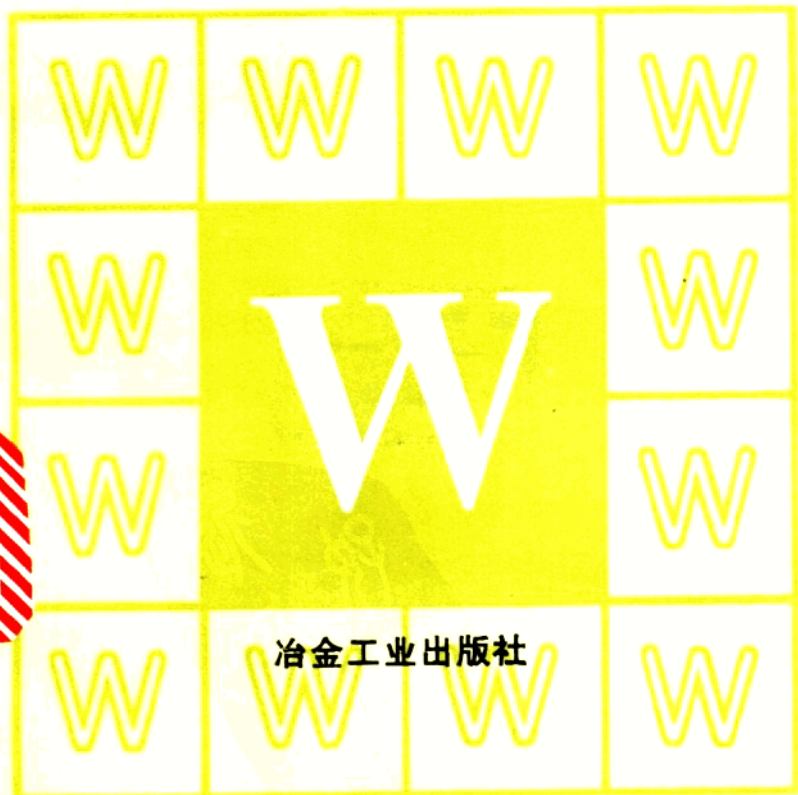


华南钨矿 工艺矿物学

许德清 编著



华南钨矿工艺矿物学

许德清 编著

冶金工业出版社

1997

内 容 简 介

本书较全面、系统地反映了我国华南钨矿工艺矿物学全貌。书中介绍了华南钨矿的钨及伴生有价元素和影响钨精矿质量的杂质元素的赋存状态；主要矿物的化学组成、物理性质、可选性质、嵌布特征等工艺矿物学特性，尤其是我国学者对矿物可浮性的研究成果；单体解高度测定、化学物相分析、元素在矿石中的分配计算等研究方法，通过实例纠正错误、总结经验；以及选矿现状和进一步提高综合回收率、提高选厂效益的途径等。

本书可供从事地质矿物及选矿工作人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

华南钨矿工艺矿物学/许德清编著. -北京:冶金工业出版社, 1997. 9

ISBN 7-5024-2099-1

I. 华… I. 许… II. 钨矿物-矿物学. 工艺 N. TD954

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (97) 第 16013 号

出版人 卿启云 (北京沙滩嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009)

责任编辑: 黄淦祥

北京昌平新兴胶印厂印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销

1997 年 11 月第 1 版, 1997 年 11 月第 1 次印刷

850mm×1168mm 1/32; 9.125 印张; 244 千字; 282 页; 1—500 册

18.00 元

前 言

在过去的一年里，首先是接受中国有色金属学会选矿学术委员会的邀请，参加《工艺矿物学手册》的编写，完成了七个矿种、外加矿石工艺类型划分共八部分的初稿；接着是利用工余和业余时间，完成本书的编著。

我国是钨资源大国，储量和产量均居世界首位。主要产地集中在华南地区，以黑钨矿—石英脉型矿床最具特色、最为丰富。经40多年的社会主义生产建设和科学研究，在钨矿地质和采、选工艺方面皆取得了丰硕成果，技术经济指标处于世界先进行列。毫无疑问，工艺矿物学工作为此做出了应有的贡献。但是由于工艺矿物学真正成为一门独立的边缘学科，在国际和国内科技交流中占有一席之地时间仅仅十几年，所以包括钨矿在内，许多矿种的工艺矿物学研究成果尚未系统地进行总结。

