基于苯甲羟肟酸的三元组合捕收剂高效浮选白钨矿研 究及分子动力学模拟

代龙富1,刘建12,李达1,黄蓉1,王萍1,李智宇1

昆明理工大学 国土资源工程学院,云南 昆明 650093;
 云南省战略金属矿产资源绿色分离与富集重点实验室,云南 昆明 650093

中图分类号:TD923⁺.13; TD91 文献标识码:A 文章编号:1001-0076(2024)03-0049-08 DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2024.03.005

摘要 羟肟酸是常见的白钨矿浮选捕收剂,由于其价格高、用量大导致浮选成本偏高。为实现白钨矿的低成本高效浮选,提出一种降本增效的白钨矿浮选三元组合捕收剂:苯甲羟肟酸(BHA)+R-苯甲酸(4-MBA)+辛基羟肟酸(OHA)。采用分子动力学模拟计算方法证实了该组合捕收剂在白钨矿浮选体系中存在协同作用;同时,通过实际矿石浮选实验,进一步验证了组合捕收剂对白钨矿有着良好的捕收性能。分子动力学模拟结果表明,随着捕收剂种类的增加,白钨矿(112)表面水分子相对浓度也随之降低,矿物表面疏水性增强;当捕收剂体系为BHA+OHA+4-MBA的三元组合捕收剂时,白钨矿表面水分子相对浓度最低,表明该三元组合捕收剂间存在协同作用,使矿物表面表现出更强的疏水性。针对某复杂低品位白钨矿进行了浮选试验,结果表明,在 BHA 浮选白钨矿体系中加入 BHA 用量 11.11% 的 4-MBA,有效提高了 BHA 对白钨矿的浮选效果,在保障回收率的同时,BHA 用量约降低 40%;而 BHA 用量 12.22% 的 OHA 与 BHA 组合后,白钨矿的浮选回收率约提高 20 百分点,同时改善了浮选泡沫层。在 BHA+OHA+4-MBA 的三元组合捕收剂体系中,综合了两种不同的协同作用效果,使钨粗精矿的品位与回收率均达到最佳值。在使用水玻璃与羧甲基纤维素(CMC)组合作为抑制剂,经一粗一扫三精的闭路浮选实验后得到 WO,品位为 28.55%、WO₃回收率为 72.04% 的钨精矿;与现场使用苯甲羟肟酸单一捕收剂相比,钨精矿的品位与回收率分别提高了 3 百分点与 4 百分点左右,捕收剂用量降低了 37.5%。在提高白钨矿回收率的同时显著降低了浮选药剂成本,实现了白钨矿的高效回收。

关键词 组合捕收剂;白钨矿;分子动力学模拟;浮选;苯甲羟肟酸

1 引言

金属钨具有优异的物理化学性质, 被广泛应用于 汽车、航空航天、电子元器件等领域^[13]。根据 2024 年 美国地质详查局(USGS)统计^[4], 全球钨矿资源储量约 为4 400 000 t, 矿山年产量约为 78 000 t。其中, 中国 钨矿资源储量占全球的 52%, 钨矿产量占全球的 81%, 是钨矿生产大国。虽然我国钨矿资源丰富, 但是随着 钨矿资源质量的下降, 钨矿生产正逐渐从易选的黑钨 矿转向难选的白钨矿。而白钨矿与钙质脉石矿物之 间紧密共生且可浮性相似,导致其分选难度大, 利用 率低, 难以满足我国日益增长的钨矿资源需求^[54]。因 此, 实现复杂钨矿资源的综合利用对我国经济的可持 续发展具有至关重要的意义。 白钨矿通常采用浮选法回收,常用的捕收剂可分为脂肪酸类与羟肟酸类的阴离子捕收剂、阳离子捕收剂和两性捕收剂以及金属-有机络合物捕收剂。目前,具备良好浮选性能和优异选择性的羟肟酸类捕收剂被广泛应用于白钨矿浮选中,一定程度上实现了白钨矿与钙质脉石的浮选分离^[19]。然而,由于羟肟酸捕收剂合成步骤复杂以及较大的药剂用量,导致其作为浮选药剂时选矿成本偏高。为解决这个难题,有研究人员根据不同药剂间的协同作用,将羟肟酸和辛醇、新型非离子型表面活性剂BYSN或油酸钠等其他药剂组合来提高浮选药剂的捕收能力,从而降低浮选药剂成本^[10-13]。艾光华等人^[14]采用GYB+GYR阴离子组合捕收剂浮选江西某低品位白钨矿,得到WO₃品位为61.89%、WO₃回收率为63.83%的钨精矿,有效提高了

