采用 XMQ - 240 × 90 锥形球磨机进行磨矿,采用 XFD 系列单槽浮选机和 XFG 系列挂槽浮选机进行浮选,容积分别为 1.5 L 和 0.75 L。试验用水为北京自来水,试验所用浮选药剂硫酸、硫酸铜、水玻璃、BK546、BK546B、AT608A、丁基黄药、BK - 201C 均为工业纯,其中 BK546、BK546B、AT608A 和 BK - 201C 为北京矿冶科技集团有限公司研发,BK546 和 BK546B(无机药剂)为铜铁等硫化矿物的高效活化剂,AT608A(含硫有机药剂)与丁基黄药组合对硫、砷矿物有较强的捕收作用。硫酸、硫酸铜、水玻璃和丁基黄药配成质量分数 1% ~ 10% 的溶液加入,油类药品 AT608A 和 BK - 201C、固体调整剂 BK546 和 BK546B 直接加入。

2 试验结果与讨论

2.1 磨矿细度试验

磨矿细度是很重要的一个选矿工艺参数,直接影响到硫、砷、钨矿物的浮选分离效果。磨矿细度条件试验流程如图 2,试验结果如图 3 所示。

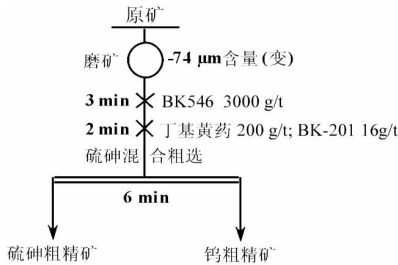


图 2 磨矿细度试验流程
Fig. 2 Flowsheet of grinding fineness test

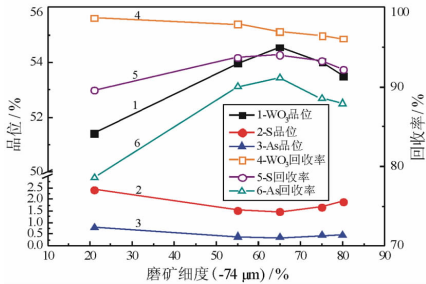


图 3 磨矿细度对硫、砷浮选指标的影响
Fig. 3 Effect of grinding fineness on S and As flotation indexes

由图 3 可见,在 BK546 用量为 3 000 g/t,丁基黄药用量为 200 g/t,BK - 201 用量为 16 g/t 的条件下,在磨矿细度(- 74 μm)小于 65% 时,随着磨矿细

度的增加,钨粗精矿中硫砷的脱除率和钨品位均逐渐提高,硫、砷含量和钨回收率均缓慢降低;当磨矿细度(−74 μm)大于 65% 以后,钨粗精矿中硫砷的脱除率、钨品位和回收率均逐渐降低,而砷特别是硫的含量则逐渐增加。综合考虑,硫砷混合粗选磨矿细度以 −74 μm 占 65% 为宜。

2.2 活化剂种类及用量试验

按照如图 2 所示流程改变硫砷混浮活化剂种类进行对比试验,并进行活化剂用量试验。试验结果如图 4 所示。

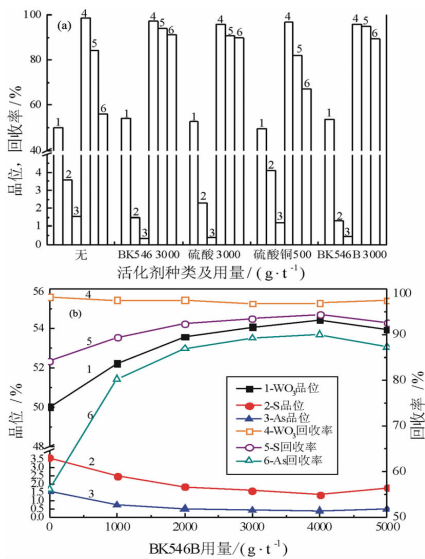


图 4 活化剂种类(a)及用量(b)对硫、砷浮选指标的影响
注:图 a 中 1~6 注解见图 b
Fig. 4 Effect of kind (a) and dosage (b) of activators on S and As flotation indexes

