

从栾川浮选钼尾矿中综合利用白钨矿的过程研究

徐志昌 张 萍

(清华大学核能技术设计研究院 北京 100080)



摘 要 针对由我国栾川浮选钼尾矿综合回收伴生、难选白钨矿的系统工程问题,其中包括锥型螺旋分级、重选和浮选联合选矿、酸性洗涤、搅拌交流电场碱分解以及蒸发-结晶和离子交换化学分离等过程,进行了专题性和系统性研究;本文的重点是述说尾矿的精密分级和白钨矿中的搅拌交流电场碱分解技术。

关键词 白钨矿 综合利用 锥型螺旋分级 酸性洗涤 搅拌交流电场碱分解 钨-钼分离

中图分类号: TD926.4 文献标识码: A 文章编号: 1006-2602(2002)05-0005-05

COMPREHENSIVE UTILIZATION OF SCHEELITE FROM TAILINGS OF
FLOATING ASSOCIATED MOLYBDENUM MINERAL

Xu Zhichang Zhang Ping

(Institute of Nuclear Energy Technology, Tsinghua University, Beijing, 100084)

Abstract The comprehensive recovery of scheelite from tailings ores of associated molybdenum by flotation was discussed. Those are involved in granule separation combination concentration of gravity and flotation, caustic decomposition by stirring exchange electric field and separation between tungsten and molybdenum by evaporation crystallization and ion exchange resin. A new technology of stirring alternating current field applied to caustic decomposition from scheelite is developed. A analysis of technique and economy was studied.

Key words Scheelite, Comprehensive utilization, Particle separating by awl propeller, Acid washing of concentration scheelite mineral, Caustic decomposition under the stirring and alternating current field, Separation between tungsten and molybdenum

1 前 言

据资料^[1~3]报导,我国栾川三道庄矿区不仅是我国的大型辉钼矿床(MoS_2),也是我国第二大型白钨矿床(Ca_2WO_4)。这是钨钼共生、大而贫型难选型矿床。钼和 WO_3 的储量分别是 67.25 万 t 和 50.25 万 t。它对我国钨、钼工业的可持续发展都具有重大的影响,特别是在不久的将来白钨矿资源逐步取代黑钨矿资源的时候,这种综合利用的意义将会更大。近 20 多年来,为了向市场提供钼资源,每年大约产生 5 000 t 以上的已经粉碎、研磨、浮选得到的含有难熔金属白钨矿的尾矿。其中 WO_3 和钼的品位分别是 0.12% 和 0.03%。从中提取白钨矿,可以减少大量采、破、磨带来的成本负担。

从浮选钼尾矿中回收白钨矿的基础研究首先应

当对尾矿的物理、化学特性进行分析。例如,在选钼过程中发生的泥化现象^[4],浮选药剂的吸附、团聚现象^[5]等都会对白钨矿的选矿过程发生重大的影响。试验发现,经过分级可以除去细泥和粗砂,使白钨选矿的负担大大地减轻。因此,采用锥型螺旋分级机对浮选钼尾矿进行严格分级,对白钨回收起到了重要的作用。

在辉钼精矿焙烧过程中产生了大量的二氧化硫尾气,不但没有实行科学的综合利用,而且导致大气环境的严重污染^[7~9]。在设计白钨矿的综合回收流程时应当全面地考虑到 SO_2 的利用,例如,在送湿法冶金白钨精矿中通常含有高含量的酸解钙化合物,它们对白钨矿的回收将产生有害的影响。如果采用综合利用的方法来使用以二氧化硫为原料得到的亚硫酸氢盐去洗涤钙,那么,将会收到一举两得的效果。

