

文章编号:1673-9981(2018)03-0225-06

# 新型捕收剂在白钨矿浮选中作用机理的研究\*

李天光<sup>1,2</sup>, 周晓彤<sup>1</sup>

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:** 单矿物试验表明, 以化工废料为原料合成的新型捕收剂 D<sub>16</sub>-4 对白钨矿的选择性、捕收能力强于传统药剂氧化石蜡皂(731)。表面动电位测定和红外光谱分析表明, 在 pH=11.0 的强碱性矿浆中, 水玻璃和捕收剂 D<sub>16</sub>-4 均以化学作用吸附在白钨矿、萤石和方解石表面; 在大量水玻璃的作用下, D<sub>16</sub>-4 在白钨矿表面仍有强烈的化学吸附, 而在方解石和萤石表面的吸附减弱。与常规药剂 731 相比, 用 D<sub>16</sub>-4 可更有效地实现白钨矿与方解石、萤石的浮选分离。

**关键词:** 白钨矿; 新型捕收剂; 可浮性; 作用机理

**中图分类号:** TD91

**文献标识码:** A

在选矿厂广泛使用的脂肪酸类白钨矿捕收剂一般药剂耗量大, 不仅增加了选矿成本, 也消耗大量的能源。因而降低药剂成本是当前和未来钨矿物捕收剂研发的重点方向, 也是开发利用难选白钨资源的有效保证<sup>[1-2]</sup>。以化工废料为原料合成的新型白钨矿捕收剂 D<sub>16</sub>-4, 不仅可大幅度降低药剂成本, 而且可变废为宝, 减小工业废弃物对环境的影响。研究新型捕收剂 D<sub>16</sub>-4 对白钨矿和含钙脉石矿物可浮性的影响以及与矿物表面的作用机理, 可为开发出浮选效果好、成本低、对环境友好的白钨矿药剂奠定基础。

## 1 单矿物试验研究

### 1.1 试验矿样和药剂

试验单矿物为白钨矿、萤石和方解石。矿样经人工锤碎、手选后, 用陶瓷球磨机将矿样干磨至粒度-0.074mm, 再用淘洗盘进行二次去杂, 经湿筛、晾干后制作成试验矿样。分析检测表明, 白钨矿纯度为 99.29%, 萤石和方解石的纯度均大于 99%。白钨矿单矿物多元素分析结果列于表 1。

表 1 白钨矿单矿物多元素分析结果

Table 1 Multi-element analysis results of pure scheelite

元素	WO <sub>3</sub>	Fe	SiO <sub>2</sub>	P
品位/%	80.08	0.024	0.64	0.001

试验所用的捕收剂为氧化石蜡皂(731)和新型捕收剂 D<sub>16</sub>-4。调整剂 NaOH 和 HCl 均为分析纯, 水玻璃(Na<sub>2</sub>O·6SiO<sub>2</sub>)、731 以及新型捕收剂 D<sub>16</sub>-4 均为工业品。

### 1.2 单矿物浮选试验流程及矿物检测

每次称取 2 g 矿样, 用 XFGC II 型 30mL 浮选机, 按图 1 所示的流程进行单矿物浮选试验, 浮选的泡沫产品及槽内产品分别过滤、烘干称重, 计算回收率。

用 Zeta-Plus 分析仪测定药剂作用前后矿物表面的 ζ 电位。使用美国 Nicolet 公司生产的 FTIR-740 型傅里叶变换红外光谱仪分析药剂在矿物表面的吸附状态。

### 1.3 矿浆 pH 对白钨矿可浮性的影响

在不添加水玻璃、捕收剂用量为 100 mg/L 的

收稿日期: 2018-06-11

\* 基金项目: 广东省省级科技计划项目(2015B070701022, 2017B030314046, 2015B020215010); 广州市科学院专项(2017GDASCX-0109)

作者简介: 李天光(1991-), 男, 江苏徐州人, 硕士研究生。

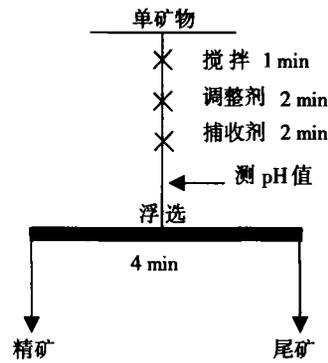


图 1 单矿物浮选试验流程图

Fig. 1 The flowsheet of pure mineral flotation experiment

条件下,用 HCl 和 NaOH 调节矿浆 pH 值,分别考查使用捕收剂 731 与新型捕收剂 D<sub>16</sub>-4 时,pH 对白钨矿可浮性的影响,试验结果如图 2 所示.由图 2 可知,在酸性条件下白钨矿的可浮性较差,在碱性条件下新型捕收剂 D<sub>16</sub>-4 表现出比 731 更强的捕收能力,且在强碱性(pH=11.0)条件下 D<sub>16</sub>-4 对白钨矿的浮选效果最好.

