某低品位共伴生混合型钨矿-萤石资源的综合回收试验研究*

郑海雷[1]，龚明辉[1,2]，杨凯志[3]

（1.云南黄金矿业集团股份有限公司， 云南 昆明 650299；
2.昆明理工大学 国土资源工程学院， 云南 昆明 650093；
3.广东省科学院资源综合利用与稀土开发研究所， 广东 广州 510650）

摘要：针对滇东南某矽卡岩型铜多金属尾矿中低品位共伴生钨-萤石资源综合利用问题，通过矿物解离度分析（≥94%）和赋存形态鉴定（白钨矿85.39%），提出了“黑白钨常温混合浮选-加温精选-萤石浮选”三级串联工艺。常温浮选以Na_2CO_3和Na_2SiO_3调控矿浆，加温精选在90℃下以NaOH为介质调整剂强化分离，萤石浮选采用改性油酸GY4与酸化水玻璃组合用药。结果表明：闭路试验获得WO_3品位为62.17%、回收率为81.30%的钨精矿，以及CaF_2品位为96.13%、回收率为89.47%的萤石精矿；与传统工艺相比，新方案钨回收率提高近4个百分点，萤石精矿CaF_2品位提升2.75个百分点；初步估算，每年至少可创造经济效益5.5亿元，减少尾矿排放约15.19万t/a。研究结果可为低品位共伴生钨-萤石尾矿的高效利用提供技术支撑。

关键词：战略矿产资源；黑白钨混合浮选；加温浮选；萤石浮选

中图分类号：TD982；TD953；TD952　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1005-2763(2026)05-0268-10

Experimental study on Comprehensive Recovery of Low Grade Associated Mixed Tungsten Ore and Fluorite Resource

Zheng Hailei[1], *Gong Minghui*[1,2], *Yang Kaizhi*[3]

(1.Yunnan Gold Mining Group Co., Ltd., Kunming, Yunnan 650299, China;
2.Faculty of Land Resources Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan 650093, China;3.Institute of Resources Utilization and Rare Earth Development, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou, Guangdong 510650, China)

Abstract: To address the comprehensive utilization of low-grade associated tungsten-fluorite resources in skarn-type copper-polymetallic tailings in southeastern Yunnan, based on an analysis of mineral liberation (≥94%) and identification of mineral forms (85.39% scheelite), a three-stage serial process consisting of “room-temperature mixed flotation of black and white tungsten ores, heated concentration and fluorite flotation” was proposed. At room-temperature, the pulp was adjusted using Na_2CO_3 and Na_2SiO_3. In the heating concentration stage, separation was enhanced at 90 ℃ using NaOH as the adjusting agent. For fluorite flotation, a combination of modified oleic acid GY4 and acidified water glass was used. The results show that the closed-circuit test produces a tungsten concentrate with a WO_3 grade of 62.17% and a recovery rate of 81.30%, as well as a fluorite concentrate with a CaF_2 grade of 96.13% and a recovery rate of 89.47%. Compared with traditional processes, the new method increases tungsten recovery by nearly 4 percentage points and raises the CaF_2 grade of fluorite concentrate by 2.75 percentage points. Preliminary estimates indicate that this initiative could generate at least 550 million yuan in economic benefits annually and reduce tailings discharge by approximately 151 900 t/a. The research findings can provide technical support for the efficient utilization of low-grade associated tungsten-fluorite tailings.

Key words: Strategic mineral resource, Mixed flotation of black and white tungsten ores, Heating flotation, Fluorite flotation

0 引言

金属钨具有高熔点、高硬度、高密度的显著特征，是硬质合金与特种钢的核心原料，“工业的牙齿”是其战略价值的形象概括[1]，在国防军工、航空航天、高新材料等关键领域具有不可替代的作用。我

* **收稿日期**：2026-01-21
基金项目：广东省属科研机构创新能力建设稳定性支持项目（25501-09）；云南省重大科技专项计划项目（202302AO370002）
作者简介：郑海雷（1985—），男，四川雅安人，硕士，高级工程师，主要从事复杂共伴生资源综合利用方面的研究。E-mail：297165714@qq.com
通信作者：龚明辉（1984—），男，云南大理人，博士研究生，正高级工程师，主要从事稀贵资源综合利用方面的研究。E-mail：88082201@qq.com

国钨矿储量约 190 万 t,占全球钨矿总储量的 60%以上,资源主要集中在华南地区南岭钨成矿带,覆盖湖南、江西、广东、广西、福建等地[2]。我国钨矿资源中白钨矿($CaWO_4$)约占 68.70%,黑钨矿((Mn,Fe)WO_4)约占 20.90%,混合型占 10.40%[3],且共伴生资源占比大,单一矿床仅占 8%。随着黑钨矿资源的逐步枯竭及选冶技术进步,低品位白钨矿及黑白钨混合矿已成为我国钨资源开发利用的主要对象[4]。我国白钨矿主要以矽卡岩型、斑岩型为主,常与天然可浮性相似的萤石(CaF_2)、方解石($CaCO_3$)等含钙矿物致密共生[1]。萤石有着"第二稀土"的美誉,是氟资源最主要的矿物原材料供给来源[5],广泛应用于冶金、半导体、新材料等高端制造及战略性新兴产业领域[6-7]。钨与萤石均于 2016 年被列入我国 24 种战略性矿产目录,低品位共伴生钨矿-萤石资源的清洁、高效开发利用,已成为保障国家资源安全、国防安全及战略新兴产业发展的重大战略需求。

