

文章编号:1673-9981(2018)01-0008-05

白钨矿浮选药剂研究现状^{*}

李天光^{1,2}, 邱显扬¹, 周晓彤¹

1. 广东省资源综合利用研究所, 稀有金属分离与综合利用国家重点实验室, 广东省矿产资源开发和综合利用重点实验室, 广州 广东 510650; 2. 中南大学 资源加工与生物工程学院, 湖南 长沙 410083

摘要:概述了白钨矿浮选捕收剂与调整剂的种类及其作用机理, 重点介绍了近年来研究开发的白钨矿新型调整剂和新型捕收剂的性能, 阐述了组合抑制剂和组合捕收剂在白钨浮选中的应用, 指出了高效抑制剂、捕收剂今后的研究方向。

关键词:白钨矿; 调整剂; 捕收剂; 药剂组合

中图分类号:TD954

文献标识码:A

钨作为一种稀有金属, 广泛应用于众多领域。随着黑钨矿及易选别白钨矿资源逐步消耗殆尽, 目前我国面临钨资源短缺困境, 如何高效合理地开发利用资源储量大的白钨矿就显得至关重要^[1]。含钙脉石矿物常与白钨矿伴生, 可浮性相似, 在浮选过程中会对白钨矿的浮选产生很大干扰, 难以有效分离, 影响白钨精矿品位。因此, 选择对白钨矿捕收能力强、选择性好的捕收剂, 以及对萤石、方解石等含钙脉石矿物具有高选择性的抑制剂尤为关键^[2]。

1 调整剂种类及其应用

为提高白钨矿浮选的选择性, 需加入合适的调整剂, 以调节矿浆 pH 值、抑制脉石矿物上浮, 活化白钨矿, 提高其可浮性等。

1.1 pH 值调整剂

在白钨矿浮选中, 常用 NaOH、Na₂CO₃ 和 CaO 等来调节矿浆 pH 值。在高萤石、低方解石的白钨矿浮选中, 常选用 NaOH 作为 pH 值调整剂; 在方解石含量较多的矽卡岩型白钨矿的浮选中, 常选用

Na₂CO₃ 作为 pH 调整剂^[3]。用 CaO 调节矿浆 pH, 可改变脉石矿物表面电性, 溶解的 Ca²⁺ 吸附于含钙脉石矿物表面, 使其表面电位由负到正, 而白钨矿表面仍带负电。王建军等^[4]用 CaO+Na₂CO₃ 组合调节矿浆 pH 为 11.0、硅酸钠为抑制剂、733 为捕收剂, 可以实现常温下白钨矿与萤石和方解石的有效分离, 并发现硅酸钠在这 3 种矿物表面的吸附量即生成硅酸钙的难易程度, 由高到低为萤石>方解石>白钨矿。

1.2 抑制剂

白钨矿抑制剂主要分为无机抑制剂和有机抑制剂两大类。为了增强抑制剂对脉石矿物的选择性抑制能力, 研究者对新型高效抑制剂以及组合抑制剂进行了大量的研究。

1.2.1 无机抑制剂

硅酸盐类和磷酸盐类是常用的白钨矿无机抑制剂。在硅酸盐类中水玻璃的应用最广泛^[2], 实践证明, 水玻璃的最佳模数(SiO₂/Na₂O)为 2.4~2.8。一般认为, 水玻璃水解产生的 HSiO₃⁻ 和 H₂SiO₃ 吸附在白钨矿表面, 使其亲水而起抑制作用; 亦有学者^[5]

收稿日期:2018-01-16

^{*} 基金项目: 广东省省级科技计划项目(2015B070701022); 广州市科技计划科学研究专项(201504010011); 广东省科学院专项(2017GDASX-0109)

作者简介: 李天光(1991-), 男, 江苏徐州人, 硕士研究生。

认为除 HSiO_3^- 和 H_2SiO_3 外,水玻璃中胶态的 SiO_2 也能起抑制作用.叶雪均等^[6]以 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{SiO}_3$ 为调整剂进行白钨矿粗选,然后添加大量 Na_2SiO_3 进行常温精选,对 WO_3 品位 0.22% 的原矿,获得 WO_3 品位 69.84%、回收率 70.76% 的白钨精矿.

除水玻璃系列药剂外,在白钨矿浮选实践中磷酸盐类抑制剂也被广泛应用.于洋^[7]等研究发现,六偏磷酸钠对含钙脉石矿物的选择性抑制作用在于:矿物表面 $\text{Ca}-\text{X}$ 强度较弱,矿物表面 Ca^{2+} 容易与六偏磷酸钠作用而掩蔽于液相中,从而使矿物表面与捕收剂作用的活性质点减少.

1.2.2 有机抑制剂

有机抑制剂也是白钨矿浮选中常用的抑制剂,具有种类多、原料广、环保、可根据需求设计官能团和分子量等优势.有机抑制剂按照分子量大小可分为小分子抑制剂和大分子抑制剂两类.白钨矿浮选中常用的小分子抑制剂主要有草酸、柠檬酸、酒石酸及乳酸等,大分子有机抑制剂主要有单宁、淀粉、拷胶、羧甲基纤维素、糊精及腐植酸钠等^[8].张英等^[9]研究发现在矿浆中聚丙烯酸钠排开矿物表面的水分子与矿物发生吸附,其吸附能均为负值,在自然 pH 条件下聚丙烯酸钠对 3 种矿物的抑制强弱为萤石 > 方解石 > 白钨矿.大分子有机抑制剂具有用量低、效率高的特点,对大分子抑制剂进行改性,可提高其抑制的选择性.研究其作用机理,将成为抑制剂的研究方向^[10].

1.2.3 组合抑制剂

组合抑制剂是混合用药的重要组成部分,药剂的组合使用已经是浮选药剂领域的重要发展方向.实践证明,相对于单一添加抑制剂,抑制剂的混合使用可明显增强对脉石矿物的选择抑制性,改善泡沫矿化,减少中矿循环负荷,提高白钨矿的浮选指标,具有广泛的应用前景.

实践表明,对成分复杂的矿石,仅添加水玻璃并不能充分抑制脉石矿物.为了强化水玻璃的选择抑制性能,可添加含多价金属阳离子 Al^{3+} , Cr^{3+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} 的盐类等作为助抑制剂^[11].多价金属阳离子与羟基作用可促进硅酸钠水解生成硅酸胶体,或与硅酸钠水解产物作用生成复合硅酸盐胶体,增强水玻璃抑制效果.杨晓峰^[12]在云南文山州白钨矿浮选试验中,采用硅酸钠 + FeSO_4 为组合抑制剂,矿浆 pH 值 10.5,捕收剂为 733,取得白钨矿精矿 WO_3 品位 63.17%、回收率 86.32% 的较佳

指标.

使用水玻璃系列药剂与其他抑制剂组合,能提高抑制剂的选择抑制性.亢建华等^[13]发现使用 $\text{ATM} + \text{酸化水玻璃}$ 作组合抑制剂,可以发挥协同效果.郭玉武等^[14]在针对云南某矽卡岩型白钨矿的选矿试验研究中,采用 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{GS}$ (GS 主要成分为乙二酸盐类混合物)为组合抑制剂,试验指标理想.

1.3 活化剂

Pb^{2+} 离子是钨矿浮选最有效的活化剂.程新朝^[15]研究 CF 法浮选钨过程中硝酸铅的作用,硝酸铅的主要活化成分是 Pb^{2+} 离子和 PbOH^+ 离子. CF 药剂与吸附于白钨矿和黑钨矿表面的 Pb^{2+} 离子和 PbOH^+ 离子发生化学反应,生成 CF 药剂的金属螯合物.严伟平^[16]指出 PbOH^+ 离子能与白钨矿表面作用而吸附于矿物表面,使矿物表面的负电降低或荷正电,从而增大对阴离子捕收剂的静电引力,提高白钨矿的可浮性.针对江西某复杂难选低品位白钨矿,艾光华^[17]采用羧甲基纤维素为矿浆调整剂, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 为白钨矿活化剂, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 为组合抑制剂, $\text{GYB} + \text{GYR}$ 为白钨矿的组合捕收剂,最终获得 WO_3 品位 61.89%、回收率 63.83% 的白钨精矿.

2 捕收剂种类及其应用

白钨矿捕收剂主要分为:阴离子捕收剂、阳离子捕收剂、两性捕收剂和非极性捕收剂四类,其中阴离子捕收剂最为常用.阳离子捕收剂与两性捕收剂在实验室取得了良好的浮选效果,但是在实际生产中面临诸多问题,应用较少.非极性捕收剂一般作为辅助药剂调整泡沫结构,强化疏水作用,促进疏水团聚的形成,常与其他捕收剂协同作用.此外,研究者们成功研究出一些新型高效捕收剂及组合捕收剂,并对它们与矿物作用的机理做了一些研究.

