

玻利维亚铜、钨、锡多金属尾矿的综合利用

肖军辉^{1,2}, 冯启明^{1,2}, 樊珊萍¹, 徐龙华^{1,2}, 王 振^{1,2}

(1. 西南科技大学 环境与资源学院, 绵阳 621010;

2. 西南科技大学 固体废物处理与资源化教育部重点实验室, 绵阳 621010)

摘 要: 玻利维亚多金属锡尾矿含 Cu(0.86%)、WO₃(0.64%)和 Sn(0.26%), 铜矿物以硅孔雀石为主, 部分铜矿物与钨、锡矿物呈固溶体形式产出, 钨以黑钨矿为主, 锡以锡石为主。采用氯化离析法使铜的矿相发生转变, 而钨、锡的矿相未发生转变, 从而将铜矿物与钨、锡矿物分离。经过氯化离析-浮选-强磁选-重选选冶工艺综合回收铜、钨、锡条件试验得到以下优化工艺参数: 当离析温度为 900 ℃、离析时间为 45 min、氯化钙用量为 3%、焦炭用量为 3%时, 一段磨矿细度 < 74 μm 的占 95%; 强磁选磁场强度 $H=1.0T$ 时, 二段磨矿细度 < 38 μm 的占 95%。在此条件下, 可分别得到铜品位为 25.04%、铜回收率为 83.19%的铜精矿, WO₃ 品位为 60.22%、钨回收率为 64.26%的钨精矿, 锡品位为 40.11%、锡回收率为 65.69%的锡精矿, 实现了玻利维亚锡尾矿中有价金属铜、钨、锡的综合回收利用。

关键词: 多金属尾矿; 氯化离析; 浮选; 强磁选; 重选

中图分类号: TD954; TF803.12⁺2; TD982

文献标志码: A

Comprehensive utilization of copper, tungsten and tin polymetallic tailings in Bolivia

XIAO Jun-hui^{1,2}, FENG Qi-ming^{1,2}, FAN Shan-ping¹, XU Long-hua^{1,2}, WANG Zhen^{1,2}

(1. School of Environment and Resource, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;

2. Key Laboratory of Solid Waste Treatment and Resource Recycle, Ministry of Education, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstracts: Tin tailings in Bolivia contains Cu (grade of 0.84%), WO₃ (grade of 0.64%) and Sn (grade of 0.84%), the copper mineral is predominately present in chrysocolla, but some copper minerals are output in form of solid solution with tungsten and tin mineral. Tungsten is predominately present in wolframite. Tin is predominately present in cassiterite. Adopting chlorination segregation method makes copper mineral phase change, but tungsten and tin mineral phases don't be changed, thus the copper mineral is separated from tungsten and tin minerals. After the chlorination segregation-flotation-high intensity magnetic separation-gravity separation, and metallurgy process condition experiment of comprehensive utilization of copper, tungsten and tin, the optimal technological parameters are obtained as follows: the segregation temperature is 950 ℃, segregation time is 45 min, calcium chloride dosage is 3%, coke dosage is 3%, primary grinding fineness < 74 μm occupies 95%, magnetic field intensity of high intensity magnetic separation $H=1.0T$, and secondary grinding fineness < 38 μm occupies 95%. Under the optimal conditions, the copper concentrate with Cu grade of 25.04% and copper recovery of 83.19%, tungsten concentrate with WO₃ grade of 60.22% and tungsten recovery of 64.26%, tin concentrate with Sn grade of 40.11% and tin recovery of 65.59% are gotten, respectively, which realizes the comprehensive utilization of valuable metals of copper, tungsten and tin from tin tailings in Bolivia.

Key words: polymetallic tailings; chlorination segregation; flotation; high intensity magnetic separation; gravity separation

尾矿的综合利用一直以来都比较重要,尤其是回收尾矿中的有价金属,不仅可创造良好的经济效益,同时也能降低尾矿长期堆放对环境产生的危害程度。玻利维亚是世界的锡矿之都,对锡矿资源开发利用的历史较为悠久,产生了大量的锡尾矿,由于分选技术的限制及尾矿的矿物组成复杂等因素,没有对尾矿中的有价金属进行综合回收。云南省的个旧市也是世界上著名的以锡为主的特大型多金属矿区,其特点是共伴生组分多、元素组合关系多变、矿石类型多样,经过上千年对锡矿石资源的开发利用,也产生了大量的锡尾矿,并含有铜、锡、银、铁等有价金属^[1-2]。因此,如何处理大量的锡尾矿资源,并综合回收其中的有价金属的意义将非常深远。本研究的试样来自于玻利维亚某地的锡选厂的尾矿,且含有铜、钨、锡有价金属。通过本研究,提出处理玻利维亚锡尾矿的选冶新工艺,实现铜、钨、锡的综合回收利用,对类似的多金属尾矿的综合利用也有一定的借鉴意义。

1 试验

1.1 试样性质

玻利维亚锡尾矿试样光谱分析结果见表 1,化学成分分析结果见表 2,铜物相分析结果见表 3,钨物相分析结果见表 4,锡物相分析结果见表 5,矿石与脉石嵌布粒度分析结果见表 6,粒度分析结果见表 7。由表 1~7 可知,玻利维亚锡尾矿含 Cu 0.86%、WO₃ 0.64%、Sn 0.26%,属于多金属尾矿。尾矿中铜以硅孔雀石为主,钨以黑钨矿为主,锡以锡石为主,但铜与钨、锡共生关系比较紧密,嵌布粒度很细,部分铜矿物与钨、锡矿物呈固溶体形式产出,矿物组成复杂。物理的选矿方法对钨、锡分选效果比较理想,但得到的钨精矿和锡精矿中铜含量较高,很难实现铜与钨、锡的有效分离。

粒度分析结果显示,铜、钨、锡在各个粒级的品位差异比较小,金属分布率集中在 0~74 μm,分别为 83.63%、84.97%、71.25%。

1.2 试验方法

本次试验的主要设备有锥型球磨机、箱式电炉、单槽浮选机、弱磁场磁选机、高梯度强磁选机、离子波型摇床、pH 计、分级筛等设备。试验药剂主要有碳酸钠、水玻璃、乙黄药、煤油、2[#]油、氯化钙等。依据工艺矿物学研究结论可知,该选锡尾矿中铜、钨、

表 1 试样光谱分析结果

Table 1 Spectrum analysis results of samples

Element	Mass fraction/%	Element	Mass fraction/%
Ag	0.002	Mn	0.4
Al	>8	Mo	0.60
As	0.03	Ni	0.02
B	<0.001	P	<0.1
Ba	<0.04	Pb	0.06
Be	<0.001	Cr	0.05
Bi	<0.001	Si	>>10
Ca	4	Sn	0.25
Cd	<0.001	Ti	0.3
Co	0.005	V	0.06
Cu	0.5	W	0.4
Fe	2	Zn	0.08
Ga	0.001	In	<0.01
Ge	<0.001	Ta	<0.003
Mg	2	Nb	<0.01

表 2 试样的化学成分分析结果

Table 2 Chemical composition analysis results of samples

Composition	Mass fraction/%	Composition	Mass fraction/%
Cu	0.86	MgO	5.56
WO ₃	0.64	SiO ₂	28.12
Sn	0.26	Al ₂ O ₃	12.63
Fe	5.26	CaO	8.12

表 3 试样的铜物相分析结果

Table 3 Copper mineralogical phase analysis results of samples

Composition	Mass fraction/%	Percentage/%
TCu	0.86	100.00
Dissociation copper oxide	0.063	7.33
Combination copper oxide	0.78	90.70
Protogenesis copper sulphide	0.01	1.16
Secondary copper sulphide	0.007	0.81

表 4 试样的钨物相分析结果

Table 4 Tungsten mineralogical phase results of samples

Composition	Mass fraction/%	Percentage/%
TWO ₃	0.64	100.00
Tungstite	0	0
Wolframite	0.62	96.88
Scheelite	0.02	3.12

表 5 试样的锡物相分析结果

Table 5 Tin mineralogical phase analysis results of samples

Composition	Mass fraction/%	Percentage/%
TSn	0.26	100.00
Cassiterite	0.254	97.69
Acid tin	0.006	2.31

表 6 矿石与脉石嵌布粒度分析

Table 6 Embedded characteristics and content analysis results of ore and gangue

Mineral		Molecular formula	Granularity/mm	Mass fraction/%
Ore	Chrysocolla	(Cu, Al) ₂ H ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ ·nH ₂ O	0.003–0.02	14
	Wolframite	(Mn, Fe)WO ₄	0.005–0.06	5
	Cassiterite	SnO ₂	0.006–0.08	2
	Limonite	Fe ₂ O ₃ ·nH ₂ O	0.02–0.08	2
Gangue	Quartz	SiO ₂	0.1–1	43
	White mica	KAl ₂ [Si ₃ AlO ₁₀](OH,F) ₂	0.1–3	16
	Sericite	K _{0.5–1} (Al, Fe, Mg) ₂ (SiAl) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ ·nH ₂ O	0.08–1	4
	Anorthite	CaAl ₂ SiO ₈	0.5–2	5
	Calcite	CaCO ₃	0.1–1	6
	Fluorite	CaF ₂	0.1–0.6	2

表 7 样品粒度分析

Table 7 Granularity analysis results of samples

Size distribution/ μm	Production rate/ %	Grade /%			Distribution rate/%		
		Cu	WO ₃	Sn	Cu	WO ₃	Sn
154–300	5.26	0.84	0.49	0.22	5.14	4.03	4.44
100–154	7.12	0.79	0.58	0.25	6.55	6.46	6.83
74–100	4.68	0.86	0.62	0.26	4.68	4.54	4.67
45–74	12.84	0.81	0.64	0.26	12.10	12.85	12.81
38–45	19.68	0.85	0.66	0.27	19.47	20.31	20.40
19–38	32.15	0.88	0.65	0.27	32.92	32.68	33.32
0–19	18.27	0.90	0.67	0.25	19.14	19.13	17.53
Total	100.00	0.86	0.64	0.26	100.00	100.00	100.00

锡赋存状态复杂, 部分矿物呈固溶体形式产出, 嵌布粒度细。因此, 采用图 1 所示的氯化离析–浮选–强磁选–重选选冶联合工艺流程进行分离铜、钨、锡试验研究。

首先将试样与氯化剂和还原剂混匀, 制备成为 3~10 mm 的球团; 球团在干燥箱中烘干后置入马弗炉中进行铜的氯化离析, 使铜的碳酸盐转化为铜的金属氯化物; 铜的氯化物在还原剂表面被氢气还原成为金

属铜粒子后，附着于还原剂的表面；离析产品通过磨矿后采用浮选回收铜得到铜精矿^[3]，浮选尾矿分别采用强磁选和重选回收钨、锡分别得到钨精矿和锡精矿。

2 结果与分析

2.1 铜分离试验研究

由于该尾矿中铜以结合氧化铜为主，同时与钨、锡的关系比较紧密。因此，添加氯化剂在一定温度下产生活性较强的氯化氢气体可与矿石中的金属形成挥发性金属氯化物。由于铜的离析温度低于钨、锡的离析温度，为防止钨、锡被氯化而影响后续的回收，需要控制合理的氯化离析条件，在回收铜的同时兼顾对

钨、锡的综合回收，铜浮选工艺流程见图 2。

2.1.1 离析温度影响试验

氯化离析过程中添加氯化钙作为氯化剂，离析温度决定了在氯化离析过程中形成挥发性金属氯化物的量，该尾矿中主要金属元素有铜、钨、锡、铁等，故合理地控制离析温度促进铜的离析是比较关键的^[4-8]。下面在焦炭用量为 5%、氯化钙用量为 5%、离析时间 60 min 的离析条件下进行离析温度试验，试验工艺流程见图 2，试验结果见图 3。

由图 3 可知，随着离析温度的升高，铜品位及回收率呈先升高后降低的趋势变化，当离析温度为 900 ℃时，铜品位及回收率达最大值，分别为 12.68%和 65.42%。由此说明，温度低于或者高于 900 ℃，均会影响铜的分选指标。

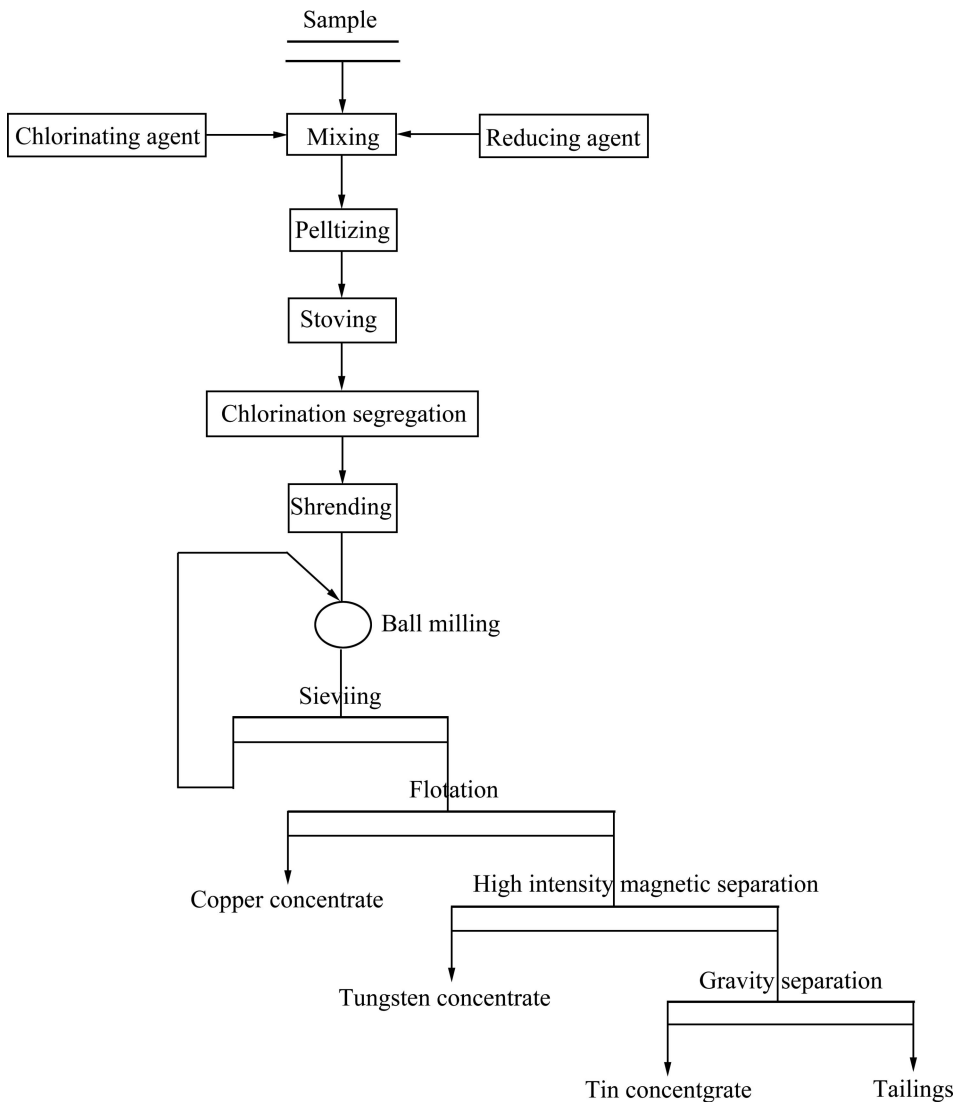


图 1 氯化离析-浮选-强磁选-重选选冶联合工艺流程

Fig. 1 Mineral separation and metallurgical combination flowsheet of chlorination segregation-flotation-high intensity magnetic separation-separation-gravity separation

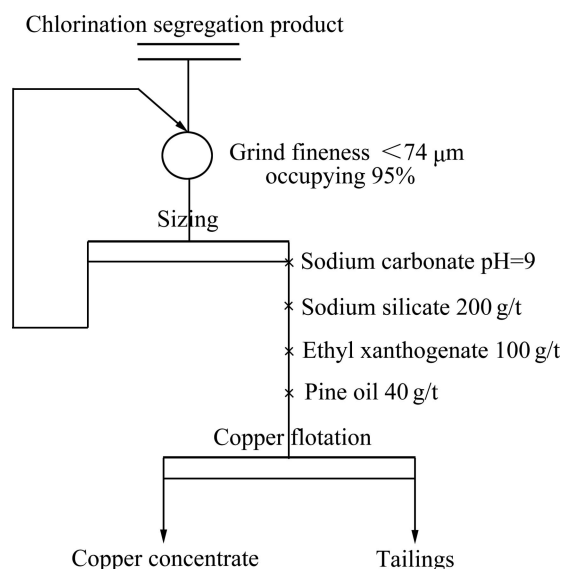


图 2 铜浮选工艺流程图

Fig. 2 Experimental flowsheet of copper flotation

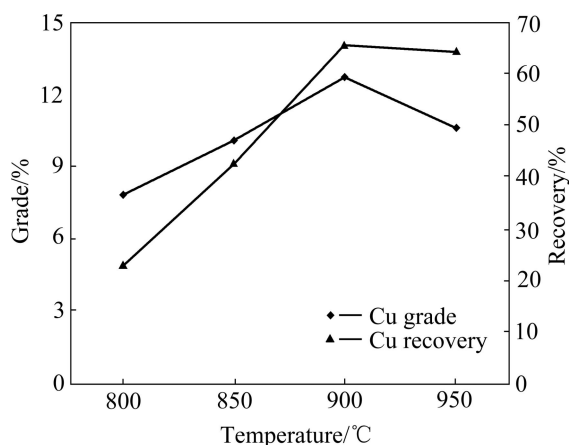


图 3 离析温度试验结果

Fig. 3 Experimental results of segregation temperature

2.1.2 离析时间影响试验

离析时间是体现反应是否完全的一个重要参数, 时间越长, 氯化离析反应越彻底, 但同时可能带来副反应; 反之, 时间过短, 氯化离析反应程度不够, 影响分选指标^[9-12]。故下面在焦炭用量为 5%、氯化钙用量为 5%、离析温度为 900 °C 的离析条件下进行离析时间试验, 试验工艺流程见图 2, 试验结果见图 4。

由图 4 可知, 离析时间对铜品位及回收率的影响比较明显, 缩短离析时间有利于提高铜品位, 但影响铜的回收率。延长离析时间有利于提高铜的分选指标, 但离析时间延长至 60 min 时, 铜的分选指标与 45 min 相比较有所降低。这表明离析时间过短或者过长对铜

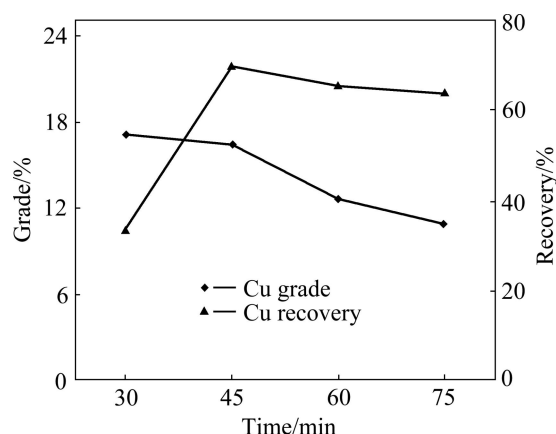


图 4 离析时间实验结果

Fig. 4 Experimental results of segregation time

的离析均有不利影响。因此, 离析时间为 45 min 比较合理, 可以得到铜品位为 16.31%, 铜回收率为 69.83% 的铜分选指标。

2.1.3 氯化剂用量影响试验

氯化剂的作用是在氯化离析过程形成活性较强的氯化氢气体, 氯化氢气体于矿石中的金属形成挥发性金属氯化物。故氯化剂用量的多少在一定程度上决定了挥发性金属氯化物的量, 相应的对铜及钨锡的回收有较大影响^[13-18]。因此, 在焦炭用量为 5%、离析温度为 900 °C、离析时间为 45 min 的离析条件下进行氯化钙用量试验, 试验工艺流程见图 2, 试验结果见图 5。

