

文章编号:1673-9981(2018)03-0218-07

从多金属矿中综合回收钨锡选矿新工艺研究*

邓丽红,周晓彤,付广钦,关 通,陈远林

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:某钨多金属矿中伴生的锡矿物品位低于0.15%难以有效回收,经磁浮选别后,硫化矿的浮选尾矿中WO₃品位为0.45%和Sn品位为0.11%。对硫化矿浮选尾矿进行钨锡混合浮选,钨锡混合浮选精矿经重选富集,在Na₂CO₃为调整剂、YD为抑制剂、Pb(NO₃)₂为活化剂、WB与WP为组合捕收剂的条件下,小型试验最终得到:品位62.24%的WO₃和品位5.38%的Sn,钨回收率62.20%、锡回收率24.03%的钨锡混合精矿;WO₃品位为35.11%、钨回收率为10.92%的钨精矿,总钨回收率为73.12%,达到了回收钨矿物的同时综合回收锡矿物的目的。

关键词:锡石;低品位;钨锡混合浮选;重选

中图分类号:TD923

文献标识码:A

锡具有可塑性高、不易腐蚀、熔点较低及不具毒性等特点^[1-2],被广泛应用于合金、焊接、食品包装、超导材料等领域中,是人类生活中必不可少的重要金属。然而,锡性脆、易碎易泥化,在碎磨过程中容易造成过粉碎,从而导致大量的锡细泥产生,对于-0.074 mm粒级的锡矿物,采用传统的重选法回收效果较差。据统计^[3],我国锡金属的损失量有80%来自细泥,全世界有三分之一的锡矿石随细泥而流失。因此,锡细泥的有效回收是世界性难题。

某大型钨多金属伴生细粒级锡矿,金属储量大于40万t,其中WO₃品位0.2%~0.5%,Sn品位0.06%~0.20%。该矿石中钨矿物主要为白钨矿和黑钨矿,锡矿物品位低于工业品位,而且赋存状态较为复杂,除锡石、黝锡矿外,还有锡钙钛榴石和含锡的钙铁榴石,因此矿石中的锡基本不具单独回收价值。目前,该矿仅回收钨矿物,钨精矿中锡含量小于1%、锡回收率小于5%,大量的锡矿物被囤积在尾矿中,造成资源的浪费。针对这部分的尾矿,采用钨锡混合浮选-重选富集的选矿工艺,在回收钨矿物的

同时,使锡富集在钨精矿中,达到产品计价标准,然后进入冶炼工艺回收,该法是综合回收钨多金属伴生细粒级锡的一条探索途径。

1 试验部分

1.1 矿石性质

矿样为某钨多金属伴生细粒级锡矿经磁选脱除磁铁矿、浮选脱除硫化矿的尾矿(脱硫尾矿),其含0.45%的WO₃,0.11%的Sn,18.44%的CaF₂和7.78%的CaCO₃,表1为矿样的筛分分析结果。

由表1可知:矿样-0.074 mm粒级占有量91.02%, -0.043 mm粒级占有量73.08%;钨矿物、锡矿物主要集中在0.010~0.043 mm粒级范围内,其中WO₃及Sn的金属分布率分别为60.62%和50.16%;-0.01 mm粒级中WO₃及Sn的金属分布率分别为34.37%和29.29%。

矿样钨物相的分析结果表明:矿样中钨矿物主要为白钨矿,含WO₃为0.30%,占总钨含量的66.52%;

收稿日期:2017-12-26

* 基金项目:“十二五”国家科技支撑计划课题(2015BAB14B02);广东省省级科技计划项目(2015B070701022);广东省省级科技计划项目(2015B020215010);广东省科学院专项项目(2017GDASCX-0109)

