

黑白钨混合浮选新技术研究及应用^{*}

吕清纯,毛文明

湖南柿竹园有色金属有限责任公司,湖南 郴州 423037

摘要:黑白钨混合浮选新技术主要是用具有极强选择性捕收能力的金属基有机配合物捕收剂代替“GYB+GYR”组合捕收剂.针对该新技术的关键影响因素进行了研究,结果表明该新技术在预先脱除磁铁矿与硫铁矿,矿浆浓度50%~55%、pH值9.5~10.0、捕收剂用量550 g/t以上的条件下,对品位 WO_3 为0.3%~0.4%的原矿,混浮的钨精矿 WO_3 品位可达到40%以上,钨的回收率提高了7个百分点以上,极大简化了钨选矿工艺流程,对原矿性质变化具有较强的适应性.

关键词:黑白钨;浮选;金属-有机配合物捕收剂

中图分类号:TD91

文献标识码:A

柿竹园多金属矿是以钨、铋为主,伴生有钼、锡、萤石、石榴子石等复杂多金属矿床,矿石以矿种多、规模大、矿体集中、共生组分丰富、成矿条件复杂而闻名于世,矿物种类多达143种,被联合国专家誉为“世界有色金属博物馆”.针对柿竹园多金属矿石的高难度分选特性,“八·五”和“九·五”期间柿竹园公司与多家科研院所共同成功研制了以主干全浮流程为基础、以整合捕收剂为核心的钼铋等可浮、黑白钨混合浮选、萤石浮选的综合选矿技术—柿竹园法^[1-2].柱机联合浮选工艺与黑白钨强磁分离技术是在柿竹园法基础上的新突破,使柿竹园钨的选矿回收率提高了3%以上^[3-5].柿竹园多金属矿经过多年开发,原Ⅲ矿带富矿段资源利用已经接近尾声,占大部分资源储量的低品位矿石成为以后开发的主体.该部分矿石具有更加复杂的赋存特征,如钨、钼、铋品位降低,含钙脉石矿物含量越来越高,矿物组成更加复杂、共生关系复杂及嵌布粒度更细等.该矿体的选矿难度进一步加大,资源综合利用更加困难,“柿竹园法”越来越难以适应矿石性质的变化,这对钨的

选矿工艺提出了更高的要求.针对传统钨选矿技术存在的上述问题,由柿竹园有色金属有限责任公司和中南大学共同开发出基于“金属离子配位调控分子组装”原理的黑白钨混合浮选新技术,包括具有高度选择性的金属基有机配合物钨矿捕收剂、泡沫调整剂及黑白钨常温混合浮选新技术等.其特点是在粗选作业可获得黑白钨混合精矿产品,后续精选作业无需丢尾,即通过加温浮选分离出白钨精矿及低度钨精矿,或者直接作为中度钨出售,即钨粗选作业的回收率等于钨的总回收率,提高了钨的回收率.

1 原矿性质

1.1 化学成分分析

原矿主要化学成分分析结果列于表1.由表1可知,原矿中主要化学成分为 SiO_2 、 CaF_2 、 $CaCO_3$,其次为 Al_2O_3 、 K_2O 、 MgO 、 K_2O 、 WO_3 等.主要有价成分为 WO_3 和 CaF_2 .

表 1 原矿化学成分分析结果

Table 1 Analysis result of chemical composition of raw ore

元素	WO ₃	CaF ₂	CaCO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	S
含量 w/%	0.36	25.32	11.74	43.12	6.83	0.96	0.91	2.21	0.084

1.2 矿物组成

原矿中主要矿物及其相对含量列于表 2. 由表 2 可知,原矿中主要有用矿物为白钨矿和萤石,主要脉石矿物为硅酸盐矿物和方解石等.

表 2 原矿中主要矿物及其相对含量

Table 2 The main minerals and their relative content in the raw ore

矿物	相对含量 w/%	矿物	相对含量 w/%
硫化矿	0.2	石榴子石	35.6
白钨矿	0.24	云母	2.5
黑钨矿	0.11	长石	2.5
萤石	25.32	角闪石	2.6
石英	4.4	符山石	0.8
方解石	11.74	粘土矿物	6.0
白云石	3.5	其它	2.99
绿泥石	1.2		

2 浮选影响因素研究

在柿竹园法的基础上开发出黑白钨混合浮选新技术,其特点是用选择性捕收能力极强的金属基有机配合物捕收剂代替传统的脂肪酸类“GYB+GYR”组合捕收剂^[6-8],减少了萤石在钨粗精矿中的富集,提高了黑白钨粗精矿品位,简化了工艺流程.黑白钨混合浮选的关键影响因素主要有矿浆 pH、矿浆浓度、磁铁矿含量及捕收剂用量,为考察这些因素对钨浮选影响的规律,采用 XFG 挂槽浮选机进行试验研究,试验流程如图 1 所示,其中起泡剂、水玻璃和硫酸铝用量分别固定为 2,100,20 g/t.