由图 5 可知, 随着氯化钙用量增加, 铜品位一直呈降低的趋势, 铜回收率呈先升高后降低的趋势。当

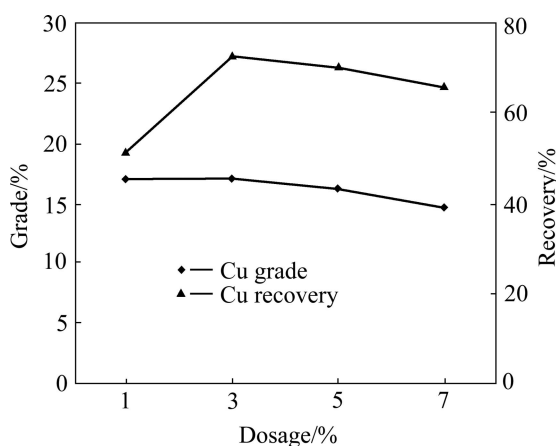


图 5 不同氯化钙用量的实验结果

Fig. 5 Experimental results of different dosages of calcium chloride

氯化钙用量为 1%和 3%时, 铜品位降低 0.74%, 铜回收率升高 21.93%, 故氯化钙用量为 3%比较合适, 可得到铜品位为 16.89%, 铜回收率为 73.01%的铜分选指标。

2.1.4 还原剂用量影响试验

还原剂在氯化离析过程中起调整气氛和吸收挥发性金属氯化物载体的双重作用, 用量过少, 不能有效的还原金属氯化物; 用量过多, 导致部分其他元素被还原^[19-22]。因此, 还原剂用量过多或过少均对铜的分选指标有较大影响。下面在氯化钙用量为 3%、离析温度为 900 ℃、离析时间为 45 min 的离析条件下进行焦炭用量试验, 试验工艺流程见图 2, 试验结果见图 6。

由图 6 可知, 随着焦炭用量增加, 铜品位及回收率以先升高后降低的趋势变化, 增加焦炭用量有利于提高铜品位及回收率, 但焦炭用量超过 3%时, 铜品位和回收率均下降。因此, 焦炭用量为 3%较为合理, 可得到铜品位为 17.75%, 铜回收率为 73.08%的铜分选指标。

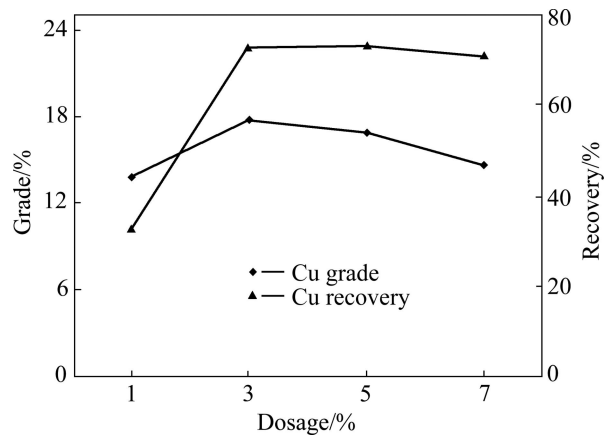


图 6 不同焦炭用量时的实验结果
Fig. 6 Experimental results of dosage of coke

2.1.5 优化铜浮选条件试验

通过前面的离析条件试验得到了铜离析综合条件, 现对离析产品回收铜的浮选条件进行优化, 以进一步提高铜的分选指标, 得到理想的铜精矿产品。铜

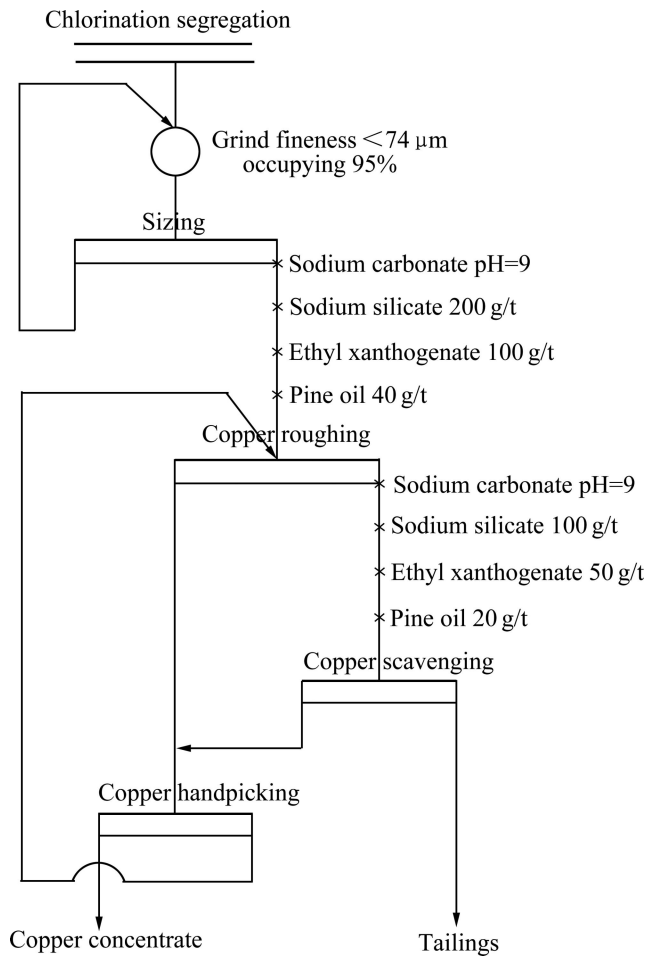


图 7 铜浮选条件优化试验工艺流程
Fig.7 Optimizing experimental condition of copper flotation

浮选条件优化试验工艺流程见图 7, 试验结果见表 8。

由表 8 中的数据可知, 对离析产品采用粗选-扫选-精选的浮选工艺流程, 实现了铜与钨、锡的有效分离, 得到了铜品位为 25.04%、含 WO_3 0.06%、含 Sn 0.04%。铜回收率为 83.09%的铜精矿分选指标。

2.2 浮选尾矿回收钨、锡试验

由于该尾矿原矿中的钨以黑钨矿为主, 锡以锡石

为主, 二者密度差异不大, 磁性差异比较大。因此, 采用强磁选回收钨, 重选回收锡比较合理。浮选尾矿回收钨、锡试验工艺流程见图 8, 影响强磁选的两个主要因素为磨矿细度和磁场强度, 首先进行磨矿细度试验, 磁场强度 $H=0.80\text{T}$, 磨矿细度试验结果见表 9。

由表 9 中的数据可知, 随着磨矿细度提高, 钨精矿和锡精矿的分选指标有所提高, 但磨矿细度过高会影响钨、锡的综合回收率。综合考虑浮选尾矿再磨矿

表 8 铜浮选条件优化试验结果

Table 8 Experimental results of optimizing condition of copper flotation

Product	Productivity	Grade/%			Recovery/%		
		Cu	WO_3	Sn	Cu	WO_3	Sn
Copper concentrate	2.86	25.04	0.06	0.04	83.09	0.27	0.43
Tailings	97.14	0.15	0.66	0.27	16.91	99.73	99.57
Total	100.00	0.86	0.64	0.26	100.00	100.00	100.00

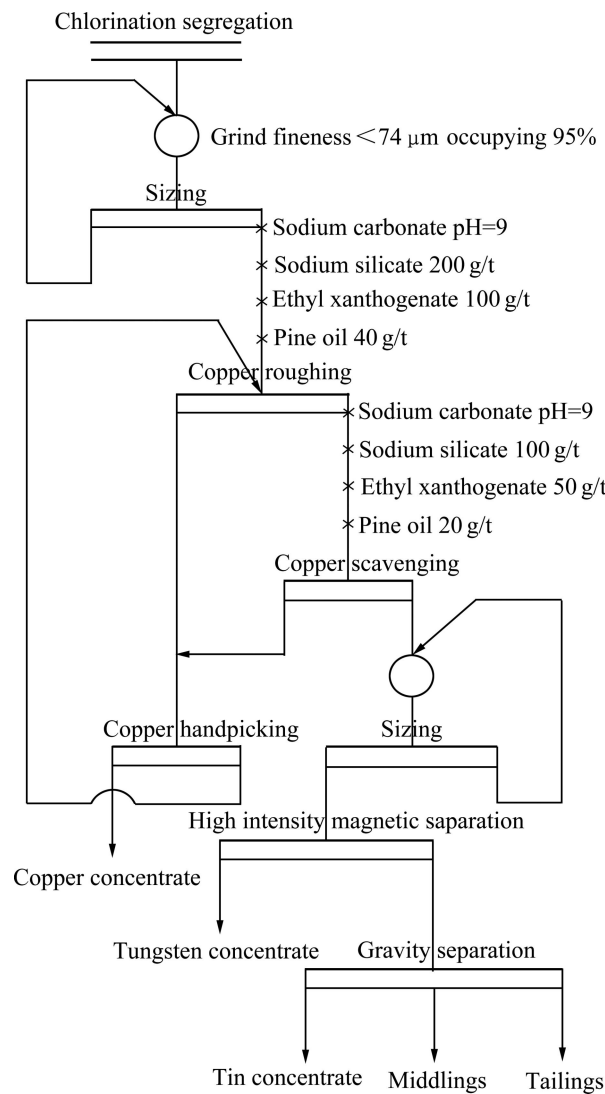


图 8 浮选尾矿回收钨、锡试验工艺流程

Fig.8 Experimental flowsheet of recovering tungsten and tin from flotation tailings

表 9 磨矿细度试验结果

Table 9 Experimental results for grinding fineness of recovering tungsten and tin from flotation tailings

Grinding fineness	Product	Productivity/%	Grade/%			Recovery/%		
			Cu	WO ₃	Sn	Cu	WO ₃	Sn
<74 μm occupying 95%	Copper concentrate	2.86	25.04	0.06	0.04	83.33	0.27	0.44
	Tungsten concentrate	0.87	0.06	46.22	0.08	0.06	63.08	0.27
	Tin concentrate	0.55	0.05	11.22	30.78	0.03	9.68	65.20
	Middlings	1.20	0.06	9.60	2.65	0.08	18.07	12.25
	Tailings	94.52	0.15	0.06	0.06	16.50	8.90	21.84
	Total	100.00	0.86	0.64	0.26	100.00	100.00	100.00
<45 μm occupying 95%	Copper concentrate	2.86	25.04	0.06	0.04	83.34	0.26	0.44
	Tungsten concentrate	0.72	0.06	54.67	0.07	0.05	61.69	0.19
	Tin concentrate	0.46	0.06	10.98	35.16	0.03	7.92	62.23
	Middlings	1.51	0.05	8.98	3.89	0.09	21.25	22.60
	Tailings	94.45	0.15	0.06	0.04	16.49	8.88	14.54
	Total	100.00	0.86	0.64	0.26	100.00	100.00	100.00
<38 μm occupying 95%	Copper concentrate	2.86	25.04	0.06	0.04	83.36	0.27	0.43
	Tungsten concentrate	0.62	0.06	61.56	0.06	0.04	59.64	0.14
	Tin concentrate	0.39	0.05	10.03	40.22	0.02	6.11	59.63
	Middlings	1.81	0.05	8.89	4.22	0.11	25.14	29.04
	Tailings	94.32	0.15	0.06	0.03	16.47	8.84	10.76
	Total	100.00	0.86	0.64	0.26	100.00	100.00	100.00
<19 μm occupying 95%	Copper concentrate	2.86	25.04	0.06	0.04	83.36	0.27	0.44
	Tungsten concentrate	0.54	0.06	62.04	0.05	0.04	52.12	0.10
	Tin concentrate	0.31	0.06	9.86	41.55	0.02	4.75	49.70
	Middlings	2.01	0.05	7.61	5.01	0.12	23.80	38.85
	Tailings	94.28	0.15	0.13	0.03	16.46	19.06	10.91
	Total	100.00	0.86	0.64	0.26	100.00	100.00	100.00

至细度<38 μm 占 95%比较合适,可以得到钨品位为 61.56%,钨回收率为 59.64%的钨精矿;锡品位为 40.22%,锡回收率为 59.63%的锡精矿。

由于影响强磁选分选指标的另一重要因素为磁场强度,故在磨矿细度<38 μm 占 95%的条件下进行黑钨矿强磁选过程中的磁场强度试验,试验工艺流程见图 8,试验结果见表 10。

由表 10 中的数据可知,随着磁场强度增加,钨品位逐渐降低,钨回收率逐渐升高。因此,强磁选磁场强度 $H=1.0T$ 比较合理,可得到钨品位为 60.45%、钨回收率为 63.29%的钨精矿,以及锡品位为 40.64%、

锡回收率为 62.73%的锡精矿

2.3 铜、钨、锡综合回收试验

经过前面的铜、钨、锡分选条件试验得到了较为理想的分选效果,前面的条件试验为开路流程,相应地产生了同时含钨、锡的中矿产品,该中矿不能作为合格的精矿产品。因此,需要进行闭路试验及全工艺流程试验,根据条件试验对工艺条件进行一定的优化。铜、钨、锡综合回收试验全工艺流程见图 9,试验结果见表 11。

由表 11 中的数据可知,经过全工艺流程试验依次

表 10 浮选尾矿回收钨、锡磁场强度的试验结果

Table 10 Experimental results of magnetic field intensity of recovering tungsten and tin from flotation tailings

