

白钨矿浮选研究现状

李淑菲¹, 李强²

(1. 中国恩菲工程技术有限公司矿山事业部, 北京 100038; 2. 中国有色金属建设股份有限公司, 北京 100029)

摘要: 概述了白钨矿的性质特征, 总结了近年来白钨矿浮选药剂新进展及应用和新型白钨矿浮选设备的发展, 并指出了白钨矿浮选药剂和设备的发展方向。

关键词: 白钨矿; 浮选药剂; 浮选设备

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.03.004

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2019) 03-0017-05

钨是一种稀有金属, 也是重要的战略金属, 被广泛应用于冶金机械、石油化工、航空航天和国防等领域。自然界中已发现的钨矿物有 20 多种, 其中最具工业价值的主要有白钨矿和黑钨矿。我国钨资源储量丰富, 约占世界的 41%, 其中白钨矿约占钨矿总量的 71%。但是我国大部分的白钨矿为难选矽卡岩型, 嵌布粒度较细且品位低, 常与铜铅铋等有色金属伴生或共生, 脉石矿物主要是与白钨矿可浮性相近的含钙脉石^[1]。随着我国易选黑钨矿资源的日渐枯竭, 开发低品位白钨矿高效回收技术势在必行。

1 白钨矿的性质

白钨矿, 化学式为 CaWO_4 , 颜色常为 (白) 灰或棕黄, 含 WO_3 理论值为 80.53%。晶体结构为正方晶系, 性脆, 通常产状为块状或细粒状, 有时以假黑钨矿形态存在。矿床类型主要为细脉浸染型和矽卡岩型, 根据白钨矿石类型不同, 又可分为白钨-硅酸盐矿物 (石英等) 型和白钨-含钙脉石矿物 (萤石、方解石) 型等。白钨矿、萤石和方解石等含钙矿物在矿浆体系中浮选特性相似, 均属于可溶性盐类矿物, 溶解度很大。当几种含钙矿物同时存在于矿浆中时, 含钙矿物在矿浆中

溶解产生的 WO_4^{2-} 、 F^- 和 CO_3^{2-} 等会在矿物表面发生化学反应, 导致矿物表面相互转化, 表现出相似的表面物理化学性质和可浮性, 给白钨矿和萤石、方解石的浮选分离带来困难^[2]。因此白钨矿与含钙脉石矿物的高效分离一直是困扰白钨浮选的世界性难题。

2 白钨矿浮选药剂的研究现状及应用

白钨矿选别有浮选法、重选法、磁选法, 由于白钨矿可浮性较好, 对于嵌布粒度较细的白钨矿常用浮选法回收。白钨矿浮选有加温法 (即彼德罗夫法) 和常温法。常温法适用于以石英为主要脉石矿物的少数白钨矿, 我国大部分白钨选厂都是采用加温法。白钨矿浮选常用的捕收剂主要是阴离子捕收剂。阴离子捕收剂又包括脂肪酸类、羟肟酸以及螯合类、磺酸类、膦酸类捕收剂^[3]。

2.1 捕收剂的研究现状及应用

脂肪酸类是白钨矿浮选最常用的捕收剂, 主要有油酸、油酸钠、妥尔油及其皂类、731 或 733 氧化石蜡皂等, 因其优良的捕收性能, 已广泛应用于白钨矿浮选实践。然而, 脂肪酸类捕收剂在低温下难于溶解和分散, 导致浮选指标变差, 白钨矿难以充分回收, 造成资源浪费。研究人员常

收稿日期: 2018-03-06

作者简介: 李淑菲 (1987-), 女, 工程师, 主要从事选矿及咨询工作。

采用添加乳化剂和非极性表面活性剂或对脂肪酸引入高极性的基团或不饱和键以改善药剂在低温条件下的溶解性能。郭亮明^[4]针对731捕收剂在冬季低温条件下分散性差,选择性不高的问题,通过添加复合乳化剂对731进行乳化,成功实现了低温条件下白钨矿浮选,不仅降低了731捕收剂的用量,而且提高了其选择性,降低了企业的生产成本。朱海玲^[5]研究发现,添加不同种类的非离子表面活性剂可有效改善油酸钠对白钨矿的捕收性能,其中以异构醇聚氧乙烯醚效果最好。其机理可能是聚氧乙烯醚和油酸钠在白钨矿表面发生共吸附,油酸钠吸附在白钨矿表面后,聚氧乙烯醚以分子形式穿插其间,降低了油酸根离子之间的排斥作用,从而增加油酸钠在白钨矿表面的吸附量,增强白钨矿表面的疏水性。刘明宝^[6]等针对内蒙古某低品位白钨矿采用改性脂肪酸RA915为捕收剂,通过一粗五精两扫的常温闭路浮选流程,在给矿 WO_3 含量0.16%条件下,可获得 WO_3 品位为55.31%,回收率为63.92%的白钨精矿。

羟肟酸类捕收剂能与白钨矿表面定位离子 Ca^{2+} 作用形成比较稳定的四元环或五元环螯合物,发生离子-分子共吸附作用,也是白钨矿常用的捕收剂之一。高玉德等通过吸附量测试、红外光谱测试、Zeta电位测试等手段研究了羟肟酸与白钨矿的作用机理。试验结果表明,在pH值为8~10时,环己甲基羟肟酸对白钨矿的捕收能力强于苯甲羟肟酸,更容易在白钨矿表面发生吸附。苯甲羟肟酸与白钨矿表面钙离子反应,发生化学吸附^[7]。虞肖昶等以癸酸羟肟酸钠作捕收剂对湖北某低品位白钨矿展开浮选试验研究,试验结果表明癸酸羟肟酸钠是一种白钨矿高效捕收剂,其对白钨矿的捕收能力较731更强,且用量更少。在给矿 WO_3 含量0.40%的条件下,经过一段粗选,能得到钨品位为3.16%,回收率为80%的钨粗精矿^[8]。中南大学胡岳华、孙伟等最新研究发现^[9-10],将 Pb^{2+} 与苯甲羟肟酸提前混合,反应后的产物作为捕收剂比传统的以 Pb^{2+} 作为活化剂,然后加入苯甲羟肟酸作

为捕收剂可显著提高对白钨矿、锡石的选择性捕收能力。该捕收剂在柿竹园多金属矿成功进行了工业应用,钨综合回收率提高8%。目前正在宁化行洛坑钨矿推广应用。研究发现金属盐类配位捕收剂M-COMPLEX对白钨矿具有良好的选择性捕收能力,而对脉石矿物萤石没有捕收能力或捕收能力很弱。捕收剂M-COMPLEX的使用可实现黑白钨矿的常温精选,相比于传统的黑白钨矿加温精选工艺,回收率有显著提高^[11]。

近年来,为了强化白钨矿与含钙脉石矿物的浮选分离,提高白钨矿资源利用率,研究人员开发了一系列新型高效白钨矿捕收剂,如广州有色金属研究院研制的ZL、DH和湖南有色金属研究院研发的SD系列捕收剂等。研究发现^[12]二辛基二甲基溴化铵(DDAB)是一种新型高效的白钨矿常温精选捕收剂,在弱碱性条件下可实现白钨矿与方解石浮选分离,其主要机理为在该pH值条件下,利用白钨矿与方解石表面电性差别,DDAB选择性吸附在白钨矿表面。ZL是一种新型白钨矿高效捕收剂,系长碳羟酸皂化混合物。徐凤平针对湖南某低品位矽卡岩型白钨矿采用常温731浮选工艺,药剂消耗量大和生产指标偏低的问题,通过采用ZL捕收剂,调整磨矿细度、浮选浓度等措施,降低了药剂用量并显著提高了浮选指标^[13]。湖南某白钨矿含 WO_3 0.24%,脉石矿物主要是方解石、萤石,属于高钙白钨矿。陈远林^[14]等采用以植物油脚为原料开发的DH作白钨的捕收剂,在常温粗选中获得 WO_3 品位为1.26%、回收率为73.66%钨粗精矿。相比于传统捕收剂731,钨回收率提高8%以上,而DH用量仅为731用量的一半。

不同捕收剂组合使用可以发挥药剂的协同作用,提高对矿物的捕收能力和选择性。研究人员通过量子化学计算、表面张力测定等方法对组合药剂作用机理做了研究。试验结果表明,组合药剂各组分在矿浆溶液中及矿物表面均可发生相互作用。组合捕收剂在矿物表面产生协同作用的机理,主要包括共吸附、疏水端加长、促进吸附以

及改善溶液环境等^[15]。云南某白钨矿为云母-白钨片麻岩型矿石，属低品位难选白钨矿。黄发兰等^[16]进行了731与GYB、GYR与GYB、731与十二烷基苯磺酸钠组合用药试验。试验结果表明，组合捕收剂对白钨矿的捕收能力均强于单一731捕收剂，且731与十二烷基苯磺酸钠组合捕收剂对白钨矿捕收能力最强。江西某多金属矽卡岩型白钨矿，有用矿物嵌布粒度细，脉石矿物方解石和萤石含量较高，属于复杂难选低品位白钨矿。艾光华等采用组合捕收剂GYB+GYR，在给矿 WO_3 品位0.35%条件下，经过“一粗三精两扫”的常温粗选闭路试验，可获得含 WO_3 品位10.67%、回收率为79.15%的白钨粗精矿^[17]。

2.2 调整剂的研究现状及应用

白钨矿浮选常用pH调整剂主要有碳酸钠、氢氧化钠或二者组合使用。碳酸钠主要用于含方解石较多的矽卡岩型白钨矿，氢氧化钠主要用于萤石含量高而方解石含量低的白钨矿。抑制剂有水玻璃类、磷酸盐类、氟硅酸钠等，近年来研究人员在改性水玻璃、组合抑制剂、新型抑制剂方面取得了可喜进展^[2,18]。

向水玻璃中添加酸、金属离子、铵盐等，可活化水玻璃，提高其对脉石矿物的选择性抑制能力。张忠汉等采用改性水玻璃作为抑制剂，在小型试验和工业试验中均获得较好的指标。在原矿含 WO_3 1.45%的条件下，获得品位为68.19%，回收率为82.16%的白钨精矿^[19]。艾光华采用组合抑制剂 $Na_2SiO_3 + Al_2(SO_4)_3$ 处理江西某复杂难选低品位白钨矿，有效抑制了脉石矿物，取得了较好的指标^[17]。亢建华^[20]等针对河南某白钨矿品位低、含钙脉石矿物含量高的特点，探索了水玻璃、酸化水玻璃、ATM三种抑制剂对脉石矿物的抑制效果。试验结果表明，三种抑制剂单独使用时，ATM对脉石矿物抑制效果最好，酸化水玻璃次之，水玻璃最差，ATM与酸化水玻璃同时使用效果优于单一抑制剂。某低品位矽卡岩型白钨矿采用常温一次粗选一次扫选，粗精矿加温精选的工艺，

但是由于含钙脉石矿物的影响，导致粗精矿品位低，增加了后续加温精选的成本。王延锋等通过试验研究发现，高效抑制剂CC比水玻璃和改性水玻璃对方解石、萤石类含钙脉石矿物具有更好地抑制效果，并且通过增加一段预精选能够有效提高白钨粗精矿品位，降低了后续加温精选的成本^[21]。云南某白钨矿，脉石主要为方解石、白云石等碳酸盐类矿物，且矿石伴生有多种低品位金属硫化物。郭海宁等提出预先脱硫-白钨矿浮选-酸浸除杂的选冶联合工艺流程，并在白钨粗选应用新型高效调整剂TY-19，在原矿 WO_3 品位1.10%条件下，试验室闭路试验可获得白钨精矿 WO_3 品位66.89%，回收率为80.52%的较好指标^[22]。

3 白钨矿浮选设备的新进展

3.1 细粒浮选机新进展

细颗粒矿物具有动量小，比表面积大、表面能高的特点，导致气泡与矿物颗粒碰撞概率低，目的矿物与脉石矿物非选择性团聚严重，从而影响了细粒级目的矿物的浮选回收。为解决细颗粒矿物因质量效应和表面效应所造成的浮选难题，研究人员将离心力场引入浮选，创造了离心力场浮选机。离心力场浮选机一方面提高了微细粒矿物的动量，从而提高了矿粒与气泡之间的碰撞概率和粘附效率，另一方面矿浆高速旋转，层与层之间产生较强的剪切运动，旋转的矿浆又与气泡发生碰撞运动，有效减少了细粒矿物的非选择性团聚及脉石矿物的夹带^[23]。谢朝学等通过在传统的机械搅拌式浮选机内添加波纹板，减小了气泡直径，增加了微细粒矿物与气泡的碰撞概率，并有效降低了脉石矿物的夹带。通过对铜矿、金矿、大鳞片石墨矿等矿物的对比试验发现，充填介质浮选机比传统浮选机能有效提高微细粒矿物回收率1.5%左右^[24]。长沙矿冶研究院研发的CFC系列高效微细粒浮选机，实现了“管流紊态矿化与静态分选”有机结合，实现了微细粒级矿物(<0.038 mm)的高效回收。通过其在湖南某金矿的工业试验发现，相比

传统浮选机，CFC 高效微细粒浮选机具有富集比高、浮选速度快、更加节能的特点^[25]。

3.2 浮选柱新进展

浮选柱具有结构简单、安全节能、富集比高、可简化浮选流程等特点。矿物颗粒与气泡逆流碰撞，矿浆紊流强度低，适用于细颗粒矿物回收。按照矿化方式的不同，浮选柱主要分为射流浮选柱、充填介质浮选柱、旋流-静态微泡浮选柱等。为了减小气泡直径，增加气泡与微细颗粒矿物的碰撞概率，提高微细粒矿物的回收率，研究人员探索了新型发泡方式，例如电解发泡、超声波发泡等。

电浮选柱^[26]通过外置的电解产气装置产生微泡，气泡在柱底叶轮的高速搅拌作用下与矿浆充分混合，强化了矿物颗粒与气泡的碰撞。阳华玲等利用电浮选柱处理微细粒级香炉山钨尾矿（-0.013 mm 90%），与普通浮选机相比，采用电浮选柱获得的钨粗精矿品位提高了 0.57%，回收率提高了 8.54%。黄光耀等^[27]利用微泡浮选柱对湖南安化湘安钨业公司白钨矿展开半工业与工业试验，试验结果表明微泡浮选柱能从浮选尾矿中回收微细粒级白钨，5~38 μm 粒级的回收率达到 65%。

3.3 浮选柱-机联合

浮选柱-机联合工艺，既可以发挥浮选柱富集比高的特点，又可以发挥浮选机回收率高的特点。郭明杰等针对河南栾川地区某伴生钼矿矽卡岩型白钨矿床精选段作业微细粒级白钨损失高的特点，前后分别探索了全浮选机工艺、全浮选柱工艺、柱-机联合工艺。经生产实践表明，柱-机联合浮选工艺流程，可有效提高精选段白钨矿连生体的回收率，白钨精矿的品位与回收率均高于全浮选机浮选工艺和全浮选柱浮选工艺^[28]。黄虎辉^[29]将湖南某钨多金属选厂的浮选柱-机联合工艺的指标与全浮选机工艺的指标进行了对比分析，得出如下结论：浮选柱-机联合工艺的选矿指标显著提高，钨粗精矿品位提高了 9.23%，回收率提高了 9.26%，柱-机联合工艺在技术和经济指标上较

全浮选机工艺有着显著的优势。

4 结 论

(1) 随着易选钨资源的日益减少，白钨矿贫、细、杂的特点越来越明显，开发白钨矿高效回收技术迫在眉睫。

(2) 浮选药剂的研究主要在于利用白钨矿与含钙脉石矿物表面性质的差异，通过量子化学和分子设计等手段，研发高选择性、低用量、环保的捕收剂与抑制剂。

(3) 白钨矿浮选设备的研发主要是通过新型发泡装置的研究、添加不同的力场或流场、浮选机+浮选柱联合配置等，强化白钨矿与脉石矿物的分离，提高微细粒级白钨矿的回收。

参考文献：

[1] 黎继永, 谢贤, 童雄, 等. 低品位白钨矿选矿技术的发展[J]. 矿产综合利用, 2015(4):1-6, 11.

[2] 方浩, 艾光华, 刘艳飞. 白钨矿选矿工艺研究现状及发展趋势[J]. 中国钨业, 2016,31(3):27-31.

[3] 王其宏, 章晓林, 李康康, 等. 白钨矿浮选药剂的研究进展[J]. 中国钨业, 2015,30(6):21-27.

[4] 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(7):26-28.

[5] 朱海玲, 覃文庆, 陈臣, 等. 阴-非离子复配表面活性剂对白钨矿的低温捕收性能及其应用[J]. 中国有色金属学报, 2016,26(10):2188-2196.

[6] 刘明宝, 杨超普, 阎赞, 等. 高硫难选白钨矿选矿回收技术研究[J]. 矿产综合利用, 2017(1):27-31.

[7] 高玉德, 邱显扬, 韩兆元. 羟肟酸浮选白钨矿的机理[J]. 中国有色金属学报, 2015,25(5):1339-1344.

[8] 虞肖旻, 潘志权. 羟肟酸类捕收剂浮选某低品位白钨矿的研究[J]. 武汉工程大学学报, 2017,39(5):409-414.

[9] Haisheng Han. Fatty acid flotation versus BHA flotation of tungsten minerals and their performance in flotation practice, International Journal of Mineral Processing, Volume 159, 2017, Pages 22-29, ISSN 0301-7516.

[10] Mengjie Tian. Study on the mechanism and application of a novel collector-complexes in cassiterite flotation, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Volume 522, 2017, Pages 635-641, ISSN 0927-7757.

- [11] 张焯, 韩海生, 孙伟, 等. 基于新型配位捕收剂的黑白钨常温精选新工艺 [J]. 中国钨业, 2016, 31(3): 19-26.
- [12] 杨帆, 杨耀辉, 刘红尾, 等. 新型季铵盐捕收剂对白钨矿和方解石的常温浮选分离 [J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(5): 1448-1454.
- [13] 徐凤平, 冯其明, 张发明, 等. 湖南某低品位白钨矿全常温浮选生产实践 [J]. 有色金属工程, 2015, 5(1): 54-57.
- [14] 陈远林, 周晓彤, 邓丽红, 关等. 高钙白钨矿浮选新药剂试验研究 [J]. 材料研究与应用, 2017, 11(4): 264-268.
- [15] 徐龙华, 田佳, 巫侯琴, 等. 组合捕收剂在矿物表面的协同效应及其浮选应用综述 [J]. 矿产保护与利用, 2017(2): 107-112.
- [16] 黄发兰, 马英强, 印万忠, 等. 组合捕收剂浮选回收云南某白钨矿的选矿试验研究 [J]. 有色金属: 选矿部分, 2016(1): 78-82.
- [17] 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.
- [18] 李有余, 张英, 宋国军, 等. 三种含钙矿物抑制剂研究进展及机理 [J]. 中国钨业, 2016, 31(01): 52-57.
- [19] 张忠汉, 张先华, 林日孝, 等. 难选白钨矿选矿新工艺的研究 [J]. 广东有色金属学报, 2000(2): 84-87.
- [20] 亢建华, 孙伟, 陈臣, 等. 提高河南某钨钼矿石白钨粗精矿品位试验 [J]. 金属矿山, 2016(3): 91-94.
- [21] 王延锋, 亢建华, 孙伟, 等. 新型抑制剂在栾川某低品位白钨矿浮选中的应用 [J]. 矿产保护与利用, 2017(4): 44-47.
- [22] 郭海宁, 王李鹏. 云南某碳酸盐类复杂白钨矿选矿工艺研究 [J]. 矿山机械, 2014, 42(3): 79-83.
- [23] 卢世杰, 李晓峰. 浮选设备发展趋势 [J]. 铜业工程, 2008(2): 1-5.
- [24] 谢朝学, 袁慧珍. 充填式浮选机选别细粒矿物效果比较 [J]. 云南冶金, 2008(1): 23-26.
- [25] 黄光耀, 曹玉川, 李希山, 等. 新型微细粒浮选机与机械搅拌浮选机的对比工业试验研究 [J]. 有色金属: 选矿部分, 2012(2): 64-66.
- [26] 黄光耀, 冯其明, 欧乐明, 等. 浮选柱法从浮选尾矿中回收微细粒级白钨矿的研究 [J]. 稀有金属, 2009, 33(2): 263-266.
- [27] 阳华玲, 朱超英. 微细粒浮选柱的研究现状及其新进展 [J]. 湖南有色金属, 2014, 30(5): 11-16.
- [28] 郭明杰, 王延锋, 程春见. 柱-机联合流程优化河南某白钨矿精选工艺研究 [J]. 中国钨业, 2016, 31(3): 50-54.
- [29] 黄虎辉. 某选厂浮选柱应用的技术经济分析 [J]. 矿业研究与开发, 2016, 36(10): 72-75.

Current Research Situation of Scheelite Flotation

Li Shufei¹, Li Qiang²

(1.China Enfi Engineering Corporation, Beijing, China; 2. China Nonferrous Metal Industry's Foreign Engineering and Construction Co., Ltd., Beijing, China)

Abstract: The present paper introduces the characteristic of scheelite and summarizes the new scheelite flotation reagents and new scheelite flotation equipment. The paper also Indicates the development direction of scheelite flotation reagents and equipment .

Keywords: Scheelite flotation; Flotation reagents; Flotation equipment