

文章编号:1673-9981(2013)03-0152-05

钨选冶联合技术进展

朱薇,刘志强,郭秋松,陈怀杰

广东省工业技术研究院(广州有色金属研究院)稀有金属分离与综合利用国家重点实验室,广东 广州 510650

摘要:通过对我国钨资源及行业现状的分析研究,提出了开发钨选冶联合技术的新思路.同时对目前钨冶金技术,尤其是氯化冶金技术进行分析,总结出氯化冶金技术在钨选冶联合领域的应用前景及存在问题.

关键词:钨冶金;氯化冶金;选冶联合

中图分类号:TF19

文献标识码:A

随着国民经济的迅猛发展,我国对钨的需求越来越大,相对易选的黑钨矿资源急剧减少并几乎殆尽,而各类品位低、杂质含量高的钨资源,今后将成为钨冶炼企业的主要原料.然而传统钨资源开发技术不适合处理低品位原料,这已成为导致我国钨资源利用率低,影响钨行业可持续发展的重要因素.表1为国内某大型钨矿山将品位0.5%左右的原矿选至不同品位时,回收率与产品品位的关系^[1].

表1 某矿山的选矿回收率与产品品位的关系

Table1 Relationship of product grade and ore dressing recovery in a mine

产品品位 $w(\text{WO}_3)/\%$	20	50~55	65~68
回收率 $\%$	84~85	约60	51~52

近20年来,经我国广大钨行业工作者的努力,钨湿法冶金技术得到长足的进步,冶炼工艺对原料的适应能力得到极大地提高.据文献^[1]报道,采用碱分解技术处理品位35%~40%白钨细泥时,钨的损失率仅比处理品位65%标准白钨精矿的多1个百分点.同时,湿法冶金工艺还对钨原料中各种伴生元素及浸出渣中的钽、铌、铈等进行综合回收.因此,在资源可选性较差的情况下,应打破选矿和冶炼截然分开、精矿标准统一的模式,根据具体矿床的特点,选择适宜的选冶结合点,从而充分发挥冶炼和选

矿的优势,取得最佳的综合回收率.

1 钨选冶联合技术进展

选冶联合流程的关键技术问题,取决于冶金工艺的选取.目前,研究者针对钨选冶联合技术开发出了许多冶金方法,主要包括碱处理法和其它方法,如苛性钠浸出法、苏打烧结法、苏打压煮法、氟化物浸出法、酸法分解及氯化法等^[2].

1.1 碱处理法

1.1.1 苛性钠浸出法

苛性钠浸出法在我国钨冶炼厂被广泛采用,主要用于分解黑钨精矿.如果适当改变工艺条件,采用高压或加入某些添加剂并提高苛性钠用量,该方法也能用于分解黑白钨混合矿及白钨矿.苛性钠浸出法的缺点是苛性钠用量大,碱浸液需进行钨碱分离处理后才能进入净化处理工艺中,对伴生的其它有价金属未能进行富集^[3].

1.1.2 苏打烧结法

苏打烧结法能有效分解各种低品位、难处理的白钨矿、黑钨矿、黑白钨混合矿及废钨渣,该法可使渣中 WO_3 含量降至0.5%以下(质量分数,下同).实验结果表明^[4]:采用苏打烧结法,当原料中 WO_3 含量为10%~20%时,其分解率可达96%~99%;原

收稿日期:2013-04-20

作者简介:朱薇(1981-),女,湖南长沙人,工程师,硕士.