2.1 矿浆 pH 对钨选矿指标的影响

矿浆 pH 值是影响浮选工艺的重要因素之一, pH 值不仅影响矿物的表面性质,还会影响药剂的作用.在矿浆浓度为 50%、金属基有机配合物钨矿捕收剂用量为 550 g/t 的条件下,进行矿浆 pH 对黑

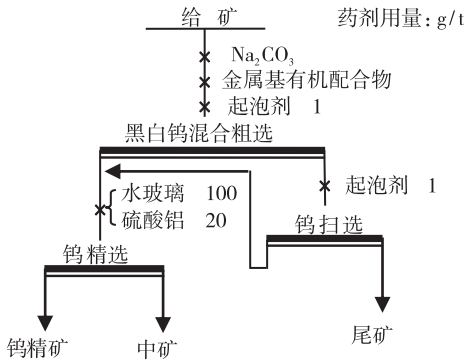


图 1 浮选条件试验流程

Fig. 1 Flotation condition test flow

白钨浮选影响的试验.试验结果如图 2 所示.由图 2 可知,矿浆 pH 对黑白钨混合浮选的影响显著.在 pH 9.5~10.3 范围内钨精矿品位和回收率较高;当 pH 值超过 10.3,钨粗精矿的品位和回收率逐渐降低,钨粗精矿中石榴子石含量明显升高.因此,建议 pH 值控制 9.5~10.0 为宜.

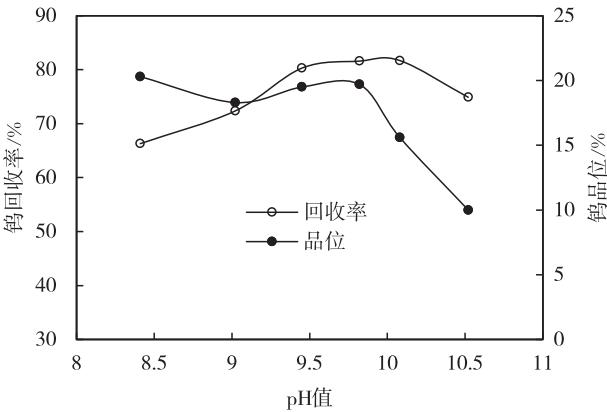


图 2 矿浆 pH 对钨浮选指标的影响

Fig. 2 Effect of pH on the flotation index of tungsten

2.2 矿浆浓度对钨浮选指标的影响

矿浆浓度对浮选时间及选矿过程都有极大影响.在矿浆 pH 值为 9.85、金属基有机配合物捕收剂用量为 550 g/t 的条件下,进行矿浆浓度对黑白钨浮选影响的试验.试验结果如图 3 所示.由图 3 可知,随矿浆浓度的升高,钨精矿回收率迅速上升.当

矿浆浓度为 50%~55% 时,回收率可保持 80% 以上. 因此,生产中矿浆浓度应保持 50%~55%.

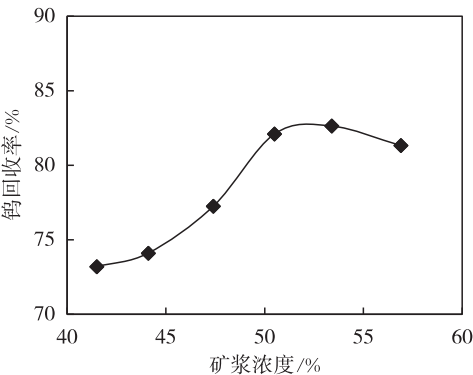


图 3 矿浆浓度对钨浮选指标的影响
Fig.3 Effect of pulp concentration on the flotation index of tungsten

2.3 磁铁矿含量对钨浮选指标的影响

金属基有机配合物钨矿捕收剂对铁氧化物也具有较强的捕收能力,选钨过程中磁铁矿一方面会消耗大量药剂,另一方面会形成竞争吸附,从而影响钨的回收. 在矿浆浓度为 50%,pH 为 9.85、金属基有机配合物捕收剂用量为 550 g/t 的条件下,在矿浆中加入与原矿粒度相当的磁铁矿进行试验,以考察磁铁矿含量对黑白钨浮选的影响. 试验结果如图 4 所示. 由图 4 可知,磁铁矿含量对钨浮选的影响非常显著. 随磁铁矿含量的增加,钨精矿品位与回收率降低. 因此,生产中对磁选作业要严格控制,以保证磁铁矿含量保持较低的水平. 同样,硫铁矿也存在类似的现象.