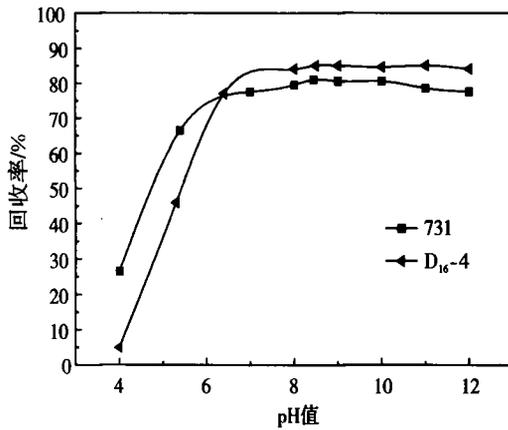


图 2 白钨矿回收率与 pH 的关系

Fig. 2 Flotation recovery of scheelite as a function of pH

### 1.4 捕收剂用量对白钨矿可浮性的影响

在矿浆 pH=11.0、不添加水玻璃的条件下,分别考查捕收剂 731 与新型捕收剂 D<sub>16</sub>-4 用量对白钨矿可浮性的影响,试验结果如图 3 所示.

由图 3 可知,在强碱性(pH=11.0)浮选体系中,当捕收剂用量较低时(低于 80 mg/L),两种捕收剂对白钨矿的捕收能力相似.随捕收剂用量增加,高于 120 mg/L 时,白钨矿回收率趋于稳定,新型捕收剂 D<sub>16</sub>-4 表现出比传统药剂氧化石蜡皂(731)更强的捕收能力,可提高白钨矿回收率 8% 以上.

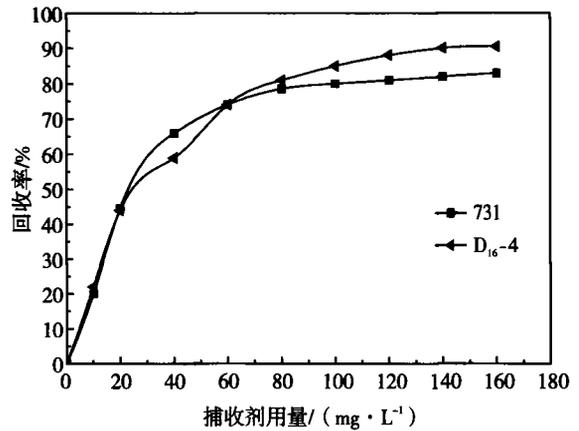


图 3 捕收剂用量对白钨矿可浮性的影响

Fig. 3 Effect of collector dosage on flotation performance of scheelite

### 1.5 捕收剂对矿物的选择性捕收性能

在碱性条件下,脂肪酸类捕收剂对萤石和方解石均有较强的捕收能力,要实现白钨矿与萤石、方解石的浮选分离,需添加抑制剂来抑制方解石和萤石,本试验中选用水玻璃作抑制剂.

在矿浆 pH=11.0、捕收剂 731 与新型捕收剂 D<sub>16</sub>-4 用量均为 120 mg/L 的条件下,考查水玻璃用量对白钨矿、萤石及方解石可浮性的影响,试验结果如图 4~图 6 所示.

