

白钨矿与含钙脉石浮选抑制剂研究进展*

郭蔚¹, 冯博^{1,2,3}, 钟志刚¹, 翁存建^{2,3}, 罗仙平^{1,2,3}

(1. 江西理工大学 资源与环境工程学院, 江西 赣州 341000; 2. 西部矿业集团科技发展有限公司, 青海 西宁 810006; 3. 青海省高原矿物加工工程与综合利用重点实验室, 青海 西宁 810006)

摘要: 综述白钨与含钙脉石浮选分离抑制剂的研究进展。无机抑制剂在白钨浮选中应用广泛, 其抑制机理研究较多, 机理解释相对统一, 而高分子有机抑制剂具有较强的抑制能力, 较好的选择性, 但抑制机理暂不明确。因此开发具有特效作用的小分子和高分子抑制剂, 查明起选择性抑制作用的关键基团及其作用机理, 对白钨与含钙脉石浮选分离有重要意义。

关键词: 白钨; 含钙脉石; 浮选分离; 高分子有机抑制剂

中图分类号: TD954; TD923⁺.14 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2017)04-0113-06

DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2017.04.022

Research Progress on the Depressants for Flotation Separation of Scheelite and Calcium-bearing Gangue

GUO Wei¹, FENG Bo^{1,2,3}, ZHONG Zhigang¹, WENG Cunjian^{2,3}, LUO Xianping^{1,2,3}

(1. School of Resource and Environmental Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China; 2. Western Mining Group development of science and technology Co. Ltd., Xining 810006, China; 3. Key Laboratory of Mineral Processing and Comprehensive Utilization in Qinghai Province, Xining 810006, China)

Abstract: Research development of the depressants for flotation separation of scheelite and calcium-bearing gangue are reviewed. Inorganic depressants are widely used in scheelite flotation, of which the mechanism has been well studied with a uniform explanation. Polymer organic depressants possess strong inhibiting ability and high selectivity. However, the inhibitory mechanism of polymer organic has not been fully revealed. Thus, developing small molecules and polymer organic depressants with special effects, and studying the action mechanism of organic depressants are significant for the flotation separation of scheelite and calcium-bearing gangue.

Key words: scheelite; calcium-bearing gangue; flotation-separation; polymer organic depressants

近几十年来, 随着对矿产资源的过度开发与利用, 易分选的黑钨资源几乎消耗殆尽, 白钨资源的综合利用成为趋势。如何从难选富钙脉石型白钨矿高

效回收白钨, 成为一个重要课题。当白钨与含钙脉石处于浮选环境中, 矿物表面会暴露出大量处于高能状态的钙离子, 相似的表面化学特性使得白钨矿

* 收稿日期: 2017-05-19

基金项目: 国家自然科学基金(51664020); 江西省重大科技项目(20143ACG70008); 青海省重点实验室发展专项(2014-Z-Y10)

作者简介: 郭蔚(1993-), 男, 硕士研究生, 主要从事矿物分选工艺及理论研究, E-mail: 447082667@qq.com。

通信作者: 罗仙平(1973-), 男, 博士, 教授, 博导, 副总裁, 主要从事矿物加工工程、矿山污染控制及生态修复等方面的研究, E-mail: lxp9491@163.com。

与方解石、萤石等含钙脉石在矿浆中难以实现有效分离^[1],这就突出抑制剂在白钨矿浮选中的作用。

现今在白钨浮选中研究及应用较多的抑制剂可分为无机抑制剂和有机抑制剂,工业应用较广泛的白钨浮选抑制剂主要是水玻璃类、磷酸盐类等无机抑制剂,其相关研究较为充分。有机化合物和无机化合物相比,具有种类多、来源广的优点,且可根据需要进行设计和合成^[2]。近年来有机抑制剂的研究逐渐引起研究人员的重视,但相关研究成果缺乏系统性总结。金属盐在白钨浮选工业应用中主要是与无机抑制剂或有机抑制剂协同使用,改善其抑制性能,而近年来研究人员单独考察各类高价金属离子抑制含钙脉石的机理同样缺乏总结和论述。为此本文归纳介绍有机抑制剂和高价金属离子抑制剂的研究进展,下面从抑制剂的类型及作用机理,对白钨浮选抑制剂研究进展作一评述。

