

黑钨矿浮选药剂的研究进展及发展方向*

胡晔昕¹, 胡海祥², 李子凌¹, 杨博皓¹

(1.江西理工大学 资源与环境工程学院, 江西 赣州市 341000;
2.江西省教育厅钨稀土资源智能绿色开发重点实验室, 江西 赣州市 341000)

摘要:随着黑钨矿资源的不断开采,原矿逐渐趋于贫细杂,浮选已成为提高微细黑钨矿回收效率的有效手段,近些年来浮选技术的研究以浮选药剂开发为重点。以黑钨矿浮选药剂的发展脉络为切入点,介绍了黑钨矿浮选的捕收剂、活化剂及抑制剂等的发展情况,详述药剂之间的组合方式、优缺点及指标情况等,分析浮选药剂的浮选过程机制及固-药表面作用机理。结果表明,螯合类捕收剂选择性强,但药剂成本高、制造工艺复杂及稳定性较差,可应用在实际生产中的药剂较少;脂肪酸类捕收剂因捕收性强、价格低廉而应用广泛,但选择性会降低,常与其他药剂配合使用;膦酸类与膦酸类捕收剂的捕收性能均优于脂肪酸类捕收剂,但因其价格昂贵,对环境污染大,始终未能在实际工业生产中得到应用;捕收剂的组合使用不仅能够降低矿山生产成本,在一定程度上也减少了有毒药剂的使用;高选择性的活化剂和抑制剂可实现黑钨矿泥与脉石矿物的高效分离。依照现存情况,应根据不同矿石性质,针对性地研发选择性高、用量低、环保无毒害的新型药剂。

关键词:黑钨矿;浮选;捕收剂;调整剂;研究进展

中图分类号:TD923⁺.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1005-2763(2025)10-0001-11

Research Progress and Development Direction of Wolframite Flotation Reagents

HU Yexin¹, HU Haixiang², LI Ziling¹, YANG Bohao¹

(1.School of Resources and Environmental Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou, Jiangxi 341000, China;

2.Key Laboratory of Intelligent Green Development of Tungsten Rare Earth Resources, Jiangxi Provincial Department of Education, Ganzhou, Jiangxi 341000, China)

Abstract: With the continuous exploitation of wolframite resources, the raw ore gradually tends to be poor and fine. Flotation has become an effective means to improve the recovery efficiency of fine wolframite. In recent years, study of flotation technology has mainly focused on the development of flotation reagents. Taking the development of wolframite flotation reagents as the starting point, the development of collectors, activators and inhibitors in wolframite flotation was introduced. The combination methods, advantages and disadvantages and indexes of reagents were described in detail. The flotation process mechanism of flotation reagents and the mechanism of solid-drug surface action were analyzed. The results show that the chelating collector has strong selectivity, but the cost of the reagent is high, the manufacturing process is complex and the stability is poor, and there are few reagents that can be applied in actual production. Fatty acid collectors are widely used because of their strong collecting ability and low price, but their selectivity will be reduced, and they are often used in combination with other agents. The collecting performance of arsonic acid and phosphonic acid collectors is better than that of fatty acid collectors, but because of its high price and environmental pollution, it has not been applied in actual industrial production. The combined use of collectors can not only reduce the production cost of mines, but also reduce the use of toxic agents to a certain extent. Highly selective activators and inhibitors can achieve efficient separation of wolframite slime and gangue minerals. According to the existing situation, new reagents with high selectivity, low dosage, environmental protection and non-toxicity should be developed according to different ore properties.

Key words: Wolframite, Flotation, Collector, Regulator, Research progress

* 收稿日期:2024-10-29

基金项目:江西省自然科学基金赣南苏区创新发展联合基金重点项目(20244BAB28053);江西省高层次高技能领军人才培养工程项目(赣人社字[2024]69号);赣南科技学院学术带头人资助项目(赣科院发[2024]26号)

作者简介:胡晔昕(2002—),女,江西上饶人,硕士研究生,主要从事黑钨矿浮选、资源综合利用研究。E-mail:1770852431@qq.com

通信作者:胡海祥(1979—),男,江西赣州人,博士(后),教授,主要从事矿物加工磨矿、浮选理论与装备、固体尾砂资源综合利用等研究。E-mail:hxxok@qq.com

0 引言

钨是我国重要的战略金属资源,对科技、国防事业及新质产业的发展具有重要意义。根据中华人民共和国自然资源部中国矿产资源报告数据,2023年我国钨矿资源储量为299.56万t(以 WO_3 计算)^[1],占世界首位,是世界上最大的钨产业国家。我国钨矿资源类型复杂多样,主要以黑钨矿、白钨矿为主,大多为细粒嵌布型,富矿资源少、品位低、易与其他矿物密切共生或伴生^[2-5]。随着钨资源的不断开采,黑钨资源逐渐趋于贫细化,为提高选矿回收率,黑钨矿选矿流程普遍采用“多段磨矿-多段重选”工艺,各作业工序(如摇床、旋振、跳汰等)相互嵌合、平行或串联,流程分支数量多、循环工序复杂,但重选对微细粒钨矿物回收效率低,易造成资源浪费。针对微细粒黑钨矿选矿,浮选是最有效的回收方法之一。浮选主要基于矿物表面性质的差异,以及矿物颗粒与浮选药剂在界面上的物理化学作用,其原理是浮选药剂与矿物之间的选择性吸附^[6],而合适的浮选药剂分子结构是吸附作用的关键。本文详述了目前黑钨矿浮选药剂的研究进展,分析了浮选药剂的浮选过程及表面作用机理。研究结果可为黑钨矿浮选药剂的应用和新型药剂的研发提供理论指导。

1 黑钨矿浮选难点

黑钨矿属于单斜晶系,其化学式为 $(Fe, Mn)WO_4$,是由 $MnWO_4$ 和 $FeWO_4$ 形成的类质同象系列的中间矿物。黑钨矿资源逐渐趋于贫细化,可采选的黑钨矿品位逐渐降低,常与黄铜矿、黄铁矿、辉钼矿等硫化矿以及方解石、石榴石、石英等矿物共生或伴生。黑钨矿晶体属于八面体配合物,其表面定位离子与周围6个氧原子配位^[7-8],其晶格结构如图1所示。

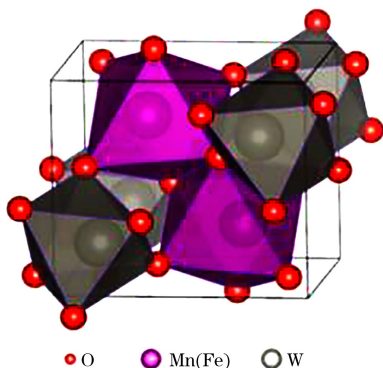


图1 黑钨矿晶格结构

Fig.1 Structure of wolframite lattice

黑钨矿浮选难点主要包含以下3个方面。

(1) 黑钨矿表面 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 易溶解于水溶液中,不利于浮选的进行。由于黑钨矿晶格易在(010)面破裂形成不饱和键^[9-11],且黑钨矿表面 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 的水化能大于 WO_4^{2-} 的水化能,导致 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 优先进入水溶液, WO_4^{2-} 则占据黑钨矿表面,致使黑钨矿表面带负电,不利于阴离子基团捕收黑钨矿。

