

微细粒白钨矿浮选研究进展

李小康¹, 张英^{1,2}, 管侦皓¹, 吴宇¹

1. 昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南 昆明 650093;
2. 昆明理工大学 省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点试验室, 云南 昆明 650093

中图分类号: TD923; TD954 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2023)02-0169-10
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2023.02.025

摘要 随着易选钨资源被大量地开采, 白钨矿资源日趋“贫、细、杂”, 这也使得微细粒级白钨矿的回收利用难度增大。文章分析了微细粒白钨矿浮选的难点, 从微细粒白钨矿的浮选工艺、浮选药剂、浮选设备三方面评述了微细粒白钨矿浮选的研究进展; 并分析了气泡、磨矿、矿浆中离子、不同粒级交互作用等 4 个因素对微细粒浮选的影响, 揭示了微细粒白钨矿浮选的主要影响因素; 最后展望了未来微细粒白钨矿浮选的研究重点。文章可为微细粒白钨矿富集浮选、实现白钨矿资源的清洁、高效回收提供借鉴。

关键词 白钨矿; 微细粒; 浮选; 浮选工艺; 浮选药剂; 浮选设备

0 引言

我国是钨资源大国, 根据美国地质调查局数据(2021 年), 中国钨资源储量 295.16 万 t(WO_3 量), 占全世界钨资源储量的 56%, 位列全球第一。其中白钨矿占总储量的 68.54%, 但我国白钨矿矿床类型主要是矽卡岩型矿床, 这类白钨矿的特点是嵌布粒度细、品位低, 白钨矿按照矿物组成的不同分为白钨矿-石英(硅酸盐矿物)、白钨矿-含钙脉石(方解石、石英)型。第一类矿石常与石英等硅酸盐类矿物伴生, 通常用水玻璃抑制石英及硅酸盐类矿物, 在羧酸类捕收剂作用下即可实现白钨矿的分离富集, 这类属于比较容易选别的^[1-2]。第二类矿石中含钙脉石与白钨矿表面性质相似, 几种含钙矿物溶解产生的 WO_4^{2-} 、 F^- 、 CO_3^{2-} 会在矿物表面发生吸附, 进而产生化学反应, 使矿物表面组分发生相互转化, 增加了分选难度^[3-5]。此外, 由于白钨矿性脆和它在矿床中的分布特点, 使得其在磨矿过程中易发生过磨, 产生大量的微细颗粒, 分选过程中容易造成矿浆泥化, 传统工艺对这些微细粒矿物回收效果差、药剂用量大, 有近 20% 的钨因为难以有效回收而损失在了细泥中, 不仅造成了资源的浪费, 而且大量的浮选药剂未能得到处理进入尾矿库后会给矿山周围的环境带来影响^[6-7]。

随着社会发展, 对钨资源的需求也越来越大, 易选的钨资源几乎开采殆尽, 面对“贫、细、杂”的白钨矿资源, 为了保证资源的高效开发利用, 微细粒级白钨矿浮选具有十分重大的意义。

1 微细粒白钨矿浮选的难点

对于大部分的微细粒矿物而言, 最为有效的回收手段仍是浮选^[8]。研究发现, $-10\ \mu\text{m}$ 的白钨矿回收率极低, 导致大量的微细粒白钨矿损失在尾矿当中, 造成了资源的浪费, 而造成微细粒难以回收的原因主要有以下 4 点^[9-11]:

(1) 白钨矿比重大, 微细粒白钨矿的质量相对粗粒质量较小, 导致了其动量也较小, 难以吸附在气泡上形成矿化气泡; 细粒脉石矿物易于吸附在气泡上, 受到水介质的黏滞作用, 随水流进入泡沫层, 导致泡沫层产生夹杂现象; 同时微细颗粒与气泡的碰撞概率也相对较低, 这让微细粒白钨矿的浮选效率较低^[12]。

(2) 因为比表面积大、表面能高的特点, 微细粒白钨矿颗粒间难以发生选择性团聚, 对精矿的品位和回收率造成了影响。为此选矿工作者利用高效的浮选药剂来选择性作用于白钨矿表面, 并产生选择性疏水团聚, 进而提高浮选指标^[13]。

(3) 随着微细粒白钨矿在矿浆中的溶解, 矿浆中

收稿日期: 2022-10-08

基金项目: 国家自然科学基金地区项目(52164022)

作者简介: 李小康(1999—), 男, 云南红河人, 硕士研究生, 研究方向为浮选理论与工艺, E-mail: jealousy0722@163.com。

通信作者: 张英(1984—), 女, 四川内江人, 博士, 副教授, 主要从事浮选理论与工艺方面的教学与研究工作, E-mail: zhyingsu@163.com。

的难免离子(Ca^{2+} 、 WO_4^{2-} 及其他金属离子)增多,溶解在矿浆体系中的离子吸附在矿物表面发生化学吸附导致矿物表面组分发生相互转化,白钨矿与含钙脉石矿物表面性质相似,以及难免离子与捕收剂组分之间的作用关系复杂,这些导致了白钨矿与含钙脉石分离困难。

(4)微细粒白钨矿与气泡黏附后,黏度过高,稳定性过强,二次富集作用弱,此类泡沫产品的处理较为困难,精矿品位提高难度大。

因此,以微细粒白钨矿与含钙脉石矿物浮选分离为代表的含钙矿物浮选分离是选矿界需要解决的关键问题之一。近年来,选矿工作者围绕这一关键问题,对微细粒白钨矿浮选基础理论及应用关键技术进行了深入研究,在浮选工艺、浮选药剂及浮选设备方面不断突破,并在生产中得到应用。

2 微细粒白钨矿浮选技术

白钨矿性脆、易过粉碎且嵌布粒度较细,但大部分微细粒白钨矿因为得不到有效的回收从而损失在了尾矿中,因此白钨矿的微细粒浮选技术意义重大。微细粒白钨矿浮选技术的研究主要分为浮选工艺、浮选药剂和浮选设备三个方面。

2.1 浮选工艺

常规粒级的白钨矿通过粗选得到品位相对较高的白钨矿粗精矿后,通过加温浮选法或者常温浮选法进一步实现白钨矿和含钙脉石矿物的分选。而对于粒度较小的微细粒白钨矿而言,其浮选的常规工艺一般通过调浆使微细粒白钨矿和脉石矿物处于完全分散的状态,加入有选择性的表面活性剂使目的矿物疏水,通过一系列方法让目的矿物聚团后采用常规浮选方法使白钨矿与脉石矿物分离。实际生产中为了应对矿床中白钨矿的复杂性质,选厂一般通过微细粒浮选工艺或联合工艺来实现白钨矿与脉石矿物的有效分离。

2.1.1 微细粒工艺

常规工艺对于微细粒矿物的回收效果并不理想,有很大一部分微细粒白钨矿损失在尾矿中。针对微细粒矿物的特点,一些新的浮选工艺逐渐被应用于微细粒矿物的浮选研究和工业实践,目前主要有高分子凝聚浮选(选择性絮凝浮选)和疏水聚团分选(剪切絮凝浮选、载体浮选和油团聚浮选)^[14]。

选择性絮凝浮选利用絮凝剂分子与目的矿粒相互碰撞,使絮凝剂分子的基团吸附到矿粒表面上,其余部分朝外伸向溶液中,吸附有絮凝剂的目的矿粒与其他吸附或未吸附絮凝剂的目的矿粒发生碰撞,并在这些矿粒表面的空位上吸附,起“桥连”作用,形成松散絮团,此时松散絮团与矿浆中其他非目的矿物分

离,从而实现对微细粒的有效回收^[15]。潘庆庆等^[16]利用新型絮凝剂 PG 改善钨细泥的浮选效果,与不添加絮凝剂相比,在 WO_3 品位基本不变的情况下,回收率提高了 2.75 百分点。通过观察发现在不添加絮凝剂的情况下,钨矿物细颗粒呈分散状态;添加絮凝剂 PG 后,钨矿物颗粒有小规模的絮凝现象,而添加其他选择性较差的絮凝剂(聚合氯化铝、腐殖酸钠)后,矿物颗粒间形成了较大的絮团,絮团中含杂太多,进而影响到精矿品位。在处理钨细泥含量较高的矿石时,适合采用选择性絮凝浮选工艺。选择性絮凝的难点在于高分子絮凝剂在矿物表面吸附的形式多样、吸附机理复杂,高选择性的絮凝剂开发具有一定的难度,这导致了选择性絮凝浮选现阶段未能在工业上得到广泛的应用,未来针对如何提高絮凝剂的选择性还有很长的路要走。

剪切絮凝浮选在 20 世纪 70 年代后期由 Warren 首次提出,该法通过强烈的搅拌高速剪切,使吸附有捕收剂的白钨矿颗粒在强烈的湍流状态下相互剪切碰撞,细粒白钨矿可选择性地形成矿絮团,增大了表观尺寸,从而易与气泡黏附而被浮出。据报道,通过剪切絮凝白钨矿上浮的速率大幅增加,在精矿品位不变的情况下回收率提升了 20 百分点^[17]。赵佳^[18]针对白钨矿性脆、嵌布粒度细、在分选过程中易泥化的特点,采用“分级—泥砂分选”新工艺,减少了微细粒对浮选主流程的有害影响,通过剪切絮凝改善了白钨矿浮选的选择性,得到了 WO_3 回收率为 71.92% 的良好试验指标。颗粒间作用力的计算表明,白钨矿颗粒间的较大疏水作用能尚不能使颗粒自发地形成强烈的絮凝,强烈的剪切搅拌为其絮凝提供了能量。但强剪切力也加剧了有用矿物颗粒与脉石矿物颗粒之间的无选择性絮凝,从而导致精矿品位一定程度的降低,所以通过调控颗粒表面电荷、矿浆 pH 及其他因素来控制矿浆流变性,提高浮选的选择性,是剪切絮凝浮选发展的未来趋势。

载体浮选是通过增加颗粒表观粒度来实现细粒矿物有效回收的方法,按照载体的不同分为自载体浮选和外加载体浮选。利用粗粒级对细粒进行“负载”,不仅解决了气泡被微细粒黏附后稳定性过强的问题,还能够有效提高细粒级的回收率,在表面活性剂和剪切力场的双重作用下微细颗粒附着在粗粒载体上形成表面疏水聚团,再用常规方法对其进行浮选分离^[19]。肖骏^[20]利用聚苯乙烯作为载体回收 $-19\ \mu\text{m}$ 的白钨矿纯矿物,结果表明聚苯乙烯能够有效分离白钨矿-石英体系,对白钨矿有很好的选择性,扫描电镜观察发现,微细粒白钨矿矿粒与聚苯乙烯间巨大的疏水力作用使两者发生了较强的缔合作用,大量的微细粒白钨矿黏附在载体上,使其在浮选过程中更易与油酸钠等捕收剂发生吸附而上浮。

为了能够实现粗粒级对细粒级的载体浮选,以此来提高微细粒的回收率,科研工作者利用白钨矿自身不同粒级之间的交互作用,通过以粗粒级作为自载体来背负细粒级从而达到微细粒的有效回收。碳酸钠是浮选中常见的调整剂,用于调节矿浆 pH 以及消除溶液中钙离子的影响等^[21],此外碳酸钠还会影响矿物的浮选行为和矿物表面性质。王纪镇等^[22]研究发现,白钨矿自载体浮选必须要在合适的载体粒度以及载体比例条件下才能获得明显效果,否则微细粒白钨矿会降低粗粒载体的回收率。之所以能够实现白钨矿自载体浮选的主要原因是白钨矿粗、细颗粒之间存在引力,这是因为疏水性作用造成的,而碳酸钠加入后与白钨矿表面发生化学反应,反应后的白钨矿表面有利于油酸钠的吸附,这提高了白钨矿的表面疏水性,颗粒间能够更有效地疏水团聚,进而强化了白钨矿的自载体浮选。虽然目前载体浮选已经取得了很多突破,但对载体浮选中的作用机理还需要深入研究,才能够更好地实现微细粒白钨矿的有效回收。

2.1.2 联合工艺

学者通过改进工艺流程来克服脉石夹杂、增强对白钨矿的回收,但由于微细粒白钨矿粒度细、矿泥含量高、成分复杂等特性,一般需要使用多种工艺联合才能够有效地将其回收。

李爱民等^[23]采用“GY 法粗选—离心机预精选—配合物法精选”新工艺对行洛坑黑白钨细泥进行回收,获得最终综合回收率 80% 以上的良好工业指标,这种工艺对矿石性质、环境温度、水质等因素的变化具有较强的适应性。王婷霞^[24]利用浮选—磁选—重选联合工艺对某风化型黑白钨细泥进行分选,试验中利用高速剪切搅拌桶+旋流微泡浮选柱的设备组合浮选白钨矿细泥,重磁联合富集黑钨矿细泥,白钨矿 WO_3 的回收率达到了 71.80%。纪道河^[25]采用柱机联合工艺对黄沙坪尾矿中的微细粒白钨矿进行回收,利用旋流静态微泡浮选柱与浮选机联合分选,较常规浮选相比,该工艺同时强化了粗粒级和细粒级白钨矿的回收,回收率达到了 79.02%,缩短了浮选工艺流程。孙景敏^[26]从小秦岭某浮金尾矿中回收微细粒白钨矿,采用常温浮选—加温精选工艺,获得了 WO_3 品位 33.68%、回收率为 76.37% 的精矿指标,不仅减少了尾矿排放量,而且实现了伴生钨资源的综合利用。

传统的加温浮选和常温浮选对微细粒白钨矿不能做到有效回收,大多细粒级损失在尾矿中。针对微细粒白钨矿特点所开发的新型工艺流程简洁,能够较有效地回收微细粒白钨矿;相较于单一的新型工艺,联合工艺则能够处理情况更加复杂的微细粒白钨矿,更有利于工业化生产,但流程相对较复杂。

2.2 浮选药剂

方解石是常见的白钨矿伴生脉石矿物。在捕收剂式絮凝剂的作用下,方解石颗粒间易发生疏水性团聚,这使得细粒级方解石的浮选呈现粗粒浮选的特性;而相较于方解石,白钨矿颗粒间难以发生团聚,细粒白钨矿不仅浮选速率和回收率低,而且还能够降低粗粒白钨矿的回收率。针对这种现象选矿工作者以浮选药剂作为切入点,利用高选择性的浮选药剂来优化微细粒白钨矿的浮选分离。

2.2.1 捕收剂

对于微细粒白钨矿,捕收剂通过白钨矿表面吸附,增大白钨矿表面接触角的同时促进细粒级白钨矿的团聚,使细粒级白钨矿的表观粒度增大,回收率增加。

油酸钠(NaOL)是白钨矿浮选常用的阴离子捕收剂,冯博^[27]使用油酸钠作为捕收剂、水玻璃作为调整剂对比了粗细粒级白钨浮选中油酸钠作用的不同,研究发现,当油酸钠用量低时,细粒级白钨矿的回收率明显低于粗粒级白钨矿;当用量较高时,细粒级白钨矿浮选回收率增加至与粗粒级回收率相近,这是因为大量的油酸钠增大了白钨矿表面疏水性,促进了微细粒白钨矿发生微细粒团聚,从而提高微细粒白钨矿的表观粒度。在此基础上,宁湘茵^[28]尝试在油酸钠捕收微细粒白钨矿的浮选流程中添加 Pb^{2+} ,发现 Pb^{2+} 在白钨矿表面能够产生氢氧化铅沉淀,从而促进油酸钠在白钨矿表面吸附,而对脉石矿物并无作用;此外,还发现在超声波场强化下油酸钠能够产生空化作用,促进溶液中离子的解离,油酸根浓度增加,进而强化油酸钠在白钨矿表面的吸附。

艾光华^[29]认为捕收剂混合使用能够产生协同效应,从而弥补单一捕收剂对微细粒白钨矿捕收性或选择性的不足。选择采用水玻璃作为抑制剂,GYR 与水杨醛肟酸为组合捕收剂对栾川某尾矿中的微细粒白钨矿进行酸回收,得到了 WO_3 回收率为 73.78% 的浮选指标。试验中 GYR 捕收能力强但选择性差,水杨醛肟酸具有一定的选择性但捕收能力弱,对比其他药剂组合,GYR 与水杨醛肟用量比为 2:1 时协同效应最为明显,实现了尾矿中微细粒白钨矿的回收利用。

风化钨矿中钨风化严重且粒度微细,相当比例的微细粒钨矿分布于大量矿泥中,脱泥极易导致钨损失,不脱泥又会造成泥化作用影响钨的回收。江西某半风化钨矿原矿含钨(WO_3)2.63%,钨以白钨矿为主,彭志兵等人^[29]基于主要矿物的嵌布特征,以 MZ2 作为活化剂,以油酸钠+氧化石蜡皂作为组合捕收剂,并采用微泡浮选柱强化微细粒白钨矿的回收。结果表明,油酸钠对微细粒白钨矿的选择性较好,但捕收能力相对较弱,氧化石蜡皂正好能与之互补,在油酸钠用量

为 1 320 g/t、氧化石蜡皂用量为 1 980 g/t 时,总回收率达到了 72.80%。

刘旭^[90]通过考察胺类阳离子捕收剂对微细粒白钨矿的捕收能力和选择性,发现矿物的回收效果受 pH 值影响较大。随着烷基胺碳链的增长捕收能力逐渐减弱,但选择性正好相反。白钨矿的最佳可浮区间随捕收剂烷基胺碳链的增长而逐渐向酸性偏移。在 pH=6.26~9.75 的区间内,十二胺、十四胺、十八胺三种胺类捕收剂对试验矿物的捕收能力均为:白钨矿>萤石>方解石,这与烷基胺与无机阴离子生成胺盐沉淀的能力大小有关。十八胺作捕收剂时,捕收剂对白钨矿和脉石矿物的捕收能力差异尤为明显,有可能实现微细粒白钨矿与含钙脉石矿物的分离,但矿物回收率较低。试验结果表明,单一的捕收剂很难同时具备既对白钨矿有较好的捕收能力,又有较好的选择性。因此需要添加调整剂来活化或抑制浮选,提高矿物之间的可浮性差异,达到分离的效果。

澳大利亚 Watershed 白钨重选尾矿含 WO_3 0.45%,其中-25 μm 的微细粒级金属分布率高达 83.59%,且含有炭质、云母等易浮脉石,回收较为困难。朴永超等^[91]针对此难选矿样进行了白钨浮选回收试验研究,最终以改性脂肪酸 BK416 为捕收剂,采用“预先浮选—常温浮选—加温精选”工艺,获得了 WO_3 品位 59.13% 的钨精矿,选矿回收率 65.72%,新型捕收剂 BK416 对微细粒白钨矿有很好的回收效果。

随着金属离子配位调控分子组装在高分子材料领域的广泛应用,基于金属离子配位调控分子组装的理念,在常规粒级白钨矿浮选领域,胡岳华等人^[92]提出了将 Pb-BHA 金属配合物作为一种新型捕收剂应用于柿竹园黑、白钨矿混合浮选,并取得了不错效果。在微细粒级白钨矿浮选过程中^[93],将 Pb-BHA 金属配合物作为一种表面活性剂来对磁铁矿进行改性,Pb-BHA 络合物强烈地吸附在磁铁矿表面,从而让磁铁矿表面带正电荷并疏水,将这种带正电并疏水的磁铁矿作为磁种与微细粒白钨矿进行磁絮凝,微细粒白钨矿与磁铁矿通过静电力和疏水力发生絮凝后,加入 NaOL 对二者间的絮凝进行加强,即可做到磁种代替泡沫对微细粒白钨矿进行捕收。试验结果表明,在 Pb-BHA 浓度为 4.0×10^{-3} mol/L、NaOL 浓度为 2.0×10^{-5} mol/L 时,白钨矿的回收率达到了 95% 的良好指标,该回收方法为微细粒白钨矿的回收提供了新的思路。

油酸钠价格低廉而且浮选效果好,因此得到了广泛的应用,但是油酸钠的选择性差,在白钨矿、萤石和方解石的浮选过程中需要添加选择性较强的抑制剂或者配合其他捕收剂使用以增强其对白钨矿选择性。金属配合物作为近来研究的热点,不仅选择性强,捕收能力也强于常规药剂,但成本较高,发现可替代的金属离子、药剂或组合用药都是今后研究的重点。未

来针对微细粒白钨矿开发新的高效药剂,应该满足选择性高、用量低、环保等要求。

2.2.2 抑制剂

除了高选择性的捕收剂以外,高选择性的抑制剂能够对含钙脉石矿物进行有效的抑制,从而避免细颗粒白钨矿与脉石颗粒发生非选择性团聚。常见的白钨矿抑制剂可以分为无机抑制剂和有机抑制剂两种。但是常规抑制剂对微细粒白钨矿选择性较差,为此,研发选择性较高的抑制剂较为关键。

罗丽芳^[94]探究了水玻璃、六偏磷酸钠、CMC 三种抑制剂对微细粒白钨矿及其含钙脉石矿物浮选的影响,试验结果表明:三种抑制剂对白钨矿与含钙脉石的抑制作用都是随浓度增大而增大,其中水玻璃的选择性最好,水玻璃对微细粒白钨矿无明显抑制作用,而对含钙脉石有较为明显的抑制作用,这是因为硅酸钠在萤石和方解石表面发生了更强烈的化学吸附,从而达到白钨矿与含钙脉石分离的效果。

某白钨浮选尾矿中 WO_3 含量为 0.11%,以白钨矿为主,钨金属主要分布在微细粒级,10 μm 以下达 41.38%,选别难度大。针对该尾矿性质特点,张文斌^[94]采用常规浮选法,白钨精选采用水玻璃+NaOH 作为组合抑制剂,油酸钠作为捕收剂,最终获得钨精矿 WO_3 品位为 25.92%、回收率为 63.40%。不仅药剂成本低、工艺简单、工业上易实行,而且能够对微细粒白钨矿做到有效回收。

某矽卡岩型白钨矿^[95]有用矿物白钨嵌布粒度细,萤石、方解石等含钙矿物含量高,属于高含钙矿物的细粒难选白钨矿石。矿石经脱硫后,采用水玻璃和六偏磷酸钠为脉石的组合抑制剂,经一粗三扫一精的闭路流程获得白钨粗精矿;粗精矿经过浓缩加温后,再经过一粗三扫五精的闭路流程浮选,获得了白钨精矿 WO_3 品位为 65.16%、回收率为 76.49% 的较好的选矿指标。

杨世中等人^[96]针对某金尾矿进行了回收低品位微细粒级白钨矿试验,研究发现,CMC、水玻璃、六偏磷酸钠三种抑制剂中水玻璃对脉石矿物的抑制作用效果最好,但同时发现由于水玻璃的添加导致了精矿泡沫发黏,这与水玻璃的模数有很大关系。在水玻璃模数 2.0~2.5、用量为 4 000 g/t 时,精矿 WO_3 品位约为 5%,回收率大于 60%,使尾矿资源得到了有效利用。

磺化萘甲醛(SNF)冷凝液是混凝土行业中使用的一种成熟高效减水剂,Wang 等人^[97]通过试验验证了 SNF 作为抑制剂在白钨矿与方解石浮选分离中的潜力,人工混合矿浮选试验获得了 WO_3 品位为 66.20%、回收率为 82.34% 的较好指标。SNF 对方解石的抑制作用强于传统的水玻璃,尤其对细粒级的颗粒具有优异的选择性抑制作用,在 200 mg/L 的浓度下,SNF 在

方解石表面的吸附量是白钨矿的4倍多。通过XPS、红外光谱等分析,SNF在白钨矿表面发生了物理吸附,而SNF的基团在方解石表面发生化学反应,比其在白钨矿表面的吸附更为强固。

目前大部分生产中使用的抑制剂还是水玻璃,不仅抑制效果好而且效果稳定,但水玻璃用量大、易受pH的限制,而且浮选pH范围较窄,需要与其他抑制剂联合使用。新型抑制剂的研究主要集中于常规粒级领域,针对微细粒级白钨矿和含钙脉石矿物的新抑制剂报道相对较少。有机抑制剂具有易设计和合成、来源和种类广泛、环境友好等优势,因此未来抑制剂的开发可以考虑选择性较高的有机抑制剂。

微细粒浮选的核心是如何控制不同矿物界面相互作用力,以实现微细有用矿物的选择性凝聚。微细粒浮选药剂都是通过吸附在目的矿物表面增强白钨矿的表面疏水性或降低脉石矿物的表面疏水性,从而利用颗粒间的疏水力实现微细粒白钨矿间的选择性团聚。团聚过后的微细粒白钨矿表观尺寸得到了增加,呈粗粒浮选状态,从而浮选的速率、回收率、品位等得到了进一步的提高。因此,对微细粒白钨矿表面强化疏水是对其进行回收的关键所在。未来应加强高选择性、高效的捕收剂、抑制剂的研制。

2.3 微细粒白钨矿浮选设备

微细粒级钨矿泥的回收以传统的机械搅拌式浮选机为主,常规微细粒浮选机主要通过增加微细粒矿物的动量来提高矿粒与气泡间的碰撞概率和黏附效率,以及通过搅拌矿浆所产生的剪切力来减少细粒矿物的非选择性团聚及脉石的夹带。但传统机械搅拌式浮选机自动化程度低、工艺流程繁琐,难以获得合格的回收指标,因而选矿工作者们针对不同粒度的矿物对气泡的需要和影响,利用微泡发生装置以及对气泡大小的调控来优化气泡与微细粒的黏附。

相较于机械搅拌式浮选机,浮选柱能够产生大量均匀气泡、拥有较高的设备容积利用率、具有更高矿化概率、精选作用强等优点。电浮选柱耐腐蚀,使用寿命长,通过电解水而产生的气泡直径小、气泡容易控制,并且专门设置了混合矿化区,强烈的机械搅拌增加了气泡与疏水性矿粒的碰撞概率。阳华玲等^[38]通过电浮选柱处理 WO_3 品位为0.18%的微细粒钨尾矿,试验结果表明,与普通浮选机相比,精矿 WO_3 品位提高了0.57个百分点,回收率提高了8.54个百分点。微泡浮选柱利用微泡强化微细粒矿物的捕收来提高回收率、通过泡沫区淋洗水来减少脉石矿物夹杂来提高精矿品位。黄光耀等^[39]研制了一种新型微泡浮选柱用于回收湖南某白钨尾矿,最终精矿 WO_3 品位达到了24.53%,回收率为43.41%,富集比高达35,对 $5\sim 10\mu m$ 、 $10\sim 19\mu m$ 、 $19\sim 38\mu m$ 三个粒级的回收率均能达到

65%。旋流-静态微泡浮选柱是由中国矿业大学自主研发,采用逆流碰撞矿化的浮选原理,在低紊流的静态分选环境中实现微细物料的分选。周强等^[40]采用旋流-静态微泡浮选柱对白钨矿粗选的中微细物料进行回收,试验结果表明,采用一次粗选、一次精选闭路流程,用旋流-静态微泡浮选柱可得到9.76%的白钨粗精矿,尾矿品位0.10%,且对回收率影响不大。充填介质浮选柱是一种不需要刮泡装置的新型浮选设备。与常规浮选柱相比,该浮选柱最大的不同在于其内部充满介质,当空气经过这些介质形成的通道时,会产生大量细小的泡沫,使目的矿物更容易被气泡所黏附,从而提高微细粒矿物的浮选效率。黄光耀^[41]根据气泡最大输送能力模型。采用了最大气泡表面积通量设计原则;并根据水平充填介质浮选柱内部速度场结构特征,研制出一款水平充填介质浮选柱,利用这种浮选柱开展工业试验结果为:平均精矿 WO_3 品位23.39%,平均富集比为38.37,对不同粒级的回收率分别为 $-5\mu m$ (45%)、 $5\sim 10\mu m$ (67.23%)、 $10\sim 19\mu m$ (70.81%)。表明水平充填介质浮选柱能够有效回收微细粒级白钨矿。

CRIMM Flotation Cell(CFC)系列高效微细粒浮选机(又称为“气穴空化”浮选机)采用“管路紊态矿化与静态分选”二者的有机结合,布置在下导管内的喷嘴利用矿浆高速流动形成负压区自吸入空气,矿浆和卷入空气高紊态混合在下导管内形成一定粒径分布的微气泡,矿浆与矿化气泡又在设备的分选区释放,形成一定的压差,导致了溶气析出,又一次产生微气泡,从而有效增加了气泡与颗粒之间的碰撞概率、黏附概率,实现了微细矿物的浮选回收。黄光耀^[40]利用CFC浮选机回收某金矿微细粒矿物,结果发现CFC高效微细粒浮选机一次精选精矿品位几乎达到了机械搅拌浮选机3次精选的水平,平均回收率高出机械搅拌浮选机近3.2个百分点。

精锐微泡浮选机,是浮选柱和常规浮选机之外的一种结构紧凑、成本低、效率高的微泡射流浮选设备。该设备没有机械搅拌机构,是利用高速射流产生负压吸入空气,下冲管内流体高度紊动剪切及水力空化作用,产生微小气泡,强化气泡与矿粒碰撞附着,实现微细粒矿物的高效矿化与分选。陈晓东^[41]通过对河南某金矿微细粒进行回收,对比试验发现精锐微泡浮选机对于细粒、微细粒的回收明显优于浮选柱, -0.02 mm 粒级精锐微泡浮选机回收率比浮选柱高10个百分点,富集比达到24.36,远远高于浮选柱的4.41。

传统的机械搅拌式浮选机不能满足生产需要,因此目前对微细粒浮选设备的研究主要集中在微泡浮选柱和微泡浮选机。以上这些浮选设备最大的特点就是:充气量足够大,并且能产生微泡;通过产生微泡以及不同的力场和流场来强化微细粒矿物与气泡的

碰撞概率和黏附概率。但目前对于设备内部流体状态没有完全掌握,对于泡沫在设备内停留所需时间、气液混合状态和泡沫流态以及固液颗粒流场等动力学过程还需进一步深入研究。因此,未来微细粒浮选设备的趋势应该集中在对新型微泡及综合力场浮选设备的研究。

3 微细粒浮选的影响因素

3.1 气泡

浮选中颗粒与气泡的捕集概率由颗粒与气泡的碰撞、黏附、脱附三个过程决定。气泡和矿粒的碰撞受到颗粒大小、密度、形状等物理性质以及气泡、流体的动力学因素影响。在合适的粒度下颗粒与气泡的碰撞概率大,颗粒在气泡上的黏附也不会超过气泡的最大负荷,并且在脱附过程中稳定性也不会过高^[42-43]。

马亮^[44]通过浮选试验探究了不同尺寸的气泡与不同粒度的白钨矿及含钙脉石之间的相互作用。试验结果表明,当气泡直径一定时,白钨矿与气泡碰撞概率随着颗粒直径的下降而下降;而当颗粒直径一定时,碰撞概率随着气泡直径的减少而提高。因此在微细颗粒浮选时,稍微减小气泡尺寸,颗粒与气泡的碰撞概率就能大幅度提高,即细粒的浮选速率和回收率都能得到提高。并且通过高速摄影仪的研究表明,在浮选试验中,除了选择粒度对应的尺寸合适的气泡以外,捕收剂的浓度选择也要适中,过小会难以形成气泡-矿物集合体,浓度过高时形成的集合体尺寸过大而难以上浮。

水力空化增强超细颗粒浮选主要是由于空化过程中纳米气泡的产生,以及它们在桥连颗粒形成聚集体中的作用。纳米气泡具有存在时间长、上升速度慢、表面带电荷等特殊性质,许多研究人员通过在传统的浮选过程中引入微纳米气泡改善微细粒矿物的回收效果。冯其明等^[45]运用水力空化原理,自制了一个纳米气泡发生装置。纳米气泡的尺寸随着油酸钠浓度增加而减小,随着 pH 增大而增大。因为这种纳米气泡的尺寸极为细小,大大提高了气泡与微细粒白钨矿的碰撞概率,进而提高微细粒白钨矿的浮选速率和浮选回收率。Zhou 等人^[46]研究了水动力空化作用下超细白钨矿颗粒的聚集行为。试验结果表明,空化产生的纳米气泡使固体颗粒带负电更少,从而降低颗粒之间的排斥力,在油酸钠浓度较低的情况下,通过水力空化处理的浆液中开始形成颗粒聚集体,而未经空化处理的浆料中几乎没有聚集体;随着经空化预处理的浆料中油酸钠浓度的增加,由疏水化矿物颗粒、常规气泡和纳米气泡组成的网络结构的形成增强了微细粒白钨矿的浮选回收率,在油酸钠浓度为 4×10^{-4} mol/L 时,通过空化产生的纳米气泡强化浮选后微细粒白钨

矿回收率可达到 95%。

气泡作为浮选的载体,其大小直接影响与矿物颗粒的碰撞、附着和分离,从而影响浮选速率和回收率。要达到可控的浮选指标,需要清楚地了解气泡尺寸的调控机理。近年来随着高速摄影技术和数值模拟方法的发展,对气泡与颗粒的相互作用研究进一步深入,如何选择设备参数和操作条件使气泡达到最利于矿化的状态,依旧是今后试验与生产的重点^[47]。纳米气泡具有独特的物理和界面特性,与宏观气泡明显不同,在微细粒浮选回收领域具有巨大的应用潜力。纳米气泡相关研究在过去 20 年中迅速增加,但对其形成和稳定机制、控制因素和应用有效性仍缺乏基本认识,还需进一步深入研究。

3.2 磨矿

浮选工艺分选的主要依据是不同的矿物表面性质差异,这就要求矿石中 useful 矿物必须通过破碎和磨矿达到单体解离。我国白钨矿资源主要以矽卡岩型为主,白钨矿的嵌布粒度细,而且白钨矿自身性脆,这导致了白钨矿在磨矿过程中易过磨,这给后续的分选流程造成了极大的不便。通过优化磨矿过程不仅能够节约生产成本,而且有利于提高微细粒白钨矿回收率。

提高筛分效率是解决白钨矿过磨的关键点,尽可能在达到单体解离且较粗的碎磨粒度下进行浮选,能够提升白钨矿浮选的效率。黄景华^[48]对福建省洛坑选厂分选流程进行考察,发现选厂中白钨矿比重较大,部分已经单体解离的白钨矿无法通过原先使用的螺旋分级机溢流排出,从而返回到球磨机再磨,最终导致了“过磨”,利用高频振动细筛代替原流程中的螺旋分级机,适度提高磨矿细度后,钨精矿的品位和回收率均有上升。为了避免白钨矿因比重大带来的不利影响,采用高频振动筛这种按照矿石颗粒几何粒度进行分级的设备,保证满足粒度要求的白钨矿及时从磨矿分级流程中排出,从而减轻“过磨”。

此外,预先脱泥能够有效地避免细粒再磨而造成的过磨现象以及细粒损失在粗粒浮选的尾矿之中。赵佳^[49]通过预先筛分的方法,将细粒级矿泥和粗粒级矿砂分开再选别回收,“泥砂分选”工艺相较于常规的混合浮选,能够有效防止细粒白钨矿的流失,得到了白钨泥和白钨砂综合回收率 71.92% 的良好试验指标。李崇德^[49]针对某铜矿尾矿中组分复杂、白钨矿嵌布粒度较细、解离度不高等特点,采用浮选开路试验脱硫后,再通过螺旋溜槽分级富集—磁选除杂—摇床回收粗粒级白钨矿—异形溜槽回收微细粒级白钨矿,得到了 WO_3 品位为 30.11%、回收率为 26.41% 的钨精矿。

3.3 交互作用

在复杂的矿石浮选体系中,矿物的溶解、相互黏

附罩盖等会引起矿物被抑制或活化从而对浮选分离产生影响,这被称为浮选体系中矿物的交互影响。引起这种影响的主要原因还是有用矿物和脉石矿物的嵌布粒度较细,有用矿物和脉石矿物的共生关系复杂,在磨矿过程中造成了矿石泥化严重、矿物间相互罩盖,进而对矿物的可浮性产生了交互影响,有用矿物虽然已经达到了单体解离,但是矿物与脉石的分离还是极为困难^[50-51]。

DLVO理论作为经典的胶体理论之一,一直以来被用于解释胶体的凝聚与分散现象,后来被选矿工作者用来解释矿物颗粒之间的相互作用^[52]。在研究白钨矿颗粒间的凝聚和分散行为时,通常采用扩展的DLVO理论(EDLVO)。梁菁菁^[53]进行了EDLVO理论分析,结果表明-10 μm细粒白钨矿与-150+10 μm粗粒之间存在吸引力,当粗粒级粒度变细时,细粒越容易黏附在粗粒上,从而使疏水性聚团行为越明显,越有利于浮选,这也解释了细粒对粗粒白钨矿浮选的影响随着粗粒级粒度变化而变化的原因。

王纪镇等在研究白钨矿与方解石浮选行为的差异时发现,-10 μm的微细粒白钨矿不仅自身的浮选速率和回收率都较低,且当他们混入到+38.5 μm的白钨矿时,能够降低+38.5 μm白钨矿的回收率;与白钨矿不同,-10 μm与+10 μm的方解石浮选速率相似^[54]。导致这种情况的原因主要是:方解石颗粒间更易于发生疏水团聚,增加了表观尺寸,使得细粒方解石在浮选中呈现粗粒浮选的特性;而白钨矿之间难以发生团聚。可以通过粗粒级对细粒级的“背负作用”,来提高微细粒的回收率。

印万忠等人^[55]通过浮选试验和理论计算,研究了粒度分布对白钨矿浮选的影响。结果表明,颗粒大小影响白钨矿的回收率和组合试剂的性能。随着最大粒径从10 μm增加到106 μm,白钨矿回收率从47.71%增加到95.77%。向粗粒级白钨矿(>38.5 μm)中添加细粒级白钨矿(<10 μm),白钨矿回收率随着细颗粒占比从0增加到10%而减少,然后随着细颗粒占比进一步增加而略有变化。颗粒间的相互作用能与颗粒大小有关,这可能解释了微细粒影响白钨矿浮选的原因。使用组合试剂作为捕收剂时,白钨矿的最高回收率和组合试剂的最佳比例取决于白钨矿粒度和试剂性能。然而,最佳添加顺序仅由试剂性能决定,与颗粒大小无关。

综上,不同的粒度组成对浮选效果带来的影响也不同,颗粒粒度影响颗粒间的相互作用能和流体剪切力以及两种作用力的大小关系,所以细粒级对粗粒级的白钨矿回收率的影响随粗粒级粒度的改变而发生改变。但与此同时,如何消除细粒矿物对粗粒矿物造成的不利影响或许会成为未来的研究重点,开发新的药剂来强化有益影响,例如增强载体效应,或者减弱

不利影响,例如通过选择性絮凝剂来削弱微细粒间的非选择性团聚。目前对这方面的相关研究较少,理论机理尚未完善,研究探讨通过粒度组成对浮选体系的优化调控能够为矿山的实际生产提供理论指导。

4 总结与展望

(1)微细粒白钨矿浮选的难点在于颗粒动量小,难以与气泡黏附,与气泡的碰撞概率小,比表面积大、表面能大,易发生非选择性团聚,难免离子的影响较大;泡沫产品较难处理。

(2)微细粒白钨矿浮选工艺研究集中在浮选工艺、浮选药剂、浮选设备对微细粒白钨矿浮选的影响,浮选工艺和药剂的目的主要是促进微细粒矿物选择性团聚,让微细粒浮选呈粗粒浮选的特点,从而提高浮选效率以及指标;浮选设备则着重于提高微细粒与气泡的黏附效率和碰撞概率。

(3)气泡、磨矿过程、不同粒级的交互作用是微细粒浮选的主要影响因素。气泡的大小直接决定了对矿粒的承载能力;磨矿过程决定了矿物颗粒的表面性质;矿浆中离子影响了浮选药剂的选择性;不同粒级的交互作用决定了不同粒级之间的背负作用。它们一起影响到微细粒浮选指标,对这些因素进行优化调控,能够提高回收率、品位。

微细粒白钨矿具有动量小、比表面积大等特点,为了避免资源的浪费以及降低对环境的影响,对微细粒白钨矿浮选的研究意义重大。目前微细粒白钨矿浮选研究重点在于工艺技术、浮选药剂及浮选设备,未来针对微细粒白钨矿性质和类型的不同,需要确定合理的联合工艺,发挥各种工艺各自的优势;传统的药剂可能在粗粒级白钨矿浮选中表现良好,但不利于对微细粒白钨矿进行浮选回收,研究开发高效浮选药剂,是疏水团聚浮选法的关键之一;新型微细粒浮选设备不仅充气量大,而且具有可以产生大量微泡、提供稳定泡沫层等优点,对微细白钨矿具有深远的意义,是今后发展的趋势。对微细粒白钨矿浮选影响较大的因素有气泡、磨矿、粒级交互作用等,它们都与白钨矿颗粒的粒径有关,如何做到对微细粒白钨矿粒径进行合理的调控可能是未来研究的重点,只有合适的粒径才能够满足气泡吸附、粒级之间的背负作用等,但此类的机理研究目前还很少,是科研工作者的首要任务之一。

参考文献:

- [1] 金惠卿,杨宏.实现我国钨业外贸转型和产业升级的探讨与政策建议[J].中国矿业,2013,22(10):12-15.
JIN H J, YANG H. Tungsten industry in China's foreign trade restructuring and industrial upgrading explore policy recommendations[J]. China Mining Magazine, 2013, 22(10): 12-15.

- [2] 李仲泽. 中国钨产业高质量发展的思考[J]. 中国钨业, 2021, 36(5): 1-10.
LI Z Z. Revisiting the high-quality development of China tungsten industry[J]. China Tungsten Industry, 2021, 36(5): 1-10.
- [3] 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 X K, ZHANG Y, GUAN Z H, et al. Research progress of scheelite flotation reagents[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022, 42(2): 14-24.
- [4] 高玉德. 我国钨矿资源特点及选矿工艺研究进展[J]. 中国钨业, 2016, 31(5): 35-39.
GAO Y D. Tungsten resource characteristics of China and research advances of tungsten processing technologies[J]. China Tungsten Industry, 2016, 31(5): 35-39.
- [5] 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 W, WEI Z, HAN H S, et al. Flotation chemistry of tungsten ore and its practice[J]. Metal Mine, 2021(1): 24-41.
- [6] 李淑菲, 李强. 微细粒白钨矿浮选研究现状[J]. 有色冶金节能, 2019, 35(3): 12-15+28.
LI S F, LI Q. Research status on flotation of micro-grained scheelite[J]. Energy Saving of Nonferrous Metallurgy, 2019, 35(3): 12-15+28.
- [7] SHEPETA E D, SAMATOVA L A, KONDRATEV S A. Kinetics of calcium minerals flotation from scheelite-carbonate ores[J]. Journal of Mining Science, 2012, 48(4): 746-753.
- [8] AHMAD HASSANZADEH, MEHDI SAFARI, DUONG H, Hoang, et al. Technological assessments on recent developments in fine and coarse particle flotation systems[J]. Minerals Engineering, 2022, 180: 107509.
- [9] 宁湘菡. 微细粒白钨矿与含钙脉石矿物浮选分离行为研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2020.
NING X H. Study on the flotation separation behavior of fine-grained scheelite and calcareous gangue minerals[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2020.
- [10] 罗丽芳. 微细粒白钨矿选择性絮凝行为研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2019.
LUO L F. Study on selective flocculation behavior of fine scheelite[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Technology, 2019.
- [11] 周凌峰. 细粒浮选设备结构设计原则的研究[J]. 中国钨业, 2005(2): 40-43.
ZHOU L F. Study on the principle of structural design of fine particle flotation machine[J]. China Tungsten Industry, 2005(2): 40-43.
- [12] ZHANG F F, SUN L J, YANG H C, et al. Recent advances for understanding the role of nanobubbles in particles flotation[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2021, 291: 102403.
- [13] 杨俊彦. 微细粒白钨矿疏水聚团的形成机理及在白钨矿碱浸渣中的应用[D]. 北京: 北京科技大学, 2020.
YANG J Y. Formation mechanism of hydrophobic agglomerate of ultrafine scheelite and application in scheelite residue after NaOH leaching[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2020.
- [14] 陈文胜, 付君浩, 韩海生, 等. 微细粒矿物分选技术研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2020, 40(4): 134-145.
CHEN W S, FU J H, HAN H S, et al. Advance in the separation of ultrafine minerals[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2020, 40(4): 134-145.
- [15] 魏宗武, 高场, 杨梅金, 等. 微细粒锡石的选择性絮凝浮选[J]. 矿业研究与开发, 2022, 42(1): 42-46.
WEI Z W, GAO Y, YANG M J, et al. Selective flocculation flotation of fine cassiterite[J]. Mining research and development, 2022, 42(1): 42-46.
- [16] 潘庆庆, 彭会清. 用新型絮凝剂PG改善某钨细泥的浮选效果[J]. 金属矿山, 2018(5): 98-102.
PAN Q Q, PENG H Q. Tungsten slime flotation index improvement using a new flocculant PG[J]. Metal Mine, 2018(5): 98-102.
- [17] 刘建远, 陈蓁. 国外白钨矿的浮选和剪切絮凝[J]. 湖南冶金, 1984(3): 45-48+44.
LIU J Y, CHEN J. Flotation and shear flocculation of scheelite abroad[J]. Hunan Metallurgy, 1984(3): 45-48+44.
- [18] 赵佳. 低品位白钨矿泥砂分选新工艺及机理研究[D]. 长沙: 中南大学, 2014.
ZHAO J. Study on a new technology and mechanism of scheelite mud-sand ore sorting[D]. Changsha: Central South University, 2014.
- [19] 秦永红, 杨光, 马自飞, 等. 某微细粒级混磁精矿载体浮选试验研究[J]. 金属矿山, 2019(2): 76-80.
QIN Y H, YANG G, MA Z F, et al. Experimental study on carrier flotation of a fine-grained magnetic separation mixed iron concentrate[J]. Metal Mine, 2019(2): 76-80.
- [20] 肖骏, 陈代雄. 聚苯乙烯载体浮选微细粒白钨矿研究[J]. 中国钨业, 2015, 30(6): 14-20.
XIAO J, CHEN D X. Flotation of micro-fine scheelite by applying polystyrene as carrier[J]. China Tungsten Industry, 2015, 30(6): 14-20.
- [21] 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.
SHEN H T, GONG Z G. Study on the influence of calcite in scheelite flotation and the method and mechanism to eliminate the influence[J]. Hunan Nonferrous Metals, 1996(2): 36-39.
- [22] 王纪镇, 印万忠, 孙忠梅. 碳酸钠对白钨矿自载体浮选的影响及机理[J]. 工程科学学报, 2019, 41(2): 174-180.
WANG J Z, YIN W Z, SUN Z M. Effect and mechanisms of sodium carbonate on the auto-carrier flotation of scheelite[J]. Chinese Journal of Engineering, 2019, 41(2): 174-180.
- [23] 李爱民, 卫召, 韩海生, 等. 行洛坑钨矿配合物捕收剂黑白钨混合浮选新工艺生产实践[J]. 金属矿山, 2021(6): 73-79.
LI A M, WEI Z, HAN H S, et al. Production practice of a new mixed flotation process for wolframite and scheelite based on complex collector in Xingluokeng tungsten mine[J]. Metal Mine, 2021(6): 73-79.
- [24] 王婷霞, 李健民, 刘坤, 等. 浮选-磁选-重选联合工艺分选某风化型黑白钨细泥研究[J]. 矿产保护与利用, 2021, 41(5): 38-42.
WANG X T, LI J M, LIU K, et al. Experimental study on fine slime dressing of wolframite and scheelite with flotation-magnetic separation-gravity concentration combined process[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2021, 41(5): 38-42.
- [25] 纪道河, 李景超, 马子龙, 等. 柱机联合工艺在湖南某低品位白钨矿浮选中的应用[J]. 矿产保护与利用, 2021, 41(2): 117-122.
JI D H, LI J C, MA Z L, et al. Application of flotation column and machine in the separation of a low grade scheelite ore in Hunan Province[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2021, 41(2): 117-122.
- [26] 孙景敏, 黄业豪, 王誉树. 从小秦岭某浮金尾矿中回收白钨矿的试验研究[J]. 矿业研究与开发, 2018, 38(6): 74-78.
SUN J M, HUANG Y H, WANG Y S. Experimental study on recovering scheelite from a gold flotation tailings in Xiaoqinling area[J]. Mining Research and Development, 2018, 38(6): 74-78.
- [27] 冯博, 王鹏程, 王金庆. 油酸钠在微细粒白钨矿浮选中的作用[J]. 有色金属工程, 2015, 5(4): 44-48.

- FENG B, WANG P C, WANG J Q. Functions of sodium oleate in fine grain scheelite flotation[J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2015, 5(4): 44-48.
- [28] 艾光华, 吴燕玲, 周源, 等. 组合捕收剂从含钙矿物浮选体系中回收微细粒白钨矿[J]. *有色金属工程*, 2014, 4(6): 44-47.
- AI G H, WU Y L, ZHOU Y, et al. Combined collectors recover fine scheelite from flotation system containing calcium[J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2014, 4(6): 44-47.
- [29] 彭志兵, 张博, 张平, 等. 某半风化钨矿的选矿试验研究[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2020(4): 38-42+48.
- PENG Z B, ZHANG B, ZHANG P, et al. Experimental study on Beneficiation of a semi-weathered tungsten ore[J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, 2020(4): 38-42+48.
- [30] 刘旭. 微细粒白钨矿浮选行为研究[D]. 长沙: 中南大学, 2010.
- LIU X. Research on flotation behavior of fine scheelite [D]. Changsha: Central South University, 2010.
- [31] 朴永超, 朱阳戈, 王中明. 从重选尾矿中浮选回收微细粒白钨矿试验研究[J]. *矿冶*, 2014, 23(4): 20-23+27.
- PIAO Y C, ZHU Y G, WANG Z M. Experimental study on recovery of fine scheelite from gravity tailings by flotation[J]. *Mining and Metallurgy*, 2014, 23(4): 20-23+27.
- [32] 胡岳华, 韩海生, 田孟杰, 等. 苯甲羟肟酸铅金属有机配合物在氧化矿浮选中的作用机理及其应用[J]. *矿产保护与利用*, 2018(1): 42-47+53.
- HU Y H, HAN H S, TIAN M J, et al. The application of metal-coordinated complexes in the flotation of oxide minerals and fundamental research of the adsorption mechanism[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2018(1): 42-47+53.
- [33] FU J H, HAN H S, WEI Z, et al. Recovery of ultrafine scheelite particles by magnetic seeding flocculation and its mechanism[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 628: 127266.
- [34] 张光斌, 艾光华. 某白钨浮选尾矿回收再利用试验研究[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2018(1): 65-69.
- ZHANG G B, AI G H. Experimental study on tungsten recovery and utilization of flotation tailings of scheelite[J]. *Nonferrous Metals(Mineral Processing Section)*, 2018(1): 65-69.
- [35] 邱廷省, 陈向, 温德新, 等. 某难选白钨矿浮选工艺及流程试验研究[J]. *有色金属科学与工程*, 2013, 4(5): 48-53.
- QIU T S, CHEN X, WEN D X, et al. Experimental study on flotation process and process of a refractory scheelite[J]. *Nonferrous Metals Science and Engineering*, 2013, 4(5): 48-53.
- [36] 杨世中, 朱文龙, 张卫星, 等. 某浮金尾矿回收低品位微细粒级白钨矿试验[J]. *现代矿业*, 2013, 29(6): 100-101+111.
- YANG S Z, ZHU W L, ZHANG W X, et al. Experimental study on recovery of low-grade micro-fine scheelite from gold floating tailings[J]. *Modern Mining*, 2013, 29(6): 100-101+111.
- [37] WANG Y H, PAN G C, CHU H R, et al. Flotation separation of scheelite from calcite using sulfonated naphthalene-formaldehyde condensate as depressant[J]. *Minerals*, 2022, 12: 517.
- [38] 阳华玲, 朱超英, 易峦, 等. 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.
- YANG H L, ZHU C Y, YI L, et al. Research present situation and new progress of flotation column for fine particles[J]. *Hunan Nonferrous Metals*, 2014, 30(5): 11-16.
- [39] 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.
- HUANG G Y, FENG Q M, OU L M, et al. Recovery of fine scheelite from flotation tailings by column flotation[J]. *Rare Metal*, 2009, 33(2): 263-266.
- [40] 周强, 曹亦俊, 李小兵, 等. 旋流-静态微泡浮选柱分选某白钨矿的半工业试验研究[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2011, 1: 39-42.
- ZHOU Q, CAO Y J, LI X B, et al. Semi-industrial experimental study on the separation of scheelite by cyclone-static microbubble flotation column[J]. *Nonferrous Metals(Mineral Processing Section)*, 2011, 1: 39-42.
- [41] 黄光耀. 水平充填介质浮选柱的理论与应用研究[D]. 长沙: 中南大学, 2011.
- HUANG G Y. Fundamental Theory Research and Application of Horizontal Baffled Flotation Column[D]. Changsha: Central South University, 2011.
- [42] 王超, 孙春宝, 寇珏. 浮选过程中颗粒-气泡黏附作用机理及研究进展[J]. *工程科学学报*, 2018, 40(12): 1423-1433.
- WANG C, SUN C B, KOU J. Mechanism and research progress of the bubble-particle attachment in flotation[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2018, 40(12): 1423-1433.
- [43] W BO, PENG YONGJUN. The effect of saline water on mineral flotation- A critical review[J]. *Minerals Engineering*, 2014, 66/67/68: 13-14.
- [44] 马亮. 浮选过程中含钙矿物颗粒与气泡的相互作用研究[D]. 长沙: 中南大学, 2011.
- MA L. Study on minerals particles containing calcium and bubble interaction[D]. Changsha: Central South University, 2011.
- [45] 冯其明, 周伟光, 石晴. 纳米气泡的形成及其对微细粒矿物浮选的影响[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2017, 48(1): 9-15.
- FENG Q M, ZHOU W G, SHI Q. Formation of nano-bubbles and their influences on ultrafine mineral flotation[J]. *Journal of Central South University(Science and Technology)*, 2017, 48(1): 9-15.
- [46] ZHOU W G, CHEN H, OU L M, et al. Aggregation of ultra-fine scheelite particles induced by hydrodynamic cavitation[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2016, 157: 236-240.
- [47] 马利凤, 高淑玲, 孟令国, 等. 浮选气泡及其与颗粒作用研究进展[J]. *金属矿山*, 2017(8): 20-26.
- MA L F, GAO S L, MENG L G, et al. Research progress of flotation bubble and its interaction with particles[J]. *Metal Mine*, 2017(8): 20-26.
- [48] 黄景华. 某白钨矿优化磨矿分级试验研究[J]. *湖南有色金属*, 2019, 35(4): 18-21.
- HUANG J H. The experiment on optimization of the grinding classification process[J]. *Hu 'nan Nonferrous Metals*, 2019, 35(4): 18-21.
- [49] 李崇德. 从某铜矿尾矿中重选回收白钨矿的试验研究[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2021(2): 44-48.
- LI C D. Experimental study on recovery of scheelite from tailings of a copper mine by gravity concentration[J]. *Nonferrous Metals(Mineral Processing Section)*, 2021(2): 44-48.
- [50] 王文东, 戴戈平. 浅析影响浮选工艺的因素和操作[J]. *中国科技投资*, 2014(2): 250.
- WANG W D, DAI G P. The factors affecting flotation process and operation are analyzed[J]. *Venture Capital*, 2014(2): 250.
- [51] 罗溪梅. 含碳酸盐铁矿石浮选体系中矿物的交互影响研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2014.
- LUO X M. Study on mineral interaction in flotation system of carbonate iron ore[D]. Shenyang: Northeastern University, 2014.
- [52] 胡岳华. 矿物浮选[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2014.
- HU Y H. Mineral flotation[M]. Changsha: Central South University

Press, 2014.

[53] 梁菁菁. 白钨矿可浮粒度范围及含钙脉石环境下活化试验研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2017.

LIANG Q Q. Study of scheelite buoyant particle size range and calcium gangue environment activation method[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2017.

[54] 王纪镇, 印万忠, 李振. 白钨矿与方解石浮选行为的差异及其机理研究[J]. 矿产保护与利用, 2016(4): 37-40+46.

WANG J Z, YIN W Z, LI Z. Study on the difference of flotation behavior between scheelite and calcite and its mechanism[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2016(4): 37-40+46.

[55] YIN W Z, WANG J Z. Effects of particle size and particle interactions on scheelite flotation[J]. Transaction of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(11): 368.

Research Status and Prospect of Flotation of Fine Scheelite

LI Xiaokang¹, ZHANG Ying^{1,2}, GUAN Zhenhao¹, WU Yu¹

1. Faculty of Land and Resources Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
 2. State Key Laboratory of Clean Utilization of Complex Non-Ferrous Metal Resources, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China

Abstract: As tungsten resources are being exploited in great quantities, scheelite resources are becoming increasingly "depleted, scattered, and fine". This has brought more attention to the recovery and utilization of micro-fine scheelite. The difficulties encountered in micro-fine scheelite flotation was analyzed, and the research progress on the flotation processes, flotation reagents, and flotation equipments were reviewed. Furthermore, the effects of bubbles, grinding, and the interaction of different particle sizes on fine scheelite flotation were revealed, and the future research focus for fine scheelite flotation was prospected. The review could provide a valuable reference for the flotation and efficient recovery of micro-fine scheelite resources.

Keywords: scheelite; fine Particles; flotation; flotation Process; flotation reagent; flotation equipment

引用格式: 李小康, 张英, 管侦皓, 吴宇. 微细粒白钨矿浮选研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2023, 43(2): 169-178.
 LI Xiaokang, ZHANG Ying, GUAN Zhenhao, WU Yu. Research status and prospect of flotation of fine scheelite[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2023, 43(2): 169-178.

投稿网址: <http://hcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn