



综合评述

# 白钨矿浮选药剂应用与研究现状

殷志刚, 鲁军, 孙忠梅 巫鸾东

(紫金矿业矿冶设计研究院, 福建 上杭 364200)

**摘要:**分析了白钨矿浮选药剂的研究与应用现状,总结了近年来白钨矿浮选药剂应用实践,展望了白钨矿浮选药剂的发展方向;并指出对多元羧酸类化合物的分子设计、合成及其浮选白钨矿的性能,指出其研究的必要性和现实意义。

**关键词:**白钨矿;多元羧酸类化合物;浮选;捕收剂

**中图分类号:**TD952 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2011)06-0003-04

## 前 言

浮选是白钨矿回收中最常规方法,常用的捕收剂有脂肪酸类、膦酸类、磺酸类、膦酸类以及螯合类捕收剂等。白钨矿的可浮性较好,但因矿石中存在与其性质相类似的含钙矿物如方解石、萤石和磷灰石等而导致浮选过程复杂。白钨矿与含钙矿物的浮选分离是影响白钨矿选别指标的重要因素,因此,研制新型捕收剂加大白钨矿与含钙脉石矿物可浮性的差异显得尤为重要。

## 1 白钨矿常规药剂的研究

白钨矿浮选药剂按其用途可分为:捕收剂、起泡剂、调整剂等。捕收剂主要有:阴离子捕收剂、阳离子捕收剂、两性捕收剂以及螯合类捕收剂和非极性捕收剂。非极性捕收剂主要是用来配合其他捕收剂起辅助作用,主要作用是调整泡沫结构,强化疏水作用,促进疏水团聚,进而提高回收率。阴离子捕收剂<sup>[1-3]</sup>主要包括:羧酸类、磺酸类、膦酸类捕收剂,其中羧酸类应用最广,比较常见的有:731、氧化石蜡皂、油酸、油酸钠、油酸和亚油酸的混合物、塔尔油、环烷酸、动物和天然植物脂肪酸、羟肟酸以及改性的脂肪酸<sup>[4]</sup>,这些捕收剂有个共同的特点,都是羧酸

类衍生物,不同的只是碳链的长短以及极性基团的多寡。

对羧酸类捕收剂进行改性以及组合用药,是提高其捕收能力和选择性的有效途径。由于羧酸对白钨矿和含钙脉石矿物的低选择性,使得羧酸类捕收剂在浮选低品位白钨矿过程中的效果比较差。为了提高其选择性,研究者对羧酸类捕收剂进行了改性,报道较多的是生物改性和化学改性,如将脂肪酸发酵、在脂肪酸中加入其他的基团等。为了提高脂肪酸的捕收能力和选择性,改善其对矿物的分选效果的问题,仍是摆在选矿药剂工作者面前的重大课题。一方面加强具有不同分子结构或者官能团的药剂组合使用研究,发挥药剂的协同效应;制备和应用二元或者多元新型脂肪酸,提高酸值,增强捕收性。另一方面就是对脂肪酸类药剂进行改性,开发应用脂肪酸类(含烷基芳基类羧酸)衍生物,制备各种取代酸。在脂肪酸中引入氟素、羟基、氨基、磺酸基,进行硫酸化、氧化、过氧化、乙氧基化等处理,制备如氯代酸、氨基酸、羟基酸、磺化脂肪酸、硫酸化脂肪酸、自由基过氧脂肪酸、乙氧基(或聚乙氧基)脂肪酸等,或者他们的混合物,以提高药剂浮选活性、分散性、选择性以及耐低温等浮选性能。

国内外选矿药剂工作者关注的一个热点是脂肪

收稿日期:2011-03-25; 改回日期:2011-06-20

基金项目:紫金矿业内部项目(ZJKY2011(B)YB04(Y))