近 20 年来,由浮选钼尾矿中回收白钨矿的大量试验研究结果表明,为了得到品位合格($\text{WO}_3 \geq$

收稿日期: 2002-08-12

作者简介: 徐志昌,男,1961年毕业于清华大学化工系,现任清华大学教授,《中国钼业》编委。

65%)的白钨精矿,就要牺牲相当多的回收率。反之,如要维护白钨矿的回收率,则应适当降低白钨矿的品位,例如,将白钨矿的品位降低到20%~30%;同时要求提供经济、有效的湿法处理技术,以确保钨的总回收率。这就是本文研究并推荐的搅拌交流电场碱分解技术^[10~12]。试验结果表明,采用搅拌交流电场碱分解技术能够在常压、130~135℃条件下对低品位白钨精矿完成有效的分解。

以上三条,即锥型螺旋分级、酸洗和搅拌交流电场碱分解,就是本文设计从浮选钼尾矿中回收白钨资源流程的基本出发点。

2 试验设备及方法

2.1 分级及搅拌试验装置的结构

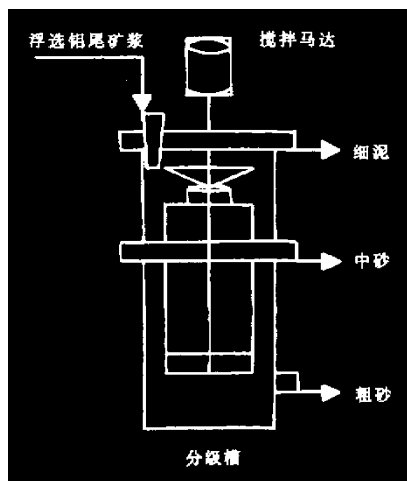


图1 柱式分级装置结构图

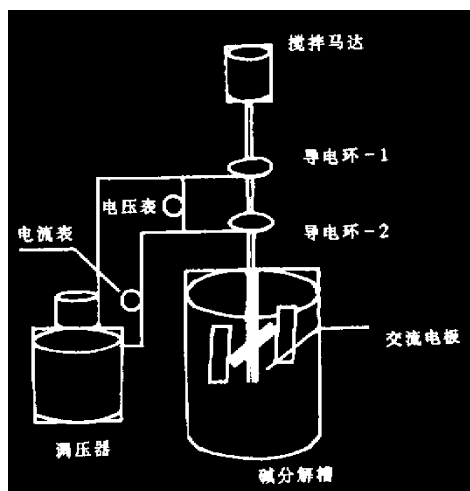


图2 搅拌交流电场碱分解装置结构图

本研究的重点是采用立式搅拌分级槽从浮选钼尾矿中脱除细泥的分级试验和采用搅拌交流电场碱

分解对低品位白钨精矿的分解试验。其试验装置见图1和图2。图1是双浆、立式、内带中央循环筒、外加上、中、下3个溢流口的分级机结构图;图2是四浆、搅拌交流电场、立式、碱分解槽的结构图。

2.2 分级试验过程

将一定量的晒干的浮选钼尾矿(例如100g)在水中搅拌混合后逐步转入柱式分级装置中;再逐步加入自来水,并由3个溢流口分别接受细泥、中砂和粗砂;最后过滤、干燥、称重、分析。

2.3 搅拌交流电场碱分解试验过程

试验使用了两种低品位白钨富集矿:WO₃品位分别是1.12%和9.5%(钼品位分别是0.13%和0.7%)。它们是选用氧化石蜡皂为捕集剂从浮选钼尾矿中得到的。交流电场的电流和电压分别是10A和10V,其电源是5kW调压器。碱分解试剂由化学纯氢氧化钠和无离子水配置而成。搅拌电极面积为3cm×7cm,电极距离为5cm。

碱分解过程是:将一定量的固体白钨矿粉与9mol/LNaOH溶液在聚四氟烧杯中按照液固比为0.35的比例调和成半流动体;然后在搅拌状态下将电压和电流逐渐调节到10V和10A直到浆体温度达到130℃,维持15min;此过程中注意补充水分的损失,以便保持体系的电压、电流和半流动状态;循环4次后,再以4倍无离子水在60℃下洗涤1h并过滤;将滤液蒸发、结晶、过滤分别得到钨酸钠和钼酸钠晶体以及氢氧化钠滤液;晶体酸化、离子交换分离后得到钨和钼的铵盐,滤液返回碱分解工段。