作者简介:邓丽红(1966-),女,广东肇庆人,本科,教授高工。

表 1 矿样筛分分析结果
Table 1 The sieving analysis results of ore sample

粒级/mm	产率/%	品位/%				分布率/%			
		WO ₃	Sn	CaF ₂	CaCO ₃	WO ₃	Sn	CaF ₂	CaCO ₃
+0.074	8.98	0.074	0.090	9.85	5.21	1.46	7.12	4.80	6.01
−0.074+0.043	17.94	0.09	0.085	14.67	7.46	3.55	13.43	14.27	17.20
−0.043+0.010	47.48	0.58	0.120	21.62	9.34	60.62	50.16	55.66	56.99
−0.010	25.60	0.61	0.130	18.21	6.02	34.37	29.29	25.27	19.80
合计	100.00	0.454	0.114	18.44	7.78	100.00	100.00	100.00	100.00

其次为黑钨矿,含 WO₃ 为 0.14%, 占总钨含量的 31.04%; 还有少量的钨华,含 WO₃ 为 0.011%, 占总钨含量的 2.44%.

采用 MLA 技术对该矿体的原矿进行检测,发现该矿体中锡的赋存状态较为复杂,锡矿物除锡石、黝锡矿外,还有锡钙钛榴石和含锡的钙铁榴石. 脉石矿物主要为石英、长石、萤石、石榴石、方解石、白云母、黑云母、绢云母,以及少量的绿帘石、高岭石、蛇纹石、铁白云石、磷灰石、锆英石等.

1.2 试验方法

矿样中由于锡矿物品位低、粒度细、赋存状态较为复杂,不具有单独回收的经济价值. 根据矿石性质研究结果,对该矿样来说,首选进行钨锡混合浮选,得到钨锡混合粗精矿,然后对钨锡混合粗精矿经重选富集,得到钨锡混合精矿、钨精矿,最后钨锡混合精矿通过后续的冶炼工艺处理,从而达到低品位细粒级锡矿物综合回收目的. 在钨锡混合浮选—重选富集工艺中,如何实现钨锡矿物与高含量的含钙脉矿物的分离,是解决钨锡综合回收的关键. 试验方案原则流程见图 1.

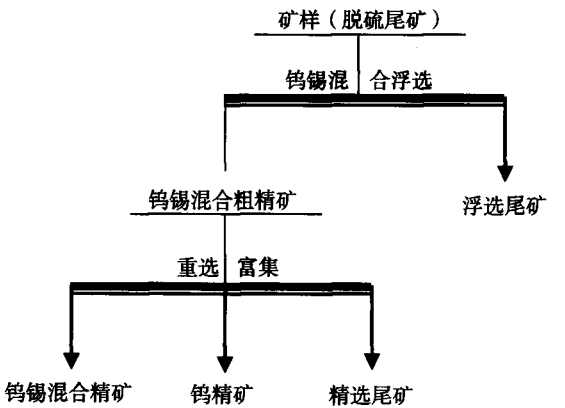


图 1 钨锡综合回收原则流程
Fig. 1 The principle processing flow for comprehensive recovering of tungsten and tin

GYR 为辅助捕收剂,碳酸钠作调整剂,硝酸铅为活化剂条件下,进行钨锡混合浮选,研究抑制剂改性水玻璃和 YD 对钨锡混合浮选的影响,其中改性水玻璃由水玻璃和硫酸铝组成,二者配比为质量比. 图 2 为苯甲羟肟酸为捕收剂的抑制剂试验流程,试验结果列于表 2.

2 结果与分析

2.1 抑制剂选择试验研究

水玻璃是钨矿物浮选和锡石浮选中常用的调整剂,它不仅起到调节矿浆 pH 值、分散矿泥的作用,而且还是硅酸盐矿物的有效抑制剂. 水玻璃对锡石、方解石、萤石、重晶石、锆英石等均有不同程度的抑制作用,只是起抑制作用的临界用量不同,当在矿浆中适当添加金属离子(如 Al³⁺, Cu²⁺ 和 Pb²⁺ 等)时,可强化水玻璃的作用. 试验证明,与单一水玻璃相比,改性水玻璃更利于钨矿物与含钙脉石矿物的浮选分离. 在苯甲羟肟酸为主要捕收剂,