赣州有色冶金研究所自1952年成立之日起，主要就是从事华南钨矿采、选、冶工艺研究，曾誉为中国钨业研究中心。在中国选矿科技情报网工艺矿物网技术委员会的几次会议期间，一些选矿界的老专家和工艺矿物学界的同仁对笔者说：你们（赣州有色冶金研究所）应该组织力量总结钨的选矿和工艺矿物学研究成果，写些文章参加国际学术交流，有条件写两本专著。1995年在郑州会议期间谈到这个问题时，冶金工业出版社的黄淦祥编辑更是激励说：你们写，我给你们编辑出版。在这个背景下，似乎无形中产生了一种责无旁贷的感觉。作为在赣州所从事工艺矿物学工作23年的、即将退役的老兵，总结一下主要的研究成果和阅读心得，也可谓正是其时！尽管水平有限，只当抛砖引玉。

本书写作的基本思想，是使读者对华南钨矿的钨及伴生有价元素和影响钨精矿质量的杂质元素的赋存状态；主要矿物的化学

组成、物理性质、可浮性质、嵌布特征等工艺矿物学特性；单体解离度测定、化学物相分析、元素在矿石中的分配计算等研究方法；以及选矿现状和进一步提高综合回收率、提高选厂效益的途径等有一个全貌的了解。在资料取舍和文字叙述上，既注意与矿床地质的天然关系，又强调与选冶工艺的生产实践关系，始终突出工艺矿物学的特点，尽可能做到比较丰富、全面、反映现实，有一定代表性。在讨论研究方法的时候不作一般性的论述，而是从实际出发，从实例出发，分析存在的差错和问题，推荐成功的经验。但是由于笔者的水平有限，退休前的时间也有限，书中的纰漏在所难免。敬请读者批评指正。

本书的出版，首先要感谢中国有色金属工业总公司科技部，感谢我们的所长丁嘉榆和熊大和博士，以及刘世胜、袁源明、刘彦等同志的关心和大力支持，使得我既能安心写作，又不必为出版经费操心。再是要感谢吴自兰同志，她不仅代我完成了不少日常科研、生产工作，还为本书描绘了不少图表。三是要感谢出版社及有关专家对书稿的认真评审和编辑，使本书得以迅速出版。

作者

1996.8

目 录

1 绪论

1.1 工艺矿物学的基本概念	1
1.2 我国钨资源的世界地位	2
1.3 钨的物理性质	4
1.4 钨的化学性质	7
1.4.1 钨与气体及酸、碱等介质的作用	8
1.4.2 钨的氧化物的性质	9
1.4.3 钨酸	11
1.4.4 钨酸盐	11
1.5 钨的应用	13

2 钨矿地质及选矿概况

2.1 钨矿床工业类型	16
2.2 各类钨矿床地质特征	16
2.2.1 石英脉型钨矿床	16
2.2.2 砂卡岩型钨矿床	32
2.2.3 细脉浸染型钨矿床	37
2.2.4 层控及层状钨矿床	40
2.3 钨矿选矿概况	42
2.3.1 黑钨矿石的选矿	42
2.3.2 白钨矿石的选矿	55

3 钨矿石工艺类型

3.1 矿石工艺类型的意义	61
---------------------	----

3.2	钨矿石工艺类型的划分准则	62
3.2.1	钨矿物种类和比例	62
3.2.2	伴生矿物组和有害杂质矿物种类	63
3.2.3	可选性等级	63
3.3	钨矿石工艺类型及实例	64

4 钨的工艺矿物学

4.1	钨的矿物	70
4.1.1	黑钨矿	70
4.1.2	白钨矿	87
4.1.3	钨铋矿	92
4.2	黑钨矿和白钨矿的可溶性及化学物相分析	92
4.2.1	黑钨矿和白钨矿的可溶性	92
4.2.2	钨的化学物相分析	95
4.3	钨矿物单体解离度的测定	97
4.4	钨矿物的产状及嵌布特征	105
4.5	钨在矿石中的分配计算	108
4.6	钨矿床中气—液包裹体的研究	112
4.7	黑钨矿和白钨矿的合成实验	116

5 伴生有价值元素的工艺矿物学

5.1	锡	123
5.1.1	锡的矿物	123
5.1.2	锡的化学物相分析	132
5.1.3	锡矿物的产状及嵌布特征	134
5.2	钼	137
5.2.1	钼的矿物	137
5.2.2	钼的化学物相分析	145
5.2.3	辉钼矿的产状及嵌布特征	147
5.3	铋	147

5.3.1	铋的矿物	148
5.3.2	钨选厂的副产铋精矿	168
5.4	铅	170
5.5	锌和镉	174
5.6	铜	178
5.6.1	铜的矿物	178
5.6.2	钨选厂副产铜精矿	190
5.7	硫和砷	191
5.8	银	194
5.8.1	伴生银含量及与铅、铋的相关分析	195
5.8.2	矿石中伴生银的分配计算	196
5.8.3	银在各种载体矿物中的赋存状态	211
5.8.4	银赋存状态与成矿作用的关系	220
5.9	铌、钽、钨	222
5.10	稀土	225
5.11	铍	229
5.12	硒、碲	230

6 影响钨精矿质量的杂质元素赋存状态

6.1	磷	237
6.2	砷	242
6.3	钙	242
6.4	锰和钼	246
6.5	小结	248

7 钨选厂综合回收现状及前景

7.1	主要伴生有价元素在选矿产物中的分布	250
7.2	提高副产金属回收率的可能性及途径	257
7.2.1	减少手选废石中的金属损失	257
7.2.2	降低重选尾矿的金属损失	258

7.2.3 改善细泥中伴生金属矿物的回收	259
7.2.4 优化精选段的综合回收工艺	260
7.2.5 推广选—冶联合工艺	262
主要参考文献	279

1 绪 论

1.1 工艺矿物学的基本概念

工艺矿物学属应用矿物学的范畴。它不仅研究天然矿物和矿产资源的性质，还研究人们在提取、应用矿产资源过程中发生的变化，为制订和改进加工工艺，预测和控制工艺过程，以及解释机理提供依据。因此，工艺矿物学是把矿物学与工艺学连结起来的一门边缘学科。其中，与选矿工艺相连结的矿物学研究称为选矿工艺矿物学。换句话说，选矿工艺矿物学，是指导和服务于选冶工艺研究的矿物学。

选矿工艺矿物学的任务，是为选择和制定合理的选冶工艺方案，预测和评价技术经济指标，检查和改善流程结构，以及配合选冶理论研究提供依据，以达到充分综合利用矿产资源的的目的。主要的研究内容可概括为五个方面^[1]：

(1) 化学组成和矿物组成。

(2) 有价值元素和有害元素在矿石中的分布，赋存状态，以及各相态的含量。

(3) 矿物的晶体化学特性，物理、化学、表面物理和表面化学性质，以及如何利用和改变这些性质为选冶工艺服务。

(4) 矿物的形态、粒度、分布、相互关系、嵌布类型，以及它们与碎矿、磨矿、分选之间的关系。

(5) 矿物在选冶工艺过程中的性状及变化情况。

大量的实践经验，以及某些仅仅靠有用元素含量评价矿床、盲目建矿，结果因不能获得商品精矿而被迫下马的教训表明，在合理开发和利用矿产资源中，工艺矿物学研究是不可缺少的基础研究。正如选矿界老前辈余兴远高工指出的：“无论是新的矿产资源

的开发, 新的选冶流程的确定, 或是以更合理地利用已开发的资源为目的的旧流程改造, 都必须建立在充分掌握物料的工艺特性, 即对构成物料的各矿物的工艺性质, 以及它们在工艺过程中所经历的变化有充分了解的基础。……没有这部分工作, 谈新的选冶工艺的诞生是不可思议的^[2]。”

1.2 我国钨资源的世界地位

我国钨资源十分丰富。自1908年在赣南大余县西华山首次发现钨矿起, 至今已在27个省、市、自治区发现了钨矿, 其储量和产量均居世界首位。从美国矿务局1994年发表的世界钨储量数据(表1-1)和钨精矿矿山产量数据(表1-2)可知: 我国的钨储量占世界总储量的44.35%, 储量基础占世界的41.52%; 钨精矿产量多年来皆占世界产量的60%以上。

表 1-1 世界各国钨储量、储量基础表

(单位: kt 钨)^[3]

国 家	储 量	储量基础
中国	1020	1370
加拿大	260	493
俄罗斯	250	355
美国	150	210
韩国	58	77
玻利维亚	53	105
泰国	30	30
葡萄牙	26	26
巴西	20	20
法国	20	20
缅甸	15	34
奥地利	10	15
澳大利亚	5	129
其他国家	347	440
世界总计	2300	3300

表 1-2 钨精矿的矿山产量 (单位: t 钨)^[4]

年份	1989	1990	1991	1992	1993	1994
澳大利亚	1330	1150	200	100	50	50
奥地利	1500	1500	1450	1600	300	0
玻利维亚	1000	1050	1150	800	400	450
巴西	600	400	250	100	100	100
缅甸	300	300	300	300	300	150
日本	250	230	250	350	110	0
韩国	1540	1250	850	200	0	0
秘鲁	925	1000	1050	850	350	450
葡萄牙	1300	1350	970	1000	700	0
瑞典	250	0	0	0	0	0
泰国	500	500	600	300	200	100
美国	400	450	200	20	40	30
其他	200	375	425	400	270	300
以上经济国家 总计	10095	9555	7695	5960	2820	1630
中国 ^①	29400	28300	27200	20600	16700	15600
独联体 ^①	8300	8300	7300	6100	5600	2900
其他非市场经 济国家 ^①	900	800	700	600	500	500
世界总计	48695	46955	42895	33260	5620 ^②	20630

①估计; ②应为 25620——编者注。

我国是最大的钨出口国。市场经济国家消费的钨大部分从我国进口(表 1-3)。在国际钨贸易中,乃至整个钨行业中,我国处于举足轻重的地位。

表 1-3 钨消费量 (单位: t 钨)^[4]

年份	1989	1990	1991	1992	1993	1994
市场经济国家精矿消费量						
美国	7800	7330	6200	4310	3340	4200
日本	1570	1710	940	740	310	200
西欧	5050	3200	2550	1990	800	1000
其他	3000	2700	2500	1630	800	300
总计	17420	14940	12190	8670	5330	5700
中间产品进口量						
从中国进入市场经济国家的钨酸盐、氧化物、钨铁	12950	11720	12450	9260	14520	6300
从独联体进入市场经济国家的氧化物和钨铁	0	0	0	0	400	1200
非市场经济国家消费量(估计)(相当于精矿量)						
中国	10670	9855	9970	10400	10800	11000
独联体	20000	20000	15000	11400	5200	6200
总表观消费量	61040	56515	49610	39730	36250	40400

1.3 钨的物理性质

表 1-4 列举了钨的重要的物理常数。熔点高，蒸气压低，具有良好的导电性，以及硬度大（表 1-5），高温强度高（图 1-1 和图 1-2）是钨的重要性质。加之化学稳定性强，因此被广泛用于国民经济各部门。

表 1-4 钨的一些物理常数^[5]

原子序数		74
平均原子量		183.85
密度		19.30g/cm ³
晶格类型及参数		α -W 呈体心立方晶格
630 C 以上稳定		$a=0.316\text{nm}$
630 C 以下稳定		β -W 呈立方晶格
		$a=0.504\text{nm}$
熔点/C		(3380±10) C
熔化热/J·mol ⁻¹		35195.6
升华热（在熔点温度下）/J·g ⁻¹		4389
比热容/J·g ⁻¹ ·c ⁻¹	20 C	0.134
	500 C	0.142
	1000 C	0.150
	2000 C	0.171
导热率/J (cm·s·c) ⁻¹	20 C	1.672
	500 C	1.212
	2000 C	1.25
沸点/C		5900~6000
蒸发热（在沸点温度下）/kJ·kg ⁻¹		495.29
蒸气压/Pa	2230 C	1.73×10 ⁻⁶
	2730 C	8.73×10 ⁻³
	3990 C	133.3
	5927 C	101308
蒸发速度/g·cm ⁻² ·s ⁻¹	2330 C	2.03×10 ⁻²

续表 1-4

线膨胀系数	2730 C	9.69×10^{-7}
	3030 C	1.60×10^{-5}
	27 C	4.4×10^{-5}
	500 C	4.6×10^{-5}
	1000 C	5.2×10^{-5}
比电阻/ $\mu\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$	2000 C	6.2×10^{-5}
	-196 C	0.61
	20 C	5.5
	1000 C	34
比电阻温度系数 (0~100 C)	2000 C	66
		0.0046
电子发射电流 (2730 C) / $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$		14150
辐射能 (2700 C) / $\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$		153.0
电子逸出功平均值/eV		4.55
热中子吸收截面/ $\text{kPa} \cdot \text{原子}^{-1}$		$19.2 \times 10^2 \pm 1$
原子半径/nm		0.1668
离子半径/nm		0.068 (W^{1+}), 0.065 (W^{6+})

表 1-5 多晶钨和单晶钨样品的显微硬度^[6]

1. 在不同载荷下各种钨多晶样品的维氏显微硬度 Hv								
样 品	施加不同载荷时的 $\text{Hv}/\text{kg} \cdot \text{mm}^{-2}$ ^①							
	100g	200g	300g	500g				
正常地掺杂钾、硅和氧化铝的多晶钨								
旋锻件, 退火的	392(10)	379(15)	363(15)	357(9)				
轧制和再结晶的	401(12)	393(11)	384(5)	372(9)				
旋锻状态钨条	498(16)	474(12)	475(15)	463(13)				
无掺杂电子注熔炼钨	397(9)	386(10)	374(14)	363(9)				
2. 在不同载荷下钨单晶体各晶相的维氏显微硬度 Hv								
压痕面	$\text{Hv}/\text{kg} \cdot \text{mm}^{-2}$ ^②							
	施加不同载荷时在频奇 (Pintsch) 丝上生长的钨单晶				施加不同载荷时区域熔炼单晶			
	100g	200g	300g	500g	100g	200g	300g	500g
(100)	360(6)	362(5)	352(6)	350(5)	361(12)	349(6)	350(10)	340(6)
(110)	395(9)	389(7)	385(6)	380(4)	405(15)	390(7)	383(8)	373(6)
(111)	408(12)	410(11)	394(11)	380(6)	396(9)	382(6)	393(8)	387(6)

① 括号中数值为相应于 20 个压痕的标准偏差。

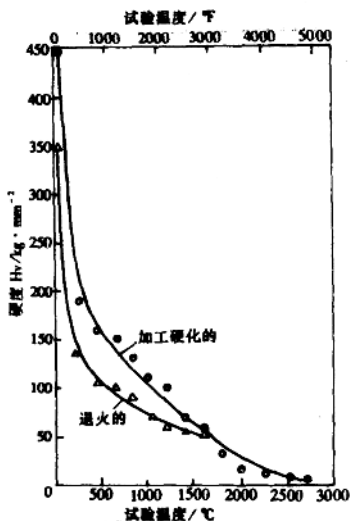


图 1-1 在 25~2700°C 温度内钨的硬度与温度的函数关系
 (据 Pisarenko 等人, 1962)^[6]
 (试验温度 $\times 10^{-2}$, 原书如此。应是 $\times 10^2$)

钨的机械性质与机械加工和热处理前的制取方法、杂质含量和添加剂有很大的关系, 而且受变形速度的影响——尤其在由塑态向脆态转变的温度范围内更是如此。熔铸钨和粉末冶金钨的机械性能列于表 1-6。经各种加工的钨材的强度极限列于表 1-7。

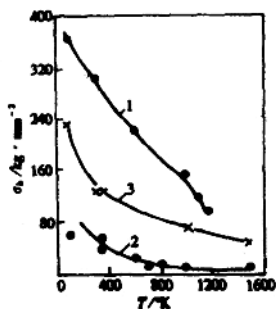


图 1-2 强度极限与温度的关系曲线^[5]
 1—拉伸钨丝；2—经 2730°C 再结晶的拉伸钨丝；
 3—用钨丝加热法制得的单晶钨丝

表 1-6 熔铸钨和粉末冶金钨的机械性能^[3]

材料来源	温度/°C	σ_b / kg·mm ⁻²	$\sigma_{0.2}$ / kg·mm ⁻²	$\sigma/\%$	σ_{100} / kg·mm ⁻²
再结晶后的 电弧熔 铸钨	326	41.8	20.2	16	
	649	31.2	10.7	55	
	871	25.6	10.2	58	
	1093	23.5	9.0	52	
	1095	23			15.5
	1205				13.3
经 1000°C, 1h 退火的 熔铸钨	20	141	0.2		
	93	101	3.3		
	316	72	25.0		
	638	57	18		
	1093	41	15		
	1370	15.5			
经再结晶 后的粉末 冶金钨	1370	22.5			
	1650	13.3			
	1925	7.7			
	2205	6.3			

表 1-7 经各种加工的钨材的强度极限 σ_b ^[5]

旋锻钨杆		拉伸钨丝		钨箔片	
直径/mm	kg·mm ⁻²	直径/mm	kg·mm ⁻²	厚度/mm	kg·mm ⁻²
6.35	49	0.635	157	1.02	84
2.54	105	0.254	175	0.508	140
1.27	140	0.127	210	0.254	210
		0.013	420		

1.4 钨的化学性质

钨在化学上可呈-2价到+6价的多种氧化态。其中以+6价最稳定。钨具有较高的离子电位(+6价为9.78)，具有很强的形成络合物的倾向。大多数钨的化合物是以阴离子 WO_4^{2-} 的盐的形式存在。在酸性介质中还以多钨酸根或钨的杂多酸根存在。

1.4.1 钨与气体及酸、碱等介质的作用

从钨在酸、碱等介质中的抗腐蚀性能（表 1-8），以及与各种气体的作用特性（表 1-9）可以看出，钨的化学稳定性较强。

表 1-8 钨的抗腐蚀性能^[5]

腐蚀介质	钨的行为
盐酸、硫酸、硝酸、氢氟酸	在冷的、稀的或浓的酸中稳定。在 90~100℃ 下的稀酸或浓酸中；在盐酸和硫酸微被腐蚀；被硝酸侵蚀得较厉害，在氢氟酸中稳定
王水	冷时，实际不起作用；加热时，迅速被锈蚀
硫酸与硝酸的混合酸	常温下钨稳定（该溶液用于钨螺旋丝生产中溶解除去钼芯子）
氢氟酸与硝酸的混合酸、双氧水	钨均被溶解
碱溶液	在冷的苛性钠、钾水溶液中稳定。有氧存在并加热时略被侵蚀。熔融的苛性钠、钾或其碳酸盐在空气氧存在下慢慢氧化；有氧化剂如 KNO ₃ 、NaNO ₃ 、KNO ₂ 、KClO ₃ 、PbO ₂ 等存在时，则迅速被氧化
氨水	与氨水不起作用，有 H ₂ O ₂ 存在时，则微被腐蚀
硫	熔融或沸腾时，慢慢被锈蚀
汞、汞蒸气	实际不起作用

表 1-9 钨与气体的作用特性^①

与氧的作用	
350~500℃	钨氧化缓慢，表面被 WO ₂ 保护薄膜覆盖，钨氧化服从 $(\frac{\Delta m}{A})^2 = K_0 \tau + b$ 抛物线关系。式中 Δm —样品质量变化；A—表面积； τ —时间；K ₀ —速度常数；b—常数。抛物线氧化的活化能 (43.6~45.6) × 4.18 kJ/mol
500~1000℃	氧化速度随温度的升高迅速增长，膜为 WO ₃ 和 WO ₂ 两层。服从 $(\frac{\Delta m}{A}) = K\tau$ 线性关系
1000~1300℃	在一定的压力下，WO ₃ 蒸发速度渐渐超过氧化膜生长速度，可观测到试样质量的减少
2000℃	氧化速度（质量减少速度）降低，因 WO ₃ 的高解压增加