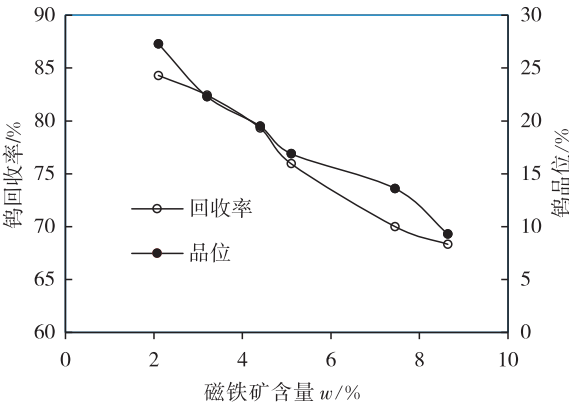


图 4 磁铁矿含量对钨浮选指标的影响
Fig.4 Effect of magnetite content on the flotation index of tungsten
万方数据

2.4 捕收剂用量对钨浮选指标的影响

金属基有机配合物捕收剂具有极强的选择性捕收能力,可减少萤石在钨粗精矿中的富集. 在矿浆浓度为 50%、pH 为 9.85 的条件下,进行金属基有机配合物捕收剂用量对钨浮选影响的试验. 试验结果如图 5 所示. 由图 5 可知,捕收剂用量对钨浮选的影响显著. 当捕收剂用量低于 500 g/t 时,随捕收剂用量增加钨回收率大幅提高;当捕收剂用量高于 500 g/t 时,钨回收率提高缓慢. 因此,生产过程中应保证捕收剂用量为 500 g/t 以上.

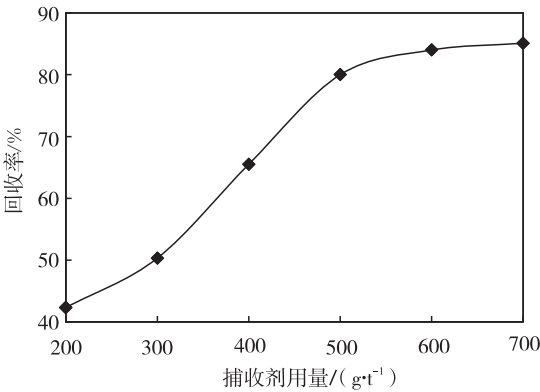


图 5 捕收剂用量对钨浮选指标的影响
Fig.5 The effect of the amount of collector on the flotation index of tungsten

3 生产应用情况

黑白钨混合浮选新技术于 2015 年 6 月在柿竹园多金属选矿厂进行工业化生产应用,钨浮选给矿前有脱磁、脱硫作业. 钨浮选给矿浓度为 52%~55%,矿浆 pH 值为 9.8~10,金属基有机配合物捕收剂用量为 540~580 g/t,粗选和扫选作业添加少量起泡剂 CU,钨精选加入少量水玻璃以提高精矿品位,工艺流程为一粗二精三扫,如图 6 所示. 在原矿品位 WO₃ 0.3%~0.4% 的条件下,经浮选柱粗选和二次精选可获得品位 WO₃ 40% 左右钨精矿(可作为中度钨直接出售),尾矿品位 WO₃ 低于 0.08%,钨综合回收率由原流程 63% 提升至 70% 以上. 与传统 GY 法相比,新技术具有显著提高钨回收率、工艺流程简单、对原矿性质变化适应性强、极低的水玻璃用量有利于水的循环回用等优点.