料中 WO_3 含量为 2%~5% 时,其分解率可达 88%~92%。苏打用量是保证钨矿物分解率的决定性因素,处理各种黑白钨混合矿及废钨渣时,苏打用量一般高达理论用量的 2.5~6 倍。由于该法的浸出液中杂质含量较高,直接净化处理得到的产品质量难以保证,需返回钨精矿压煮工序,以提高溶液中的钨含量,将杂质抑制在渣中,从而降低溶液中的杂质含量,以利于后续的净化处理。该方法的缺点是流程较复杂,需进行烟气处理,杂质浸出率高。

1.1.3 苏打压煮法

目前,苏打压煮法是工业上处理低品位钨精矿最成功的方法,其不仅适合处理标准钨精矿,而且能有效地分解低品位钨精矿,加入少量氢氧化钠后也能处理白钨矿和黑白钨矿混合矿。该方法的优点是流程短、回收率高;缺点是需要高压,碳酸钠用量大,浸出液中杂质含量高净化困难,未对伴生的其它有价金属进行富集,溶液中碱浓度过高,需要大量酸来中和^[5]。

1.2 其它方法

1.2.1 氟化物浸出法

由于钨矿物与苏打反应的平衡常数小,导致碳酸钠消耗大,因此选用氟化钠等氟化物来处理含氟化钙的白钨矿意义更大。在 225 °C 下白钨矿与苏打反应的平衡常数为 1.56,而与氟化钠反应的平衡常数高达 24.5,因此氟化钠浸出法的试剂消耗量相对较低。生产实践证明^[6],虽然氟化钠浸出法的试剂消耗量较低,但钨的浸出率可高达 99%。该法的优点是试剂消耗量小、中和用酸量少、浸出液中硅酸盐含量低,对处理含萤石 20% 以上的钨原料效果非常好,缺点是未对伴生锡元素进行综合回收。

1.2.2 酸分解法^[7]

云南锡业公司对白钨中矿中的氧化钨和锡进行了综合回收的研究,在钨锡选别分离过程中产出的钨锡细泥中矿成分为 $w(\text{WO}_3) = 25\% \sim 35\%$, $w(\text{Sn}) = 15\% \sim 18\%$, $w(\text{Fe}) = 10\%$,为提高钨锡回收率,该公司建立了酸法处理白钨中矿的工艺流程,其流程为氧化焙烧—盐酸分解—氨溶,并已投入生产。盐酸分解工序使用的盐酸浓度为 30%,分解温

度控制在 95~100 °C 之间,分解时间为 1.5 h,中矿中的 SnO_2 和 SiO_2 等与盐酸几乎不反应。氨溶是为了进一步分离和提纯,即在氨水中不溶的杂质 SnO_2 和 SiO_2 等与可溶的钨酸进行分离,最后得到 $w(\text{SnO}_2) > 65\%$ 的锡精矿和 $w(\text{WO}_3) > 99.9\%$ 的三氧化钨产品。该方法的主要问题是酸消耗大,废酸的酸浓度约为 4 mol/L。

1.2.3 氯化法

氯化法因它的简便性及能直接将 WCl_6 还原成极细的金属颗粒而引人注目。据文献报道^[8],B.F. Kopyhob 等人对在中性介质中的各种氯化剂对含钨原料氯化效果的影响进行了研究,证明了用 HCl 气体选择性氯化含钨原料的可行性。氯化法是很有前途的处理钨精矿的新工艺,除可处理一般优质钨原料外,还能处理含有 Mo, Ta, Nb, Co 和 Sn 等多种有价元素的钨原料,副产物也可分离回收。该方法工艺流程简单,技术经济指标提高显著,适用于任何含钨原料,具有广阔的应用前景。

2 应用前景

由于不同金属氯化物的沸点不同,有色金属的氯化物沸点较低,易挥发,并且易溶于水,因此利用这些性质能方便有效地将原料中的有色金属提取并分离。氯化冶金具有以下优点:对原料的适应性强,可处理各种不同类型的原料,甚至液态粗金属;作业温度比其它火法冶金的低;分离效率高,综合回收效果好。在高品位矿石资源逐渐枯竭的情况下,氯化冶金在处理品位低、成分复杂的原料方面的优势日渐凸显。

2.1 钨及伴生金属氯化物的挥发性

各有色金属氯化物的熔沸点列于表 2。由表 2 可知,氯化物的沸点大部分都低于 1000 °C,因此这些氯化物生成后可以较彻底地挥发。钨精矿在氯化过程中钨、锡、铋、铌、铜等有价金属能较完全地挥发,而 Fe_2O_3 , CaO , SiO_2 , MgF_2 , CaF_2 和 MnO_2 等留于渣中,这就需要区分这两类物质生成氯化物的条件,在生产过程中作选择性氯化,以达到提取和分离的目的。

表 2 钨精矿中主要元素的氯化物熔沸点

Table 2 Melting point and boiling point of chloride of main elements in tungsten concentrate

物质	WCl_6	WCl_5	WOCl_4	CuCl_2	MoCl_5	NbCl_5	BiCl_3	SnCl_4
熔点/°C	275	243	211	620	194	204.7	230	-33
沸点/°C	346.7	275.6	232	993	268	254	447	114.1

2.2 氯化技术在钨选冶领域中的应用

2.2.1 低品位多金属钨原料的综合利用

广州有色金属研究院^[9]选用广西栗木的锡渣和

低品位的钨钽铌矿作为原料,开展了沸腾氯化法从锡渣及钨钽铌矿中富集钽铌并综合回收钨及锡的研究,其成分分别列于表3和表4.

表3 锡渣的主要成分

Table 3 Main components of tin residue

组分	(Nb,Ta) ₂ O ₃	WO ₃	SnO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO ₂	SiO ₂	TiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	U	Th	Sc
含量 w/%	13.96	4.80	4.87	11.68	3.42	23.54	5.17	6.44	17.43	0.055	0.075	痕

表4 低品位钨钽铌矿的主要成分

Table 4 Main components of low-grade tungsten and tantalum niobium ore

组分	(Nb,Ta) ₂ O ₃	Sn	Fe	Mn	WO ₃	TiO ₂	U	Th	CaO
含量 w/%	17.43	6.89	8.5	6.86	33.80	13.78	0.038	0.020	0.17

图1和图2分别为实验工艺流程和反应装置. 首先将锡渣及钨钽铌矿、石油焦分别破碎并磨细到要求的粒度,然后将它们混合均匀后装入炉内并通氯气,自动调控炉温及冷凝器的温度.根据各氯化物的沸点,控制不同的冷凝器的温度及气流速度,可以把钽、铌、钨及铁等氯化物收集在一起,TiCl₄和SnCl₄分别收集在单独的冷凝器内.实验结果表明,

有价金属钽和铌的回收率大于94%,WO₃的回收率大于96%,Sn的回收率大于80%.所得钽铌富集物中钽铌品位达到62%,同时还可获得一种钨化合物和一种锡化合物.广州有色金属研究院在氯化冶金方面的成果已成功应用于我国遵义钛厂、攀枝花选钛厂及抚顺选钛厂等企业.

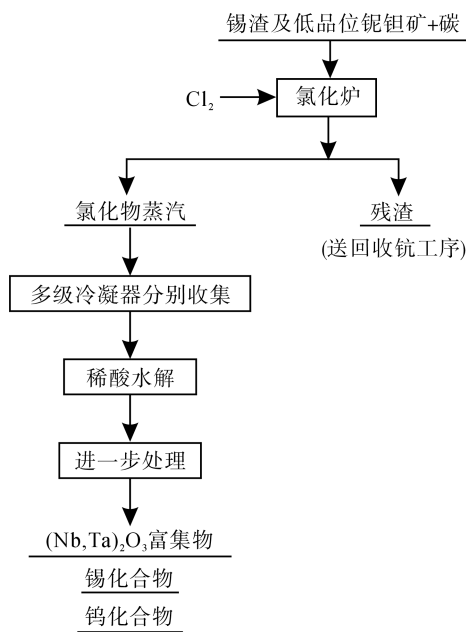


图1 氯化工艺流程

Fig.1 Chlorination process flow

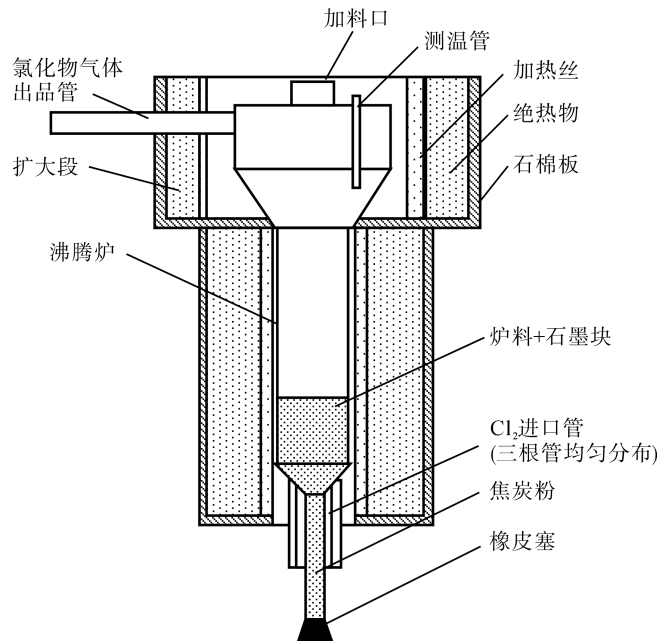


图2 沸腾氯化反应装置

Fig.2 Boiling chlorination furnace

中南大学刘茂盛等人^[10]对钨及其伴生元素氧化物的氯化过程进行了热力学探讨,结果表明:在弱还原气氛和低氯气量的条件下,黑钨矿及白钨矿不

会被氯化仍保留在渣中,从而与锡、铋、铜等的氯化物分离;同时还发现,在还原性气氛下,FeCl₃和CaCl₂作为氯化剂是可行的,并进行了实验研究.

对含有多种有价金属的复杂钨细泥而言,在碱分解之前进行氯化焙烧,不但可回收其中大部分的有价金属,而且可除去相当数量的有害杂质以及砷和有机物,有利于后面工序的进行,实验在图3所示

的反应装置中进行.实验结果表明,在 $800\sim 950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的还原性气氛下,使用固体氯化剂氯化焙烧 $1\sim 3\text{ h}$,锡的氯化挥发率可高达 88% ,铋可达 98% ^[11-12].

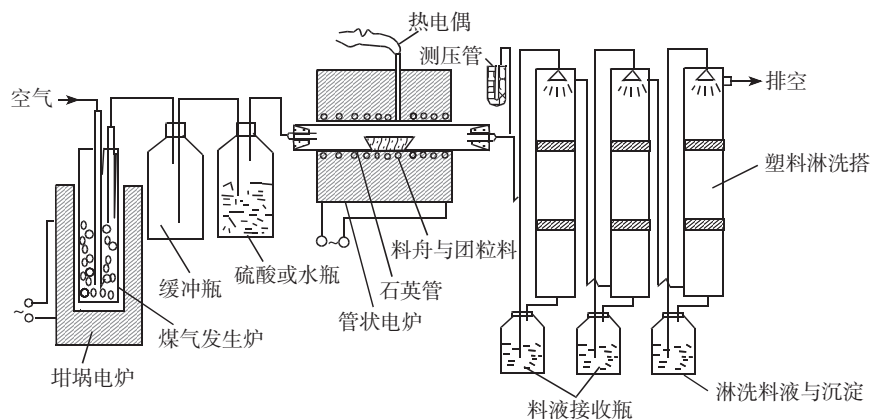


图3 实验反应装置

Fig.3 Reaction device

2.2.2 高含量钨钼的分离

目前,许多含钨钼钙矿物的钨资源已经被开发利用,该类矿物中钼与钨的质量比高达 30% 以上.若采用传统的碱法工艺处理,其浸出液中钼含量高达 20 g/L 以上;使用常规的萃取法、离子交换法及硫化物沉淀法分离钨钼,化学试剂消耗大,生产成本将急剧增加;采用酸法工艺处理,先用酸将钼浸出,钨保留在浸出渣中,再用碱法回收钨,则生产流程长,效率低;用氯化法分解钨钼钙矿物,使钨钼以氯化物形式挥发并收集,再利用钼氯化物和钨氯化物水溶性的差异,可将钨钼有效地分离^[13].

