

白钨矿浮选药剂研究进展

李小康¹, 张英^{1,2}, 管侦皓¹, 杨虎¹

1. 昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南 昆明 650093;
2. 昆明理工大学 省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点试验室, 云南 昆明 650093

中图分类号: TD923⁺.1; TD954 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2022)02-0014-11
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.02.003

摘要 白钨矿浮选的难点主要是与含钙脉石矿物的分离, 要实现白钨矿与含钙脉石矿物的分离, 就需要做到白钨矿的选择性捕收, 以及对含钙脉石矿物的选择性抑制。文章分析了白钨矿浮选的难点, 从浮选药剂作为切入点介绍了相关捕收剂和调整剂的开发现状、作用机理、药剂组合和实际应用, 客观评价了各类药剂的优势与不足, 展望了未来白钨矿浮选药剂的发展, 旨在实现白钨矿高效浮选富集、降低生产成本、减小环境污染。

关键词 白钨矿; 浮选; 捕收剂; 调整剂

引言

钨是一种重要的国家战略储备金属, 由于钨具有高密度、高熔点、高硬度、高耐磨等特点, 在现代工业中应用十分广泛, 特别是在矿冶、航天、军工、机械、建筑、电子和化工等工业领域具有重要作用, 因此被称之为“工业牙齿”^[1-3]。我国钨矿资源丰富, 以白钨矿和黑钨矿为主, 因为多数的黑钨矿 WO_3 品位要比白钨矿高, 其矿物组成相对简单、易采易选、回收率高, 所以在早期钨资源的开发利用中黑钨矿是首选的开采对象^[2-5]。但随着经济发展, 对钨资源的需求也越来越大, 易选的黑钨矿几乎开采殆尽, 白钨矿资源的合理开发利用迫在眉睫。我国白钨矿储量占全国钨储量的70.4%, 但大部分为贫、细、杂的白钨矿, 属于难选钨矿^[6-8]。

根据脉石矿物类型不同, 白钨矿矿石一般分为白钨矿-硅酸盐类脉石矿物型和白钨矿-含钙脉石矿物型。对于白钨矿-硅酸盐类脉石矿物型矿石而言, 由于白钨矿与硅酸盐矿物的浮选行为有较大的差别, 只需要借助脂肪酸类捕收剂和水玻璃抑制剂组合使用就能够取得较好的浮选指标。但是白钨矿与含钙脉石矿物的表面活性质点相似且表面会发生相互转化, 使得白钨矿与含钙脉石矿物的有效分离难度增加。为了提高白钨矿与含钙脉石矿物的有效分离程度, 近年来选

矿专家们不断研究探索, 以浮选药剂为切入点, 通过对药剂进行改性、组合使用及合成等手段, 有效地提高了二者的分离效果。

1 白钨矿浮选的难点

与白钨矿 ($CaWO_4$) 共伴生的含钙矿物主要有方解石 ($CaCO_3$) 和萤石 (CaF_2) 等。含钙矿物的溶解性较好, 溶解在矿浆体系中的离子相互之间, 以及与捕收剂离子之间的作用关系复杂, 导致了白钨矿与含钙脉石分离困难。矿物的表面特性也与矿物的可浮性密切相关, 矿物的晶体结构造成了矿物的复杂多样性以及矿物表面特征及浮选的差异性。

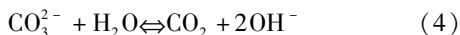
含钙矿物溶解产生的 WO_4^{2-} 、 F^- 、 CO_3^{2-} 等会在矿物表面发生吸附, 进而产生化学反应, 导致矿物表面组分发生相互转化, 从而使得矿物表面的性质发生变化, 几种含钙矿物都处于矿浆中时, 将会表现出相似的表面物理化学性质和可浮性。并且当几种矿物处于同一体系时, 会导致在矿浆体系中的矿物间相互转化, 通过对白钨矿、萤石和方解石的溶液化学的计算, 矿浆中可能会发生式(1)、(2)反应^[9]:



白钨矿、萤石和方解石的溶解都会产生 Ca^{2+} 和其他阴离子。钙离子与阴离子捕收剂有较强的结合能

力,并生成沉淀,消耗捕收剂。溶解的其他阴离子也会与同电性的捕收剂离子在矿物表面产生竞争吸附,影响正常浮选^[10]。

溶解产生的 Ca^{2+} 与水反应生成氢氧化钙沉淀和氢离子;溶解的其他阴离子也会与水发生反应,比如碳酸根与水反应生成二氧化碳和氢氧根。氢氧根和氢离子会影响到对矿浆 pH 的调节。



从晶体构造上来看,白钨矿的晶体断面上钙离子非常突出,这让它容易与油酸根离子等捕收剂离子发生化学吸附;方解石的晶体面上由于有一个氧活性质点要比钙离子更加突出,钙离子与油酸根作用条件不如白钨矿,但因为方解石表面钙离子与氧质点的表面占比要高于白钨矿表面二者的占比,所以少许油酸钠就可以使方解石上浮;萤石大半径的氟离子会对钙离子起一定屏蔽作用,阻碍油酸根离子对矿物表面的吸附,且萤石离子性远高于白钨矿和方解石,在水中易水化,所以萤石的可浮性较低,但是萤石矿物表面钙离子的表面占比远大于氟离子,所以油酸钠对萤石也能够起到很好的捕收作用^[11]。

白钨矿与方解石、萤石难以浮选分离的原因主要归结于:(1)这些矿物存在同一矿浆体系中矿物表面会发生相互转化,因此含钙矿物表面转化的定向调控是有效分离白钨矿与含钙脉石矿物的重要方法之一。(2)它们表面所溶解的离子会对矿浆环境造成一定的影响,不仅会改变矿浆 pH 值,这些离子也能够与药剂发生反应,影响正常浮选。(3)矿物表面也都有相同的活性质点且晶体结构相似,致使它们的浮选行为相似,难以分离。但这些矿物常见暴露面上单位面积的钙质点密度、钙质点间距和矿物等电点不同,药剂与这些矿物的钙质点作用时吸附方式也会不同,尤其是组成矿物的阴离子基团存在差异,它们溶于水的难易程度不同,溶解至水中的优先级不同,导致了这些矿物表面电性和界面性质产生差异。所以阴离子基团的不同为浮选药剂选择性吸附提供了重要途径,专家依据阴离子基团的差异开展研究工作,设计了多种新型药剂^[12]。

2 捕收剂

白钨矿捕收剂主要有阴离子捕收剂、阳离子捕收剂、两性捕收剂和非极性捕收剂,其中阴离子捕收剂是应用最广泛的捕收剂。单一捕收剂的捕收性能较差,为了提高捕收剂的选择性和捕收能力,常常将两种或两种以上的捕收剂进行组合使用^[12]。

2.1 阴离子捕收剂

白钨矿的阴离子捕收剂主要包括脂肪酸类、磷酸

类、膦酸类和螯合类捕收剂,其中脂肪酸类应用最广^[13-14]。

2.1.1 脂肪酸类捕收剂

脂肪酸类捕收剂具有造价低廉且对白钨矿捕收能力强等特点。白钨矿的浮选一般都在碱性环境下进行,当处于强碱性环境时,脂肪酸主要以离子形式存在,脂肪酸根与矿物表面的钙质点结合生成脂肪酸钙盐,脂肪酸钙盐沉淀疏水使得矿物上浮^[15-17]。常见的脂肪酸类捕收剂有油酸钠、731(氧化石蜡皂)和以 ZL、TA 为代表的改性脂肪酸类捕收剂等。

油酸钠(NaOL)作为白钨矿浮选中最常用的捕收剂,通过白钨矿表面吸附,增大白钨矿表面接触角的同时促进细粒级白钨矿的团聚,使细粒级白钨矿的表观粒度增大,回收率增加。红外光谱分析结果表明,油酸钠在白钨矿表面发生化学吸附,其羧酸离子基团与白钨矿表面的阳离子反应生成了金属油酸盐^[18-19]。油酸钠在单独使用时通常选择性较差,通过与其他脂肪酸类捕收剂混合使用,可提高捕收剂的选择性和捕收能力。研究发现油酸钠与不同烃基脂肪酸钠组合使用可以在一定程度上选择性地改变白钨矿表面疏水性。江庆梅等^[20]采用油酸钠与月桂酸钠混合作捕收剂浮选白钨矿、方解石和萤石,结果表明,白钨矿的可浮性要比方解石和萤石的高,在 pH 条件为 8.3 时, WO_3 的回收率为 89.5%。组合使用脂肪酸捕收剂比起单独使用脂肪酸捕收剂在提高了捕收能力的同时,也降低了药剂用量,降低生产成本,是一种十分经济的用药模式。

731(氧化石蜡皂)也是白钨矿浮选最常用的捕收剂之一,兼具起泡性、易溶于水、有较强洗涤能力、无毒、较好的生物降解性等特点^[21-22]。万宏民等^[23]回收某高硫含铜尾矿中的白钨矿时,选用 731 作为捕收剂常温浮选得到了 WO_3 品位为 63.93%、回收率为 89.6% 的白钨精矿,有效地实现了白钨矿的回收。731 对白钨矿的捕收能力较强,但选择性较差,方夕辉等^[24]利用 731 与选择性较强的苯甲羟膦酸组合使用,不仅兼顾了黑、白钨矿的综合捕收,也降低了单独使用苯甲羟膦酸的成本。731 捕收剂存在着脂肪酸类药剂的一种共同缺点,其溶解、分散程度受矿浆温度影响较大,在低温环境下,731 在矿浆中不能很好地分散,导致了药剂消耗量增大,而且降低其选择性和浮选指标。针对这一问题,西北矿冶研究院研发了 731 捕收剂的低温乳化方法,当添加未乳化的 731 时,白钨矿的粗精矿 WO_3 品位为 16%,回收率为 86.59%;而在使用温度为 10℃ 时添加乳化后的 731,不仅 731 用量减小,白钨矿的粗精矿品位达 20.03%,回收率没有变化。731 乳化后改善了低温环境下溶解性、分散程度,保持分选过程的良好选择性,让白钨矿的浮选不分季节^[25]。

WU 等^[26]采用混合捕收剂氧化石蜡皂(OPS)与辛基酚聚氧乙烯醚(OP-10)用于白钨矿与方解石的分离,浮选试验结果表明,单独使用 OPS、用量为 50 mg/L 时,WO₃ 回收率仅为 57.59%;在使用 OPS 与 OP-10 混合捕收剂时,总用量仅为 30 mg/L 即可实现 WO₃ 回收率 94.75%。表面张力测试和 XPS 分析结果表明,OP-10 降低了 OPS 的临界胶束浓度,增强了其增溶性;OP-10 主要通过与 OPS 在白钨矿表面共吸附来发挥协同作用,可以认为混合捕收剂的吸附机理为共吸附,进而增强了白钨矿表面的疏水性和可浮性。这种混合捕收剂不仅溶解度好、用量低,而且适用于中性 pH 条件,具有广阔的应用前景。

基于脂肪酸选择性差、在矿浆中溶解分散效果差、药剂消耗大等缺点,选矿专家们引入高级性基团或不饱和键以改善脂肪酸捕收剂的溶解性能,引入有选择性的基团来提高其选择性,经过改性后的脂肪酸称为改性脂肪酸^[27-28]。近年来一些新型改性脂肪酸类捕收剂在试验中以及生产中都有良好表现,其中较为突出的代表有 ZL、TA 等^[29-30]。由广州有色院研制的 ZL 捕收剂是一种长碳羟酸皂化物的混合物,兼具起泡性、毒性低、无刺激性气味、性能稳定、合成原料易得且价格适中等优点,是一种高效捕收剂。ZL 捕收剂化学吸附于白钨矿、方解石表面,物理吸附于萤石表面,加入抑制剂硅酸钠后,对 ZL 捕收白钨矿影响不大,却可以极大减少 ZL 捕收剂对萤石、方解石的捕收能力。林日孝等利用 ZL 捕收剂与 731 捕收剂进行了对比试验,试验结果表明,使用 ZL 捕收剂比使用 731 捕收剂获得的钨精矿 WO₃ 品位和回收率分别提高 3.87 个百分点和 8.93 百分点^[31]。周晓彤等采用新型复合捕收剂 TA 与捕收剂 731 进行对比试验,发现在精矿品位相当的情况下,白钨精矿的回收率提高了 8.41 百分点,药剂用量减少了 1/3,体现出了捕收剂 TA 明显的优越性^[30]。ZL、TA 的合成成为未来改性脂肪酸捕收剂的开发提供了思路,研发更加高效、成本更低的改性脂肪酸是未来发展的必然趋势。

脂肪酸类捕收剂含有羧基官能团,适用于白钨矿和许多其他矿物,价格低廉而且浮选效果好,因此得到了广泛的应用,但是脂肪酸类捕收剂的选择性差,在白钨矿、萤石和方解石的浮选过程中需要添加选择性较强的抑制剂或者配合其他捕收剂使用以增强其对白钨矿选择性,所以脂肪酸类捕收剂不适用于处理低品位的白钨矿矿石,其稳定性较差,浮选指标较差。

2.1.2 磺酸类捕收剂

常见的磺酸类捕收剂有十二烷基苯磺酸钠(SDBS)和十二烷基硫酸钠(SDS)。磺酸类捕收剂的作用机理是磺酸根与白钨矿表面的金属钙离子作用形成难溶沉淀物吸附在白钨矿表面上,使矿物表面具有

疏水性^[32-33]。由于磺酸类捕收剂与脂肪酸类捕收剂的捕收性质相似且选择性好,磺酸类捕收剂一般代替或配合脂肪酸类捕收剂使用^[34]。

王纪镇等^[33]通过试验证明了当油酸钠与十二烷基苯磺酸钠联合使用时捕收能力要优于单独使用油酸钠或十二烷基苯磺酸钠,并且大幅度地降低了解方石对白钨矿浮选的影响。十二烷基苯磺酸钠的加入显著改善了油酸钠的分散性和溶解性,提高了油酸钠的捕收能力和白钨矿的回收率,同时油酸钠与 SDBS 存在相互作用,降低了 CMC 值,这也是组合药剂可强化浮选的主要原因。

GAO 等^[35]通过将 MES(脂肪酸甲酯磺酸钠)与 733(氧化石蜡皂)混合以改善 733 捕收剂的选择性。试验表明,当 733 与 MES 的质量比为 4:1 时,混合捕收剂在白钨矿、方解石和萤石的浮选中表现出较高选择性,可得到 WO₃ 品位为 65.76%、回收率为 66.04% 的钨精矿。

磺酸类捕收剂的优势在于 Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 对其在白钨矿表面的吸附影响不大,是一类耐硬水、选择性强的捕收剂,通过与脂肪酸类捕收剂混合使用,可以降低药剂用量和使用成本,具有很大的工业应用潜力。

2.1.3 膦酸类捕收剂

膦酸类捕收剂一般用于黑钨矿与锡石的浮选中,在白钨矿选别过程中通常与脂肪酸联合使用。膦酸根能与矿物表面的金属离子生成难溶盐,疏水的难溶盐吸附在矿物表面从而达到捕收效果。

陆英英等^[36]利用合成的 LP 系列捕收剂(异丙基烷基膦酸)浮选分离萤石、石榴石、白钨矿等含钙矿物,根据碳链的长短分为 LP-6(R=C₆H₁₃)、LP-8(R=C₈H₁₇)、LP-10(R=C₁₀H₂₁)。LP 系列捕收剂对萤石都有较强的捕收能力,随着 pH 值的改变也会对白钨矿产生一定的捕收能力,但对石榴石基本没有捕收能力,其中 LP-8 表现出较好的选择性。 ζ 电位分析表明,LP-8 在萤石表面发生了化学吸附,在白钨矿表面也有一定吸附作用,对石榴石没有吸附作用。

膦酸类和磺酸类捕收剂在试验中表现出了优越的选择性、起泡性,但是因为药价成本太高,无法单一投入到工业实践中去,而且捕收能力不及脂肪酸类捕收剂,所以一般同脂肪酸类捕收剂联用。

2.1.4 螯合类捕收剂

螯合类捕收剂主要有 GY(羟膦酸和脂肪酸)系列、CF(亚硝基苯胍胺盐类)系列等,一般与脂肪酸及其皂类混合使用,可以应用在白钨矿和黑、白钨混合矿的浮选中。由于螯合类捕收剂在钨矿浮选中表现出良好的选择性,使螯合类捕收剂成为了研究热点。

GY 系列捕收剂是由广州有色金属研究院自主研

发的系列捕收剂,随之发明的 GY 法浮钨新工艺,采用改性水玻璃与水玻璃混合作为抑制剂、硝酸铅作为活化剂和 GY 螯合捕收剂,不仅实现了对黑、白钨矿的混合浮选,而且较常规用药极大提高了选钨指标^[37]。有学者认为苯甲羟肟酸与白钨矿表面的 Ca^{2+} 发生 O,O 型键合形成五元环螯合物,同时其非极性基会以氢键的形式吸附在原先的单分子吸附层上,这种离子-分子共吸附作用,增加了苯甲羟肟酸的活性,使得其对白钨矿的吸附能力大大增强^[38]。GY 法浮钨工艺的粗精矿品位高、量少,减少了加温精选矿量,简化生产工艺的同时还降低了能耗和生产成本。GY 系列捕收剂的发展主要经历了三个阶段:(1) 苯甲羟肟酸 + 妥尔油组合,在处理含 WO_3 0.62%、钨矿物含量大于 50% 的钨矿时,在 $\text{pH} = 7.5 \sim 8.5$ 、活化剂硝酸铅、抑制剂水玻璃 + 硫酸铝、捕收剂苯甲羟肟酸 + 妥尔油条件下,采用一粗 + 三精 + 三扫的浮选工艺流程,可获得 WO_3 品位为 26.04%、回收率为 82.36% 的浮选粗精矿^[39]。(2) 苯甲羟肟酸 + 731 组合,当苯甲羟肟酸与 731 混合使用时能有效地回收黑钨矿和白钨矿,提高其综合回收率^[40]。(3) 苯甲羟肟酸 + 改性脂肪酸组合,当采用 GYB 与 ZL 组合药剂处理含 WO_3 0.81% 的钨矿时,通过使用常温粗选可获得含 WO_3 30.07%、回收率为 88.79% 的粗精矿,再经过加温精选获得的白钨矿精矿含 WO_3 68.24%、回收率为 60.02%^[41]。采用优先浮选 + 白钨常温粗选 + 加温精选的工艺浮选白钨矿时,选用捕收剂 FW、731、油酸钠和 GYR 进行对比,结果表明,捕收剂为 GYR 时所得的白钨粗精矿的指标相对更优^[35]。

CF 系列捕收剂是由矿冶科技集团有限公司针对黑白钨混合浮选研发的螯合类捕收剂。相较于传统的碱性条件下对黑、白钨矿的回收,CF 系列捕收剂可以在自然 pH 条件下实现黑白钨的混合浮选。肖庆苏等^[42]针对柿竹园钨矿进行了 CF 法与烧碱法的对比试验,结果表明,CF 捕收剂比常规的捕收剂选择性好且耐低温,与当时柿竹园应用的烧碱法相比,精矿品位略高,回收率更是高出了近 11 个百分点。

GAO 等^[43]以 HXMA-8(辛基羟肟酸)与油酸钠作为混合捕收剂,六偏磷酸钠作抑制剂分离白钨矿和方解石,试验结果表明,六偏磷酸钠在方解石上的选择性吸附,是因为方解石表面的钙活性和钙密度比白钨矿表面的都要强,引起了 $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ 与其吸附;而 HXMA-8 中的 $-\text{CONHOH}$ 基团能够与 WO_4^{2-} 发生选择性吸附;油酸钠则通过化学吸附来同时增强了两种矿物的浮选效果。通过这种加药方式,六偏磷酸钠选择性地抑制了 HXMA-8 在方解石上的作用,使两种矿物的可浮性差异增大,能够有效分离出白钨矿。这种组合用药的优势在于价格便宜,在处理与方解石伴生的白钨矿方面有极大的潜力。

螯合类捕收剂能够与金属离子通过配位反应形成稳定螯合物,对萤石、方解石等含钙脉石有很好的选择性,使白钨矿与含钙脉石能较有效地分离,且对微细粒的黑、白钨矿均有较好的捕收作用,可以做到黑、白钨矿同时回收。但是螯合类捕收剂的价格高昂,一般也需要配合其他捕收剂使用。

2.2 阳离子捕收剂

白钨矿的表面电位与其他含钙脉石矿物相比更低,所以阳离子捕收剂的选择性要相对较好^[44]。浮选白钨矿的主要阳离子捕收剂一般是胺类捕收剂,常见的有十二胺、十二烷基氯化铵等。该类捕收剂在浮选白钨矿时一般与白钨矿表面金属离子发生键合作用,形成化学吸附。

王淀佐、胡岳华通过溶液化学的计算和 ζ 电位的测量,认为烷基胺浮选盐类矿物的作用机理为胺根离子与矿物阴离子发生化学反应生成胺盐沉淀^[45]。DDA(十二胺)是一种常见的阳离子捕收剂,对白钨矿具有一定的分离选择性,但是对白钨矿的捕收能力相对较差。王建军等^[46]通过将十二胺与捕收能力较强的油酸钠混合来弥补十二胺捕收能力差的缺陷,试验结果表明,DDA 与 NaOL 质量比为 2:1 时,对白钨矿的捕收能力较强,不仅降低了用量,而且提高了对白钨矿的选择性捕收能力。

Yang^[47-48]在白钨矿的常温精选中加入了季铵捕收剂 DDAC(双十二烷基二甲基氯化铵)来分离白钨矿与方解石,试验结果表明,季铵捕收剂要比传统的阴离子捕收剂油酸钠捕收能力更强, WO_3 品位提高了 14.5 个百分点,回收率没有明显的降低,认为导致其捕收能力较强的重要原因之一是季铵捕收剂的最低表面张力低于油酸钠,使其浮选泡沫量也要高于油酸钠。

Ni 等^[49]合成了一种新型捕收剂 HDDA(正己烷-1,6-二十二烷基二甲基溴化铵)。在白钨矿与方解石的泡沫浮选试验中,发现该药剂不仅能在较宽的 pH 范围内(6~11)使用,而且对白钨矿的回收率大于 91%(最大值为 95%),对方解石回收率小于 40%(最小值为 14%)。在与油酸钠的对比试验中,pH 条件为 7 的条件下,精矿 WO_3 品位高达 65%,明显优于油酸钠的 40%。HDDA 在白钨矿与方解石的浮选分离中表现出了较强的 pH 适应性、高捕收能力和高选择性,这类药剂的合成成为高性能捕收剂的设计开发提供了新的策略,也为白钨矿的浮选提供了候选方案。

阳离子捕收剂虽然在试验中表现出对含钙脉石良好的选择性,但是对石英和硅酸盐的选择性较差,而且不易溶解和泡沫太黏,因此在工业生产中应用较少。

2.3 两性捕收剂

两性捕收剂主要是指氨基酸类药剂,因为其既有

阴离子官能团又有阳离子官能团的特点,使其具有了如下的优良性能:(1)有良好的水溶性和抗低温性;(2)多数两性捕收剂不受硬水和海水的影响或影响较小;(3)能够在矿物表面发生静电吸附和化学吸附,同时可与部分金属离子发生螯合作用,选择性好^[50]。

胡岳华等^[51]发现两性捕收剂 β -辛基胺基乙基膦酸对萤石捕收能力较强,对白钨矿捕收能力较弱,如果控制 $\text{pH} \leq 4$ 就有可能用 β -辛基胺基乙基膦酸分离萤石和白钨矿;而 β -胺基烷基膦酸(LN10-2)和 β -胺基烷基膦酸酯(LN14-1)两种新型两性捕收剂对萤石、重晶石、白钨矿都有一定的捕收效果, β -胺基烷基膦酸对萤石有较强的捕收能力,在酸性 pH 范围内,不需要抑制剂也有可能分离萤石与白钨矿;而在碱性 pH 范围内,使用抑制剂有可能分离萤石和白钨矿。当前两性捕收剂研制成本高,合成难度大,与其有关的报道相对较少。

两性捕收剂具有良好的选择性和矿浆 pH 值适应性,但考虑到成本问题目前依然停留在实验室研究阶段,不过由于该类药剂对目的矿物具有良好的选择性和较好的生物降解性,其未来具有广阔的应用前景。

2.4 非极性捕收剂

非极性捕收剂主要作为辅助捕收剂,以调整泡沫结构、强化疏水作用、促进疏水团聚,进而提高精矿回收率和品位。常见的非极性捕收剂有柴油、煤油等,有效地组合使用极性捕收剂和非极性捕收剂,不仅能够充分发挥两类捕收剂的效用,还能够降低药剂消耗、改善浮选指标^[52]。

刘安等人^[53]用煤油作为辅助捕收剂来代替部分白钨矿浮选中价格高昂的胺类捕收剂,发现利用煤油和十二胺混合后,煤油的加入不仅可降低混合捕收剂的凝固点和黏度,改善混合捕收剂的流动性,而且还可改变煤油的荷电性质及分散程度,使得煤油液滴直径更小,分散性更好,减少了药剂用量,降低了浮选白钨矿的药剂成本。

3 调整剂

白钨矿与其他含钙脉石矿物都含有相同的表面活性钙质点,这导致了它们的浮选行为非常相似,捕收剂难以做到选择性捕收。为此,通过加入调整剂来改变它们的可浮性,达到白钨矿与含钙脉石有效分离的目的。下文主要通过 pH 调整剂、抑制剂和活化剂三个角度来介绍白钨矿浮选时常用的调整剂。

3.1 pH 调整剂

在白钨矿浮选中一般采用软水,介质调整剂一般为 NaCO_3 , NaCO_3 不仅可作为 pH 调整剂,也可作为矿浆分散剂,同时还可以沉淀矿浆中对浮选产生不良影

响的金属离子,并且与白钨矿发生化学反应后利于油酸钠吸附,从而提高白钨矿的浮选指标。单独使用 Na_2CO_3 可将 pH 调至 9 ~ 10.5;当 pH 必须保持在 11 或更高时,须氢氧化钠和碳酸钠混用,防止捕收剂离子与钙、镁生成沉淀^[54-55]。通过试验可知,对于可溶性或微溶性矿物较多的矿石,用碳酸钠为佳,反之可用氢氧化钠。对于 pH 调整剂的用量,张虹等人^[56]使用碳酸钠作为 pH 调整剂来浮选安徽某低品位白钨矿,试验表明,随着碳酸钠用量的增加,钨粗精矿品位逐渐增加回收率逐渐降低,用量达到 2 000 g/t 时效果最佳。周晓彤等^[57]在白钨矿、萤石和方解石分离试验中发现,当使用碳酸钠作为 pH 调整剂、 pH 值 8 ~ 11 时有利于白钨矿与方解石分离;而使用氢氧化钠作为 pH 调整剂时, $\text{pH} \geq 11$ 有利于白钨矿与萤石的分离。

3.2 抑制剂

抑制剂在白钨矿浮选中能够有效抑制含钙脉石矿物,从而提高浮选指标。常见的白钨矿抑制剂可以分为无机抑制剂和有机抑制剂。

3.2.1 无机抑制剂

含钙脉石矿物常见的无机抑制剂有硅酸盐类和磷酸盐类。水玻璃对含钙脉石矿物有很好的选择抑制性,使其成为了白钨矿浮选应用最广泛的硅酸盐类抑制剂^[58]。朱一民认为,水玻璃的抑制作用是因为亲水的 HSiO_3^{2-} 、 H_2SiO_3^- 和水玻璃胶粒吸附在矿物表面使矿物亲水而被抑制^[59]。也有其他学者认为,在加入水玻璃后,对方解石起抑制作用的组分是水溶液中的 $\text{Si}(\text{OH})_4$,而对萤石、白钨矿起抑制作用的主要是 $\text{Si}(\text{OH})_3^-$ ^[60-61]。张英等人^[62]通过 Zeta 电位检测和 XPS 能谱分析等,证明了硅酸钠在白钨矿表面可能发生了物理反应,而在萤石和方解石表面发生了强烈的化学吸附,进而论证了硅酸钠能够选择性抑制萤石和方解石,达到白钨矿与萤石和方解石分离的效果。水玻璃模数是水玻璃的重要参数,白钨矿浮选中使用的水玻璃的模数一般在 1.5 ~ 3.5 之间。艾光华等^[63]在江西某白钨矿浮选试验中用水玻璃作为抑制剂,改变水玻璃的模数做对比试验,确定了水玻璃模数为 2.5 时回收效果最好,此时粗精矿的 WO_3 品位为 4.31%,回收率为 73.70%。

随着金属络合物逐渐被大家重视,有学者认为添加金属离子可以使抑制剂具有更优秀的选择性。ZHAO 等^[64]通过加入 Al^{3+} 合成得到 $\text{Al}-\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 聚合物,发现相较于常规的 Na_2SiO_3 ,对方解石选择性抑制效果更好。Zeta 电位测试发现 Na_2SiO_3 和 $\text{Al}-\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 均带负电荷,难以通过静电作用吸附在带负电的白钨矿表面,尤其是 $\text{Al}-\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 。X 射线光电子能谱分析表明, $\text{Al}-\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 在白钨矿表面的吸附量小于

Na_2SiO_3 的吸附量,在方解石表面的吸附量则相反,表现出了良好的选择性。此类的金属离子和表面活性剂分子组装进行配位,为未来新型表面活性剂的设计提供了参考。

磷酸盐类抑制剂的主要代表是六偏磷酸钠,六偏磷酸钠电离出的 $\text{Na}_4\text{P}_6\text{O}_{18}^{2-}$ 与含钙脉石矿物表面的钙离子形成可溶性络合物从而产生抑制作用。但与此同时,溶液呈现乳白色,这说明反应生成的络合物并非全部滞留在含钙脉石矿物表面,也分散在矿浆中,如果其他矿物吸附则同样会引起抑制。于洋等人发现不同的用量条件下六偏磷酸钠对白钨矿的可浮性影响较小,但在不同的 pH 值条件下六偏磷酸钠对白钨矿的可浮性影响明显, $\text{pH} > 11$ 后可以对白钨矿产生抑制,试验结果表明,当 $\text{pH} = 10$ 时,分离白钨矿和其他含钙矿物效果最佳^[11]。王纪镇等^[65]通过试验得出,六偏磷酸钠对白钨矿的抑制作用随矿浆 pH 值的增大而减弱,认为在原矿中含有白钨矿、萤石和方解石的情况下,当矿浆 $\text{pH} = 11$ 时六偏磷酸钠对白钨矿基本不起抑制作用,但 pH 值继续上升, $\text{pH} > 11$ 后方解石表面的钙离子在六偏磷酸钠的作用下解析至溶液中,钙离子浓度上升,进而强化了六偏磷酸钠对白钨矿的抑制作用。

单独使用某一种抑制剂时,抑制效果一般不够理想,常使用碳酸钠与水玻璃组合用药^[66]。陈金明^[67]针对在常温浮选含泥量较大的白钨矿时 731 用量消耗较大的缺点,通过碳酸钠和水玻璃组合抑制剂强化粗选对脉石矿物抑制的选择性,在不预先脱泥情况下,白钨矿回收率由 46.5% 提高到 76.53%,精矿品位由 38.1% 提高到 68.61%。Jung 等^[68]发现,在白钨矿、方解石和萤石的浮选中使用硫酸亚铁 (SF_2) 和硅酸钠组合抑制剂比单独使用硅酸钠抑制效果更好。试验中使用 NaOL 作为捕收剂,在水玻璃与 SF_2 的质量比为 8:2 时获得最佳浮选指标,继续增加 SF_2 用量会导致铁组分形成沉淀影响抑制剂的选择性,FTIR 分析得出, SF_2 阻止了 NaOL 在方解石和萤石表面上的吸附,提高了白钨矿浮选的选择性。

3.2.2 有机抑制剂

有机抑制剂可以按相对分子质量大小分为大分子抑制剂和小分子抑制剂。大分子抑制剂包括单宁、淀粉、CMC、腐殖酸钠、聚丙烯酸等,可用于抑制石英、方解石、石榴子石、萤石;小分子抑制剂包括草酸、柠檬酸、乳酸、琥珀酸等,可用于抑制方解石、萤石^[69]。

无机抑制剂用量大,易受 pH 的限制,而且浮选范围较窄。有机抑制剂相较而言具有易设计和合成、来源和种类广泛、环境友好等优势。CMC (羧甲基纤维素) 是白钨矿浮选中最常用的有机大分子抑制剂之一,它能够与含钙脉石产生吸附作用,使含钙脉石更亲水,从而分离白钨矿与脉石矿物。从某含 WO_3 0.41% 的

硫化矿尾矿回收白钨矿工艺中,采用碳酸钠作为调整剂,CMC 和水玻璃作为抑制剂,硝酸铅作为活化剂,ZL 和 GYB 作为组合捕收剂,得到了 WO_3 品位为 9.27%、回收率为 75.12% 的白钨粗精矿^[70]。张英等人^[71]通过试验发现,当采用聚丙烯酸钠作为抑制剂、731 作为捕收剂时,在自然 pH 条件下聚丙烯酸钠对 3 种矿物的抑制力强弱顺序为萤石 > 方解石 > 白钨矿,白钨矿的回收率明显高于萤石和方解石的回收率,说明聚丙烯酸钠是萤石和方解石的有效抑制剂。

CMC 的溶解耗时长,且在高碱条件下选择性显著降低;聚丙烯酸钠容易与水中的难免离子 (Al^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 等) 形成不溶性盐,引起分子交联和凝胶沉淀。基于传统抑制剂的这些缺点,选矿专家们发现果胶作为一种天然的多糖聚合物,由于其分子结构(羧基的存在),抑制机理也不同于其他植物胶。JIAO^[72]通过试验发现,在 pH 为 7~9 的范围内,果胶对方解石有较强的抑制作用,但对白钨矿的可浮性影响不大。在 pH 条件为 7.5 时,以果胶作为抑制剂、油酸钠作为捕收剂,方解石的回收率降至 4.56%,而白钨矿的回收率为 71.01%。Zeta 电位、FTIR、XPS 分析结果表明,果胶分子链上的羧基可以与方解石表面的钙离子进行化学螯合并吸附在方解石表面,果胶的大量吸附使油酸钠无法在方解石表面进一步吸附,从而降低了方解石的可浮性,实现了两种矿物的浮选分离。

学者认为,传统的柠檬酸 (CA) 由于极性基团(羧基和羟基)数量较少,在白钨矿与方解石的分离中难以对方解石起到抑制作用。DONG 等^[73]通过铁离子来改善 CA 对方解石的抑制作用和选择性,红外光谱、原子力显微镜等分析表明, Fe^{3+} 与 CA 在方解石表面的化学共吸附强度高于在白钨矿表面,铁离子通过与柠檬酸根反应生成柠檬酸铁吸附在方解石表面,形成了致密的吸附络合物使它亲水。试验中两者混合使用比单独使用 CA,方解石回收率降低了近 40 百分点,说明了铁-有机络合物在方解石上具有优越的吸附性能,为金属离子用于组合抑制含钙脉石提供了新的思路。

改性可以提高对脉石矿物的选择性抑制能力。近年来,对于有机抑制剂的改性大部分集中在大分子有机抑制剂^[74]。淀粉作为最易制得的有机抑制剂之一,它属于一类高聚有机物,其中含有的大量羟基使淀粉分子具有亲水性,而且羟基与水分子结合形成的亲水基团在水中也能够很好分散^[75]。王强强等^[76]利用将淀粉分子切断、重排、氧化以及引入化学基团,得到了改性淀粉—阳离子醚化淀粉和羟丙基淀粉醚,作为抑制剂来处理人工混合矿取得了不错的效果。阳离子醚化淀粉通过吸附在白钨矿表面使其表面亲水,且难以吸附在萤石和方解石上,所以可用于反浮选法,反浮选试验中白钨矿-萤石-方解石的浮选尾矿中 WO_3 品位为 32.6%,回收率为 71.65%;羟丙基淀粉醚不同的

是它不仅在白钨矿表面发生了物理吸附,还能在方解石表面上发生更加强烈的化学吸附,所以羟丙基淀粉醚可作为白钨矿-萤石分离中白钨矿的抑制剂,反浮选白钨-萤石人工混合矿试验中精矿 WO_3 品位可达 49.2%,回收率为 84.5%。

还有一些新型绿色抑制剂也有较好的表现。聚天冬氨酸(PASP)是一种具有代表性的无毒、可生物降解的绿色药剂,CHEN 等^[77]将 PASP 与传统的抑制剂水玻璃进行对比试验,发现在 PASP 的存在下,方解石表面的电位有较大的负移,表明了 PASP 在方解石表面有较强的吸附;加入油酸钠后方解石的表面电位基本不变,接触角急剧减小,有效地阻止了油酸钠在方解石表面的吸附,从而实现了方解石与白钨矿的分离。

目前大部分生产所使用的抑制剂还是水玻璃,不仅抑制效果好而且效果稳定。有机抑制剂应用相对较少,但是有机捕收剂因为其来源广、种类多,逐渐成为了研究的热点,开发和应用无毒无污染的环境友好型有机抑制剂已经成为未来重要的研究方向之一。

3.3 活化剂

硝酸铅是白钨矿常见的活化剂之一。研究表明,加入活化剂 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 是利用螯合类捕收剂浮选白钨矿的关键,如果不添加硝酸铅,捕收剂在白钨矿表面仅为不牢固的物理吸附,使得其捕收能力并不理想;添加后,溶液中的铅离子及羟基配合物吸附在矿粒表面,为矿浆中捕收剂在矿物表面吸附提供了活性位点,从而改善白钨矿的可选性^[78]。 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 也是常见的白钨矿活化剂, Al^{3+} 通过沉淀于白钨矿、萤石的表面,加入脂肪酸类捕收剂后,与捕收剂分子反应形成难溶盐,吸附在矿物表面从而生成疏水膜,使矿物颗粒黏附在气泡随其上浮^[79]。由于硫酸铝也能活化萤石,在浮选白钨矿、方解石和萤石时,一般与硝酸铅联用以增加对白钨矿活化的选择性。艾光华等^[80]利用 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 作为活化剂配合调整剂 CMC、组合抑制剂 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、组合捕收剂 GYB + GYR 来浮选江西某白钨矿,取得了精矿 WO_3 品位为 61.89% 和回收率为 63.83% 的优良指标。当前大多数情况下活化剂也会应用在黑钨矿的浮选或黑、白钨矿的混合浮选中,周晓彤等^[81]利用 ZP 活化剂、GY 捕收剂对黑、白钨矿进行混合浮选,试验表明 ZP 活化剂对黑、白钨矿有良好的活化作用,适量增加用量可以增强活化效果,试验中 ZP 用量为 500 ~ 700 g/t 时,钨粗精矿的回收率高达 88% ~ 89%,他们将这种浮选工艺称为“GY 法浮选黑白钨新工艺”。

金属离子在矿物中以水合金属离子的形式存在,其吸附在矿物表面使得矿物表面水化层结构发生变化,从而影响捕收剂的吸附。此外,水合金属离子通常能够与捕收剂发生作用,形成一定配合物,而这些配合

物的作用在经典活化浮选理论中常被忽略。随着金属离子配位调控分子组装的广泛应用,胡岳华等人^[82]提出了将 Pb-BHA 金属配合物作为一种新型捕收剂应用于柿竹园黑、白钨矿混合浮选,通过对比试验,发现较于之前的顺序加药,相同药剂用量的 Pb-BHA 金属配合物在白钨矿浮选中表现出了更强的捕收能力以及选择性,这是因为 Pb-BHA 配合物有效地破坏了水合铅离子组分的水化层结构,进一步提高了苯甲羟膦酸捕收剂在矿物表面的吸附效率,在 $\text{pH}=8$ 的条件下回收率从原先顺序加药的 75.2% 提升至 78.28%,该工艺已在柿竹园进行工业化推广,钨综合回收率整体提高了 8 个百分点以上。宁化行洛坑选厂结合自身实际情况,设计开发出了“GY 法粗选—离心机预精选—配合物法精选”新工艺,利用 Pb-BHA 进一步提高了精矿品位,为钨资源的高效、清洁、综合利用提供了技术支撑^[83]。CHEN 等^[84]发现,在 Pb-BHA 金属配合物作为捕收剂时, Pb^{2+} 的用量很难确定,矿浆中游离的铅离子会消耗 BHA,从而降低浮选效率。通过 FeCl_3 和 BHA 组成了新型螯合试剂 Fe-BHA ,在单矿物浮选中其性能优于 Al-BHA 、 Pb-BHA , Fe-BHA 在白钨矿上的 Freundlich 吸附等温线表明了 Fe-BHA 螯合物的吸附方式为离子-分子共吸附。

金属离子与浮选药剂所形成的配合物可能在浮选中真正起到活化作用,金属-有机配合物作为一类可以兼顾选择性和捕收能力的新型浮选药剂,未来有关其结构和种类的研究还会增多,配合物药剂的开发和应用有着巨大的潜力。

4 结语

(1)单独使用一种浮选药剂回收效果通常不够理想,组合用药不仅提高了药剂的选择性,也能减少药剂用量从而降低生产成本,例如油酸钠和其他脂肪酸、731 和苯甲羟膦酸、碳酸钠和水玻璃。但是不同药剂组合的协同作用有所差异,如何选择开发更高效、更经济的组合用药方法还需要进一步深入探究。

(2)大多数膦酸类、磺酸类捕收剂在实验室里表现出众,但由于造价高昂未能在生产实践中投入使用,研发含有同样基团或类似作用基团的平价替代药剂具有极大的理论价值和实践意义。

(3)使用螯合捕收剂时,金属离子与羟基配合物在矿物表面为药剂吸附提供了活性位点,而且金属离子与捕收剂反应生成的金属有机配合物破坏了水合金属离子的水化层结构,进而使捕收剂在矿物表面的吸附效率提高。因此寻找活化效果更佳的金属离子和组合使用活化金属离子可能会成为未来研究的热点。

(4)高选择性的抑制剂和活化剂开发解决了白钨矿与含钙脉石矿物的高效浮选分离和黑白钨矿高效浮选的难题,金属离子与调整剂的联合使用,使得钨矿浮

选工艺更简单、清洁、高效,为新型浮选药剂的设计与开发提供了新的方向。

(5)目前部分药剂有毒或污染环境,推广类似淀粉、聚天冬氨酸等无毒无害的药剂更加符合环保要求。通过改变传统药剂的分子组成或添加有益基团来提高药剂的选择性。

参考文献:

- [1] 唐萍芝,王京,周园园. 钨矿资源现状分析及开发对策研究[J]. 中国矿业,2016,25(S1):9-12.
TANG P Z, WANG J, ZHOU Y Y. Analysis of the current situation of global tungsten resources and suggestions[J]. China Mining, 2016, 25(S1): 9-12.
- [2] 李俊萌. 中国钨矿资源浅析[J]. 中国钨业,2009,24(6):9-13.
LI J M. On the characteristics and utilization of China's tungsten resources[J]. China Tungsten Industry, 2009, 24(6): 9-13.
- [3] 殷俐娟. 我国钨资源现状与政策效应[J]. 中国矿业,2009,18(11):1-3.
YIN L J. The status of tungsten resources and policy effects in China[J]. China Mining Magazine, 2009, 18(11): 1-3.
- [4] HENCKENS T. Scarce mineral resources: extraction, consumption and limits of sustainability[J]. Resources Conservation and Recycling, 2021, 169: 105511.
- [5] 高玉德. 我国钨矿资源特点及选矿工艺研究进展[J]. 中国钨业,2016,31(5):35-39.
GAO Y D. Tungsten resource characteristics of China and research advances of tungsten processing technologies[J]. China tungsten industry, 2016, 31(5): 35-39.
- [6] 刘良先. 中国钨矿资源及开采现状——国际钨业协会第25届年会报告[J]. 中国钨业,2012,27(5):4-8.
LIU L X. China's tungsten resources and mining status[J]. China Tungsten Industry, 2012, 27(5): 4-8.
- [7] 祁水连,侯春华. 我国钨资源利用情况分析[J]. 中国国土资源经济,2011,24(10):24-27+55.
QI S L, HOU C H. Analysis on the situation of utilization of tungsten resources in China[J]. Natural Resource Economics of China, 2011, 24(10): 24-27+55.
- [8] 高玉德. 我国钨矿资源特点及选矿工艺研究进展[J]. 中国钨业,2016,31(5):35-39.
GAO Y. Tungsten resource characteristics of China and research advances of tungsten processing technologies[J]. China Tungsten Industry, 2016, 31(5): 35-39.
- [9] 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.
ZHANG Y. Research on the performance and mechanisms of depressants for separating scheelite from calcareous gangue minerals by flotation[D]. Changsha: Central South University, 2012.
- [10] 严群,王金庆,冯博,等. 白钨矿与含钙脉石常温浮选分离药剂研究进展[J]. 金属矿山,2016(5):99-105.
YAN Q, WANG J Q, FENG B, et al. Research progress on flotation for separation between scheelite and calcium gangue mineral at room temperature[J]. Metal Mine, 2016(5): 99-105.
- [11] 于洋,孙传尧,卢炼十. 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(2):278-283+313.
YU Y, SUN C Y, LU S S. Study of floatability and crystal chemistry analysis of scheelite and calcium[J]. Journal of China University of Mining and Technology, 2013(2): 278-283+313.
- [12] 孙伟,卫召,韩海生,等. 钨矿浮选化学及其实践[J]. 金属矿山,2021(1):24-41.
SUN W, WEI Z, HAN H S, et al. Flotation chemistry of tungsten ore and its practice[J]. Metal mine, 2021(1): 24-41.
- [13] CHEN C, ZHU H, SUN W, et al. Synergetic effect of the mixed anionic/non-ionic collectors in low temperature flotation of scheelite[J]. Minerals, 2017, 7(6): 87.
- [14] 李文恒. 白钨矿浮选药剂研究进展[J]. 世界有色金属,2019(14):245-247.
LI W H. Research progress of scheelite flotation reagents[J]. World Nonferrous Metals, 2019(14): 245-247.
- [15] 卫召,孙伟,韩海生,等. 钨矿浮选工艺进展与实践[J]. 金属矿山,2021(6):60-72.
WEI Z, SUN W, HAN H S, et al. New technology and practice of tungsten ore flotation[J]. Metal Mine, 2021(6): 60-72.
- [16] 张庆鹏,刘润清,曹学锋,等. 脂肪酸类白钨矿捕收剂的结构性能关系研究[J]. 有色金属科学与工程,2013,4(5):85-90.
ZHANG Q P, LIU R Q, CAO X F, et al. Relationship between structure and property of collecting agent for fatty acids scheelite[J]. Nonferrous Metals science and Engineering, 2013, 4(5): 85-90.
- [17] 黄伟生,徐涛,韩海生,等. 苯甲羟酸铅体系与脂肪酸体系钨矿浮选原理及其应用[J]. 金属矿山,2019(8):63-70.
HUANG W S, XU T, HAN H S, et al. Fatty acid flotation versus BHA flotation of tungsten minerals and their performance in flotation practice[J]. Metal Mine, 2019(8): 63-70.
- [18] 孟庆有,袁致涛,马龙秋,等. 油酸钠与微细粒黑钨矿的作用机理[J]. 东北大学学报(自然科学版),2018,39(4):599-603.
MENG Q Y, YUAN Z T, MA L Q, et al. Interaction mechanism of sodium oleate with fine wolframite[J]. Journal of Northeastern University (Natural Science Edition), 2018, 39(4): 599-603.
- [19] YOO K. Effects of ferrous sulfate addition on the selective flotation of scheelite over calcite and fluorite[J]. Minerals, 2020, 10(10): 864.
- [20] 江庆梅,戴子林. 混合脂肪酸在白钨矿与萤石、方解石分离中的作用[J]. 矿冶工程,2012,32(2):42-44+48.
JIANG Q M, DAI Z L. Performance of mixed fatty Acids in separating scheelite from fluorite and calcite[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2012, 32(2): 42-44+48.
- [21] LIU C, FENG Q M, ZHANG G F, et al. Effect of depressants in the selective flotation of scheelite and calcite using oxidized paraffin soap as collector[J]. International Journal of Mineral Processing, 2016, 157: 210-215.
- [22] 饶维红. 云南元阳华西北钨矿选矿试验研究[J]. 矿产综合利用,2013(2):36-39.
RAO W H. Experimental research on mineral processing technology for Huaxi scheelite in Yuan yang Yunnan[J]. Mineral Comprehensive Utilization, 2013(2): 36-39.
- [23] 万宏民,曹欢,李小菲. 某难选高硫含铜白钨矿选矿试验研究[J]. 中国钨业,2020,35(1):29-35.
WAN H M, CAO H, LI X F. Processing technology of a refractory copper-bearing high-sulfur scheelite[J]. China Tungsten Industry, 2020, 35(1): 29-35.
- [24] 方夕辉,钟常明. 组合捕收剂提高钨细泥浮选回收率的试验研究[J]. 中国钨业,2007,22(4):26-28.
FANG X H, ZHONG C M. Improving tungsten recovery rate by applying combination collectors in tungsten-slime flotation[J]. China Tungsten Industry, 2007, 22(4): 26-28.
- [25] 郭亮明. 白钨矿浮选731捕收剂低温乳化试验研究[J]. 金属矿山,2002,31(7):26-29.

- GUO L M. Experimental research of the low temperature emulsification of 731 collector for scheelite flotation[J]. Metal mine, 2002, 31(7): 26–29.
- [26] WU Q W, ZHU Y M, SUN W H, et al. Adsorption mechanism of efficient flotation separation of scheelite from calcite by a novel mixed collector[J]. Molecular Liquids, 2022, 345: 116994.
- [27] 张月. 几种新型脂肪酸类捕收剂改性药剂介绍[J]. 盐湖研究, 2007, 15(2): 34–37.
- ZHANG Y. Introduction of new flotation collectors modified with fatty acid[J]. Salt lake research, 2007, 15(2): 34–37.
- [28] KUPKA N, RUDOLPH M. Froth flotation of scheelite—a review[J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2017, 28(3): 373–384.
- [29] 倪章元, 顾帼华, 陈雄, 等. ZL 捕收剂浮选分离白钨矿与含钙脉石矿物的研究[J]. 矿冶工程, 2014, 34(5): 62–65+69.
- NI Z Y, GU G H, CHEN X, et al. Separation of scheelite from calcareous minerals with ZL collector[J]. Mining and Metallurgy Engineering, 2014, 34(5): 62–65+69.
- [30] 周晓彤, 邓丽红. 新型复合捕收剂 TA 在湖南某钨矿浮选工艺的应用[J]. 矿产综合利用, 2008(6): 22–24.
- ZHOU X T, DENG L H. Application of the new-type composite collector TA in flotation technology of a scheelite ore in Hunan[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2008(6): 22–24.
- [31] 曾庆军, 林日孝, 张先华. ZL 捕收剂浮选白钨矿的研究和应用[J]. 材料研究与应用, 2007(3): 231–233.
- ZENG Q J, LIN R X, ZHANG X H. Researches and applications of scheelite flotation with ZL collector[J]. Material research and application, 2007(3): 231–233.
- [32] 周源, 吴燕玲. 白钨浮选的研究现状[J]. 中国钨业, 2013(1): 19–24.
- ZHOU Y, WU Y L. The current research situation and countermeasures of scheelite flotation[J]. China Tungsten Industry, 2013(1): 19–24.
- [33] 王纪镇, 印万忠, 张宇轩, 等. 油酸钠与十二烷基苯磺酸钠复配对白钨矿浮选的强化及机理研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2018(1): 106–110.
- WANG J Z, YIN W Z, ZHANG Y X, et al. Mechanism and effect of mixed sodium oleate sodium dodecyl benzene sulfonate on the scheelite flotation[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2018(1): 106–110.
- [34] BU Y J, LIU R Q, SUN W, et al. Synergistic mechanism between SDS and oleic acid in anionic flotation of rhodochrosite[J]. International Journal of Minerals Metallurgy and Materials, 2015, 22(5): 447–452.
- [35] GAO Z Y, BAI D, SUN W, et al. Selective flotation of scheelite from calcite and fluorite using a collector mixture[J]. Minerals Engineering, 2015, 72: 23–26.
- [36] 陆英英, 林强, 王淀佐. 萤石白钨石榴石浮选分离的新型药剂—LP 系列捕收剂[J]. 有色矿冶, 1993(1): 20–25.
- LU Y Y, LIN Q, WANG D Z. New reagent for flotation separation of fluorite scheelite garnet—LP series collector[J]. Nonferrous metallurgy, 1993(1): 20–25.
- [37] 张忠汉, 张先华, 叶志平, 等. 柿竹园多金属矿 GY 法浮钨新工艺研究[J]. 矿冶工程, 1999(4): 22–25.
- ZHANG Z H, ZHANG X H, YE Z P, et al. The study on new technique for flotation of wolfram from Shizhuyuan polymetallic ores using GY method[J]. Mining and Metallurgy Engineering, 1999(4): 22–25.
- [38] 邱显扬, 程德明, 王淀佐. 苯甲羟肟酸与白钨矿作用机理的研究[J]. 矿冶工程, 2001(3): 39–42.
- QIU X Y, CHEN D M, WANG D Z. Reaction mechanism between benzoylhydroxamic acid and scheelite[J]. Mining and metallurgy engineering, 2001(3): 39–42.
- [39] 高玉德. 黑钨细泥浮选中高效浮选剂的联合使用[J]. 有色金属(选矿部分), 2000(6): 41–43.
- GAO Y D. Combined use of high efficient flotation agents in flotation of wolframite slime[J]. Nonferrous Metals (mineral processing part), 2000(6): 41–43.
- [40] 方夕辉, 钟常明. 组合捕收剂提高钨细泥浮选回收率的试验研究[J]. 中国钨业, 2007, 22(4): 26–28.
- FANG X H, ZHONG C M. Improving tungsten recovery rate by applying combination collectors in tungsten—slime flotation[J]. China Tungsten Industry, 2007, 22(4): 26–28.
- [41] 韩兆元, 管则皋, 卢毅屏, 等. 组合捕收剂回收某钨矿的试验研究[J]. 矿冶工程, 2009, 29(1): 50–54.
- HAN Z Y, GUAN Z G, LU Y P, et al. Experimental study on recovering a certain tungsten ore using combination[J]. Mining engineering, 2009, 29(1): 50–54.
- [42] 王国生, 管则皋, 韩兆元. 湖南某白钨矿选矿试验研究[J]. 矿产综合利用, 2008(3): 9–12.
- WANG G S, GUAN Z G, HAN Z Y. Experimental research on mineral processing technologies for recovering scheelite in Hunan[J]. Mineral comprehensive utilization, 2008(3): 9–12.
- [43] 肖庆苏, 李长根, 康桂英. 柿竹园多金属矿 CF 法浮选钨主干全浮选矿工艺研究[J]. 矿冶, 1996(3): 26–32.
- XIAO Q S, LI C G, KANG G Y. Study on technological flowsheets for flotation process of Shizhuyuan polymetallic ore with CF method[J]. Metallurgy, 1996(3): 26–32.
- [44] DONG L Y, QIN W Q, JIAO F, et al. Flotation separation of scheelite and calcite using mixed cationic—anionic collectors[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2018, 38(4): 61–64.
- [45] 胡岳华, 王淀佐. 烷基胺对盐类矿物捕收性能的溶液化学研究[J]. 中南矿冶学院学报, 1990(1): 31–38.
- HU Y H, WANG D Z. Solution chemistry study of alkyl amine collecting salt-type minerals[J]. Journal of Central South University of Mining and Metallurgy, 1990(1): 31–38.
- [46] WANG J J, GAO Z Y, GAO Y S, et al. Flotation separation of scheelite from calcite using mixed cationic/anionic collectors[J]. Minerals Engineering, 2016, 98: 261–263.
- [47] 杨帆. 季铵捕收剂在白钨矿浮选中的应用及其作用机理研究[D]. 长沙: 中南大学, 2013.
- YANG F. Application of quaternary ammonium salts as collector in flotation of scheelite and research of the reaction mechanism[D]. Changsha: Central South University, 2013.
- [48] YANG F, SUN W, HU Y H, et al. Cationic flotation of scheelite from calcite using quaternary ammonium salts as collector: Adsorption behavior and mechanism[J]. Minerals Engineering, 2015, 81: 18–28.
- [49] NI C Q, LIU C, FANG X Z, et al. A novel collector with wide pH adaptability and high selectivity towards flotation separation of scheelite from calcite[J]. Minerals Engineering, 2020, 158: 106606.
- [50] 田建利, 肖国光, 黄光耀, 等. 两性浮选捕收剂合成研究进展[J]. 湖南有色金属, 2012, 28(1): 13–16+60.
- TIAN J L, XIAO G G, HUANG G Y, et al. Research advance on synthesis of amphoteric flotation collectors[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2012, 28(1): 13–16+60.
- [51] 胡岳华, 王淀佐. 新型两性捕收剂浮选萤石、重晶石、白钨矿的研究[J]. 有色金属(选矿部分), 1989(4): 10–13+4.

- HU Y H, WANG D Z. Study on flotation of fluorite, barite and scheelite with new amphoteric collector[J]. Nonferrous Metal (mineral processing part), 1989(4): 10–13+4.
- [52] LI H, LIU M X, LIU Q. The effect of non-polar oil on fine hematite flocculation and flotation using sodium oleate or hydroxamic acids as a collector[J]. Minerals Engineering, 2018, 119: 105–115.
- [53] 刘安. 非极性油辅助十二胺混溶捕收剂提效机理研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2015.
- LIU A. Synergistic mechanism of non-polar oil assisted dodecylamine miscible collector [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2015.
- [54] 王洪岭, 高玉德. 广东惠东某含铜白钨矿石浮选试验[J]. 现代矿业, 2018, 34(6): 112–115+119.
- WANG H L, GAO Y D. Experiment on flotation of a scheelite containing copper in Huidong, Guangdong Province [J]. Modern Mining, 2018, 34(6): 112–115+119.
- [55] 邹勤, 胡新红, 杨长安, 等. 湖南某白钨矿选矿工艺的研究[J]. 矿业工程, 2016, 14(5): 25–28.
- ZOU Q, HU X H, YANG C A, et al. Study of beneficiation technology for a scheelite mine in Hunan province[J]. Mining Engineering, 2016, 14(5): 25–28.
- [56] 张虹, 蓝卓越. 安徽某低品位白钨矿浮选试验研究[J]. 矿产综合利用, 2018(2): 20–24.
- ZHANG H, LAN Z Y. Experimental research on flotation of a low-grade scheelite ore in Anhui province[J]. Comprehensive Utilization of Minerals, 2018(2): 20–24.
- [57] 周晓彤, 李英霞, 邓丽红, 等. 白钨矿与含钙脉石浮选分离的研究[J]. 中国矿业, 2014, 23(2): 107–111+115.
- ZHOU X T, LI Y X, DENG L H, et al. Flotation separation of scheelite from calcium gangue minerals[J]. China Mining, 2014, 23(2): 107–111+115.
- [58] 杨晓峰, 刘全军, 张宏伟. 硅酸钠在白钨矿精选过程中的抑制机理研究[J]. 矿冶, 2017, 26(3): 9–12+18.
- Yang X F, Liu Q J, Zhang H W. Study on inhibition mechanism of sodium silicate by scheelite cleaning flotation[J]. Metallurgy, 2017, 26(3): 9–12+18.
- [59] 朱一民. 浮选白钨的几个问题[J]. 有色矿山, 1999(2): 31–34.
- ZHU Y M. Some Issues about scheelite flotation[J]. Nonferrous mines, 1999(2): 31–34.
- [60] 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(4): 20–25.
- YAN W P, XIONG L, CHEN X Q. Application environment and mechanism of water glass in scheelite flotation[J]. China Tungsten Industry, 2014(4): 20–25.
- [61] SILVA J, BALTAR C, GONZAGA R, et al. Identification of sodium silicate species used as flotation depressants[J]. Mining, Metallurgy & Exploration, 2012, 29(4): 207–210.
- [62] 张英, 胡岳华, 王毓华, 等. 硅酸钠对含钙矿物浮选行为的影响及作用机理[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(9): 2366–2372.
- ZHANG Y, HU Y H, WANG Y H, et al. Effects of sodium silicate on flotation behavior of calcium-bearing minerals and its mechanism[J]. Journal of Nonferrous Metals of China, 2014, 24(9): 2366–2372.
- [63] 艾光华, 易琮, 邹海滨. 江西某白钨矿浮选试验研究[J]. 中国钨业, 2016, 31(6): 3–8.
- AI G H, YI Z, WU H B. Experimental flotation on a scheelite ore of Jiangxi[J]. China tungsten industry, 2016, 31(6): 3–8.
- [64] WEI Z, HU Y H, HAN H S, et al. Selective flotation of scheelite from calcite using $\text{Al}-\text{Na}_2\text{SiO}_3$ polymer as depressant and $\text{Pb}-\text{BHA}$ complexes as collector[J]. Minerals Engineering, 2018, 120: 29–34.
- [65] 王纪镇, 印万忠, 孙忠梅. 方解石和六偏磷酸钠对白钨矿浮选的协同抑制作用及机理[J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(8): 1645–1652.
- WANG J Z, YIN W Z, SUN Z M. Effect and mechanism of co-depressant of calcite and sodium hexametaphosphate on scheelite flotation[J]. Journal of Nonferrous Metals of China, 2018, 28(8): 1645–1652.
- [66] KUANG J Z, ZOU Z L, HUANG Z Y, et al. Surface dissolution of scheelite under different regulators and its effect on flotation behavior[J]. Minerals Engineering, 2021, 164: 106811.
- [67] 陈金明. 云南某白钨矿 731 常温浮选工艺试验[J]. 中国钨业, 2013, 28(2): 31–34.
- CHEN J M. Flotation test at room temperature of a scheelite ore[J]. China Tungsten Industry, 2013, 28(2): 31–34.
- [68] MOON YOUNG JUNG, JAY HYUN PARK, KYOUNGKEUN YOO. Effects of ferrous sulfate addition on the selective flotation of scheelite over calcite and fluorite[J]. Minerals, 2020(10): 864.
- [69] 孙伟, 胡岳华, 覃文庆, 等. 钨矿浮选药剂研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2000(3): 42–46.
- SUN W, HU Y H, TAN W Q, et al. The status quo about research of flotation reagent for wolfram-mineral-recovery[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2000(3): 42–46.
- [70] 邹海滨, 李继福, 袁勤智, 等. 回收某硫化矿尾矿中白钨的选矿试验研究[J]. 中国钨业, 2017, 32(3): 36–41.
- WU H B, LI J F, YUAN Z Q, et al. Beneficiation of scheelite recovery from a sulfide ore tailings[J]. China Tungsten Industry, 2017, 32(3): 36–41.
- [71] 张英, 王毓华, 胡岳华, 等. 白钨矿与萤石、方解石电子结构的第一性原理研究[J]. 稀有金属, 2014, 38(6): 1106–1113.
- ZHANG Y, WANG Y H, HU Y H, etc. First-Principle theory calculation of electronic structures of scheelite, Fluorite and Calcite[J]. Rare metals, 2014, 38(6): 1106–1113.
- [72] JIAO F, DONG L Y, QIN W Q, et al. Flotation separation of scheelite from calcite using pectin as depressant[J]. Minerals Engineering, 2019, 136: 120–128.
- [73] DONG L Y, WEI Q, QIN W Q, et al. Effect of iron ions as assistant depressant of citric acid on the flotation separation of scheelite from calcite[J]. Chemical Engineering Science, 2021, 241: 116720.
- [74] FOUCAUD Y, FILIPPOVA IV, FILIPPOV LO. Investigation of the depressants involved in the selective flotation of scheelite from apatite, fluorite, and calcium silicates; Focus on the sodium silicate/sodium carbonate system[J]. Powder Technology, 2019, 352: 501–512.
- [75] 李海普, 蒋玉仁, 曹学锋, 等. 变性淀粉的合成及其性能[J]. 矿冶工程, 2001(4): 29–32.
- LI H P, JIANG Y R, CAO X F, et al. Synthesis of modified starch and its performance[J]. Mining engineering, 2001(4): 29–32.
- [76] 王强强. 白钨、萤石和方解石浮选分离淀粉类抑制剂及抑制机理研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2018.
- WANG Q Q. Study on the flotation separation of starch inhibitors and inhibition mechanism of scheelite, fluorite and calcite[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2018.
- [77] CHEN C, SUN W, ZHU H L, et al. A novel green depressant for flotation separation of scheelite from calcite[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2021, 31(8): 2493–2500.
- [78] 孙东阳, 张磊, 张太雄, 等. 硫酸铝作为活化剂的浮选试验及其活化机理探讨[J]. 黄金, 2017, 38(11): 58–60.
- SUN D Y, ZHANG L, ZHANG T X, et al. Flotation test and activation mechanism of aluminum sulfate as activator[J]. Gold, 2017, 38(11):

58 – 60.

[79] DONG L, JIAO F, QIN W, et al. Activation effect of lead ions on scheelite flotation: adsorption mechanism, AFM imaging and adsorption model[J]. Separation and Purification Technology, 2018, 209: 955 – 963.

[80] 艾光华,徐晓衣,邬海滨,等. 江西某低品位白钨矿选矿试验研究[J]. 有色金属工程,2017,7(1):44 – 48 + 81.

AI G H, XU X Y, WU H B, et al. Experimental research on beneficiation of a low – grade scheelite in Jiangxi[J]. Nonferrous metal engineering, 2017, 7(1): 44 – 48 + 81.

[81] 周晓彤,林日孝. GY 法浮选黑白钨新工艺的研究[J]. 矿产综合利用,2000(2):1 – 4.

ZHOU X T, LIN R X. New technological research on flotation of wolframite and scheelite using GY chelating collector[J]. The comprehensive utilization of mineral resources, 2000(2): 1 – 4.

[82] HAN H S, HU Y H, SUN W, et al. Novel catalysis mechanisms of benzohydroxamic acid adsorption by lead ions and changes in the surface of scheelite particles[J]. Minerals Engineering, 2018, 119: 11 – 22.

[83] 李爱民,卫召,韩海生,等. 行洛坑钨矿配合物捕收剂黑白钨混合浮选新工艺生产实践[J]. 金属矿山,2021(6):73 – 79.

LI A M, WEI Z, HAN H S, et al. Production practice of a new mixed flotation process for wolframite and scheelite based on complex collector in Xingluokeng tungsten mine[J]. Metal mine, 2021(6): 73 – 79.

[84] CHEN Z, SUN C, YIN W, et al. An investigation of the mechanism of using iron chelate as a collector during scheelite flotation[J]. Minerals Engineering, 2019, 131: 146 – 153.

Research Progress of Scheelite Flotation Reagents

LI Xiaokang¹, ZHANG Ying^{1,2}, GUAN Zhenhao¹, YANG Hu¹

1. Faculty of Land and Resources Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, Yunnan, China;
2. State Key Laboratory of Clean Utilization of Complex Non – Ferrous Metal Resources, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, Yunnan, China

Abstract : The difficulty of scheelite flotation is mainly the separation of calcium – containing gangue minerals. To achieve the separation of scheelite and calcium – containing gangue minerals, it is necessary to selectively collect scheelite and selectively inhibit calcium – containing gangue minerals. This paper analyzes the difficulties of scheelite flotation, introduces the development status, mechanism of action, reagent combination and practical application of relevant collectors and regulators with flotation reagents as the breakthrough point, and objectively evaluates the advantages and disadvantages of various reagents. The development of scheelite flotation reagents in the future is envisioned, aiming at achieving efficient flotation enrichment of scheelite, reduce production costs and reduce environmental pollution.

Keywords: scheelite; flotation; collector; regulator

引用格式:李小康,张英,管侦皓,杨虎. 白钨矿浮选药剂研究进展[J]. 矿产保护与利用,2022,42(2):14 – 24.

LI Xiaokang, ZHANG Ying, GUAN Zhenhao, YANG Hu. Research progress of scheelite flotation reagents[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022, 42(2): 14 – 24.