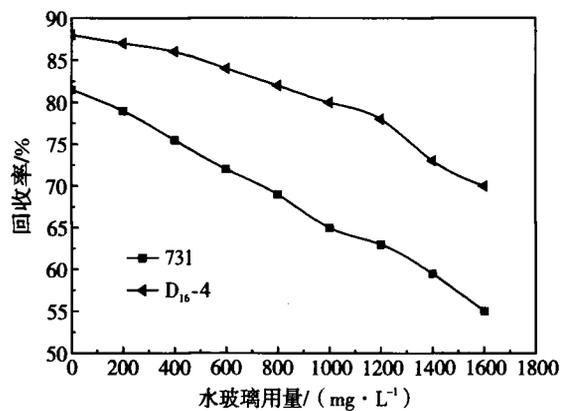


图 4 水玻璃用量对白钨矿可浮性的影响

Fig. 4 Effect of sodium silicate dosage on flotation performance of scheelite

由图 4~6 可知,随着水玻璃用量的增加,白钨矿、方解石和萤石回收率均呈下降趋势.当水玻璃用量为 1600 mg/L 时,新型捕收剂 D<sub>16</sub>-4 仍对白钨矿有较强的捕收能力,回收率约 70%,回收率降低 20%;731 捕收白钨矿的回收率仅为 55%,降低了

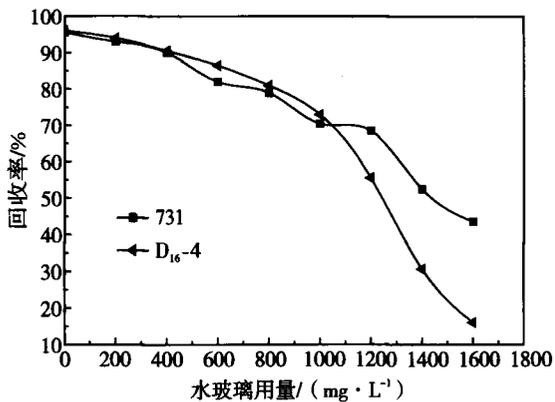


图 5 水玻璃用量对方解石可浮性的影响

Fig. 5 Effect of sodium silicate dosage on flotation performance of calcite

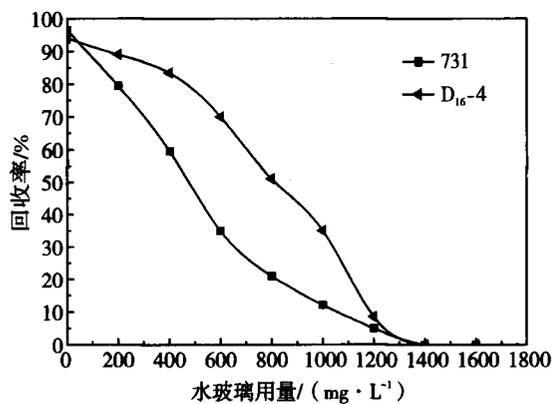


图 6 水玻璃用量对萤石可浮性的影响

Fig. 6 Effect of sodium silicate dosage on flotation performance of fluorite

26.5%；用 D<sub>16</sub>-4 浮选方解石时，水玻璃对方解石的抑制明显，回收率降低 80%，而用 731 捕收方解石时，回收率仍有 43.5%，降低 52%；用 D<sub>16</sub>-4 和 731 分别作捕收剂浮选萤石时，水玻璃的加入均能较好地抑制萤石上浮。

单矿物试验表明，新型捕收剂 D<sub>16</sub>-4 对白钨矿的捕收性和选择性均比 731 强。

## 2 新型捕收剂 D<sub>16</sub>-4 与矿物表面作用机理的研究

通过测定药剂作用前后矿物表面的 ζ 电位及红外吸收光谱，对捕收能力和选择性较好的 D<sub>16</sub>-4 捕收剂在白钨矿、方解石及萤石表面的作用机理进行探究。

### 2.1 矿物表面动电位测定

用 HCl 和 NaOH 调节矿浆 pH 值，在水玻璃用量 1600 mg/L、D<sub>16</sub>-4 用量 120 mg/L 的条件下，白钨矿、方解石和萤石表面的 ζ 电位与 pH 值的关系如图 7~9 所示。