收稿日期:2024-04-03

基金项目:国家重点研发计划项目 (2019YFC1904202)

作者简介:代龙富(1997—),男,贵州毕节人,硕士研究生,E-mail: 2979299410@qq.com。

通信作者:刘建(1984—), 男, 四川广元人, 博士, 教授, 主要从事浮选表面化学研究, E-mail: vacation2008@126.com。

白钨矿的浮选指标。黄发兰等人^[15]也采用了731+ GYB组合药剂和GYB+GYR组合药剂对云南某低品 位白钨矿进行浮选实验研究,结果表明,组合捕收剂 效果高于单一捕收剂。目前,组合捕收剂已被广泛用 于白钨矿浮选中。

分子动力学模拟(Molecular Dynamics Simulation, MDS)是近年来飞速发展的一种分子模拟方法,旨在 通过模拟大量粒子(如原子、分子)在一定时间内的运 动来研究物质的物理化学性质。它基于经典牛顿力 学、量子力学、统计力学,利用计算机数值求解分子 体系运动方程的方法,模拟研究分子体系的结构与性 质。在矿物浮选领域中,矿物表面与浮选药剂之间存 在着复杂的相互作用,这些相互作用在分子层面上对 浮选效率和选择性有着决定性的影响[16-17]。分子动力 学模拟可从微观分子层面上研究了矿物表面与浮选 药剂分子之间的吸附作用、化学键形成或断裂过程, 以及如何影响矿物表面的亲水性或疏水性。高志勇 等人¹⁸利用分子动力学模拟研究十二胺(DDA)在白 钨矿与方解石矿物表面的吸附行为,研究结果表明, DDA 中的-NH2 基团在钙质矿物表面形成 Ca-N 键, 从而稳定吸附在矿物表面。廖润鹏等人間也利用分 子动力学模拟研究组合捕收剂乙硫氮(DDTC)与 DDA 在菱锌矿表面的协同作用,结果表明 DDTC 和 DDA 在菱锌矿(101)表面发生多层吸附。目前,分子动力 学模拟已成为矿物浮选研究领域一个重要工具,研究 人员利用它能够设计出更为高效的浮选药剂制度。

为了实现对白钨矿的低成本高效浮选,本文提出 一种降本增效的三元组合浮选捕收剂:苯甲羟肟酸 (BHA)+R-苯甲酸(4-MBA)+辛基羟肟酸(OHA)。其 中, R-苯甲酸(4-MBA)是本文提出的一种与 BHA 成 本相近的新型白钨矿辅助捕收剂,通过其-COOH基 团与 BHA 相互作用,提供带电基团来增强 BHA 在矿 物表面的吸附能力; 而 OHA 是常见的氧化矿浮选捕 收剂,其具有较好的捕收性能,将其与 BHA 协同使用 以增强白钨矿表面疏水性。同时,基于量子化学计算, 建立了不同捕收剂体系在白钨矿表面的吸附模型,采 用分子动力学模拟计算方法证实了组合捕收剂在白 钨矿浮选体系中存在协同作用,为其在白钨矿石浮选 体系中的浮选行为研究提供理论支持。最后,通过实 际矿石浮选实验,验证了组合捕收剂在白钨矿浮选工 业中应用的可行性,完善了组合捕收剂浮选白钨矿的 理论体系,为白钨矿浮选生产提供理论指导。

2 组合捕收剂在白钨矿表面吸附的分子 动力学模拟

2.1 白钨矿晶体结构与性质

白钨矿晶体属于四方晶系(图 1),晶体由络阴离 子 WO₄²⁻与阳离子 Ca²⁺组成。其中,WO₄²⁻是由 W⁶⁺与 4 个 O²结合而成, W-O 键的键长为 0.178 4 nm; 而 Ca²⁺ 则与 WO₄²⁻四面体顶角上的 8 个 O²⁻结合成 (CaO₈) 立方 体, Ca-O 键的两种键长分别为 0.243 6 nm 与 0.248 1 nm。 由于 W-O 的键长更短, 键能更大, 共价性更高, 通常 在形成解理面和断裂面时, Ca-O 键更容易断裂^[20]。因 此白钨矿最常见的解理面为(112)、(001)及(101)面等。



图 1 白钨矿单胞模型结构(美国矿物学晶体结构数据库) Fig. 1 Model structure of the scheelite cell (American mineralogist crystal structure database)

白钨矿常见晶面的表面断裂键密度大小关系为: (101)>(112)>(001),自然条件下白钨矿沿(112)面和 (001)面更容易出现解理,而(101)面则需要较大外力 才能解离^[20]。同时,白钨矿表面的 Ca 质点断裂键数影 响其表面反应活性,(112)面和(101)面 Ca 质点断裂 键数多,反应活性更高,与药剂作用的构型更稳固,作 用能越高。综合考虑,选择白钨矿(112)表面应用于 后续的模拟计算中。

2.2 计算参数与模型

本节计算采用 Materials Studio(MS-2017 R₂)中各 模块进行。首先,利用 CASTEP 模块中的 PBE 函数的 广义梯度近似(GGA)对白钨矿 单胞的空间结构进行 了优化;计算的平面截断能选取 370 eV, k 点选取 $1\times1\times1$,自洽计算的收敛精度、原子最大作用力公差、 晶体内应力最大公差和原子最大位移公差分别选取 1.0×10^{-5} eV/atom、0.03 eV/Å(1 Å= 0.1 nm)、0.05 GPa 与 0.001 Å。优化后的晶格参数如表 1 所示,接近理论 实验值,可用于后续计算。随后使用了 Universal 力场 中 Mulliken 原子的电荷分布到相应的原子上,其中 W 为+6 价, O 为-2 价, Ca 为+2 价。然后构建白钨矿

表 1 优化前后白钨矿晶体的晶格参数

 Table 1
 Lattice parameters of scheelite crystal after geometric optimization

项目	<i>a=b</i> /nm	c/nm	<i>α=β=γ/</i> (°)	Ζ
实验值[2]	0.524 3	1.1376	90	4
优化值	0.524 0	1.137 1	90	4

(112)表面模型,并进行优化,优化后的白钨矿(112) 表面模型如图 2 所示。

再利用 DMol-3 模块中的 PBE 函数的广义梯度 近似(GGA)对水分子与各药剂分子进行几何优化。 随后,使用与白钨矿晶体模型相应的力场与原子电荷 分配方式,得到药剂分子和水分子的最佳结构和原子 电荷如图 3 所示。

为进一步构建出不同药剂体系下白钨矿表面模型,利用 AC 模块建立了不同药剂体系的溶液盒子,其中 Pb 体系(这里的 Pb 为 Pb²⁺离子)的溶液盒子模型包含 4 000 个水分子、10 个 Pb²⁺离子; BHA 体系的溶液 盒子模型包含 4 000 个水分子、10 个 Pb²⁺离子和 30 个 BHA 分子; BHA+4-MBA 体系的溶液盒子模型包括 4 000 个水分子、10 个 Pb²⁺离子、2 个 4-MBA 分子和 30 个 BHA 分子; BHA+OHA 体系的溶液盒子模型包 括 4 000 个水分子、10 个 Pb²⁺离子、1 个 OHA 分子和 30 个 BHA 分子; BHA+4-MBA+OHA 体系的溶液盒子



图 2 优化后的白钨矿(112)表面模型 Fig. 2 Geometrically optimized scheelite (112) surface model

模型包括 4 000 个水分子、10 个 Pb^{2*}离子、2 个 4-MBA 分子、1 个 OHA 分子和 30 个 BHA 分子。此外,在白 钨矿表面模型中溶液盒子上端构建了一个由 1 000 个 水分子形成的纯水层以防止溶液盒子中药剂组分向 气液界面迁移扩散。在模拟过程中使用了 Universal 力场,并且还使用了 Mulliken 原子电荷。在 298 K 的 温度下,使用 Nose 恒温器模拟了 NVT 的动态特性。 模拟的总步长为 500 ps。



图3 药剂分子和水分子的最佳结构和原子电荷

Fig. 3 Optimal structures and atomic charges of the reagent molecules and water molecule

2.3 模拟结果分析

为进一步研究组合捕收剂对提高白钨矿表面疏水性的作用机理,通过分子动力学模拟可以得到不同相互作用模型中水分子在白钨矿(112)表面垂直方向上的关系浓度分布,用以表征在不同捕收剂体系水分子在白钨矿(112)表面的吸附特性,而矿物表面疏水性的变化可以通过水合膜内水分子的相对浓度来评估^[23]。模拟结果如图 4 所示。

如图 4 可知, 在不同药剂体系下, 白钨矿(112)表 面垂直方向上存在明显的多层水分子层, 表明了白钨 矿表面存在明显的水化膜, 水分子可以相对稳定地吸 附在白钨矿表面并发生相互作用, 表现出的水分子亲 和性证实了白钨矿为亲水性矿物。在 Pb 体系下, 经 Pb^{2*}离子活化后的白钨矿(112)表面存在的两个水分 子相对浓度峰值分别为 3.37 与 1.67。在 BHA 体系中, 分别降低至 3.17 与 1.61, 这表明 BHA 在 Pb^{2*}离子活化



图 4 不同药剂体系中水分子在白钨矿(112)表面垂直方向 上的相对浓度分布(a—Pb体系; b—BHA体系; c—BHA+4-MBA体系; d—BHA+OHA体系; e—BHA+4-MBA+OHA体系) **Fig. 4** Relative concentration profiles of H₂O molecules in the different systems on the vertical direction of scheelite (112) surface: (a) Pb system; (b) BHA system; (c) BHA+4-MBA system; (d) BHA+OHA system; (e) BHA+4-MBA+OHA system

第3期

后的白钨矿表面发生强烈吸附反应,使白钨矿表面亲水性降低。同理,在BHA+4-MBA、BHA+OHA与BHA+4-MBA+OHA体系中,两个水分子相对浓度峰值分别为2.98与1.44、2.93与1.59、2.85和1.42。表明了捕收剂组合使用后,均能有效降低白钨矿表面的亲水性,且在BHA+OHA+4-MBA的三元组合捕收剂体系中,水分子相对浓度峰值最低。表明BHA、OHA与4-MBA在白钨矿表面协同作用后,使矿物表面表现出更强的疏水性。

3 多元组合捕收剂条件下白钨矿实际矿 石浮选实验

3.1 白钨矿样品性质

样品取自国内某大型低品位复杂多金属白钨矿 选厂(脱硫后),样品的化学多元素分析结果如表2所 示,钨物相分析结果如表3所示,X射线衍射分析结 果如图5所示。

表 2	白钨矿样品化学多元素分析结果 /	%
Table 2	2 Chemical multi-element analysis results of sample	

元素	WO ₃	Са	F	S	Si	Al
含量	0.40	42.80	11.40	0.17	20.00	7.40

表 3 钨的物相分析结果

- 1	0/
- 1	Y∕∩
	<i>/</i> U

Table 3 Results of tungsten phase analysis	
--	--

钨相	白钨矿	黑钨矿	钨华	总钨
WO3含量	0.35	0.04	0.01	0.40
WO ₃ 分布率	85.89	10.64	3.47	100.00



图 5 样品 XRD 分析结果 Fig. 5 XRD analysis results of sample

由表 2、表 3 与图 5 分析结果可知,该矿样中 S 元 素含量较低,说明前端脱硫工艺效果较好,后续实验 不考虑难选硫化矿的影响。而 F、Si、Ca 的含量较高, 说明矿样中的脉石矿物以萤石、方解石及硅酸盐类矿 物为主。而矿样中白钨矿占比较高黑钨矿,表明了该 钨矿选厂主要浮选工艺及药剂制度应以白钨矿为主。 为优化浮选捕收剂的药剂制度,根据该选厂回收白钨 矿的浮选工艺流程,初步制订浮选原则流程,如图 6 所示。



图6 浮选原则流程

Fig. 6 Flotation principle flowchart

3.2 单一捕收剂对白钨矿浮选的影响

BHA 是常见的白钨矿浮选捕收剂,在金属离子(Pb^{*+})的活化下,对白钨矿有着较好的浮选效果;OHA 是常见的氧化矿浮选捕收剂,其较差的选择性和较好 的捕收性能使其在白钨矿浮选中少有应用;而4-MBA 作为辅助捕收剂,单一使用对白钨矿浮选影响较小。 故本文在单一捕收剂对低品位白钨矿实际矿石浮选的 影响中,主要研究对象为BHA与OHA。实验中,药剂 制度为调整剂碳酸钠用量 500 g/t,活化剂硝酸铅 600 g/t, 起泡剂 2#油用量 40 g/t,单一捕收剂 BHA 用量分别为 500 g/t、600 g/t、700 g/t、800 g/t,单一捕收剂 OHA 用 量 300 g/t、500 g/t,浮选实验结果见图 7。

由图 7 可知,随着捕收剂 BHA 用量增加, WO,品



图 7 单一捕收剂条件下浮选实验结果(a—BHA 500 g/t; b—BHA 600 g/t; c—BHA 700 g/t; d—BHA 800 g/t; e—OHA 300 g/t; f—OHA 500 g/t)

Fig. 7 Flotation test results under single collector conditions (a—BHA 500 g/t; b—BHA 600 g/t; c—BHA 700 g/t; d—BHA 800 g/t; e—OHA 300 g/t; f—OHA 500 g/t)

位呈现降低的趋势, 而 WO₃ 回收率呈现缓慢上升的趋势, 当捕收剂 BHA 用量为 800 g/t 时, 得到 WO₃ 品位为 2.48%、WO₃ 回收率为 76.34% 的钨粗精矿。而使用 OHA 作为捕收剂时,选择性较差, 在 300 g/t 与 500 g/t 的用量条件下, 得到钨粗精矿的 WO₃ 回收率均达到 76%, 但 WO₃ 品位在 1% 左右。仅用 BHA 作为白钨矿浮选捕收剂, 虽然选择性较好, 但得到的钨粗精矿回收率并不是很理想; 而仅使用 OHA 作为白钨矿浮选捕收剂, 选择性差, 不利于白钨矿与脉石矿物的分离。

3.3 二元组合捕收剂对白钨矿浮选的影响

采用单一捕收剂对白钨矿的浮选效果不理想,因此将两种捕收剂相互组合,以增强白钨矿的浮选效果。 在调整剂碳酸钠用量 500 g/t、活化剂硝酸铅 600 g/t、 起泡剂 2#油用量 40 g/t 条件下,探究组合捕收剂 BHA+ OHA 与 BHA+4-MBA 体系下白钨矿的浮选行为,实 验结果见图 8。



图 8 二元组合捕收剂体系下的浮选实验结果(a—BHA+4-MBA 450+25 g/t; b—BHA+4-MBA 450+50 g/t; c—BHA+OHA 450+5 g/t; d—BHA+OHA 450+10 g/t; e—BHA+OHA 450+20 g/t) Fig. 8 Flotation test results under the binary combination collector system (a—BHA+4-MBA 450+25 g/t; b—BHA+4-MBA 450+50 g/t; c—BHA+OHA 450+5 g/t; d—BHA+OHA 450+10 g/t; e—BHA+OHA 450+20 g/t)

由图 8 可知,将 BHA、4-MBA 与 OHA 分别组合 为二元捕收剂后,对白钨矿的浮选回收有显著效果。 在 BHA+4-MBA 的二元组合捕收剂体系中,相同的试 剂用量条件下,450 g/t BHA+50 g/t 4-MBA 组合使用 对白钨矿的浮选效果优于单一的 500 g/t BHA,钨粗精 矿的回收率提升了 15 百分点;而在相同的浮选指标 条件下,加入 4-MBA 可以将 800 g/t 的 BHA 用量降 至 500 g/t,有效降低浮选成本。表明加入 BHA 用量 11.11% 的 4-MBA 对 BHA 浮选白钨矿有较好的协同 作用。在 BHA+OHA 的二元组合捕收剂体系下,加入 BHA 用量 2.22% 的 OHA 可以协同 BHA 增强对白钨 矿的浮选,且随着 OHA 用量的增多,钨粗精矿产率增 大,WO₃ 回收率明显升高,而品位也急剧降低;同时, 在浮选实验现象中,极少量的 OHA 的加入也可以改 善浮选泡沫层。

3.4 三元组合捕收剂对白钨矿浮选的影响

尽管二元组合捕收剂条件下, 白钨矿的浮选效果 均有所提高, 但仍存在明显缺点。BHA+4-MBA 组合 后, 虽然可以获得较高品位的钨粗精矿, 但回收率没 有明显提升。而 BHA+OHA 组合后, 浮选回收率较高, 但钨粗精矿品位急速降低。综合两者间的浮选效果, 在调整剂碳酸钠用量 500 g/t、活化剂硝酸铅 600 g/t、 起泡剂 2#油用量 40 g/t 条件下, 探究三元组合捕收剂 BHA+OHA+4-MBA 体系下白钨矿的浮选行为, 实验 结果见图 9。



图 9 三元组合捕收剂体系下的浮选实验结果(a—BHA+OHA+4-MBA 450+3+25 g/t; b—BHA+OHA+4-MBA 450+3+35 g/t; c—BHA+OHA+4-MBA 450+7+25 g/t)

Fig. 9 Flotation test results under the ternary combination collector system (a—BHA+OHA+4–MBA 450+3+25 g/t; b—BHA+OHA+4–MBA 450+3+35 g/t; c—BHA+OHA+4–MBA 450+7+ 25 g/t)

由图 9 显示的浮选实验结果可知,在 BHA+OHA+4-MBA 的三元组合捕收剂体系下,加入少量的 OHA 与 4-MBA,可综合二元组合捕收剂中不同的协同效果, 使得钨粗精矿的品位与回收率均达到最佳值,当用量 为 450+3+35 g/t 时,可获得 WO₃ 品位为 1.92%、WO₃ 回收率为 83.36% 的钨精矿。

3.5 三元组合捕收剂体系下白钨矿的闭路浮选 实验

为进一步验证组合捕收剂在白钨矿实际矿浮选体系中的工业应用可行性,在最佳的三元组合捕收剂(BHA+OHA+4-MBA: 450+3+35 g/t)条件下,选取组合药剂水玻璃+CMC(70+35 g/t)作为一次精选段抑制 钨粗精矿中的含钙脉石与硅酸盐类矿石的抑制剂,采用"一粗一扫三精"的原则流程进行了闭路浮选实验。具体闭路工艺流程如图 10 所示,实验结果如表 4 所示。

如表 4 所示,使用水玻璃与 CMC 组合作为抑制剂,经一粗一扫三精后得到 WO₃ 品位为 28.55%、WO₃



图 10 闭路试验流程

Fig. 10 Flowchart of closed-circuit test

表 4 闭路实验结果 Table 4 Results of closed-circuit test

产物名称	产率/%	WO3品位/%	WO3回收率/%			
精矿	0.95	28.55	72.04			
尾矿	99.05	0.11	27.96			
共计	100.00	0.38	100.00			

回收率为 72.04% 的钨精矿。原白钨矿选厂使用苯甲 羟肟酸单一捕收剂获得的浮选指标为: WO3 品位为 25.90%、WO3 回收率为 68.32%, 三元组合捕收剂体系 下可获得比原厂更好的浮选指标; 其中, 钨精矿的品 位与回收率分别提高了 3 百分点与 4 百分点左右, 捕 收剂用量降低了 37.5%。在提高白钨矿回收率的同时 显著降低了浮选药剂成本, 实现了白钨矿的高效回收。

4 结论

(1)分子动力学模拟结果表明,随着捕收剂种类 增加白钨矿(112)表面的水分子相对浓度逐渐降低, 矿物表面疏水性增强。当捕收剂体系为BHA+OHA+4-MBA的三元组合捕收剂时,白钨矿表面水分子相对 浓度最低,表明该三元组合捕收剂间存在协同作用, 使矿物表面表现出更强的疏水性。

(2)单独使用捕收剂 BHA 或 OHA 对白钨矿进行 浮选时,浮选效果不佳。在二元组合捕收剂体系中, 加入 BHA 用量 11.11% 的 4-MBA 对 BHA 浮选白钨矿 有较好的协同作用,可有效降低 BHA 用量。此外, BHA 用量 2.22% 的 OHA 与 BHA 组合可明显增强白 钨矿 的浮选效果,同时改善浮选泡沫层。在 BHA+OHA+4-MBA 的三元组合捕收剂体系下,综合 了二元组合捕收剂中不同的协同效果,使钨粗精矿的 品位与回收率均达到最佳值,在用量为450+3+35 g/t 时,可获得 WO₃的品位为1.92%、WO₃回收率为 83.36%的钨粗精矿。

(3)在最佳的三元组合捕收剂(BHA+OHA+4-MBA: 450+3+35 g/t)条件下,使用水玻璃与 CMC 组合作为抑 制剂,经一粗一扫三精的闭路浮选实验后得到 WO₃品 位为 28.55%、WO₃回收率为 72.04% 的钨精矿。与现 场使用苯甲羟肟酸单一捕收剂相比,钨精矿的品位与 回收率分别提高了 3 百分点与 4 百分点左右,捕收剂 用量降低了 37.5%。在提高白钨矿回收率的同时显著 降低了浮选药剂成本,实现白钨矿的高效回收,表明 了组合捕收剂在白钨矿实际矿石浮选体系中的工业 应用可行性。

参考文献:

- YANG, X S. Beneficiation studies of tungsten ores a review[J]. Minerals Engineering, 2018, 125: 111–119.
- [2] 王军.高性能钨合金制备技术研究现状[J].有色金属材料与工程, 2019,40(4):53-60.
 WANG J. Research status on preparation techniques of highperformance tungsten alloys[J]. Nonferrous Metal Materials and Engineering, 2019, 40(4):53-60.
- [3] 初阳. 钨合金的各种用途[J]. 有色金属材料与工程, 1982(1): 89-90. CHU Y. The various uses of tungsten alloys[J]. Nonferrous Metal Materials and Engineering, 1982(1): 89-90
- [4] U. S. Geological Survey. Mineral commodity summaries 2024[R/OL]. [2023-01-31].https://doi.org/10.3133/mcs2023.
- [5] 殷俐娟. 我国钨资源现状与政策效应[J]. 中国矿业, 2009, 18(11): 1-3.

YIN L J. The status of tungsten resources and policy effects in China[J]. China Mining Magazine, 2009, 18(11): 1–3.

[6] 王明燕, 贾木欣, 肖仪武, 等. 中国钨矿资源现状及可持续发展对策[J]. 有色金属工程, 2014, 4(2): 76-80.
 WANG M Y, JIA M X, XIAO Y W, et al. The current situation of

tungsten resources in China and sustainable development strategies[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2014, 4(2): 76–80.

[7] 赵可可,戴惠新,龚志辉,等. 白钨矿浮选行为研究进展[J]. 有色金属(选矿部分), 2022(6): 155-164.
 ZHAO K K, DAI H X, GONG Z H, et al. Research progress of scheelite flotation behavior[J]. Nonferrous Metals(Mineral Processing Section),

100ation benavior[J]. Nonerrous Metals(Mineral Processing Section), 2022(6): 155-164.
 [8] 李小康, 张英, 管侦皓, 等. 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 X K, ZHANG Y, GUAN Z H, et al. Research status and prospect of flotation of fine scheelite[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2023, 43(2): 169–178.
- [9] KUPKA N, RUDOLPH M. Froth flotation of scheelite a review[J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2018, 28(3): 373–384.
- [10] 卢颖, 孙胜义. 组合药剂的发展及规律[J]. 矿业工程, 2007(6): 42-44.

LU Y, SUN S Y. The development and the combined law of composite reagents [J]. Mining Engineering, 2007(6): 42–44.

- [11] 刘明宝,姚国超,鲁力力,等.氧化矿和盐类矿物浮选捕收剂协同效应研究现状[J].矿物学报,2022,42(5):649-658.
 LIU M B, YAO G C, LU L L, et al. Recent status of researches on synergistic effect of floatation collector for oxidized ores and salt minerals[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2022, 42(5): 649-658.
- [12] 徐龙华,田佳,巫侯琴,等.组合捕收剂在矿物表面的协同效应及 其浮选应用综述[J].矿产保护与利用,2017(2):107-112.
 XULH, TIANJ, WUHQ, et al. A review on the synergetic effect of the mixed collectors on mineral surface and its application in flotation[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2017(2):107-112.
- [13] WANG L, HU Y, LIU J, et al. Flotation and adsorption of muscovite using mixed cationic-nonionic surfactants as collector[J]. Powder Technology, 2015, 276: 26-33.
- [14] 艾光华, 徐晓衣, 邬海滨, 等. 江西某低品位白钨矿选矿试验研究[J]. 有色金属工程, 2017, 7(1): 44-48.

AI G H, XU X Y, WU H B, et al. Experimental research on beneficiation of a low-grade scheelite in Jiangxi [J]. Nonferrous Metals Engineering, 2017, 7(1): 44–48.

· 55 ·

- [15] 黄发兰, 马英强, 印万忠, 等. 组合捕收剂浮选回收云南某白钨矿 的选矿试验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2016(1): 78-82.
 HANG F L, MA Y Q, YIN W Z, et al. Experimental study on scheelite flotation with combined collectors[J]. Nonferrous Metals(Mineral Processing Section), 2016(1): 78-82.
- [16] 徐芮,孙宁,孙伟,等.分子动力学模拟在矿物浮选中的研究进展
 [J].中南大学学报(自然科学版), 2024, 55(1): 1-19.
 XU R, SUN N, SUN W, et al. Research progress of molecular dynamics simulation in mineral flotation[J]. Journal of Central South University(Science and Technology), 2024, 55(1): 1-19.
- [17] 郝海青,李丽匣,张晨,等. 经典分子动力学模拟在矿物浮选研究中的应用[J]. 矿产保护与利用, 2018(3): 9-16.
 HAO H Q, LI L X, ZHANG C, et al. Application of classic molecular dynamics simulations in minerals flotation[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2018(3): 9-16.
- [18] GAO Z Y, SUN W, HU Y H. New insights into the dodecylamine adsorption on scheelite and calcite: an adsorption model[J]. Minerals Engineering, 2015, 79: 54–61.
- [19] LIAO R P, WEN S M, LIU J, et al. Experimental and molecular dynamics simulation study on DDA/DDTC mixed collector co-adsorption on sulfidized smithsonite surfaces[J]. Minerals Engineering, 2024, 205: 108493.
- [20] 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 C, DENG J. WANG J J, et al. Crystal chemistry and flotation principle of scheelite[J]. Metal Mine, 2021(6): 15-25.
- [21] GAO Z Y, HU Y H, SUN W, et al. Surface-charge anisotropy of scheelite crystals[J]. Langmuir, 2016, 32(25): 6282–6288.
- [22] LIAO R P, WEN S M, BAI S J, et al. Co-adsorption mechanism of isoamyl potassium xanthate and ammonium dibutyl dithiophosphate on sulfidized smithsonite in dodecylamine flotation system[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 333: 125788.

Research and Molecular Dynamics Simulation of Efficient Flotation of Scheelite with Ternary Combined Collector Based on BHA

DAI Longfu¹, LIU Jian^{1,2}, LI Da¹, HUANG Rong¹, WANG Ping¹, LI Zhiyu¹

1. School of Land and Resources Engineering, Kunming University of Technology, Kunming 650093, Yunnan, China;

2. Key Laboratory of Green Separation and Enrichment of Strategic Metallic Mineral Resources in Yunnan Province, Kunming 650093, Yunnan, China

Abstract: The hydroxamic acid reagents are extremely pervasive in the collector of scheelite flotation. Due to its high price and large dosage, the flotation cost of scheelite is high. To achieve cost–effective and efficient flotation of scheelite, this study proposes a ternary combined collector for scheelite flotation: benzohydroxamic acid (BHA)+R–benzoic acid (4–MBA)+octyl hydroxamic acid (OHA). The synergistic effect of the combined collector in the scheelite flotation system was confirmed by molecular dynamics simulation. Meanwhile, it was further verified that the combined collector has good collection performance for scheelite through actual ore flotation experiments. Molecular dynamics simulation results indicate that as the variety of collector increases, the relative concentration of water molecules on the scheelite (112) surface decreases, enhancing hydrophobicity. The lowest relative concentration of water molecules on the scheelite surface was observed under the ternary combined collector system. This suggests a synergistic effect among the ternary combined collectors, resulting in a stronger hydrophobicity on the mineral surface. The flotation test was conducted on a complex low–grade scheelite ore. The results showed that the addition of 4–MBA at a dosage of 11.11% in the BHA flotation

scheelite system effectively improved the flotation effect of BHA on the scheelite ore, while reducing the BHA dosage by approximately 37.5% while ensuring the flotation recovery. When OHA at a dosage of 2.22% was combined with BHA, the flotation recovery of scheelite ore increased by about 20%, and the flotation foam layer was improved. The best flotation effect was exhibited under the ternary combination of BHA+OHA+4–MBA. Using water glass and carboxymethyl cellulose (CMC) as depressants, a closed–circuit flotation test consisting of roughing, scavenging, and three stages of cleaning can obtain scheelite concentrate with a WO₃ grade of 28.55% and a WO₃ recovery of 72.04%. Compared to using benzohydroxamic acid as a single collector on site, the grade and recovery of scheelite concentrate increased by approximately 3% and 4%, respectively, while reducing the collector dosage by 37.5%. Therefore, the ternary combined collector can significantly reduce the cost of flotation reagent while improving the recovery of scheelite, and realize the efficient recovery of scheelite.

Keywords: combined collector; scheelite; molecular dynamics simulation; flotation; BHA

 引用格式:代龙富,刘建,李达,黄蓉,王萍,李智宇.基于苯甲羟肟酸的三元组合捕收剂高效浮选白钨矿研究及分子动力学模拟[J].矿产保护 与利用, 2024, 44(3): 49-56.
 DAI Longfu, LIU Jian, LI Da, HUANG Rong, WANG Ping, LI Zhiyu. Research and molecular dynamics simulation of efficient flotation of scheelite with ternary combined collector based on bha[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2024, 44(3): 49-56

投稿网址: http://kcbhyly.xml-journal.net

E-mail: kcbh@chinajoumal.net.cn



代龙富(1997—),男,汉族,昆明理工大学在读硕士研究生,研究方向为浮选理论与 工艺。



通信作者简介:

作者简介:

刘建(1984—),男,汉族,教授,昆明理工大学博士生导师,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实验室副主任,西部优势矿产资源高效利用教育部工程研究 中心副主任。长期从事矿物加工工程专业教学和科研,主要研究方向为复杂矿产资源综合利 用、浮选界面化学、浮选新药剂开发与应用等。主持工作和参与完成国家级、省部级、国际 合作、企业委托项目 10 余项,发表高水平论文 60 余篇,其中第一/通信作者 SC1、EI 等论文 40 余篇,出版专著 2 部,获专利 20 多项。2018 年获云南省自然科学一等奖,入选云南省"兴 滇英才支持计划"青年人才;2023 年入选国家"高层次人才支持计划"青年人才入选者,斯 坦福全球前 2% 顶尖科学家。