1 无机抑制剂

无机抑制剂是白钨浮选中应用较广泛的浮选药剂,白钨与含钙矿物浮选分离过程中针对含钙脉石的无机抑制剂主要是水玻璃类、磷酸盐类及高价金属离子类。无机抑制剂在矿物浮选分离中运用广泛,相关研究较多。

1.1 水玻璃类抑制剂

水玻璃是一种水溶性硅酸盐,选矿中常用水玻璃的主要成分为硅酸钠($\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$), n 为二氧化硅 SiO_2 与 Na_2O 的摩尔数的比值,当 $n \geq 3$ 时称为中性水玻璃, $n < 3$ 时称为碱性水玻璃。水玻璃对萤石和方解石等含钙脉石矿物具有选择性抑制作用,曹学锋等^[3]研究发现水玻璃对白钨矿、方解石和萤石3种含钙矿物均具有抑制效果,且水玻璃对萤石、方解石的抑制能力较白钨矿要强。廖德华等^[4]采用 Na_2CO_3 调浆,以水玻璃作调整剂,731氧化石蜡皂做捕收剂,回收河南某钨钼矿中的白钨,对含 WO_3 0.11%白钨矿进行常温浮选,获得含 WO_3 56.45%、回收率为69.74%的白钨精矿。D. W. Fuerstenon等^[5]发现在非金属矿浮选中,胶体 SiO_2 是抑制方解石的物质形态,水玻璃水解产生的 HSiO_3^- 和 H_2SiO_3 吸附在矿物表面使表面产生亲水层而起抑制作用。矿物受抑制程度与其在矿物表面上的吸附量正相关^[6]。经X射线光电子能谱分析,证实硅

酸钠在油酸钠浮选分离萤石白钨矿中的抑制机理是在萤石表面选择性生成硅酸钙^[7]。

研究人员通过往水玻璃中添加硫酸酸化或添加 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 等金属离子、铵盐使其改性,起到活化水玻璃以达到选择性抑制含钙脉石矿物的目的。在水玻璃中添加金属离子对比单用水玻璃,可以提高其对含钙脉石的抑制能力、选择抑制性能,金属离子对水玻璃抑制性能影响强弱的顺序为: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+} > \text{Cr}^{3+} \geq \text{Fe}^{3+}$ ^[8]。酸化水玻璃在矿浆呈弱碱性时能较好地选择性抑制方解石,其解释为:当水玻璃与硫酸混合后,在弱碱性和弱酸性的溶液pH区间内更易生成亲水性强的硅酸胶粒,易选择性吸附于方解石表面^[9]。冯博等^[10]认为酸化水玻璃抑制方解石的机理为:通过预吸附以减少油酸钠在方解石表面的吸附,而对油酸钠在白钨矿表面的吸附影响较微弱。在白钨与方解石混合纯矿物实验中,硅酸钠和草酸以质量比3:1配成的酸化水玻璃对方解石有选择性抑制效果,白钨回收率在80%以上。

