

白钨矿物相组成对浸出率的影响

刘建华¹, 彭 瑛², 张淑英¹, 沈志农¹

(1. 湖南工业大学 冶金工程学院, 湖南 株洲 412008; 2. 湖南工业大学 土木工程学院, 湖南 株洲 412008)

摘要: 针对白钨精矿苛性钠浸出率进行了研究。通过对2种典型白钨精矿(A, B矿)进行高温高压碱性浸出试验, 探讨了白钨精矿的浸出率不稳定的原因。由A, B矿的SEM, XRD, XRF分析结果得知, 二者的矿相结构基本相同但元素组成不同。B矿中含有黄铁矿其矿石表面油脂光滑, 而A矿不含有黄铁矿其矿石表面呈疏松状。在试验条件相同的情况下, A, B矿的浸出率分别为98.4%和66.4%。对钨渣进行SEM, XRD分析, 得知A矿中白钨矿反应完全, B矿中的白钨矿未反应完全, 仍以原形态存在于渣中。研究表明: 因为黄铁矿的存在, 造成了矿石表面油脂光滑, 使得碱液不易进入白钨矿石内部, 不利于矿物的浸出。

关键词: 白钨矿; 物相分析; 碱压煮

中图分类号: TF804.3

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2010)03-0001-04

Effects of Scheelite Phase Composition on Leaching Rates

Liu Jianhua¹, Peng Ying², Zhang Shuying¹, Shen Zhinong¹

(1. School of Metallurgical Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412008, China;

2. School of Civil Engineering And Architecture, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412008, China)

Abstract: Studies the leaching rates of NaOH for scheelite. Through high temperature and high pressure alkaline leaching tests on two types scheelite (A and B), investigates the instability cause of the leaching rate of scheelite. The analytical results from SEM, XRD and XRF show that A and B scheelite have basically the same phase structure, but different elemental composition. B ore contains pyrite ore with oily smooth surface, while A ore contains no pyrite and has loose surface. Under the same experiment, A and B scheelite have leaching rates of 98.4% and 66.4% respectively. The analytical results from SEM and XRD of the tungsten residue show that the scheelite of A ore decomposes completely, while B ore doesn't and the original form still exists in the slag. The research shows that the oily smooth surface of B scheelite is due to the presence of pyrite, which makes lye difficult to access scheelite interior and prevent mineral leaching.

Keywords: scheelite; phase analysis; alkali autoclave

对湖南湘西某矿选矿后得到的白钨精矿, 采用“碱浸出—离子交换—蒸发结晶”的工艺路线, 来制取仲钨酸胺 (APT)。碱浸出工艺是用氢氧化钠在高温高压下浸出^[1-2], 但由于原矿的复杂性, 使得白钨精矿的浸出呈不稳定性^[3], 浸出率在60%~99%的范围内

波动, 这导致钨渣中WO₃含量高, 钨渣的堆存使钨金属资源未能充分利用, 并对环境造成污染。因此, 笔者探索了白钨精矿物相组成对浸出率的影响, 以期能够根据精矿本身的特点制定可行的处理工艺, 提高浸出率。

收稿日期: 2010-03-18

通信作者: 刘建华(1959-), 男, 湖南衡阳人, 湖南工业大学教授, 博士, 主要研究方向为湿法冶金物理化学,

E-mail: liujh070601@sohu.com

1 试验过程

1.1 试验原料

试验原料为某矿的白钨精矿, 有 A 矿、B 矿 2 种。

通过 X 射线荧光光谱分析 (XDF) 得出其化学成分如表 1 所示。试验所用碱为工业片碱, 其质量分数为: NaOH 的质量分数 $\geq 96\%$; NaCO_3 的质量分数 $\leq 1\%$; CO_2 的质量分数为 0.42% 。

表 1 试验所用白钨矿 XDF 分析成分

Table 1 XDF analytical elements of the scheelite(wet basis)

矿样	WO_3	H_2O	SiO_2	As	Sn	S	Mo	Cu	Mn	Sb	Fe
A	70.770	5.090	2.890	0.030	0.010	0.310	0.076	0.030	0.320	0.020	-
B	62.060	4.300	5.690	0.330	-	4.270	0.005	0.008	0.030	-	3.030