3 结 语

钨资源关系到我国钨业的可持续发展,为此应在技术上采取措施对资源进行开源节流,加强对选矿与冶金有机结合、优势互补技术路线的研究应用,淡化或取代传统选矿和冶金以标准精矿为界、截然分开的技术路线,改进工艺,提高资源利用率.并在组织上进一步加强冶炼厂与选矿厂各种不同形式的联合,为我国钨业的可持续发展做出贡献.

参考文献:

- [1] 李洪桂.浅谈为保证我国钨业可持续发展的某些技术措施[J].中国钨业,2004,19(5):40-43.
- [2] AMER A M. Investigation of the direct hydrometallurgi-

cal processing of mechanically activated low-grade wolframite concentrate [J]. Hydrometallurgy, 2000, 58: 251-259.

- [3] 张启修,赵秦生.钨钼冶金[M].北京:冶金工业出版社,2005.
- [4] 杨利群.苏打烧结法处理低品位钨矿及废钨渣的研究[J].中国钨业,2008,32(4):25-28.
- [5] 赖高惠.低品位钨精矿的处理方法[J].稀有金属,1983(5):57-60.
- [6] 泽里克曼 A H,杨雨浓.钨精矿湿法冶炼处理工艺的现状与发展前景[J].稀有金属与硬质合金,1983(2):1-8.
- [7] 彭明球.白钨中矿中氧化钨和锡的综合回收[J].中国有色冶金,1983(7):5-8.
- [8] 王孟清.钨精矿冶炼进展及研究方向[J].有色金属:冶炼部分,1987(6):32-36.
- [9] 龙叔仲,谢忠.沸腾氯化从锡渣及钨钼矿富集钨钼综合回收钨、锡有价金属的研究[J].稀有金属,1991(5):333-336.
- [10] 刘茂盛,李洪桂.用固体氯化剂提取钨细泥中锡、铋、铜的研究[J].稀有金属,1986(1):16-20.
- [11] 阎守义.谈海绵钛生产的无筛板沸腾氯化与前苏联的熔盐氯化[J].轻金属,2011(5):307-309.
- [12] 胡元金.熔盐氯化主要影响因素及控制方法[J].科技信息,2011(19):463-465.
- [13] 刘志强,邱显扬,周晓彤,等.一种从钼钨精矿中分离钼和钨的方法:中国,201210374756.3[P].2012-09-29.

(下转第 201 页)

Determination of total iron in nickel-iron alloy by titanium trichloride-potassium dichromate titration

XU Jieyu, DAI Fengying, MAI Libi, CHEN Xiaodong

Analytical and Testing Research Center, Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510650, China

Abstract: Using hydrochloric acid and nitric acid to solubilize samples, using aqueous ammonia and ammonium chloride to precipitate Fe^{3+} , Fe^{3+} can be separated from interference elements. The precipitate can be dissolved by hydrochloric acid, and titanium trichloride is used to reduce Fe^{3+} , then total iron quantity can be determined by potassium dichromate titration. The method with good precision can meet the requirements of nickel-iron alloy in the determination of total iron.

Key words: nickel-iron alloy; titanium trichloride; potassium dichromate; total iron; titration

(上接第 155 页)

Progress of dressing-metallurgy combination technology of tungsten

ZHU Wei, LIU Zhiqiang, GUO Qiusong, CHEN Huaijie

Guangdong General Research Institute for Industrial Technology (Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals) National Key Laboratory for Separation and Utilization of Rare Metals, Guangzhou 510650, China

Abstract: This paper analyzed the status of tungsten resource and industry in our country, and proposed a new way of tungsten dressing-metallurgy combination technology. The tungsten metallurgy technology, especially chlorine metallurgy was also described, as well as the application prospect and the problem of chlorine metallurgy in tungsten dressing-metallurgy combination field were summarized in the paper.

Key words: tungsten metallurgy; chlorine metallurgy; dressing-metallurgy combination