文章编号:1673-9981(2017)04-0264-05

高钙白钨矿浮选新药剂试验研究*

陈远林,周晓彤,邓丽红,关 通,付广钦

广东省资源综合利用研究所,稀有金属分离与综合利用国家重点实验室,
广东省矿产资源开发与综合利用重点实验室,广东 广州 510650

摘 要:湖南某白钨矿原矿品位为 WO_3 0.24%,CaF_2 17.37%,$CaCO_3$ 23.71%,针对该白钨矿矿石 CaF_2、$CaCO_3$ 含量高及含少量硫化矿的特点,采用先浮选脱硫,再浮钨的流程进行试验.在钨的常温粗选中用 Na_2CO_3 和 TW-1 作调整剂,用植物油脚为原料研发的 D_H 作钨的捕收剂,获得的钨精矿 WO_3 品位为 1.26%、回收率为 73.66%,其 WO_3 富集比与选矿效率均高于用传统的捕收剂 731,钨回收率提高 8 个百分点以上,而钨捕收剂 D_H 用量约为 731 用量的一半.

关键词:白钨矿;高钙;离子;浮选;新药剂

中图分类号:TD91 **文献标识码**:A

钨是一种不可再生的稀有金属,在国民经济和国防建设中具有极其重要的战略地位.随着我国易选黑钨矿资源的日益开发,钨资源储量中白钨矿占比由 40%升至 70%,加大对白钨矿的开采利用刻不容缓[1].白钨矿的选矿主要采用浮选法,而白钨矿与萤石、方解石等脉石矿物含有相同的表面活性质点 Ca^{2+},Ca^{2+} 与脂肪酸类捕收剂具有较强的结合能力,在常规浮选中白钨矿与萤石、方解石可浮性相近,分离难度大[2].因此,研究开发对白钨矿选择性强的新型捕收剂是解决白钨矿与含钙脉石矿物浮选分离难题的关键.

1 原矿性质

原矿取自湖南某白钨矿,其化学多元素和钨物相的分析结果分别列于表 1、表 2.由表 1 可知,原矿中主要元素质量分数为 0.24%WO_3、17.37%CaF_2、23.71%$CaCO_3$、0.29% S.由表 2 可知,钨矿物主要为白钨矿,其 WO_3 质量分数占原矿中总钨质量分数的 68.03%;其次为黑钨矿,WO_3 质量分数占原矿中总钨质量分数的 28.01%.原矿中含钙脉石矿物特别是 $CaCO_3$ 含量较高,属于高钙白钨矿,并含少量硫化矿.

表 1 原矿化学多元素分析结果

Table 1 The multi-element analysis of raw ore

元素	WO_3	Sn	Mo	Bi	Cu	Pb	Zn	Fe	Mn	$CaCO_3$
品位/%	0.24	0.038	0.038	0.081	0.0101	0.0142	0.056	5.86	0.60	23.71
元素	CaF_2	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	K_2O	Na_2O	TiO_2	S	P
品位/%	17.37	25.87	37.25	0.98	6.65	0.40	0.19	0.11	0.29	0.015

收稿日期:2017-10-08

* **基金项目**:广东省省级科技计划项目(2015B070701022),广东省科学院项目(2017GDASCX-0109)

作者简介:陈远林(1988-),广西岑溪人,硕士.

万方数据

续表 1

元素	As	Be	Ce	Se	Li	Re	Sb	Au[1)]	Ag[1)]	Zr
品位/%	0.010	0.016	<0.005	<0.005	0.004	<0.005	<0.005	0.15	3.5	0.008
元素	Rb	Sr	Y	Ta_2O_5	Nb_2O_5	Cr	Sr			
品位/%	0.011	<0.005	<0.005	0.007	0.007	<0.005	<0.005			

注：1)单位 g/t.

表 2　原矿钨物相分析结果

Table 2　The tungsten phase analysis of raw ore

钨物相	WO_3 含量 w/%	WO_3 占有率 w/%
钨华	0.0099	3.96
白钨矿	0.17	68.03
黑钨矿	0.070	28.01
总钨	0.2499	100.00

2　Ca^{2+} 对高钙白钨矿浮选的影响

白钨矿、萤石、方解石属于盐类矿物，在水中溶解度较大，三种矿物在水中存在以下解离平衡：

白钨矿 $CaWO_4 \rightleftharpoons Ca^{2+} + WO_4^{2-}$　　(1)

萤　石 $CaF_2 \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2F^-$　　(2)

方解石 $CaCO_3 \rightleftharpoons Ca^{2+} + CO_3^{2-}$　　(3)

矿浆溶液中存在 Ca^{2+}，WO_4^{2-}，F^- 和 CO_3^{2-}，容易导致三种矿物表面的趋同化，从而影响白钨矿与萤石、方解石的浮选分离. 有研究表明，白钨矿/萤石溶液体系中，白钨矿表面溶解产生的 WO_4^{2-} 与萤石表面溶解的 Ca^{2+} 发生化学反应，使萤石表面向白钨矿转化，导致萤石的表面电性及浮选行为与白钨矿相似，从而影响白钨矿的浮选[3]. 另外，矿浆中 Ca^{2+} 浓度增大后，过量的 Ca^{2+} 容易与 $RCOO^-$ 作用生成沉淀，不仅消耗捕收剂，而且使分选的选择性变差，恶化白钨矿浮选. 有研究表明[4]，随着浮选溶液中 Ca^{2+} 浓度增大，捕收剂在白钨矿表面的吸附量逐渐降低，白钨矿浮选回收率也逐渐降低. 当高钙白钨矿浮选溶液中 Ca^{2+} 含量高达 70 mg/L 时，会严重影响白钨矿与萤石、方解石的浮选分离.

3　试验结果与讨论

将原矿磨至 −0.074mm 占 85%～90%时，白钨矿单体解离度大于 90%. 经综合考虑，选择磨矿细度为 88.62%−0.074mm. 由于原矿含少量钼铋等硫化矿，为减少其对钨浮选的影响，先进行脱硫浮选试验，在此基础上进行钨调整剂及捕收剂等试验研究.

3.1　原矿脱硫浮选试验

采用 Na_2CO_3 为调整剂，SN-9 为捕收剂，BK-205 为起泡剂进行脱硫试验. 试验工艺流程如图 1 所示，试验结果列于表 3.

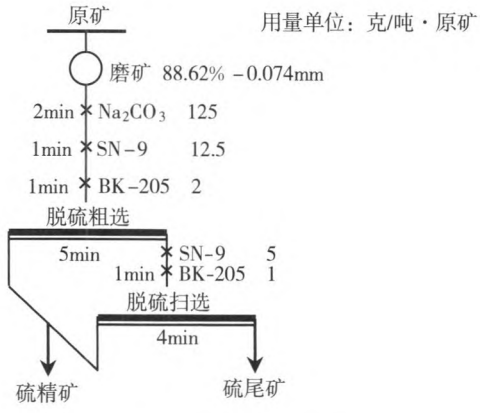

图 1　脱硫浮选试验工艺流程

Fig. 1　The process flow of sulfur removal flotation

表 3　脱硫浮选试验结果

Table 3　The results of sulfur removal flotation experiments　　w/%

产品名称	产率	品位				回收率			
		WO_3	S	CaF_2	$CaCO_3$	WO_3	S	CaF_2	$CaCO_3$
硫精矿	0.92	0.26	14.48	12.65	21.70	1.04	49.04	0.69	0.86
硫尾矿	99.08	0.23	0.14	16.95	23.36	98.96	50.96	99.31	99.14
原　矿	100.00	0.23	0.27	16.91	23.34	100.00	100.00	100.00	100.00

万方数据

由表 3 可知，对品位 WO_3 0.23%的原矿，经脱硫可得到品位 WO_3 0.26%的硫精矿，WO_3 损失率为 1.04%；硫尾矿品位 WO_3 0.23%、CaF_2 16.95%、$CaCO_3$ 23.36%. 硫尾矿 $CaCO_3$ 含量较高，白钨矿与含钙矿物通过浮选分离比较困难.

3.2 钨粗选调整剂试验

3.2.1 Na_2CO_3 用量试验

以硫尾矿为选钨给矿，以 Na_2CO_3 和 TW-1 组合作为调整剂，在药剂用量为 TW-1 100 g/t、水玻璃 3000 g/t，731 300 g/t 的条件下，进行钨粗选 Na_2CO_3 用量试验，试验结果如图 2 所示.

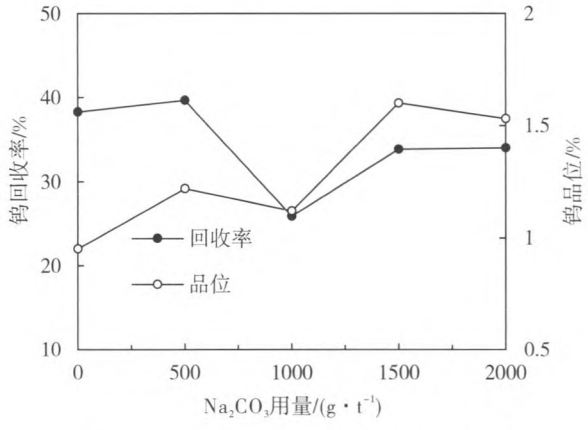

图 2 Na_2CO_3 用量对钨粗选影响的试验结果

Fig. 2 The influence of Na_2CO_3 dosage on tungsten roughing

由图 2 可知，随着 Na_2CO_3 用量增加，钨粗精矿品位呈波动上升趋势，回收率先升后降. 经综合考虑，确定 Na_2CO_3 用量为 500 g/t，此时获得的钨粗精矿 WO_3 回收率最高.