1.2 磷酸盐类抑制剂

磷酸盐类抑制剂广泛应用于白钨矿浮选中,其与钙、镁等金属离子能生成可溶性络合物。六偏磷酸钠和磷酸钠等磷酸盐类抑制剂对含钙脉石均有很强的抑制作用。

六偏磷酸钠是应用广泛的一种浮选药剂,常用于抑制含钙镁类脉石,如方解石、蛇纹石等,其易溶于水且对 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等金属离子有极强的络合能力^[11]。有研究表明,液相中六偏磷酸钠的存在使方解石易转化为溶于水的球霰石型晶型^[12]。冯其明等^[13]通过红外光谱分析和吸附量测试等表征手段,查明六偏磷酸钠是通过溶解方解石表面的 Ca^{2+} 去除方解石表面活性质点,使捕收剂油酸钠中的活性基团难以在方解石表面吸附,因此能够抑制方解石。于洋等^[14]通过XPS测试及化学键的理论计算发现方解石等含钙脉石表面 $\text{Ca}-\text{X}$ 键强度较弱,表面 Ca^{2+} 易与六偏磷酸钠等具有络合性质的调整剂作用而由固相转入液相中,减少矿物表面与捕收剂作用的活性质点,达到选择性抑制效果。

部分磷酸盐同样能作为有效抑制剂用于白钨浮选,有研究者发现亚磷酸对萤石和方解石也产生抑制^[15]。程新潮^[16]采用磷酸盐作调整剂从萤石、方

解石等含钙脉石中优先浮选出白钨矿。叶雪均等^[17]使用水玻璃+偏磷酸盐作为组合抑制剂在常温下处理湖南某多金属矿,简化了生产工艺,从而降低了选矿成本。

1.3 含金属离子类抑制剂

实际矿物浮选过程中,矿浆中各种形式金属离子的存在对矿物浮选行为将产生不可忽视的影响。有研究者发现,二价离子在方解石表面的吸附能力大小顺序为: $\text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} \geq \text{Mn}^{2+} > \text{CO}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Ba}^{2+} = \text{Sr}^{2+}$,且 Cd^{2+} 和 Mn^{2+} 在吸附于方解石表面后很快脱水,形成表面沉淀,而 Zn^{2+} 、 CO^{2+} 和 Ni^{2+} 形成表面络合物能保持水合^[18],以上金属离子均能不同程度吸附于方解石表面并影响方解石表面润湿性。

金属离子影响矿物浮选行为可分为直接和间接作用机理,直接作用机理指的是金属离子直接与矿物表面发生作用,或在矿浆中直接与药剂发生反应从而抑制脉石矿物。间接作用机理指的是金属离子于矿浆中生成羟基络合物,吸附于矿物表面直接改变矿物表面电性,或影响捕收剂在矿物表面吸附,达到抑制脉石矿物的效果^[19]。 Fe^{3+} 等金属离子通过与抑制剂生成的金属盐强化对白云石的抑制^[20]。适量的 Pb^{2+} 离子浓度在浮选中活化白钨的同时,能对萤石产生一定的抑制作用, Pb^{2+} 离子生成的羟基络合物吸附于白钨表面活化白钨,动电位测试验证了适量 Pb^{2+} 离子使白钨电位明显正移,使白钨与含钙脉石之间产生了明显可浮性差异^[21]。于洋^[22]从含钙矿物离子键的角度,分析苯甲羟肟酸浮选体系下,多价金属阳离子在矿物表面的稳定性,认为金属离子在矿物离子键成分百分数较低的白钨矿($2.23 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$)表面稳定性较好,与捕收剂作用后不易转入液相,而对萤石($2.1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$)可浮性影响较小。 Ca^{2+} 离子作为白钨浮选过程中的难免离子,对方解石的浮游特性也会产生较大影响^[23]。油酸和草酸盐浮选体系下, Ca^{2+} 离子的存在使草酸对方解石的抑制更加显著^[24]。研究发现 Zn^{2+} 离子通过在方解石表面生成氢氧化物阻碍捕收剂吸附达到抑制效果,而矿浆中 Ca^{2+} 离子浓度的增加同样会促进 Zn^{2+} 离子对方解石的抑制,这是由于 Ca^{2+} 离子的强化学吸附及方解石表面氧化锌的生成,促进了方解石表面药剂的解吸附^[25]。

2 有机抑制剂

近年应用及研究较多的有机抑制剂主要是小分子抑制剂和高分子抑制剂。小分子抑制剂主要为多羟基羧酸类;高分子抑制剂主要有多糖类、腐殖酸类、单宁类及合成高分子类。高分子类抑制剂由于其亲固官能团种类多、含多个亲水基团及分子量大,所以抑制能力较小分子抑制剂强^[26]。有机抑制剂相对于无机抑制剂而言,具有无毒、易降解等优势,且在浮选分离过程中,能对含钙脉石产生较好的选择性抑制效果。对脉石有抑制效果的有机抑制剂通常具有“X-P-K”结构,X为能附着在脉石矿物表面的极性官能团,K为亲水基团。亲水活性基团通过静电力、范德华力或形成氢键吸附于矿物表面,使矿物亲水^[27]。

2.1 小分子抑制剂

小分子抑制剂具有来源广泛,水溶性良好,选择性高,无环境污染等优点^[28],近年来在白钨选矿中应用越来越广泛,针对该类抑制剂的抑制机理研究,受到较多研究者重视。

目前该类抑制剂研究和应用较多的有:柠檬酸、酒石酸、乳酸、水杨酸等,均对含钙脉石有一定抑制效果。其抑制能力随着羟基和羧基等极性基数目增加而增强,碳链增加而减弱。有研究者认为,小分子有机抑制剂对含钙脉石的抑制能力与极性基数目正相关,当极性基数目为1~2个,其对萤石基本不抑制,存在3个以上极性基的有机物方能有效抑制萤石^[29]。

多羟基羧酸类抑制剂主要是通过分子中的羟基、羧基等官能团与矿物表面的 Ca^{2+} 形成稳定螯合物,而其它极性基团亲水,从而能抑制含钙脉石^[30]。胡岳华等^[31]研究发现柠檬酸在萤石表面吸附使萤石表面电位变负,而柠檬酸对白钨矿表面电位影响较小。其机理解释为:柠檬酸中带有亲水的羟基和多个亲固且亲水的羧基,当某个或几个极性基与矿物表面作用后附着,另一些极性基朝向矿物表面之外,使矿物表面亲水以降低其可浮性。

除研究和应用较广泛的多羟基羧酸类抑制剂,对含钙脉石有选择性抑制效果的小分子有机抑制剂的设计及合成也取得一定的进展。孙伟^[32]合成一种氨基磷酸类化合物,该类化合物对方解石、萤石、磷灰石等含钙矿物具有选择性抑制作用,且该类药

剂在矿浆 pH 为 2 ~ 12, 温度 0 ~ 100 °C 环境下都能发挥作用。胡岳华等^[33]合成一种磷酸酯类化合物,以磷酸酯类化合物替换传统水玻璃作为含钙矿物浮选分离的方解石抑制剂,对方解石具有选择性抑制作用,适用于白钨等矿物的浮选,具有抑制效果好、性能稳定、用量小、成本低的特点,可有效提高白钨精矿质量。

2.2 高分子抑制剂

选矿中常用的高分子抑制剂一般指有机高分子化合物,其相对分子质量大于 10 000,由许多小分子聚合而成。许多研究均表明,能较好分离白钨矿与含钙脉石的高分子化合物都具有多个羟基或羧基,其代表性高分子有机物有多羟基高分子有机物淀粉及多羧基高分子有机物羧甲基纤维素钠结构式,分别见图 1、图 2。

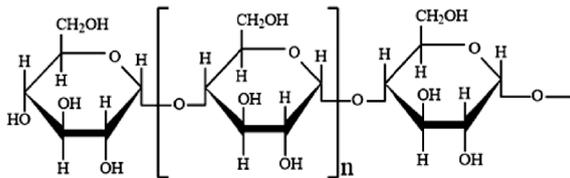


图 1 直链淀粉

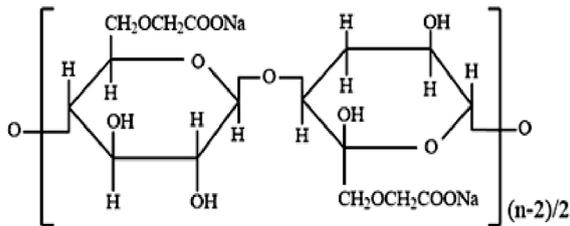


图 2 羧甲基纤维素钠

2.2.1 多糖类高分子化合物

多糖类高分子化合物指由六环糖为基本结构单元组成的天然高分子及其衍生物,包括淀粉类化合物、纤维素衍生物和植物胶,均由单糖聚合而成,其结构中都具有 -COOH, -OH 和醚基,该类化合物在低浓度下能形成高粘度的稳定性水溶液。

羧甲基纤维素(CMC)是浮选中应用较广泛的一类高分子有机抑制剂,有研究者发现在浮选中将羧甲基纤维素(CMC)作为抑制剂可显著降低对方解石的回收,其抑制机理为:羧基和矿物表面 Ca^{2+} 结合,未发生作用的某些极性基团起到亲水的作用^[34]。Connors^[35]等通过标记技术监测药剂浓

度变化,发现抑制剂瓜尔胶更易于在方解石表面吸附,且溶液中的油酸根阴离子与钙离子易络合并重吸附于矿物表面。高志勇等^[36]考察了黄原胶对方解石的浮选抑制行为,并研究其抑制机理,结果表明:当黄原胶用量为 50 mg/L、pH 为 8.8、油酸钠浓度为 0.3×10^{-4} mol/L 时,油酸钠在方解石表面的吸附量显著降低,其主要作用方式为化学键合和氢键作用。羧甲基纤维素在 pH = 7.5 ~ 9.5 时,对方解石和萤石的抑制效果十分明显,在较好的用量及 pH 条件下羧甲基纤维素可有效抑制白钨矿中的萤石及方解石^[14]。宋韶博^[37]考察聚糖类高分子药剂天然胶对白钨矿、方解石、萤石三种含钙矿物的浮选行为影响,认为阿拉伯胶和黄原胶主要是通过静电力、氢键等物理和化学作用吸附于矿物表面。

有研究者将多糖类高分子抑制剂与无机抑制剂按一定比例组合用药,以获得较好的分选效果。艾光华等^[38]处理某含钙脉石含量较高的复杂难选白钨矿,使用羧甲基纤维素作为调整剂, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 为组合抑制剂,最终获得 WO_3 品位为 61.89%、回收率为 63.83% 的白钨精矿。梁友伟^[39]采用水玻璃 + CMC 作抑制剂处理贵州某地白钨矿,获得 WO_3 品位 48.56%、回收率 85.02% 的选矿指标。Nosov^[40]以木质素磺酸盐为抑制剂,甲基喹啉为调整剂浮选 Primorski 选厂白钨原矿,获得含 WO_3 70.6%、回收率为 70% 的白钨精矿。

2.2.2 腐殖酸类

腐殖酸是一种广泛存在于土壤及煤系矿物中的天然高分子聚电解质,易形成胶体分散于溶液中。由芳环和脂环组成其基本结构,存在的活性官能团主要为羧基、羟基、羰基、醌基、甲氧基等,作为一种天然金属螯合剂,与钙、镁离子络合后形成不溶性化合物。在浮选过程中加入腐殖酸类抑制剂,可显著降低萤石和方解石的溶解度,减少捕收剂对 Ca^{2+} 的吸附量^[41],以达到选择性抑制含钙脉石,高效回收白钨的目的。

王志春^[42]考察不同用量下腐殖酸钠与方解石的接触角,发现随腐殖酸钠用量上升,方解石疏水程度下降较快。C. A 安齐费洛娃等^[33]认为,腐殖酸类药剂能减少矿物表面可供捕收剂吸附的活性质点,使捕收剂吸附量减少,以抑制含钙脉石。邱廷省^[43]发明一种常温下精选白钨矿的方法,采用水玻璃和腐

