

Research on Alkali-Decomposition of Low Grade Tungsten Ores by Microwave Heating

Qingyun Zeng¹, Xiqing Zhang²

Material & Chemistry Engineering College, Jiangxi University of Science & Technology, Ganzhou, China

1. zengqy3906@sina.com, 2. zhangxiqing2770@163.com

Abstract: At constant temperature, all factors about decomposing low grade wolframite and scheelite with NaOH by microwave heating are researched. The experiment results show that reaction time, temperature, time and granule granularity are main effective factors on tungsten leaching rate on the conditions of temperature 105°C, NaOH concentration 550 g·L⁻¹, liquid-solid ratio 30:1, reaction time 150min, stir speed 600rpm and granularity 0.040-0.054mm, the leaching rate can be up to 99.53%. Microwave heating can save 50% time and energy compared with water bath for the 99% leaching rate.

Key words: tungsten ores; sodium hydroxide decomposition; microwave heating; energy-saving

微波加热碱分解低品位钨精矿的试验研究

曾青云¹, 张喜庆²

江西理工大学材料与化学工程学院, 赣州, 中国, 341000

1. zengqy3906@sina.com, 2. zhangxiqing2770@163.com

摘要: 在微波恒温条件下, 研究了仅以氢氧化钠为浸出剂分解低品位黑白钨混合精矿的各主要影响因素。实验结果表明, 反应温度、反应时间、钨精矿粒度是影响钨浸出率的主要因素; 在温度为 105°C, 氢氧化钠浓度 550g·L⁻¹, 液固比为 30: 1, 保温时间 150min, 搅拌速度 600rpm, 粒度为 0.040-0.054mm 的实验条件下进行微波强化浸出, 钨浸出率可达 99.53%; 若钨达到 99% 的浸出率, 与普通电加热相比, 微波加热碱分解钨精矿可以省时并节能 50% 以上。

关键词: 钨精矿; 微波加热; 碱分解; 节能

1 前言

随着钨消费量增加导致开采量越来越大, 黑钨矿资源面临着资源枯竭的问题。为此, 采、选、冶工作者极力开发黑白钨混合难选矿、低品位白钨矿的综合利用技术^[1-3]。目前, 对于黑白钨混合矿的选冶工艺是粗选、黑白矿分离后分别精选得到品位约 65% 的黑钨及白钨精矿再进行碱分解或酸分解, 流程冗长、钨总回收率低, 能耗高。而钨精矿的碱分解加热方式主要为蒸汽或电加热, 其中前者间接加热, 热利用低, 且燃煤会造成烟尘及二氧化硫气体污染; 而后者加热时间长, 热效率亦低。为此, 厦门钨业有限公司研究了

远红外线代替电加热方式, 可将加热时间由 5.5 小时缩短为 4 小时, 达到综合节能 40% 的效果^[4]。理论上, 微波加热比远红外线加热更有利于矿物的强化浸出并节能^[5-8]。因此, 笔者进行了利用微波及微波与超声波协同强化碱分解不经黑白钨矿分离与精选的低品位黑白钨混合矿的试验研究^[3], 限于篇幅, 本文仅报道微波场对低品位黑白钨混合精矿碱分解过程的影响。

2 实验

2.1 实验原料

实验所用的原料为某矿山低品位钨精矿, 其化学成份如表 1 所示, 其中钨以黑钨矿存在为主, 但白钨矿含量也不低, 约占总钨量的 1/3。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50664003), 江西省科技支撑计划项目 (赣财教[2007]173 号)

Table1. Chemical composition of raw materials /wt%

表 1 原料化学成分/wt %							
成分	WO ₃	CaO	Fe	Mn	Si	Bi	Zn
含量	35.14	4.97	7.477	2.4233	2.323	0.354	0.048
成分	K	S	As	Al	P	Cu	Pb
含量	1.983	0.438	0.168	0.432	0.295	0.239	0.244