3.2.2 新型调整剂试验

为了改善选别效果，提高白钨矿浮选指标，进行了新型调整剂试验研究. 在药剂用量为 Na_2CO_3 500 g/t、水玻璃 3000 g/t、731 400 g/t 的条件下进行钨粗选的新型调整剂 TW-1 用量试验，试验结果如图 3 所示.

由图 3 可知，添加 TW-1 有利于提高钨粗精矿富集比. 随着 TW-1 用量增大，钨粗精矿富集比提高. 当 TW-1 用量为 180 g/t 时，钨粗精矿综合指标较好.

3.2.3 钨粗选抑制剂用量试验

在调整剂用量为 Na_2CO_3 500 g/t、TW-1 180 g/t，捕收剂用量为 731 400 g/t 的条件下，进行钨粗选水玻璃用量试验，试验结果如图 4 所示.

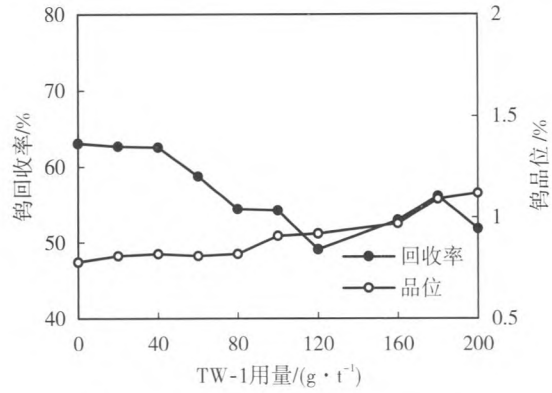

图 3 TW-1 用量对钨粗选影响的试验结果

Fig. 3 The influence of TW-1 dosage on tungsten roughing tests

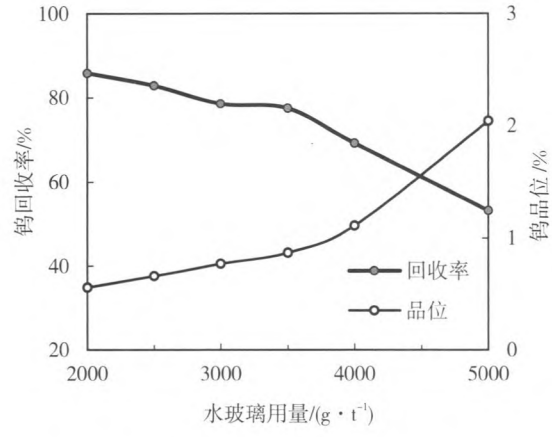

图 4 水玻璃用量对钨粗选影响的试验结果

Fig. 4 The influence of sodium silicate dosage on tungsten roughing test

由图 4 可知，随着水玻璃用量增大，钨粗精矿 WO_3 品位提高，回收率下降. 水玻璃用量为 4000 g/t 时，钨粗精矿品位及回收率综合指标较好.

3.3 钨浮选捕收剂对比试验

根据以上条件试验结果，在调整剂用量为 Na_2CO_3 500 g/t、TW-1 180 g/t，水玻璃 4000 g/t 的条件下，以脱硫尾矿为选钨给矿，进行新型钨捕收剂与传统的钨捕收剂对比试验. 731 为传统的钨捕收剂氧化石蜡皂，TAB-3[2] 为原来自主研发的钨捕收剂，D_H 和 D_W 是以植物油脚为原料、自主研发的价格低廉的新型钨捕收剂. 试验结果列于表 4.