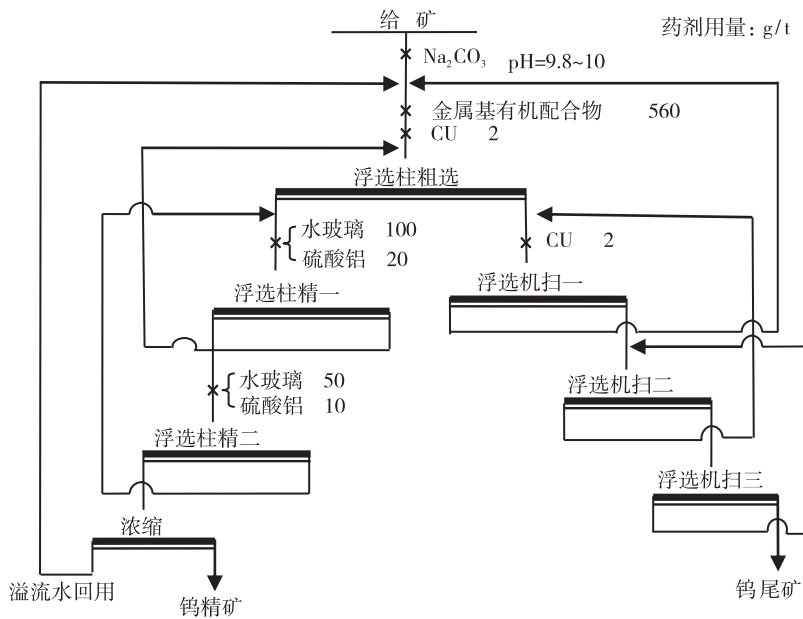


图 6 黑白钨混合浮选的工艺流程

Fig.6 The process flow of the mixed floatation of wolfram

4 结 论

(1)该新技术主要是用具有极强选择性捕收能力的金属基有机配合物捕收剂代替“GYB+GYR”组合捕收剂,对品位 WO_3 0.3%~0.4% 的原矿,在预先脱除磁铁矿与硫化矿后,在矿浆浓度 50%~55%、pH 值 9.5~10.0、捕收剂用量 550 g/t 的条件下,采用浮选柱一次粗选和二次精选就可获得品位 WO_3 40% 以上的钨精矿,直接作为最终产品出售。

(2)该新技术在柿竹园多金属选矿厂与东波多金属选矿厂的生产应用效果极其显著,钨回收率提高了 7 个百分点以上,并且工艺流程简单、对原矿性质变化具有较强适应性、以及生产过程易于控制与管理。

参考文献:

[1] 孙传尧,程新朝,李长根. 钨铋钼萤石复杂多金属矿综合选矿新技术—柿竹园法[J]. 中国钨业,2004(5):8-14.

[2] 付广钦,何晓娟,周晓彤. 黑钨细泥浮选研究现状[J]. 中国钨业,2010(1):22-25.

[3] 曹登国,石志中,李晓东,等. 黑白钨强磁分选在柿竹园钨浮选回收中的应用[J]. 中国钨业,2014,29(3):17-20.

[4] 陈玉林. 强磁分选黑白钨新工艺在柿竹园的工业化应用[J]. 中国钨业,2013(4):34-35.

[5] 陈克锋,李晓东,石志中,等. 柱机联合浮选在柿竹园钨粗选作业中的应用研究[J]. 有色金属:选矿部分,2012(2):58-60.

[6] 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.

[7] 杨应林,周晓彤,汤玉和. 黑白钨共生矿混合浮选药剂及工艺[J]. 中国钨业,2011,26(1):23-26.

[8] 张忠汉,张先华,叶志平,等. 柿竹园多金属矿 GY 法浮钨新工艺研究[J]. 矿冶工程,1999,19(4):22-25.

Research and application of new technology of wolframite and scheelite mixed flotation

LÜ Qingchun, MAO Wenming

Hunan Shizhuyuan Non-ferrous Metals Co., Ltd., Chenzhou 423037, China

Abstract: The new technology of the bulk wolfram flotation is to replace the “GYB+GYR” combined collector with a metal organic complex collector with very strong selective collecting ability. The key factors affecting the new technology are studied. The results show that the new technology in the pre removal of magnetite and pyrite, pulp concentration 50%-55%, pH value 9.5-10.0, the collector dosage is above 550 g/t, the WO₃ containing 0.3%-0.4% ore, mixed flotation of wolframite concentrate WO₃ grade can reach more than 40%, tungsten the recovery rate increased by 7 percentage points or more. And it greatly simplifies the tungsten ore dressing process and has a strong adaptability to the change of the nature of the raw ore.

Key words: wolframite and scheelite; flotation; metal organic complexes collector

(上接第 58 页)

Recovery of molybdenum and preparation of silicon fertilizer by using molybdenum tailings

XU Xiaoping, GAO Yude, MENG Qingbo

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

Abstract: In view of the high content of molybdenum and silica in a molybdenum tailings and the low content of heavy metal elements, the process of preparing silicon fertilizer by pretreatment of molybdenum-float molybdenum tailings by flotation was used to investigate the comprehensive utilization of the molybdenum tailings. The low-grade molybdenum concentrate with a grade of 25.36% and a recovery of 65.04% was obtained from molybdenum tailings with 0.0093% Mo, after one rough selection, five fine selection and two scavenger. Dry molybdenum flotation tailings matched with dolomite according the mass ratio of 1(molybdenum tailings): 1(dolomite), were calcined into a silicon fertilizer with active silica of 21.45%. The experiment shows that the method can effectively recover the valuable elements in the molybdenum tailings and realize the comprehensive utilization of the tailings.

Key words: molybdenum tailings; comprehensive utilization; silicon fertilizer