

微细粒级黑钨矿 浮选过程强化与实践

艾光华 著

北 京

冶 金 工 业 出 版 社

2018

前 言

随着地球上矿物资源的不断开发和消耗,富矿和易处理的矿石资源日趋减少,如何高效利用品位低、嵌布粒度细的复杂矿石,已经成为我们正面临的挑战。在矿物加工过程中,为了使有用矿物的单体解离更充分,常常需要细磨矿石,细磨使矿物颗粒的表面性质及浮选行为发生了根本的改变,常规方法无法实现这些微细粒级有用矿物颗粒的高效回收。据统计,世界上 1/3 的磷酸盐、1/6 的铜矿物、1/5 的钨矿物、1/10 的铁矿物、1/2 的锡矿物都以微细粒的形态流失掉,造成资源的巨大浪费。微细粒级有用矿物难以回收不仅使有限的矿产资源被大量浪费,而且损失于尾矿中的金属也会对矿山周边环境造成不利的影响。因此,微细粒级有用矿物的高效回收是现代矿物加工领域面临的重大科学问题。

中国是世界上钨矿资源储量最丰富的国家。钨矿性脆,在破碎和磨矿过程中易粉碎泥化,在浮选过程中易成为微细粒矿,表面容易被其他细粒脉石污染,失去原来的浮选性能,导致选矿回收率低。随着品位低、性质复杂、嵌布粒度细的钨矿石入选比例逐年增大,微细粒级黑钨矿高效回收的问题更加突出。

目前,重选法是黑钨矿回收的主要方法,浮选法是白钨矿回收的主要方法,而对于黑白钨混合矿,以浮选法为主。钨矿物回收过程中的主要问题和难点主要体现在“黑钨矿难浮、微细粒级难回收,白钨矿精选难、选矿工艺流程长”。随着单一的黑钨矿资源的枯竭,深入研究微细粒级钨矿物的新药剂、新设备和新工艺,处理低品位难处理白钨矿、细粒级黑白钨混合矿及综合回收多金属矿中的钨矿物,提高钨资源的综合利用率势在必行。而对于在复杂低品位的多金属矿中回收细粒级黑白钨矿,采用“黑白钨混浮—加温精选”的主干工艺流程,

黑钨矿需重选加浮选联合流程回收, 导致回收流程长、回收率低, 这也是困扰诸多钨矿山选矿的难题。

因此, 本书针对复杂黑钨矿的浮选体系, 根据矿物表面性质、晶体结构、表面组分、荷电机理、矿浆中固液界面浮选药剂的吸附行为和矿物颗粒间界面作用, 实现可控调节, 拓展黑钨矿的浮选理论深度; 应用旋流-静态微泡浮选柱强化回收微细粒级黑钨矿, 开发复杂黑钨矿浮选新技术, 提高微细粒难处理黑钨矿资源的利用效率, 为我国钨矿山在微细粒钨矿物和钨细泥处理方面提供借鉴参考, 为微细粒黑钨矿石的选别和开发利用提供理论和技术支撑。另外, 可为其他与黑钨矿相似的微细粒级锌、锡、金、钼、铅锌等资源的分离与富集提供借鉴。

本书分为7章。第1章, 主要介绍了黑钨矿的资源现状和研究意义; 第2章, 主要介绍了黑钨矿的晶体结构、表面组分与界面性质, 捕收剂与矿物的可浮性等; 第3章, 介绍了浮选体系界面作用调控强化黑钨矿的浮选; 第4章, 主要对黑钨矿浮选过程特征与浮选速度模型进行了研究; 第5章, 主要对浮选柱强化黑钨矿分选过程及浮选动力学进行了研究; 第6章, 对微细粒级黑白钨矿短流程分选工艺进行了研究; 第7章, 介绍了复杂黑钨矿全粒级短流程分选过程强化的实践。

在编写过程中, 参考了矿物加工领域部分专家学者的著作和学术论文等资料, 在此一并表示感谢。

由于作者水平有限, 书中疏漏和不妥之处在所难免, 望读者批评指正。

艾光华

2017年11月

目 录

1 绪论	1
1.1 黑钨矿资源现状	1
1.2 国内外研究现状与进展	4
1.3 本书关注的问题与解决办法	19
2 矿物表面性质与可浮性	25
2.1 矿物的晶体结构	25
2.2 矿物的表面组分与界面性质	28
2.3 捕收剂与矿物的可浮性	37
2.4 小结	46
3 浮选体系界面作用调控强化黑钨矿浮选	47
3.1 固液界面矿物表面离子溶解与捕收剂定向吸附	47
3.2 固液界面浮选药剂分子间协同竞争作用机制	65
3.3 矿物颗粒间聚集和分散行为调控	79
3.4 矿物颗粒表面性质调控与颗粒间相互作用	85
3.5 小结	95
4 黑钨矿浮选过程特征与浮选速度模型研究	97
4.1 黑钨矿浮选过程研究	97
4.2 黑钨矿浮选动力学研究	103
4.3 小结	113
5 浮选柱强化黑钨矿分选过程及浮选动力学研究	115
5.1 微细粒级黑钨矿浮选机分选过程存在的问题	115
5.2 微细粒级黑钨矿柱式非线性分选过程的建立与设计	117
5.3 旋流-静态微泡浮选柱的浮选动力学研究	118
5.4 三段式柱分选过程总回收率模型	138