Magnetic field intensity/T	Product	Productivity/%	Grade/%			Recovery/%		
			Cu	WO ₃	Sn	Cu	WO ₃	Sn
0.6	Copper concentrate	2.86	25.04	0.06	0.04	83.28	0.27	0.44
	Tungsten concentrate	0.55	0.05	62.11	0.04	0.03	53.58	0.08
	Tin concentrate	0.42	0.05	11.22	39.26	0.02	7.39	63.50
	Middlings	1.56	0.04	8.52	4.16	0.07	20.85	24.99
	Tailings	95.16	0.15	0.12	0.03	16.60	17.91	10.99
	Total	100.00	0.86	0.64	0.26	100.00	100.00	100.00
0.8	Copper concentrate	2.86	25.04	0.06	0.04	83.36	0.27	0.43
	Tungsten concentrate	0.62	0.06	61.56	0.06	0.04	59.64	0.14
	Tin concentrate	0.39	0.05	10.03	40.22	0.02	6.11	59.63
	Middlings	1.81	0.05	8.89	4.22	0.11	25.14	29.04
	Tailings	94.32	0.15	0.06	0.03	16.47	8.84	10.76
	Total	100.00	0.86	0.64	0.26	100.00	100.00	100.00
1.0	Copper concentrate	2.86	25.04	0.06	0.04	83.37	0.27	0.44
	Tungsten concentrate	0.67	0.05	60.45	0.07	0.04	63.29	0.18
	Tin concentrate	0.40	0.06	1.24	40.64	0.02	0.77	62.73
	Middlings	1.83	0.05	9.90	4.16	0.11	28.31	29.38
	Tailings	94.24	0.15	0.05	0.02	16.46	7.36	7.27
	Total	100.00	0.86	0.64	0.26	100.00	100.00	100.00
1.2	Copper concentrate	2.86	25.04	0.06	0.04	83.37	0.27	0.43
	Tungsten concentrate	0.72	0.05	58.22	0.08	0.04	65.91	0.22
	Tin concentrate	0.41	0.05	7.65	40.01	0.02	4.93	62.37
	Middlings	1.72	0.05	9.04	4.01	0.10	24.45	26.22
	Tailings	94.29	0.15	0.03	0.03	16.46	4.44	10.76
	Total	100.00	0.86	0.64	0.26	100.00	100.00	100.00

表 11 全工艺流程试验分选指标

Table 11 Experimental separation indexes of whole flowsheet

Product	Productivity/%	Grade/%			Recovery/%		
		Cu	WO ₃	Sn	Cu	WO ₃	Sn
Copper concentrate	2.86	25.04	0.06	0.04	83.19	0.27	0.45
Tungsten concentrate	0.68	0.07	60.22	0.06	0.06	64.26	0.16
Tin concentrate	0.42	0.04	1.22	40.11	0.02	0.80	65.69
Tailings	96.04	0.15	0.23	0.09	16.73	34.67	33.70
Total	100.00	0.86	0.64	0.26	100.00	100.00	100.00

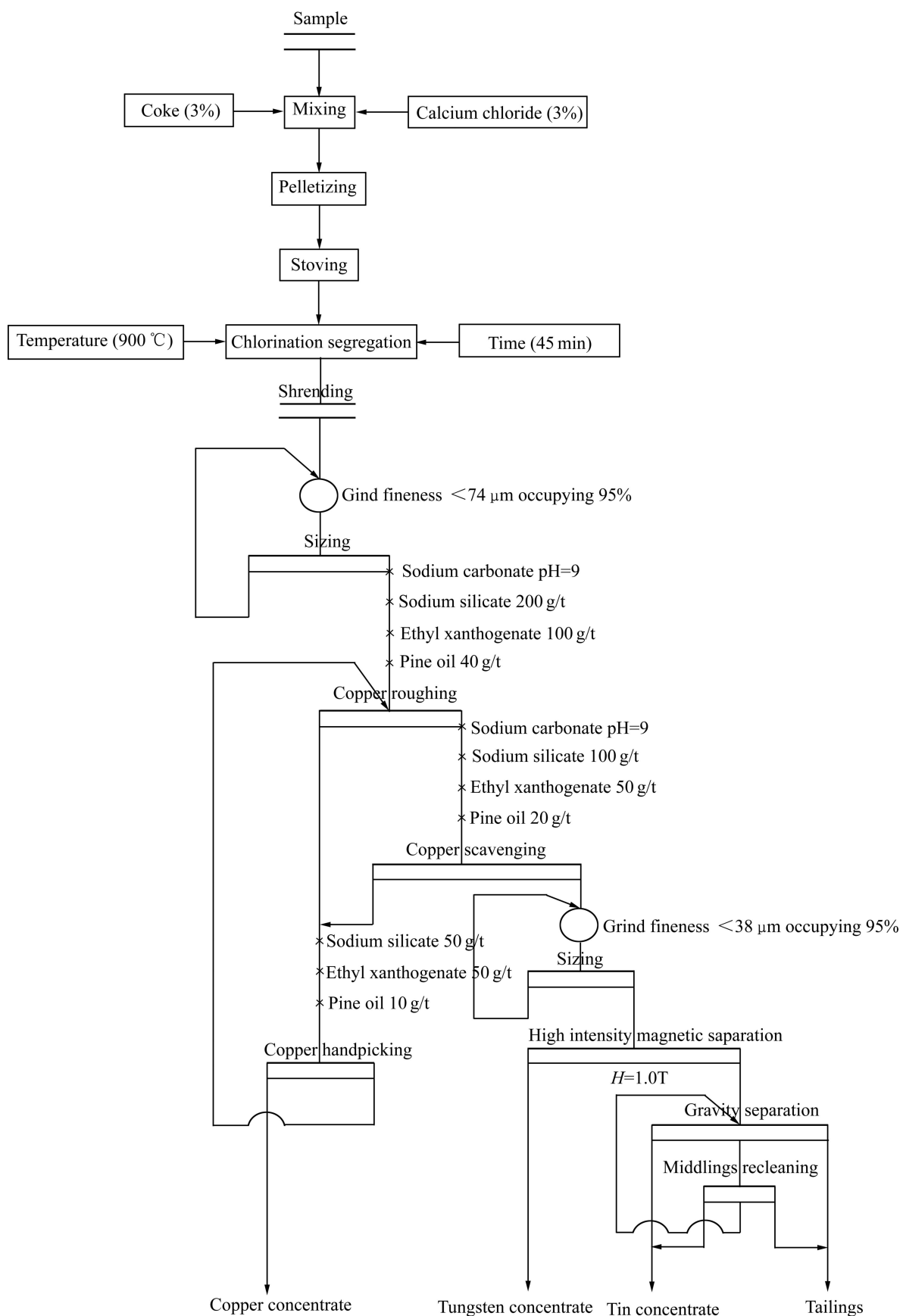


图9 铜、钨、锡综合回收试验全工艺流程

Fig.9 Whole experimental flowsheet of comprehensive recovering copper, tungsten and tin

得到了铜精矿、钨精矿和锡精矿。其中铜精矿的铜品位为 25.04%, 含 WO_3 0.06%, 含锡 0.04%, 铜回收率为 83.19%; 钨精矿的钨品位为 60.22%, 含铜 0.07%, 含锡 0.06%, 钨回收率为 64.26%; 锡精矿的锡品位为 40.11%, 含铜 0.04%, 含 WO_3 1.22%, 锡回收率为 65.69%。因此, 采用氯化离析-强磁选-重选的选冶联合工艺处理玻利维亚锡尾矿是比较合理的, 实现了铜、钨、锡综合回收, 并得到了理想的产品指标。

3 讨论

通过对玻利维亚选尾矿的综合试验得到铜、钨、锡的综合回收条件, 并得到比较理想的分选指标。为进一步考察焙烧过程中主要矿物在氯化离析过程的矿相重构, 尤其铜的矿相重构, 现对焙烧前后产品进行 SEM 观察和电子探针成分分析, 以揭示铜矿物的矿相转变过程。扫描电镜分析结果见图 10, 电子探针成分分析结果见表 12。

通过 SEM 观察及电子探针成分分析可知, 硅孔雀石经过氯化离析矿相重构后, 实现了与黑钨矿和锡

石的有效分离, 从结合氧化铜(硅孔雀石)转变为金属铜形式, 采用浮选将铜回收。电子探针成分显示, 氯化离析后黑钨矿和锡石周围的铜含量很低, 这表明钨和锡仍然以黑钨矿和锡石形式存在。因此, 浮选尾矿可采用强磁选和重选的联合工艺回收钨、锡得到钨精矿和锡精矿。

表 12 铜矿电子探针成分分析
Table 12 Electron probe composition analysis results of Cu products mineral before and after roasting (mass fraction, %)

Composition	Wolframite		Cassiterite	
	Before roasting	After roasting	Before roasting	After roasting
Cu	0.261	0.023	0.237	0.041
Sn	0.006	0.009	5.563	6.332
W	12.632	14.783	0.032	0.056
Fe	8.162	8.325	1.042	1.156
Mn	1.061	1.226	0.009	0.012
Total	22.122	24.336	6.883	7.597

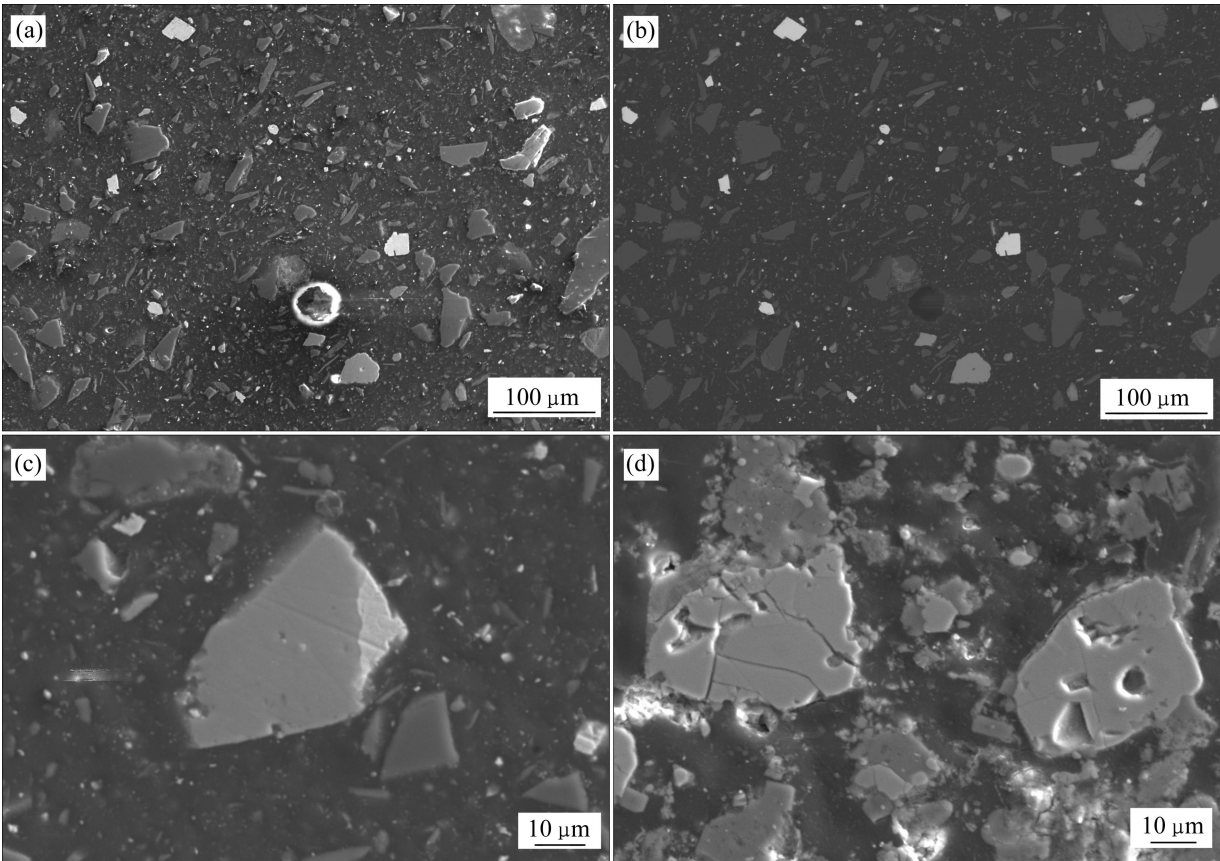


图 10 铜矿物相变的 SEM 像
Fig.10 SEM images of phase change of Cu mineral: (a), (b) Before roasting; (c), (d) After roasting

4 结论

1) 玻利维亚多金属锡尾矿主要含有铜、钨、锡等有价金属, 由于铜以结合氧化铜形式存在, 与钨、锡的共生关系比较紧密, 物理的选矿方法难以实现铜、钨、锡的分离, 因此, 采用氯化离析矿相重构法使铜从结合氧化铜转变成金属铜, 再采用浮选将铜回收; 浮选尾矿采用强磁选和重选的选矿工艺将钨、锡回收。通过氯化离析条件试验、强磁选试验和重选试验, 得到了铜钨、锡综合回收的优化工艺条件, 并得到了理想的分选指标。