白钨矿主要可分为白钨-石英型(或硅酸盐矿物)和白钨-萤石/方解石型,前者以脂肪酸为捕收剂,配合水玻璃、六偏磷酸钠等抑制剂即可取得良好的分选指标[8-9];白钨-萤石/方解石型矿石中,白钨矿与萤石、方解石均为含钙类矿物,浮选过程中界面的相似性使得三者间的分离与富集异常困难[10-11]。三者均为半溶解性盐类矿物,在特定矿浆环境下,矿物表面溶解组分发生的吸附-迁移交互作用进一步加剧了浮选行为的复杂程度[12-13]。低品位共伴生混合型钨矿资源的高效浮选依赖于浮选新理论、新技术的持续进步,含钙矿物的晶体结构和界面性质的微观差异为其高精度浮选分离提供了可能,但在工业生产中广泛应用的捕收剂仍以脂肪酸和螯合物为代表的阴离子捕收剂为主。药剂研发主要聚焦于提高捕收剂的选择性,增强调整剂的高效性,并通过药剂复配实现选择性与活性的互补。陈佳丽等[14]在系统探究新型改性阴离子捕收剂 α-溴代油酸钠(DBOA)对白钨矿与萤石的选择性分离机理的基础上,开展了矿浆 pH=8.0、DBOA 用量为 3 mg/L 的单矿物浮选试验,白钨矿、萤石回收率分别可达 92.68%、90.14%,在抑制剂木质素磺酸钠用量为 50 mg/L 时,萤石回收率仅为 17.56%,实现了二者的高效分离。左琪[15]针对脂肪酸类捕收剂选择性低及螯合捕收剂捕收能力不足的问题,提出铅、锰、汞多组元金属离子在白钨矿表面的吸附构型及协同活化白钨矿的机理,采用铅、锰、汞协同活化白钨矿纯矿物和柿竹园混合钨矿,取得了良好的分选指标。此外,由于黑钨矿与白钨矿在可浮性、晶体结构等矿物天然性质上存在显著差异,黑白钨同步混合浮选当前仍面临较大技术挑战[16]。

滇东南某矽卡岩型铜多金属矿主要有价组分为 Cu、S、WO_3 及 CaF_2,金属矿物主要为黄铜矿、黄铁矿、磁黄铁矿及少量钨矿物,脉石矿物主要为长石、石英、云母、方解石、辉石、绿泥石等。原矿采用"磨矿-铜优先浮选-活化选硫"工艺回收黄铜矿、硫化铁等硫化矿物,浮选尾矿中 WO_3、CaF_2 品位分别约为 0.26%、32.60%,$CaCO_3$ 含量为 7.19%,该尾矿属典型的低品位白钨-萤石/方解石型共伴生资源。为综合回收该铜-硫浮选尾矿中低品位共伴生钨及萤石资源,开展本次试验研究,以期为该资源后续开发利用提供技术支撑。

1 原料性质

原料化学成分分析结果见表 1,钨的化学物相分析结果见表 2,主要矿物组成及相对含量见表 3。

表 1 化学成分分析结果

Table 1 Chemical composition analysis results %

Cu	WO_3	CaF_2	Ag*	Au*	S	Pb	Zn
0.037	0.26	32.60	3.72	0.02	0.86	0.002	0.007
As	Bi	Fe	SiO_2	$CaCO_3$	MgO	Al_2O_3	
0.03	0.054	8.43	35.12	7.19	2.05	7.65	

注:* 元素含量单位为 g/t。

表 2 钨的物相分析结果

Table 2 Analysis results of tungsten phases %

相别	三氧化钨含量	钨占有率
白钨矿	0.222	85.39
黑钨矿	0.029	11.15
钨华	0.009	3.46
合计	0.260	100.00

表 3 主要矿物组成及相对含量

Table 3 Major mineral composition and relative content %

白钨矿	黄铜矿	黑钨矿	磁黄铁矿	黄铁矿	闪锌矿	毒砂
0.286	0.10	0.042	1.78	0.10	0.113	0.01
萤石	石英	长石	云母	方解石	辉石	绿泥石
31.82	12.64	20.012	10.10	9.43	7.48	2.47

由表 1 至表 3 可知,原料中主要有价成分为 WO_3、CaF_2,品位含量分别为 0.26%、32.60%,铜、

铅、锌、硫、金及银品位均较低,可回收利用价值不高;矿石中主要钨矿物为白钨矿、黑钨矿,占有率分别为85.39%、11.15%。主要金属矿物为磁黄铁矿及白钨矿,主要非金属矿为萤石,脉石矿物主要为长石、石英、云母、方解石及辉石。

2 试验方案

该矽卡岩型铜-硫浮选尾矿中,钨矿物及萤石的单体解离度均较高。原矿磨矿细度-0.074 mm占63%时,白钨矿和萤石的解离度分别为89.63%、93.22%;磨矿细度提升至-0.074 mm占73%时,两者解离度均达到94%以上。前期探索试验表明,重选与磁选所得产品产率及品位均较低,无法实现钨矿物的有效富集。鉴于该尾矿资源中黑钨矿仅占总钨的11.15%,且黑白钨交代共生,试验拟采用全浮选工艺方案,具体采用"黑白钨混合浮选-钨粗精矿加温精选-萤石浮选"工艺。

黑白钨常温混选阶段,黑钨矿天然可浮性较白钨矿差,浮选行为与Mn/Fe比、介质条件等因素高度相关[17]。前期探索性试验筛选出高效复合捕收剂GYX,可兼顾药剂的选择性与捕收能力,在Na_2CO_3+Na_2SiO_3的组合抑制作用下,可重构含钙矿物之间的相对可浮性差异,从而在常温条件下实现黑白钨与大部分硅质、钙质脉石分离。

钨粗精矿加温浮选阶段,在高温(90~95 ℃)条件下,钨粗精矿中矿物表面吸附的捕收剂分子热运动加剧,捕收剂膜在高碱矿浆条件下发生差异化解吸。与此同时,高温环境下大量水玻璃(Na_2SiO_3)水解产生的硅酸根离子(SiO_3^{2-})与脉石矿物表面的钙离子结合,生成亲水性硅酸钙沉淀层,强化抑制作用[18]。利用钨矿物与其他矿物高温下的差异化解吸及高温下水玻璃的强化抑制作用,实现钨矿物的进一步富集。

萤石浮选阶段,针对传统油酸低温性能差、选择性低的特点,选择改性油酸GY4作为捕收剂。酸化水玻璃主要以水化作用、亲水性更强的H_2SiO_3胶粒形式存在,该胶粒吸附在方解石表面而具有较强的选择性抑制能力[19]。在改性油酸GY4体系下,筛选高选择性抑制剂酸化水玻璃作为脉石抑制剂,可实现萤石与方解石等脉石矿物的分离。试验方案原则流程如图1所示。