2.1 阴离子捕收剂

阴离子捕收剂主要包括:脂肪酸类、磺酸类、膦酸类和螯合类捕收剂等.

2.1.1 脂肪酸类捕收剂

脂肪酸及其皂类可用作白钨矿的捕收剂,如塔尔油、环烷酸、棉子油皂及氧化石蜡皂等,其中油酸类是最常用的白钨矿捕收剂.这类捕收剂与含钙矿物大多是通过羧基与矿物表面 Ca^{2+} 发生化学吸附

或生成钙盐沉淀,实现对矿物的捕收。这类捕收剂的捕收能力较强,但选择性较差,抗硬水、低温等性能差^[10]。因此,需要对脂肪酸类捕收剂进行改性、改型或组合用药,如对脂肪酸引入高极性的基团或不饱和键以改善溶解性能、提高抗低温的能力,或者进行生物改性或化学改性,引入具有选择性作用的基团来提高其选择性。

近年来开发了一些脂肪酸类新型捕收剂,如 TAB-3,TA,ZL,EA-715,BK418 等。周晓彤等^[18]采用新型捕收剂 TAB-3,分别对白钨-萤石型和白钨-方解石型白钨矿进行浮选试验,均获得较好的选矿指标。针对湖南某钨矿采用重选法难回收白钨矿,周晓彤等^[19]采用新型捕收剂 TA,配合调整剂和抑制剂,小型试验和扩大连续试验中均获得较好的选矿指标。对湖南某 WO_3 0.36% 低品位白钨矿,吴鑫等^[20]用高效浮选捕收剂 ZL 进行浮选试验,采用常温粗选-加温精选工艺流程,最终获得 WO_3 品位 73.16%、回收率 89.32% 的白钨精矿。赵卫夺等^[21]在单矿物浮选试验中,采用 EA-715 有效分离了白钨矿与脉石矿物。EA-715 在白钨矿、萤石和方解石表面以化学吸附为主,在石英表面以物理吸附为主。

在对脂肪酸类药剂进行改型、改性及组合使用研究的同时,还应深入研究矿物与该类药剂的作用机理,以及药剂结构与捕收能力和选择性的关系,以有效用药,提高资源综合利用率,减少药剂对环境的影响。此外,还需拓宽药剂原料来源,降低药剂成本。

2.1.2 磺酸类及膦酸类捕收剂

烃基磺酸钠是磺酸盐类捕收剂的代表性药剂,其捕收性质与脂肪酸类相似^[8]。张遵^[22]使用高温、低温磺化油酸钠产物 SA-60 和 SA-10 进行白钨矿浮选试验,获得的钨精矿回收率分别为 90.69% 和 92.92%,优于生产用的皂化钠。

膦酸类捕收剂可与金属离子形成四元环或六元环。陆英英等^[23]设计合成了 LP(异丙基烷基膦酸)系列捕收剂。采用烷基为 C_8H_{17} 的 LP-8 对萤石-白钨矿、萤石-石榴石混合矿进行浮选分离,分选效果较好。

磺酸类和膦酸类捕收剂的选择性好,在实验室条件下已取得较好的指标,但因药剂成本过高,难以单独使用,需配合脂肪酸类捕收剂组合用药。

2.1.3 螯合类捕收剂

用螯合类捕收剂作为白钨矿捕收剂,在白钨矿浮选中取得较好的效果。目前,使用较多的螯合类捕

收剂是 GY 系列和 CF 系列,另有一些新型螯合类捕收剂如 CKY,F-305,OXB,还有些尚处于实验室阶段,暂未推广使用。邱显扬等^[24]发现在 pH 为 4.7~13.7 时,苯甲羟肟酸与白钨矿表面的定位离子 Ca^{2+} 发生 O,O 螯合而形成五元环螯合物,发生离子与分子共吸附作用,从而增大了苯甲羟肟酸在白钨矿表面的吸附量,达到最佳浮选效果。周新民等^[25]采用新捕收剂 CF-06,综合回收金尾矿中的白钨矿,获得 WO_3 品位 50.71%、回收率 71.06% 的钨精矿。

螯合类捕收剂可在目的矿物表面生成稳定的螯合物,其捕收性和选择性都较好。但药剂合成复杂,生产成本低,对环境有影响,有时需要 Pb^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} 等金属离子预先活化目的矿物^[26]。

2.2 阳离子捕收剂

阳离子捕收剂主要是脂肪胺类捕收剂,如十二胺、十二烷基三甲基氯化铵、十二烷基二甲基苄基氯化铵^[27]以及十二胺醋酸盐^[28]等。白钨矿的表面电位比其它脉石矿物的更负,有利于阳离子捕收剂吸附在白钨矿表面,为阳离子表面活性剂捕收白钨矿提供了理论根据。Hu Y. H. 等^[29]使用双八烷基二甲基溴化铵(BDDA)浮选分离白钨矿和方解石时,发现 BDDA 通过静电作用吸附在白钨矿表面,其浮选效果比油酸更佳。

阳离子捕收剂是白钨矿较有前途的浮选药剂,有很大的发展空间,尤其是胺类阳离子捕收剂,但因其价格昂贵,难以满足众多选矿厂的要求。因此,不仅要研究开发捕收能力强、选择性好、适用范围广的阳离子捕收剂,还要降低该类药剂的价格。

2.3 两性捕收剂

两性捕收剂主要是氨基酸类捕收剂,因其分子结构特点使其可在从强酸到强碱较宽的 pH 范围应用,适应各种矿物的浮选。胡岳华、王淀佐^[30]研究了两性捕收剂 β -胺基烷基膦酸和 β -胺基烷基亚膦酸酯对萤石、重晶石、白钨矿的捕收性能,其中 β -胺基烷基膦酸能较好地分离萤石/重晶石和萤石/白钨矿。

2.4 组合捕收剂

根据药剂的协同作用,科研工作者通过常规药剂和新药剂组合使用、对药剂进行复配或改性以及添加辅助表面活性剂等方法来改善药剂的捕收性能,并开发出一系列高效组合捕收剂,在复杂难选白钨矿的浮选分离中起到了重要作用。

在利用组合捕收剂浮选回收云南某低品位白钨矿的试验研究中,黄发兰等^[31]采用捕收剂 731+GYB、GYR+GYB 及 731+SDBS 作为白钨矿浮选的捕收剂,均比采用单一捕收剂 731 获得的浮选指标好。GYB 与 ZL 是由广州有色金属研究院自主研发的钨矿捕收剂,韩兆元等^[32]发现 GYB 与 ZL 的组合存在正协同作用,对品位 WO_3 0.81% 原矿,获得了 WO_3 品位 30.07%、回收率 88.79% 的粗精矿。

在研发高效组合捕收剂的试验中,有研究者在白钨矿捕收剂中引入其他氧化矿捕收剂,使其与白钨矿捕收剂组合使用,获得较好的效果,这也是一种寻求高效组合捕收剂的思路。脂肪酸甲酯磺酸盐 MES 用于磷矿浮选可获得较好的指标,而 733 与 MES 组合后,白丁^[33]研究发现这两种药剂在白钨矿表面发生了化学吸附,吸附能力比单一药剂强,而对萤石与方解石的吸附能力较弱。使用 OXB(主要成分为 733)与 MES 的组合捕收剂,对于 WO_3 品位 0.57% 的原矿,最终获得 WO_3 品位 65.76%、回收率 66.04% 的白钨精矿。

组合捕收剂比单一捕收剂用量低、成本低,且捕收能力和选择性相对更强,能获得良好的白钨矿精矿指标。

3 结 语

从近几年白钨矿浮选的研究来看,新药剂的开发、药剂的改性及不同类型药剂的组合使用是白钨矿浮选药剂的研究趋势。其中阳离子捕收剂和大分子有机抑制剂对白钨矿与脉石浮选分离有较好的效果,是白钨矿较有前途的浮选药剂。药剂的组合使用可发挥药剂之间的协同效应,对白钨矿浮选有着积极的作用。

虽然白钨矿药剂的研究开发取得一些进展,但存在价格昂贵、对环境污染严重等诸多问题,难以满足众多选矿厂的要求。因此,研究开发浮选效果好、成本低、对环境友好的白钨矿药剂,是我们选矿工作者的努力方向。

参考文献:

[1] 孙延绵. 论我国白钨资源现状及其开发利用[J]. 矿业研究与开发, 2003(S1): 69-72.
[2] 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.

[3] 沈慧庭, 宫中桂. 白钨矿浮选中方解石的影响及消除影响的方法和机理研究[J]. 湖南有色金属, 1996(2): 36-39.
[4] 王建军, 高志勇, 孙伟, 等. 白钨矿常温浮选基础研究[J]. 金属矿山, 2016(2): 66-71.
[5] 孙伟, 宋韶博. 水玻璃及其在白钨矿浮选中的应用和分析[J]. 中国钨业, 2013(4): 22-25.
[6] 叶雪均, 刘军, 刘智林. 某低品位白钨矿浮选试验研究[J]. 中国钨业, 2006(5): 20-23.
[7] 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(2): 278-283.
[8] 周源, 吴燕玲. 白钨浮选的研究现状[J]. 中国钨业, 2013, 28(1): 19-24.
[9] 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/OL]. 稀有金属, 2014(6): 1106-1113.
[10] 胡红喜, 周晓彤, 邱显扬, 等. 白钨矿浮选药剂及其应用[J]. 中国钨业, 2010(4): 19-22.
[11] 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.
[12] 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.
[13] 亢建华, 孙伟, 陈臣, 等. 提高河南某钨钼石墨白钨粗精矿品位试验[J]. 金属矿山, 2016(3): 91-94.
[14] 郭玉武, 王全亮, 魏党生, 等. 云南某低品位白钨矿常温浮选工艺研究[J/OL]. 矿产保护与利用, 2015(3): 29-33.
[15] 程新朝. 钨矿物和含钙矿物分离新方法 & 药剂作用机理研究 II——药剂在矿物表面作用机理研究[J]. 国外金属矿选矿, 2000(7): 16-21.
[16] 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.
[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(1): 44-48.
[18] 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(2): 107-111.
[19] 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.
[20] 吴鑫, 杨英杰. ZL 捕收剂浮选湖南某低品位白钨矿的试验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2015(2): 34-38.
[21] 赵卫夺, 曾子高, 肖松文. 新型捕收剂 EA-715 浮选分离白钨矿的行为及作用机理研究[J]. 矿冶工程, 2011(4): 41-44.
[22] 张遵. 新型钨钼选矿捕收剂的合成应用[D]. 洛阳: 河南科技大学, 2010.
[23] 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.

[24] 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.

[25] 周新民,徐靖,宋翔宇. 灵宝某金矿白钨尾矿综合回收试验研究[J]. 矿产保护与利用, 2011(Z1): 83-87.

[26] 许鸿国,翁存建,高莉,等. 白钨矿浮选药剂研究现状及展望[J]. 有色金属科学与工程, 2014, 5(3): 76-80.

[27] 李仕亮,王毓华. 胺类捕收剂对含钙矿物浮选行为的研究[J]. 矿冶工程, 2010, 30(5): 55-58.

[28] HICYILMAZ C, ATALAY U, OZBAYOGLU G. Selective flotation of scheelite using amines [J]. Minerals Engineering, 1993(3): 313-320.

[29] HU Y H, YANG F, SUN W. The flotation separation of scheelite from calcite using a quaternary ammonium salt as collector[J]. Minerals Engineering, 2011(1): 82-84.

[30] 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.

[31] 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.

[32] 韩兆元. 组合捕收剂在黑钨矿、白钨矿混合浮选中的应用研究[D]. 长沙:中南大学, 2009.

[33] 白丁. MES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, 2014.

Research status of scheelite flotation reagents

LI Tianguang^{1,2}, QIU Xianyang¹, ZHOU Xiaotong¹

1. *Guangdong Institute of Resources Comprehensive Utilization, State Key Laboratory of Rare Metals Separation and Comprehensive Utilization, Guangdong Provincial Key Laboratory of Mineral Resource Development and Comprehensive Utilization, Guangzhou 510650, China*; 2. *School of Resource Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China*

Abstract: The types and mechanisms of collectors and regulators for scheelite flotation are summarized. The properties of new type of efficient collectors and inhibitors developed in recent years are introduced. Moreover, the application of combined collectors and combined inhibitors in the process of scheelite flotation is illustrated. And the direction of efficient collectors and inhibitors in the future is outlooked.

Key words: scheelite; regulator; collector; reagent combination