从图 4(a)可知,硫酸、BK546 和 BK546B 对硫、砷矿物均具有较强的活化作用。采用活化剂 BK546B 替代传统的硫酸,不仅有利于钨精矿中硫、砷杂质的脱除,更重要的是可改善因使用硫酸而造成的操作不便和不良的作业环境。综合考虑,后续脱硫砷试验以 BK546B 作活化剂。由图 4(b)可知,当 BK546B 用量小于 4 000 g/t 时,随着 BK546B 用量的增加,钨精矿中硫、砷杂质的含量逐渐降低,硫、砷的脱除率和钨品位逐渐提高,而钨回收率则降低很少;当 BK546B 用量大于 4 000 g/t 时,钨精矿中硫含量呈轻微上升趋势,砷含量基本不变,硫、砷的脱除率和钨品位呈下降趋势,钨回收率则变化不大。因此,BK546B 用量以 4 000 g/t 左右为宜。

2.3 捕收剂试验

按照如图 2 所示流程改变硫砷混浮捕收剂进行

对比试验。试验结果如图 5 所示。从图 5 可知,随着捕收剂用量的增加,钨精矿中硫、砷杂质的含量逐渐降低,硫、砷的脱除率逐渐提高;而且与单一丁基黄药相比,AT608A + 丁基黄药组合(1 : 1)对硫、砷矿物的捕收作用更强,在相同用量下,钨精矿中硫、砷杂质的含量更低,硫、砷的脱除率更高。综合考虑,组合捕收剂用量以 AT608A 200 g/t + 丁基黄药 200 g/t 为宜。

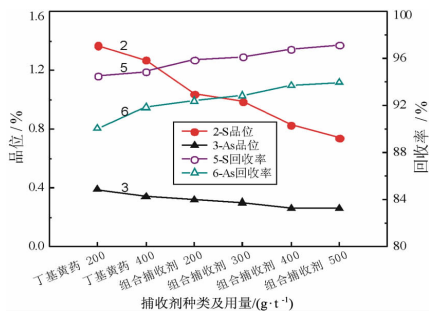


图 5 捕收剂对硫、砷浮选指标的影响
Fig. 5 Effect of collectors on S and As flotation indexes

2.4 起泡剂种类试验

按照如图 2 所示流程改变硫砷混浮起泡剂种类进行对比试验。试验结果如图 6 所示。

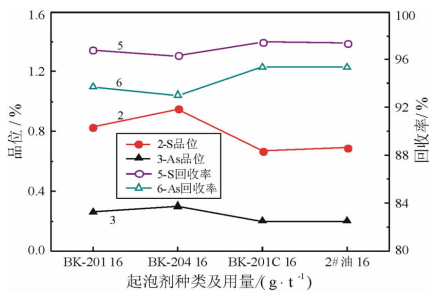


图 6 起泡剂种类对硫、砷浮选指标的影响
Fig. 6 Effect of frothers on S and As flotation indexes

从图 6 可知,起泡剂种类对硫、砷浮选指标有一定影响。以 BK-201C 为起泡剂时,硫、砷的脱除率最高,且钨粗精矿中硫、砷的含量最低。因此,后续试验采用 BK-201C 作起泡剂。

2.5 硫砷粗精矿精选水玻璃用量试验

为降低硫砷精矿中钨含量,进行了硫砷粗精矿精选水玻璃用量试验,试验结果如图 7 所示。从图 7 可知,当水玻璃用量小于 250 g/t 时,随着水玻璃用量的增加,硫砷混合精矿钨含量和损失率均明显降低,而硫、砷的脱除率则缓慢增加;当水玻璃用量大于 250 g/t 时,硫砷混合精矿钨含量和损失率又呈

上升趋势,而硫、砷的脱除率则呈下降趋势。因此,硫砷粗精矿精选水玻璃用量以 250 g/t 为宜。

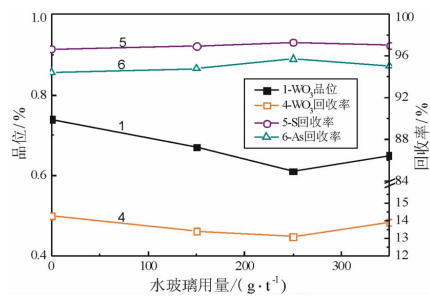


图7 水玻璃对硫砷粗精矿精选指标的影响
Fig. 7 Effect of water glass on cleaning indexes of S and As rough concentrate