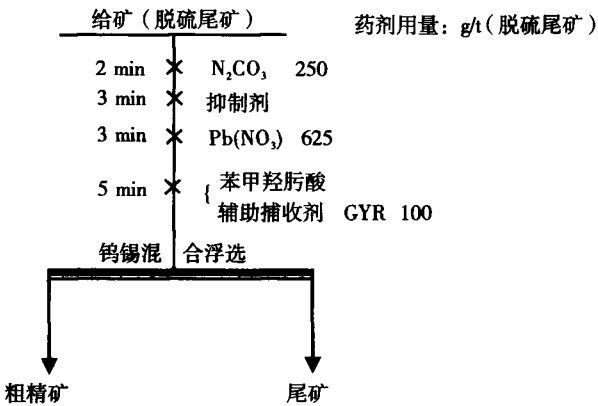


图 2 苯甲羟肟酸为捕收剂的抑制剂试验流程
Fig. 2 The processing flow for depressor experiments of benzohydroxamic acid as collector

表 2 苯甲羟肟酸为捕收剂的抑制剂选择试验结果

Table 2 The results of depressor experiments of benzohydroxamic acid as collector

苯甲羟肟酸 用量/(g·t ⁻¹)	抑制剂 种类	抑制剂用量 /(g·t ⁻¹)	产率/%	品位/%		回收率/%	
				WO ₃	Sn	WO ₃	Sn
350	无	—	2.01	4.05	0.19	18.50	3.82
500			5.14	4.23	0.19	49.41	9.77
750			6.02	4.01	0.182	54.86	10.96
1000			6.57	3.78	0.18	56.44	11.83
350	改性水玻璃 (5:1)	1500	16.73	1.62	0.10	61.60	16.73
		2000	10.07	2.68	0.13	61.34	13.09
		2500	8.41	3.11	0.13	59.44	10.93
350	改性水玻璃 (3:1)	1500	9.31	3.06	0.15	64.75	13.97
		2000	7.27	4.02	0.17	66.42	12.36
		2500	5.08	5.41	0.18	62.46	9.14
350	改性水玻璃 (2:1)	1500	10.46	2.37	0.096	56.34	10.04
		2000	8.76	2.61	0.098	51.96	8.58
350	YD	300	14.14	2.31	0.177	74.24	25.03
		400	9.85	2.89	0.201	64.70	19.80

由表 2 可知:在不添加任何抑制剂,当捕收剂苯甲羟肟酸的用量从 500 g/t 增加至 1000 g/t 时,粗精矿产率略有增加,钨、锡品位和锡回收率变化不大,钨回收率略有增加,说明苯甲羟肟酸对钨、锡均有较好的捕收性能,但钨矿物与含钙脉石矿物分离效果较差;在捕收剂用量不变条件下,当加入抑制剂改性水玻璃时,随着改性水玻璃中硫酸铝用量不变而水玻璃质量比的提高,粗精矿中钨的品位和回收率先增后降,锡的回收率下降,说明水玻璃对锡矿物有抑制作用;与改性水玻璃抑制剂相比,新型组合抑制剂 YD 对锡矿物抑制作用较弱,不仅可实现钨矿物与含钙脉石矿物的浮选分离,同时也能提高锡的选别指标。

在 WB 为主要捕收剂、WP 为辅助捕收剂、碳酸钠作调整剂及硝酸铅为活化剂条件下,进行钨锡混合浮选,研究抑制剂改性水玻璃和 YD 对钨锡混合浮选的影响,其中改性水玻璃中 $m(\text{水玻璃}):m(\text{硫酸铝})=3:1$ 。图 3 为 WB 为捕收剂的抑制剂选择试验流程,试验结果列于表 3。