3 试验结果及讨论

3.1 采用锥形螺旋分级机脱出细泥和粗砂

从浮选钼尾矿中预先脱出细泥和粗砂的目的在于消除那些有害于白钨选矿的因素。细泥的粒度和密度比较低,通常小于400目(38μm);其中WO₃和Mo的含量小于0.04%;细泥在尾矿中的比例小于20%。其比例虽小,但对选矿的不利影响却很严重;选矿前应予以清除。粗砂的粒度比较大,形状很不规则,采用螺旋分级机手段比较容易驱除。

在螺旋分级机中悬浮性细泥和粗砂之间,将发生重粒子下沉和轻粒子上浮的相对运动。重粒子的下沉和轻粒子的上浮应分别满足下列不等式条件:

$$(\pi/6)d_g^3(\rho_g - \rho) > 0 \quad (1)$$

$$(\pi/6)d_l^3(\rho_l - \rho_f) < 0 \quad (2)$$

由(1)和(2)式可见:在选择粒子分级的操作参数时,其中包括液、固的比值和温度时,如果选择的

液、固比例和温度都较低,那么沉降介质的黏度和密度随之上升,有利于细泥的上浮[式(1)]而不利粗砂的下沉[式(2)]运动。因此选择适当的矿浆浓度和温度对颗粒的分级显得非常重要。

表 1 和表 2 结果分别显示了液、固比例和温度对细泥出率的影响。结果表明,当液、固比例超过 7.5 时,对细泥出率没有明显的影响;当温度由 20 ℃ 提高到 40 ℃,特别是提高到 60 ℃ 时细泥的出率却明显升高。这是因为温度的提高导致团聚颗粒解聚,细泥随着增加。

表 1 液、固比例对细泥出率的影响

液/固	7.5	8.5	9.5	15.0
细泥出率/%	19.8	20.0	19.8	19.6

温度: 20 ℃

表 2 温度对细泥出率的影响

温度/℃	20	40	60
细泥出率/%	19.8	20.3	29.3

液/固 = 7.5

表 3 结果显示的是在液/固 = 7.5 和温度为 20 ℃ 分级条件下 WO_3 和钼在细泥中的损失率数据。

表 3 细泥中 WO_3 和 Mo 的损失率

项目	WO_3 品位/%	WO_3 损失率/%	钼品位/%	Mo 损失率/%
数值	0.036	8.76	0.026	10.11

表 3 数据说明,采用螺旋分级手段可以废除 20% 的细泥,其中损失 WO_3 8.76%。

田朝辉等人^[1]报导的数据充分证明,采用常规的螺旋分级机手段至少能够脱出 65.29% 的粗砂,如果将颗粒分级机脱出的细泥串联计算,那么,进入重选的中砂部分的比例只有 15%。这就是说,通过脱出细泥和粗砂的一步预处理,重选的底流得到的是低品位白钨精矿(WO_3 品位可能大于 20%;其溢流部分送到常温浮选工段,制取低品位浮选白钨精矿。

因为,选矿对白钨的回收率和精矿品位成反比关系,所以,假如为了追求得到合格品位的白钨精矿,势必要牺牲白钨的回收率;反之,如要保护白钨的回收率,势必要牺牲精矿的品位。总之,为了从浮选钼的尾矿中尽可能多地争取较高的回收率,应当

考虑适当降低白钨精矿的品位。例如,将白钨精矿品位定在 30% 左右是符合价值工程原则的,这时,白钨的总回收率会超过 80%。

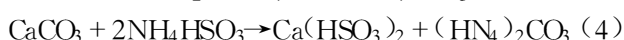
在锥型螺旋分级机的实际操作中,推荐采用中部输入矿浆、底部输入清水的方式将更为有效。专利产品^[6]的试验结果表明,锥型螺旋分级机的质效率和量效率可以分别提高到 65% 和 80%,这是传统柱型螺旋分级机无法达到的。

