

黑白钨混合矿的苏打连续浸出工艺研究^①

李 军^{1,2}

(1.中南大学 资源加工与生物工程学院,湖南 长沙 410083; 2.湖南柿竹园有色金属有限责任公司,湖南 郴州 423037)

摘要: 采用卧式连续加压浸出釜进行了苏打连续分解黑白钨混合矿的实验研究,考察了各工艺参数对混合矿分解率的影响。结果表明,在黑白钨混合矿磨矿细度 -0.050 mm、浸出温度 200 °C、液固比 $2.1:1$ 、苏打用量为理论量 4 倍、氢氧化钠用量 25 kg/t_矿、进料速度 10 m³/h条件下,钨分解率达 99.55% ,渣中 WO_3 含量仅 0.28% 。连续浸出方式相对间歇浸出方式具有操作简单、生产效率高、综合能耗低、分解率稳定、自动化程度高等优点。

关键词: 黑钨矿; 白钨矿; 黑白钨混合矿; 苏打压煮; 连续浸出; 钨矿

中图分类号: TF111

文献标识码: A

doi:10.3969/j.issn.0253-6099.2024.03.023

文章编号: 0253-6099(2024)03-0106-05

Continuous Leaching of Mixed Wolframite-Scheelite Concentrate with Soda

LI Jun^{1,2}

(1.School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China; 2.Hunan Shizhuyuan Non-ferrous Metals Co Ltd, Chenzhou 423037, Hunan, China)

Abstract: Experimental study was carried out on continuous leaching of mixed wolframite-scheelite concentrate with soda in a horizontal continuous autoclave reactor, and the effects of various processing parameters on the decomposition rate of the mixed ore were investigated. Under the processing conditions, including grinding fineness of -0.050 mm for the mixed ore, leaching temperature of 200 °C, liquid-to-solid ratio of $2.1:1$, soda usage at four times of the theoretical dosage, addition of NaOH at 25 kg/t of ore, and feeding rate of 10 m³/h, the decomposition rate of tungsten in the mixed wolframite-scheelite concentrate reaches 99.55% , with only WO_3 content of 0.28% in the slag. It is found that the continuous leaching with soda offers the advantages of easy operation, higher production efficiency, lower energy consumption, stable decomposition rate, as well as higher automation.

Key words: wolframite; scheelite; mixed wolframite-scheelite concentrate; soda autoclaving; continuous leaching process; tungsten ore

工业生产用的钨资源主要有黑钨矿和白钨矿。黑钨矿资源钨品位高,普遍呈脉状,破碎后采用低成本的重选工艺即可富集成黑钨精矿,黑钨精矿用氢氧化钠在较低压下即可完全分解,因此,我国从发现钨开始,主要开采黑钨矿,20世纪80年代初期,从黑钨矿提取的钨占钨总产量的90%以上^[1]。经过近百年开采,优质黑钨资源已消耗殆尽,白钨矿产量占比由2009年的38%增长至2022年的64%^[2-3]。据统计,国内钨基础储量中,白钨矿和黑钨矿分别占70.4%和29.6%,其余为钨华类矿物^[4-6]。随着国内钨冶炼技术的快速进步,各种难治的复杂钨精矿均能有效分解, WO_3 品位低于

30%的复杂低品位钨矿已成为钨冶炼行业使用的重要原料。随着钨精矿品位的降低,分解药剂和动力成本越来越高,传统压煮釜分解低品位钨矿得到的钨金属量同比下降70%以上,反应釜周期性操作频次越来越高,安全风险倍增,传统的苏打压煮法亦是如此^[7]。苏打压煮法是欧美等大型钨冶炼厂家普遍采用的方法,具有原料适应性强、分解效率高和杂质浸出率低等优点,既可用于处理白钨矿,也可用于处理低锰黑钨矿($MnWO_4$ 含量低于50%)^[8-10];但该方法存在分解体系液固比高、设备利用率低、分解能耗高等不足之处。

连续浸出技术和设备已成熟运用在铝、铜、锌等大

① 收稿日期: 2023-12-30

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFC2905105)

作者简介: 李 军(1980—),男,甘肃白银人,硕士,高级工程师,主要从事钨选矿和冶炼方面研发与管理工作。E-mail: firetime@126.com

宗有色金属冶炼过程中,如铝的连续管道化溶出^[11]、锌的连续氧压浸出等^[12]。由于钨精矿供应市场批量小、品种多、质量参差不齐,钨冶炼企业普遍规模较小、自控水平较低,国内外钨冶炼厂的压煮都采用单台压煮釜进行间歇作业。为克服传统苏打压煮法存在的生产效率低、劳动强度大、综合能耗高、设备利用率低、自动化程度低和安全风险点多等不足,研发节能安全、环保、高效的新型钨矿连续分解技术和装备已成为行业共识。本文针对黑白钨混合矿,采用苏打连续浸出工艺,研究了磨矿细度、浸出温度、搅拌速度、氢氧化钠用量和进料速度对钨分解率的影响,并对比了连续浸出与间歇浸出的技术指标。

1 实 验

1.1 实验原料

实验原料为湖南某矿山生产的黑白钨混合矿,其主要成分及含量见表1,物相分析结果见图1。该混合矿WO₃品位为23.41%(其中白钨成分占矿物的16.82%,黑钨成分占矿物的6.59%),水分含量为13.75%;该黑白钨混合矿中白钨(CaWO₄)与黑钨([Fe, Mn]WO₄)的比例约为7:3,含有方解石(CaCO₃)、黄铁矿(FeS₂)、萤石(CaF₂)和石英(SiO₂)等脉石杂质。

表1 黑白钨混合矿主要成分及含量(质量分数) %

WO ₃	Fe	Mn	Ca	S	Sn	Mo	SiO ₂	H ₂ O
23.41	10.36	0.37	12.46	3.50	1.17	0.10	2.37	13.75

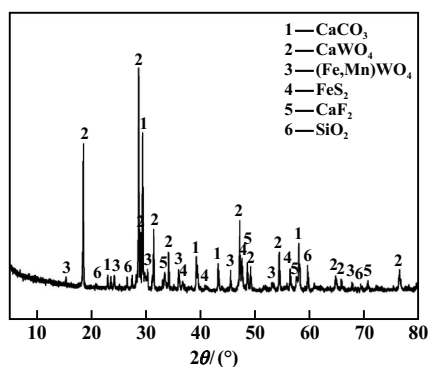


图1 黑白钨混合矿 XRD 图谱

黑白钨混合矿的 SEM 图如图2所示,矿物主要由大块状方解石脉石和嵌布粒度细的颗粒状钨矿物构成。

1.2 试验设备

主要实验设备为过热蒸气直通加热的卧式连续浸出釜,如图3所示。图中人孔用于人工维护、设备检修。

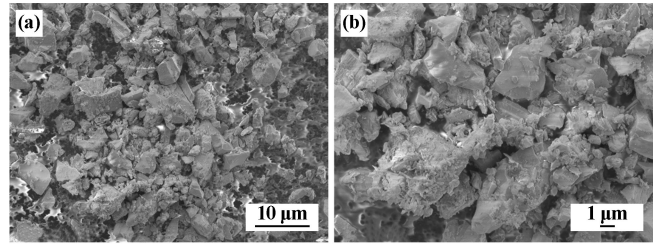


图2 黑白钨混合矿 SEM 图

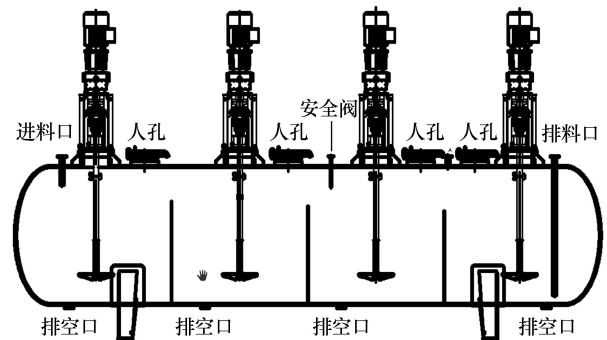
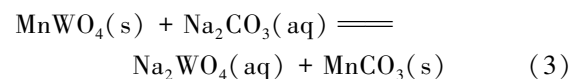
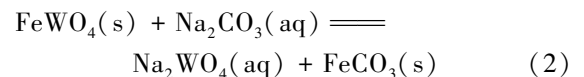
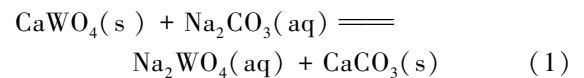


图3 卧式连续浸出釜

实验用碳酸钠、氢氧化钠均为工业品。

1.3 实验原理及实验步骤

根据钨矿物的苏打压煮理论,浸出过程中主要发生如下反应:



由式(1)~(3)可知,黑白钨矿分解得到易溶的钨酸钠(Na₂WO₄),结合反应式和表1的WO₃含量,计算得到苏打的理论添加量为107.02 kg/t_矿。

将2000 kg黑白钨混合矿用球磨机磨至需要的细度;磨好的黑白钨混合矿与一定量的碳酸钠(Na₂CO₃)、氢氧化钠(NaOH)和水一起加入配料槽并搅拌均匀,得到料浆;料浆转入连续浸出给料槽;槽内料浆通过给料泵连续加入浸出槽,料浆顺流进入连续浸出槽第1分室,最后分室排出。反应体系温度为200℃,进料速度控制为8~10 m³/h,各分室搅拌速度均为50 r/min。连续浸出槽内部有4个分室,料浆沿隔板底部从第1分室进入第2分室,从第2分室开始,料浆沿隔板顶部溢流进入下一分室;反应后排出的料浆进行过滤和洗涤。待连续浸出釜的进出料平衡且釜内温度稳定后,取10 mL溶液样测定浸出液中WO₃质量浓度,再根据黑白钨混合矿中WO₃的质量分数计算

分解率,必要时用比色法检测浸出钨渣中 WO_3 含量,对计算结果进行验证。

2 实验结果与讨论

2.1 磨矿细度的影响

将 2 000 kg 黑白钨混合矿用球磨机磨碎、筛分至需要的粒度,反应温度 200 °C、液固比 2.1:1、苏打用量为理论量的 4 倍、氢氧化钠用量 25 kg/t_矿、进料速度 10 m³/h、各分室搅拌速度均为 50 r/min 条件下,磨矿细度对钨分解率的影响见图 4。图 4 表明,钨分解率随磨矿粒度变细而增加。矿物在磨矿过程中粒度变细,比表面积增加,碳酸钠溶液与矿物的接触面积加大,有利于提高钨矿的浸出速率。在磨细过程中,矿物晶体内部应力增加,化学活性增加,也是浸出反应速率增加的重要原因^[13]。但更细的磨矿粒度需要更高的球磨能耗,同时导致后续固液分离时过滤和洗涤困难。因此,确定磨矿细度为-0.050 mm。

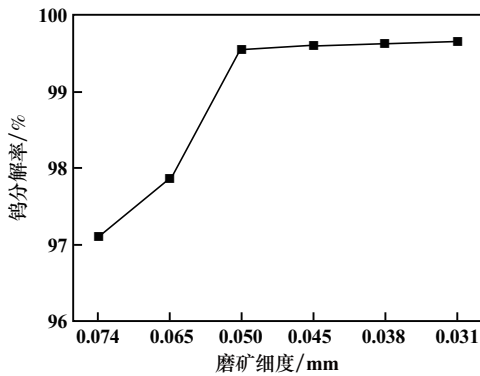


图4 磨矿细度对钨分解率的影响

2.2 浸出温度的影响

黑白钨混合矿粒度为-0.050 mm,其他条件不变,浸出温度对钨分解率的影响如图 5 所示。由图 5 可知,钨分解率随浸出温度升高而升高。根据多相化学反应过程动力学一般规律和白钨矿、黑钨矿与碳酸钠反应机理可知,碳酸钠起始浓度一定的条件下,升高温

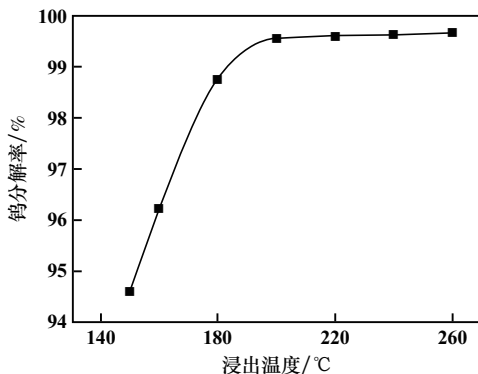


图5 浸出温度对钨分解率的影响

度将使碳酸钠分解黑白钨混合矿的分解率提高,采用加压浸出可以得到较高的分解率^[6,14]。但温度过高将导致设备工作压力大幅增加;以纯水的饱和蒸气压为例,200 °C时为 1.55 MPa,260 °C时高达 4.69 MPa。更高的浸出温度意味着更高的压力,对反应设备的制造要求更高,同时也带来更高的能耗。因此,确定浸出温度 200 °C。

2.3 搅拌速度的影响

根据有关学者对碳酸钠与黑钨矿、白钨矿的反应机理研究,150~230 °C时,搅拌速度足够快的条件下,浸出过程为化学反应控制,搅拌速度偏慢时,浸出反应不但受化学反应控制,还受矿物表面已变厚固体生产物的扩散过程控制^[15-16]。

浸出温度 200 °C,其他条件不变,各分室搅拌速度对钨分解率的影响如图 6 所示。由图 6 可见,钨分解率随搅拌速度升高而升高。在较低的搅拌速度(30 r/min)下,钨分解率仅 97.44%;搅拌速度提高至 50 r/min,分解率达到 99.55%;继续提高搅拌速度至 60 r/min,钨分解率变化较小。随着搅拌速度升高,反应釜釜体振动加大,不但缩短搅拌机寿命,还带来搅拌电耗上升。搅拌速度应控制在 50 r/min。

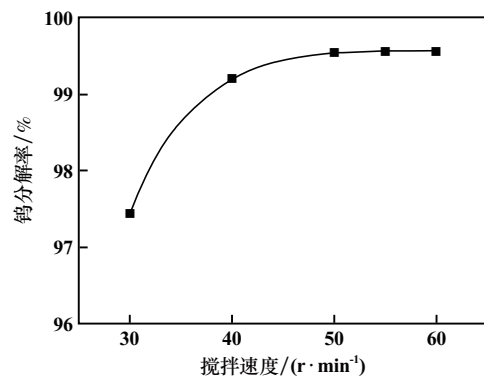


图6 搅拌速度对钨分解率的影响

2.4 氢氧化钠用量的影响

苏打压煮法处理黑白钨混合矿时,黑钨与 Na_2CO_3 反应易生成 $NaHCO_3$ (式(4)~(5))。反应生成碳酸氢钠消耗了碳酸钠,导致溶液中 pH 值降低、 Na_2CO_3 实际含量降低、 $NaHCO_3$ 含量增加,使钨分解率下降^[17-18]。补充 NaOH 以提高 pH 值可作为提高钨矿分解率的方法。搅拌速度 50 r/min,其他条件不变,氢氧化钠用量对钨分解率的影响见图 7。由图 7 可见,不添加 NaOH 时,钨分解率仅 92.41%;NaOH 用量由 5 kg/t_矿 提高至 25 kg/t_矿 时,分解率由 93.81%提高至 99.55%;继续增加 NaOH 用量至 50 kg/t_矿 时,钨分解率下降至 99.15%。

因此,控制 NaOH 用量为 25 kg/t_矿。

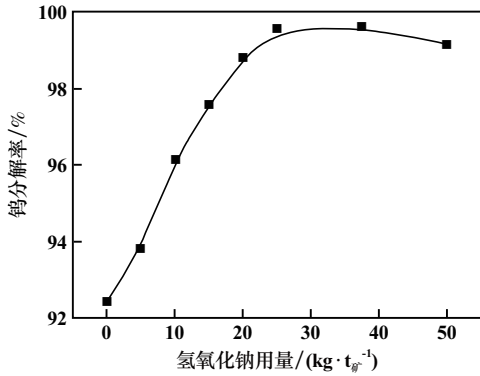
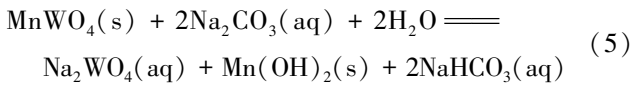
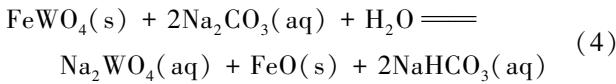


图7 氢氧化钠用量对钨分解率的影响

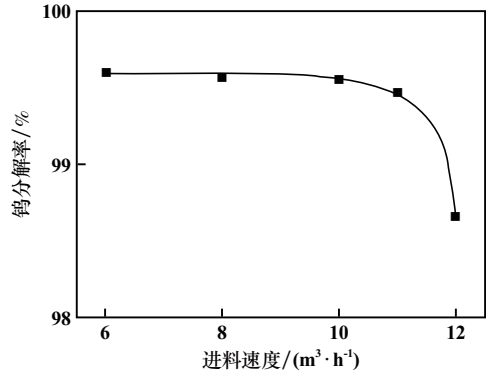


图8 进料速度对分解率的影响

2.5 进料速度的影响

氢氧化钠用量 25 kg/t_矿,其他条件不变,进料速度对分解率的影响见图8。由图8可知,进料速度6~10 m³/h时,钨分解率稳定在99.55%~99.60%;进料速度继续增加至12 m³/h后,钨分解率迅速下降至98.66%,说明过快的进料速度导致矿物的浸出不完全、反应不彻底。因此,进料速度应控制在10 m³/h。

2.6 综合试验

通过上述单因素研究,得到黑白钨混合矿的苏打连续浸出工艺参数为:矿物磨矿细度-0.050 mm、浸出温度 200 ℃、液固比 2.1:1、苏打用量为理论用量4倍、氢氧化钠用量 25 kg/t_矿、进料速度 10 m³/h。在优化工艺参数下,钨浸出率达到99.55%,渣中 WO₃ 含量为0.28%。

优化条件下所得浸出渣 XRD 物相分析结果如图9所示。由图9可知,渣中物相以碳酸钙和铁氧化物为主,含有少量 SnO₂。渣中未见含钨的物相,说明钨已经完全浸出。

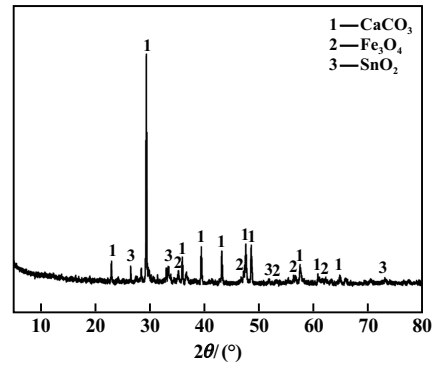


图9 浸出渣 XRD 图谱

图10为浸出渣的SEM图及其对应的EDS元素分布,浸出渣中碳酸钙呈块状形貌,铁氧化物呈簇状形貌。

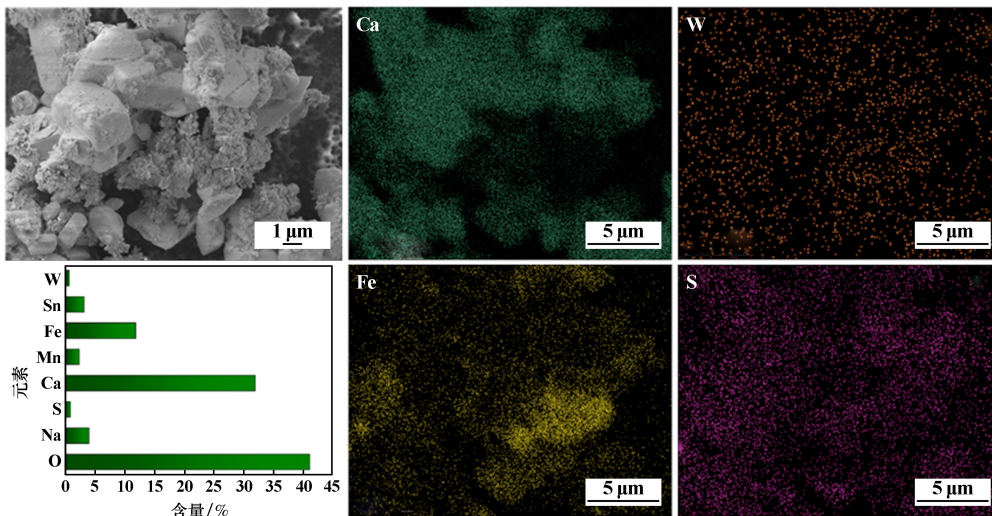


图10 浸出渣的SEM图及其对应的EDS元素分布

2.7 连续浸出与间歇浸出的主要指标对比

基于连续浸出优化实验条件,在 20 m³ 压煮釜中进行了间歇浸出对比试验,工艺条件为:将 2 000 kg 黑白钨混合矿用球磨机磨碎至粒度为-0.050 mm,磨好的黑白钨混合矿在温度 200 ℃、液固比 2.1:1、苏打用量为理论用量 4 倍、氢氧化钠用量 25 kg/t_矿、反应时间 2 h 条件下进行浸出实验。2 种浸出方式的主要技术经济指标对比见表 2。

表 2 连续浸出与间歇浸出实验指标对比

浸出方式	钨分解率/%	吨 WO ₃ 蒸气消耗/t	设备处理能力/(t _{WO₃} · d ⁻¹)	操作情况
连续浸出	99.55	3.7	17.28	简单、安全、自动化程度高
间歇浸出	98.70~99.60	5.3	2.34	繁琐、危险、劳动强度大

对比结果表明,连续浸出工艺能够保持 99.55% 的钨分解率,生产每吨 WO₃ 的蒸气消耗为 3.7 t,较间歇浸出方式低 1.6 t;连续浸出时设备处理能力为 17.28 t_{WO₃}/d,约为间歇浸出时的 7.38 倍。因此,连续浸出方式自动化程度高,操作简单、安全,提供了新的黑白钨混合矿连续分解技术。

3 结 论

1) 连续浸出技术和设备可实现黑白钨混合矿的高效分解,较细的磨矿粒度、较高的浸出温度和搅拌速度有利于提高钨的分解率。

2) 黑白钨混合矿的苏打连续浸出优化工艺条件为:黑白钨混合矿磨矿细度-0.050 mm、浸出温度 200 ℃、液固比 2.1:1、苏打用量为理论用量 4 倍、氢氧化钠用量 25 kg/t_矿、进料速度 10 m³/h,在此条件下,钨浸出率达 99.55%,渣含 WO₃ 为 0.28%,分解效果令人满意。

3) 连续浸出相对间歇浸出具有操作简单、生产效率高、综合能耗低、分解率稳定、自动化程度高等优点。在工业生产过程中,连续浸出对钨矿稳定性和生产连续性的要求较高,对原料的适应性需进一步提升。

参考文献:

- [1] 王琨琳. 我国钨品生产和出口管理政策研究[D]. 北京:北京化工大学,2002.
- [2] 赵中伟,孙丰龙,杨金洪,等. 我国钨资源、技术和产业发展现状与展望[J]. 中国有色金属学报, 2019,29(9):1902-1916.
- [3] 李 军,张秋江. 白钨矿分解工艺技术评价与发展方向展望[J]. 矿冶工程, 2023,43(6):123-127.
- [4] 赵中伟,李江涛,陈星宇,等. 我国白钨矿冶炼技术现状与发展[J]. 有色金属科学与工程, 2013,4(5):11-14.
- [5] 李仲泽. 中国钨产业高质量发展的思考[J]. 中国钨业, 2021,36(5):1-10.
- [6] 李洪桂,羊建高,李 昆,等. 钨冶金学[M]. 长沙:中南大学出版社,2010.
- [7] 赵中伟. 钨冶炼的理论与应用[M]. 北京:清华大学出版社,2013.
- [8] 徐志鹏. 苏打加压浸出法处理钨矿[J]. 有色冶炼, 1983(1):20-22.
- [9] YANG Jinhong, HE Lihua, LIU Xuheng, et al. Comparative kinetic analysis of conventional and ultrasound-assisted leaching of scheelite by sodium carbonate[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2018,28(4):775-782.
- [10] 王俊杰,聂小威,王跃飞,等. 降低白钨矿浸出渣钨损失率的试验研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2022,50(5):1-4.
- [11] 李秀江. 拜耳法低温管道化溶出工艺技术改造研究[D]. 西安:西安建筑科技大学,2010.
- [12] Collins M J, Kalanchey R J, Masters I M, et al. 高海拔下锌的高浸出率——谢里特为中国西部矿业公司进行的锌氧压浸出研究[J]. 中国有色冶金, 2009(3):16-21.
- [13] 莫似浩. 钨冶炼的原理和工艺[M]. 北京:轻工业出版社,1984.
- [14] 李希明,陈家镛,Kammel R. 细磨活化对白钨矿浸取行为的影响[J]. 金属学报, 1991(6):83-87.
- [15] Queneau P B, Huggins D K, Beckstead L W. Soda ash digestion of scheelite concentrates[M]//Extractive Metallurgy of Refractory Metals. New York: The Metallurgical Society of AIME, 1981:237-267.
- [16] Martins J P, Martins F. Soda ash leaching of scheelite concentrates: the effect of high concentration of sodium carbonate[J]. Hydrometallurgy, 1997,46:191-203.
- [17] 赵中伟,杨金洪. 关于钨矿苏打压煮工艺几个理论问题的讨论[J]. 稀有金属与硬质合金, 2002(1):1-3.
- [18] 有色金属提取冶金手册编委会. 有色金属提取冶金手册:稀有高熔点金属[M]. 北京:冶金工业出版社,1994.

引用本文: 李 军. 黑白钨混合矿的苏打连续浸出工艺研究[J]. 矿冶工程, 2024,44(3):106-110.