2.6 闭路试验

采用硫砷混合浮选的工艺流程,在磨矿细度为-74 μm 含量占 65%,硫砷混浮一次粗选、三次扫选、硫砷粗精矿三次精选的条件下进行全流程闭路试验,获得硫砷精矿和钨精矿,其中硫砷精矿含硫 43.54%、硫回收率 98.47%,含砷 7.06%、砷回收率 97.85%,含 WO₃ 0.66%;钨精矿 WO₃ 品位 55.64%、WO₃ 回收率 99.34%,含硫 0.38%,含砷 0.088% (表 4)。

表 4 闭路试验结果		/%					
Table 4 Results of closed-circuit test							
产品	产率	品位			回收率		
		WO ₃	S	As	WO ₃	S	As
硫砷精矿	36.04	0.66	43.54	7.06	0.66	98.47	97.85
钨精矿	63.96	55.64	0.38	0.088	99.34	1.53	2.15
原矿	100.00	35.82	15.93	2.60	100.00	100.00	100.00

3 结论

(1)由于该钨矿石中伴生的铜、钼、铋等有价值元素和有害元素砷不仅含量较高,而且其矿物种类较多,不同矿物的浮游性能存在差异,加之矿石中铁白云石、菱铁矿等碳酸盐矿物和磷灰石等酸溶物的含量较高,这些都对钨精矿的浮选脱硫降砷产生不利影响,造成钨精矿硫、砷含量超标,达不到优质钨精矿的质量要求;同时脱硫工艺还存在钨损失较大、生

产成本较高的问题。通过采用硫砷混合浮选工艺,配合高效的活化剂和捕收剂组合(AT608A+丁基黄药),实现了该钨矿石在非酸条件下硫、砷杂质的高效脱除。闭路试验获得 WO₃ 品位 55.64%、回收率 99.34% 的钨精矿,钨精矿含硫 0.38%,含砷 0.088%,获得硫砷精矿中含硫 43.54%、硫回收率 98.47%,含砷 7.06%、砷回收率 97.85%,硫砷精矿中 WO₃ 含量为 0.66%。

(2)该工艺采用的 BK546B 活化剂无毒、高效,不仅可实现钨精矿中硫砷杂质的高效脱除,而且可改善因使用硫酸而造成的操作不便和不良的作业环境。

参考文献:

[1] 徐晓萍,梁冬云,王国生. 广西某锑锌银钨多金属矿选矿工艺研究[J]. 有色金属(选矿部分),2011(6):1-3.

[2] 谭欣,王中明,赵杰,等. 某铜钨钼矿石浮选分离试验研究[J]. 中国矿业,2017,26(3):117-121.

[3] 肖军辉,樊珊萍,王振,等. 湖北低品位钨钼多金属矿综合回收试验研究[J]. 稀有金属,2013,37(4):656-665.

[4] 方能香,胡斌. 钼、铋、铜、钨多金属矿石选矿试验研究[J]. 金属矿山,2005(1):39-41.

[5] 谭欣,王中明,赵杰,等. 含钼、铜、锌、铋多金属硫化矿无氰分离工艺研究[J]. 稀有金属,2015,39(4):350-356.

[6] 刘日和. 黑钨矿伴生硫化矿回收工艺改进[J]. 江西有色金属,2005,19(2):23-25.

[7] 宋振国,孙传尧,王中明,等. 中国钨矿选矿工艺现状及展望[J]. 矿冶,2011,20(1):1-7.

[8] 孙传尧,程新朝,李长根. 钨钼钨萤石复杂多金属矿综合选矿新技术—柿竹园法[J]. 中国钨业,2004,19(5):8-13.

[9] 李贞. 细粒钨精矿脱硫降砷工艺的技术改造与生产实践[J]. 有色金属科学与工程,2011,2(4):63-66.

[10] 叶雪均,张亚娟,刘军. 某钨锡矿栎浮中尾矿钼铜锌浮选试验研究[J]. 中国钨业,2006,21(6):23-24.

[11] 刘磊,王双玉,孙晓华,等. 青海某铁铜矿铜、硫综合回收试验研究[J]. 矿产保护与利用,2017(6):52-56.

[12] 常永强,付毅. 越南某铜矿石选矿试验研究[J]. 矿产保护与利用,2013(4):16-19.

引用格式:谭欣,肖巧斌,刘书杰,等. 高硫砷钨矿石脱硫降砷浮选试验研究[J]. 矿产保护与利用,2019,39(2):18-22.
TAN Xin, XIAO Qiaobin, LIU Shujie, et al. Flotation study of sulfur and arsenic reducing on tungsten ore bearing high sulfur and arsenic[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2019, 39(2):18-22.