

微细粒钨锡矿物选矿技术研究现状及进展

刘子帅, 李宁钧

(广西冶金研究院有限公司, 广西 南宁 530023)

摘要:微细粒钨锡矿物难以选别, 生产指标低, 是世界选矿领域难题之一, 研究微细粒钨锡选矿技术发展现状对于指导生产具有重要意义。本文从微细粒钨锡选矿工艺和选矿药剂的发展现状进行综合评述, 认为微细粒钨锡回收不宜采用单一工艺, 可采用重选-浮选联合工艺, 以高效重选设备回收钨锡细泥, 初步富集、预先抛尾保证钨锡粗精矿回收率, 再采用浮选法可将钨锡富集比大幅提高。重-浮联合工艺充分利用了重选和浮选的优势, 既可保证精矿品质, 又可提高精矿回收率, 是一种对钨锡细泥有较好推广前景的联合工艺。

关键词:微细粒; 钨锡; 浮选; 重选; 研究现状

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2017.02.003

中图分类号:TD952 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2017)02-0012-04

钨锡是世界战略性资源, 我国钨锡资源储量丰富, 粗粒钨矿和锡石的选矿工艺、设备均非常成熟, 但目前选矿领域细粒钨锡回收效果差, 是制约细粒钨锡矿物选矿技术进步的瓶颈问题。

随着社会的快速发展, 矿石开采加剧, 矿物资源逐渐呈贫、细、杂化, 矿物愈难选别, 尤其对于微细粒矿物, 由于矿物粒度细小、品位低、比重轻、比表面积大、颗粒间的运动差异小、药剂选择性差、机械夹杂严重、矿物组成复杂等多种技术难点, 导致微细粒矿物难以分选, 是世界选矿领域难题之一。

据报道, 世界每年有一半的锡(玻利维亚)、四分之一的钨、三分之一的磷、六分之一的铜和铁损失于细泥中, 资源浪费严重^[1]。而我国也同样面临相同的问题, 例如广西河池地区每年以微细粒形式损失的锡金属占1/4。微细粒矿物选矿成本高、能耗大、指标低, 目前生产中微细粒钨锡金属作业回收率仅10%~30%, 未回收部分作为尾矿排出, 资源浪费极其严重。因此, 研究微细粒钨锡矿物选矿技术发展现状对于指导生产具有重要意义。

1 工艺研究现状

1.1 浮选工艺

微细粒钨锡浮选工艺主要是在调整剂作用下采用选择性捕收剂将细粒钨锡浮出, 实现与矿泥等杂质矿物分离的工艺。采用浮选法回收微细粒钨锡具

有富集比、回收率较高的优点, 但必须严重依赖高效的选择性捕收剂, 而该类捕收剂(如水杨羟肟酸)通常价格较贵, 生产成本低, 实际生产应用较少。除了常规捕收剂浮选外, 对于细粒、微细粒钨锡浮选工艺的研究还有电浮选、载体浮选、絮凝及选择性絮凝、液-液萃取、抑制剂预处理和还原浸出法等^[2], 但 these 方法目前尚处于实验室阶段, 生产鲜有报道。

微细粒钨锡矿物具备比表面积大、表面能高、质量小等特征, 选矿指标较低, 浮选法金属作业回收率一般只有50%左右。而载体浮选法是一种利用微细粒的黏附性能, 向矿浆中加入较粗粒级的载体矿物, 使有用的微细粒矿物附着在载体矿物表面而浮起。尽管载体浮选法回收率较高, 具有一定推广前景, 但该方法由于载体选择、粒度控制等原因, 生产很难实现。

有人^[3]研究采用水杨氧肟酸和磷酸三丁酯为捕收剂, 在弱碱性矿浆条件下, 两种药剂会产生协同作用, 可使该锡细泥中的锡粗选回收率达75.83%; 方夕辉^[4]回收某钨细泥时在弱碱矿浆环境下, 采用苯甲羟肟酸+氧化石蜡皂组合捕收效果较好, 可使钨回收率提高至86%, 远高于重选指标。

