

浮选—焙烧磁选工艺回收豫西某金尾矿中的钨^{*}

乔小虎¹, 吕良^{2,3}, 岳铁兵^{2,3}, 李文军^{2,3}

(1. 中国黄金集团嵩县金牛有限责任公司, 河南 洛阳 471499; 2. 中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所, 河南 郑州 450006; 3. 自然资源部多金属矿评价与综合利用重点实验室, 河南 郑州 450006)

摘要:针对豫西某金尾矿中钨初步富集后品位难以提高的问题,从工艺矿物学角度出发,查明了影响钨提纯的主要原因,并据此开展了详细的钨精选试验研究。结果表明:(1)钨粗精矿中主要矿物为白钨矿、重晶石、碳酸盐,其可浮性相近,同时含有细粒嵌布的黄铁矿等,使得钨精矿品位较低,杂质硫元素含量高;(2)根据矿石性质,工艺采用“彼得洛夫法”加温精选除去碳酸盐矿物,调浆至酸性条件下浮选除去重晶石矿物,焙烧磁选工艺除去细粒嵌布黄铁矿,最终获得了白钨精矿 WO_3 品位 69.53%、回收率 86.27% 的选别指标。试验结果为该地区同类型尾矿资源综合利用提供了依据。

关键词:白钨矿;方解石;重晶石;磷灰石;浮选;焙烧;磁选;尾矿

中图分类号:TD926.4⁺2 文献标识码:A 文章编号:1001-0076(2019)04-0088-05

DOI:10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2019.04.015

Recovery of Tungsten from a Gold Tailings in Western Henan Province by Flotation – Roasting Magnetic Separation Process

QIAO Xiaohu¹, LYU Liang^{2,3}, YUE Tiebing^{2,3}, LI Wenjun^{2,3}

(1. China National Gold Group Songxian Jinniu Co., Ltd, Luoyang 471499, China; 2. Zhengzhou Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Zhengzhou 450006, China; 3. Key Laboratory of Polymetallic Ores Evaluation and Comprehensive Utilization, Ministry of Land and Resources, Zhengzhou 450006, China)

Abstract: In view of the difficulty in improving the grade of tungsten after preliminary enrichment in a gold tailings in Western Henan Province, the main factors affecting tungsten purification were identified from the point of process mineralogy, and a detailed experimental study on tungsten cleaning test was carried out accordingly. The results showed that the main minerals in tungsten concentrate were scheelite, barite and carbonate, which had similar floatability. Duo to the contained fine-grained pyrite, tungsten concentrate had low grade and high content of impurity sulfur. According to the nature of the ore, the tungsten concentrate WO_3 grade of 69.53% and the recovery of 86.27% was finally obtained under the process of fine-grained pyrite removed by calcined magnetic separation, the barite minerals removed by flotation under acidic conditions and the carbonate minerals removed by the heating cleaning test with the method of “Petrov method”. It provided a basis for the comprehensive utilization of the same type of tailings resources in this area.

Key words: scheelite; calcite; barite; apatite; flotation; roasting; magnetic separation; tailings

* 收稿日期:2019-05-07

作者简介:乔小虎(1968—),男,工程师,主要从事矿山管理,选矿工艺研发。

基金项目:通信作者:吕良(1978—),男,高级工程师,博士研究生,39248259@qq.com。

前言

随着豫西金矿资源多年开采,该地区金资源量及品位逐年下降,多数金矿山进入开发后期,已被列为危机矿山。金矿加工企业已将重点转移至其中的共生伴生矿物综合回收方面,如豫西地区金矿中普遍伴生钨矿资源,该类资源预计金储量大于5 t,钨储量大于10万t^[1]。但受限于对含钨资源矿石特性不明、前期研究基础薄弱,采用阴离子捕收剂经过一粗二精二扫获得的钨粗精矿含有重晶石、磷灰石、碳酸盐和残余的硫铁矿,严重影响了精选作业,使钨精矿品位较低,严重影响了企业的效益,同时也增加了后续冶炼加工能耗成本。基于此本文针对豫西某金尾矿中钨资源利用率低的问题,开展选钨精选试验,以提高钨精矿产品质量,为该地区同类型金钨资源综合回收提供指导。