2.2 实验设备

钨精矿的碱分解实验设备采用 CW-2000 型微波超声波协同萃取仪,其主要性能指标为:最高温度 120℃,微波功率 0-800W 可调,可设置恒温或恒功率;超声波只能选择开关,功率 50W。由于钨精矿矿浆浓度高,CW-2000 中平板式的超声换能器搅动矿浆效果不佳,因而,本实验在 CW-2000 中加装一聚四氟乙烯搅拌桨。

2.3 实验方法

将氢氧化钠放入烧杯,按液固比(以水计)加入一定量的水,均匀溶解后放入改装后的 CW-2000 型微波超声波协同萃取仪内升温到要求的温度,迅速把烧杯拿出将钨矿放入,再放回仪器,调节搅拌桨转速,在常压下保温反应一段时间(期间可以任意开关超声装置,而不影响微波工作),反应产物经普通漏斗过滤,得到的滤液中 WO₃ 含量用硫氰酸盐比色法分析,计算出其(以 WO₃ 计)的钨浸出率。

3 实验结果与讨论

3.1 氢氧化钠浓度对钨浸出率的影响

每次实验称钨矿 5.0g,粒度为 0.065~0.054mm,温度 100℃,保温时间 30min,搅拌速度 750rpm,液固比为 50: 1, NaOH 浓度分别为 400, 450, 500, 550, 600g·L⁻¹。实验结果见图 1。

实验结果表明:随着氢氧化钠浓度的增加,WO₃ 的浸出率是明显增加的。当碱浓度达到 600 g·L⁻¹ 时,WO₃ 的浸出率达到 84.50%。由此可以看出碱浓度对浸出率有很大影响,但是碱浓度不能过分提高,否则难以进入离子交换工序,且钨酸钠净化成本升高。

3.2 温度对以 WO₃ 浸出率的影响

每次称取钨矿 5.0g,粒度为 0.065~0.054mm,氢氧化钠浓度 500 g·L⁻¹,搅拌速度 750rpm,液固比为

50: 1,保温时间 30min,温度分别为 90, 95, 100, 105, 110℃。结果如图 2 所示。

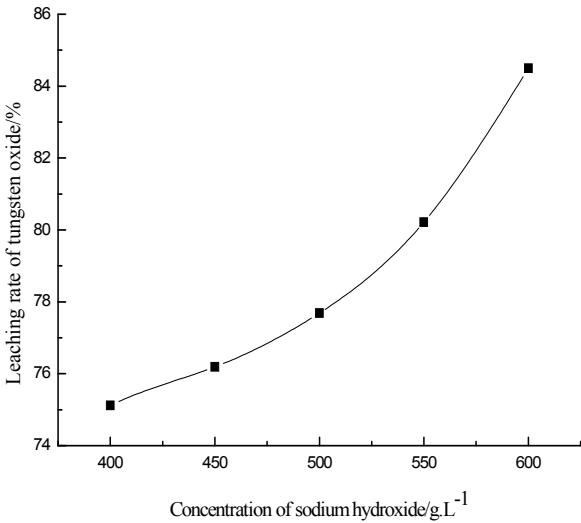


Fig.1 Effect of Sodium Hydroxide concentration on the leaching rate of Tungsten

图 1 氢氧化钠浓度对钨浸出率的影响

从图 2 可以看出,反应温度对三氧化钨的浸出率有很大影响,90~100℃时几乎呈线性关系。升高温度有利于提高反应速率,降低反应介质的粘度,加快扩散传质。在温度为 105℃时,浸出率达到 79.06%,110℃时,浸出率为 80.07%,随着温度进一步升高,浸出率增长幅度较小。

3.3 时间对钨浸出率的影响

每次实验取钨矿 5.0g,粒度为 0.065~0.054mm,氢氧化钠浓度 500 g·L⁻¹,搅拌速度 750rpm,液固比为 50: 1,保温时间分别为 15, 30, 45, 60, 90, 120min。结果如图 3 所示。

结果表明,延长时间极大地有利于三氧化钨的浸出。保温时间与浸出率之间几乎呈线性关系,2h 三氧化钨浸出率比 1h 提高了 13 个百分点,达到 94.97%。

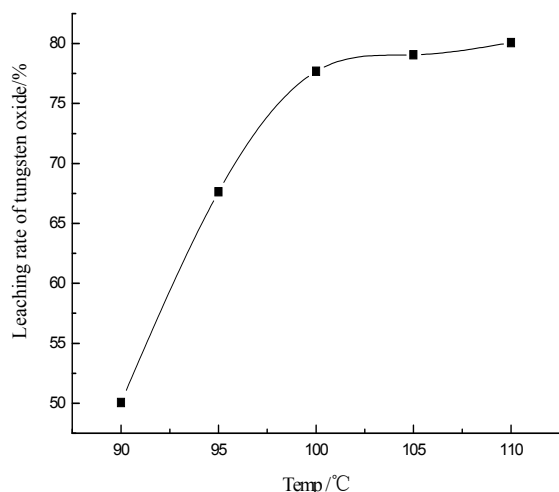


Fig.2 Effect of Temperature on the leaching rate of Tungsten
图 2 温度对钨浸出率的影响

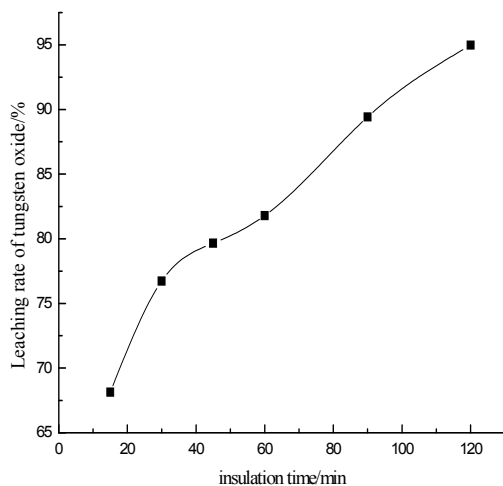


Fig.3 Effect of insulation time on the leaching rate of Tungsten
图 3 保温时间对钨浸出率的影响

3.4 液固比对钨浸出率的影响

每次实验取粒度为 0.065~0.054mm 的钨矿，温度为 100℃，氢氧化钠浓度为 500 g·L⁻¹，搅拌速度 750rpm，保温时间 30min，液固比为 5: 1~50: 1，实验结果如图 4 所示。

从实验结果来看，随着液固比的增大，三氧化钨的浸出率逐渐升高，当液固比从 5: 1 增大至 20: 1 时，浸出率显著增加，但液固比由 20: 1 增加到 50: 1 时，浸出率仅增高了 2.13%。液固比增大，有利于减小生成的钨酸钠浓度，增加液固对流传质。当液固比在 5: 1 时，浸出率仅有 65.42%，这是由于体系粘

度过大，生成的钨酸钠浓度过高引起。

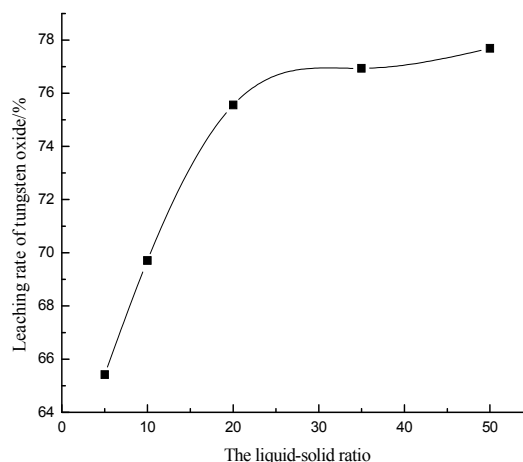


Fig.4 Effect of liquid-solid ratio on the leaching rate of Tungsten
图 4 液固比对钨浸出率的影响

3.5 搅拌速度对钨浸出率的影响

每次实验取钨矿 5.0g，粒度为 0.065~0.054mm，氢氧化钠浓度 500 g·L⁻¹，温度为 100℃，保温时间 30min，液固比为 50: 1，搅拌速度分别为 300，450，600，750，900 rpm。实验结果如图 5。

从图 5 中可以看出，随着搅拌速度的增加，三氧化钨的浸出率开始迅速增加，但到 600rpm 以上浸出率增加极小。这主要是钨矿的比重大，加强搅拌有利于消除外扩散膜加强扩散对流传质，但到一定的转速时，消除外扩散膜已经到极限，增加转速也不会再有效果。

3.6 钨矿粒度对钨浸出率的影响

每次实验取钨矿 5.0g，氢氧化钠浓度 500 g·L⁻¹，温度为 100℃，液固比为 50: 1，保温时间 30min，搅拌速度 750rpm，粒度分别为：大于 0.088mm，0.076~0.088mm，0.065~0.076mm，0.054~0.065，0.040~0.054mm。实验结果如图 6 所示。

从图 6 中可知，随着钨矿粒径的减小，三氧化钨的浸出率迅速增加，这主要是由于反应生成的固相产物层而限制了体系传质的进行，而较小的粒径有利于内扩散传质。粒径从 0.040mm 减小到 0.054mm 时，浸出率增加了近 10 个百分点。对微波和水浴浸出渣进行粒度分析，结果表明微波加热条件下，渣的粒径更小，说明微波的选择性加热起了重大作用。由于钨矿

可吸收微波快速升温,而二氧化硅等脉石几乎不吸收微波而引发矿粒产生热应力裂纹,且微波的分子搅拌有利于不断更新反应界面,客观上增加了接触反应面积,有利于缩短反应时间并提高钨浸出率。

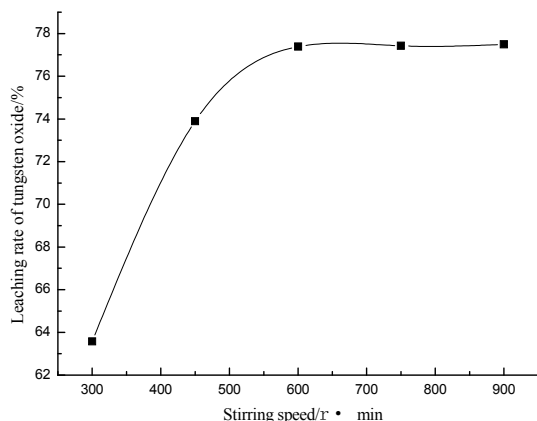


Fig.5 Effect of stirring speed on the leaching rate of Tungsten

图 5 搅拌速度对钨浸出率的影响

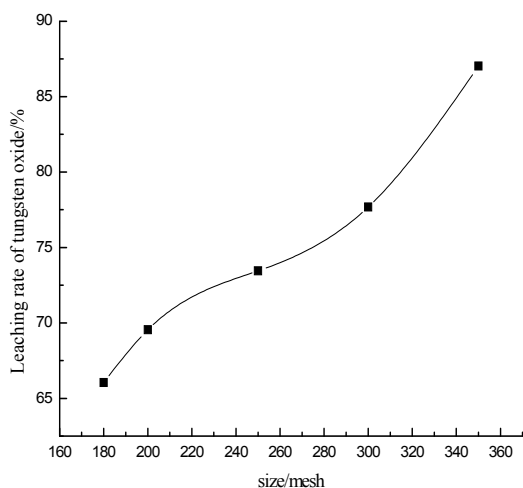


Fig.6 Effect of Tungsten particle size on the leaching rate of Tungsten

图 6 钨矿粒度对钨浸出率的影响

3.7 微波辐射与水浴加热的钨浸出率比较

综合以上单因素实验的结果,并分析,取优化条件进行微波浸出和水浴加热浸出。并比较两种不同方式的浸出率。在温度为 105℃,氢氧化钠浓度 550 g·L⁻¹,液固比为 30:1,保温时间 150min,搅拌速度 600rpm,粒度为 0.040-0.054mm 的条件下进行微波浸出实验,浸出率达到 99.53%。而在同样条件下,水浴加热的浸

出率仅有 89.67%;若欲达到同微波加热相近的钨浸出率,则需要保温 7 小时以上。限于篇幅,有关在更高的微波加热温度、微波与超声波协同效应对碱分解钨精矿过程的影响及其机理将在另文中讨论。

4 结论

(1) 微波是一种清洁能源,采用微波辐射加热直接碱分解 35%左右的低品位黑白钨混合矿的技术是可行的。该技术并不增加冶炼工序,却可简化混合粗精矿的黑白钨分离及其精选工序。

(2) 反应温度、反应时间、钨精矿粒度是影响钨浸出率的主要因素;在温度为 105℃,氢氧化钠浓度 550g·L⁻¹,液固比为 30:1,保温时间 150min,搅拌速度 600rpm,粒度为 0.040-0.054mm 的实验条件下钨浸出率可达 99.53%;若钨达到 99%的浸出率,由于微波具有内加热及选择性加热特性,与普通电加热相比,微波加热碱分解钨精矿可以省时并节能 50%以上。

References (参考文献)

- [1] GUAN Zegao, ZHANG Xianhua, LIANG Dongyun, CHEN Ziqi, Recovery of Wolfram from Low-grade Ore in Stringer Vein[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*. 2006, (2): P3-7 (Ch).
管则皋, 张先华, 梁冬云, 陈子起, 用浮选工艺回收低品位细脉型黑白钨矿的试验研究, 矿产综合利用, 2006, (2):P3-7.
- [2] LI Jun, XIE Jinming, LONG Shuixiu. On the Decomposition of Scheelite and Wolframite Mixture Ore by NaOH[J]. *Jiangxi Nonferrous Metals*, 2008, 22(3): P19-21 (Ch).
李军, 谢金明, 龙水秀. 黑白钨混合矿碱分解试验研究[J]. 江西有色金属, 2008, 22(3): P19-21.
- [3] LU youzhong, ZENG qingyun, Regoving tungsten from tungsten tailings and slime using flotation-leaching combination process[J]. *Journal of Jiangxi University of Science and Technology*. 2009, 30(3): P70-73 (Ch).
卢友中, 曾青云, 选冶联合工艺从钨尾矿及细泥中回收钨的试验研究[J]. 江西理工大学学报, 2009, 30(3): P70-73.
- [4] YUE Qingguang, Far Infrared Heating Technology in the Application of Decomposing Tungsten Ores and Some Improvements[J]. *Chian tungsten Industry*. 2000, 15(5): P35-36 (Ch).
岳庆光, 远红外加热法在钨矿分解反应釜上的应用和改进[J], 中国钨业, 2000, 15(5): P35-36.
- [5] J.B.Yianatos, V.Antonucci. Molybdenite concentrate cleaning by copper sulfation activated by microwave[J]. *Minerals engineering*. 2001, 14(11): P1412.
- [6] Peng jinhui, Liu Chunpeng, Leaching of ilmenite with sulfuric acid by microwave irradiation[C]. *Proceedings of the TMS Fall Meeting, Proceedings the 1997. 126th TMS Annual Meeting*, Sep. 1997: P14-180.
- [7] Joret, L., Cote, G., Bauer, D., Effect of microwaves on the rate of dissolution of metal oxides (Co₃O₄ and CeO₂) in nitric acid[J]. *Hydrometallurgy*, 1997, 45(1-2): P1-12.
- [8] Al-Harashsheh M, Kingman S W. Microwave assisted leaching view[J]. *Hydrometallurgy*, 2004, 73(34): P180-203.