

河南某难选白钨矿可选性试验研究^①

辛百军¹, 王旭², 车文芳¹, 赵兵兵¹, 焦芬², 刘经铎¹, 张子瑞¹

(1. 洛阳栾川钼业股份有限公司, 河南 洛阳 471500; 2. 中南大学 资源加工与生物工程学院, 湖南 长沙 410083)

摘要: 对河南栾川某难选白钨矿进行了矿石性质及可选性试验研究。结果表明, 该透辉石石榴子石矽卡岩型钼钨矿中 WO_3 品位 0.067 2%, 主要以白钨矿形式存在, 矿石易泥化和钙质脉石含量较高不利于白钨矿回收。对钼浮选尾矿进行白钨矿浮选, 在 pH 值调整剂碳酸钠用量 1 500 g/t、抑制剂水玻璃和 SG 用量分别为 600 g/t 和 40 g/t、捕收剂 FX-6 用量 400 g/t 条件下, 粗选段闭路试验可获得 WO_3 品位 1.472%、 WO_3 回收率 83.54% 的白钨粗精矿; 精选段闭路试验可获得 WO_3 品位 31.92%、作业回收率 95.71% 的白钨精矿。抑制剂水玻璃和 SG 的组合使用有效提升了该难选白钨矿的回收效率, 为后续大规模工业生产创造了有利条件。

关键词: 白钨矿; 泥化; 钙质脉石; 浮选; 回收; 钨; 钼

中图分类号: TD923

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2023.06.020

文章编号: 0253-6099(2023)06-0092-05

Beneficiability of Refractory Scheelite Ore from Henan

XIN Baijun¹, WANG Xu², CHE Wenfang¹, ZHAO Bingbing¹, JIAO Fen², LIU Jingduo¹, ZHANG Zirui¹

(1. China Molybdenum Group Co Ltd, Luoyang 471500, Henan, China; 2. School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China)

Abstract: Experimental study was conducted on the properties and beneficiability of a refractory scheelite ore from Luanchuan of Henan Province. The results show that the WO_3 grade for this diopsidite garnet skarn-type molybdenum-tungsten ore is 0.067 2%, and scheelite is the dominant tungsten minerals. This ore is prone to become sliming and also has high content of calcium-bearing gangues, which are unfavorable to scheelite recovery. With a flotation reagents scheme including regulator sodium carbonate 1 500 g/t, depressor sodium silicate 600 g/t, depressor SG 40 g/t, and collector FX-6 400 g/t, a closed-circuit test was performed with the tailings from molybdenum flotation for scheelite flotation. As a result, the roughing stage in the closed-circuit test produced a rough scheelite concentrate grading 1.472% WO_3 at 83.54% recovery, and the cleaning stage produced a scheelite concentrate grading 31.92% at 95.71% recovery. By using a combination of sodium silicate and SG, the recovery efficiency of scheelite can be effectively improved, which is favorable for subsequent large-scale industrial production.

Key words: scheelite; sliming; calcium-bearing gangues; flotation; recovery; tungsten; molybdenum

河南栾川地区钼钨资源丰富, 是我国重要的钼精矿和钨精矿生产地。三道庄超大型钼钨矿床是栾川钼钨资源的重要组成部分, 其矿石储量 5.83 亿吨, 整个矿床钼金属量达 67.25 万吨, 平均钼品位 0.115%; 伴生的 WO_3 金属量达 50.25 万吨, 原矿 WO_3 品位 0.04% ~ 0.15%, 平均 WO_3 品位约 0.117%^[1-3]。受原矿品位和选矿技术水平限制, 早期三道庄矿床钼浮选尾矿中的伴生白钨矿资源没有得到有效回收, 被直接排放到尾

矿库, 造成了白钨矿资源的巨大浪费。经过多年的技术攻关, “常温粗选+加温精选”工艺流程成功解决了低品位伴生白钨矿的回收难题, 有效推动了当地社会发展, 产生了良好的经济效益和社会效益。但随着三道庄矿床开发利用强度加大, 原矿品质呈逐年下降趋势, 给钼钨资源的回收增加了难度^[4-9]。风化透辉石石榴子石矽卡岩(绿帘石化)矿石就是难选矿石的典型代表。尤其在白钨矿浮选过程中, 矿石泥化造成白钨