1 矿石性质

试验样品来源于现场金尾矿经氧化矿浮选的钨粗精矿,为查明样品性质,对选矿工艺提供指导,分别进行多元素分析、钨物相分析、MLA矿物组成分析和钨的嵌布粒度检测分析,结果列于表1~表3。

表1 现场钨粗精矿多元素分析结果

Table 1 Multi-element analysis results of tungsten rough concentrate

元素	Au*	S	WO ₃	BaO	CO ₃ ²⁻
含量/%	0.53	1.78	4.25	5.06	22.88
元素	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
含量/%	15.17	28.33	4.08	13.82	2.87

*注:单位为g/t。

表2 现场钨粗精矿钨物相分析结果

Table 2 Phase analysis of tungsten rough concentrate

相别	白钨矿中的钨	黑钨矿中的钨	其它	合计
含量/%	4.03	0.18	0.04	4.25
分布率/%	94.82	4.24	0.94	100.00

表3 钨粗精矿的主要矿物组成 /%

Table 3 Mineral composition of tungsten rough concentrate

白钨矿	方解石	白云石	重晶石	石英	白云母	褐铁矿
5.50	17.50	13.22	7.67	20.88	13.23	12.81
黑钨矿	磷灰石	绿泥石	黄铁矿	黄铜矿	磁黄铁矿	菱铁矿
0.26	1.26	2.34	3.20	少量	少量	少量

由以上检测分析可知,现场钨粗精矿中的钨主要以白钨矿的形式存在,是主要的回收对象。由于

碳酸盐矿物及重晶石等与白钨矿可浮性相近,造成了钨粗精矿品位难以进一步提高。同时对白钨矿嵌布粒度检测表明,白钨矿多具有不规则状晶形,中细粒为主,占55.1%(图1),部分为粗粒,占28.57%,少量为细粒,约占16.33%。白钨矿主要呈他形粒状嵌布在石英脉中,或与云母等脉石矿物共生(图2),少量与黄铁矿共生。矿石中钨矿物的解离较好,92.73%的白钨矿已单体解理。

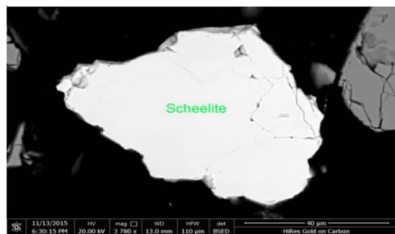


图1 已单体解离的中细粒白钨矿

Fig. 1 Medium-fine monomer dissociated scheelite

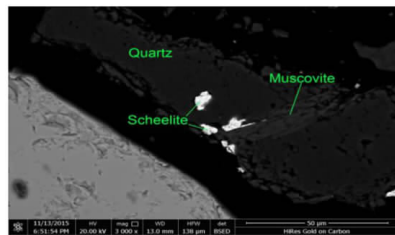


图2 细粒白钨矿包裹在石英颗粒中,与白云母连体

Fig. 2 Fine-grained scheelite encased in quartz particles and connected with muscovite

2 试验研究

2.1 试验原则流程的确定

工艺矿物学给出粗精矿中白钨矿已单体解离,因此无需再磨。而影响精矿品位不高的主要原因为可浮性相近的碱土金属矿物。对于易浮的方解石、白云石等碳酸盐矿物,常采用“彼得洛夫法”加温精选^[2-4]抛除。对于更为易浮的重晶石多在酸性条件下,采用栲胶、单宁酸、水玻璃等可获得较好的抑制效果^[5-7]。因此原则工艺流程确定为在先碱后酸环境中,分步去除影响白钨精矿品位的碳酸盐和重晶石矿物,与此同时其它脉石矿物如石英、云母等硅铝酸盐矿物也进一步受到抑制,最终达到提高白钨精矿品位的目的。