1.2 碱压煮工艺

试验在有效容积为 2 m^3 的浸出釜中进行, 用远红外辐射加热, 并采用锚式加强搅拌机搅拌^[4-6], 将白钨精矿磨细, 使粒度小于 $78\ \mu\text{m}$ 的颗粒所占比例 $\geq 90\%$; 取片碱 $208\ \text{kg}$, 水 $265\ \text{kg}$ 配置碱液; 将 A, B 精矿各 $500\ \text{kg}$ 和碱液混合, 高温高压下搅拌并保温 $12\ \text{h}$, 制备浸出浆料; 将浸出浆料加入浸出釜中, 采用间歇式浸出方式, 浸出温度 $185\ ^\circ\text{C}$, 浸出表压 $1.5\ \text{MPa}$, 浸出时间 $7\ \text{h}$ 。

2 试验结果与讨论

2.1 试验结果

将 A, B 矿的浸出渣分别进行钨含量分析, 并计算浸出率, 结果如表 2 所示。

表 2 不同矿样的浸出率

Table 2 The leaching rate of different minerals

矿样	投矿量/kg	精矿中 $\text{WO}_3/\%$	钨渣中 $\text{WO}_3/\%$	浸出率/%
A	500	70.77	1.51	98.40
B	500	62.06	8.21	66.40

2.2 试验结果分析

2.2.1 白钨矿的元素分析

从表 1 可以看出, 白钨矿中 WO_3 的质量分数在 $62.06\% \sim 70.77\%$ 左右, 含量较多的其它矿物就是 SiO_2 ; 矿物的水分质量分数随着季节而变化, 在 $4.30\% \sim 5.09\%$ 范围, 其它元素还有 S, Mn, Mo, Cu, Sb, Fe, Sn, As, P, 但这些元素质量分数不高。从元素分析的结果看, A, B 2 矿的成分差异不大。

2.2.2 白钨矿的物相分析

用 XRD (RIGAKU-TTR III 日本理学) 表征产物的物相, 检测结果如图 1 和 2 所示。

从 A 矿样品物相分析看, 主要包括 2 种矿物: 1) 白钨矿 (Scheelite), 分子式为 CaSO_4 ; 2) 低密石英 (Quartz low), 分子式为 SiO_2 。从 B 矿样品物相分析看, 主要包括 3 种矿物: 1) 白钨矿 (Scheelite); 2) 低

密石英 (Quartz low); 3) 黄铁矿 (Pyrite), 分子式为 FeS_2 。

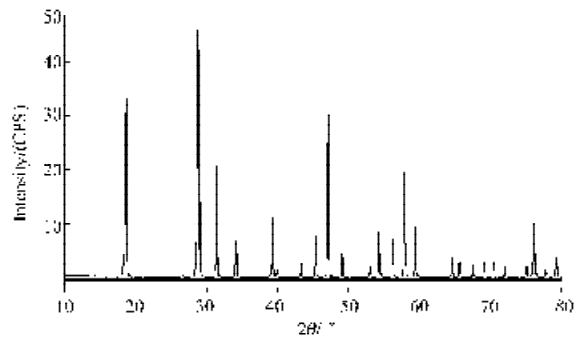


图 1 A 矿样品的 XRD 衍射图谱

Fig. 1 XRD for sample A

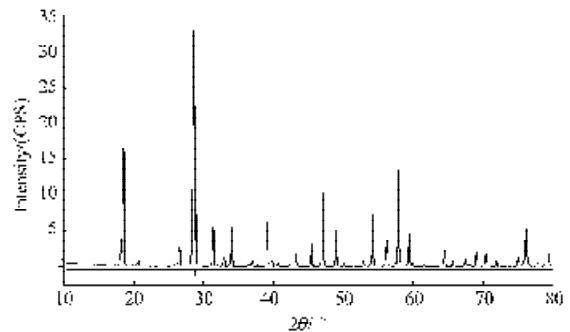


图 2 B 矿样品的 XRD 衍射图谱

Fig. 2 XRD for sample B

采用日本理学的 PDXL 软件计算得到矿物的晶胞参数如表 3 所示。由表 3 可知, A, B 矿物中所含白钨矿和低密度石英的晶胞参数值相差不大, 主要区别在于 B 矿物中有少量黄铁矿存在。

2.2.3 白钨矿的形貌分析

用扫描电镜 (JSM-6360LV 型, 日本电子公司) 观测 A, B 矿物的形貌 (SEM 检测), 结果如图 3 所示。从图 3 可以看出, A 矿样品呈疏松状, B 矿样品表面新鲜光滑, 油脂光泽强烈, 无次生变化。

表 3 矿物晶胞参数

Table 3 The lattice parameters of minerals

矿样	nm								
	黄铁矿晶胞参数(轴长)			低密度石英晶胞参数(轴长)			黄铁矿晶胞参数(轴长)		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
A	5.244 8	5.244 8	11.378 0	4.915 7	4.915 7	5.406 1	-	-	-
B	5.242 7	5.242 7	11.373 0	4.914 6	4.914 6	5.401 0	5.461 4	5.461 4	5.461 4



a) A 矿



b) B 矿

图 3 不同矿物的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of different minerals

2.2.4 钨渣的物相分析

对浸出后的钨渣分别进行 XRD 检测, 结果如图 4 和 5 所示。从图 4 的 XRD 分析图谱可以看出, A 矿钨渣内主要含有 2 种物相: 萤光石结构的氟化硫酸硅酸钙盐 (Fluorelletadite); 白钨矿结构 (Scheelite), 分子式为 CaSO_4 。

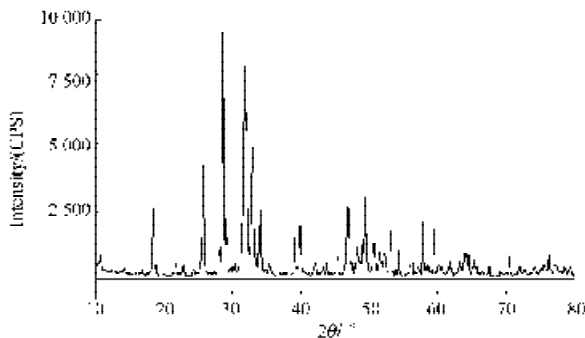


图 4 A 矿钨渣的 XRD 衍射图谱

Fig. 4 XRD for the tungstenic slag of sample A

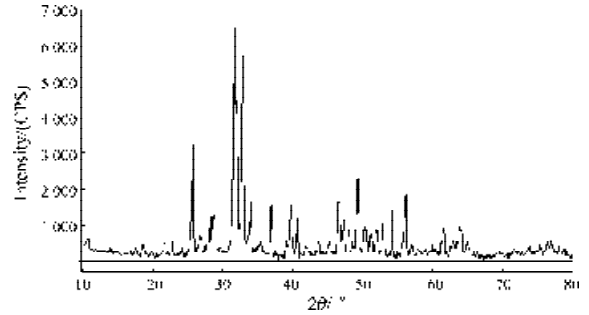


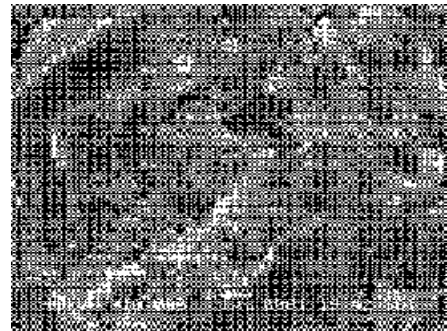
图 5 B 矿钨渣的 XRD 衍射图谱

Fig. 5 XRD for the tungstenic slag of sample B

从图 5 的 XRD 分析图谱可以看出, B 矿钨渣内主要含有 3 种物相: 萤光石结构的氟化硫酸硅酸钙盐 (Fluorelletadite), 分子式为 $\text{Ca}_{10}(\text{SiO}_4)_3(\text{SO}_4)_3\text{F}_2$; 黄铁矿 (Pyrite), 分子式为 FeS_2 ; 白云母结构的 (Muscovite) (氢氧化 10 氧化铝-3 硅-2 铝-钾盐类化合物), 分子式为 $\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$ 。

2.2.5 钨渣的形貌分析

对浸出后的钨渣分别进行扫描电镜 (SEM) 检测, 结果如图 6 所示。



a) A 矿



b) B 矿

图 6 不同钨渣的 SEM 照片

Fig. 6 SEM images of different tungstenic slags

从钨渣的 SEM 中可以看出, 浸出后颗粒较大的白钨矿其外表依然保持油脂光泽的状态, 说明颗粒没有被破坏。而另一部分则成呈豆腐渣状态, 是被浸出后新形成的物相, 此部分为萤光石结构的氟化硫酸硅酸钙盐。

2.2.6 试验结果与讨论

A, *B* 白钨精矿在试验条件相同的情况下, 浸出率分别为 98.4% 和 66.4%, 差别较大。从钨渣的 XRD 分析结果可知, *B* 矿中的白钨矿未反应完全, 仍以原形态存在于钨渣中, 导致浸出率较低。*A* 矿样品呈疏松状, 碱液易进入矿石内部, 有利于矿物的浸出; 而 *B* 矿样品较 *A* 矿而言, 由于有黄铁矿的存在, 填充了矿石的蜂窝状结构, 使得矿石表面油脂光滑, 这种情况下碱液不易进入矿石内部, 不利于矿物的浸出; 另一方面, 新生成的氟化硫酸硅酸钙盐覆盖在未反应的白钨矿的表面, 这样就阻止了白钨矿与碱液的继续反应, 从而导致浸出率低。

3 结论

通过对湖南某矿的 2 种典型白钨精矿进行碱性高温高压浸出试验, 试验结果表明: 虽然 2 种白钨矿的矿相结构基本相同, 但元素组成不同, 导致浸出率大相径庭。其中 *A* 矿中不含有黄铁矿, 其表面形貌为疏松蜂窝状, 使得碱液易进入矿石内部, 则浸出率较高。*B* 矿中含有黄铁矿, 使得矿石表面油脂光滑, 造成该矿浸出率较低, 提高浸出率的常用方法在浸出前的磨矿工艺中使矿物粒度细化, 在浸出中延长浸出时间, 提高浸出温度等工艺措施可提高浸出率。

参考文献:

- [1] 杨金洪. 我国钨矿物原料 NaOH 分解的理论与工艺研究进展[J]. 中国钨业, 2009, 24(3): 28-31.
Yang Jinhong. The Theoretic and Technology Progress of Caustic Decomposition of Tungsten Concentrates in China [J]. China Tungsten Industry, 2009, 24(3): 28-31.
- [2] 夏庆林. 白钨矿低压碱分解工业试验与应用[J]. 中国钨业, 2000, 15(4): 37-40.
Xia Qinglin. The Industrial Experiment and Application on the Alkali Decomposition of Scheelite in Low Pressure[J]. China Tungsten Industry, 2000, 15(4): 37-40.
- [3] 赵中伟, 曹才放, 李洪桂. 碳酸钠分解白钨矿的热力学分析[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(2): 356-359.
Zhao Zhongwei, Cao Caifang, Li Honggui. Thermodynamics Analysis on Soda Decomposition of Scheelite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(2): 356-359.
- [4] Cui Jiala. Development and Comparison of Tungsten Smelting Technology[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2004 (4): 13-17.
- [5] Wei Qingyu. Alkali Leaching Tungsten Ore Process, Equipments and Renewal of Technology[J]. Cemented Carbide, 2002, 19(3): 169-172.
- [6] 方奇. 苛性钠压煮法分解白钨矿[J]. 中国钨业, 2001, 16(5/6): 80-81.
Fang Qi. Decomposition of Scheelite with NaOH in Autoclaving[J]. China Tungsten Industry, 2001, 16(5/6): 80-81.

(责任编辑: 罗立宇)