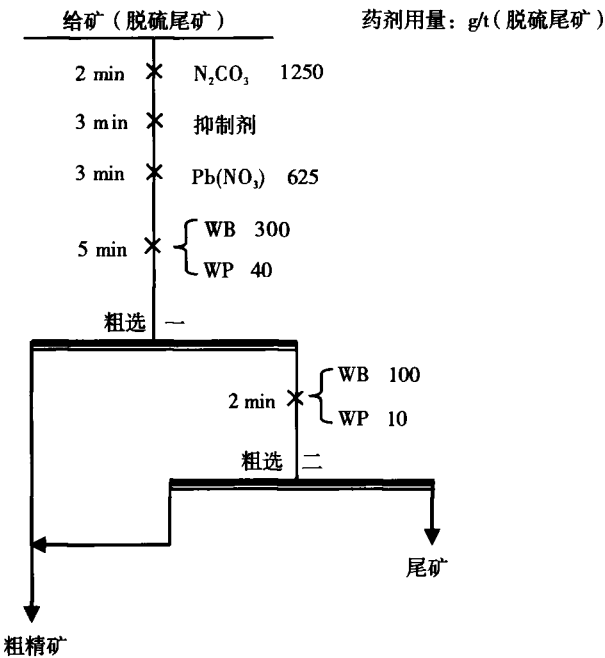


图 3 WB 为捕收剂的抑制剂选择试验流程

Fig. 3 The processing flow for depressor experiments of WB as collector

表 3 WB 为捕收剂的抑制剂试验结果

Table 3 The results of depressor experiments of WB as collector

WB 用量 /(g·t ⁻¹)	抑制剂 种类	抑制剂用量 /(g·t ⁻¹)	产率/%	品位/%		回收率/%	
				WO ₃	Sn	WO ₃	Sn
300	无	—	21.62	1.54	0.16	75.67	34.59
300	改性水玻璃 (3:1)	1000	17.96	1.95	0.12	79.60	21.55
		1500	14.21	2.33	0.13	75.25	18.47
		2000	11.31	2.89	0.15	74.29	16.97
300	YD	300	17.29	2.11	0.203	82.91	35.10
		400	14.47	2.45	0.22	80.57	31.83

由表 3 可知:不添加任何抑制剂时,粗精矿中 WO₃及 Sn 的品位分别为 1.54%和 0.16%,钨及锡的回收率分别为 75.67%和 34.59%;当添加抑制剂改性水玻璃或 YD 后,钨锡品位及回收率均同步提高,说明添加一定量的抑制剂,有助于钨锡矿物与脉石矿物的分离;随着抑制剂用量的增加,粗精矿中钨、锡品位上升,回收率下降;与改性水玻璃相比,YD 药剂对锡石的抑制作用较弱,添加少量的 YD 药剂更利于锡矿物的综合回收。

2.2 钨锡混合浮选捕收剂选择试验研究

浮选是细粒级钨、锡矿物的主要回收手段,其发展过程与捕收剂、高效调整剂的研究密切相关。近年来,随着羟肟酸类捕收剂的研发与应用,突破了钨细泥与锡石浮选回收的技术瓶颈,使伴生低品位黑白钨矿、细粒级锡石综合回收的技术水平得到不断的提高。羟肟酸类捕收剂是一种高效的螯合类捕收剂,它具有选择性好,毒性少的优点,但同时也有着捕收能力相对于脂肪酸类和磷酸捕收剂弱、价格较高等缺点。通过与其它类捕收剂联合使用,可大幅减少药剂用量,达到降低药剂成本,提高浮选指标的目的。在工业中苯甲羟肟酸常与 GYR,731,2 号油及塔尔皂等组合使用,广泛应用于钨细泥浮选和黑白钨混合浮选中,并取得了比单一捕收剂更为良好的选别指标。因此,新型羟肟酸类组合捕收剂的研制,是提高钨锡混合浮选指标的一个重要研究方向。