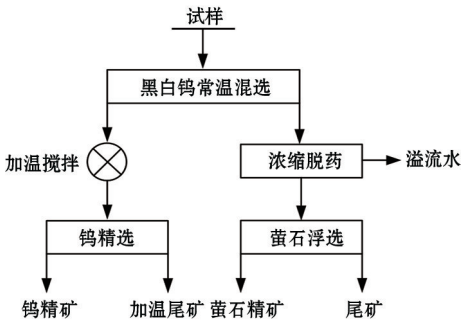


图1 试验方案原则流程

Fig.1 Principle flow chart of the test scheme

3 试验结果与讨论

3.1 黑白钨常温混合浮选试验

常温混合浮选条件试验为一粗一扫流程。

3.1.1 Na_2SiO_3用量试验

Na_2SiO_3是常用的硅、钙质脉石抑制剂。碱性条件下,Na_2SiO_3水解产生的$[SiO(OH)]_3^-$在矿浆中与矿物表面活性钙质点反应生成亲水性物质$CaSiO_3$,吸附于矿物表面使其而受到抑制[20]。研究表明,白钨矿、萤石及方解石三者表面对$CaSiO_3$的吸附量存在显著差异,抑制效果由强到弱依次为萤石、方解石、白钨矿[21]。本次常温混合浮选选用Na_2SiO_3为抑制剂,试验条件为Na_2CO_3用量2 000 g/t,GXY用量160 g/t,扫选添加GXY 20 g/t,Na_2SiO_3用量试验结果见表4。

表4 Na_2SiO_3用量试验结果

Table 4 Test results of Na_2SiO_3 dosage

Na_2SiO_3用量/(g/t)	产品名称	产率/%	品位/%		回收率/%	
			WO_3	CaF_2	WO_3	CaF_2
2 000	粗精矿	18.37	1.20	45.77	84.78	25.71
	中矿	2.80	0.11	32.65	1.18	2.80
	尾矿	78.83	0.05	29.66	14.04	71.49
	试样	100.00	0.26	32.70	100.00	100.00
3 200	粗精矿	10.96	2.01	40.69	84.73	13.66
	中矿	5.54	0.15	33.68	3.20	5.72
	尾矿	83.50	0.04	31.51	12.07	80.62
	试样	100.00	0.26	32.64	100.00	100.00
4 000	粗精矿	5.53	2.96	36.21	62.96	6.13
	中矿	3.46	0.86	33.10	11.44	3.51
	尾矿	91.01	0.07	32.35	25.60	90.36
	试样	100.00	0.26	32.58	100.00	100.00

由表4可知,随Na_2SiO_3用量增加,钨粗精矿CaF_2品位、回收率均呈逐渐下降趋势;WO_3品位逐渐上升,但用量超过3 200 g/t后,粗精矿钨回收率

降低。可见,Na_2SiO_3 对萤石抑制效果显著,但过量的 Na_2SiO_3 对钨矿物具有一定抑制效果,Na_2SiO_3 用量确定为 3 200 g/t。

3.1.2 Na_2CO_3 用量试验

白钨矿的选别通常在 pH 为 8～10 的弱碱性条件下进行,Na_2CO_3 不仅可以调节矿浆 pH,还能分散矿浆并沉淀矿浆中的 Ca^{2+}、Mg^{2+} 等金属离子,消除难免离子的不利影响。$Na_2CO_3+Na_2SiO_3$ 组合用药,其水解产生的 CO_3^{2-} 可选择性吸附于白钨矿表面,降低硅酸钠对白钨矿浮选的不利影响[22],从而强化 Na_2SiO_3 对萤石、方解石的选择性抑制。固定其他试验条件,Na_2CO_3 用量试验结果见表 5。

表 5 Na_2CO_3 用量试验结果

Table 5 Test results of Na_2CO_3 dosage

Na_2CO_3 用量/(g/t)	产品名称	产率/%	品位/%		回收率/%	
			WO_3	CaF_2	WO_3	CaF_2
0 (pH=7.0)	粗精矿	24.23	0.810	46.51	75.49	34.67
	中矿	10.20	0.190	29.15	7.45	9.15
	尾矿	65.57	0.068	27.84	17.06	56.18
	给矿	100.00	0.260	32.50	100.00	100.00
1 000 (pH=7.5)	粗精矿	22.67	0.910	45.21	79.35	31.33
	中矿	10.61	0.160	36.21	6.53	11.75
	尾矿	66.72	0.055	27.91	14.12	56.92
	给矿	100.00	0.260	32.71	100.00	100.00
1 500 (pH=8.5)	粗精矿	19.97	1.120	43.05	82.84	26.31
	中矿	6.94	0.120	32.51	3.08	6.91
	尾矿	73.09	0.052	29.85	14.08	66.78
	给矿	100.00	0.270	32.67	100.00	100.00
2 000 (pH=9)	粗精矿	11.56	1.910	40.69	84.92	14.38
	中矿	5.91	0.130	33.68	2.96	6.09
	尾矿	82.53	0.038	31.52	12.12	79.53
	给矿	100.00	0.260	32.71	100.00	100.00
3 000 (pH=9.5)	粗精矿	8.49	2.460	42.51	80.33	11.01
	中矿	4.90	0.200	35.12	3.77	5.25
	尾矿	86.61	0.048	31.68	15.90	83.74
	给矿	100.00	0.260	32.77	100.00	100.00

由表 5 可知,随 Na_2CO_3 用量增至 3 000 g/t,白钨粗精矿 WO_3 品位逐渐上升,回收率呈先上升后下降趋势,CaF_2 品位先降低后升高,回收率呈显著下降趋势。白钨矿与萤石对捕收剂存在竞争性吸附,Na_2CO_3 对萤石的抑制作用较为显著,适量添加 Na_2CO_3 可有效抑制萤石,降低其可浮性;但过量 Na_2CO_3 会对 WO_3 回收率产生不利影响。综合考虑,Na_2CO_3 用量确定为 2 000 g/t。

3.1.3 GYX 用量试验

在探索试验基础上,本次试验选择复合捕收剂 GYX 作为钨选别捕收剂。该药剂由广东省科学院资源利用与稀土开发研究所自主研发,是针对黑白钨混合矿的高效捕收剂。其以苯甲羟肟酸 GYB 为主体捕收剂,GYR 等改性脂肪酸作为辅助捕收剂,兼顾螯合捕收剂高选择性的同时,利用与脂肪酸的协同效应实现黑白钨矿的混合浮选。固定其他试验条件,混合捕收剂 GYX 用量试验结果见表 6。

表 6 GYX 用量试验结果

Table 6 Test results of GYX dosage

GYX 用量/(g/t)	产品名称	产率/%	品位/%		回收率/%	
			WO_3	CaF_2	WO_3	CaF_2
100	粗精矿	6.65	2.660	45.01	68.03	9.19
	中矿	2.93	0.510	34.06	5.75	3.06
	尾矿	90.42	0.075	31.62	26.22	87.75
	给矿	100.00	0.260	32.58	100.00	100.00
160	粗精矿	10.96	2.010	40.69	84.73	13.66
	中矿	5.54	0.150	33.68	3.20	5.72
	尾矿	83.50	0.040	31.51	12.07	80.62
	给矿	100.00	0.26	32.64	100.00	100.00
240	粗精矿	17.53	1.270	40.12	85.63	21.55
	中矿	5.47	0.160	34.62	3.37	5.80
	尾矿	77.00	0.040	30.74	11.00	72.65
	给矿	100.00	0.260	32.58	100.00	100.00

由表 6 可知,GYX 对白钨矿、萤石均有一定的捕收效果,但对萤石的捕收能力较弱。随 GYX 用量增加,钨粗精矿中 WO_3 品位逐步降低,回收率则逐渐上升;CaF_2 品位先下降后趋于平稳,回收率显著上升。为保证最终钨精矿品位并控制粗选过程中萤石的上浮,GYX 用量确定为 160 g/t。

3.2 钨粗精矿加温浮选试验

试样经一粗两扫三精常温浮选后获得的钨粗精矿产率为 1.84%,WO_3、CaF_2、$CaCO_3$、SiO_2 品位分别为 8.80%,30.63%、13.96%、8.43%,脉石主要为硅钙类矿物。本次试验钨粗精矿直接添加氢氧化钠与水玻璃,在高温(90～95 ℃)水浴恒温条件下搅拌解吸,随后进行浮选。钨粗精矿加温浮选条件试验采用一粗一扫流程。

3.2.1 加温搅拌时间试验

适宜的加温搅拌时间可使白钨矿与其他矿物表面因吸附而形成的捕收剂膜出现显著的差异化解吸,同时有利于提高设备的利用率和降低生产成本。粗选条件为:NaOH 用量 800 g/t,Na_2SiO_3 用量 1 800 g/t,水浴恒温 90℃,GYX 用量 800 g/t,扫选添加 GYX 100 g/t,加温搅拌时间试验结果见表 7。

表 7 加温搅拌时间试验结果

Table 7 Test results of heating and stirring time

加温时间/min	产品名称	作业产率/%	WO_3	
			品位/%	作业回收率/%
40	粗精矿	17.92	44.69	90.70
	中矿	5.12	13.12	7.61
	加温尾矿	76.96	0.19	1.69
	给矿	100.00	8.83	100.00
60	粗精矿	14.49	58.01	95.41
	中矿	2.31	10.51	2.76
	加温尾矿	83.20	0.19	1.83
	给矿	100.00	8.81	100.00
90	粗精矿	13.92	59.67	94.39
	中矿	2.88	12.01	3.93
	加温尾矿	83.20	0.18	1.68
	给矿	100.00	8.80	100.00

由表 7 可知,加温时间不足,脉石矿物无法有效抑制,粗精矿和中矿产率偏大,品位偏低;加温时间超过 60 min 后,指标趋于稳定。综合考虑,加温时间确定为 60 min。

3.2.2 NaOH 用量试验

NaOH 是白钨浮选常用调整剂,相较于 Na_2CO_3,其用量小且能快速调节矿浆 pH 值,适用于萤石含量高而方解石含量低的白钨矿。为进一步强化对钨粗精矿中萤石、方解石及硅钙质脉石的抑制,开展了 NaOH 用量试验,固定其他试验条件,NaOH 用量试验结果见表 8。

表 8 NaOH 用量试验结果

Table 8 Test results of NaOH dosage

NaOH 用量/(g/t)	产品名称	作业产率/%	WO_3	
			品位/%	作业回收率/%
200	粗精矿	16.50	50.57	95.03
	中矿	2.55	12.39	3.60
	加温尾矿	80.95	0.15	1.37
	给矿	100.00	8.78	100.00
400	粗精矿	15.74	53.10	95.08
	中矿	2.41	13.12	3.60
	加温尾矿	81.85	0.14	1.32
	给矿	100.00	8.79	100.00
800	粗精矿	15.00	56.25	95.66
	中矿	2.26	10.69	2.74
	加温尾矿	82.74	0.17	1.60
	给矿	100.00	8.82	100.00
1 200	粗精矿	13.56	60.21	92.67
	中矿	2.64	12.01	3.60
	加温尾矿	83.80	0.39	3.73
	给矿	100.00	8.81	100.00

由表 8 可知,随 NaOH 用量增加,钨粗精矿品位呈上升趋势,而作业回收率变化较小;在用量为 800 g/t 时,作业回收率出现峰值 95.66%;进一步增加用量,作业回收率开始下降。综合考虑,NaOH 用量确定为 800 g/t。

3.2.3 GYX 用量试验

固定其他条件,加温粗选捕收剂 GYX 用量试验结果见表 9。

表 9 GYX 用量试验结果

Table 9 Test results of GYX dosage

GYX 用量/(g/t)	产品名称	作业产率/%	WO_3	
			品位/%	作业回收率/%
400	粗精矿	12.52	63.17	89.57
	中矿	2.65	13.12	3.94
	尾矿	84.83	0.68	6.49
	给矿	100.00	8.83	100.00
800	粗精矿	14.51	57.63	95.02
	中矿	2.48	10.91	3.07
	尾矿	83.01	0.20	1.91
	给矿	100.00	8.80	100.00
1 200	粗精矿	15.13	55.61	95.39
	中矿	2.18	12.36	3.05
	尾矿	82.69	0.17	1.56
	给矿	100.00	8.82	100.00

由表 9 可知,随 GYX 用量增加,钨粗精矿 WO_3 品位逐渐降低,而作业回收率逐步上升;在用量超过 800 g/t 后,回收率增幅变小,说明此用量下钨矿物已基本得到有效回收,故确定 GYX 用量为 800 g/t。

3.3 萤石浮选试验

对黑白钨混浮的尾矿开展了萤石浮选试验,萤石浮选条件试验采用一次粗选流程。

3.3.1 脱药试验

在黑白钨混浮过程中,矿浆中残留大量的碳酸钠、水玻璃等对萤石具有强烈抑制的浮选药剂。为考察脱药对萤石粗选的影响,开展直接浮选(不脱药)与浓缩脱药对比试验。脱药方式为矿浆浓缩至浓度 $C_1\approx50\%$,再加入清水搅拌调浆至浓度 $C_2\approx30\%$。萤石粗选试验条件为调整剂酸化水玻璃用量 2 500 g/t,萤石捕收剂 GY4 用量 400 g/t。脱药试验结果见表 10。

表 10 脱药试验结果

Table 10 Results of reagent removal test

脱药方式	产品名称	作业产率/%	CaF_2	
			品位/%	作业回收率/%
直接浮选(不脱药)	粗精矿	32.50	79.27	78.45
	中矿	7.18	40.16	8.78
	尾矿	60.32	6.96	12.77
	给矿	100.00	32.84	100.00
浓缩脱药	粗精矿	34.49	84.97	90.06
	中矿	3.45	39.16	4.15
	尾矿	57.33	2.01	3.55
	溢流	4.73	15.42	2.24
	给矿	100.00	32.54	100.00

由表 10 可知,白钨常温粗选尾矿直接进行萤石粗选时,尾矿 CaF_2 回收率为 12.77%;而经浓缩脱药处理再进行萤石粗选,尾矿 CaF_2 品位降至2.01%,尾矿+溢流合计回收率为 5.79%。可见,浓缩脱药可显著降低矿浆中水玻璃对萤石浮选的不利影响。因此,萤石粗选前应对矿浆进行浓缩脱药处理。

3.3.2 调整剂种类及用量试验

萤石与方解石因可浮性相近而分离困难,通常需要酸化水玻璃或组合药剂才能选择性抑制方解石。常用的无机抑制剂水玻璃、硫酸等,有机抑制剂则有草酸、柠檬酸、淀粉、糊精及单宁酸等[23]。本次试验分别对硫酸、酸化水玻璃+硫酸铝及酸化水玻璃进行调整剂种类及用量试验,其他试验条件固定不变,试验结果见表 11。

表 11 调整剂种类及用量试验结果

Table 11 Test results of types and dosages of regulators

药剂名称	用量/(g/t)	产品名称	作业产率/%	CaF_2 品位/%	CaF_2 作业回收率/%
硫酸	0	粗精矿	34.55	82.60	87.22
		尾矿	65.45	6.39	12.78
		给矿	100.00	32.72	100.00
	1 000	粗精矿	37.66	80.29	93.09
		尾矿	62.34	3.60	6.91
		给矿	100.00	32.48	100.00
	2 000	粗精矿	39.32	79.03	95.20
		尾矿	60.68	2.58	4.80
		给矿	100.00	32.64	100.00
酸化水玻璃+硫酸铝	2 500	粗精矿	35.90	82.69	90.39
		尾矿	64.10	4.92	9.61
		给矿	100.00	32.84	100.00
	5 000	粗精矿	35.13	83.26	89.34
		尾矿	64.87	5.38	10.66
		给矿	100.00	32.74	100.00
	7 500	粗精矿	34.01	83.93	87.86
		尾矿	65.99	5.98	12.14
		给矿	100.00	32.49	100.00
酸化水玻璃	2 500	粗精矿	36.55	83.26	93.26
		尾矿	63.45	3.46	6.74
		给矿	100.00	32.63	100.00
	5 000	粗精矿	35.98	84.29	92.63
		尾矿	64.02	3.77	7.37
		给矿	100.00	32.74	100.00
	7 500	粗精矿	34.98	85.62	91.79
		尾矿	65.02	4.12	8.21
		给矿	100.00	32.63	100.00

由表 11 可知,3 种调整剂均可改善萤石的可浮性。采用硫酸作调整剂时,随硫酸用量增加,粗精矿 CaF_2 品位下降而作业回收率逐渐上升,推测硫酸在活化萤石的同时,部分脉石矿物也被活化;采用酸化水玻璃+硫酸铝或酸化水玻璃时,随用量增加,粗精矿 CaF_2 品位升高而作业回收率逐渐降低,两者对萤石的选择性抑制效果较为显著。同等用量条件下,酸化水玻璃对脉石的选择性抑制效果优于酸化水玻璃+硫酸铝。因此,选择酸化水玻璃作为萤石浮选调整剂,确定用量为 2 500 g/t。

3.3.3 捕收剂种类及用量试验

脂肪酸、氧化石蜡皂以及烷基磺酸盐等阴离子捕收剂在萤石浮选工业化应用较为成熟。其中,油酸对萤石具有强捕收性,其优点在于无需添加任何起泡剂,且在不受抑制剂硅酸钠的影响下即可浮选萤石[24]。因此,本次试验选用利用同分异构原理组装的改性油酸 GY4 及氧化石蜡皂,开展萤石捕收剂种类及用量试验,其他条件不变。萤石捕收剂种类及用量试验结果见表 12。

表 12 捕收剂种类及用量试验结果

Table 12 Test results of collector types and dosages

药剂名称	用量/(g/t)	产品名称	作业产率/%	CaF_2 品位/%	CaF_2 作业回收率/%
GY4	300	粗精矿	32.83	86.21	86.58
		尾矿	67.17	6.53	13.42
		给矿	100.00	32.69	100.00
	400	粗精矿	35.98	84.29	92.63
		尾矿	64.02	3.77	7.37
		给矿	100.00	32.74	100.00
	500	粗精矿	37.67	81.67	94.31
		尾矿	62.33	2.98	5.69
		给矿	100.00	32.62	100.00
氧化石蜡皂	300	粗精矿	36.27	80.21	88.89
		尾矿	63.73	5.71	11.11
		给矿	100.00	32.73	100.00
	400	粗精矿	41.39	74.29	93.60
		尾矿	58.61	3.59	6.40
		给矿	100.00	32.85	100.00
	500	粗精矿	45.26	69.21	95.39
		尾矿	54.74	2.77	4.61
		给矿	100.00	32.84	100.00

由表 12 可知,GY4、氧化石蜡皂均能有效捕收萤石。在相同的用量条件下,GY4 对萤石的选择性捕收能力更强;随 GY4 用量增加,粗精矿 CaF_2 品位先升高后降低,作业回收率逐渐上升。综上,GY4 用量确定为 400 g/t。

3.4 萤石浮选开路试验

在条件试验的基础上,开展一粗五精两扫的萤石开路浮选试验,试验流程如图 2 所示,试验结果见表 13。

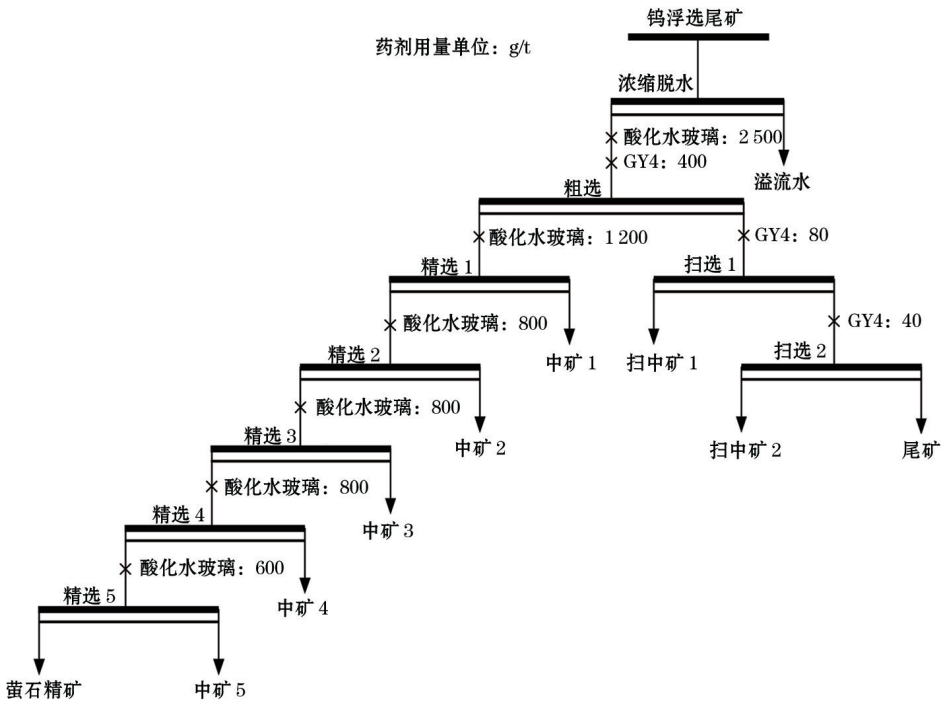


图 2 萤石浮选开路流程

Fig.2 Open-circuit flow chart of fluorite flotation

表 13 萤石浮选开路试验结果

Table 13 Open-circuit test results of fluorite flotation

产品名称	产率/%		CaF_2 品位/%		CaF_2 回收率/%	
	个别	累计	个别	平均	个别	累计
萤石精矿	20.50	—	98.33	—	61.47	—
中矿 5	1.75	—	93.56	97.95	4.99	66.46
中矿 4	1.92	22.25	85.51	96.97	5.00	71.46
中矿 3	3.50	24.17	70.58	93.96	7.53	78.99
中矿 2	4.25	27.67	50.16	87.84	6.50	85.49
中矿 1	5.00	31.92	47.85	82.43	7.30	92.78
扫中矿 1	3.75	36.92	37.51	78.28	4.29	97.08
扫中矿 2	1.00	40.67	10.21	76.65	0.31	97.39
尾矿	58.33	—	1.47	—	2.61	—
给矿	100.00	—	32.79	—	100.00	—

由图 2、表 13 可知，钨浮选尾矿经浓缩脱药后，以酸化水玻璃为调整剂，GY4 为萤石捕收剂，经一粗五精两扫开路流程，获得 CaF_2 品位 98.33%、回收率 61.47%的萤石精矿。

3.5 闭路试验流程与指标

在前述条件试验的基础上，开展“黑白钨矿常温混合浮选-加温精选-浓缩脱药-萤石浮选”全流程闭路试验，试验流程如图 3 所示，试验结果见表 14。

表 14 闭路试验结果

Table 14 Results of the closed-circuit test

产品名称	产率/%	品位/%		回收率/%	
		WO_3	CaF_2	WO_3	CaF_2
钨精矿	0.34	62.17	3.67	81.30	0.04
加温尾矿	2.19	0.24	34.95	2.02	2.35
萤石精矿	30.34	0.06	96.13	7.00	89.47
尾矿	67.13	0.04	3.95	9.68	8.14
原矿	100.00	0.26	32.60	100.00	100.00

由表 14 可知，采用图 2 所示工艺流程，可获得 WO_3 品位为 62.17%、WO_3 回收率为 81.30%的钨精矿，CaF_2 品位为 96.13%，CaF_2 回收率为 89.47%的萤石精矿。钨矿物与萤石均获得了良好的富集与分离效果，可为类似低品位共伴生资源的综合回收提供借鉴。

4 结论

(1) 滇东南某矽卡岩型铜多金属矿浮选尾矿中主要有价组分为 WO_3、CaF_2，含量分别为 0.26%、32.60%，铜、铅、锌、硫及金、银品位均较低，无回收利用价值。钨矿物以白钨矿为主(占 85.39%)，黑钨矿次之(占 11.15%)；非金属矿物以萤石为主，脉石矿物主要为长石、石英、云母、方解石及辉石。该尾矿属典型的低品位白钨-萤石/方解石型共伴生资源。

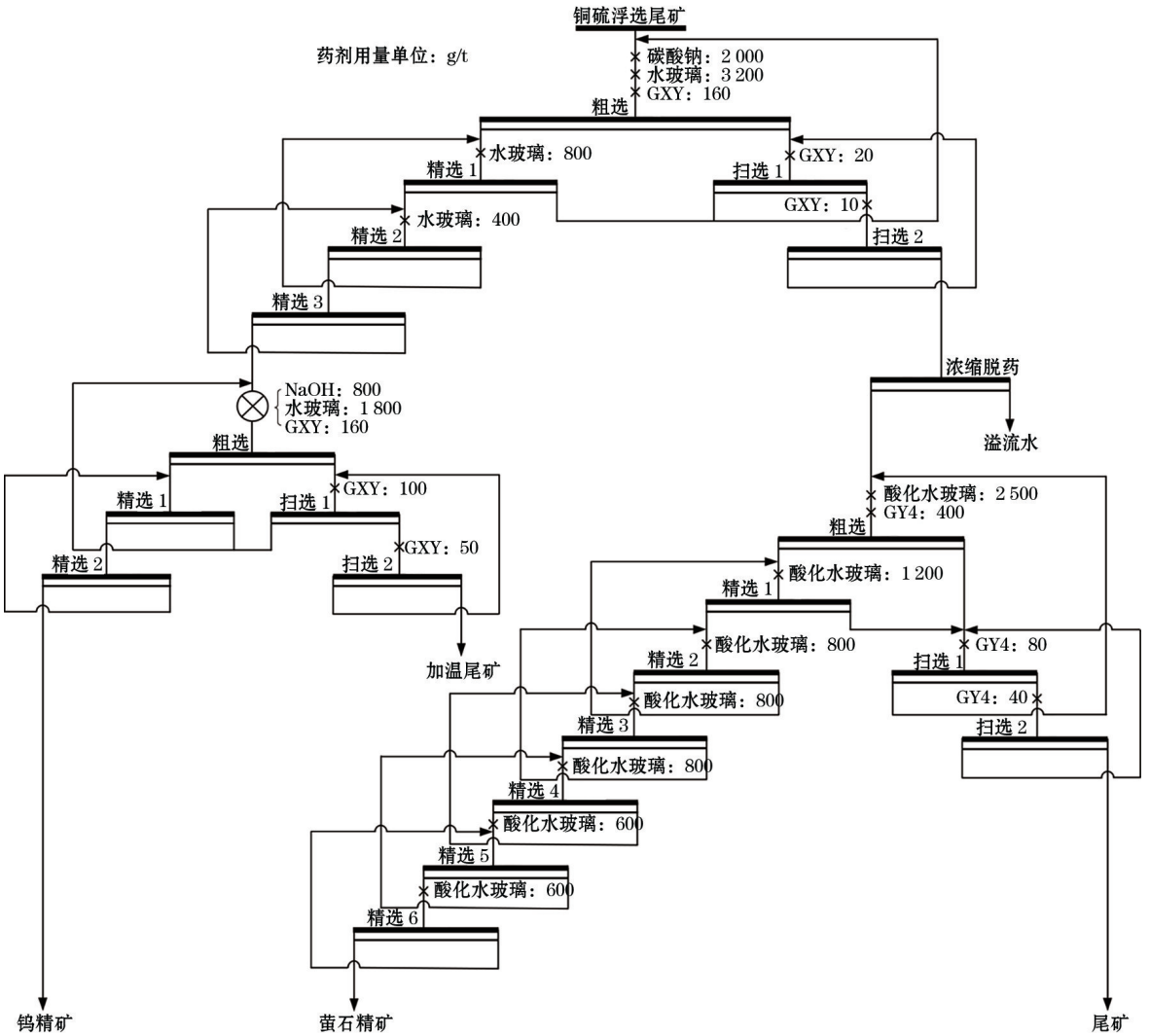


图 3　全流程闭路试验流程

Fig.3　Flowsheet of the full process closed-circuit test

(2) 针对该尾矿资源,提出了“黑白钨常温混合浮选-加温精选-萤石浮选”工艺。常温浮选以 Na_2CO_3 和 Na_2SiO_3 调控矿浆,加温精选在 90℃下以 NaOH 为介质调整剂强化分离,萤石浮选采用改性油酸 GY4 与酸化水玻璃组合。闭路试验获得 WO_3 品位为 62.17%、回收率为 81.30%的钨精矿,以及 CaF_2 品位为 96.13%、回收率为 89.47%的萤石精矿,实现了钨与萤石的高效富集与分离。

(3) 采用的工艺易于工程化应用,可为工业试验提供客观、科学的依据。初步估算,使用该工艺每年可创造经济效益 5.5 亿元以上,同时实现尾矿的资源化与减量化,减少尾矿排放约 15.19 万 t/a,符合资源节约型、环境友好型的绿色矿山建设政策导向。

参考文献(References):

[1] 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 Wei, Wei Zhao, Han Haisheng, et al. Flotation chemistry of tungsten ore and its practice[J]. Metal Mine,2021(1):24-41.

[2] 祝红丽,张丽鹏,杜龙,等.钨的地球化学性质与华南地区钨矿成因[J].岩石学报,2020,36(1):13-22.
Zhu Hongli, Zhang Lipeng, Du Long, et al. The geochemical behavior of tungsten and the genesis of tungsten deposits in south China[J]. Acta Petrologica Sinica,2020,36(1):13-22.

[3] 赵中伟,孙丰龙,杨金洪,等.我国钨资源、技术和产业发展现状与展望[J].中国有色金属学报,2019,29(9):1902-1916.
Zhao Zhongwei, Sun Fenglong, Yang Jinhong, et al. Status and prospect for tungsten resources, technologies and industrial development in China[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals,2019,29(9):1902-1916.

[4] 王超,朱一民,刘杰,等.组合抑制剂在白钨矿与含钙脉石浮选分离中的作用及机理[J].金属矿山,2022(3):129-136.
Wang Chao, Zhu Yimin, Liu Jie, et al. Effect and mechanism of combined depressent in flotation separation of scheelite and calcium-containing gangue minerals[J]. Metal Mine,2022,(3):129-136.

[5] 刘铭,阳华玲,王长福,等.新型萤石捕收剂 CYP-01 的浮选性能研究及应用[J].矿业研究与开发,2024,44(1):221-227.
Liu Ming, Yang Hualing, Wang Changfu, et al. Study on flotation performance and application of a new fluorite collector CYP-01[J]. Mining Research and Development, 2024,44(1):221-227.

[6] 王春连,王九一,游超,等.战略性非金属矿产厘定、关键应用和供需形势研究[J].地球学报,2022,43(3):267-278.
Wang Chunlian, Wang Jiuyi, You Chao, et al. A study on strategic non-metallic mineral definition, key applications, and supply and demand situation[J]. Acta Geoscientica Sinica,2022,43(3):267-278.

[7] 刘兴华.从低品位萤石重晶石共生矿中优先浮选萤石试验研究[J].矿冶工程,2023,43(6):54-57.
Liu Xinghua. Preferential flotation of fluorite from low-grade associated ore of fluorite and barite[J]. Mining and Metallurgical Engineering,2023,43(6):54-57.

[8] 李小康,张英,管侦皓,等.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, et al. Research progress of scheelite flotation reagents[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources,2022,42(2):14-24.

[9] 汪聪,邓建,王建军,等.白钨矿晶体化学及浮选现状[J].金属矿山,2021(6):15-25.
Wang Cong, Deng Jian, Wang Jianjun, et al. Crystal chemistry and flotation principle of scheelite[J]. Metal Mine,2021(6):15-25.

[10] 汪志平,王成行,邹坚坚,等.磁-浮联合工艺回收矽卡岩型钨尾矿中萤石试验研究[J].金属矿山,2023(5):260-265.
Wang Zhiping, Wang Chenghang, Zou Jianjian, et al. Experimental study on recovery of fluorite from skarn type tungsten tailings by magnetic and flotation combined process [J]. Metal Mine,2023(5):260-265.

[11] 谢顺昕,李育彪,陈锦凤,等.方解石与萤石同质转化及浮选分离机理研究[J].金属矿山,2023(8):96-103.
Xie Shunxin, Li Yubiao, Chen Jinfeng, et al. Study on the effects of homogeneous transformation of calcite/fluorite and flotation separation mechanisms[J]. Metal Mine, 2023(8): 96-103.

[12] 王纪镇,刘睿华,荆茂晨,等.方解石与共伴生矿物浮选交互影响研究进展[J].有色金属工程,2023,13(4):78-87.
Wang Jizhen, Liu Ruihua, Jing Maochen, et al. Research progress on mineral interaction in flotation system composed ofc calcite and its associated minerals[J]. Nonferrous Metals Engineering,2023,13(4):78-87.

[13] 魏大为,王若林,韩海生,等.基于萤石溶解/表面转化的含钙矿物表面定向调控浮选技术及机理研究[J].矿冶工程,2020,40(5):48-52+57.
Wei Dawei, Wang Ruolin, Han Haisheng, et al. Flotation technique with directional regulation for calcium minerals based on dissolution and surface transformation of fluorite and its theory[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2020,40(5):48-52+57.

[14] 陈佳丽,高鹏,刘杰,等.捕收剂 DBOA 在白钨矿浮选中的应用及作用机理[J].中国有色金属学报,2025,35(9):3206-3215.
Chen Jiali, Gao Peng, Liu Jie, et al. Application and mechanism of collector DBOA in flotation separation of scheelite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2025,35(9):3206-3215.

[15] 左琪.白钨矿高熵活化浮选试验与理论研究[D].昆明:昆明理工大学,2024.
Zuo Qi. Experimental and theoretical Research on high-entropy Activation Flotation of scheelite[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology,2024.

[16] 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.
Wang Jianjun, Gao Zhiyong, Sun Wei, et al. Basic research of scheelite flotation at normal temperature[J]. Metal Mine, 2016(2):66-71.

[17] 胡晔昕,胡海祥,李子凌,等.黑钨矿浮选药剂的研究进展及发展方向[J].矿业研究与开发,2025,45(10):1-11.
Hu Yexin, Hu Haixiang, Li Ziling, et al. Research progress and development direction of wolframite flotation reagents [J]. Mining Research and Development,2025,45(10):1-11.

[18] 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 Zhao, Sun Wei, Han Haisheng, et al. New technology and practice of tungsten ore flotation[J]. Metal Mine,2021 (6):60-72.

[19] 李育彪,杨旭.萤石浮选药剂及浮选机理研究进展[J].金属矿山,2022(10):122-129.
Li Yubiao, Yang Xu. Research progress on flotation reagents for fluorite and the flotation mechanism[J]. Metal Mine,2022(10):122-129.

[20] 王建军,卫召,韩海生,等.钨矿浮选药剂设计与组装[J].金属矿山,2021(6):26-43.
Wang Jianjun, Wei Zhao, Han Haisheng, et al. Design and assembly of flotation reagents of tungsten minerals[J]. Metal Mine,2021(6):26-43.

[21] 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 Ying, Hu Yuehua, Wang Yuhua, et al. Effects of sodium silicate on flotation behavior of calcium-bearing minerals and its mechanism[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals,2014,24(9):2366-2372.

[22] 孙文娟,韩海生,邹勤,等.钙离子对白钨矿浮选行为的影响及其调控研究[J].金属矿山,2023(9):90-97.
Sun Wenjuan, Han Haisheng, Zou Qin, et al. Study on the effect of calcium ion on the flotation behaviors of scheelite and its regulation[J]. Metal Mine,2023(9):90-97.

[23] 路倩倩,韩海生,陈占发,等.典型有机抑制剂在萤石和方解石浮选分离中的作用机制及其应用[J].金属矿山,2023(1):216-222.
Lu Qianqian, Han Haisheng, Chen Zhanfa, et al. Application and mechanism of typical organic inhibitors on flotation separation of fluorite and calcite[J]. Metal Mine, 2023(1):216-222.

[24] 肖舜元,祁忠旭,高志勇,等.低温萤石捕收剂CK-1的研发在承德某萤石矿的应用[J].矿业研究与开发,2025,45(9):268-274.
Xiao Shunyuan, Qi Zhongxu, Gao Zhiyong, et al. Application of low-temperature fluorite collector CK-1 in a fluorite mine in Chengde[J]. Mining Research and Development,2025,45(9):268-274.