

钨资源综合利用与再生研发进展评述

张文朴

(北京师范大学, 北京 100875)

摘要: 评述了我国钨资源综合利用及其再生研究与开发新进展, 并提出多篇参考文献。

关键词: 钨资源; 尾矿综合利用; 废催化剂回收利用; 废硬质合金回收利用

中图分类号: X758 文献标识码: A 文章编号: 1008-9500(2006)09-0003-04

Review of Research and Development Progress on Tungsten Resource Comprehensive Utilization and Recovery in China

Zhang Wenpu

(Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

Abstract: Some new progress of research and development on tungsten resource comprehensive utilization and recovery in China were reviewed and some references were recommended.

Keywords: tungsten resource; comprehensively utilizing tailings; spent catalyst recovery; scrap cemented carbides recovery

近些年来,我国钨业在迅速发展的同时出现了惊人的资源加速消耗。从1994年到2001年,世界钨储量减少40万t,其中我国减少了25万t,从而钨矿储量占世界钨储量由44.3%锐减到35.5%。2005年国内正在生产的100个钨矿区钨资源储量总计290.7万t,按目前生产量静态规模生产最多维持22年,按基础储量计,静态规模生产只能维持12年。虽然近年钨矿资源勘探有所进展,但钨矿是不可再生的稀有金属资源,这种迫在眉睫的严峻形势已引起人们的广泛关注。由粗放型的传统单程钨业经济模式向新型循环经济模式的转变势在必行。

多年来,我国对钨资源的综合利用与再生研发做了大量工作。为了促进循环经济的发展,本文对近几年来钨资源的回收与利用的一些进展作概要介绍,供参考指正^[1]。

1 努力提高钨矿采选总回收率

我国钨矿储量虽大,但主要利用的黑钨矿仅占钨矿资源总量的30%,而且其地质品位较低(<0.5%),单一钨矿少,共生及伴生元素多达70余种,主要是锡、钼、铋、铜、铅、锌等。这六种金属在主矿区湖南、江西、广东已有不同程度的回收

利用,在钨矿综合利用方面作出了一定成绩。例如,铁山垅钨矿选厂在原矿品位较低(0.18%~0.22%)的情况下,选矿综合回收率达到84%以上,尤其是经过多年改进确定的钨细泥精矿回收工艺流程“脱硫—离心机—浮钨—磁选,绒毯流槽扫选”合理,经济指标稳定,产出的钨细泥精矿质量较高,含 WO_3 62.08%,回收率达66.36%,经济效益较好,为国内领先水平。此外,该矿选厂每年精选产出硫精矿达1200t,其中含钼0.21%,含硫40%左右,2005年以前供给化工厂生产硫酸,损失了大量的钼。后来通过强化浮选,采用一粗二精浮选工艺,获得含钼51.06%的钼精矿,其回收率为51.18%,提高了资源综合利用效果。如果按每年处理1200t硫精矿计,全年可获利润49.49万元,经济效益良好^[2,3]。

但从总体来看,我国钨矿的开发利用水平尚低。2000年全国钨矿井采矿回收率平均为58.4%,选矿回收率平均为74.5%,采选综合回收率只有43.5%,如果加上冶炼加工中的损失,则总的有效利用率不到40%,造成资源极大浪费^[4,5]。

我国专家李洪桂指出,在上世纪90年代以前,因冶金技术落后,加之当时钨资源的可选性较

收稿日期:2006-05-02

作者简介:张文朴(1933-),男,教授,中国钨业协会顾问。长期从事钨钼资源综合利用的教学与研究。

好,所形成的技术路线为先经选矿精选至 65% 以上的标准精矿再冶炼,这已成为导致我国钨资源利用率低的一个重要因素。尤其应该关注的是,黑钨矿的采选比白钨矿容易(一般黑钨矿的选矿回收率可达 85% 左右),随着我国黑钨矿资源枯竭,白钨矿开采比例加大,若不采取有效措施,总回收率还有进一步降低的可能,提高采选过程的回收率,将是我国钨业能否持续发展的重大问题。因此,建议采取选冶有机结合以提高资源的综合利用率。改进湿法冶金流程以保护环境,提升最终产品质量和生产比例以提高经济效益等技术措施,各矿场应根据具体矿床特点,确定好选矿和冶金的接合点,以取得最佳综合回收率^[4]。

2 加强钨再生资源的回收利用

废钨,包括各种含钨的废料、废渣、烟尘等,都是钨再生资源。近些年来,国外很重视钨再生资源的回收利用。例如,美国 2000 年从废钨回收的钨达到钨总消耗量的 35% 以上。目前我国对废钨的利用率只有 10%,若将这项指标提高 10 个百分点则每年可少消耗 1.4 万 t 钨储量。可见,加强钨再生资源的回收利用,对发展钨循环经济意义重大^[1]。

2.1 废渣

随高品质钨精矿的减少,湿法冶炼原料中贫细杂料(钨细泥、钨中矿、含钨粉尘等)比例上升,其中除难分解提取的钨外,所含锡、辉钼矿、氧化铋等在冶炼中都进入冶炼渣。罗仙平等近来针对某钨冶炼渣的特点,试用先浮钼,后调低 pH 浮选硫化矿,再用硫化浮选的方法浮选渣中的氧化铋,而后浮选白钨,最后重选回收锡。采用此工艺,获得了铋、钨、锡的精矿,其主金属品位(%)分别达到 8.34、17.51、35.39,对应金属回收率(%)分别为 72.62、53.23、65.94,取得了较好的结果^[6]。

2.2 废硬质合金

全球硬质合金工业用钨占钨总用量的 50% 以上,废硬质合金的回收利用已成钨循环再生的主要内容。自上世纪 60~70 年代我国开始回收处理废硬质合金,2005 年回收利用的废硬质合金约 300 t,近期废硬质合金以及其他钨废料的回收利用规模将进一步扩大。由于用从废硬质合金回收的碳化钨混合料跟用钨精矿制成的硬质合金原

料相比较,价格优势明显,所以尽管用回收碳化钨所生产的硬质合金质量一般较差,但更适宜低档硬质合金的生产^[7]。

目前常用的废硬质合金的回收方法是锌熔法和硝石法。此外,还有机械破碎法、电化学法等。硝石法适应性广、投资省、产品易浸出,但其流程长、回收率低且对环境污染较大。锌熔法虽然流程短、回收率高,但投资高。

机械破碎法操作简单,不改变废硬质合金的化学组成,也无需做钨钴分离,只需在对废硬质合金作表面处理后,进行机械破碎和球磨就可得到基本上与硬质合金废料化学组成相同的硬质合金混合料。但是,要高质量地回收并制造硬质合金,需要有专门的分析、测试技术和良好的破碎研磨设备等。

俄罗斯曾推出用一种新型强力锥形惯性粉碎机破碎回收硬质合金新工艺。据报道,此工艺可以将 YG 硬质合金废料粗粉浆磨细至 3~4 μm ,而且只经 1 430 $^{\circ}\text{C}$ 烧结,不经任何化学处理就能高质量地再生 YG6 硬质合金。我国小型废硬质合金回收厂若引入这一技术便可使回收水平大为提高,约用 100 万元投资就可建成年产 30~50 t 硬质合金的回收厂,其投入资金可在 1 年左右收回。

近期,我国研究人员提出的高温机械破碎法专利,是将废硬质合金破碎后进行强化湿磨达到要求粒度,经干燥后进行高温处理除去过量的氧、硅、铁等影响产品质量的杂质,而后用它作原料粉生产硬质合金制品。本工艺流程短,设备简单,投资少,效率高,产品质量好,能耗小,成本仅为常规原料生产的 25%~35%。