2.2 “彼得洛夫法”加温精选试验

为去除粗精矿中的碳酸盐,采用“彼得洛夫法”进行了加温精选试验,通过条件试验确定了最佳的

预处理及选别工艺条件,并据此进行了闭路浮选试验,工艺流程见图3,试验结果见表4。加温精矿 MLA 矿物含量鉴定结果见表5。

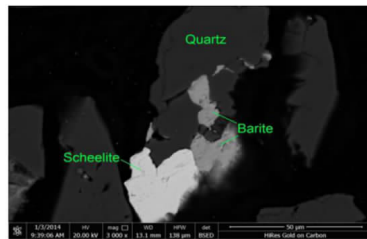


图4 白钨矿与重晶石、石英连体
Fig. 4 Connection of scheelite with barite and quartz

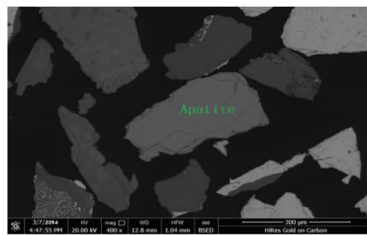


图5 单体解离的磷灰石
Fig. 5 Monomer dissociated apatite

表4 钨粗精矿加温精选闭路试验结果
Table 4 Closed circuit heating cleaning results of tungsten rough concentrate

产品名称	产率/%	品位/%		回收率/%	
		WO ₃	BaO	WO ₃	BaO
加温精矿	20.05	20.36	28.61	96.78	97.55
加温精尾	79.95	0.170	0.180	3.22	2.45
合计	100.00	4.22	5.88	100.00	100.00

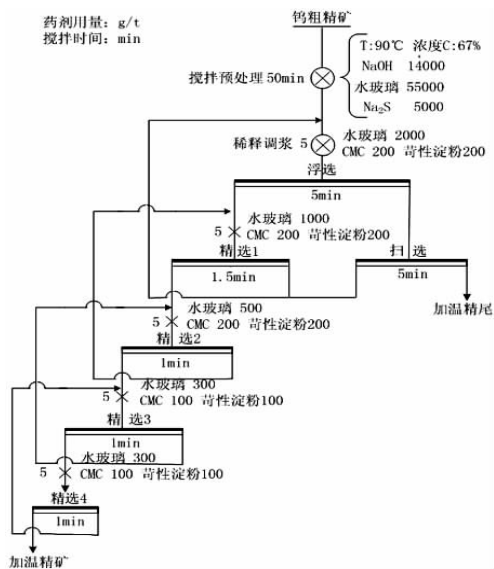


图3 钨粗精矿加温精选闭路试验工艺流程
Fig. 3 Closed circuit test process of heating cleaning tungsten rough concentrate

表5 加温浮选钨精矿矿物检测结果
Table 5 Testing results of tungsten concentrate by heating flotation

矿物	重晶石	白钨矿	磷灰石	黄铁矿
含量/%	47.18	25.27	7.71	4.39
矿物	菱锆矿	石英	黄铜矿	磁黄铁矿
含量/%	2.65	1.69	1.36	1.14

试验结果表明,通过加温精选白钨矿获得了有效富集,WO₃ 回收率达到97%。经光学显微镜和 MLA 分析得到加温精矿中主要矿物为重晶石、白钨矿、磷灰石和黄铁矿(图4、图5),含量在85%左右,对比精矿、粗精矿中这几种矿物主要元素分析,表明重晶石、磷灰石等杂质矿物与白钨矿同产率上浮,同时 MLA 分析中未见主要的碳酸盐矿物,说明“彼得洛夫法”对其重晶石、磷灰石起不到抑制作用,而对碳酸盐抑制效果明显,此阶段试验达到预期效果。

2.3 钨钡分离精选试验

根据上述分析,欲进一步提高白钨矿精矿品位,应抛除其中的重晶石、磷灰石等杂质矿物,文献资料表明,在酸性条件下,两种杂质矿物均可受到较好的抑制,基于此进一步开展钨精选段需要增加钨钡分离作业。通过条件试验确定了调整剂的种类和用量,在硫酸抑制的基础上配合水玻璃加强对重晶石等脉石的抑制,钨钡分离精选试验流程及条件见图6,试验结果见表6。

