

我国白钨矿的资源分布及选矿的现状和进展

杨晓峰 刘全军
(昆明理工大学国土资源工程学院)

摘要:叙述了白钨矿资源开发利用和白钨矿的选矿技术的现状,对白钨矿的选别方法与理论以及浮选工艺的进展进行了评述,并对白钨矿浮选方向进行了剖析和预测。

关键词:白钨矿;资源分布;开发利用;选矿技术

中图分类号:TD923 **文献标识码:**A **文章编号:**1009-5683(2008)04-0006-04

Distribution of Scheelite Resources in China and Current Situation and Advance of Beneficiation of Scheelite

Yang Xiaofeng Liu Quanjun

(Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology)

Abstract: Beneficiation technology of scheelite and current situation of development and utilization of scheelite resources are presented. Beneficiation methods and theory of scheelite as well as advance of flotation process of scheelite are reviewed, and flotation orientation of scheelite are analyzed and predicted.

Keywords: Scheelite ore; Research distribution; Development and utilization; Dressing technology

1 钨矿简介

1.1 钨矿的物理性质

中国是钨资源大国,钨矿储量占世界的51%。自然界中已经发现20多种钨矿物,其中工业价值最大的是白钨矿和黑钨矿,而黑钨矿经过长时间的开采,其保守储量已略显不足,因此文中只对白钨矿资源和选别进行研究。

白钨矿(CaWO_4)是由钙的钨酸盐组成,其化学成分为 WO_3 80.6%、 CaO 16.4%。白钨矿韧性较脆,硬度一般在5~5.5,密度为6.8,无磁性,色泽为白色。

钨矿床可以归纳成四类:石英脉型、岩体型、砂卡岩型、盐卤类型。不同的矿床类型对应相应的选矿方法不同。表1列出了其对应关系^[1,2]。

表1 矿床类型与选矿方法的关系

类型	赋存方式	脉石矿物	有用矿物	选矿法
盐卤类型	湖水和海水	-	-	化学选矿(离子交换)
石英脉型	大脉状构造、脉状构造、条带状构造、细脉状构造	石英、萤石、长石、云母、电气石、黄玉、磷灰石、毒砂等	黑钨矿(多)、白钨矿、辉铋矿、辉钼矿、黄铜矿、黄铁矿、绿柱石、锆石、硅铍钇矿等	预先富集+重选
岩体型	细脉状、网脉状、浸染状构造	石英、萤石、长石、云母、电气石、黄玉、磷灰石、毒砂等	黑钨矿、白钨矿、辉铋矿、辉钼矿、黄铜矿、黄铁矿、锡石、磁铁矿、金红石、磁铁矿等	重选+浮选(少数需预先富集)
砂卡岩型	细网脉状、浸染状构造	石英、萤石、长石、方解石、石榴子石等	黑钨矿(少)、白钨矿、辉铋矿、云母、电气石、辉钼矿、黄铜矿、黄铁矿、闪锌矿、磁铁矿、金红石、磁黄铁矿	浮选+化学选矿

1.2 白钨矿资源现状

据2002年《中国矿产资源年报》公布的我国白钨矿储量,截至2000年底保有储量为369.84万t,占全国钨矿总保有储量的70.4%,其中工业储量为165.38万t,占白钨矿总储量的44.7%。

白钨矿储量分布主要集中在中部地区,占全国

钨矿总储量的57.4%,占全国白钨矿总储量的81.6%,西部地区占全国钨储量的8.6%,占全国白钨矿总储量的12.2%;东部地区占全国钨总储量的4.4%,占全国白钨矿总储量的6.2%。全国探明有白钨矿储量的有16个省区,储量多的依次为湖南、河南、江西,分别占全国白钨总储量的46%、17%和12%^[3]。

我国的白钨资源丰富,主要由40多个大中型、

杨晓峰(1982-),黑龙江哈尔滨人,在读硕士研究生,650093云南省昆明市。

超大型矿床组成,共计白钨保有储量(WO_3)在300万t以上。全国有29个大型、超大型钨矿床,其中白钨矿床20个(含以白钨为主和黑、白钨共生矿以及伴生有关的多金属矿床的白钨矿)。全国有4个超大型钨矿,其中3个是白钨矿床,即湘南柿竹园和

新田岭的钨锡铋钼多金属矿、豫西栗川三道庄钨钼矿,另一个是闽西清流洛坑黑、白钨共生矿。20个大型、超大型白钨矿床的产地、矿床类型、规模、平均品位及利用情况详见表2。

表2 大型、超大型白钨矿床概况*

矿床产地	矿床类型	规模	品位%	勘探程度	利用情况
湖南彬县柿竹园	层控叠加矽卡岩型钨锡铋钼矿	超大型	0.344	详勘	已开采
湖南彬县新团岭	矽卡岩型锡铋钼矿(白钨为主)	超大型	0.37	详查	已开采
湖南宜章县瑶岗	似矽卡岩型钨铅锌矿(白钨矿为主)	特大型	0.27	详勘	未利用
湖南桂阳黄沙坪南区	矽卡岩型钨铅锌矿(白钨矿为主)	大型	0.254	初勘	未利用
湖南汝城白云仙钨矿	矽卡岩型白钨矿与浸染型黑钨共生	大型	0.617	详查	已开采
湖南汝城砖头坳	矽卡岩型白钨矿	大型	0.26~2.0	详勘	已开采
湖南衡南县杨林坳	细脉带型黑、白钨共生	特大型	0.46	详勘	已开采
河南栾川县南泥湖	斑岩-矽卡岩型钨钼矿	超大型	0.117	详勘	已开采
河南栾川县三道庄	斑岩-矽卡岩型钨钼矿	大型	0.103	详查	未利用
江西修水县香炉山	矽卡岩型似层状白钨矿	特大型	0.741	详查	已开采
江西都昌县杨储岭	斑岩型钨钼矿	大型	0.20	详查	已开采
江西分宜县下桐岭	花岗岩细脉浸染型黑、白钨共生矿	大型	0.225	详查	已开采
江西铅山县永平	似矽卡岩型铜硫钨伴生矿	大型	0.23	详查	已开采
江西丰城市徐山	矽卡岩型、斑岩型、石英脉型黑白钨共生矿	大型	0.826	详查	已开采
福建清流县洛坑	花岗岩细脉浸染型黑、白钨共生矿	超大型	0.233	详勘	已开采
云南个旧锡钨多金属矿田	矽卡岩型白钨矿	大型	0.11~0.29	详勘	已开采
甘肃肃北县塔儿沟	似矽卡岩型白钨矿石英脉型黑钨	大型	0.73	初查	已开采
甘肃肃南县小柳沟	层控叠加矽卡岩型白钨矿	大型	0.6~0.93	详查	未利用
黑龙江逊克县翠宏山	矽卡岩型铁钨多金属矿	大型	0.329	详查	未利用

* 矿床规模划分为:大型>5万t,特大型15~25万t,超大型>25万t。

鉴于勘查开发黑钨资源的潜力有限,白钨代替黑钨是必然趋势,是我国钨业可持续发展的战略选择,现有黑钨储量尚可维持10a左右,利用这一时段进行战略性调整,制定开发白钨资源的规划和可行性论证,以便及早进行矿山设计(包括已开采矿山的扩大生产规模设计)以及对一些处于详查阶段的矿床做补勘地质工作,在黑钨资源枯竭后,即可大规模开发白钨资源,可保证我国钨业可持续发展。

2 白钨矿的选别

2.1 白钨矿的浮选

从20世纪70年代开始,白钨矿的浮选有了很大的发展,大多数选矿厂都采用浮选流程,如坦佩犹特、桑东、玖珂、金岛、狱尔内阿乌兹、依克西奥、米特西尔、萨尔莫等选厂都采用了浮选流程^[4]。

白钨矿浮选最典型的流程是用碳酸钠(或氢氧化钠)和硅酸钠作为调整剂,用脂肪酸作捕收剂浮选白钨矿,经常采用的方法有硅酸钠-油酸钠法、硅酸钠-金属盐-油酸钠法、碳酸钠-硅酸钠-油酸钠法、水玻璃-氢氧化钠-油酸钠和石灰法。这些方法的特点都是在高碱度条件下抑制萤石和方解石,浮选白钨矿,并且由于油酸钠选择性差,对含钙脉石矿物的分离比较困难,因此对于含钙脉石矿物的分离一般

是先得到含钨的低品位粗精矿。前苏联一般用彼得罗夫法(即浓浆高温法),其选矿指标稳定,对矿石的适应性强,但需要加温矿浆,选矿成本高。西方一般用酸浸法除去混合精矿中的方解石和磷灰石,然后脱硫再浮白钨矿。白钨矿常温浮选方法研究的重点主要集中于抑制剂的开发以及混合使用捕收剂以提高其选择性方面,这个阶段具有代表性的工艺有两种:碱性介质(氢氧化钠、碳酸钠)-金属盐-水玻璃-混合捕收剂浮选工艺;碱性介质(氢氧化钠、碳酸钠)-水玻璃-烤胶、单宁等大分子有机抑制剂-混合捕收剂浮选工艺,这两种工艺的特点是用碱性介质使矿粒充分分散;用组合抑制剂选择性抑制萤石、方解石和硅酸盐类脉石;再用混合捕收剂捕收钨矿石。这些工艺成本低,效率高,被世界各国选矿厂广泛应用,其中后一种工艺在目前仍占主导地位。

水玻璃常和碳酸钠和氢氧化钠一起作为钨浮选的pH值调整剂,但经朱超英^[7]等人研究了pH值调整剂对白钨矿与萤石和方解石分离的影响认为,添加碳酸钠与水玻璃调整pH值比氢氧化钠和水玻璃好,其差异在于 CO_3^{2-} 、 CO_3^- 离子的吸附改变了矿物表面的键性,增强了白钨矿固着油酸根离子的强度,减弱了萤石固着油酸根离子的强度,从而扩大了白

钨矿与方解石和萤石的可浮性差异。

近几年来,随着高品位矿石开采的殆尽,传统的浮选工艺也越来越不能适应矿石的贫、细、杂化,在这种形式下,许多新工艺脱颖而出,其中影响较大的是石灰法、细粒技术等。

20 世纪 70 年代末, Vazquez 在研究 Tempiut 钨矿回收时发现,粗选给矿用石灰搅拌,随后用苏打,再加水玻璃可在获得满意回收率的条件下得到含 WO_3 接近 10% 的精矿,进一步改善后,引出一种独特的浮选方法——石灰法^[5]。石灰法采用的都是常规药剂,成本低,选择性好,精矿品位高,尤其适用于砂卡岩型矿石,因此一经发明,便被世界各选矿厂广泛应用,更成为选矿专家们研究的热门所在。

近期,昆明理工大学刘全军教授在对云南麻栗坡白钨矿研究时发现,采用石灰法、组合抑制剂以及氧化石蜡皂作为捕收剂,经过 5 次精选,3 次扫选后得到了精矿品位 63.17%,回收率达到 86.32% 的良好效果,并在生产实践上得到应用。

细粒技术也是浮选技术的一个重要分支,钨矿性脆,易过粉碎。细粒技术主要包括疏水聚团分选和高分子絮凝,其中后者在钨矿选别中还不成熟。

疏水聚团分选是指先用调浆剂调浆使细级别的矿物和脉石矿物完全处于分离状态,再用有效的表面活化剂使目的矿物表面疏水,进而添加非极性油作桥连介质,在剪切力场的作用下使表面疏水的目的矿物聚集成团,随后采用常规的脉石矿物分离^[6]。

白钨矿捕收剂是对浮选指标影响很大的原因之一,目前以用氧化石蜡皂 731 为主,它来源于工业副产品,价格低廉,对白钨矿的选择性较好,但是 731 在矿浆中溶解分散程度受矿浆温度的影响较大,使用时因其溶解度较差,不能用凉水溶解,须用热水溶解,保温使用。工业试验如在夏季进行矿浆温度 (20 ~ 25℃) 较高,731 的溶解、分散对指标的影响不大,但在冬季低温环境下,731 不能在矿浆中很好的分散,导致 731 用量增大,而且降低其选择性和浮选指标,故必须对其进行低温乳化,从而使白钨矿的浮选不受温度高低的影响。另外由于 731 因含腊和水分太多,不方便运输。1980 年,有研究将 731 制成干粉产品 733,733 的溶解性更好,对于工业应用更方便。731 和 733 中主要有用成分为 C10 ~ C20 的羧酸钠盐,捕收力比油酸弱,选择性比油酸好,在水中比油酸易溶解,浮选白钨可在常温下进行粗选和精选,因此得到较广使用。

2.2 白钨矿的重选

白钨矿与矿石中脉石矿物的等降比 $e = 2.08 \sim 2.78$,属较易重选的矿石,但因白钨矿嵌布粒度较细,要磨至 0.2mm 才基本单体解离,从而增加了重选回收难度。按入选矿石粒度细的特性,只能用适于选别细粒物料的重选设备、螺旋溜槽、细砂(细泥)刻槽摇床等。而螺旋溜槽处理量大,占地面积小,本身不要动力,是试验首选设备。由于白钨矿性脆,易过粉碎,而脉石中石榴石密度大、难磨,故在磨矿过程中应及时将已单体解离的白钨矿排出,防止过磨。由于重选的回收率较低,精矿品位不高,故在生产实践中很少单独运用,重浮联合流程主要是用来进行预先筛分,目的是丢弃尾矿、减少进一步浮选的矿量,将含钙脉石矿物(方解石、萤石、磷灰石等)抛除,为精选创造条件。

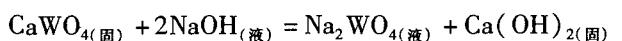
2.3 白钨矿的化学选矿

(1) 盐酸。白钨矿易于用酸分解,原则上盐酸、硝酸、硫酸均可,工业上一般采用盐酸。其反应为:

$$CaWO_{4(固)} + 2HCl = H_2WO_{4(固)} + CaCl_{2(液)}$$

盐酸分解白钨矿易于进行,且分解率可达 99% 以上。此方法流程短、成本低,通常用于高纯白钨矿和最终产品含量要求不特别严格的情况。

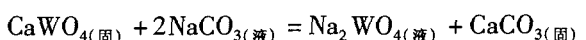
(2) 苛性钠浸出法。此方法通常用于黑钨矿的分解,现在冶炼技术表明,在一定条件下也可以用于分解白钨矿。其反应为:



(3) 中南大学的李洪桂教授等研究开发了机械活化(热球磨)新工艺,对矿物进行机械活化,可强化化学反应,从而取得良好的分解效果。在热球磨条件下,控制一定碱量、温度、时间,苛性钠分解白钨矿的浸出率可达 98.51%。

由于我国大部分厂家都是碱法生产线,此法可在原有的工艺情况下实现白钨矿的分解,经济效益可观,且极具推广价值,是白钨矿分解工艺的一项突破性成果。

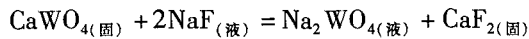
(4) 苏打溶液压煮法。此方法在国外处理白钨矿中采用^[8],特别是对低品位白钨矿是一个非常有效的方法。其反应为:



此方法能处理低品位白钨矿,控制条件也能获得较高的浸出率,但其不足主要是高温、高压、高苏打用量。近年来,对此法进行了较多的研究和改进,如采用机械活化压煮新工艺,不仅大幅度降低了压煮温度和苏打用量,且流程短,“三废”排放减少,因

此,此法具有较好的工业应用价值。

(5) 氟盐(氟化钠或氟化铵)分解法^[9],其反应如下:



此方法的氟盐分解率稳定为99%左右,氟盐用量少,分解率高,分解时间短,且滤液较为纯净,废渣(CaF₂)可利用是它的最大优点。

3 结 语

笔者认为在以后相当一段时间里,白钨矿的选别还是以浮选为主,浮选操作简单,回收率高。但目前处理含钙脉石矿物还是个难题,最常用的方法还是烧碱(或碳酸钠)法,石灰法,这些都是在高碱度条件下抑制萤石浮选白钨矿,由于采用的捕收剂选择性比较差,因而难以得到满意的结果,因此捕收剂的选择性应是首先需要解决的问题;其次是对脉石矿物的抑制效果也由于矿石性质的差异而有较大的变化,因此研究出适应性较强的抑制剂或混合抑制剂是急需解决的问题。

参 考 文 献:

- [1] "Tungsten". Proceeding of the First International Tungsten Symposium Stockholm[M]. 1979.
- [2] 王豫新,崔国际. 钨(上册)[M]. 江西有色冶金研究所,1979. 7.
- [3] 孔昭庆. 论中国钨矿业之可持续发展[J]. 中国钨业,1999(5~6):12~15.
- [4] 中国选矿科技情报网. 国外钨选厂,1984. 4.
- [5] L. A. Vaquez, etc. Flotation-A. M. Caudin Memorial[J]1976, (1):580~596.
- [6] 邱冠周. 微细粒矿物浮选理论及工艺革新[D]. 中南大学博士学位论文,1987.
- [7] 朱超英等. 矿冶工程[M]. 1990, No. 10, 19~23.
- [8] 李洪桂. 稀有金属冶金学[M]. 北京:冶金工业出版社,1987. 33.
- [9] 姚珍刚. 氟化钠压煮分解白钨精矿工艺研究[M]. 中国钨业, 1999(5~6):166.

(收稿日期 2007-12-09)

· 信息平台 ·

江西省 2007 年新发现金矿 2 座

2007年,江西新发现矿产地铜1个、锌1个、钨1个、金2个,其中大型矿产地1个(盐)、中型矿产地5个(煤、锑、高岭土各1个,水泥用灰岩2个)。

江西省2007年野外施工的矿产勘查项目237

个,投入金额达2.54亿元,截止2007年底,江西新增查明矿产资源储量铁矿石1233kt、铜48979t、铅11812t、锌22327t、钨12481t。

华艺矿业与首钢控股等拟合作开采铁矿项目

华艺矿业日前与中聚国际控股集团有限公司及首钢控股有限责任公司订立框架协议,合作在中国及其他地区勘探及开采特别是铁矿等金属矿物。

根据协议,华艺矿业将负责矿产项目的筛选、勘探、开发及投资,而中聚及首钢控股则负责提供技术支持。

华艺矿业主席周礼谦表示,此次合作标志着公司与中聚和首钢控股正式建立策略关系,两家策略

伙伴拥有丰富经验和资源,将为公司带来强大的技术和潜在的经济支持,有助公司发展采矿业务。

另外,为了与新伙伴发展长期合作关系,华艺矿业将向中聚及首钢控股授出一项期权,按行使价0.614港元认购1.05亿股华艺矿业股份。行使价较华艺矿业于2008年2月21日收盘价每股0.66港元折让约6.97%。