

白钨矿精矿中黑钨矿的物相分析

吴善浒

白钨矿精矿中黑钨矿的物相分析,与黑钨矿中少量白钨矿的物相分析一样,都是由于两者的含量相差过于悬殊,很难以找到合适的选择性溶剂和条件,得到较为满意的分析结果,所以至今仍为国内外尚未过关的课题。本文应用新的选择性溶剂—结晶氯化铝,它比以往使用的那一种选择性溶剂对白钨矿的溶出率要大,采取适当措施后黑钨矿的溶出率可以降低得很小,并且对钨矿中的一些常见共生的含钙矿物能同时全部除去,在此基础上测定残渣中的钨(黑钨矿和残剩少量白钨矿的和)和钙(白钨矿的钙),钙的含量按 CaWO_4 固定组成换算成白钨矿的钨,差减即得黑钨矿的钨。

试验部分

一、不同浓度的结晶氯化铝对钨矿物的溶出情况

资料[1]阐述了白钨矿和黑钨矿经 600°C 灼烧后,用 1 N 草酸浸取,白钨矿的浸取率不变,而黑钨矿的浸取率显著降低。用结晶氯化铝作为选择性溶剂时也有同样的效果。图1 根据白钨精矿中白钨矿和黑钨矿的含量分别称取单矿物 100 mg 和 5 mg 各10份,其中各5份经 600°C 灼烧45分钟,然后用图1表示的不同浓度的结晶氯化铝溶液 100 ml 回流微沸2小时,得到如图的各自溶出曲线。曲线表明,白钨矿是否灼烧,其溶出曲线不变,结晶氯化铝浓度为 50% 时,其溶出率可达 99% 以上。黑钨矿灼烧后的溶出曲线较不灼烧的要低得多,但在白钨矿绝大部分溶出的条件下,其溶出率高达 10% 以上,故还须采取措施降低黑钨矿的溶出率。

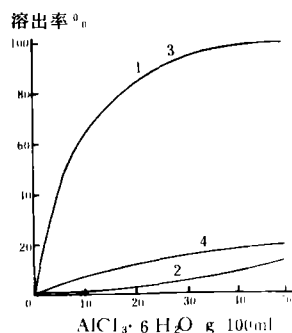


图1 不同浓度结晶氯化铝浸取白钨矿和黑钨矿的溶出曲线

1. 白钨矿 100 mg , 600°C 烧45分钟.
2. 黑钨矿 5 mg , 600°C 烧45分钟.
3. 白钨矿 100 mg 、不烧.
4. 黑钨矿 5 mg 、不烧.

二、部分中和结晶氯化铝的游离酸后的溶出情况

用碳酸氢钠不同程度中和 50% 结晶氯化铝后白钨矿和黑钨矿的溶出曲线如图2所示。曲线表明,随着加入碳酸氢钠量的增加,黑钨矿和白钨矿的溶出率都逐渐下降,但黑钨矿较为显著。当碳酸氢钠的加入量为 2.5 g 时,黑钨矿的溶出率为 3.5% ,白钨矿的溶出率可达 97% 。

三、生成钨酸铁的除去

当溶液中有 Fe^{3+} 和 WO_4^{2-} 共存时, $\text{pH} > 2$, 会有部分钨酸铁 (Fe_2WO_6) 生成。本溶

剂的pH约为1.8,如果白钨精矿纯度不高,含有其他含铁矿物,当用结晶氯化铝浸取时被溶下来,即会与白钨矿溶出的 WO_3 部分生成钨酸铁沉淀,干扰黑钨矿的测定。这种钨酸铁,它溶于冷盐酸而不溶于氨水中。所以对于纯度不高的白钨精矿,必须作冷盐酸处理。图3是人工合成的钨酸铁和几种钨矿物在6~12N盐酸(加几滴10% $SnCl_2$)中室温浸取10分钟的溶解曲线。本文选用9.6N盐酸,在此条件下,生成的钨酸铁全部溶解,黑钨矿的溶出率为1.5%。

四、其它含钙矿物的溶出

结晶氯化铝也是萤石,所有含钙的碳酸盐矿物和磷灰石都是非常良好的溶剂,虽经600℃灼烧,但都未达到它们分解的温度,本文又采用高浓度结晶氯化铝,试验证明这些含钙矿物可以达到100%的溶解。并且本方法的分析对象是经过精选的白钨矿精矿,脉石的含量已非常少,即使含有像榍石($CaTiO_3$)之类较难溶的含钙矿物,也已在选矿时除去,所以本法可以成立。

五、析出氧化钨的除去和剩余白钨矿的校正

结晶氯化铝浸取高含量白钨矿和接着盐酸冷浸时,会有部分钨酸沉淀析出,这种带水的氧化钨($WO_3 \cdot nH_2O$)很容易被氨水全部溶解,而黑钨矿在氨水中的溶出率只有0.37%,并且可以把矿样中本身含有的钨华同时除去。上述三步连续浸取单独黑钨矿的总溶出率为1.6%(如有大量白钨矿共存时还会有所下降)。

白钨矿较黑钨矿易溶得多,通常在浓盐酸—过氧化氢中加热就能定量分解^{[1][2][3]},这样可以避免大量熔剂带入的空白钙。测定溶液中的钙含量,即可根据白钨矿的固定组成— $CaWO_4$,换算成剩余白钨矿,校正残渣中总钨后即黑钨矿。

六、合成样的回收

合成样是由单矿物(白钨矿和黑钨矿)或单矿物加钨原矿组成,充分混匀后按本法的操作步骤测定黑钨矿的钨含量,测定结果如表1所示。由表1可见,白钨矿0.1g黑钨矿由0~5mg,钨原矿掺和量最高为0.5g,都得到较好的黑钨矿回收结果。白钨矿的残剩量为1250~4837 $\mu g WO_3$,白钨矿的

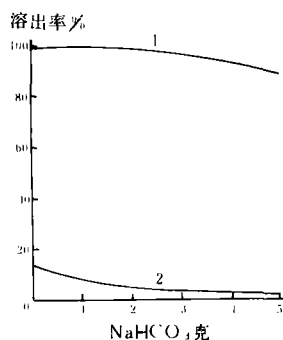


图2.不同程度中和结晶氯化铝的游离酸的溶出曲线

1.白钨矿100mg, 600℃(烧45分钟).

2.黑钨矿5mg, 烧45分钟.

溶剂: 50g 结晶氯化铝和100ml水.

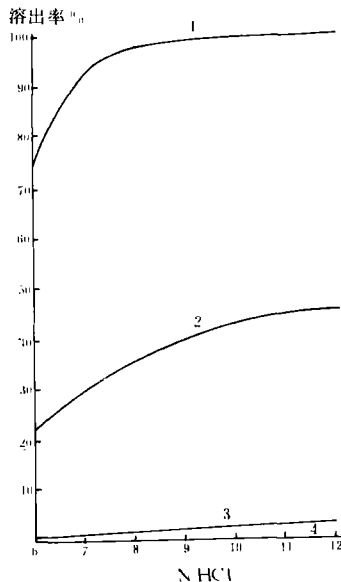


图3.钨酸铁和几种主要钨矿物在6~12N HCl中溶解曲线

1. $FeWO_4$ 、人工合成.

2. 白钨矿600℃(烧45分钟).

3. 黑钨矿600℃(烧45分钟).

4. WO_3 600℃(烧45分钟).

表1、合成样中黑钨矿的回收结果

序 号	试 样		含WO ₃ μg		黑钨矿 WO ₃ %	回 收 情 况					回收黑 钨 矿 WO ₃ %	绝对 误差 %	
						HCl - H ₂ O ₂ 浸取的滤液中			残渣中 WO ₃ μg	WO ₃ 渣 + WO ₃ /0.99 - CaO × 4.1344 μg			
						CaO μg	相当WO ₃ (CaO × 4.1344)	测定WO ₃ / 0.99					
1	白钨矿	0.10307	80323	0	0	845	3494	2525	980	980 + 2525 - 3494 = 11	0.011	+ 0.011	
2	白钨矿 黑钨矿	0.09997 0.00280	77907	2064.2	2.01	610	2522	2121	2380	2380 + 2121 - 2522 = 1979	1.93	- 0.08	
3	白钨矿 黑钨矿 钨原矿	0.09889 0.00117 0.11781	77065 858.1 47	129.6	0.453	1170	4837	4849	960	960 + 4849 - 4837 = 972	0.446	- 0.007	
4	白钨矿 黑钨矿 钨原矿	0.10163 0.00271 0.06320	79200 1987.5 25	69.5	1.23	1100	4548	2955	3600	3600 + 2955 - 4548 = 2007	1.20	- 0.03	
5	白钨矿 黑钨矿 钨原矿	0.10069 0.00500 0.04897	78468 3667 20	53.9	2.41	303	1253	3232	1700	1700 + 3232 - 1253 = 3679	2.38	- 0.03	
6	白钨矿 黑钨矿	0.10941 0.00056	85263 410.7		0.373	348	1439	1091	780	780 + 1091 - 1439 = 432	0.393	+ 0.02	
7	白钨矿 钨原矿	0.10329 0.50035	80494 200	550.4	0.091	852	3523	833	3240	3240 + 833 - 3523 = 550	0.091	0	

* 白钨矿单矿物含WO₃ 77.93 %，黑钨矿单矿物含WO₃ 73.34 %，钨原矿中含白钨矿WO₃ 0.04 %，黑钨矿WO₃ 0.11 %。

** 序号1、2、6不含杂质，故省去了盐酸冷浸步骤。

*** HCl-H₂O₂溶解和蒸干过程中，部分钨酸析出沉淀转入至残渣中。

溶出率在93.73 ~ 98.60 %之间。

分析方法

一、仪器和装置

1. 迴流蒸馏装置, 蒸馏锥并容积为 250 ml。
2. 原子吸收分光光度计。
3. 72型分光光度计。

二、选择性溶剂

1. 结晶氯化铝 50g + 碳酸氢钠 2.5g + 水 100 ml。
2. 盐酸 (4 : 1) 35ml + 新配制的 10% 二氯化锡盐酸溶液 10滴。
3. 氨水。

三、操作手续

称取 - 200目的白钨精矿 0.1 g, 置于小瓷坩锅中, 在 580~600℃ 烧 45 分钟, 冷后移至 迴流蒸馏装置的 250ml 锥并中, 加结晶氯化铝 50g, 碳酸氢钠 2.5g, 水 100ml, 把试样摇开, 连上冷凝器在低温电炉上迴流微沸 2 小时。取下用致密滤纸过滤, 热水洗涤二次, 把滤液弃去。滤纸和残渣返回原锥并, 加盐酸 (4 : 1) 35ml 和 10% 二氯化锡 10 滴, 室温浸取 10 分钟, 在浸取中手摇将滤纸弄碎, 加等量水后用中速滤纸过滤, 用二次蒸馏水洗至滤出液无酸性反应为止, 滤液弃去。再把滤液和残渣返回原锥并, 加氨水 100ml, 在 60~70℃ 水浴中浸取 2 小时, 经常摇动, 并把滤纸摇碎, 用中速滤纸倾泻过滤, 滤去上层清液后, 底部纸浆和残渣加 60℃ 左右的氨水 50ml, 充分摇动后再一次倾泻过滤于滤纸上, 再加氨水 (1 : 1) 50ml, 摇动后继续过滤, 用热氨水 (1 : 9) 洗涤 10 次左右, 再用热水洗三次。洗涤水和氨水洗液的配制均须用二次蒸馏水。并同时作空白试验。

把滤纸和残渣置于瓷坩锅中, 灰化, 在 580~600℃ 烧去滤纸碳, 冷后移至 150ml 烧杯中, 加浓盐酸 20ml, 盖上表皿, 在电热板上加热半小时, 再加 30% 过氧化氢 20 滴, 待反应停止后, 去表皿, 蒸发至刚干, 加浓盐酸 4 ml 和二次蒸馏水 20ml, 加热使盐类溶解, 用密滤纸过滤于 100ml 容量并中 (在 99ml 处另作记号), 用热二次蒸馏水洗至约 95ml 处, 冷后加 12.5% 氯化钡溶液 2 ml 并稀释至刻度, 摇匀, 用原子吸收法同时测定试样和空白的 CaO 量。

将测定 CaO 后大于 99ml 的溶液调节至 99ml 记号处, 倒回原烧杯, 加热蒸发至 70ml 左右, 稍冷, 加粒状氢氧化钠使呈碱性, 稍过量, 煮沸 1—2 分钟, 移至原容量并中, 冷后稀释至刻度, 摇匀, 此为 A 液。

将滤纸和残渣置于刚玉坩锅中, 灰化, 烧去碳, 冷后加过氧化钠 3 g, 熔融, 冷后用热水 100ml 浸取, 低温煮沸半小时除尽过氧化氢, 冷后移至 100ml 容量并中, 稀释至刻度, 摇匀, 此为 B 液。

分别分取A、B两液的澄清液a与bml,用盐酸中和成酸性,用常用的 $\text{SCN}^- - \text{TiCl}_3$ 比色法分别测得 WO_3A 和 WO_3B ,再由下式计算得黑钨矿的 WO_3 量。

$$\text{WO}_3\% = \frac{\left(\frac{\text{WO}_3\text{A} \times 100}{0.99 \times a} + \frac{\text{WO}_3\text{B} \times 100}{b} \right) g - [(\text{CaO} - \text{CaO}_{\text{空白}}) \times 4.1344] g}{\text{试样称重} g} \times 100$$

参考文献

- 1 北京矿冶研究院编 化学物相分析P 179—181 冶金工业出版社 (1979)
- 2 江西省冶金研究所 钨矿中钨及其伴生元素的分析P 16—49 冶金工业出版社 (1960)
- 3 岩石矿物分析编写小组 岩石矿物分析P 436 地质出版社 (1975)

THE PHASE ANALYSIS FOR WOLFRAMITE IN THE SCHEELITE CONCENTRATE

(Wu Shanhu)

Abstract

The phase analysis of wolframite in the scheelite concentrate is a difficult problem. In this paper, a high crystalline aluminium chloride solution is used to dissolve the scheelite and other calcium-contained minerals. The tungsten and the calcium in the residue are determined By the formula of CaWO_4 , the content of calcium can be converted into tungsten of the scheelite in the residue. The difference of the tungsten in the residue and the tungsten converted from calcium is wolframite.

会议消息

▲天津市金属学会一九八五年度选矿学组年会於一九八六年四月廿一日在冶金部天津地质研究院召开。参加会议的有天津市地矿局、冶金规划设计院、矿山仪器厂和有色金属总公司华北地质勘探公司等单位的代表。天津市科协学会部的张兴业同志和天津市金属学会副秘书长王绍泉同志作了重要讲话。会上宣读了八篇论文,不仅金属矿和非金属矿有选矿问题,而且在城市的环境保护,工业污水处理等许多方面都有选矿问题。选矿试验研究工作有着广阔的前景,大有可为,可使“废品”变成宝贵的财富。将在社会主义经济建设中发挥更大作用。

(李清波供稿)