5.5	三段式柱分选过程模型品位模型	141
5.6	浮选柱的设计原则	150
5.7	浮选柱强化回收微细粒黑钨矿机制	152
5.8	小结	156
6	微细粒级黑白钨矿短流程分选工艺研究	158
6.1	矿石性质研究	158
6.2	试验流程方案的确定	159
6.3	“硫化矿浮选—黑白钨混浮—白钨加温精选—黑钨细泥浮选” 试验	160
6.4	“黑白钨混浮—高梯度磁选—黑钨浮选—白钨浮选”试验	174
6.5	“硫化矿浮选—高梯度磁选—黑钨浮选—白钨浮选”试验	176
6.6	试验方案对比及优化	189
6.7	小结	193
7	复杂黑钨矿全粒级短流程分选过程强化实践	195
7.1	矿石性质研究	195
7.2	现场的生产流程	198
7.3	新工艺流程改造和分选过程强化实践结果	198
7.4	一粗二精三段黑钨矿柱浮选短流程查定	217
7.5	黑钨浮选精矿和尾矿的物相分析	219
7.6	黑钨矿柱分选过程强化的优势分析	227
7.7	小结	228
	参考文献	229

1 绪 论

1.1 黑钨矿资源现状

钨是稀有金属，也是重要的战略物资，是国家保护开采的特定矿种。目前世界上开采出的钨矿，约 50% 用于优质钢的冶炼，约 35% 用于生产硬质钢，约 10% 用于制钨丝，还有约 5% 用于其他用途。钨的用途十分广泛，涉及矿山、冶金、机械、交通、电子、化工、航天等各个工业领域。

1.1.1 钨矿的种类

钨的重要矿物均为钨酸盐，在成矿作用过程中能与 $[\text{WO}_4]^{2-}$ 络阴离子结合的阳离子仅有几个，主要有 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Pb^{2+} ，其次为 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 等，因而矿物种类有限。目前在地壳中发现有 20 余种钨矿物和含钨矿物，如表 1-1 所示，即黑钨矿族：钨锰矿、钨铁矿、黑钨矿；白钨矿族：白钨矿（钙钨矿）、铜白钨矿；钨华类矿物：钨华、水钨华、高铁钨华、钼钨华、铜钨华、水钨铝矿；不常见的钨矿物：钨铅矿、斜钨铅矿、钼钨铅矿、钨锌矿、钨铋矿、铋钨烧绿石、钛钨钼矿（含钨）、硫钨矿；等。

表 1-1 目前自然界中已发现的钨矿物

矿物名称	分子式	矿物名称	分子式
黑钨矿(钨锰铁矿)	$(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$	钨铅矿	PbWO_4
白钨矿(钨酸钙或钙钨矿)	CaWO_4	斜钨铅矿	PbWO_4
钨铁矿	FeWO_4	钨锌矿	$(\text{Zn}, \text{Fe})\text{WO}_4$
钨锰矿	MnWO_4	钨铋矿	$\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{WO}_3$
钼白钨矿(钼钨钙矿)	$\text{Ca}(\text{Mo}, \text{W})\text{O}_4$	水钨铝矿	$\text{Al}(\text{OH})_2(\text{WO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
铜白钨矿	$(\text{Ca}, \text{Cu})\text{WO}_4$	钨华	H_2WO_4
蓟县矿	$\text{Pb}(\text{W}, \text{Fe})_2(\text{O}, \text{OH})_7$	水钨华	$\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
辉钨矿	WS_2	高铁钨华	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{WO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
钨钼铅矿	$\text{Pb}(\text{W}, \text{Mo})\text{O}_4$	铜钨华	$\text{CuWO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
钼钨铅矿	$3\text{PbWO}_4 \cdot \text{PbMoO}_4$	钼钨华	$\text{YW}_2\text{O}_6(\text{OH})_3$

尽管自然界已发现的钨矿物和含钨矿物有 20 余种,但其中具有经济开采价值的只有黑钨矿(钨锰铁矿)和白钨矿(钙钨矿)。黑钨矿 $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$ 中 $w(\text{WO}_3) = 76\%$; 白钨矿 CaWO_4 中 $w(\text{WO}_3) = 80.6\%$ 。其他诸如钨华 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、铜钨华 $\text{CuWO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、钨铅矿 PbWO_4 、钨钼铅矿 $(\text{Pb}, \text{Mo})\text{WO}_4$ 等无太大工业价值。主要钨矿物的物理性质见表 1-2。

表 1-2 主要钨矿物的物理性质

种类	钨铁矿	钨锰矿	钨锰铁矿	白钨矿
韧性	脆	脆	脆	脆
硬度	5~5.5	5~5.5	5~5.5	5~5.5
密度/ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	5900~6200	7100~7500	7200~7500	6800
磁性(比磁化率)	弱磁性(12)	弱磁性(8)	弱磁性(10)	无磁性(0.013)
颜色	黑色	褐红色	褐红及黑色	灰色、白色

(1) 黑钨矿 $((\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4)$ 。颜色有暗灰、淡红褐、淡褐黑、发褐及铁褐等颜色;半金属光泽、金属光泽及树脂光泽。通常为叶片状、弯曲片状、粒状和致密状,也有的呈厚板状、尖柱状等单斜晶系晶体,常与白色石英一起以脉络的形式充填在花岗岩及其附近的岩石裂缝中。硬度 5~5.5, 相对密度 7.1~7.5, 性脆, 有弱磁性。黑钨矿是炼钨和制造钨酸盐类的主要原料。三种黑钨矿族矿物的物理化学性质见表 1-3。

表 1-3 黑钨矿的物理化学性质

物理性质	钨铁矿	黑钨矿	钨锰矿
分子式	FeWO_4	$(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$	MnWO_4
$w(\text{WO}_3)/\%$	76.30	76.50	76.60
$a^{\text{①}}$	4.71	4.79	4.85
$b^{\text{①}}$	5.70	5.74	5.77
$c^{\text{①}}$	5.74	4.99	4.98
β	90°	$90^\circ 26'$	$90^\circ 53'$

① 单位为 $\text{\AA}$, $1\text{\AA} = 10^{-10}\text{m}$ 。

(2) 白钨矿 (CaWO_4) 。颜色为灰白色,也有黄褐、绿和淡红色等;油脂光泽。属正方晶系,形成双锥状的假八面体或板状晶体,晶面有时可见斜条纹,其中插生双晶者较为常见,也有的晶体呈皮壳状、肾状、粒状和致密块状。硬度 4.5~5, 相对密度 5.9~6.2, 性脆, 无磁性。受荧光灯照射时, 白钨矿可发出浅蓝色荧光。

1.1.2 我国钨矿储量分布及钨矿资源状况

钨在地壳中含量较少,只占地壳重的0.007%左右。世界钨矿资源主要集中于亚洲一带,而我国的钨矿储量占世界总储量的一半以上。我国是产钨大国,钨资源储量520万吨,占世界总储量的65%,产量及出口量均居世界第一,一向被国际称为“钨王国”。全国已探明钨矿储量分布涉及21个省(自治区、直辖市),其中保有储量在20万吨以上的有8个,依次为湖南179.89万吨、江西110.09万吨、河南62.85万吨、广西34.92万吨、福建30.67万吨、广东23.02万吨、甘肃22.29万吨、云南21.66万吨,合计485.39万吨,占全国钨保有储量的91.7%。

湖南、江西、河南三省的钨资源储量居全国前三位,其中湖南、江西两省的钨资源储量占全国的55.48%。湖南以白钨为主,江西以黑钨为主,其黑钨资源占全国黑钨资源总量的42.40%。另外广东、福建及广西等地钨矿也很丰富,矿石的开采品位一般为 $w(\text{WO}_3)=0.2\%\sim 0.5\%$ 。从全国大行政区分布来看,中南区占全国钨储量的58.2%,居首位,其次是华东区占28%、西北区占4.3%、西南占4.1%、东北区占3.2%、华北区占2.2%。在三大经济地区钨矿储量分布的比例为东部沿海地区占17.1%、中部地区占75.1%、西部地区占7.8%。

中国江西大余,有四百多处星罗棋布的钨矿点,是世界著名的“世界钨都”。我国湖南省郴州柿竹园是个“世界有色金属博物馆”,拥有140多种矿物,其中钨矿储量就占了当前世界总储量的四分之一。中国钨矿储量居世界首位,为国外30多个国家总储量(130万吨)的3倍多。国外钨矿的主要产地是加拿大、俄罗斯和美国。

钨矿是我国的优势矿产资源。现已发现并探明有储量的矿区252处,累计探明储量(WO_3)637.5万吨,其中A+B+C级储量232万吨,占36.4%。钨矿保有储量为529.08万吨,其中A+B+C级储量228.11万吨,占43.1%。

中国钨矿不仅储量居世界第一,而且产量和出口量长期以来也居世界第一,因而被被誉为“世界三个第一”。

1.1.3 我国钨资源特点

我国钨矿床的主要矿床类型。(1)石英脉型黑钨矿床。此类型矿床是我国钨矿的主要类型之一,具代表性的矿床有江西西华山钨矿、大吉山钨矿石英脉型黑钨矿。金属矿物主要为黑钨矿,其次为辉钼矿、辉铋矿、白钨矿、自然铋等。脉石矿物主要为石英,其次为黑云母、方解石等。(2)矽卡岩型白钨矿床。具有代表性的矿床有湖南瑶岗仙钨矿床、新田岭白钨矿床、柿竹园钨矿床、江西荡坪宝山矿床、江西修水香炉山白钨矿床、甘肃塔儿沟矽卡岩型白钨矿床。金属矿

物以白钨矿、方铅矿、闪锌矿、黄铜矿、黄铁矿为主,还有少量辉钼矿。脉石矿物为钙铁辉石、萤石、长石、方解石、阳起石、石榴子石、绿泥石等。(3) 细粒浸染型矿床。分为花岗岩型、云英岩型和斑岩型三类。代表性矿床为广东莲花山钨矿床、江西阳储岭钨钼矿床等。金属矿物以黑钨矿和白钨矿为主,其次是钨华、锡石、闪锌矿、黄铜矿、绿柱石等。脉石矿物以石英为主,其次为云母、萤石、方解石、叶蜡石等。全国 20 多个大型白钨矿床(白钨为主和含黑、白钨共生矿以及伴生有关的多金属矿床的白钨矿)和 3 个超大型白钨矿床(湖南柿竹园、豫西栾川和闽西行洛坑)。

我国钨资源特点:(1) 储量十分丰富,分布高度集中;(2) 矿床类型较全,成矿作用多样;(3) 矿床伴生组分多,综合利用价值大;(4) 富矿少、贫矿多,品位低;(5) 开发利用以黑钨矿为主。

我国钨矿资源储量虽然可观,但是无论是单一的黑钨矿床,还是黑白钨混合矿,多数细粒嵌布,极易泥化,表面容易被细粒级脉石矿物污染,失去原有的浮选性能,因此细粒黑钨矿物的回收非常困难,也容易流失。据报道,钨的回收率一般在 45% 以下,全世界每年约有五分之一的钨损失在细泥中。钨细泥浮选困难的原因是含有一些易浮的脉石,它们容易泥化,矿泥易浮。这些矿泥进入精矿,不但降低品位,而且影响冶炼。由于细粒矿泥具有质量小、比表面积大等特点,具有较强的药剂吸附力,吸附选择性差,这些均是导致细粒浮选速度变慢、选择性变差、回收率降低、浮选指标明显下降的原因。所以加强对微细粒黑钨矿的综合回收是有效、合理、充分利用黑白钨矿的重要途径,细粒技术的研究则尤为重要^[1-5]。

1.2 国内外研究现状与进展

1.2.1 微细粒黑钨矿选矿研究现状

1.2.1.1 微细粒黑钨矿选矿工艺研究现状

黑钨矿主要采用重选的方法,因为黑钨矿和白钨矿的密度比较大,而且采用重选法的优点也是显而易见的,其成本比较低,利于环保,但重选设备处理能力低,细泥回收效果差。磁选和电选在黑钨矿选矿中也有了广泛的应用,主要用于黑钨矿、白钨矿与锡石等矿物的分离。黑钨矿是弱磁性矿物,利用这一点可以把黑钨矿同白钨矿分离,高梯度磁选机和浮选柱的开发和应用为黑钨矿的选矿增添了新的活力。黑钨矿浮选的理论研究和工艺实践有了很大的开发。与重选相比,浮选法也有明显的优点,其设备配置简单,产品质量和回收率高^[6]。

王淀佐对 3 种不同的矿泥,给出了 3 种流程和药剂制度。对简单矿石用如图 1-1 所示的流程在弱碱性或中性矿浆中,添加油酸、甲苯腈酸或苯乙烯膦酸作捕

收剂，有时油酸作粗选的捕收剂、甲苯胂酸作精选的捕收剂；对较复杂的矿石用如图 1-2 所示的流程，在弱碱性或中性矿浆中粗选；对复杂难选矿石（如与稀土金属磷酸盐矿石的分离等），用如图 1-3 所示的流程在强酸性介质中，用较多的硅氟酸钠^[7,8]。

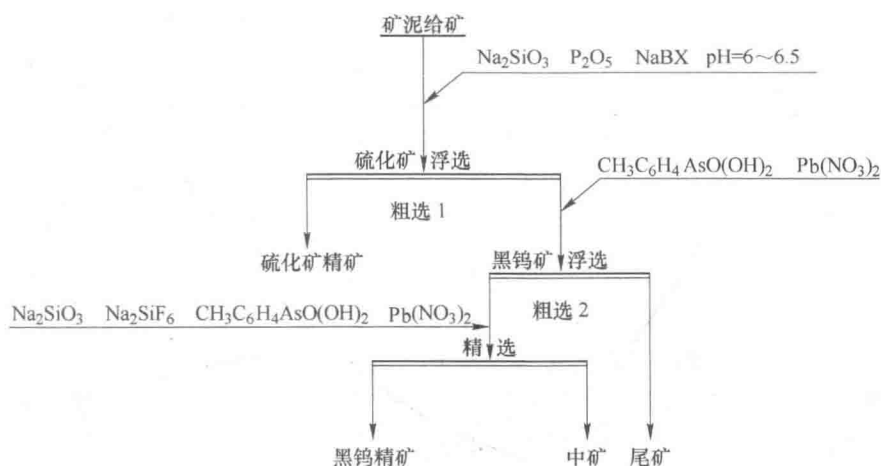


图 1-1 黑钨细泥浮选典型流程 (A)

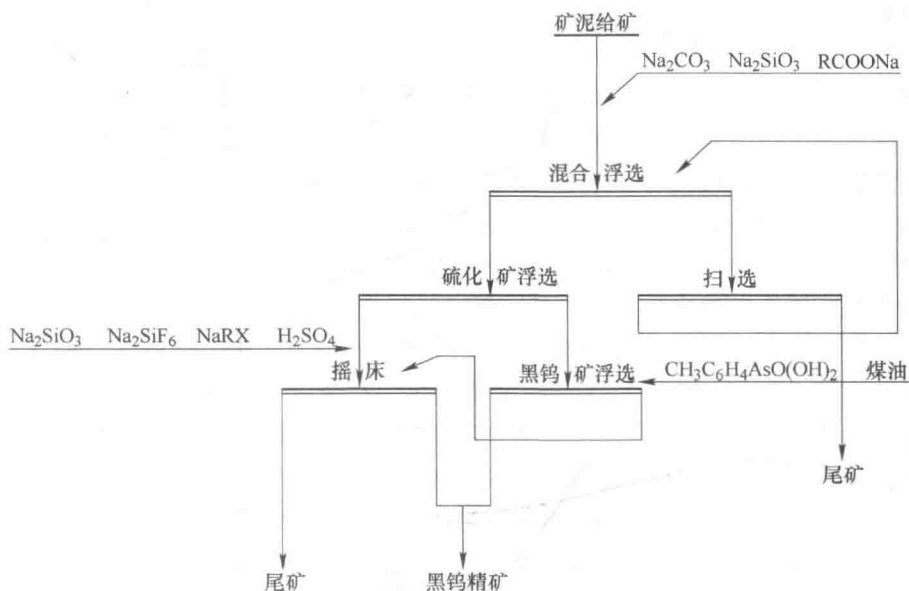


图 1-2 黑钨细泥浮选典型流程 (B)

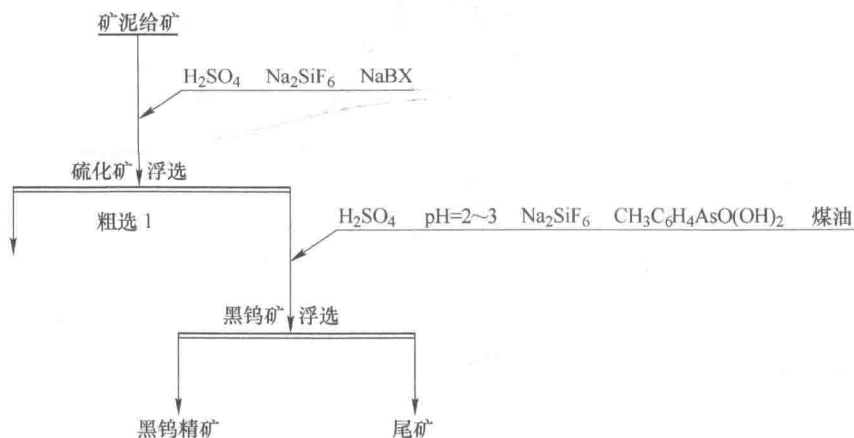


图 1-3 黑钨细泥浮选典型流程 (C)

但是，由于上述药剂都具有一定毒性，在制造和使用过程中会造成环境污染，此问题越来越引起人们的重视，因而推动了水杨羟肟酸、萘羟肟酸、苯甲羟肟酸等螯合捕收剂的研制和应用，近年来均获得很好的效果。

实践表明，羟肟酸是黑钨矿的良好捕收剂。高玉德^[9]采用以苯甲羟肟酸为主的混合捕收剂，处理柿竹园多金属矿白钨加温精选尾矿， WO_3 品位为 1.74%，经一次粗选、三次扫选、三次精选，能获得 $w(WO_3) > 65\%$ 、回收率大于 90% 的闭路试验结果。

夏启斌等^[10]用量子化学的从头算法 (ab initiation 算法) 计算苯甲羟肟酸和苯甲氧肟酸分子模型。计算结果表明，苯甲羟肟酸分子为平面分子，而苯甲氧肟酸为非平面分子，两者可以共存，苯甲氧肟酸比苯甲羟肟酸要稳定。当苯甲羟肟酸和苯甲氧肟酸与矿物表面的金属离子螯合时，与金属离子易形成 O, O 五元环螯合物，而不是 O, N 四元环螯合物。相对于乙羟肟酸 (乙氧肟酸)，苯甲羟肟酸 (苯甲氧肟酸) 与矿物静电作用变小，正配键的能力降低，接受电子形成反馈键能力增强，使苯甲羟肟酸 (苯甲氧肟酸) 选择性提高。

王明细^[11]用羟肟酸类捕收剂 COBA 浮选黑钨矿单矿物，取得了回收率大于 99% 的极好结果。陈万雄^[12]认为硝酸铅对黑钨矿浮选有显著的活化作用，采用硝酸铅作活化剂，对 $w(WO_3) = 1.62\%$ 的柿竹园黑钨细泥进行浮选试验，获得了黑钨精矿 $w(WO_3) = 66.04\%$ 、回收率达 90.36% 的良好效果。

钨细泥选矿工艺流程经过不断改进和完善，形成了几种基本适合矿山特性的较为成熟的选别工艺流程，在细粒黑钨选矿技术方面主要的选矿工艺有^[13,14]：

(1) 全摇床流程。这类流程简单可靠，指标稳定，但回收率低，小于 0.037mm 的钨几乎不能回收。

(2) 分级—摇床—离心选矿流程。细泥浓缩分级后,粗粒用摇床回收,细粒用离心机回收,弥补了全摇床流程的缺陷,但是离心机的富集比比摇床低。

(3) 湿式强磁—浮选流程。黑钨有弱磁性,细泥浓缩后,用湿式强磁选进行选别,得到的强磁精矿经过脱硫化矿后,再进行黑钨浮选,可以获得高品位的精矿,回收率60%以上,比直接浮选黑钨细泥,药剂用量大幅度减少,具有流程短、操作简单的优点。但是大部分硫化矿进入磁选尾矿,对于不含硫化矿和白钨高的矿石,会造成资源浪费。

(4) 脱硫—离心选矿—脱硫—浮选(磁选)流程。该流程先脱硫,硫化矿尾矿经离心选矿机得到的精矿再次脱硫后,进入钨浮选或湿式强磁,该流程回收率较高,但是对离心机的操作参数要求高,富集比比摇床低,大于 -0.074mm 的粒级回收率比摇床低。

随着细粒黑钨矿浮选研究的不断深入,科研工作者推出了许多新的浮选工艺如选择性絮凝、载体浮选、剪切絮凝浮选、油聚团浮选工艺,此外还有两液浮选等,在这些浮选新工艺中,由于许多因素的缺陷,大部分工艺都处于实验室研究阶段,还需要研究者的不断完善后,才能应用到工业生产中。

邓丽红等^[15]对 $w(\text{WO}_3)=0.21\%\sim 0.36\%$, $-0.043\mu\text{m}$ 粒级含量77.47%的原次生钨细泥进行了浮选—重选、重选预富集—浮选—重选、重选预富集—浮选—磁选—重选的选矿工艺流程研究,3种流程均可获得 $w(\text{WO}_3)=46.74\%\sim 55.38\%$ 的白钨浮选精矿和 $w(\text{WO}_3)=36.62\%\sim 38.76\%$ 的黑钨精矿,回收率分别为29.82%~47.14%、19.24%~32.51%。采用重选预富集—浮选—重选联合流程更适合于处理该钨细泥。

钟能^[16]针对大吉山钨矿的原次生细泥处理流程进行了改造,应用浮选流程代替重选最终精矿品位达到51%左右,回收率达到70%以上,取得了较好的试验结果。

林鸿珍^[17]针对漂塘钨矿选厂黑钨细泥生产流程现状,对钨细泥处理工艺进行了改进,增加了磁选—重选流程为主的磁选—浮选—重选细泥回收工艺,使钨细泥精矿品位提高10%,细泥回收率提高25%。

周晓彤等^[18]针对江西某矿黑白钨细泥进行了浮选回收工艺研究,采用 Na_2CO_3 、改性 Na_2SiO_3 和 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 作调整剂,TA-4作捕收剂对黑白钨矿进行粗选,然后加温精选分离,其泡沫经酸浸获得白钨精矿,加温精选尾矿经摇床选别获得黑钨精矿。试验结果表明: Na_2CO_3 的合理添加直接影响黑白钨混合浮选的选别效果;采用新型选钨捕收剂TA-4是提高钨选别指标的关键,精选中加入NTA有利于白钨矿与黑钨矿的分离。当钨细泥给矿品位为0.2%时,可获得 $w(\text{WO}_3)=59.55\%$ 、回收率47.21%的白钨精矿, $w(\text{WO}_3)=36.62\%$ 、回收率19.53%的黑钨精矿,钨精矿的平均品位为50.60%、总回收率为66.74%。

高玉德^[19]从黑钨细泥浮选剂作用机理入手,在矿浆中以硝酸铅为活化剂,硅酸钠、硫酸铝等为组合抑制剂,苯甲羟肟酸与塔尔皂为组合捕收剂,当给矿品位为 1.62%,采用一次粗选、三次精选和三次扫选工艺流程,可获得 $w(\text{WO}_3) = 66.04\%$ 、回收率 90.36% 的黑钨精矿。

韦大为^[20]曾对微细粒 (-0.015mm) 黑钨矿-石英人工混合矿进行了油团聚分选。在质量浓度为 11%、 $\text{pH} = 7.3$ 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。给矿品位为 6.83%,可获得 $w(\text{WO}_3) = 70.65\%$ 、回收率 91.62% 的黑钨精矿。

李平^[21]针对某选厂原细泥生产流程现状,通过小型试验,对其钨细泥处理工艺进行了改进和完善,增设了以磁选—重选流程为主体的磁选—浮选—重选细泥回收工艺,通过技术改造、调试并投入生产使用后,使钨细泥精矿品位提高 19.68%,细泥作业回收率提高 29.71%。

林培基^[22]确定了“脱硫—离心机—浮钨—磁选”的钨细泥精矿回收工艺流程,获得钨细泥精矿 $w(\text{WO}_3) = 62.08\%$ 、作业回收率 66.36% 的理想指标,并获得较好的经济效益。

周晓彤^[23]根据钨细泥的矿石特性,采用重—浮—重联合流程回收钨,即先用离心选矿机脱除部分微细粒级可浮性较好的轻矿物,再进行黑白钨混合浮选。经加温浮选获得白钨精矿及摇床重选获得黑钨精矿。在钨细泥 $w(\text{WO}_3) = 0.33\%$ 时,获得 $w(\text{WO}_3) = 55.38\%$ 、回收率 29.82% 的白钨精矿, $w(\text{WO}_3) = 38.76\%$ 、回收率 32.55% 的黑钨精矿,总钨平均品位为 45.26%,总钨回收率为 62.37% 的选别指标。

方夕辉^[24]用苯甲羟肟酸与 731 组合使用,既能有效回收黑钨矿,也能回收白钨矿,在 $\text{pH} = 7 \sim 8$ 的条件下,钨的回收率达到 86.01%,比常规的重选方法提高 20% 以上。

北京矿冶研究总院采用亚硝酸基苯铵盐系列捕收剂,对柿竹园矿采用常温浮选,一次粗选、五次精选、二次扫选的闭路浮选流程试验,获得黑白钨混合精矿 $w(\text{WO}_3) = 62.40\%$,钨的回收率为 84.77%。广州有色金属研究院采用苯甲羟肟酸螯合捕收剂对黑钨细泥进行浮选,当钨细泥给矿品位为 1.94% 时,获得钨精矿 $w(\text{WO}_3) = 52.77\%$ 、回收率为 68.32% 的工业试验指标。

对湖南瑶岗仙钨矿的钨细泥采用高梯度磁选机一次粗选、一次精选、二次扫选的磁选流程试验,当给矿品位为 0.43% 时,获得精矿品位 21.89%,钨细泥回收率为 77.11%。研究成果表明,高梯度磁选机用于黑钨细泥选别是可行的,特别对小于 0.01mm 的微泥回收效果更是优于其他选别方法。柿竹园矿应用 CF 法浮选获得 $w(\text{WO}_3) = 62.41\%$ 的黑、白钨混合精矿,经弱磁—高梯度磁选工艺进行黑、白钨分离,获得磁选黑钨精矿品位为 66.16%,黑钨矿的总回收率

达 81.06%^[25]。

戴子林^[26]用苯甲羟肟酸为主的混合捕收剂 BH 与组合抑制剂 AD 配合使用,可使细粒黑钨矿与萤石、方解石等含钙矿物有效分离,对于 $w(\text{WO}_3) = 1.94\%$ 、 $w(\text{CaF}_2) = 60.35\%$ 、 $w(\text{CaCO}_3) = 9.77\%$ 的给矿,经一粗三扫五精流程选别,可获得 $w(\text{WO}_3) = 52.77\%$ 、作业回收率 68.32% 的浮选黑钨精矿。

邓丽红^[27]采用重选预富集—浮选—重选联合流程钨原次生细泥取得较好的选矿指标。

常祝春^[28]采用磁—浮—重黑钨细泥选矿新工艺进行工业试验,解决了从加温细泥尾矿中回收细粒黑钨矿的浮选技术和选矿工艺的难题。

朱建光^[29]论述了几组混合捕收剂在浮选黑钨和锡石细泥中的协同效果,研究协同效应的机理结果表明协同效应的正、负与各个捕收剂在矿物表面的吸附能力、可溶性、浓度比及加药顺序等因素有关,当混合捕收剂分子间形成复合半胶团时,就发生协同效应。

朱一民^[30]用萘羟肟酸浮选黑钨细泥,在给矿的黑钨品位为 1.34%、-0.01mm 物料占 30% 时,经浮选富集,可获得 $w(\text{WO}_3) = 19.91\%$ 、回收率 87.17% 的黑钨精矿。