3.2 采用酸洗的手段驱除白钨碱分解的有害因素

已经知道,白钨矿中伴生的方解石、石榴子石等是苛性碱分解的有害因素。因此,从综合利用角度考虑,如果利用辉钼精矿焙烧过程产生的二氧化硫来生产得到的亚硫酸氢盐来对低品位白钨精矿进行酸洗,例如,亚硫酸氢盐去脱出部分钙石,那么,将为低品位白钨矿碱分解创造良好的条件。

关于钼精矿氧化焙烧烟气的治理问题已经有很多报导^[7~9,13]。其中柠檬酸钠吸收法已经通过了扩大试验^[13],选择了商用设备^[9]。证明该方法具有投资小、工艺简短、对 SO_2 的回收率高等优点。回收所得液体 SO_2 在化学工业中具有非常广泛而重要的应用价值,例如,它是用于生产保险粉、雕白等重要原料,具有质量高和成本低的特点。

如果用液氨溶液与液体 SO_2 反应得到的亚硫酸氢盐去洗涤等外品白钨精矿,那么,一方面可以驱除部分碳酸钙;另一方面可以起到增加颗粒比表面的作用。这就为电场碱分解白钨精矿创造了有利的条件。反应式(3)和(4)是亚硫酸氢氨和亚硫酸氢钙的生成反应。



3.3 低品位白钨精矿在搅拌交流电场中的碱分解

白钨精矿的碱分解过程是液相和固相之间的非均相复分解化学反应,存在着固相与液相之间的界面扩散和传质阻力,因此,该化学反应的平衡常数和速度系数在常压、常温下都是不尽人意的^[14]。为了使白钨中矿的碱分解取得令人满意的效果,文献^[14]提出了一种机械活化碱分解新工艺,即振动球磨热分解方法,并获得了扩大试验的满意效果。该新工艺的出发点在于选择反应界面的不断更新并选择尽可能高的碱液浓度和反应温度。

但是,该加热条件下的振动球磨在生产上会遇到许多困难,例如,碱分解设备结构的复杂性和操作过程的噪声对环境的污染问题等。所以,刘立军等人^[12]提出另一种新工艺——电场碱分解。这是将

交流电能直接变成化学能的方法。该试验使碱分解温度达到了 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，使白钨精矿的分解率达到了 95% 以上。美中不足的是碱分解过程中反应表面的不断更新和交流电场体积问题都没有得到满意的解决。

为了解决液、固界面的不断更新和提供较大交流电场的体积问题，本文设计了带搅拌的双电极交流电场碱分解机构设备，用于对低品位白钨精矿的碱分解试验，获得了满意的效果。本试验采用的低品位白钨精矿，其 WO_3 和钼的品位分别为 9.5% 和 0.7%。结果证明，由于这种低品位白钨精矿已经经历了两次浮选，从而吸附了相当量的浮选药剂，必须采用焙烧的方法除去浮选药剂之后，才能获得满意的碱分解效果。表 4 数据显示了焙烧温度对电场碱分解率的影响。

表 4 低品位白钨精矿的焙烧温度对电场碱分解效率的影响

编 号	LL-24	LL-25	LL-26
白钨浸出率/%	91.4	91.5	95.6
焙烧温度/ $^{\circ}\text{C}$	600	650	700

注：碱液浓度为 9 mol/L ；液/固 = 0.35； $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；3 次，每次 15 min；水洗：液/固 = 4，搅拌速度为 $200/\text{min}$ ；10 V，10 A。

试验结果证明，采用搅拌交流电场碱分解的工艺对低品位白钨精矿进行碱分解，其渣品位之低不但是传统碱分解无法达到的，即使新工艺也无法达到^[14]。

3.4 低品位白钨精矿的回收流程

通过对文献资料和本试验结果的整理和研究，我们可以提出下列技术先进、经济性优的综合回收流程。图 3 是本文提出的从浮选钼尾矿中综合回收白钨矿的流程图。

4 结 论

综合文献资料和本文试验结果，我们可以清晰地看到从浮选钼尾矿中回收白钨矿的合理而经济的流程应当包括以下步骤：

(1) 采用专利产品：锥型螺旋分级机从浮选钼尾矿中除去 20% 的细泥和 65% 的粗砂。矿浆和分级水的进口分别设在分级机的中部和底部；细泥和粗砂的出口分别设在底部和顶部。该分级机兼有锥型和螺旋分级的协同效果；其质效率和量效率分别达到 65% 和 80%。