在碳酸钠作调整剂、硝酸铅为活化剂、YD 为抑制剂的条件下,进行钨锡混合浮选,研究捕收剂苯甲羟肟酸和新型羟肟酸 WB 对钨锡混合浮选的影响。

图 4 为钨锡混合浮选捕收剂选择试验流程,试验结果列于表 4。

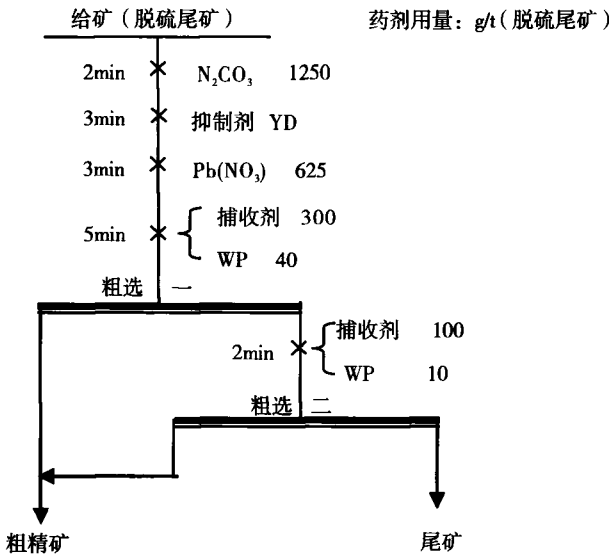


图 4 钨锡混合浮选捕收剂试验流程

Fig. 4 The processing flow for collector experiments of tungsten-tin bulk flotation

由表 4 可知,当抑制剂 YD 用量相同时,苯甲羟肟酸与新型螯合捕收剂 WB 对钨矿物的捕收性能相近,与苯甲羟肟酸相比,采用 WB 与 WP 组合药剂为钨锡混合浮选捕收剂,更利于锡石的回收。

2.3 钨锡混合浮选闭路试验

钨锡混合浮选闭路试验流程见图 5。从图 5 可见,钨锡混合浮选闭路试验采用一次粗选、三次扫选、三次精选的混合浮选流程。

表 4 钨锡混合浮选捕收剂选择试验结果
Table 4 the results of collector experiments of tungsten-tin bulk flotation

捕收剂	YD 用量 /(g·t ⁻¹)	产率/%	品位%		回收率%	
			WO ₃	Sn	WO ₃	Sn
无	—	22.74	1.50	0.11	75.80	22.74
苯甲羟肟酸	300	18.31	2.04	0.12	83.01	19.97
	400	15.47	2.38	0.13	81.82	18.28
WB	300	17.29	2.11	0.203	82.91	35.10
	400	14.47	2.45	0.22	80.57	31.83

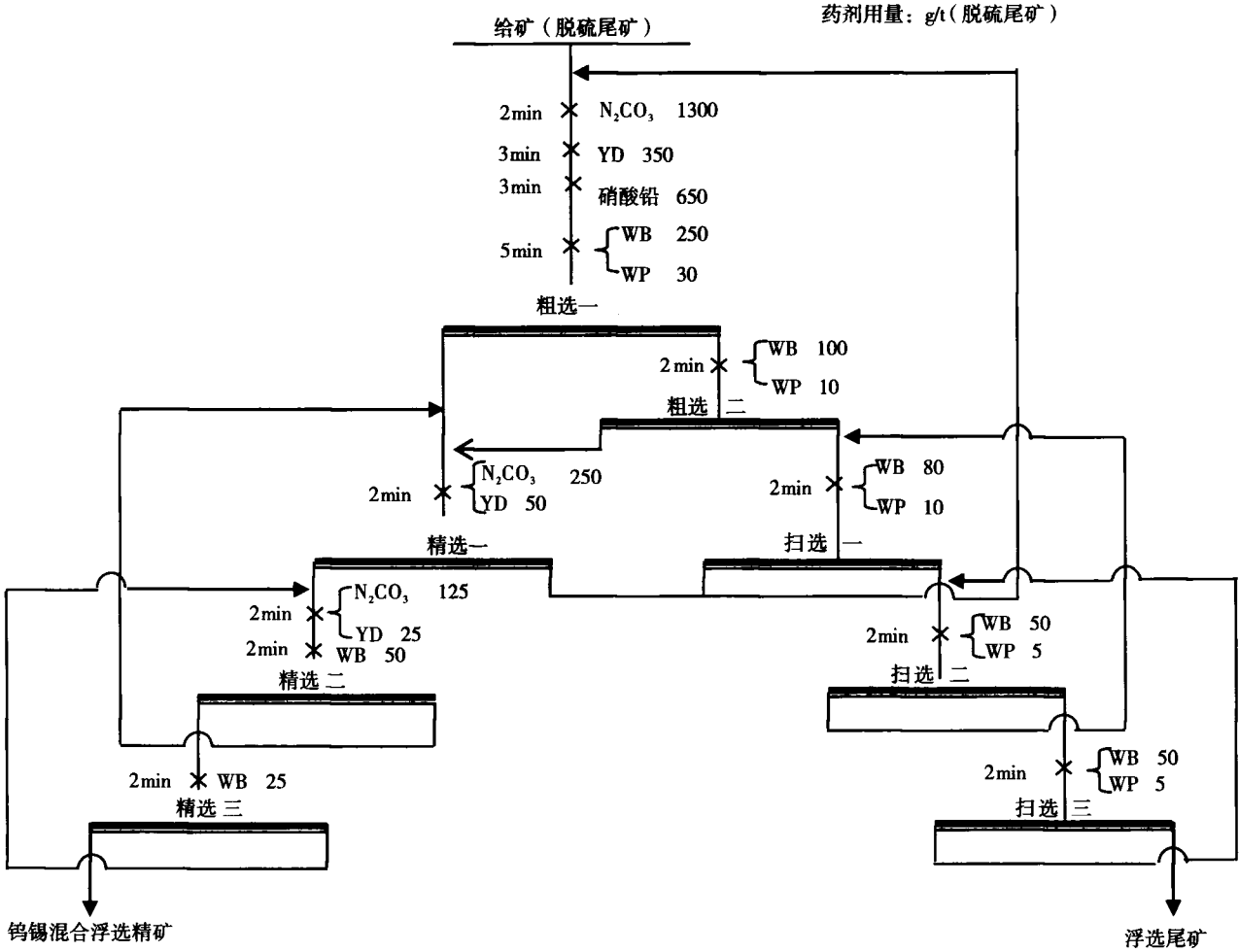


图 5 钨锡混合浮选闭路试验流程
Fig. 5 The processing flow for closed circuit experiment of tungsten-tin bulk flotation

在 Na₂CO₃ 为调整剂、YD 为抑制剂、Pb(NO₃)₂ 为活化剂及 WB 和 WP 为捕收剂的条件下,对脱硫尾矿进行钨锡混合浮选,其结果列于表 5. 由表 5 可知,当脱硫尾矿中含 WO₃ 为 0.457% 和 Sn 为 0.1%

时,经小型闭路试验得到 WO₃ 及 Sn 品位分别为 20.74% 和 1.62%, WO₃ 及 Sn 回收率分别为 84.34% 和 30.19% 的钨锡混合浮选精矿.

表 5 钨锡混合浮选闭路试验结果

Table 5 The results of closed circuit experiment of tungsten-tin bulk flotation

产品名称	产率%	品位%		回收率%	
		WO ₃	Sn	WO ₃	Sn
钨锡混合浮选精矿	1.86	20.74	1.620	84.34	30.19
浮选尾矿	98.14	0.073	0.071	15.66	69.81
给矿(脱硫尾矿)	100.00	0.457	0.100	100.00	100.00

2.4 全流程试验

对 WO₃ 品位为 0.457% 和 Sn 品位为 0.1% 的脱硫尾矿进行钨锡混合浮选,得到的钨锡混合浮选精矿经重选富集,重选富集流程为一次粗选,一次中矿再选、粗选精矿与中矿再选精矿合并后精选,最终获得钨锡混合精矿和钨精矿,全流程试验结果列于表 6.