尽管单一浮选工艺具有富集比和回收率均较高的优点, 且对个别钨锡细泥选别效果较好, 但该法受浮选药剂种类少、成本高等因素影响, 生产应用范围不广, 目前广西区只有华锡集团车河选矿厂正在使用。

1.2 重选工艺

钨锡矿物比重均较大, 采用重选工艺, 具有成本

低、经济环保等优点。微细粒钨锡选别常用的重选设备主要有摇床、离心选矿机、螺旋溜槽等。

(1) 摇床:是一种具有富集比高、分选效果优良的细粒分选设备,处理细粒矿石有效选别粒度范围是+0.030 mm,而对-0.030 mm 粒级矿物作业回收率较低。目前针对钨锡细泥的回收,采单一摇床钨锡作业回收率只有10%~20%,金属主要分布于-0.074+0.041 mm 粒级之间。

(2) 离心选矿机:是处理微细粒锡、钨、铁矿物的良好细粒分选设备,工艺性能良好。离心选矿机具有处理能力大、作业回收率高、回收粒度下限低(可回收-0.010 mm 粒级矿物)、工作稳定、操作方便、抛尾效果好等优点,但缺点是富集比偏低。肖莞华^[5]通过离心机的选矿周期、补加冲洗水量、离心机转速给矿浓度等条件试验,确定离心机最佳工艺参数,对给矿品位 WO_3 为0.22%的钨细泥处理后可获得钨粗精矿 WO_3 品位0.65%、 WO_3 回收率74.18%,该工艺实现了钨细泥的大量预先抛尾。

(3) 螺旋溜槽:早在上世纪六十年代末就被应用,其具有处理能力大、生产成本低、占地面积小、结构简单等优点,但设备较高,如果生产现场没有足够高差,给矿需通过砂泵输送,导致选矿动能增大。螺旋溜槽可回收下限粒度为+0.030 mm, -0.030 mm 粒级矿物易随水流损失于尾矿中^[6],因此螺旋溜槽应用于钨锡细泥中仍有局限性。

(4) 悬振锥面选矿机:是由昆明理工大学发明、依据拜格诺剪切松散理论和流膜选矿原理研制而成的新型微细粒重选设备。具有入选粒级宽、处理能力大、基建投资小、能源消耗低等优点。适用于-0.037+0.019 mm 范围内的微细粒矿物的选别,但对-0.019 mm 粒级选别效果差,且给矿条件要求苛刻,占地面积大,实际使用效果并不理想。

1.3 浮-重联合工艺

浮-重联合工艺流程主要是采用浮选法获得锡粗精矿,再采用重选设备(如细泥摇床或离心机)进一步精选,可获得高品位锡精矿。该法对于采用单一浮选法和重选法不能获取合格精矿产品的锡细泥具有良好的回收效果。

云南某锡矿生产采用单一重选工艺,锡回收率一直较低,主要表现为微细粒锡石的回收效果差。研究采用细粒(-0.037 mm)浮选-粗精重选的方案,以 Na_2CO_3 和六偏磷酸钠作调整剂、GYS 和 PBL 作细粒锡石捕收剂、2号油作起泡剂,经二粗四精二扫的闭路流程,可获得锡品位6.49%,作业回收率88.90%的较好指标。为了进一步提高最终锡精矿

品位,对浮选锡精矿进行摇床重选试验,最终获得含 Sn 66.38%的高品位锡精矿,摇床中矿和尾矿可分别作为中、低度锡精矿出售^[7]。

2 药剂研究现状

2.1 浮选捕收剂

(1) 脂肪酸类:主要有油酸、氧化石蜡皂、塔尔油、环烷酸等。由于脂肪酸可以与碱土金属离子和较多重金属离子生成难溶性盐,吸附在矿物表面上使其疏水,因此用脂肪酸类捕收剂回收微细粒钨锡能获得较高回收率,但缺点是选择性较差,杂质上浮多,精矿富集比低。