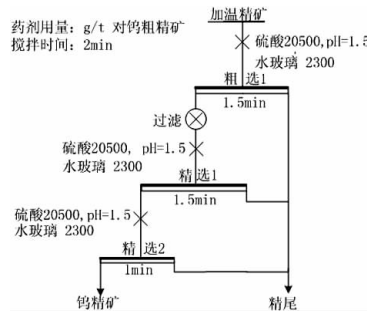


图6 钨钡分离精选试验流程
Fig. 6 Cleaning test flowsheet of the separation of scheelite - barite

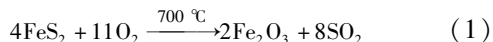
表6 钨钡分离精选试验结果
Table 6 Cleaning test results of separation of scheelite - barite

产品名称	作业产率/%	品位/%		作业回收率/%	
		WO ₃	BaO	WO ₃	BaO
钨精矿	36.02	51.62	4.29	89.21	5.41
精尾	63.98	3.52	42.26	10.79	94.59
合计	100.00	20.85	28.59	100.00	100.00

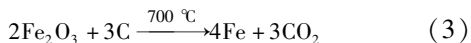
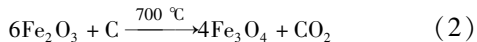
使用酸化水玻璃抑制脉石矿物,浮选指标得到了明显的改善,精矿 WO₃ 品位 51.62%, BaO、P₂O₅ 已分别降至 4.29%、0.58%, WO₃ 作业回收率 89.21%,总收率 86.34%。但精矿中连生有黄铁矿,矿物量 15% ~ 20%,硫化物中的硫含量为 10.28%,是白钨精矿冶炼过程中的有害杂质,因此需要进一步去除。

2.4 钨精矿冶金脱硫试验

工艺矿物学研究表明,精矿中部分黄铁矿与白钨矿呈连生体存在(图7,图8),采用浮选工艺无法有效降低硫含量或 WO₃ 损失严重。因此采用了焙烧处理,将黄铁矿中的硫转变为气体二氧化硫,反应的化学方程式为式(1)~(3):



反应后,黄铁矿中的铁转变为三氧化二铁。之后加入质量分数 0.76%(对原矿)活性炭,进行还原焙烧,将三氧化二铁转变为磁铁矿或单质铁通过弱磁选选出。反应化学方程式为:



焙烧脱硫—磁选除铁工艺流程见图9,试验结果见表7。

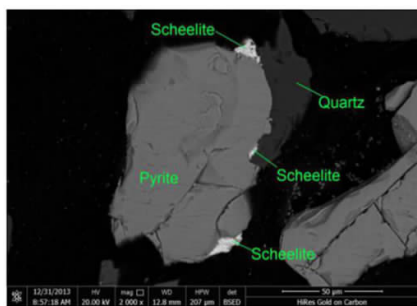


图7 微细粒白钨矿与石英、黄铁矿连体

Fig.7 Connection of fine-grained scheelite with quartz and pyrite

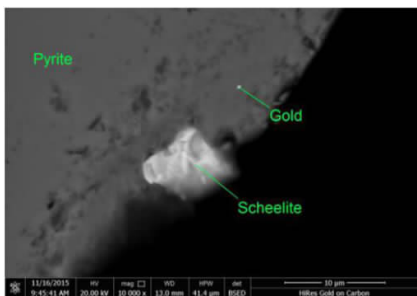


图8 黄铁矿包裹白钨矿、自然金

Fig.8 Scheelite and natural gold wrapped in pyrite

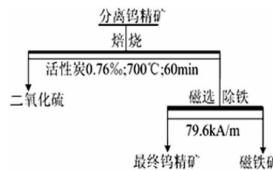


图9 钨精矿冶金脱硫试验流程

Fig.9 Metallurgical desulfurization testflowsheet of scheelite concentrate

表7 焙烧脱硫—磁选除铁试验结果

Table 7 Test results of roasting desulfurization - magnetic separation

产品	产率/%	品位/%		回收率/%	
		WO ₃	BaO	WO ₃	BaO
分离钨精矿	7.22	51.62	4.29	86.34	5.28
焙烧后	6.26	57.44	/	86.34	5.28
二氧化硫	0.96	/	/	/	/
磁选后	4.92	69.53	7.34	86.27	5.26
磁性铁	1.34	/	/	/	/