① 收稿日期: 2023-07-06

作者简介: 辛百军(1985—), 男, 山东济南人, 工程师, 主要从事低品位白钨回收利用的研究工作。

通信作者: 王旭(1991—), 男, 河南西平人, 博士, 主要从事浮选药剂开发和资源综合利用的研究工作。

矿粗选回收率和粗精矿品位急剧下降,捕收剂单耗急剧上升,工业生产难以正常运行。

本文在实验室考察了三道庄矿床透辉石石榴子石矽卡岩型矿石的矿石性质和可选性,重点探索白钨矿粗选药剂制度,消除矿石泥化对白钨矿粗选产生的不利影响,为加温精选提供高质量白钨矿粗精矿,提高白钨矿资源回收效率,以期为后续该类型矿石的大规模回收提供技术支持。

1 原矿性质

原矿代表性矿样取自洛阳栾川钼业股份有限公司三道庄矿区。对矿石主要元素进行了X荧光光谱半定量(XRF)分析,结果见表1。结果表明,矿石中有价元素主要为WO₃和Mo,Cu,Pb,Zn等其他有色金属含量很低,不具备回收利用价值。

表1 矿样XRF全元素分析结果(质量分数) %

F	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	K ₂ O	CaO
0.43	1.05	1.83	5.568	44.61	0.502	2.799	0.013	0.394	21.92
TiO ₂	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	CuO	ZnO	Mo	WO ₃	
0.254	0.02	0.0579	1.384	17.13	0.022	0.0133	0.0558	0.0672	

对主要有价元素钼和钨进行了化学物相分析,结果见表2~3。矿石中钼主要以硫化钼和氧化钼形式存在;WO₃主要以白钨矿形式存在。

表2 钼物相分析结果

钼物相	含量/%	分布率/%
硫化钼中钼	0.047	78.33
氧化钼中钼	0.013	21.67
合计	0.060	100.00

表3 钨物相分析结果

钨物相	WO ₃ 含量	分布率/%
白钨矿中钨	0.057	82.61
黑钨矿中钨	0.007	10.14
钨华中钨	0.005	7.25
合计	0.069	100.00

肉眼观察,矿石呈灰色、灰白色,根据偏光显微镜和扫描电镜下观测结果并结合矿石XRF元素分析及钼、钨化学物相分析结果,可得矿石矿物组成及各矿物相对含量,结果见表4。矿石中主要金属矿物为黄铁矿、磁铁矿,少量或微量赤铁矿、褐铁矿、辉钼矿、白钨矿、金红石、锡石等;主要脉石矿物为石榴子石(钙铁

榴石为主)、石英、辉石(次透辉石为主,少量透辉石)、长石(钠长石斜长石为主,少量钾长石)等,少量方解石、云母类(黑云母、白云母、绢云母)、萤石、角闪石(普通角闪石、透闪石、阳起石)、绿泥石、高岭石、磷灰石等。

表4 主要矿物含量(质量分数) %

辉钼矿	白钨矿	黄铁矿	磁铁矿(少量赤铁矿、褐铁矿)	其他硫化物		
0.08	0.10	2.02	6.00	微量		
金红石	锡石	石榴子石	次透辉石-透辉石	方解石	云母类	角闪石-透闪石
0.10	微量	36.00	15.00	6.00	1.20	1.50
石英	长石	萤石	绿泥石、高岭石	磷灰石	其他	合计
20.50	10.00	1.00	0.20	微量	0.30	100.00

由原矿性质可知,不利于目的矿物回收的因素可能有以下几个方面:①矿石中存在大量高硬度矿物石榴子石,与其他矿物硬度差异较大,磨矿过程中易造成其他矿物过粉碎或泥化;②矿石中主要脉石矿物钙铁榴石、次透辉石、方解石以及萤石等与白钨矿同为含钙矿物,具有相近的表面性质,浮选分离难度大。

2 试验方法

根据现场实际生产情况,先回收辉钼矿,再从钼浮选尾矿中回收白钨矿,试验原则流程见图1。对白钨矿粗选过程中的浮选药剂用量进行详细考察。采用武汉探矿机械厂生产的XQM-240*90型锥形球磨机进行磨矿,采用吉林省探矿机械厂生产的XFD型单槽搅拌式浮选机进行浮选试验。单次浮选原矿质量650g,矿浆浓度约为33%。对浮选试验得到的各产品进行过滤、烘干、称重、制样、化验并计算相应浮选指标。试验所用煤油、2#油、碳酸钠、水玻璃、白钨矿捕收剂FX-6均取自生产现场。FX-6捕收剂由洛阳振北工贸有限公司生产,为工业级油酸钠。抑制剂SG为自制药剂,

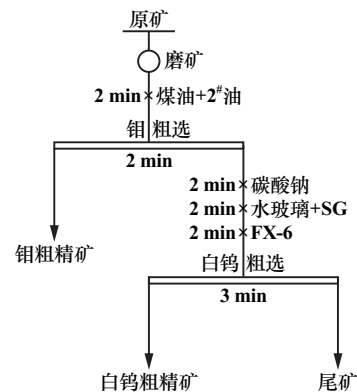


图1 浮选试验原则流程

由无机磷酸盐和有机膦酸盐组合而成。SG 通过磷酸根与脉石矿物结合,尤其是对含钙脉石矿物,具有良好的选择性抑制效果。试验用水均为现场生产用水。

3 试验结果与讨论

3.1 磨矿细度试验

辉钨矿选别有粗精矿再磨工艺,因此磨矿细度试验主要考察白钨矿回收效果。钨粗选煤油用量 120 g/t、2[#]油用量 30 g/t,钨粗选碳酸钠用量 1 800 g/t、水玻璃用量 450 g/t、FX-6 用量 400 g/t,磨矿细度对钨粗选指标的影响见图 2。白钨矿粗选回收率随着磨矿细度增加先上升后趋于稳定,粗精矿品位逐步降低。-74 μm 粒级含量超过 60%后,回收率增加幅度较小;且随着磨矿细度增加,矿石泥化严重,导致白钨矿粗选泡沫板结,粗精矿品位大幅度下降。综合考虑白钨矿回收效果以及能耗成本,后续试验选择磨矿细度-74 μm 粒级占 60%。

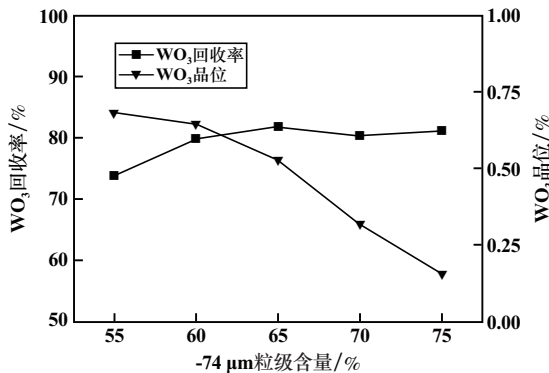


图2 磨矿细度试验结果

3.2 钨浮选条件试验

对钨粗选过程中的煤油和 2[#]油用量进行考察,结果见图 3。试验过程中发现,煤油用量较大时,会有消泡作用,泡沫易兼并;2[#]油用量较大时,矿泥上浮量明显增加,导致钨粗选回收率和粗精矿品位下降。煤油

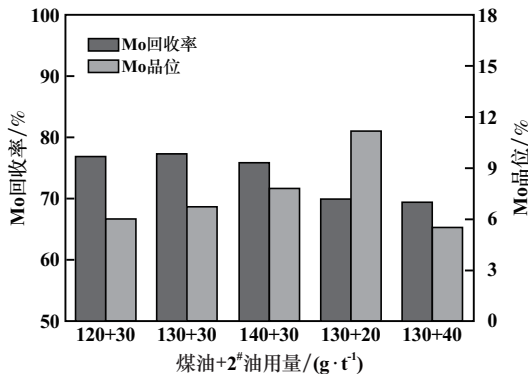


图3 钨粗选药剂用量试验结果

和 2[#]油用量分别为 130 g/t 和 30 g/t 时,钨粗选粗精矿钨品位 6.75%、回收率 77.27%,此时钨粗选回收率已经达到较高水平,接近原矿中硫化钨的分布率。钨浮选药剂用量确定为煤油 130 g/t、2[#]油 30 g/t。

3.3 白钨矿粗选段试验

3.3.1 碳酸钠用量

对钨浮选尾矿中的低品位白钨矿进行回收。因辉钨矿可浮性好,钨粗精矿产率较低,钨浮选尾矿其他矿物组分与原矿差别不大。白钨矿粗选采用“碳酸钠”法,即以碳酸钠为 pH 值调整剂、水玻璃为主要脉石抑制剂、脂肪酸钠为白钨矿捕收剂^[10-11]。不添加水玻璃、FX-6 用量 400 g/t 条件下,考察了碳酸钠用量对白钨矿回收效果的影响,结果见图 4。试验过程中发现,不添加水玻璃,大量矿泥上浮,导致白钨粗精矿品位较低。碳酸钠用量 1 200 g/t 时,泡沫发黏,难以兼并。随着碳酸钠用量增加,白钨矿粗选回收率先增加后下降,白钨粗精矿品位先下降后上升。碳酸钠用量较大时,矿浆 pH 值较高,可能会导致矿物表面羟基化,亲水性增加,可浮性下降。为了尽可能地回收白钨矿,碳酸钠用量确定为 1 500 g/t。

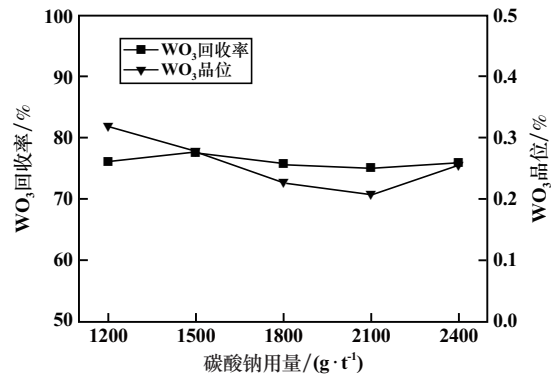


图4 碳酸钠用量试验结果

3.3.2 水玻璃用量

水玻璃是常用的硅质脉石抑制剂和分散剂。碳酸钠用量 1 500 g/t、FX-6 用量 400 g/t 条件下,考察了水玻璃用量对白钨矿粗选指标的影响,结果见图 5。随着水玻璃用量增加,浮选泡沫含泥量明显下降,说明水玻璃对矿泥起到了良好的分散和抑制作用。水玻璃用量 600 g/t 时,白钨粗精矿 WO₃ 品位 0.691%、白钨矿粗选回收率 83.17%;继续增大水玻璃用量,白钨矿粗选回收率迅速下降。适宜的水玻璃用量为 600 g/t。

3.3.3 SG 用量

由原矿性质可知,原矿中主要脉石矿物为硅质脉石和钙质脉石。水玻璃对钙质脉石的选择性抑制作用

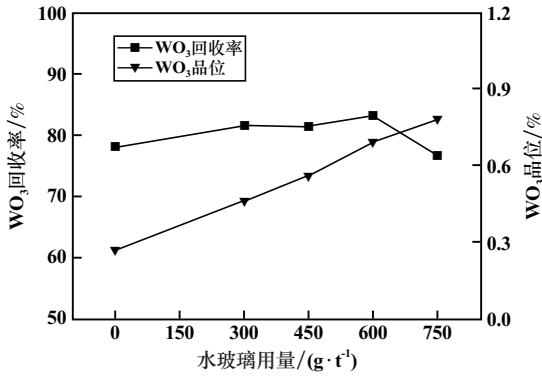


图5 水玻璃用量试验结果

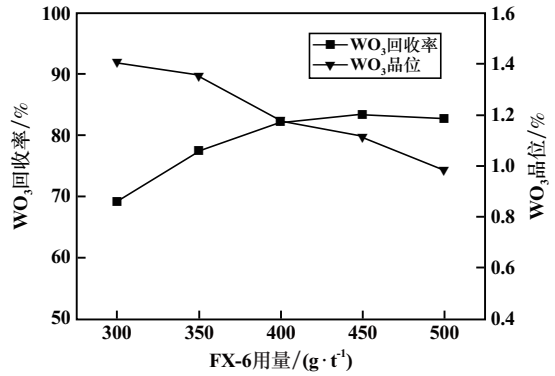


图7 FX-6用量试验结果

有限,且水玻璃用量过大会造成白钨矿资源的损失^[12-13]。因此,考虑将钙质脉石抑制剂SG与水玻璃配合使用,强化对钙质脉石的抑制,在不损失白钨矿回收率的前提下,尽可能地提高白钨粗精矿品位,减少后续加温精选的负荷。受含钙矿物晶体常理解理面性质差异的影响,SG更易通过磷酸根与钙离子的络合作用而吸附在钙质脉石表面(如萤石和方解石),阻碍后续捕收剂的吸附,使钙质脉石表面保持亲水性而受到抑制^[14-15]。碳酸钠1500g/t、水玻璃用量600g/t、FX-6用量400g/t条件下,考察了SG用量对白钨矿粗选过程的影响,结果见图6。随着SG用量增加,白钨粗精矿品位明显上升;SG用量对白钨矿粗选回收率影响较小。适宜的SG用量为40g/t,此时白钨粗精矿WO₃品位1.141%、粗选回收率82.82%。

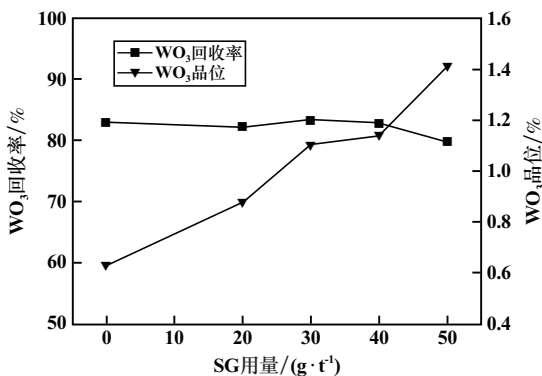


图6 SG用量试验结果

3.3.4 FX-6用量

碳酸钠用量1500g/t、水玻璃用量600g/t、SG用量40g/t条件下,考察了FX-6用量对白钨矿粗选过程的影响,结果见图7。随着FX-6用量增加,白钨矿粗精矿钨品位逐渐降低,回收率逐渐升高。综合考虑回收率和品位,适宜的FX-6用量为400g/t,此时白钨粗精矿WO₃品位1.175%、粗选回收率82.06%。

3.3.5 白钨矿粗选段闭路试验

在白钨矿粗选条件试验基础上进行了白钨矿粗选段闭路试验,试验流程见图8,结果见表5。粗选段闭路试验获得了WO₃品位1.472%、回收率83.54%的白钨粗精矿。采用水玻璃和SG为组合抑制剂,可以有效解决含泥量大给该难选白钨矿回收带来的一系列问题,取得了良好的浮选指标。同时,粗选段增加预精选作业可进一步提升白钨粗精矿品位,为后续加温精选创造有利条件。

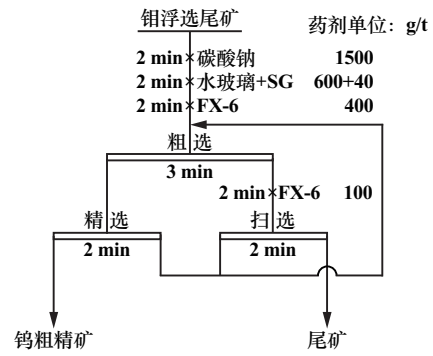


图8 粗选段闭路试验流程

表5 粗选段闭路试验结果

产品名称	产率/%	WO ₃ 品位/%	WO ₃ 回收率/%
钨粗精矿	3.57	1.472	83.54
尾矿	96.43	0.011	16.46
原矿	100.00	0.063	100.00

3.4 白钨矿精选段闭路试验

白钨粗精矿矿浆浓缩至65%后,加热到90℃并保温搅拌35min脱药,然后稀释至矿浆浓度25%进行浮选,精选段闭路试验流程见图9,结果见表6。精选段闭路试验获得了WO₃品位31.92%、作业回收率95.71%的最终白钨精矿,品质满足销售标准,进一步说明粗选段药剂制度适用于该难选白钨矿,不会对白钨精选段产生负面影响。

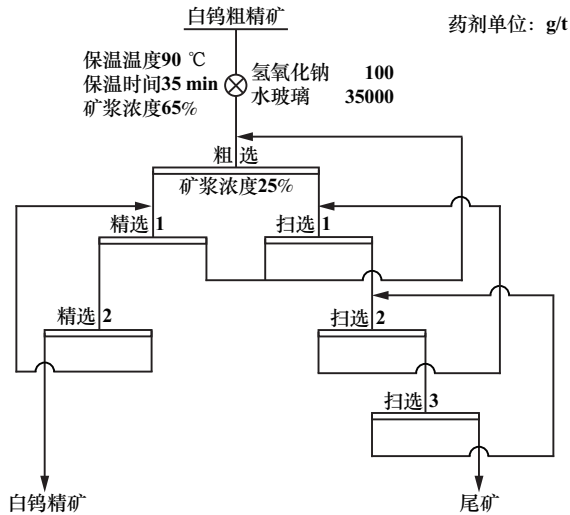


图9 精选段闭路试验流程

表6 精选段闭路试验结果

产品名称	产率/%	WO ₃ 品位/%	WO ₃ 回收率/%
白钨精矿	4.34	31.92	95.71
尾矿	95.66	0.065	4.29
白钨粗精矿	100.00	1.448	100.00

4 结 论

1) 该透辉石石榴子石矽卡岩型钨钼矿中 WO₃ 品位为 0.067 2%, 其中 82.61% 的 WO₃ 以白钨矿形式存在。不利于白钨矿回收的因素主要是矿石易泥化和钙质脉石含量较高。

2) 对钨浮选尾矿进行白钨矿浮选, 在 pH 值调整剂碳酸钠用量 1 500 g/t、抑制剂水玻璃和 SG 用量分别为 600 g/t 和 40 g/t、捕收剂 FX-6 用量 400 g/t 条件下, 粗选段闭路试验可获得 WO₃ 品位 1.472%、回收率 83.54% 的白钨粗精矿; 精选段闭路试验获得了 WO₃ 品位 31.92%、作业回收率 95.71% 的最终白钨精矿。

3) 水玻璃可以提高矿浆分散性、抑制矿泥上浮, 提高白钨矿粗精矿品位和粗选回收率; SG 可以有效抑制钙质脉石矿石上浮, 进一步提升白钨粗精矿品位, 为后续加温精选提供高品质粗精矿。抑制剂水玻璃和 SG 组合使用可以有效提升该难选白钨矿回收效率, 为后续大规模工业生产创造了有利条件。

参考文献:

- [1] 梁国超, 吴长平, 宛鹤. 河南某三种岩性钨钼矿可选性差异比较[J]. 中国钨业, 2015, 39(6): 14-17.
- [2] 聂潇, 尹京武, 陈浦浦, 等. 河南栾川三道庄钨钼矿床石榴石的矿物学特征研究[J]. 电子显微学报, 2014, 33(2): 108-116.
- [3] 郑灿辉, 张殿合, 谭晓飞, 等. 河南栾川某尾矿库回采综合回收白钨矿试验研究与生产实践[J]. 有色金属(选矿部分), 2018(6): 46-50.
- [4] 张健, 郭建根, 王旭. 柱-机联合工艺在低品位白钨矿回收中的应用实践[J]. 中国钨业, 2019, 34(3): 36-40.
- [5] 李卫, 王旭, 焦芬, 等. 新型捕收剂 SCA 在河南某白钨选矿厂的应用研究[J]. 矿冶工程, 2022, 42(6): 57-60.
- [6] 胡振, 黄神龙, 周贺鹏. 提高某钨多金属矿选矿回收率试验研究[J]. 矿冶工程, 2021, 41(5): 75-78.
- [7] 祁忠旭, 王龙, 孙大勇, 等. 新型捕收剂 CK-2 浮选某低品位白钨矿的研究[J]. 矿冶工程, 2021, 41(2): 66-69.
- [8] WANG X, QIN W Q, JIAO F, et al. Review of tungsten resource reserves, tungsten concentrate production and tungsten beneficiation technology in China[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2022, 32(7): 2318-2338.
- [9] WANG X, QIN W Q, JIAO F, et al. Review on development of low-grade scheelite recovery from molybdenum tailings in Luanchuan, China: A case study of Luoyang Yulu Mining Company[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2022, 32(3): 980-998.
- [10] Nathalie Kupka, Martin Rudolph. Role of sodium carbonate in scheelite flotation—A multi-faceted reagent[J]. Minerals Engineering, 2018, 129: 120-128.
- [11] FENG Bo, LUO Xianping, WANG Jinqing, et al. The flotation separation of scheelite from calcite using acidified sodium silicate as depressant[J]. Minerals Engineering, 2015, 80: 45-49.
- [12] Foucaud Y, Filippova I V, Filippov L O. Investigation of the depressants involved in the selective flotation of scheelite from apatite, fluorite, and calcium silicates: Focus on the sodium silicate/sodium carbonate system[J]. Powder Technology, 2019, 352: 501-512.
- [13] Kupka N, Rudolph M. Froth flotation of scheelite—A review[J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2018, 28(3): 373-384.
- [14] WANG X, JIA W, YANG C, et al. Innovative application of sodium tri-polyphosphate for the flotation separation of scheelite from calcite[J]. Minerals Engineering, 2021, 170: 106981.
- [15] SUN H, YANG B, ZHU Z, et al. New insights into selective-depression mechanism of novel depressant EDTMPS on magnesite and quartz surfaces: Adsorption mechanism, DFT calculations, and adsorption model[J]. Minerals Engineering, 2021, 160: 106660.

引用本文: 辛百军, 王旭, 车文芳, 等. 河南某难选白钨矿可选性试验研究[J]. 矿冶工程, 2023, 43(6): 92-96.