由表 4 可知，采用新型白钨矿捕收剂 D_H 和 D_W 获得的钨精矿 WO_3 富集比及选矿效率均高于 731. 以新药剂 D_H 为捕收剂获得的钨精矿回收率比 731 提高 8 个百分点以上，且捕收剂 D_H 用量约为 731 用

万方数据

表 4　钨捕收剂的对比试验结果

Table 4　The results of comparative experiments of scheelite collectors

捕收剂及其用量/(g·t^{-1})	给矿品位/%			钨精矿品位/%			WO_3 回收率/%	选矿效率[1)]
	WO_3	CaF_2	$CaCO_3$	WO_3	CaF_2	$CaCO_3$		
731　340	0.23	17.55	23.72	1.39	23.14	59.79	52.34	316
731　360	0.23	17.60	23.84	1.16	26.23	63.00	65.85	332
TAB-3 300	0.23	17.48	24.88	1.72	21.92	58.69	62.13	465
TAB-3 340	0.23	17.60	23.84	1.14	24.87	61.99	70.93	352
D_H　160	0.23	17.62	23.49	1.91	35.06	46.85	66.82	555
D_H　200	0.23	17.60	23.84	1.26	32.53	52.41	73.66	404
D_W　180	0.23	17.63	23.65	1.70	31.39	50.95	63.02	466
D_W　240	0.23	17.60	23.84	1.26	30.21	54.68	74.05	406

注：1)选矿效率＝精矿品位/给矿品位×回收率.

量的一半.各药剂对脉石 $CaCO_3$ 捕收能力顺序为：731＞TAB-3＞D_W＞D_H.由此可知，新捕收剂 D_H 对白钨矿的选择性捕收效果优于传统的钨捕收剂 731.

新型捕收剂 D_H 价格与 731 价格接近，但处理 1 t 原矿采用新型捕收剂 D_H 比用 731 可减少捕收剂用量 40%～50%，提高钨回收率 8 个百分点以上.

4　结　论

针对该白钨矿矿石 $CaCO_3$ 含量高及含少量硫化矿的特点，采用先浮选脱硫，再浮钨的流程进行试验.在浮选钨中以 Na_2CO_3 和 TW-1 组合为调整剂，采用新型 D_H 为钨捕收剂，获得的钨精矿 WO_3 品位 1.26%、回收率 73.66%，WO_3 富集比与选矿效率均高于采用传统的捕收剂 731，钨回收率提高 8 个百分点以上，而钨捕收剂 D_H 用量仅为 731 用量的一半.

参考文献：

[1] 倪章元，顾国华，陈雄，等. ZL 捕收剂浮选分离白钨矿与含钙脉石矿物的研究[J]. 矿业工程，2014，34 (5)：62-65.

[2]周晓彤，李英霞，邓丽红，等. 白钨矿与含钙脉石浮选分离的研究[J]. 中国矿业，2014，23 (2)：107-115.

[3]胡岳华，邱冠周，徐竞，等. 白钨矿/萤石浮选行为的溶液化学研究[J]. 矿冶，1996，5 (1)：28-33.

[3]李瑞，陈远林. 铜硫钨多金属矿尾矿水回用对浮选影响的研究[J]. 材料研究与应用，2016，10 (3)：219-223.

Experiment research on new reagents for the flotation of high calcium-scheelite

CHEN Yuanlin，ZHOU Xiaotong，DENG Lihong，GUAN Tong，FU Guangqin

Guangdong Institute of Resources Comprehensive Utilization，State Key Laboratory of Rare Metal Separation and Comprehensive Utilization，Guangdong Key Laboratory of Mineral Resource Development and Comprehensive Utilization，Guangzhou 510650，*China*

Abstract：The raw ore from a scheelite mine in Hunan contains 0.24%WO_3，17.37%CaF_2，23.71%$CaCO_3$. Considering the characteristics that the scheelite ore contains high content of CaF_2 and $CaCO_3$ and a small amount of sulphide minerals，the processing flow that removing sulfide minerals through flotation first and then conducting tungsten flotation was adopted in this work. When using sodium carbonate and TW-1 as

万方数据

combination regulator, D_H developed from waste vogetable oil as collector in tungsten normal temperature flotation, the WO_3 grade of tungsten concentrate obtained was 1.26%, the recovery was 73.66%, the concentration ratio and beneficiation efficiency of concentrate were higher than that with traditional collector 731, the recovery of tungsten was increased 8 percent, and the consumption of collector D_H was only one half of 731.

Key words: scheelite; high calcium; ion; flotation; new reagents

(上接第 263 页)

out by reduction roasting and magnetic separation process. The effects of temperature, time, the amount of reducing agent, ground and field strength to the iron concentrate grade and recovery was investigated. The result shows that iron concentrate grade is 63.71%, iron recovery of 83.36%, scandium loss rate of 8.63% in concentrate, and tailings of magnetic separation that contains 2.56% iron could be used as the resource of rare earth separation, under the environment of the calcination temperature of 1160℃, 70-minute restore time, content ratio of 100 : 8 : 8 among red mud, coke and calcium fluoride, 97% of −0.045mm grinding fineness and magnetic intensities of 300 mT. All of those is beneficial for the separation of scandium and rare earth.

Key words: low iron red mud; reduction roasting; iron concentrate powder; magnetic separation

万方数据