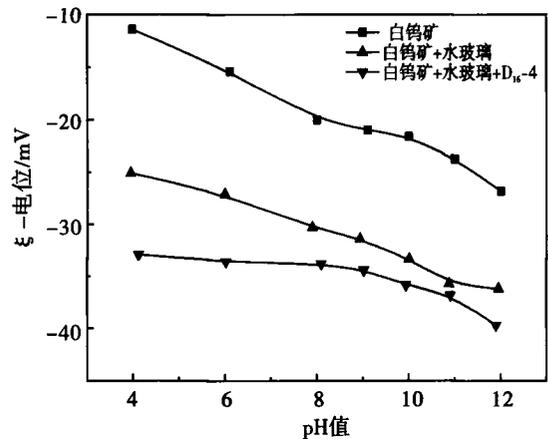


图 7 白钨矿 ζ 电位与 pH 值的关系

Fig. 7 Relationship between pH and zeta potential of scheelite

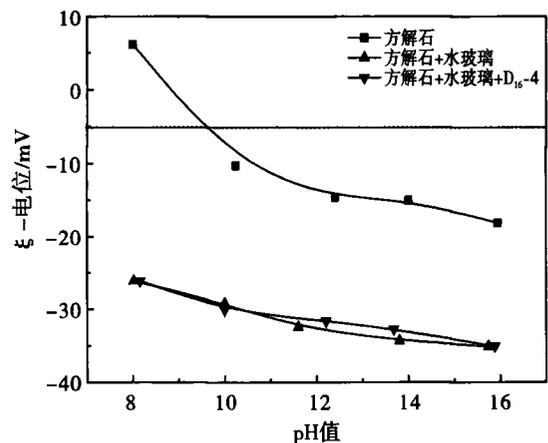


图 8 方解石 ζ 电位与 pH 值的关系

Fig. 8 Relationship between pH and zeta potential of calcite

由图 7~9 可知，随着矿浆 pH 值增加，水玻璃使萤石和方解石表面的 ζ 电位负移，且负移程度均大于白钨矿，说明水玻璃抑制萤石和方解石的能力大于白钨矿。与单独使用水玻璃相比，水玻璃和捕收剂 D<sub>16</sub>-4 联合作用使方解石和萤石表面的动电位负移程度小于白钨矿的，说明捕收剂 D<sub>16</sub>-4 较难吸附于水玻璃作用后的方解石和萤石表面，而在白钨矿表面仍有一定的吸附。

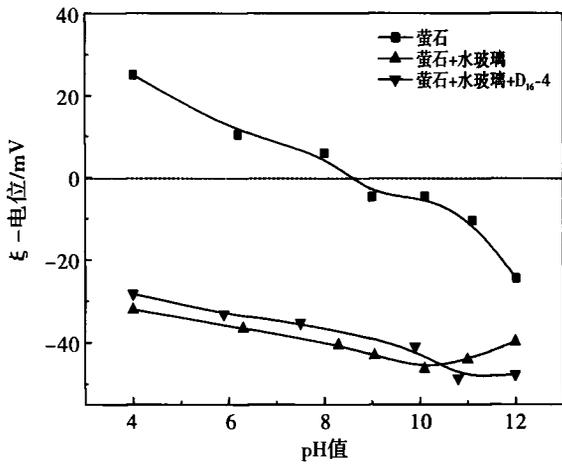


图9 萤石 ζ 电位与 pH 值的关系

Fig. 9 Relationship between pH and zeta potential of fluorite

2.2 矿物表面与药剂作用前后的红外光谱

根据红外光谱吸收峰的位置和形状来推断药剂的基团结构,通过对比药剂作用前后吸收峰的变化,来探究捕收剂 D<sub>16</sub>-4 和水玻璃与矿物表面的作用机理.图 10 为 D<sub>16</sub>-4 红外光谱图,图 11~图 13 分别为白钨矿、方解石和萤石与药剂作用前后的红外光谱<sup>[3]</sup>.

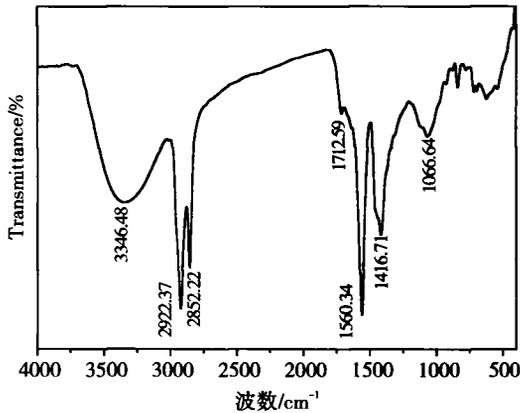
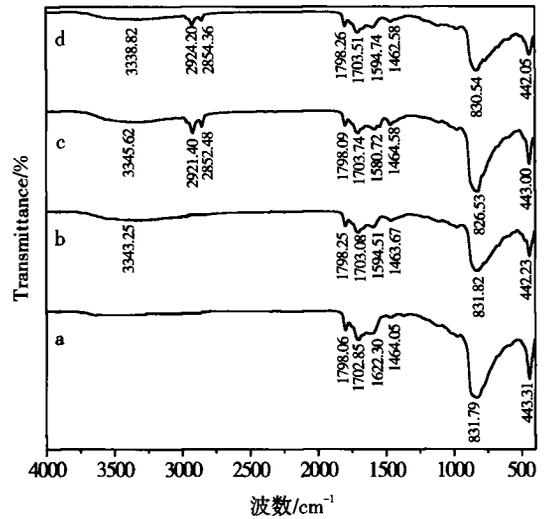


图 10 D<sub>16</sub>-4 红外光谱图

Fig. 10 Infrared spectrum of D<sub>16</sub>-4

由图 10 可知,3346.48 cm<sup>-1</sup>处为以氢键形式缔合的 O—H 键伸缩振动吸收峰;2922.37 cm<sup>-1</sup>为甲基中 C—H 键的对称振动吸收峰,2852.22 cm<sup>-1</sup>为亚甲基中 C—H 键的对称振动吸收峰;1712.59 cm<sup>-1</sup>是羧基中 C=O 的伸缩振动峰,1560.34 cm<sup>-1</sup>是羧基中的 C—O 的伸缩振动峰;1416.71 cm<sup>-1</sup>是 O—H 的平面变角振动与 C—O 伸缩振动偶合的结

果,1066.64 cm<sup>-1</sup>是 O—H 的非平面变角振动峰<sup>[4]</sup>.



曲线 a-白钨矿;曲线 b-白钨矿+水玻璃;

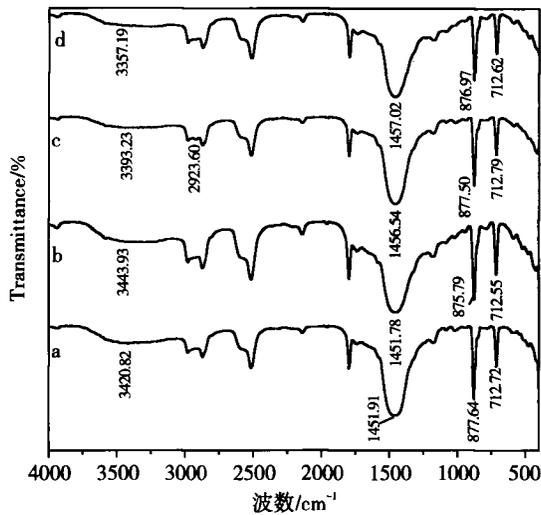
曲线 c-白钨矿+ D<sub>16</sub>-4;曲线 d-白钨矿+水玻璃+ D<sub>16</sub>-4

图 11 白钨矿表面与药剂作用前后的红外光谱图

Fig. 11 Infrared spectrum of scheelite with absorbed reagents

由图 11 可知,曲线 a 中 831.79 cm<sup>-1</sup>和 443.31 cm<sup>-1</sup>分别为 WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>离子中 W—O 键的不对称振动带和弯曲振动带.白钨矿与水玻璃作用后,曲线 b 中 3343.25 cm<sup>-1</sup>应为水玻璃间的缔合羟基伸缩振动吸收峰 3445.55 cm<sup>-1</sup>位移 102 cm<sup>-1</sup>;可能受吸附在表面的 SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>离子影响,白钨矿特征峰峰型变宽、变弱,说明两者通过化学吸附而发生作用.白钨矿与 D<sub>16</sub>-4 作用后,曲线 c 中 3345.62 cm<sup>-1</sup>处为以氢键形式缔合的 O—H 键伸缩振动吸收峰,2921.40 cm<sup>-1</sup>和 2852.48 cm<sup>-1</sup>处为甲基和亚甲基的伸缩振动吸收峰,1580.72 cm<sup>-1</sup>处为 ν<sub>as</sub>(COO<sup>-</sup>)羧基不对称伸缩振动吸收峰,831.79 cm<sup>-1</sup>吸收峰位移至 826.53 cm<sup>-1</sup>,说明 D<sub>16</sub>-4 在白钨矿表面发生了化学吸附.白钨矿与水玻璃、捕收剂 D<sub>16</sub>-4 作用后,曲线 d 显示仍有氢键形式缔合的 O—H 键伸缩振动吸收峰 3338.82 cm<sup>-1</sup>、甲基和亚甲基的伸缩振动吸收峰 2924.20 cm<sup>-1</sup>和 2854.36 cm<sup>-1</sup>以及羧基不对称伸缩振动吸收峰 1594.74 cm<sup>-1</sup>,说明在有大量水玻璃作用的条件下,捕收剂 D<sub>16</sub>-4 在白钨矿表面仍有较强的化学吸附.

由图 12 可知,曲线 a 中 1451.91 cm<sup>-1</sup>,877.64 cm<sup>-1</sup>和 712.72 cm<sup>-1</sup>三处为方解石自身的特征峰,即为非对称伸缩振动吸收峰、面外弯曲振动吸收峰



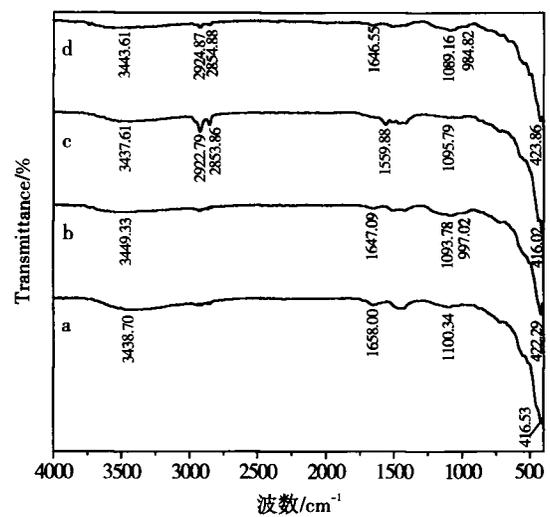
曲线 a-方解石;曲线 b-方解石+水玻璃;  
曲线 c-方解石+D<sub>16</sub>-4;曲线 d-方解石+水玻璃+D<sub>16</sub>-4

图 12 方解石与药作用前后红外光谱图

Fig. 12 Infrared spectrum of calcite with absorbed reagents

和面内弯曲振动吸收峰.方解石与水玻璃作用后,曲线 b 显示水玻璃间的缔合羟基伸缩振动吸收峰  $3343.93\text{ cm}^{-1}$ ;在  $875.79\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰,可能为  $\text{SiO}_4^{4-}$  中的  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  吸附在方解石表面使其向低波数方向偏移.说明两者通过化学吸附而发生作用.方解石与 D<sub>16</sub>-4 作用后,曲线 c 显示只在  $2923.60\text{ cm}^{-1}$  处形成了甲基的伸缩振动吸收峰,没有出现亚甲基的吸收峰; $3393.23\text{ cm}^{-1}$  为以氢键形式缔合的  $\text{O}-\text{H}$  键伸缩振动吸收峰; $1456.54\text{ cm}^{-1}$  处为  $\text{COO}^-$  的伸缩振动吸收峰.说明 D<sub>16</sub>-4 在方解石表面为化学吸附,但强度较弱.方解石与水玻璃、捕收剂 D<sub>16</sub>-4 作用后,曲线 d 显示仍有  $\text{COO}^-$  的伸缩振动吸收峰  $1457.02\text{ cm}^{-1}$ ,没有出现氢键形式缔合的  $\text{O}-\text{H}$  键、甲基和亚甲基的吸收峰.说明在有大量水玻璃作用的条件下,捕收剂 D<sub>16</sub>-4 在方解石吸附强度更弱.

由图 13 可知,曲线 a 中  $1100.34\text{ cm}^{-1}$  处为萤石的特征峰.萤石与水玻璃作用后,曲线 b 显示  $3449.33\text{ cm}^{-1}$  处为水玻璃间的缔合羟基伸缩振动吸收峰, $1647.09\text{ cm}^{-1}$  为水玻璃中的结晶水羟基振动吸收峰; $\text{SiO}_3^{2-}$  在  $1010\sim 970\text{ cm}^{-1}$  处强而宽的吸收峰使得  $997.02\text{ cm}^{-1}$  和  $1093.78\text{ cm}^{-1}$  处峰型变宽;吸收峰  $422.29\text{ cm}^{-1}$  为离子  $\text{SiO}_4^{4-}$  中  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  弯曲振动峰,说明水玻璃在萤石表面产生了强烈的化学吸附.萤石与 D<sub>16</sub>-4 作用后,曲线 c 显示  $2922.79\text{ cm}^{-1}$  和  $2853.86\text{ cm}^{-1}$  为甲基和亚甲基的伸缩振动吸收峰, $1559.88\text{ cm}^{-1}$  为羧基不对称伸缩振动吸收



曲线 a-萤石;曲线 b-萤石+水玻璃;  
曲线 c-萤石+D<sub>16</sub>-4;曲线 d-萤石+水玻璃+D<sub>16</sub>-4

图 13 萤石与药作用前后红外光谱图

Fig. 13 Infrared spectrum of fluorite with absorbed reagents

峰,说明 D<sub>16</sub>-4 在萤石表面发生了较为强烈的化学吸附.萤石与水玻璃、捕收剂 D<sub>16</sub>-4 作用后,曲线 d 显示仅在  $2924.87\text{ cm}^{-1}$  和  $2854.88\text{ cm}^{-1}$  处产生了甲基和亚甲基的伸缩振动吸收峰,且吸收峰的强度减弱,没有羧基的吸收峰,说明在大量水玻璃的作用下,捕收剂 D<sub>16</sub>-4 在萤石表面的吸附减弱.

### 3 结论

(1)单矿物试验表明,新型捕收剂 D<sub>16</sub>-4 的选择性、捕收能力强于氧化石蜡皂(731).

(2)新型捕收剂 D<sub>16</sub>-4 均以化学作用吸附在白钨矿、方解石和萤石表面,其中在白钨矿和萤石表面的吸附较强;水玻璃在白钨矿、方解石和萤石表面均产生了化学吸附,并以水玻璃间缔合羟基和  $\text{SiO}_4^{4-}$  的形式吸附,此外,在萤石表面吸附有结晶水羟基和  $\text{SiO}_3^{2-}$ ;在有大量水玻璃作用的条件下,新型捕收剂 D<sub>16</sub>-4 在白钨矿表面仍有强烈的化学吸附,而在方解石和萤石表面吸附减弱.

(3)采用新型捕收剂 D<sub>16</sub>-4,在强碱性 (pH = 11.0) 条件下,添加适量水玻璃,白钨矿与方解石、萤石的可浮性差异显著,可有效实现白钨矿与方解石、萤石的浮选分离.

#### 参考文献:

[1] 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. 武汉工业大学出版社, 2000:125,168.
- [2] 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. [4] 吴谨光. 近代傅里叶变换-红外光谱技术及应用(上) [M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1994:613-616.
- [3] 杨南如, 岳文海. 无机非金属材料图谱手册[M]. 武汉:

## The study on mechanism of new collector in the flotation of scheelite

LI Tianguang<sup>1,2</sup>, ZHOU Xiaotong<sup>1</sup>

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

**Abstract:** The single mineral test shows that the new collector D<sub>16</sub>-4 synthesized by chemical waste has a higher selective collective ability to scheelite than traditional oxidized paraffin soap (731). The surface potentiodynamic measurement and infrared spectroscopy analysis show that the water glass and the collector D<sub>16</sub>-4 are all chemically adsorbed on the surface of scheelite, fluorite and calcite in strong alkali ore pulp with pH=11.0. Under the effect of a large amount of water glass, there is still a strong chemical adsorption on the surface of the scheelite, while the surface adsorption of calcite and fluorite is weakened. Compared with the conventional agent 731, the new collector synthesized effectively realizes the flotation separation of scheelite from calcite and fluorite.

**Key words:** scheelite; new collector; floatability; action mechanism

### • 本刊开设特约文章专栏 •

为了反映材料领域的最新科技动态,宣传学科带头人,本刊增设特约文章专栏。特约文章由国家重大科研项目和基金项目的负责人、学科带头人撰写,报道内容主要包括先进材料、功能材料、金属材料、复合材料、陶瓷材料等材料类的科研成果、理论探讨、专题性或综合性的动态评述等,论文篇幅 8000 字左右。特约文章优先发表,欢迎各位专家、学者踊跃投稿。

联系电话:(020)61086285,37239026

投稿邮箱:clyjyyy@gdinm.com 或 gdys6108@163.net