表 6 全流程试验结果

Table 6 The results of whole processing flow experiment

产品名称	产率%	品位%		回收率%	
		WO ₃	Sn	WO ₃	Sn
钨锡混合精矿	0.45	62.24	5.38	62.20	24.03
钨精矿	0.14	35.11	1.46	10.92	2.03
浮选尾矿	98.14	0.073	0.071	15.66	68.89
精选尾矿	1.27	3.89	0.38	11.22	5.05
给矿(脱硫尾矿)	100.00	0.457	0.100	100.00	100.00

3 结 论

(1)钨多金属矿,经磁选脱除磁铁矿、浮选脱除硫精矿后的硫化浮选尾矿中 WO₃及 Sn 品位分别为 0.45%和 0.11%,其中锡品位低于工业品位,难以有效回收.采用钨锡混合浮选-重选富集的选矿工艺对该矿样进行选别,使锡矿物富在钨精矿中,达到了后续冶炼回收的标准,是综合回收低品位细粒级伴生锡矿物的可行途径.

(2)整合捕收剂 WB 和 WP 组合的捕收剂与 YD 抑制剂的联用,提高了钨锡混合浮选中锡的选别效率,是回收钨矿物同时综合回收低品位细粒级伴生锡矿物的关键.

由表 6 可知:经全流程选别,最终获得的钨锡混合精矿中 WO₃ 及 Sn 品位分别为 62.24% 和 5.38%,相对脱硫尾矿钨回收率 62.20%、锡回收率 24.03%;获得 WO₃品位为 35.11%、对脱硫尾矿钨回收率为 10.92%的钨精矿,对脱硫尾矿总钨回收率 73.12%.其中钨锡混合精矿中锡品位大于 5%,达到冶炼的计价标准,实现了综合回收锡矿物的目的.

(3)钨锡混合浮选-重选富集全流程试验得到 WO₃及 Sn 品位分别为 62.24%和 5.38%,对硫尾钨回收率 62.20%、锡回收率 24.03%的钨锡混合精矿;WO₃品位为 35.11%,对硫尾钨回收率为 24.03%的钨精矿,对硫尾总钨回收率 73.12%.达到了回收钨矿物的同时综合回收锡矿物的目的.

参考文献:

[1] 吕中海,胡卫波,张俊,等. 锡矿石选矿工艺研究现状与进展[J]. 现代矿业,2009(10):19-22.

[2] 刘杰,韩跃新,朱一民,等. 细粒锡石选矿工艺研究进展及展望[J]. 金属矿山,2014(10):76-81.

[3] 匡敬忠,王路宾,邱廷省. 锡细泥回收工艺发展现状[J]. 现代矿业,2016(2):50-53.

The research of mineral processing technology for comprehensive recovering of fine associated tin from tungsten polymetallic ore

DENG Lihong, ZHOU Xiaotong, FU Guangqin, GUANG Tong, CHENG Yuanlin

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

Abstract: Tin minerals which associated with tungsten polymetallic ores are difficult to recover, because of its grade $< 0.15\%$. After magnetic-flotation separation, sulphide flotation tailings with grade of 0.45% WO_3 and 0.11% Sn was obtained. Firstly the tungsten-tin bulk flotation was performed on a sulfide-flotation tailings, under the conditions of Na_2CO_3 as modifier, YD as depressor, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ as activator, WB and WP as combination collector, then the tungsten-tin rough concentrate was treated by gravity. In the bench test, the following indexes were obtained; the tungsten-tin bulk concentrate with grade of 62.24% WO_3 and 5.38% Sn, the tungsten recovery was 62.20% , the tin recovery was 24.03% ; the tungsten concentrate with grade of 35.11% WO_3 , the tungsten recovery was 10.92% ; the total tungsten recovery was 73.12% . Finally, the purpose of comprehensively recovering tin resources while recovering tungsten minerals was achieved.

Key words: cassiterite; low grade; tungsten-tin bulk flotation; gravity separation