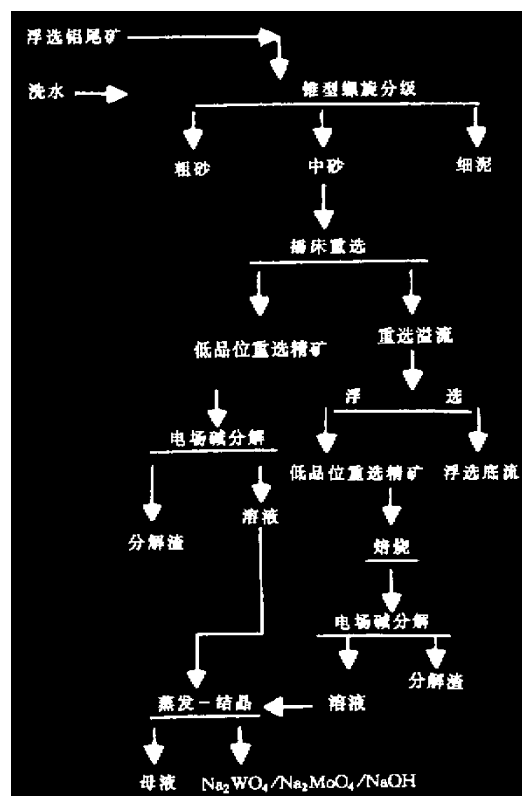


图 3 从浮选钼尾矿中回收白钨的工艺流程图

(2) 采用摇床进行分级中砂的重选。重选所得精矿的品位降低到 30%，以保证必要的白钨回收率；重选的溢流送去浮选。

(3) 采用改进型氧化石蜡皂为捕集剂对重选中砂进行浮选。浮选所得精矿的品位降低到 30%，以保证必要的白钨矿的回收率，浮选尾矿弃之。

(4) 重选和浮选所得低品位白钨精矿合并进入亚硫酸氢盐洗涤工序，以除去部分有害于白钨矿碱分解的钙盐。

(5) 采用搅拌交流电场碱分解手段对酸洗和焙烧后低品位($\text{WO}_3 = 9.5\%$ ， $\text{Mo} = 0.7\%$)白钨精矿进行碱分解，碱分解效率超过 96%。

(6) 采用蒸发-结晶法使钨酸钠($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)结晶分离出来，而母液返回电场碱分解工序。

(7) 采用阴离子交换树脂对酸化后钨-钼溶液进行分离，在淋洗后分别得到钨-钼酸铵盐产品。

参考文献

- 田朝辉,王 斌,李继涛.三道庄钼矿床中白钨矿赋存特征及其综合回收新进展[J].中国铝业,2001,25(2):16-19.