(2) 浮选溶液中存在大量难免离子,易与捕收剂产生竞争吸附,不利于浮选产生。浮选溶液中常见 Na^+ 、 K^+ 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 等难免离子^[11-14],这些难免离子一般存在以下几种作用形式:以离子形式在黑钨矿表面发生键合,进而改变矿物的表面疏水性,抑制捕收剂在黑钨矿表面吸附;与捕收剂反应生成金属络合物,阻碍捕收剂在黑钨矿表面作用;与水作用发生电离、水解或生成氢氧化物沉淀,吸附在黑钨矿表面,降低捕收剂在黑钨矿表面的吸附量。综上可知,难免离子会与捕收剂产生竞争吸附,导致捕收剂无法优先占据黑钨矿表面有利位置,进而影响浮选效果。

(3) 为提升黑钨矿解离度,常采用多段磨矿工艺,但由此产生的微细颗粒会对浮选过程产生不利影响。微细粒黑钨矿易与其他细粒矿物发生泥化现象,并因疏水性聚团行为增强,导致其与气泡的碰撞概率降低。同时,微细颗粒难以克服气泡与矿粒之间的壁垒,削弱了矿化气泡的形成能力,使大量黑钨矿细泥损失于尾矿中,导致黑钨矿回收率下降。

据此,选矿工作者应针对黑钨矿浮选过程中存在的重难点问题,以浮选药剂为切入点,开展一系列浮选理论及试验研究,从而为实现黑钨矿的高效回收提供支撑。

2 黑钨矿捕收剂

浮选药剂是浮选的关键,研究浮选药剂的分子结构、搭配方式以及与矿物表面的作用机理,不仅有助于理清浮选的本质及客观规律,也对改进选矿工艺、研发新型药剂以及降低环境成本有指导作用。浮选黑钨矿的常用捕收剂可分为螯合类、两性类、脂肪酸类、膦酸类和肿酸类等^[15-18]。仅在早期有学者对两性类捕收剂进行研究,肿酸类和膦酸类捕收剂具有毒性,对环境危害大,因而使用较少。因此,现阶段使用较多的捕收剂为脂肪酸类捕收剂、螯合类捕收剂以及捕收剂的组合使用。常见的黑钨矿捕收剂见表1。

表 1 常见黑钨矿捕收剂
Table 1 Common wolframite collectors

类别	代表性药剂	应用	缺点
螯合类 ^[10-14,17,19-21]	CF(主要成分亚硝基苯胍铵酸盐)、羟肟酸类(苯甲羟肟酸、辛基异羟肟酸、水杨羟肟酸、水杨酰胺肟、GYB、GYX)。	选择性强、应用于浮选黑钨矿且制造工艺复杂、价格昂贵。使用时需预先采用活化剂活化。	
脂肪酸类 ^[14-21]	油酸、油酸钠(NaOL)、氧化石蜡皂(731)、妥尔油、环烷酸、GYR、TAB-3。	捕收性能强、价格低廉,一般用于浮选氧化矿。	选择性差、低温下易分解。
两性类捕收剂 ^[22]	AM21(油酸氨基磺酸钠)、hostponT、Flotable AM20(N烷基-β-氨基丙酸钠)、美狄亚兰。	在矿物表面适应性较强、浮选效果好。	价格昂贵、成本高。
膦酸类 ^[20-21,23-25]	苯乙烯膦酸、高级烷基膦酸。	选择性比脂肪酸类强,一般用于浮选黑钨细泥或锡石。	有毒、环境污染大、价格昂贵。
肟酸类 ^[20-21,24-25]	甲苯肟酸、苄基肟酸。	应用于浮选黑钨矿与锡石混合矿泥,捕收性较强。	有毒、环境污染大、价格昂贵。

结合表 1 可知,后期应加强对浮选药剂结构及其相关浮选理论的研究,综合考虑各种影响因素对浮选进程的影响,以达到降本增效的目的。

2.1 螯合类捕收剂

2.1.1 结构及性质

螯合类捕收剂能有效地浮选黑钨矿,且几乎不与其他脉石矿物发生反应,是浮选黑钨矿的热门药剂,主要包括羟肟酸类和 CF(亚硝基苯胍铵酸盐)系列。

羟肟酸类捕收剂在水溶液中可电离,呈弱酸性,能与 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 等众多过渡金属离子反应,生成螯合物^[11]。在溶液中,羟肟酸具有两种同分异构现象^[12],分别为酮型和肟型,如图 2 所示。

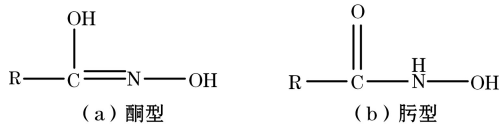


图 2 羟肟酸两种同分异构体

Fig.2 Two isomers of hydroxamic acid

羟肟酸中 N、O 配位原子可与黑钨矿表面的 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 等金属离子作用,反应生成四元环或五元环螯合物,两种同分异构体与金属离子反应生成化合物的反应式如图 3 所示。其中,反应生成的五元环螯合物最为稳定。

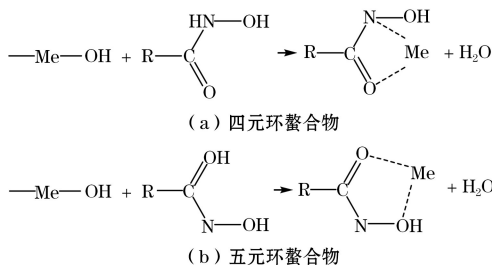


图 3 羟肟酸与矿物表面离子作用生成螯合物反应式
Fig.3 Reaction equation for the formation of chelates between hydroxamic acid and mineral surface ions

CF(亚硝基苯胍铵酸盐)系列是用于浮选黑白钨矿的螯合类捕收剂,对黑白钨矿具有较强的捕收能力,对脉石矿物的捕收性较弱,但具有良好的选择性,曾在柿竹园浮选黑钨矿中取得了较好的效果。CF 螯合类捕收剂的结构如图 4 所示。

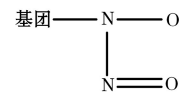


图 4 CF 螯合类捕收剂结构^[26]

Fig.4 Structure of CF chelating collector^[26]

CF 结构中的(N=O)键上存在孤对电子,易与大多数金属阳离子反应形成螯合物,包含了“N,N”螯合反应形成的三元环、“N,O”螯合反应形成的四元环和“O,O”螯合反应形成的五元环。根据螯合物性质,“O,O”螯合反应形成的五元环最为稳定^[26]。

2.1.2 浮选现状及作用机理

针对贫细杂难选黑钨矿,常规捕收剂难以实现黑钨矿的高效回收,螯合类捕收剂因具备高选择性,可实现黑钨矿与脉石矿物的高效分离。近些年,大量学者对该类药剂进行了研究,并在黑钨矿综合回收率上取得了较好指标。

常用羟肟酸类捕收剂包含苯甲羟肟酸(BHA)、辛基异羟肟酸(OHA)、水杨羟肟酸(SHA)、环己甲基羟肟酸(CHA)等,均能与多种离子反应形成螯合物捕收黑钨矿。HUANG Haiwei 等^[27]研究表明,当以 BHA 作捕收剂时,黑钨矿浮选的最佳 pH 范围为 8~10,而 MnWO_4 、 FeWO_4 等电点 pH 分别为 2.8 和 2.0^[28],此浮选 pH 区间高于黑钨矿等电点,黑钨矿表面一般为负电,据此,黑钨矿与 BHA 之间的吸附以化学吸附为主。魏鹏刚等^[29]选取纯度为 97% 的黑钨矿,以苯甲羟肟酸(BHA)、辛基异羟肟

酸(OHA)以及水杨羟肟酸(SHA)为捕收剂进行纯矿物试验、捕收剂质量浓度分析和吸附量测试。试验将3种捕收剂分别与黑钨矿进行作用,得到BHA、OHA及SHA浮选黑钨矿时的最佳浮选pH分别为9,10,9。随着捕收剂质量浓度不断提高,黑钨矿回收率与吸附量逐渐增大。同时,在OHA捕收剂作用条件下,黑钨矿不仅表面Zeta电位负移程度达到最大,表面吸附强度也大于SHA、BHA的表面吸附强度。表明3种捕收剂在黑钨矿表面以化学吸附为主,且OHA捕收剂对黑钨矿的捕收作用强于SHA、BHA捕收剂。

也有部分学者对羟肟酸类药剂进行改进研究,进一步强化了黑钨矿浮选。黄建平^[30]选取质量分数为71.64%WO₃、8.24%Mn、12.92%Fe的黑钨矿,以环己甲基羟肟酸(CHA)为捕收剂,Pb(NO₃)₂为活化剂,进行浮选试验、动电位测定以及吸附量检测试验。试验结果表明,当羟肟酸用量为150 mg/L,硝酸铅用量为45 mg/L,pH=9时,CHA作用下黑钨矿回收率达91.50%,吸附量达0.4 mg/g,加入硝酸铅后,黑钨矿表面Zeta电位虽朝正位移,但从整体上来看,黑钨矿表面仍呈现负电位,表明CHA在黑钨矿表面发生的是化学吸附,且CHA浮选黑钨矿效果较好。ZHAO Gang等^[31]选取粒度为0.037~0.074 mm的黑钨矿,以茴香羟肟酸(PMOB)作捕收剂,进行单矿物试验、间歇浮选试验以及Zeta电位测试,得到PMOB最佳浮选pH为8~10.5,而天然黑钨矿等电点为4.6,加入PMOB后黑钨矿表面Zeta电位明显向负位移,黑钨矿回收率可达到95.77%,表明PMOB在黑钨矿表面发生强化学吸附,且当分子疏水性基团电负性增强时,有利于黑钨矿浮选的进行。赵刚等^[32]选取含0.39%WO₃的黑白混合矿,分别以新型合成环己羟肟酸和BHA为捕收剂,以硝酸铅为活化剂,进行单矿物浮选试验,结果表明,当环己羟肟酸用量为310 g/t、BHA用量为375 g/t时,黑钨矿回收率相当,粗精矿回收率均达到79%以上,相比于BHA,环己羟肟酸能明显降低药剂用量,从而降低药剂成本。

此外,广东有色金属研究院研发的GY系列合成药剂再一次加强了黑钨矿浮选效果。付广钦等^[33]选取含0.34%WO₃的黑白钨矿,分别以GYB和新型螯合药剂GYX为捕收剂,以硝酸铅为活化剂,进行工业浮选试验,试验经过一粗三扫五精工艺流程,GYX作用得到钨精矿的回收率为74.90%,相较

于GYB作为捕收剂时的回收率高出11.00%,表明GYX捕收剂浮选黑钨矿的适用性及作用效果优于GYB捕收剂。

随着金属配合物逐渐被重视,有学者在GY系列药剂的基础上,将金属配合物捕收剂应用于浮选黑钨矿,目前对苯甲羟肟酸配合物Pb-BHA研究较多。卫召等^[34]选取纯度大于97%的黑钨矿,以Pb²⁺为活化离子,以BHA为捕收剂,将Pb²⁺与BHA反应生成的苯甲羟肟酸配合物Pb-BHA与黑钨矿进行单矿物试验,在可浮选pH范围内,黑钨矿回收率达到70%以上,表明金属配合物Pb-BHA在黑钨矿浮选体系中具备较强的捕收能力,可实现脉石矿物与黑钨矿的高效分离。

CF(亚硝基苯胍铵酸盐)系列是用于浮选黑白钨矿的螯合类捕收剂,在可浮选pH区间7~9内,可以实现黑钨矿的高效回收。肖庆苏等^[35]选取柿竹园含0.55%WO₃的多金属原矿,以CF为捕收剂,采用CF主干全浮选工艺流程,得到精矿产率为17.67%、尾矿产率为82.33%,回收率分别为87.89%、12.11%。该方法已成功应用在柿竹园的选钨生产中,并取得了较好的经济效益。

螯合类捕收剂的作用机理为:羟肟酸类捕收剂及CF系列捕收剂可在黑钨矿表面发生化学吸附和部分静电吸附,与矿物表面作用形成稳定的环状螯合物。羟肟酸和CF系列捕收剂中的N、O原子能与多种金属离子反应生成“N,O”四元环螯合物或“O,O”五元环螯合物,与黑钨矿表面Fe²⁺、Mn²⁺反应生成新的吸附层并进行捕收,以此实现黑钨矿的高效回收。

2.2 脂肪酸类捕收剂

2.2.1 结构及性质

脂肪酸类捕收剂由极性基—COOH、—NH₂、—OCSSNa和非极性基R—组成,主要作用官能团为—COOH,其疏水基团为烃链。脂肪酸捕收性能与分子大小有关,一般情况下,烃链越长,疏水作用越强,捕收能力也越强,但对矿物选择性会降低^[36]。浮选过程中,脂肪酸易与溶液中的Ca²⁺、Mg²⁺、Ba²⁺、Ag⁺、Fe²⁺、Mn²⁺、Cu²⁺等金属离子反应生成难溶性皂盐,不仅易消耗大量的脂肪酸类捕收剂,甚至恶化浮选效果。据此,浮选时脂肪酸类捕收剂常与调整剂配合使用。

常用脂肪酸类捕收剂包含油酸钠、油酸、731(氧化石蜡皂)、妥尔油、环烷酸等。其中,油酸钠的结构

式为 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COONa}$,因捕收效果好、价格低廉而得到广泛应用,但同时也具备水溶性差、对温度敏感等性质。当温度过低时,黑钨矿浮选效果会下降,当温度升高时,油酸盐离子化程度和电迁移率增强,黑钨矿浮选效果也会增强^[37-38]。731(氧化石蜡皂)也具备起泡性能、易溶于水,主要起捕收作用的成分为脂肪酸或羟基酸。由于731价格便宜,选择性高于油酸钠,也是黑白钨矿常用的脂肪酸类捕收剂之一。妥尔油和环烷酸一般用作辅助药剂,在浮选黑钨矿的相关研究中使用较少。

此外,由广州有色金属研究院研发的新型改性脂肪酸捕收剂(如TAB-3、GYR等),比常用脂肪酸类捕收剂浮选效果好。TAB-3和GYR捕收剂的主要成分为脂肪酸和部分螯合剂,通过脂肪酸的疏水性和螯合剂的强捕收性,实现对目的矿物的高效捕收。

2.2.2 浮选现状及作用机理

脂肪酸类捕收剂在浮选黑钨矿体系中,因捕收性强、价格低廉而应用广泛。但脂肪酸类捕收剂又存在对黑钨矿选择性较差的问题,据此,在工业生产中一般不单独使用,常与其他药剂配合使用。

油酸钠(NaOL)为使用较多的脂肪酸类捕收剂,通过吸附作用增大黑钨矿表面疏水性,促进微细粒黑钨矿的回收。孟庆有等^[39]选取纯度大于95%的黑钨矿,以油酸钠作捕收剂,进行单矿物试验、吸附量测试、Zeta电位测试以及红外光谱分析。结果表明,油酸钠与黑钨矿作用后,在pH=8时,黑钨矿回收率达到90%以上,吸附量达到10以上,油酸钠甲基和亚甲基的—CH键处产生新的吸收峰,油酸钠—COO—处吸收峰的波数产生偏移,黑钨矿表面(Mn,Fe)O₆处特征峰也发生偏移。表明油酸钠在黑钨矿表面发生化学吸附,油酸钠中COO⁻离子与黑钨矿表面阳离子作用生成金属油酸盐,是油酸钠作用吸附的主要形式。YANG Xiuli等^[40]选取纯度97%左右的单矿物黑钨矿,以油酸钠、GYR作为捕收剂,进行表面电行为测试、单矿物浮选试验。结果表明,在pH=8时,GYR作用下黑钨矿回收率达到54%以上,在pH=9时,油酸钠作用下黑钨矿回收率达到49%以上。基于EDLVO理论计算,FeWO_{4(s)}和MnWO_{4(s)}会水解,当水解达到一定程度时,生成的Fe(OH)₂和Mn(OH)₂会在黑钨矿表面形成沉积物,造成pH突然改变,从而影响捕收剂在黑钨矿表面的吸附。

731(氧化石蜡皂)具备较好的起泡性、无毒害,也是浮选常用的捕收剂之一。胡文英^[41]选取含73.43%WO₃的黑钨矿,以731为捕收剂,硝酸铅为活化剂,进行单矿物试验。结果表明,在pH为6~10时,黑钨矿可浮性较好,回收率在pH=6时达到58.40%,加入硝酸铅之后,黑钨矿回收率显著升高,达到75.60%,实现了黑钨矿的高效回收。

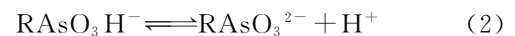
在此基础上,有学者针对脂肪酸类捕收剂进行改性研究。尚兴科等^[42]选取含75.97%WO₃的黑钨矿单矿物,以改性脂肪酸类TAB-3为捕收剂,进行单矿物试验,研究溶液中Fe³⁺、Ca²⁺、Mg²⁺对黑钨矿浮选行为的影响。当pH=7.5、未添加Fe³⁺、Ca²⁺、Mg²⁺时,TAB-3作用下黑钨矿回收率达到90.50%,添加Fe³⁺、Ca²⁺、Mg²⁺后,黑钨矿回收率下降了13%左右。其中Fe³⁺以氢氧化物沉淀形式吸附在黑钨矿表面,而Ca²⁺、Mg²⁺以离子形式吸附在黑钨矿表面,金属离子的存在抑制了TAB-3在黑钨矿表面的吸附。因此,生产过程中,应注意溶液中难免离子对捕收剂作用效果的影响。

脂肪酸类捕收剂的作用机理为:脂肪酸类捕收剂主要作用官能团为羧基,烃链为疏水作用官能团,烃链越长,疏水性越强,但选择性会降低。当脂肪酸在黑钨矿表面作用时,脂肪酸中COO⁻离子与黑钨矿表面金属离子(Mn²⁺、Fe²⁺)发生化学键合,生成金属脂肪酸盐吸附在矿物表面,以此捕收黑钨矿^[43-45]。

2.3 膦酸和麟酸类捕收剂

2.3.1 结构及性质

膦酸类捕收剂的结构式为RAsO(OH)₂,其选择性高于脂肪酸类捕收剂,在水中可分步电离生成H⁺和膦酸根离子,其分步电离反应式见式(1)和式(2)。



此外,经分步电离常数的测定,发现膦酸类捕收剂能与多种金属阳离子反应生成难溶性盐,但不易与Ca²⁺、Mg²⁺反应。据此,膦酸类捕收剂能有效回收与脉石矿物共生或伴生的黑钨矿。常见膦酸类捕收剂为甲苄膦酸、苄基膦酸等。

麟酸类捕收剂一般包含烃基麟酸和双(二)麟酸,其结构式如图5所示,随着烃链变长,其捕收能力逐渐增强,一般用于浮选黑钨细泥。浮选溶液中若存在Fe²⁺、Fe³⁺、Ca²⁺等离子,容易消耗大量麟

酸,需提前处理溶液。常见磷酸类捕收剂有苯乙烯磷酸、烷基磷酸酯等。

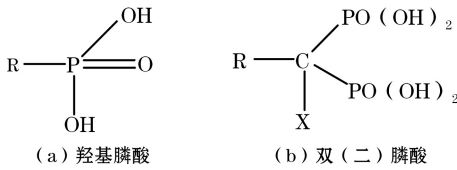


图5 磷酸类捕收剂结构式^[46]

Fig.5 Structural formula of phosphonic acid collector^[46]

2.3.2 浮选现状及作用机理

胂酸和磷酸类捕收剂本身毒性较大,且药剂价格昂贵、生产成本高,部分学者仅在早期对此类药剂进行试验研究,近些年研究较少,在实际工业生产中始终未能得到推广应用。

朱建光等^[47]将甲苄胂酸与黄药组合,对含70.81%WO₃、5.40%Fe、9.47%Mn的黑钨矿进行单矿物浮选试验,当pH在1~7时,回收率均能达到90%以上。表明胂酸类捕收剂能够显著提高黑钨矿的浮选指标。SRINIVAS K等^[48]选取含64.60%WO₃的黑钨矿,以烷基磷酸酯为捕收剂,进行单矿物浮选试验,研究pH、磨矿粒度等因素对浮选的影响,在pH为4.5~7.5时,可获得含WO₃8.00%,回收率为68.00%的黑钨矿,表明磷酸类捕收剂也能有效浮选黑钨矿。

胂酸类捕收剂、磷酸类捕收剂与黑钨矿作用时既存在静电吸附,也存在化学吸附,其生成机理为:两类捕收剂能够通过自身的胂酸基团或磷酸基团与黑钨矿表面金属Mn和Fe位点处反应生成金属胂酸盐或金属磷酸盐,从而形成新的活性位点,更有利于吸附在黑钨矿表面。

2.4 捕收剂的组合运用

2.4.1 组合运用现状

一般来说,浮选中组合捕收剂作用效果要优于单一捕收剂,其主要原因是组合捕收剂之间存在协同作用,综合了不同类型捕收剂在黑钨矿表面的作用效果,强化了黑钨矿的浮选。

螯合类捕收剂价格昂贵、选择性强,而脂肪酸类捕收剂价格低廉、捕收性强。因此,学者常将螯合类捕收剂与脂肪酸类捕收剂组合运用,可在一定程度上降低螯合类捕收剂的药剂用量,强化浮选效果。

付广钦等^[49]选取含75.47%WO₃的黑钨矿,以螯合类GYB和脂肪酸类TAB-3、GYR及731作捕收剂,进行单矿物试验、Zeta电位分析以及红外光

谱检测分析。结果表明,当4种捕收剂单独使用时,GYB捕收黑钨矿效果最适宜,可吸附黑钨矿的pH范围较宽,为6~9.5;当捕收剂组合使用时,GYB与TAB-3共同作用效果最好,回收率最高,达到78%。基于其表面电性及红外光谱分析可知,黑钨矿表面带负电,加入捕收剂后,黑钨表面电位整体向负位移,在1517.2 cm⁻¹、1566.7 cm⁻¹和1598.6 cm⁻¹处均出现C=N伸缩振动吸收峰以及苯环骨架特征峰,表明GYB中N、O原子、TAB-3中O—H均能与黑钨矿表面配位原子发生配位,两种药剂共同吸附在黑钨矿表面,强化了浮选效果。韩兆元等^[50]选取纯度约为97%的黑钨矿,采用螯合类捕收剂GYB与脂肪酸类捕收剂NaOL、HPC以及731结合使用,进行黑钨矿单矿物试验、接触角检测、Zeta电位测试以及拍摄观察黑钨矿疏水性聚团行为。黑钨矿的接触角为33.5°±1°^[51],当4种捕收剂单独使用时,可浮选黑钨矿的pH为6~10,当捕收剂组合使用时,可浮选的pH区间增宽,为4~10,黑钨矿的接触角也显著增大,疏水性聚团也越紧致。表明组合捕收剂浮选效果强于单一捕收剂。BU Hao等^[52]选取纯度为99%的黑钨矿,进行单矿物试验、吸附量测试和分子动力学模拟,研究了BHA与NaOL两种捕收剂之间的协同作用,当BHA与NaOL的比例为1:9时,黑钨矿回收率比单一使用NaOL捕收剂时提高21%,NaOL在黑钨矿表面的吸附量也高于单一使用NaOL捕收剂时在黑钨矿表面的吸附量。分子动力学计算结果显示,BHA与NaOL能形成苯甲羟肟酸-油酸配合物,有助于提高捕收剂NaOL在黑钨矿表面的吸附量,说明组合使用BHA与NaOL捕收剂的浮选效果比使用单一捕收剂的效果好,可显著提高黑钨矿浮选效果。

捕收剂的组合使用不仅能够降低矿山生产成本,在一定程度上也减少了有毒药剂的使用。不同捕收剂之间的协同作用受捕收剂性质、矿物性质、加药顺序以及不同捕收剂之间的组合比例的影响,因此,药剂之间的协同机理仍需完善,应根据试验研究及理论研究做进一步工艺优化,探索更加高效、环保、经济的药剂搭配方式。

2.4.2 作用机理

捕收剂组合运用的作用机理主要包含共吸附机理、电荷补偿机理、功能互补机理以及改善浮选环境机理^[53]。其中,共吸附机理指在选矿过程中,不同类型的选矿药剂因在矿物表面吸附强度不同,形成

层叠型吸附或穿插型吸附;电荷补偿机理指首先加入一种药剂调节矿物表面电性,使其有利于第二种药剂在矿物表面的吸附;功能互补机理指两种药剂在矿物表面的作用位点虽不同,但作为捕收剂共同作用时可强化矿物的浮选;改善浮选环境机理则是指组合使用具备协同作用的捕收剂时,会改变浮选溶液临界胶束浓度,可能会影响溶液中的离子作用。

3 黑钨矿调整剂

黑钨矿常与黄铜矿、辉钼矿、黄铁矿等硫化矿及方解石、绿柱石、石榴子、长石、石英等脉石矿物伴生或共生,浮选时常需添加大量的调整剂,以促进目的矿物与捕收剂作用和抑制非目的矿物。但过量的调整剂又会阻碍捕收剂在黑钨矿表面的吸附,据此,选取适量的调整剂调节黑钨矿表面性质,改变矿浆中离子组成,促进或抑制黑钨矿的可浮性,有助于提高黑钨矿浮选效果。

3.1 活化剂

3.1.1 性质

浮选过程中经常使用的捕收剂为阴离子捕收剂,但黑钨矿在水溶液中一般呈负电,不利于阴离子捕收剂捕收。据此,浮选时添加适量的活化剂,以增加黑钨矿表面活性位点,从而改变矿物表面电性,使其有利于阴离子捕收剂捕收。金属活化离子在浮选黑钨矿体系中存在3种作用形式^[54-55]:在黑钨矿表面吸附或生成氢氧化物沉淀;与捕收剂作用生成络合物;在溶液中发生电离水解沉淀。目前,常见的活化剂为 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 CaCl_2 、 MgCl_2 和 FeSO_4 等。

3.1.2 浮选现状及作用机理

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 中 Pb^{2+} 能明显改善黑钨矿表面润湿性^[56], Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 等的活化效果均不如 Pb^{2+} 。因此,多数研究采用 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 作为浮选黑钨矿的活化剂。李方旭等^[57]以 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 为活化剂,以叔丁基苯甲羟肟酸(TBHA)为捕收剂,对黑钨矿单矿物进行浮选试验和 X 射线光电子能谱分析。结果表明,加入 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 后, TBHA 作用下黑钨矿的回收率从 50.00% 以下提高至 61.56%, 且 Fe、Mn、W 元素的电子结合能均发生变化,与 Pb^{2+} 在黑钨矿表面形成了 $\text{Fe}-\text{O}-\text{Pb}$ 、 $\text{Mn}-\text{O}-\text{Pb}$ 、 $\text{W}-\text{O}-\text{Pb}$ 键,可知 Pb^{2+} 在黑钨矿表面发生了化学吸附,导致黑钨矿表面活性位点增多,改善了黑钨矿的浮选指标。高玉德等^[58]选取含 71.64% WO_3 、8.24% Mn、12.92% Fe 的黑钨矿,以硝酸铅为活化剂、BHA 为

捕收剂,进行浮选试验、吸附量测试、红外光谱分析及 EDLVO 电化学理论计算,结果表明,加入 Pb^{2+} 后,在 $\text{pH}=9$ 时,黑钨矿回收率达到 95.58%,黑钨矿表面 Mn_{2p} 和 Fe_{2p} 的结合能发生变化,位移显著,可知 Pb^{2+} 通过化学作用吸附于矿物表面,改变了 Mn、Fe 原子原有化学环境,从而显著提高了黑钨矿的可浮性。

活化剂作用机理一直都是浮选中的热点问题,其作用机理包含:吸引捕收剂在斯特恩层吸附外来离子,进而改变黑钨矿表面电性;弱化黑钨矿表面的水化层;消除矿浆中的难免离子;活化剂中金属离子可与捕收剂发生配位作用,形成金属配合物作用于矿物表面。因此,若能研发出更多具备高选择性及强捕收性的金属-有机配合物新型浮选药剂,可提高该类药剂在生产中的应用范围。

3.2 抑制剂

3.2.1 性质

仅依靠捕收剂和活化剂作用并不能解决浮选黑钨矿中遇到的全部问题,还需添加抑制剂来抑制脉石矿物。当前使用较多的抑制剂为水玻璃、淀粉和六偏磷酸钠等。其中,水玻璃的主要作用成分为 $\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2$ ^[59],但单一使用时效果有时不佳,常需添加高价碱金属盐(如硫酸铝、硫酸铜、硫酸锌等)与水玻璃组合使用。淀粉为高分子化合物,是由单一糖组成的多糖,其分子链上的极性基团与氢键作用,使矿物表面更加亲水,在矿物表面形成亲水的淀粉吸附层^[60-61],一般用于抑制赤铁矿、石英及黄铁矿等。六偏磷酸钠化学式为 $(\text{NaPO}_3)_6$,易溶于水,可在脉石矿物表面反应生成络合物,使其表面受到抑制,一般用于抑制石英、方解石等脉石矿物。

3.2.2 浮选现状及作用机理

目前,浮选黑钨矿时使用较多的抑制剂为水玻璃。高玉德^[62]选取含 1.70% WO_3 的黑钨矿,含 65.00% 萤石、10.00% 方解石以及 23.30% 石英的黑钨细泥,使用水玻璃、硫酸铝的组合抑制剂 AD 和改性抑制剂 Na_2SiF_6 ,进行浮选闭路试验,获得含 WO_3 品位 66.04%、回收率 90.36% 的浮选指标,表明水玻璃能够吸附在脉石矿物表面,使脉石矿物受到抑制,有助于黑钨矿的浮选。刘浩等^[63]选取 $-0.074 \sim +0.037$ mm 黑钨矿及石榴石混合矿,以水玻璃为抑制剂、BHA 为捕收剂、硝酸铅为活化剂,进行单矿物试验、红外光谱分析及吸附量测试。结果表明,在 $\text{pH}=8$ 时,黑钨矿回收率达到 90.55%;3

种石榴石的回收率分别为 16.11%、7.84%、4.95%，加入水玻璃后，BHA 在石榴石表面的吸附量明显降低，表明水玻璃对脉石矿物石榴石有明显的抑制作用，从而增强了 BHA 捕收剂在黑钨矿表面的吸附。

抑制剂的作用机理为：选择性地增强非目的矿物表面的亲水性，在非目的矿物表面形成亲水性薄膜，进而抑制该矿物。对此，若能研发无毒无害、选择性高、抑制作用强以及对环境友好的改性抑制剂，将有助于实现对黑钨矿的高效回收。

4 结论及展望

我国钨资源的开发以黑钨矿为主，随着易选黑钨资源的不断开采，原矿逐渐趋于贫细化，浮选已成为提高微细黑钨矿选别指标的有效手段。浮选工艺中浮选药剂的选择则是浮选的关键，应不断加强浮选药剂的组合使用以及新型药剂的研发，具体包含以下几个方面。

(1) 螯合类捕收剂因选择性强而在浮选黑钨矿中应用较多，但由于药剂成本高、制造工艺复杂及稳定性较差，可应用在实际生产中的药剂较少；脂肪酸类捕收剂因捕收性强、药剂价格便宜而应用较广，但易受温度影响且选择性差。因此，将这两类药剂组合使用是提升矿山经济效益、扩大螯合类捕收剂应用范围的重要途径。

(2) 膦酸类与膦酸类捕收剂的捕收性能均优于脂肪酸类捕收剂，但因其价格昂贵，对环境污染大，始终未能在工业生产中得到应用，若能研发出可代替这两类捕收剂关键作用基团、且具备低环境影响特征的新型药剂，不仅可突破现有技术瓶颈，更能提高黑钨矿的浮选效果，具有重要的现实意义。

(3) 活化剂和抑制剂是实现黑钨矿高效回收必不可少的一部分。高选择性的活化剂和抑制剂可实现黑钨细泥与脉石矿物的高效分离。因此，若能在现有基础上加强对活化离子的金属-有机配合物的研发以及抑制剂的改性研究，也可为实现黑钨矿的高效回收提供思路及方向。

黑钨矿的选别已成为提升矿山经济效益和促进钨资源可持续发展的重要一环。依照现存情况，应根据不同矿石性质，针对性研发具备高选择性、用量低、环保无毒害的新型药剂，以实现绿色化矿山赋能，走可持续发展道路。

参考文献(References):

[1] 中华人民共和国自然资源部.中国矿产资源报告 2023[R].北京:地质出版社,2023.

- Ministry of Natural Resources of the People's Republic of China. China Mineral Resources 2023[R].Beijing:Geological Publishing House,2023.
- [2] 李强,曾繁森,常永强,等.钨细泥选矿工艺应用现状[J].矿产综合利用,2021(1):32-38.
- LI Qiang, ZENG Fansen, CHANG Yongqiang, et al. Current research situation and application of tungsten slime beneficiation [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(1):32-38.
- [3] 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(增刊1):9-12.
- TANG Pingzhi, WANG Jing, ZHOU Yuanyuan. Analysis of the current situation of global tungsten resources and suggestions[J].China Mining Magazine, 2016, 25(Suppl.1): 9-12.
- [4] 王旭,覃文庆,焦芬,等.中国钨资源储量、钨精矿生产和钨选矿技术综述(英文)[J].Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2022, 32(7):2318-2338.
- WANG Xu, QIN Wenqing, JIAO Fen, et al. Review of tungsten resource reserves, tungsten concentrate production and tungsten beneficiation technology in China [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2022, 32(7):2318-2338.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 付广钦.细粒级黑钨矿的浮选工艺及浮选药剂的研究[D].长沙:中南大学,2010.
- FU Guangqin. Study on flotation process and reagent of fine wolframite[D].Changsha:Central South University,2010.
- [8] 杨思原.黑钨矿铁锰比与可浮性的关系研究[D].长沙:中南大学,2014.
- YANG Siyuan. The research of relationship between Fe/Mn ratio and floatability of wolframite [D]. Changsha: Central South University, 2014.
- [9] 朱一民,代雷孟,孙海涛,等.新型阴离子改性捕收剂 DHT-4 对黑钨矿的捕收性能及作用机理[J].金属矿山, 2016(8): 89-93.
- ZHU Yimin, DAI Leimeng, SUN Haitao, et al. Collecting capability and mechanism of new type modified anion collector DHT-4 on wolframite [J]. Metal Mine, 2016(8): 89-93.
- [10] 周衍波,朱巨建,林楷,等.黑钨矿捕收剂的应用及其使用后水中残留物的去除[J].当代化工, 2016(2):269-271+275.

- ZHOU Yanbo, ZHU Jujian, LIN Kai, et al. Application of wolframite collectors and removal of residues in water after use [J]. Contemporary Chemical Industry, 2016(2): 269-271+275.
- [11] 高玉德,邱显扬,钟传刚,等.羟胺类捕收剂性质及浮选钨矿物特性[J].中国钨业,2012,27(2):10-14.
- GAO Yude, QIU Xianyang, ZHONG Chuangang, et al. Property and surface chemistry of hydroxamic acids using as collectors in tungsten minerals flotation [J]. China Tungsten Industry, 2012, 27(2): 10-14.
- [12] 曾勇,程恺,韩海生,等.苯甲羟胺在浮选中的应用及作用机理研究进展[J].中国有色金属学报,2024,34(3):877-898.
- ZENG Yong, CHENG Kai, HAN Haisheng, et al. Research progress on application and mechanism of benzohydroxamic acid in flotation [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2024, 34(3): 877-898.
- [13] 高玉德,邱显扬,夏启斌,等.苯甲羟胺与黑钨矿作用机理的研究[J].广东有色金属学报,2001(2):92-95.
- GAO Yude, QIU Xianyang, XIA Qibin, et al. Study on the action mechanism between benzyl hydroxamic acid and wolframite [J]. Journal of Guangdong Non-Ferrous Metals, 2001(2): 92-95.
- [14] 朱一民.2020年浮选药剂的进展[J].矿产综合利用,2021(2):102-118.
- ZHU Yimin. The development of flotation reagent in 2020 [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(2): 102-118.
- [15] 黄海威.黑钨矿浮选中金属离子及BHA的作用机理[M].北京:冶金工业出版社,2020:4-6.
- HUANG Haiwei. Mechanism of metal ions and BHA in wolframite flotation [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2020: 4-6.
- [16] 邹志磊.金属离子对微细粒黑钨矿、绿泥石及石英分散凝聚行为的影响[D].赣州:江西理工大学,2021.
- ZOU Zhilei. Effect of metal ions on dispersion and aggregation behavior of fine wolframite, chlorite and quartz [D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2021.
- [17] 胡岳华.矿物浮选[M].长沙:中南大学出版社,2014:112-115.
- HU Yuehua. Mineral flotation [M]. Changsha: Central South University Press, 2014: 112-115.
- [18] 刘学勇,韩跃新.浮选药剂与矿物作用机理研究方法探讨[J].金属矿山,2018(4):114-120.
- LIU Xueyong, HAN Yuexin. Research method discussion on interaction mechanism of flotation reagent and minerals [J]. Metal Mine, 2018(4): 114-120.
- [19] 齐美超.黑钨矿表面特性与可浮性关系的研究[D].赣州:江西理工大学,2014:9-11.
- QI Meichao. The study on the relationship between the surface characteristics and flotability of wolframite [D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2014: 9-11.
- [20] 胡文英,余新阳.微细粒黑钨矿浮选研究现状[J].有色金属科学与工程,2013(5):102-107.
- HU Wenying, YU Xinyang. Research status of ultrafine wolframite flotation [J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2013(5): 102-107.
- [21] 谢广元.选矿学[M].徐州:中国矿业大学出版社,2020:471-475.
- XIE Guangyuan. Mineral processing [M]. Xuzhou: China University of Mining and Technology Press, 2020: 471-475.
- [22] 许海峰,李文凤,陈雯.钨矿浮选捕收剂研究现状及新药剂的制备与工业应用[J].中国钨业,2019,34(1):37-44+57.
- XU Haifeng, LI Wenfeng, CHEN Wen. Research progress, preparation and industrial application of novel flotation collectors for tungsten ores [J]. China Tungsten Industry, 2019, 34(1): 37-44+57.
- [23] 朱玉霜,朱建光,江世荫.甲苯砷酸对黑钨矿和锡石矿泥的捕收性能[J].中南矿冶学院学报,1981(3):23-32.
- ZHU Yushuang, ZHU Jianguang, JIANG Shiyin. Harvesting performance of methyl benzyl arsenic acid on wolframite and cassiterite sludge [J]. Journal of Central South Institute of Mining and Metallurgy, 1981(3): 23-32.
- [24] 王淀佐,胡岳华.浮选溶液化学[M].长沙:湖南科学技术出版社,1988:43-45.
- WANG Dianzuo, HU Yuehua. Solution chemistry of flotation [M]. Changsha: Hunan Science and Technology Press, 1988: 43-45.
- [25] 朱一民,刘杰,李艳军,等.非硫化矿浮选药剂作用原理[M].北京:冶金工业出版社,2021:35-40.
- ZHU Yimin, LIU Jie, LI Yanjun, et al. Interaction theory of flotation reagents for non-sulfide ores [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2021: 35-40.
- [26] 谭欣,李长根.CF药剂浮选氧化铅锌矿的作用机理研究 I. 吸附量、 ξ -电位和红外光谱研究[J].矿冶,2004(3):23-29.
- TAN Xin, LI Changgen. Study on the mechanism of interaction between CF collector and the surfaces of oxidized lead and zinc minerals I. study of adsorption, ξ -potential and IR special [J]. Mining and Metallurgy, 2004(3): 23-29.
- [27] HUANG Haiwei, QIU Tingsheng, REN Sili, et al. Research on flotation mechanism of wolframite activated by Pb(II) in neutral solution [J]. Applied Surface Science, 2020, 530: 147036.
- [28] 王淀佐,胡岳华.黑钨矿浮选时的溶液化学与动电现象[J].有色金属,1987(4):33-40.
- WANG Dianzuo, HU Yuehua. Solution chemistry and kinetic phenomena during wolframite flotation [J]. Non-Ferrous Metals, 1987(4): 33-40.
- [29] 魏鹏刚,任浏祎,曾维能,等.细粒黑钨矿捕收剂的选择及作用机理研究[J].矿冶工程,2020,40(6):47-50+58.
- WEI Penggang, REN Liuyi, ZENG Weineng, et al. Mechanism for selectivity and reaction of hydroxamic acid type collector in fine-grained wolframite flotation [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2020, 40(6): 47-50+58.

- [30] 黄建平,钟宏,邱显扬,等.环己甲基羟胺对黑钨矿的浮选行为与吸附机理[J].中国有色金属学报,2013,23(7):2033-2039.
HUANG Jianping, ZHONG Hong, QIU Xianyang, et al. Flotation behavior and adsorption mechanism of cyclohexy hydroxamic acid to wolframite[J].The Chinese Journal of Nonferrous Metals,2013,23(7):2033-2039.
- [31] ZHAO Gang, ZHOU Xiaotong, LI Fangxu, et al. Flotation performance of anisic hydroxamic acid as new collector for tungsten and tin minerals[J].Journal of Central South University,2022,29(11):3645-3655.
- [32] 赵刚,周晓彤,李方旭,等.环己羟胺的催化合成及其对钨锡矿物的浮选性能研究[J].中国钨业,2020,35(2):29-35+44.
ZHAO Gang, ZHOU Xiaotong, LI Fangxu, et al. The catalytic synthesis of cyclohexyl hydroxamic acid and its flotation properties for tungsten and tin ores [J]. China Tungsten Industry,2020,35(2):29-35+44.
- [33] 付广钦,周晓彤,尚兴科,等.螯合捕收剂 GYX 对钨矿物浮选行为影响研究[J].中国钨业,2023,38(1):9-15.
FU Guangqin, ZHOU Xiaotong, SHANG Xingke, et al. Effect of chelating collector GYX on the flotation behavior of tungsten minerals [J]. China Tungsten Industry, 2023, 38 (1):9-15.
- [34] 卫召,韩海生,胡岳华,等.Pb-BHA 配位捕收剂的黑白钨混合常温浮选研究[J].有色金属工程,2017,7(6):70-75.
WEI Zhao, HAN Haisheng, HU Yuehua, et al. Flotation of wolframite and scheelite at the room temperature based on Pb-BHA coordination collector [J]. Nonferrous Metals Engineering,2017,7(6):70-75.
- [35] 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):26-33.
XIAO Qingsu, LI Changgen, KANG Guiying. Study on technological flowsheets for flotation process of Shizhuyuan polymetallic ore with CF method [J]. Mining and Metallurgy,1996(3):26-33.
- [36] 朱玉霜,朱建光.浮选药剂的化学原理:第3版[M].长沙:中南大学出版社,2020:62-65.
ZHU Yushuang, ZHU Jianguang. Chemical principles of flotation reagents [M]. 3rd ed. Changsha: Central South University of Technology Press,2020:62-65.
- [37] MENG Qingyou, FENG Qiming, OU Leming. Effect of temperature on floatability and adsorption behavior of fine wolframite with sodium oleate[J].Journal of Central South University,2018,25(7):1582-1589.
- [38] 黄建平.羟胺类捕收剂在白钨矿、黑钨矿浮选中的作用[D].长沙:中南大学,2013:7-10.
HUANG Jianping. Study on the flotation of scheelite and wolframite by hydroxamates [D]. Changsha: Central South University,2013:7-10.
- [39] 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 Qingyou, YUAN Zhitao, MA Longqiu, et al. Interaction mechanism of sodium oleate with fine wolframite [J].Journal of Northeastern University (Natural Science), 2018,39(4):599-603.
- [40] YANG Xiuli, AI Guanghua. Effects of surface electrical property and solution chemistry on fine wolframite flotation [J]. Separation and Purification Technology, 2016, 170: 272-279.
- [41] 胡文英.组合捕收剂浮选微细粒黑钨矿作用机理与应用研究[D].赣州:江西理工大学,2013:22-23.
HU Wenying. Study on the mechanism and application of combined collector flotation of fine wolframite [D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology,2013:22-23.
- [42] 尚兴科,周晓彤.难免金属离子对 TAB-3 药剂浮选黑钨矿的影响[J].材料研究与应用,2018,12(2):138-142.
SHANG Xingke, ZHOU Xiaotong. Study on the influence of metal ions on TAB-3 for the flotation of wolframite [J]. Materials Research and Application,2018,12(2):138-142.
- [43] PRADIP, RAI Beena. Molecular modeling and rational design of flotation reagents [J]. International Journal of Mineral Processing,2003,72(1):95-110.
- [44] YANG Siyuan, FENG Qiming, QIU Xianyang, et al. Relationship between flotation and Fe/Mn ratio of wolframite with benzohydroxamic acid and sodium oleate as collectors [J]. Physicochemical Problems of Mineral Processing,2014,50(2):747-758.
- [45] HU Yuehua, WANG Dianzuo, XU Zhenghe. A study of interactions and flotation of wolframite with octyl hydroxamate [J]. Minerals Engineering, 1997, 10 (6): 623-633.
- [46] 龚明光.泡沫浮选[M].北京:冶金工业出版社,2007:93-94.
GONG Mingguang. Foam flotation [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press,2007:93-94.
- [47] 朱建光,朱一民.甲苯胂酸与黄药混用浮选黑钨细泥[J].中南矿冶学院学报,1984(1):19-25.
ZHU Jianguang, ZHU Yimin. The methyl benzyl arsenic acid and sodium butyl xanthate as a mixed collector in the flotation of wolframite slime [J]. Journal of Central South Institute of Mining and Metallurgy,1984(1):19-25.
- [48] SRINIVAS K, SREENIVAS T, PADMANABHAN N P H, et al. Studies on the application of alkyl phosphoric acid ester in the flotation of wolframite [J]. Mineral Processing & Extractive Metallurgy Review,2004,25(4):253-267.
- [49] 付广钦,周晓彤.新型脂肪酸协同螯合类捕收剂对黑钨矿与脉石矿物浮选行为的影响[J].矿产保护与利用,2021,41(2):28-33.
FU Guangqin, ZHOU Xiaotong. Flotation behavior research on collector combination of novel fatty acid and chelating collector on wolframite and gangue minerals [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources,2021,41 (2):28-33.

- [50] 韩兆元,高玉德,王国生,等.组合捕收剂对黑钨矿疏水行为的影响研究[J].稀有金属,2012,36(6):973-978.
HAN Zhaoyuan, GAO Yude, WANG Guosheng, et al. Effect of combinative collectors on hydrophobic behavior of wolframite [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2012, 36(6): 973-978.
- [51] QI Jing, ZHAO Gang, LIU Sheng, et al. Strengthening flotation enrichment of Pb(II)-activated scheelite with N-[(3-hydroxyamino)-propoxy]-N-hexyl dithiocarbamate[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2022, 114: 338-346.
- [52] BU Hao, CAO Miao, GAO Yude, et al. Synergic effect of sodium oleate (NAOL) and benzohydroxamic acid (BHA) on flotation of wolframite[J]. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 2017, 53(1): 82-93.
- [53] 董大刚.组合捕收剂在矿物浮选中的应用及发展前景[J].中国钨业,2017,32(4):29-34.
DONG Dagang. Application and development potential of mixed collectors in minerals flotation [J]. China Tungsten Industry, 2017, 32(4): 29-34.
- [54] 孙伟,王若林,胡岳华,等.矿物浮选过程中铅离子的活化作用及新理论[J].有色金属(选矿部分),2018(2):91-98.
SUN Wei, WANG Ruolin, HU Yuehua, et al. Activation and new theory of lead ion in minerals flotation process [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2018(2): 91-98.
- [55] LIU Cheng, ZHANG Wencai, SONG Shaoxian, et al. Study on the activation mechanism of lead ions in wolframite flotation using benzyl hydroxamic acid as the collector [J]. Minerals Engineering, 2019, 141: 105859.
- [56] 钟传刚.黑钨矿浮选体系中金属离子的作用机理研究[D].长沙:中南大学,2013:33-43.
ZHONG Chuan'gang. The interaction mechanism of metallic ions in the flotation system of wolframite [D]. Changsha: Central South University, 2013: 33-43.
- [57] 李方旭,赵刚,林日孝.叔丁基苯甲羟肟酸与Pb(II)的作用机理及在细粒黑钨矿活化浮选中的应用[J].矿冶工程, 2022, 42(1): 49-52.
- LI Fangxu, ZHAO Gang, LIN Rixiao. Reaction mechanism of tert-butylbenzohydroxamic acid with Pb(II) ion and its application in activated flotation of fine wolframite [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2022, 42(1): 49-52.
- [58] 高玉德,钟传刚,邱显扬,等.苯甲羟肟酸浮选黑钨矿体系中铅离子的活化作用机理[J].中国有色金属学报,2016, 26(9):1999-2006.
GAO Yude, ZHONG Chuangang, QIU Xianyang, et al. Activation mechanism of Pb²⁺ in flotation of wolframite with benzohydroxamic acid as collector [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(9): 1999-2006.
- [59] 王龙,祁忠旭,孙大勇,等.湖南某低品位白钨矿加温浮选改常温浮选试验研究[J].矿业研究与开发, 2023, 43(7): 205-211.
WANG Long, QI Zhongxu, SUN Dayong, et al. Experimental study on heating flotation to normal temperature flotation of a low-grade scheelite in Hunan [J]. Mining Research and Development, 2023, 43(7): 205-211.
- [60] YU Xinyang, WANG Haolin, WANG Qiangqiang, et al. Flotation of low-grade bauxite using organosilicon cationic collector and starch depressant [J]. Transaction of Nonferrous Metals Society of China, 2016, 26: 1112-1117.
- [61] FLETCHER Brenton, CHIMONYO Wonder, PENG Yongjun. A Comparison of native starch, oxidized starch and CMC as copper-activated pyrite depressants [J]. Minerals Engineering, 2020, 156: 106532.
- [62] 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 Yude. Combined use of high-efficiency flotation agent in black tungsten fine sludge [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2000(6): 41-43.
- [63] 刘浩,王中明.黑钨矿与不同类型石榴石矿浮选行为研究[J].矿冶,2023,32(3):34-40.
LIU Hao, WANG Zhongming. Study on the flotation behaviour of wolframite with different types of garnet ores [J]. Mining and Metallurgy, 2023, 32(3): 34-40.