专家指出,机械破碎法和高温热处理结合,电化学法和破碎工艺结合,从技术、环保、成本几方面看,都是废硬质合金回收技术的主要研发方向^[8,9]。

2.3 废催化剂

随着现代石油炼制与化学工业的蓬勃发展,催化剂大量应用,每年各种催化装置报废的催化剂数量可观,从含钨等废催化剂回收有价金属的研发在国内外进展较快。近年来,秦玉楠研制成功的用含钨废催化剂提取钨酸的新工艺引人注目。其主要步骤是先将废催化剂煅烧得三氧化

钨,再和氢氧化铵作用生成钨酸铵以除去硅、铁等杂质;第二步是将钨酸铵溶液蒸发或中和得仲钨酸铵(APT);第三步是用酸解法由仲钨酸铵制钨酸^[10]。

3 钨尾矿的综合利用

尾矿一般是传统选矿厂将矿石磨细,选取有用组分后排放的尾矿浆经自然脱水形成的固体废物,含一定量的有用金属,具有粒度细、数量大、成本低、可利用性好的特点。尾矿常被抛置在矿山附近筑有堤坝的尾矿库,其多年堆放已成矿业对环境的主要污染源和资源大量损失的渠道。因此,尾矿的综合利用具有资源再生与治理环境污染的双重意义。

钨、钼、金等稀贵金属矿山的尾矿量一般占所处理矿石量的 99% 以上,几乎是处理多少矿石就要排出多少尾矿,其量巨大,通常一座尾矿库可存几十亿吨尾矿。

例如,在赣南的 43 座钨矿,到 1999 年底已累计排放尾矿 1.59 亿 t,废石累计堆放约 1.19 亿 t,不仅占用大量土地,而且尾矿坝的维护、管理、运行都要耗用大量资金,同时污染土地和水质,

破坏环境,威胁工农业生产以至人民生活安全。现其中的 11 个主要钨矿山因资源枯竭已有 5 个关闭。可见,为缓解资源短缺,维持矿山的生存和发展,研发利用钨尾矿的生产技术,具有重要的多重意义。

尾矿综合利用迄今主要有两个途径,即作为二次资源回收利用和直接利用,如:筑路、制建材、作采空区的填料等,矿山应依具体情况选择。例如,先综合回收其有价组分,而后再将余下的部分直接利用,最终实现其整体综合利用。

目前国内外还停留在尾矿的少量利用上,尚无法实现大幅度减少或免除尾矿的排放。为了解决好这个问题,应从源头抓起,研发无尾矿或基本无尾矿排放的绿色采选工艺。譬如,有研究人员建议先从尾矿分离出粗、中粒级物料,用以代替砂、石作建筑用骨料,对细粒矿料进行选矿,回收其各种有价成分,对最后剩余部分进行固化处理制成各种建材、充填塌陷区的固化块,或用于土地复垦等方面^[11-13]。

现将国内对钨尾矿综合利用的某些研发实例列于表 1 供参考。

表 1 钨尾矿综合利用研发实例^[13]

项 目	主 要 内 容	单 位
再选回收钼、铋	钨尾矿磨后浮选获含 47.83%MoO ₃ 的钼精矿,回收率 83%,回收钼的产值占选厂总产值的 18%;再选铋的回收率达 34.46%	漂塘钨矿
再选回收铜	含 0.18%Cu 的钨尾矿,浮选获含 Cu14%~15% 的铜精矿	湘东钨矿
再选回收萤石	含 17.5% 萤石的白钨尾矿,浮选得含 CaF ₂ 95.67%、回收率 64.93% 的萤石精矿	荡平钨矿
再选回收铍	含 BeO 0.05% 的黑钨矿重选尾矿,占原矿含铍量的 92.96%,再选得含 BeO 8.23%、回收率 63.34% 的绿柱石精矿	九龙脑钨矿
选冶联合回收铋、钨	用重选—浮选—水冶联合流程处理磁选钨尾矿,铋的总回收率高达 95%,含钨 36% 的钨粗精矿回收率 90%,使选钨厂的总回收率提高了 2%	棉土窝钨矿
再选回收银	对硫化钨尾矿浮选回收得含银 808 g/t 的含铋银精矿,经 FeCl ₃ 酸溶液浸出,最终得海绵铋和富银渣	铁山垅钨矿
制砖	石灰与除杂钨尾矿混合,消化,压制,蒸汽养护,得可在建筑业普遍使用的 150° 标准砖	西华山钨矿钙化砖厂
制取微晶玻璃	钨尾矿、长石、石灰石为原料,经熔制,淬粒,成型,微晶化得微晶玻璃,其表面呈大理石花纹,各强度指标及抗化学腐蚀均优于天然大理石和花岗石	中南工业大学与中国地质学院合作
制陶瓷材料	用钨尾矿和稀土尾矿烧制(1 100~1 130 °C)陶瓷,烧成率>90%,瓷表面光滑,玻璃光泽较强,暗红色,声音清脆,强度较大,充分利用了两种尾矿互补性	南方冶金学院

3 结束语

在科学技术飞速发展,社会经济空前繁荣的今天,人类也面临因地球资源过度消耗和环境恶化的挑战。解决这类问题唯一正确的途径,就是以科学发展观为指导,转变传统以牺牲自然资源和破坏自然环境为代价的传统单程经济发展模式,建立人与自然和谐、资源节约、环境友好的社会经济可循环持续发展的新模式。

我国钨业工作者在多年努力下,对钨矿资源的综合利用和再生的研发取得了一定进展,但面临钨资源日益枯竭,矿山环境遭到破坏的情况下,如何在已有研发成就的基础上,转变传统单程钨业发展模式,开拓钨业可循环持续发展的新路,需要有关方面共同付出更大努力,这样,在落实科学发展观,自主创新的研究过程中,全面振兴中国钨业的目标必将实现。

参 考 文 献

- 1 孔昭庆.钨价回归与资源危机[J].中国钨业,2005,20(3):1-5
- 2 林培基.铁山垅钨矿钨细泥回收工艺改进及生产实践[J].中国钨业,2002,17(6):27-29
- 3 曾裕华.强化浮选硫精矿中钼矿物的回收[J].中国钨业,2005,20(6):16-17
- 4 李洪桂.浅谈为保证我国钨业可持续发展的某些技术措施[J].中国钨业,2004,19(5):40-43
- 5 孔昭庆.我国钨工业必须加快发展循环经济[J].中国钨业,2005,20(5):1-6
- 6 罗仙平,等.从冶炼渣中综合回收有价金属的试验研究[J].中国钨业,2005,20(3):24-26
- 7 林伯颖.简述我国硬质合金工业发展趋势[J].中国钨业,2006,21(1):5-6
- 8 赵秦生.硬质合金回收简便方法——机械破碎法新进展[J].稀有金属与硬质合金,2002,30(3):58-59
- 9 胡宇杰,等.废硬质合金的回收再生方法及研究进展[J].稀有金属与硬质合金,2004,32(3):53-57
- 10 秦玉楠.利用含钨废催化剂生产钨酸的工业实践[J].中国钨业,2003,27(2):29-31
- 11 颜学军,等.矿山尾矿资源的综合利用和环境保护[J].稀有金属与硬质合金,2005,33(3):23-25
- 12 易先奎,等.江西尾矿资源利用现状及对策[J].中国钨业,2003,18(4):6-8
- 13 张锦端,等.金属矿山尾矿综合利用与资源化[M].北京:冶金工业出版社,2002

(责任编辑/荆小旦)

国家发展改革委环境和资源综合利用司 更名为资源节约和环境保护司

经国家发展改革委党组研究,并报中央机构编制委员会办公室批准,国家发展改革委环境和资源综合利用司更名为资源节约和环境保护司,将地区经济司加挂的“国家气候变化对策协调小组办公室”牌子改由资源节约和环境保护司加

挂,并相应将原由地区经济司“承担国家气候变化对策协调小组的日常工作”的职责划转资源节约和环境保护司。

(再 协)