- 2 廖经桢. 国内外钨、钼组合矿床的综合评价和利用[J]. 中国钼业, 1995, 19(6): 43-46.
- 3 谷镇邦, 王桂曾. 关于河南栾川钼矿区综合回收白钨的建议[A]. 第 7 届全国钨-钼学术交流会论文集[C]. 1995, 21
- 4 刘敏婕. 辉钼矿选择性磨矿及其对选矿的影响[J]. 中国钼业, 1995, 18(2): 38-40.
- 5 张学武. 擦洗技术在选钼中的应用[J]. 中国钼业, 1999, 23(4): 42.
- 6 钟志勇, 张光伟, 孟长春. 新型与传统螺旋分级机试验对比研究[J]. 国外金属矿选矿, 1998, (3): 33-36.
- 7 黄宪法, 林治中. 钼精矿焙烧烟气的综合治理[J]. 中国钼业, 1998, 22(1): 34-38.
- 8 王淑芳, 桂 林. 钼精矿氧化焙烧烟气的治理[J]. 中国钼业, 1999, 23(2): 41-43.
- 9 刘厚骥. 柠檬酸钠法制取液体二氧化硫用的泡沫塔[J]. 硫酸工业, 1994, (3): 42-47.
- 10 徐志昌, 张 萍. 搅拌交变电场化学及其应用[A]. 中国工程院化工、冶金与材料工程学部第 2 届学术会议论文集[C]. 1999, 11-13.
- 11 徐志昌, 张 萍. 电场碱分解工业 MoO_3 的碱浸流程研究[J]. 中国钼业, 1999, 23(4): 42.
- 12 刘立军, 柯家骏. 白钨矿电场碱分解的研究[J]. 稀有金属, 1991, 15(2): 81.
- 13 王成刚, 彭济时, 范兴永, 等. 治理钼精矿焙烧烟气中低浓度 SO_2 的新工艺——柠檬酸吸收法[J]. 中国钼业, 2000, 24(1): 30-31.
- 14 李洪桂, 等. 钨矿物原料碱分解的基础理论及新工艺[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1997, 11-19.

钨钼杆中频退火设备推广会在忻州市召开

由中国照明电器协会材料专业委员会主持的 YH-IGBT 感应加热钨钼退火设备现场推广会于 9 月 25 日至 26 日在忻州市召开, 参加会议的有来自 8 省市 16 个生产企业和科研院所的近 30 名专家、教授、厂长、经理及负责设备和生产工艺的科技人员。在推广会上, 中国照明电器协会材料专业委员会负责人分析了我国钨钼加工企业的现状及发展趋势, 并介绍了 2001 年钨钼加工材料的产销量及进出口情况。江苏省张家港市银河自控设备有限公司庞绍良总经理介绍了以市场需求为导向, 加大技术革新力度, 大力调整产品结构, 在多年制造钨钼自控设备的基础上, 吸收了国际上 20 世纪 90 年代最新的科技核心部分, 开发新型中频感应加热钨钼杆退火设备的经过及设备性能和特点, 经实际使用取得良好效果, 同比效率提高, 节电明显, 是用户在钨钼杆退火设备中的首选产品。忻州市钨丝厂史伟厂长和太原新澳钨钼工业有限公司顾继铭总经理分别介绍了所购置的 YH-IGBT 中频感应钨钼杆退火设备的特点和使用情况。与会代表分别到上述两个企业进行了现场考查, 并认真进行专题讨论, 认为中频感应退火设备与原有高频退火设备相比有以下特点:

(1) 节能效果好。原高频电源功率需 60 kW, 而

现有中频电源功率仅 20 kW。对于 $\varnothing 9.4$ mm 钨杆, 在中频退火时的功率为高频退火的 30%, 因而实际使用比高频退火节电 70%; 对于 $\varnothing 5.6$ mm 钨杆, 中频退火比高频退火节电可达 80%。

(2) 生产效率高。中频炉退火速度比高频炉提高 1 倍。

(3) 产品质量好。依据渗透温度与频率的关系, 中频退火的渗透温度是高频的 3 倍以上, 因此加热温度内外均匀。对中频退火钨杆进行检测, 其横断面内外部分的结晶均匀, 质量一致稳定。

(4) 占地面积小。中频电源占地面积仅为原高频电源占地面积的 1/14, 其主机柜体不到高频的 1/5。

(5) 一机多用。一台中频炉既可退火 $\varnothing 9.4$ mm 钨杆, 也可退火 $\varnothing 7$ mm、 $\varnothing 5$ mm 钨杆。

(6) 节省电耗。一台中频退火炉比原高频炉年节电 21 万 kW/h, 按企业当地峰谷平均电价 0.185 元/kW·h⁻¹ 计算, 可节省 4 万元左右。

与会代表认为, YH-IGBT 中频感应退火炉的电源设计先进, 结构紧凑, 占地面积小, 功率低, 效率高, 是钨加工企业退火设备节能降耗的先进产品, 值得推广应用。

(杨宇锋)