殖酸钠作为组合抑制剂抑制含钙脉石矿物处理某白钨矿,对比添加单一水玻璃可提高白钨回收率3%~4%。

2.2.3 单宁类

单宁又称栲胶,属高分子有机化合物,由多个羟基直接与苯环结构的两端(或四周)相连,都有极性基羟基(-OH)和羧基(-COOH)。我国自70年代就有栲胶应用于选矿方面的研究,满树青^[44]发现栲胶对于方解石具有强烈的抑制效果,并且改性后的栲胶对矿浆具有较好的絮凝效果。一般认为单宁在方解石表面的作用机理主要是以化学吸附、氢键或静电吸附等方式在方解石表面与捕收剂发生竞争吸附,使捕收剂解析,从而起到抑制作用^[45]。任海洋^[46]通过测量单宁以及捕收剂DW-1共同作用下方解石和萤石的表面电性,证实单宁通过阻碍DW-1吸附,起到抑制方解石和萤石的效果。

合成单宁类药剂已于选矿中大量运用,由化工部矿山研究院开发的S808、S711、S214等一系列合成单宁类抑制剂均被证明能抑制含钙脉石矿物^[47]。李俊萌^[48]针对荡坪白钨浮选尾矿进行了萤石回收试验,使用栲胶抑制方解石,获得品位为95.67%、含CaCO₃2.96%的萤石精矿,萤石回收率为64.93%。

2.2.4 合成高分子类有机化合物

丙烯酰胺、丙烯酸和丙烯酰胺等单体通过聚合制得的高分子有机化合物对脉石矿物具有良好的抑制效果,经动电位和X射线光电子能谱测试发现,聚丙烯酸钠对白钨矿、方解石、萤石三种矿物均能产生吸附,但其对后两种钙类矿物作用力较白钨矿要强,因此能实现对含钙脉石矿物的选择性抑制^[29]。张英^[49]发明了一种聚羧酸盐类化合物用于抑制含钙脉石,将该化合物用于处理湖南某低品位白钨矿,经一次粗选获得品位3.02%、回收率72.84%的白钨粗精矿。

3 结论

(1)水玻璃、磷酸盐类和金属离子类等无机抑制剂,主要是通过在水中溶解或电解后产生的物质改变含钙矿物表面性质,或阻碍捕收剂的吸附,以有效抑制含钙矿物。高分子有机抑制剂则是通过羟基、羧基等极性基团与矿物表面产生螯合,消除捕收剂吸附的活性质点以达到抑制含钙脉石的效果。

(2)对含钙脉石产生抑制作用的有机抑制剂普

遍具有羟基、羧基结构,或两者同时皆有,这为设计合成含钙脉石有机抑制剂提供了思路。白钨及方解石具有相似的表面物理化学性质,但部分有机抑制剂几乎对白钨不产生抑制作用,这值得研究人员进行深入研究。

(3)目前的研究成果缺乏直接证据证明起作用的官能团或特定结构,查明高分子有机抑制剂起特定作用的官能团或结构,并根据特定需要对有机高分子进行设计,研发合成针对含钙脉石的抑制剂,是白钨与含钙脉石浮选抑制剂的研究方向。

参考文献:

- [1] 杨晓峰. 白钨矿与含钙脉石分离抑制剂的遴选及作用机理研究[D]. 昆明:昆明理工大学,2015.
- [2] 陈建华,冯其明,卢毅屏. 新型铜铅分离有机抑制剂ASC的研究[J]. 矿产保护与利用,2000,20(5):39-42.
- [3] 曹学锋,白丁,陈臣. 水玻璃对3种典型含钙盐类矿物的浮选性能影响[J]. 有色金属科学与工程,2013,4(5):64-69.
- [4] 廖德华,李晓波,邱廷省. 从河南某钼矿浮选尾矿中综合回收钼和白钨的试验研究[J]. 中国钨业,2007,22(5):10-12.
- [5] Fuerstenon M C, Palmer B R. Anionic flotation of oxides and silicates [J]. Flotation, 1976(1): 148-196.
- [6] 朱建光,朱玉霜. 浮选药剂的化学原理[M]. 长沙:中南工业大学出版社,1987.
- [7] 孙伟,唐鸿鹤,陈臣. 萤石-白钨矿浮选分离体系中硅酸钠的溶液化学行为[J]. 中国有色金属学报,2013,23(8):2274-2283.
- [8] 严伟平,熊立,陈晓青. 水玻璃在白钨浮选中的适用环境研究及机理分析[J]. 中国钨业,2014,29(4):20-25.
- [9] 张国范,邓红,魏克帅,等. 酸化水玻璃对萤石与方解石浮选分离作用研究[J]. 有色金属(选矿部分),2014,66(1):80-82.
- [10] Feng Bo, Luo Xianping, WANG Jinqing, et al. The flotation separation of scheelite from calcite using acidified sodium silicate as depressant[J]. Minerals Engineering, 2015, 80(9): 45-49.
- [11] 刘秀明. 六偏磷酸钠的生产工艺[J]. 云南化工,1994,25(3):30-33.
- [12] 吴刚,章守权,葛秀涛,等. 六偏磷酸钠对碳酸钙矿化的影响[J]. 化学研究与应用,2012,24(12):1853-1856.
- [13] 冯其明,周清波,张国范,等. 六偏磷酸钠对方解石的抑制机理[J]. 中国有色金属学报,2011,21(2):436-441.
- [14] 于洋,孙传尧,卢烁十. 白钨矿与含钙矿物可浮性研究及晶体化学分析[J]. 中国矿业大学学报,2013,42(2):278-283,313.
- [15] Li C, Yongxin L. Selective flotation of scheelite from calcium minerals with sodium oleate as a collector and phosphates as modifiers. II. The mechanism of the interaction between phosphate modifiers and minerals[J]. International Journal of Mineral Processing, 1983, 10(3): 219-235.

- [16] 程新潮. 黑钨矿、白钨矿、萤石和方解石分离基础理论和新方法的研究[D]. 长沙:中南工业大学, 1996.
- [17] 叶雪均. 低品位白钨矿石浮选工艺研究[J]. 中国钨业, 1999, 9(4): 18-21.
- [18] Zachara J M, Cowan C E, Resch C T. Sorption of divalent metals on calcite [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1991, 55(6): 1549-1562.
- [19] 高跃升, 高志勇, 孙伟. 金属离子对矿物浮选行为的影响及机理研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2017(4): 859-868.
- [20] Liu A, Ni W, Wu W. Mechanism of separating pyrite and dolomite by flotation [J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing, Mineral Metallurgy Material*, 2007, 14(4): 291-296.
- [21] 许鸿国. 金属离子对白钨矿、方解石、萤石浮选的影响及作用机理研究[D]. 赣州:江西理工大学, 2015.
- [22] 于洋, 宋磊, 周少珍, 等. 多价金属阳离子对几种含钙盐类矿物可浮性的影响[J]. 化工矿物与加工, 2015(9): 9-13.
- [23] Shi Q, Feng Q, Zhang G, et al. A novel method to improve depressants actions on calcite flotation [J]. *Minerals Engineering*, 2014, 55(55): 186-189.
- [24] Elmofly S E, Elmidany A A. Calcite-oleate-oxalate interaction in calcite flotation system [J]. *Particulate Science & Technology*, 2016: 1-5.
- [25] Shi Q, Zhang G, Feng Q, et al. Effect of the lattice ions on the calcite flotation in presence of Zn(II) [J]. *Minerals Engineering*, 2013, 40(8): 24-29.
- [26] 彭建城, 熊道陵, 马智敏, 等. 有机抑制剂在浮选中抑制黄铁矿的研究进展[J]. 有色金属科学与工程, 2012, 3(2): 61-65.
- [27] 周利华, 陈志勇, 冯博, 等. 萤石浮选药剂研究现状与展望[J]. 有色金属科学与工程, 2016, 7(4): 91-97.
- [28] 曹明礼, 张凌燕, 荣葵一. 提高活性白土质量途径探讨[J]. 非金属矿, 1998(增刊): 24-25.
- [29] 张英. 白钨矿与含钙脉石矿物浮选分离抑制剂的性能与作用机理研究[D]. 长沙:中南大学, 2012.
- [30] 朱建光, 朱玉霜. 浮选药剂的化学原理[M]. 长沙:中南工业大学出版社, 1987.
- [31] 胡岳华, 孙伟, 蒋玉仁, 等. 柠檬酸在白钨矿萤石浮选分离中的抑制作用及机理研究[J]. 国外金属矿选矿, 1998, 36(5): 27-29.
- [32] 孙伟, 韩海生, 唐鸿鹄, 等. 一种氨基膦酸类化合物及其制备和应用方法; CN103951701A [P]. 2014-07-30.
- [33] 胡岳华, 孙伟, 韩海生, 等. 磷酸酯类化合物在含钙矿物浮选中的应用; CN105149107A [P]. 2015-12-16.
- [34] 郝宁, 宋顺喜. CMC和淀粉在第三段浮选中对填料和细小组分回收的影响[J]. 国际造纸, 2014, 33(2): 40-45.
- [35] Connoret O, Dunne R C, Martalás A. The adsorption of oleate and the guar-based gum, acrol LG-21, onto apatite and calcite [J]. *Colloids and Surfaces*, 1987, 27(4): 357-365.
- [36] 高志勇, 宋韶博, 孙伟, 等. 瓜尔胶和黄原胶对方解石浮选的抑制行为差异及机理[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2016, 47(5): 1459-1464.
- [37] 宋韶博. 天然胶对三种典型含钙矿物的浮选抑制及机理研究[D]. 长沙:中南大学, 2014.
- [38] 林培基. 铁山垅钨矿白钨与锡石分离工艺改进及生产实践[J]. 中国钨业, 2001, 16(2): 22-25.
- [39] 梁友伟. 贵州某地白钨矿选矿试验研究[J]. 矿产综合利用, 2010, 31(2): 3-6.
- [40] Nosov I A. Possibility of using acylamino acid collector in flotation of scheelite ores [J]. *Journal of Mining Science*, 1996, 32(5): 423-426.
- [41] 安齐费洛娃 C. A, 李长根, 崔洪山. 在浮选条件下腐植酸类药剂与萤石、方解石和石英的作用特点[J]. 国外金属矿选矿, 2007, 45(8): 38-41.
- [42] 王之春. 氧化煤中腐植酸提取及浮选抑制作用研究[D]. 太原:太原理工大学, 2016.
- [43] 邱廷省, 匡敬忠, 邱仙辉, 等. 一种常温下精选白钨矿的方法; CN106000655A [P]. 2016-10-12.
- [44] 满树青. 栲胶在选矿方面应用的研究[J]. 有色矿冶, 1991, 7(4): 12-17.
- [45] 王淀佐. 浮选剂作用原理及应用[M]. 北京:冶金工业出版社, 1993: 201-223.
- [46] 任海洋. 抑制剂对萤石与方解石浮选分离的影响及机理研究[D]. 长沙:中南大学, 2013.
- [47] 聂光华. 含氟矿物与含钙碳酸盐矿物选择性抑制及机理研究[D]. 北京:北京科技大学, 2016.
- [48] 李俊萌. 从白钨矿选别尾矿中回收萤石浮选试验[J]. 矿产综合利用, 1991, 12(5): 9-11.
- [49] 张英. 一种选择性抑制白钨矿矿石中含钙脉石矿物的抑制剂; CN104001627A [P]. 2014-08-27.

引用格式: 郭蔚, 冯博, 钟志刚, 等. 白钨矿与含钙脉石浮选抑制剂研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2017(4): 113-118.

GUO W, FENG B, ZHONG Z G, et al. Research progress on the depressants for flotation separation of scheelite and calcium-bearing gangue [J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2017(4): 113-118.