作者简介:殷志刚(1983-),男,助理工程师,从事选矿药剂及工艺技术研究工作。

酸等阴离子表面活性剂-捕收剂-抑制剂体系的组合匹配,以提高矿物浮选分选的效果。有学者认为,对于脂肪酸类药剂研究,改型、改性、组合、匹配将是今后长期研究和发展的方向,同时应加强矿物与药剂结构、性能、作用机理的研究,从而达到更为有效的利用药剂,提高资源综合利用率,减少环境污染的目的。

研究报道的阳离子捕收剂有十二烷基氯化铵<sup>[5]</sup>、十二胺醋酸盐<sup>[6]</sup>以及烷基胺<sup>[7]</sup>等。据报道<sup>[8]</sup>,采用双辛烷基二甲基溴化铵作为捕收剂,在pH8~10范围能有效的分离白钨矿和方解石,分离效果优于油酸。双辛烷基二甲基溴化铵与白钨矿的作用主要是静电力,从白钨矿与含钙脉石矿物的表面电性来看,在一定pH值条件下,用阳离子捕收剂可以对其进行有效分离。

目前报道的两性捕收剂有 $\beta$ -胺基烷基膦酸基、 $\beta$ -胺基烷基膦酸酯<sup>[9]</sup>、 $\beta$ -辛基胺基乙基膦酸酯<sup>[10]</sup>、RO-12(N-十四酰基氨基乙酸)、RO-14(N-十六酰基氨基乙酸)、4RO-12(N-十四酰基氨基丁酸)和4RO-14(N-十六酰基氨基丁酸)。RO系列对白钨矿有较好的捕收能力,RO-12羧基与白钨矿表面钙离子形成盐,形成化学键的结构从而起到捕收的效果。4RO-12捕收能力比4RO-14强,4RO-12不仅羧基与矿物表面反应成盐,仲氨基氮原子的孤对电子也与钙离子成键<sup>[11]</sup>。采用油酰基肌氨酸为捕收剂,白木坚醇为抑制剂,烷基8-羟基喹啉作为调整剂,再经过一次重选,白钨矿给矿品位0.28%,白钨矿精矿品位和回收率分别为70.6%和70%<sup>[12]</sup>。

张忠汉等<sup>[13]</sup>采用新型螯合捕收剂GY混合浮选黑钨矿和白钨矿,取得良好效果,回收率大幅度提高。高玉德等<sup>[14]</sup>研究了苯甲羟肟酸捕收白钨矿浮选溶液化学,表明在 $4.7 < \text{pH} < 13.7$ 区间内,白钨矿表面金属定位离子为 $\text{Ca}^{2+}$ ,有利于苯基羟肟酸静电吸附,且通过化学键合,达到最佳浮选效果。程新潮<sup>[15]</sup>采用CF(亚硝基苯胍铵盐)为捕收剂,在碱性条件下可以使钨矿与萤石和方解石浮选分离。螯合剂的特点主要是极性基团能与矿物表面的离子形成四、五、六、七以及多元螯合环状化合物,其中五、六元环相对较稳定,根据螯合剂本身的特点来指导开发新型螯合剂具有一定的理论意义。

## 2 白钨矿新型药剂的研究现状

近几年来,国内对白钨矿新型浮选药剂的研究比较活跃。张志雄等<sup>[16]</sup>进行新型捕收剂E07,进行常温浮选,试验表明:E07白钨矿新型捕收剂效果明显优于常用的731,是一种较好的白钨矿捕收剂。张树宏<sup>[17]</sup>采用单一浮选工艺流程,在 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 弱碱性介质中,进行硫化钼浮选,在 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 和 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 碱性介质中用GYW新型氧化矿捕收剂进行白钨矿粗选。白钨粗精矿加温精选采用改进后的“彼德洛夫法”,当原矿含Mo 0.08%、 $\text{WO}_3$  0.58%时,可获得Mo品位45.5%、Mo回收率80.1%的钼精矿和 $\text{WO}_3$ 品位65.7%、回收率75.9%的白钨精矿。高效复合捕收剂TA<sup>[18]</sup>对白钨矿浮选试验,小型试验获得 $\text{WO}_3$ 品位70.19%、回收率82.86%的白钨精矿,扩大连续试验获得 $\text{WO}_3$ 品位65.41%、回收率81.12%的白钨精矿。K捕收剂<sup>[19]</sup>是湖南有色金属研究院研制的新产品,采用该捕收剂浮选瑶岗仙钨、钼、铋多金属矿中的白钨矿,可从含 $\text{WO}_3$  0.32%的给矿,得到含 $\text{WO}_3$  64.76%、回收率为87.76%的白钨精矿;再经过2%盐酸漂洗,得到产率98.02%、品位为65.11%的合格钨精矿。 $\text{R}_{31}$ <sup>[20]</sup>是由多种有机物、无机物缔合而成的新型白钨矿捕收剂。在原矿含 $\text{WO}_3$  0.28%的小型试验中,获得的白钨精矿 $\text{WO}_3$ 品位73.1%,回收率81.67%。高玉德等<sup>[21]</sup>采用新型捕收剂FW,给矿含 $\text{WO}_3$  0.735%时,采用“浮选脱硫-白钨常温浮选”的工艺流程,获得白钨精矿 $\text{WO}_3$ 品位53.22%,回收率为91.26%。广州有色金属研究院采用新型GY螯合捕收剂浮选某矽卡岩型为主的白钨矿石,主要脉石矿物为透辉石、萤石、方解石、石榴子石、角闪石、石英、长石、绿泥石、磷灰石等。当原矿含 $\text{WO}_3$  1.46%,可得到 $\text{WO}_3$ 品位74.10%、 $\text{WO}_3$ 回收率达85.50%的白钨精矿<sup>[22]</sup>。ZL捕收剂<sup>[23]</sup>是一种长碳羟酸皂化物的混合物,对白钨矿具有较强的选择捕收能力,给矿品位 $\text{WO}_3$  0.58%,可获得钨精矿品位66.82%、回收率90.98%的工业试验指标。

虽然这些捕收剂在实验室条件下效果显著,但真正应用于工业实践的还是很少,其工业应用有待进一步开发。同时这些药剂主要集中在组合或混合药剂方面,对捕收剂分子结构的报道非常有限。从已研发报道的白钨矿浮选药剂的种类来看,药剂的

发展取得了一定的进展,其中大多数新型药剂主要是羧酸类及羧酸类混合物。然而从药剂分子结构来分析,研究热点多集中在具有螯合作用的多官能团结构特征的有机化合物上,含有多官能团且具有浮选药剂结构特征的新化合物成为研究浮选白钨矿新药剂的发展方向,涉及到具体分子结构的文献尚未报道。

由于白钨矿浮选历史不长,在浮选新药剂方面仍存在许多需要解决的问题:一是对浮选药剂尤其是捕收剂研究大多集中在对常规药剂的选择或常规药剂的组合使用上,对新型结构的捕收剂的设计合成研究很少,文献对具体药剂分子结构的报道更少;二是目前的白钨矿浮选药剂的选择性不高,尚未发现白钨矿高效分选药剂;三是与其他矿物相比,药剂浮选白钨矿的作用机理尚不清楚,相关方面的研究不多。

### 3 结 语

既然羧酸类衍生物具有浮选白钨矿的性质,能否考虑将两个(或多个)羧基引入同一个分子中?然而,对于该类结构特征的浮选药剂,目前尚未见文献有报导。开展多元羧酸类化合物分子设计、合成及其浮选白钨矿的性能研究:将两个(或多个)羧基引入同一个化合物分子中,通过分子设计手段和化学合成途径,设计合成具有捕收剂结构特征和白钨矿亲固选择性的系列多元羧酸类化合物,通过浮选实验揭示其对白钨矿捕收性能和选择性,并通过现代测试技术对作用机理的研究,进一步揭示多元羧酸类化合物与钨矿的作用本质,对推动低品位白钨矿选择性浮选药剂的开发、白钨矿浮选技术的发展和我国特有资源的合理综合利用将具有重要的理论意义和应用价值。

### 参考文献:

[1] 冷文化,朱龙华,冯其明. 钨矿物浮选研究进展[J]. 矿产保护与利用,1999,(5):33-36.  
 [2] 邱丽娜,戴惠新. 白钨矿浮选工艺及药剂现状[J]. 云南冶金,2008,37(5):12-14.  
 [3] 赵磊,邓海波,李仕亮. 白钨矿浮选研究进展[J]. 现代矿业,2009,(9):15-17.  
 [4] Glebotky A V,朱一民. 苏联的硫化矿和非硫化矿新浮选药剂[J]. 国外金属选矿,1989,(5):1-6.  
 [5] R. Arnold, E. E. Brownbill, S. W. Ihle. Hallimond tube flo-

tation of scheelite and calcite with amines[J]. Int. J. Min. Proc,1978,(2):143-152.  
 [6] C. Hicyilmaz, Ü. Atalay, G. Özbayoglu. Selective flotation of scheelite using amines[J]. Min. Eng. 1993,6(3):313-320.  
 [7] 胡岳华,王淀佐. 烷基胺对盐类矿物捕收性能的溶液化学研究[J]. 中南矿冶学院学报,1990,(1):31-38.  
 [8] Yue-hua Hu, Fan Yang, Wei Sun. The flotation separation of scheelite from calcite using a quaternary ammonium salt as collector[J]. Min. Eng. 2010.  
 [9] 胡岳华,王淀佐. 新型两性捕收剂浮选萤石、重晶石、白钨矿的研究[J]. 有色金属(选矿部分),1989,(4):10-13.  
 [10] 胡岳华,邱冠周,徐竟,等. 白钨矿、萤石浮选行为的溶液化学研究[J]. 矿冶,1996,(1):28-33.  
 [11] 朱玉霜,朱建光. 浮选药剂的化学原理(修订版)[M]. 长沙:中南工业大学出版社,1996.  
 [12] O. Ozcan, A. N. Bulutcu, P. Sayan, O. Recepoglu. Scheelite flotation: a new scheme using oleoyl sarcosine as collector and alkyl oxine as modifier[J]. Int. J. Min. Proc,1994,42(1-2):111-120.  
 [13] 张忠汉,张先华,叶志平,等. 柿竹园金属矿GY法浮钨新工艺研究[J]. 矿冶工程,1999,19(4):22-25.  
 [14] 高玉德,邱显扬,冯其明. 苯甲羟肟酸捕收白钨矿浮选溶液化学研究[J]. 有色金属(选矿部分),2003,(4):28-31.  
 [15] 程新朝. 钨矿物和含钙矿物分离新方法及药剂作用机理药剂[J]. 国外金属选矿,2000,(7):16-21.  
 [16] 张志雄,徐建本,肖贤英. 某铋矿综合回收白钨矿浮选试验研究[J]. 矿冶工程,2009,29(4):44-46.  
 [17] 张树宏. 某含钼白钨矿选矿实验研究[J]. 中国钨业,2007,22(3):10-14.  
 [18] 周晓彤,邓丽红. 新型复合捕收剂TA在湖南某钨矿浮选工艺的应用[J]. 矿产综合利用,2008,(6):22-24.  
 [19] 周菁,朱一民. 新型捕收剂浮选钨钼铋多金属矿中白钨矿试验研究[J]. 中国矿山工程,2009,38(1):11-15.  
 [20] 邓丽红,周晓彤. 新型捕收剂R<sub>31</sub>浮选低品位白钨矿的研究[J]. 矿产保护与利用,2007,(4):19-22.  
 [21] 高玉德,梁栋云,徐晓萍,等. 西北某白钨矿常温浮选工艺研究[J]. 中国钨业,2010,25(3):11-14.  
 [22] 张忠汉,张先华. 难选白钨矿工艺及其展望[J]. 矿业工程,2005,(5):29-31.  
 [23] 曾庆军,林日孝,张先华. ZL捕收剂浮选白钨矿的研究和应用[J]. 材料研究与应用,2007,1(3):213-233.

# 攀西地区钒钛磁铁矿资源特点与综合回收利用现状

谭其尤<sup>1</sup>, 陈波<sup>1</sup>, 张裕书<sup>2</sup>, 龙运波<sup>2</sup>, 杨耀辉<sup>2</sup>

(1. 重庆巫峡矿业股份有限公司, 重庆 400080;

2. 中国地质科学院矿产综合利用研究所, 四川 成都 610041)

**摘要:**分析了我国攀西钒钛磁铁矿资源特点及综合回收利用的重要意义,阐述了钒钛磁铁矿资源综合回收利用现状,指出了存在的问题,并提出提高钒钛磁铁矿资源综合回收利用水平的发展方向。

**关键词:**攀西地区; 钒钛磁铁矿; 综合回收利用

中图分类号:TD951 文献标识码:A 文章编号:1000-6532(2011)06-0006-05

## 前言

我国攀枝花-西昌地区,蕴藏着极其丰富的钒钛磁铁矿资源。现已探明的有攀枝花矿区、白马矿区、太和矿区及红格矿区等四大矿区构成的特大型矿床。截止2006年底,四大矿区及其外围矿区矿石地质储量约96.6亿t,其中钒资源储量(以V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>计)1754.2万t,钛资源储量(以TiO<sub>2</sub>计)6.0t。

攀西钒钛磁铁矿可同时综合回收铁、钒、钛,综合市场竞争力也远远强于单一铁矿资源,目前攀西地区已成为我国发展铁、钒、钛产业最主要的资源基地,同时攀西钒钛磁铁矿中还含有储量可观的铬、钴、镍、铜、镓、锗以及、铀、钍、稀土、硫、碲、铋、铂族等,是我国难得的稀、贵金属资源宝库<sup>[1]</sup>。

攀西钒钛磁铁矿资源的综合回收利用对有效利用和合理保护我国钒钛磁铁矿资源将发挥积极作用,对推动我国经济增长方式由“粗放型”向“集约

型”转变,实现我国钒钛磁铁矿资源优化配置和经济可持续发展具有重要意义<sup>[2]</sup>。

## 1 攀西钒钛磁铁矿资源及分布特点

四川攀枝花-西昌地区是中国钒钛磁铁矿的主要成矿带,也是世界上同类矿床的重要产区之一。该成矿带南北长约300km,东西宽10~30km,面积约6000km<sup>2</sup>。

钒钛磁铁矿,尤其是原生钒钛磁铁矿是支撑我国钒钛产业发展的主要资源,已探明资源储量超过100亿t。这类资源主要分布在四川攀西地区,保有资源储量约90亿t,此外河北承德和安徽马鞍山等地区也有一定的储量<sup>[3]</sup>。

攀枝花市钒钛磁铁矿保有储量72亿t,大型矿床主要有三大矿区,从南至北依次为:攀枝花矿区、红格矿区、白马矿区。其中攀枝花矿区与白马矿区已列入国家规划矿区。其中还有多处中小型矿床,

## Application and Research Situation of the Flotation Reagent for Scheelite

YIN Zhi-gang, LU Jun, SUN Zhong-mei, WU Luan-dong

(Zijin Design and Research Institute of Mining and Metallurgy, Shanghang, Fujian, China)

**Abstract:** The application and research situation of the flotation reagents for scheelite was analyzed, the application practice was summarized, and the development direction was forecasted. Moreover, the molecular design and synthesis of polycarboxylic acids and the flotation performance of scheelite were pointed out, as well as the research necessity and significance.

**Key words:** Scheelite; Polycarboxylic acids; Flotation; Collector

收稿日期:2011-06-21

作者简介:谭其尤(1965-),男,工程师,长期从事矿石采矿、加工及科研工作。