(2) 羟肟酸类:是近年应用较高、选择性较好的捕收剂,与矿物表面作用时发生化学吸附。由于羟肟酸与矿物表面金属阳离子形成的化合物溶解度(在碱性介质中)比羧酸高,它在矿物表面上的吸附稳定性较脂肪酸盐低,并且容易被解吸,因此它比脂肪酸捕收能力弱、但选择性强^[8]。

(3) 烷基磺化琥珀酸类:烷基磺化琥珀酰胺酸盐是锡石有效捕收剂,其分子中有一个磺基和几个羧基,这些基团与烷基磺酸、羧酸的基团一样,捕收能力强、选择性差。但可降低药剂用量,因此,烷基磺化琥珀酸类捕收剂比脂肪酸捕收剂更有优势^[9]。

(4) 膦酸类:以苯乙烯膦酸为代表,其捕收力强、选择性好,国外使用苯乙烯膦酸浮选锡石可获得质量和回收率较高的锡精矿。但由于近年我国对环保要求严格,尽管膦酸类捕收剂毒性小,也无法获得广泛的工业使用^[10]。

(5) 肼酸类:浮选微细粒锡石效果较好,烷基肼酸的捕收效果与对应的膦酸相类似。肼酸有毒,容易造成环境污染,生产几乎很少应用^[11]。

2.2 浮选抑制剂

常用的脉石抑制剂及分散剂主要有水玻璃、六偏磷酸钠、氟硅酸钠和羧甲基纤维素等。但浮选时药剂用量较大,对矿泥抑制效果一般^[12]。

水玻璃常与 Na_2CO_3 和 NaOH 一起作为锡浮选的 pH 值调整剂。水玻璃的模数(SiO_2/Na_2O)对抑制效果有显著影响^[12]。添加多价金属阳离子如: Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的金属盐可以强化水玻璃的作用,提高水玻璃抑制作用的选择性^[13]。

六偏磷酸钠是方解石、硅酸盐等脉石的有效抑制剂,和油酸组合使用,选择性地络合溶解矿物表面的钙离子,从而对含钙脉石矿物起抑制作用^[14],浮选微细粒锡石可获得较好效果。

3 综合评述

综上所述,钨锡细泥回收工艺主要有浮选法、重选法和浮-重联合法等;设备主要以离心选矿机+矿泥摇床组合和悬振选矿机应用较多;浮选药剂主要以研发高效选择性捕收剂和抑制剂为主。

(1) 浮选法

在实际生产应用中浮选法主要采用高效选择性捕收剂直接浮细粒锡石居多,现生产应用较广的仍以脂肪酸和羟肟酸为主,膦酸类、胂酸类等药剂有毒,早已禁止使用。脂肪酸类捕收剂捕收能力强,但选择性差,羟肟酸类捕收剂捕收能力相对较弱,但对钨锡细泥选择性强,二者组合浮选钨锡细泥,在水玻璃等调整剂调节矿浆环境下,可获得较好选矿指标。尽管如此,但由于锡细泥矿泥含量高、微细矿粒比表面积大、表面能高、生产难以控制、药剂成本高等特点,实际浮选效果仍较差,且经济效益低,广西区只有车河选矿厂在应用。而如载体浮选、絮凝浮选等因载体和絮凝剂的选择问题仍处于实验室阶段,生产难以实现。

(2) 重选法

重选法在实际生产中应用较广泛,主流工艺是采用重选设备组合,充分发挥各设备的优点,既保证细泥精矿质量,又可兼顾回收率。

离心选矿机单台处理量大、占地面积小、作业回收率高,而细泥摇床虽然富集比较高,但处理量小、占地面积大、作业回收率低,因此将低品位钨锡泥先经离心选矿机富集后,可避免直接采用细泥摇床而导致设备数量多、占地面积大、分选效率低的问题,获得的离心粗精矿产率较小,再经细泥摇床精选后可获得高品位的细粒锡精矿,而摇床中矿和尾矿可作为中、低度锡精矿出售,此举既可保证钨锡精矿品位,又可兼顾金属回收率。

尼尔森离心选矿机虽然选别金矿效果好,但在我国处理钨锡细泥效果较差,尾矿钨锡金属损失高,且该设备价格较贵,因此生产应用较少;悬振选矿机是新型重选设备,在云南、广西地区均有生产应用,但生产实践表明,其作业回收率较低(30%左右),应用效果不理想^[15]。

(3) 浮-重联合法

采用浮选法获得锡粗精矿后,再采用重选设备精选获得高品位锡精矿,可保证精矿品位,又可兼顾回收率。但由于细粒钨锡捕收剂的局限性,实际生产应用仍较少。

(4) 浮选药剂

钨锡细泥浮选捕收剂以羟肟酸类为主,尽管浮选药剂成本高,但可获得较高回收率,可提高选厂钨锡总回收率。

通过分析,钨锡细泥回收不宜采用单一工艺,根据笔者近年对微细粒钨锡细泥研究认为:重选-浮选联合工艺是目前回收微细粒钨锡矿物较理想的方法。即以高效重选设备-离心选矿机回收微细粒钨锡,初步富集、预先抛尾保证钨锡回收率,对粗精矿再采用浮选法可将钨锡富集比大幅度提高。重-浮联合工艺充分利用了重选和浮选的优势,既可保证精矿品质,又可提高金属回收率,是一种对钨锡细泥有较好推广前景的联合工艺。采用此工艺有望解决生产微细粒钨锡作业回收率低的难题,实现微细粒钨锡矿物高效回收。

参考文献:

- [1] 刘辉. 江西钨矿细泥选矿技术发展与应用[J]. 中国钨业, 2002, 17(5): 30-33.
- [2] 黄万抚, 肖良. 钨矿选矿工艺研究进展[J]. 有色金属科学与工程. 2013, 4(1): 57-61.
- [3] 李瑞生. 锡矿泥选矿[J]. 有色冶炼, 2001(5): 30-32.
- [4] 方夕辉, 钟常明. 组合捕收剂提高钨细泥浮选回收率的试验研究[J]. 中国钨业, 2007, 22(4): 26-28.
- [5] 肖莞华, 黄万抚. 新型离心机及其分选细粒钨泥的试验研究[J]. 现代矿业, 2011, 27(8): 15-16.
- [6] 单国霞. 螺旋溜槽选别钨细泥试验[J]. 中国钨业, 1982(3): 34-35.
- [7] 孙伟, 胡岳华, 覃文庆, 等. 钨回收工艺研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2000(1): 42-46.
- [8] 张忠汉, 周晓彤, 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.
- [9] 高玉德. 苯甲羟肟酸与黑钨矿作用机理的研究[J]. 广东有色金属学报, 2011(2): 92-95.
- [10] Marinakis. K. I. Adsorption of dodecyl sulfate and decyl Phosphonate on wolframite and their use in the two liquid-floatation of fine wolframite particles Journal of Colloid and Interface Science[J]. 1985, 106(2): 517-531.
- [11] 周晓彤, 邓丽红. 提高某选厂钨细泥钨回收率的试验研究[J]. 矿产保护与利用, 2009(6): 16-18.
- [12] 韦世强, 舒亚汝, 谭运金, 等. 从某钨矿选厂钨细泥中回收钨、锡的试验研究[J]. 中国钨业, 2011, 26(3): 23-26.
- [13] 戴子林, 张秀玲, 高玉德. 苯甲羟肟酸浮选细粒黑钨矿的研究[J]. 矿冶工程, 1995(2): 24-27.
- [14] 杨久流, 罗家珂, 王淀佐. 微细粒矿物的分选技术[J]. 国外金属矿选, 1995(05): 12-14.
- [15] 林培基. 离心选矿机在钨细泥选矿中的应用[J]. 金属矿山, 2009(2): 137-140.