陈万雄^[31]研究表明硝酸铅对黑钨矿浮选有显著的活化作用,采用硝酸铅作活化剂,对 $w(\text{WO}_3) = 1.62\%$ 的柿竹园黑钨细泥进行浮选试验,可获得 $w(\text{WO}_3) = 66.04\%$ 、回收率 90.36% 的黑钨精矿。

黄光耀等^[32]针对湖南安化湘安钨业公司白钨浮选尾矿中微细粒级未能在浮选机中有效分选的特点,研发了一种微泡浮选柱,浮选柱采用微孔材质发泡,并利用专家系统控制浮选柱关键工作参数。工业试验获得的精矿品位可达 24.52%,回收率为 43.41%,富集比达 35.03。水析试验结果表明:0.005 ~ 0.01mm、0.01 ~ 0.019mm、0.019 ~ 0.038mm 粒级的回收率均达到 65% 以上。试验测得的浮选柱内气泡的 Sauter 直径为 0.4mm,仅为机械搅拌浮选机气泡的 1/3,气泡直径减小是浮选柱能有效回收微细粒级白钨矿的主要原因。

1.2.1.2 微细粒黑钨矿和钨细泥回收存在的主要问题

(1) 工艺流程不完善。细泥矿物组成比较复杂,重矿物种类、黑白钨矿所占比例、脉石矿物性质及开采矿体矿物特性变化等因素,都对选矿产生一定的影响。应根据黑白钨细泥原料性质,研究制定合适的细泥选别工艺流程,并加强选矿试验研究工作,及时调整工艺设备和工艺参数。

(2) 技术检测工作重视不够。目前有些选厂对细泥的检测工作重视不够,如细泥原矿计量测定频率很低,不能准确反映细泥矿量,以致造成生产指标往往偏高,表现在流程测定的指标低于生产指标 10% 左右,掩盖了细泥选别中的

问题。

(3) 细泥归队和浓缩工作须加强。细泥归队和浓缩是提高钨细泥选别指标的一个重要环节。如粗选段、重选段分级脱泥效果差,细泥归队率低,细泥混入重选段选别回收效果差,浓密机的浓缩效果差,将造成溢流金属损失。

(4) 对微细粒级钨矿物回收重视不够。由于钨细泥回收难度大,金属量所占比例不大,相对成本较高,加之销售价格相对较低,采取被动回收方式,能收多少收多少,这也是造成细泥回收率不高的重要原因之一。

(5) 新型细泥选矿药剂和高效选矿设备得不到应用。离心选矿机是一种良好的细泥粗选设备,皮带溜槽是一种良好的细泥精选设备。离心选矿机具有生产能力大、回收粒度下限低、选别指标好的优点,但对操作管理要求严格,给矿量和给矿浓度要恒定才能更好地发挥设备性能,而实际生产中往往因管理不细,不能保证设备处于最佳状态,甚至发生故障后也未能及时排除,以致大量金属流失。新型高效的选矿药剂得不到推广应用,资金投入不足影响设备更新改造,也是有碍细泥回收率提高的重要因素。

(6) 钨细泥中微细粒矿物损失大。应该开发适合于微细粒级钨和钨细泥回收的新工艺、新药剂和新设备,提高微细粒级的回收^[33]。

根据钨矿山钨细泥选矿工艺现状,通过分析钨细泥回收存在的主要问题,提出微细粒钨选矿和细泥回收过程中的建议。

(1) 加强钨细泥的技术检测工作。通过钨细泥的技术检测工作及时准确地反映细泥选别的状况和金属流失动向。有必要对细泥选别流程进行流程测定,掌握原、次生细泥的矿量、品位、粒度组成、矿物组成和伴生有价金属含量。

(2) 严格控制分级脱泥措施。严格控制分级脱泥措施,提高粗选段、重选段脱泥螺旋分级机和水力分级箱分级效率,从而提高细泥的归队率。强化脱粗脱渣,为细泥浓缩、分选创造条件。合理用水提高浓缩前原、次生细泥的矿浆浓度,使浓密机溢流金属损失降低。

(3) 完善微细粒级钨矿和钨细泥回收工艺流程。应根据微细粒级钨和钨细泥原料性质,进行必要的试验研究工作后,对工艺流程进行技术改造。

(4) 推广应用适合于微细粒级钨和钨细泥回收的高效设备和药剂。采用离心选矿机强化现有的细泥粗选流程,它具有流程简单、相对生产能力大、回收指标较高等优点;SLon立环脉动高梯度磁选机具有处理能力大、有效回收粒度细、操作管理简单、回收率高等优点,特别适合于白钨、锡石含量少的黑钨细泥粗选;浮选柱能强化回收微细粒级钨,提高钨资源综合利用率。根据不同原矿性质,在选矿试验研究基础上,进行工艺流程技术改造,加强高效选矿设备和选矿药剂在微细粒级钨回收中的推广应用,有利于提高钨选别综合回收指标。

(5) 采用选—冶相配工艺提高钨综合利用率。通过降低选别精矿品位直接

制取仲钨酸铵,打破选矿、冶金截然分开,统一精矿标准模式,选择合理的选矿和冶金接合点,既可使钨细泥综合利用率提高,又能获得较好的综合经济效益。

1.2.1.3 微细粒黑钨矿选矿的展望

加强对微细粒黑钨矿的综合回收是有效、合理、充分利用黑钨矿的重要途径,细粒技术的研究则尤显重要,一直是钨矿选矿的重要课题之一。对低品位细粒级的黑钨矿和贫、细、杂黑、白钨混合型矿床中微细粒黑钨的回收,以及石英岩型黑钨矿在选矿中产生的细泥回收,必须开发新技术、新工艺和新设备来综合回收利用钨矿资源。根据目前国内外对微细粒的矿物选矿的研究成果,应加强下列技术的应用和研究。

(1) 冶炼技术的进步,使得黑白钨在选矿厂无需分离。开发低污染、低成本的黑白钨矿的高效捕收剂和与之相对应的调整剂,已经成为目前钨选矿的方向之一,新药剂的研究和推广应用是黑钨细泥浮选工业发展的关键。

(2) 随着钨矿资源的不断枯竭,研究开发高效回收细粒级黑钨的浮选设备和工艺的研究至关重要,如推广高梯度磁选机,引进高效易用细泥选别新设备和能强化细粒高效回收的浮选柱,对整个流程优化,形成高效回收细粒黑钨的选矿新流程。

(3) 采用选一冶联合流程,可以通过细泥选矿获得品位适当的细泥精矿直接制取仲钨酸铵,提高了细泥的回收率,又获得较好的综合经济效益。简单有效的钨湿法冶金技术已成为钨选矿的发展趋势之一。

(4) 细粒级的黑钨矿用重选法回收难度大、回收率低,用浮选法可以大幅度提高回收率,全流程浮选法处理细粒黑钨是今后工艺发展的方向之一。

(5) 载体浮选和选择性絮凝处理黑钨细泥新工艺的研究应加大力度。

(6) 细粒钨浮选药剂的理论研究远远落后于实践应用,对药剂组合的规律性、组合药剂间的协同效应及药剂与矿物的作用机理仍需进行进一步研究,开发出针对黑钨细粒高效浮选的特效浮选药剂。

(7) 对于复杂难选的多金属黑白钨矿中细粒钨和钨细泥的回收,通常采用的是几种选矿方法相结合,选矿流程很长,针对微细粒级浮选开发短流程高效浮选新工艺也具有非常重要的现实意义。

1.2.2 黑钨矿表面性质和可浮性研究

矿物的表面特性具有复杂性,表面原子键的断裂、表面电荷、表面离子种类、离子半径、表面元素的电负性、极性、表面自由能、表面剩余能、表面不均匀性、表面积、表面溶解性以及表面结构和化学组成等表面特性对矿物可浮性产

生直接的影响,利用或改变矿物表面的某些特性能有效分选目的矿物、改善浮选效果^[34~36]。因此,研究矿物的表面特性对钨矿的高效回收有重大意义。主要研究集中在黑白钨矿表面键的断裂、表面化学组成、表面异向性、表面电性以及表面溶解组分对钨矿可浮性的影响几个方面。

1.2.2.1 黑钨矿表面键的断裂与可浮性

研究表明矿物表面阳离子质点的性质决定水分子与药剂分子在矿物表面的吸附行为^[37]。在黑钨矿类质同象系列中,由于铁、锰可以无限制地互相取代,其构造的物化特性也会发生很大变化,从而影响黑钨矿的可浮性^[38,39]。

李云龙^[51]研究了黑钨矿的晶体构造与可浮性的关系,通过对黑钨矿晶体构造的讨论,定量地解释了黑钨矿润湿性存在各向异性的原因,黑钨矿在捕收剂油酸钠溶液中疏水性顺序为(001)>(010)>(100)。根据 YSD 静电模型计算,得出 MnWO_4 的理论零电点为 2.75、 FeWO_4 的理论零电点为 1.95。钨锰矿比钨铁矿具有更低的负电位,可浮性钨锰矿优于钨铁矿。

王淀佐、胡岳华^[40]等对黑钨矿的 Mn/Fe 比大小与可选性的关系进行了大量研究工作,研究结果均表明:黑钨矿类质同象系列的可浮性为钨锰矿>钨锰铁矿>钨铁矿;在黑钨矿颗粒表面, Fe^{2+} 的晶体场稳定能大于 Mn^{2+} ,是较迟钝的离子,捕收剂主要与黑钨矿表面的 Mn^{2+} 发生化学反应。 Mn^{2+} 与捕收剂形成络合物的能力决定了黑钨矿的吸附及浮选行为,因而 Mn/Fe 比高的黑钨矿吸附捕收剂的能力较大,可浮性更好, Mn^{2+} 对黑钨矿的活化作用优于 Fe^{2+} 。

乔光豪^[41]借助人工合成矿物 MnWO_4 和 FeWO_4 为研究手段,通过四种不同 Mn/Fe 比的天然黑钨矿在油酸、辛基羟肟酸两种类型捕收剂作用下的浮选实验,研究了黑钨矿的可浮性以及黑钨矿表面的锰、铁质点和不同捕收剂之间的关系,探讨了表面锰、铁质点与捕收剂作用的配位化学机理。认为黑钨矿的可浮性与其 Mn/Fe 比有关,且因捕收剂性质的不同,表面锰、铁质点起各不相同的作用。在中性、碱性溶液中,油酸、辛基羟肟酸易与表面锰质点作用,表现出 Mn/Fe 比高的黑钨矿可浮性更好;在酸性溶液中,捕收剂易与形成配合物能力更强的 Fe^{2+} 作用,表现出 FeWO_4 的可浮性高于 MnWO_4 。

李毓康^[42]等通过对捕收剂性质等深入研究,从浮选溶液化学的原理出发,认为黑钨矿浮选活化中心与捕收剂性能有关,当捕收剂在酸性介质中表现出较强捕收能力时,活化中心为 Fe^{2+} 及其羟基络合物;当捕收剂在中性、碱性介质中具有较强捕收能力时,起主要活性中心作用的是 Mn^{2+} ,含锰高的钨矿物可浮性好。

Cooper 等^[43]研究发现,白钨矿表面钙质点易与水分子中的氧发生作用,从而形成很强的离子键。Kundu 等^[44]指出脂肪酸类捕收剂捕收含钙矿物硅灰石时,