2) 在离析温度为 900 °C、离析时间为 45 min、氯化钙用量为 3%、焦炭用量为 3%, 一段磨矿细度 < 74 μm 的占 90%, 强磁选磁场强度 $H=0.10T$, 二磨矿细度 < 38 μm 的占 95% 的综合工艺条件下, 依次得到了铜精矿的铜品位为 25.04%、含 WO_3 0.06%、含锡 0.04%、铜回收率为 83.19%, 钨精矿的钨品位为 60.22%、含铜 0.07%、含锡 0.06%、钨回收率为 62.26%, 锡精矿的锡品位为 60.22%、含铜 0.04%、含 WO_3 1.22%、锡回收率为 62.26%。

3) 通过对离析前后产品的 SEM 观察和电子探针成分分析, 进一步揭示铜矿物经过矿相重构可有效地实现与钨、锡的分离, 为综合回收铜、钨、锡有价金属提供前提条件。

4) 通过氯化离析法回收玻利维亚锡多金属尾矿中的有价金属取得了明显的效果, 随着资源匮乏程度的加剧, 对尾矿的二次利用将越来越重要, 综合回收尾矿中的有价金属的意义将非常重大。

REFERENCES

- [1] 李光辉, 饶明军, 姜涛, 史唐明, 黄晴晴. 红土镍矿钠盐还原焙烧-磁选的机理[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(1): 274-278.
LI Guang-hui, RAO Ming-jun, JIANG Tao, SHI Tang-ming, HUANG Qing-qing. Reduction roasting-magnetic separation mechanisms of nickelferrous laterite ore in presence of sodium salts[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(1): 274-278.
- [2] 彭俊, 王学文, 王明玉, 肖彩霞, 施丽华. 从镍钼矿中提取镍钼的工艺[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(2): 553-559.
PENG Jun, WANG Xue-wen, WANG Ming-yu, XIAO Cai-xia, SHI Li-hua. Extraction process of molybdenum and nickel from Ni-Mo ore[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(2): 553-559.
- [3] IKRAMOVA Z O, MUKHAMEDZHANOVA M T, TUKHTAEVA G G. Tungsten-molybdenum ore flotation tailings for ceramic tile production[J]. Glass and Ceramics, 2009, 66(3/4): 102-103.
- [4] ROY S, BUCKLE R. The recovery of copper and tin from waste tin stripping solution[J]. Separation and Purification Technology, 2009, 68(2): 185-192.
- [5] CSAKO J. Tungsten ore processing at Tungsram[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 1988, 7(4): 172-174, 176.
- [6] 王纪明, 彭兵, 柴立元, 李密, 彭宁. 锌浸渣还原焙烧-磁选回收铁[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(5): 1455-1461.
WANG Ji-ming, PENG Bing, CHAI Li-yuan, LI Mi, PENG Ning. Recovery iron from zinc leaching residues by reduction roasting and magnetic separation process[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(5): 1455-1461.
- [7] BHAGAT R P, PATHAK P N. Effect of polymeric dispersant on magnetic separation of tungsten ore slimes[J]. International Journal of Mineral Processing, 1996, 47(3/4): 213-217.
- [8] MA J, PICKLES C A. Microwave segregation process for nickeliferous silicate laterites[J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 2003, 42(3): 313-325.
- [9] VIRCIKOVA E, MOLNAR L. Recovery of copper from dump slag by a segregation process[J]. Resources, Conservation and Recycling, 1992, 6(2): 133-138.
- [10] 徐承焱, 孙体昌, 祁超英, 李永利, 莫晓兰, 杨大伟, 李志祥, 邢宝林. 还原剂对高磷鲕状赤铁矿直接还原同步脱磷的影响[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(3): 680-686.
XU Cheng-yan, SUN Ti-chang, QI Chao-ying, LI Yong-li, MO Xiao-lan, YANG Da-wei, LI Zhi-xiang, XING Bao-lin. Effects of reductants on direct reduction and synchronous dephosphorization of high-phosphorous oolitic hematite[J]. The Chinese journal of nonferrous Metals, 2011, 21(3): 680-686.
- [11] 李新海, 张珺鑫, 胡启阳, 王志兴. 转变过程对红土镍矿氯化离析的影响[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(7): 1728-1733.
LI Xin-hai, ZHANG Lian-xin, HU Qi-yang, WANG Zhi-xing. Effect of phase transformation on chloridizing segregation of laterite ores[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(7): 1728-1733.
- [12] GUO Yu-juan, LIAN Fang, XU Li-hua, HAO Hong-shun. Preparation of Ca-substituted α -Sialon eco-materials by utilizing tungsten molybdenum bismuth polymetallic tailings[J]. Materials Science Forum, 2009, 610/613: 142-146.
- [13] LIU Zhi-lin, ZHOU Xiao-wen. Research on the further floatation of the low-grade polymetallic ore[J]. Advanced Materials Research, 2012, 361/363: 275-278.

- [14] WANG Wei-zhi, YANG Chun-guang. Comprehensive utilization and resources of gold mining tailings[J]. Key Engineering Materials, 2011, 480/481: 1438–1441.
- [15] LI Zhang-da, ZHOU Qiu-lan. Comprehensive development and utilization of tailings[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 1992, 2(2): 88–92.
- [16] LIU Jun, CHEN Jiang-an. Experimental research on low grade copper-bearing magnetite in one area[J]. Advanced Materials Research, 2012, 347/353: 157–162.
- [17] FENG Jie. Investigation on the tailings comprehensive utilization of Liuling iron mine[J]. Metal Mine, 2000, 6: 47–48.
- [18] YU Hong-hao, XUE Xiang-xin, HUANG Da-wei. Preparation of precipitated silica powder from iron ore tailing[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2008, 8(2): 300–304.
- [19] ZHAO Zhong-wei, CAO Cai-fang, CHEN Xing-yu, HUO Guang-sheng. Separation of macro amounts of tungsten and molybdenum by selective precipitation[J]. Hydrometallurgy, 2011, 108(3/4): 229–232.
- [20] TEMUJJIN J, SENNA M, JADAMBAA T, BYAMBASUREN D. Effects of mechanical activation on the synthesis of WC from wolframite (FeWO_4) and graphite[J]. Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials, 2005, 24/25: 581–584.
- [21] 李光辉, 饶明军, 姜涛, 黄晴晴, 史唐明, 张元波. 红土镍矿还原焙烧-磁选制取镍铁合金原料的新工艺[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(12): 3137–3142.
- LI Guang-hui, RAO Ming-jun, JIANG Tao, HUANG Qing-qing, SHI Tang-ming, ZHANG Yuan-bo. Innovative process for preparing ferronickel materials from laterite ore by reduction roasting-magnetic separation[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(12): 3137–3142.
- [22] YAN Xiang-jun, XIANG Yu, SONG Yong-sheng. Comprehensive utilization of Mo-Cu-Fe polymetallic ore[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2011, 35(1): 89–95.
- (编辑 李艳红)