试验结果表明,脱除黄铁矿后,白钨精矿品位得到了进一步的提高,最终钨精矿 WO₃ 品位69.53%,作业回收率 99.92%,精选段选冶总回收率 86.27%。精矿中全硫含量为 1.91%,硫作为白钨精矿湿冶碱溶过程中的有害元素,主要是因为黄铁矿等硫化物易于在白钨精矿湿冶(中温碱溶)过程中溶出,影响产品品质,而此精矿中硫酸钡中的硫含量为 1.54%,这部分硫在后续工艺中不溶出,其它矿物中的硫含量为 0.37%,符合钨精矿 YS/T 231 - 2007 一类特级白钨精矿的标准。

3 结论

(1) 针对豫西某金尾矿中获得钨粗精矿品位难以提高的问题,从工艺矿物学角度出发,查明了主要的影响因素:与白钨矿可浮性相近的碱土金属矿物,方解石、重晶石进入泡沫产品,影响了产品质量。

(2) 选矿工艺采用“彼得洛夫法”“酸法抑钼”,针对性地分步去除了杂质碳酸盐矿物和重晶石,大幅提高了产品品质。

(3) 针对加温精矿中有害元素硫,分析了矿物来源及嵌布形态,采用火法冶金工艺进一步提高了钨精矿品位,同时消除了硫化物中的硫给后续白钨冶炼工艺带来的影响。

(4) 通过白钨精选段选冶联合工艺,最终获得白钨精矿 WO₃ 品位 69.53%、回收率 86.27% 的选别指标。降低了下步冶炼工艺成本,为该地区同类型尾矿资源综合利用提供了依据。

参考文献:

[1] 李文军,岳铁兵. 豫西某金钨矿综合利用试验研究[J]. 矿产保护与利用,2017(3):47-51.

[2] 孟祥松,刘源超. 南某白钨粗精矿加温精选试验研究[J]. 中国钨业,2015,30(4):37-41.

[3] 孙伟,宋韶博. 水玻璃及其在白钨矿浮选中的应用和分析[J]. 中国钨业,2013,28(4):22-25.

[4] 王纪镇,印万忠,李振. 白钨矿与方解石浮选行为的差异及其机理研究[J]. 矿产保护与利用,2016(4):41-46.

[5] 李文军,岳铁兵,吕良. 某重晶石型白钨粗精矿精选提质试

验研究[J]. 矿产保护与利用,2017(5):44-48.

[6] 毕克俊,方建军. 重晶石浮选药剂研究现状[J]. 矿产保护与利用,2015(4):57-61.

[7] 袁华玮,刘全军. 云南某萤石与重晶石共生矿选矿工艺[J]. 过程工程学报,2015,15(5):807-812.

[8] 钟康年,韩英. 磷灰石与白云石的浮选分离[J]. 有色金属,1994,5(2):31-38.

[9] 孙伟,陈臣,刘令. 某硅钙质胶磷矿双反浮选试验研究[J]. 化工矿物与加工,2011(9):1-2.

引用格式:乔小虎,吕良,岳铁兵,等. 浮选-焙烧磁选工艺回收豫西某金尾矿中的钨[J]. 矿产保护与利用,2019,39(4):88-92.

QIAO Xiaohu, LYU Liang, YUE Tiebing, et al. Recovery of tungsten from a gold tailings in western Henan province by flotation-roasting magnetic separation process[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2019, 39(4):88-92.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn

(上接第18页)

配比试验研究[J]. 矿冶工程,2015,35(4):9-11.

[18] 刘小力,高忠民,唐飞勇. 磷石膏充填采矿技术及经济环境效益评价[J]. 武汉工程大学学报,2011,33(3):107-110.

[19] 孙昌禹,薛志忠,王文成,等. 磷石膏对滨海盐碱土的改良效果研究[J]. 中国园艺文摘,2012(2):23-24.

[20] 王建峰,马玉洁. 磷石膏土壤改良玉米试验初报[J]. 农业科技与信息,2017(8):81-82.

[21] 桂丕,李化山,田冬,等. 组合改良剂对天津滨海盐碱土的改良效应[J]. 安徽农业科技,2018,46(6):117-120.

[22] 许敬敬,张乃明. 磷石膏的农业利用研究进展[J]. 磷肥与复肥,2017,32(9):34-38.

[23] 尹元萍,舒艺周,董文汉,等. 连续3年施用磷石膏对红壤理化性质的影响[J]. 西南农业学报,2016,29(9):2197-2192.

[24] 黄宾,杜之方,张宜茂,等. 磷石膏在花生作物上的肥效试验总结[J]. 硫磷设计与粉体工程,2000(5):47-48.

[25] 蔡良,王德清,董翔云,等. 磷石膏在几种蔬菜作物上的肥效研究[J]. 磷肥与复肥,1995(2):71-74.

[26] 吴雨龙. 磷石膏化工利用的工艺分析[J]. 化工技术与开发,2012,41(6):41-44.

[27] 何兵兵,胡宏,薛绍秀,等. 磷石膏制硫酸铵的反应机理与动力学实验研究[J]. 化学工程,2017,45(5):68-71,78.

[28] 张天毅,胡宏,何兵兵,等. 磷石膏制硫酸铵与副产碳酸钙工艺研究[J]. 化工矿物与加工,2017(2):31-34.

[29] 汪家铭. 瓮福集团建成磷石膏综合利用制硫酸铵装置[J]. 硫磷设计与粉体工程,2013(1):43.

[30] 周智武,金苏闽. 我国磷石膏综合利用技术进展[J]. 硫酸工业,2013(2):5-7.

[31] 陈代伟,郭亚飞,邓天龙. 硫酸钾生产工艺研究现状[J]. 无机

盐工业,2010,42(4):4-6.

[32] 刘晓红. 磷石膏制硫酸钾中试研究[J]. 环境工程,2004,22(4):76-78.

[33] 邓林. 磷石膏两步转化制备硫酸钾工艺研究[J]. 硫磷设计与粉体工程,2015(4):18-22.

[34] 刘忠华,唐建华,沈思,等. 磷石膏两步法制备硫酸钾工艺研究[J]. 化学工程师,2015,233(2):60-62.

[35] 何润林. 磷石膏制备 K_2SO_4 与 $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 新工艺研究[J]. 硫酸工业,2018(8):21-24.

[36] 杨松,金会心,王眉龙. 从伴生稀土磷矿中回收稀土的研究进展[J]. 湿法冶金,2015,34(2):92-95.

[37] 郑凯,夏勇,温小英,等. 从伴生稀土磷矿中富集与提取稀土元素的研究进展[J]. 矿产保护与利用,2017(5):93-98.

[38] 杨启山,殷宪国. 从磷石膏浸取液结晶出的硫酸稀土转化为氯化稀土的方法:200810068761.5[P]. 2009-12-09.

[39] 杨启山,殷宪国. 从磷石膏中回收稀土的一种方法:200810068762.X[P]. 2009-12-09.

[40] 杨启山,鲁毅强,曹艳秋,等. 对磷块岩矿综合利用清洁化生产及从中提取稀土的工艺:200710002711.2[P]. 2008-05-28.

[41] 殷宪国. 从磷石膏中提取稀土的方法:200710053196.0[P]. 2009-03-18.

[42] 殷宪国. 氟化物沉淀法从磷石膏浸取液中回收稀土的方法:200710168380.X[P]. 2009-05-27.

[43] 童俊. “十三五”磷石膏处理处置现状及展望[J]. 建材发展导向,2018(16):6-11.

[44] 廖莹. 论磷石膏的综合利用现状及发展方向[J]. 化工设计,2018,28(4):27-29.

引用格式:张利珍,张永兴,张秀峰,等. 中国磷石膏资源化综合利用研究进展[J]. 矿产保护与利用,2019,39(4):14-18,92.

ZHANG lizhen, ZHANG Yongxing, ZHANG Xiufeng, et al. Research progress on resource utilization of phosphogypsum in China[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2019, 39(4):14-18,92.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn