



国家出版基金项目
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

有色金属

理论与技术前沿丛书

SERIES OF THEORETICAL AND TECHNOLOGICAL FRONTIERS OF
NONFERROUS METALS

白钨矿浮选抑制剂的性能 与作用机理

PERFORMANCE AND MECHANISMS OF DEPRESSANTS
FOR SCHEELITE FLOTATION

张英 胡岳华 王毓华 著

Zhang Ying Hu Yuchua Wang Yuhua



中南大学出版社
www.csupress.com.cn



中国有色集团



国家出版基金项目

NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

有色金属理论与技术前沿丛书

白钨矿浮选抑制剂的 性能与作用机理

PERFORMANCE AND MECHANISMS OF DEPRESSANTS
FOR SCHEELITE FLOTATION

张英 胡岳华 王毓华 著

Zhang Ying Hu Yuehua Wang Yuhua



中南大学出版社
www.csupress.com.cn



中国有色集团

图书在版编目(CIP)数据

白钨矿浮选抑制剂的性能与作用机理/张英,胡岳华,王毓华著.
—长沙:中南大学出版社,2015.12
ISBN 978-7-5487-2070-6

I. 白... II. ①张... ②胡... ③王... III. 白钨矿-浮选药剂-研究
IV. TD954

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 296905 号

白钨矿浮选抑制剂的性能与作用机理

张 英 胡岳华 王毓华 著

☐责任编辑 刘 辉 胡业民

☐责任印制 易红卫

☐出版发行 中南大学出版社

社址:长沙市麓山南路

邮编:410083

发行科电话:0731-88876770

传真:0731-88710482

☐印 装 长沙市宏发印刷有限公司

☐开 本 720×1000 1/16 ☐印张 9.5 ☐字数 199 千字

☐版 次 2015 年 12 月第 1 版 ☐印次 2015 年 12 月第 1 次印刷

☐书 号 ISBN 978-7-5487-2070-6

☐定 价 50.00 元

图书出现印装问题,请与经销商调换

内容简介

Introduction

本书从白钨矿与含钙脉石矿物的浮选分离一直是选矿工作者研究的热点出发,全面介绍了白钨矿浮选的工艺及浮选药剂,系统地阐述了各种白钨矿与含钙脉石矿物浮选分离抑制剂的性能,重点论述了硅酸钠及聚丙烯酸钠两种含钙脉石矿物抑制剂的作用机理。全书共分6个章节,分别为绪论、硅酸钠对含钙矿物抑制性能、有机抑制剂对含钙矿物抑制性能、含钙矿物与抑制剂的作用机理、聚丙烯酸钠对含钙矿物抑制作用的量子化学理论模拟计算、白钨矿常温浮选实践。

本书适合于相关专业的科研人员、高校教师和白钨矿生产技术人员阅读。

作者简介

About the Author

张英, 1984 年 12 月出生于四川内江, 讲师, 硕士生导师。2012 年毕业于中南大学矿物工程系, 获得博士学位, 现任教于昆明理工大学国土资源工程学院。主要从事浮选理论与工艺的研究, 在国内外刊物上发表学术论文 10 余篇, 先后主持国家自然科学基金 1 项、省级项目 2 项, 参与多项国家级、省级项目及横向课题。

胡岳华, 1962 年 1 月出生于湖南湘潭, 中南大学教授、博士生导师。1989 年获得矿物工程系博士学位, 现任中南大学副校长、国际矿物加工委员会教育分会委员、中国有色金属学会选矿学术委员会副主任、中国矿业协会选矿委员会副主任。主要从事矿物加工工程学、表面及胶体化学、溶液化学、电化学等多学科交叉领域的研究工作。先后承担了国家科技支撑计划, 国家 973 计划, 国家 863 计划、国家自然科学基金重点项目, 国家杰出青年科学基金等省部级科研项目等 30 多项。出版专著 5 本, 在国内外科技期刊及重要学术会议上发表论文 210 余篇, 获授权发明专利 20 项, 多项成果实现转让和工业应用, 取得显著经济效益。先后获得国家科技进步一等奖 2 项、二等奖 1 项, 国家级图书奖 3 项, 中国高校十大科技进展 1 项, 省部级自然科学一等奖 2 项、科技进步和技术发明一等奖 3 项。获得“霍英东教育基金会全国高等院校青年教师奖”、“中国青年科技奖”、“国家级教学名师”、“中国有色金属工业优秀科技工作者”等多项表彰, 入选国家教育部“百千万人才工程”人才计划及“万人计划”百千万工程领军人才, 受聘教育部长江学者奖励计划—特聘教授。

王毓华, 1964 年 8 月出生于湖北鄂州, 中南大学教授、博士生导师。1996 年毕业于中南大学矿物加工工程系, 获得博士学位, 2009—2010 年澳大利亚昆士兰大学化学工程学院访学。主要从事矿物浮选与浮选药剂、矿物原料复合力场分选理论、设备与工艺、再生资源利用与环境工程研究。在国内外刊物上发表学术论文 25 篇, 出版学术专著 3 部, 主持参与 2 项国家重大基础研究项目(973)及 1 项国家十二五支撑计划课题。

学术委员会

Academic Committee

国家出版基金项目
有色金属理论与技术前沿丛书

主 任

王淀佐 中国科学院院士 中国工程院院士

委 员 (按姓氏笔画排序)

于润沧	中国工程院院士	古德生	中国工程院院士
左铁镛	中国工程院院士	刘业翔	中国工程院院士
刘宝琛	中国工程院院士	孙传尧	中国工程院院士
李东英	中国工程院院士	邱定蕃	中国工程院院士
何季麟	中国工程院院士	何继善	中国工程院院士
余永富	中国工程院院士	汪旭光	中国工程院院士
张文海	中国工程院院士	张国成	中国工程院院士
张 懿	中国工程院院士	陈 景	中国工程院院士
金展鹏	中国科学院院士	周克崧	中国工程院院士
周 廉	中国工程院院士	钟 掘	中国工程院院士
黄伯云	中国工程院院士	黄培云	中国工程院院士
屠海令	中国工程院院士	曾苏民	中国工程院院士
戴永年	中国工程院院士		

编辑出版委员会

Editorial and Publishing Committee

国家出版基金项目
有色金属理论与技术前沿丛书

主 任

罗 涛(教授级高工 中国有色矿业集团有限公司总经理)

副主任

邱冠周(教授 国家“973”项目首席科学家)

陈春阳(教授 中南大学党委常委、副校长)

田红旗(教授 中南大学副校长)

尹飞舟(编审 湖南省新闻出版局副局长)

张 麟(教授级高工 大冶有色金属集团控股有限公司董事长)

执行副主任

王海东 王飞跃

委 员

苏仁进 文援朝 李昌佳 彭超群 谭晓萍

陈灿华 胡业民 史海燕 刘 辉 谭 平

张 曦 周 颖 汪宜晔 易建国 唐立红

李海亮

总序

Preface

当今有色金属已成为决定一个国家经济、科学技术、国防建设等发展的重要物质基础,是提升国家综合实力和保障国家安全的关键性战略资源。作为有色金属生产第一大国,我国在有色金属研究领域,特别是在复杂低品位有色金属资源的开发与利用上取得了长足进展。

我国有色金属工业近 30 年来发展迅速;产量连年来居世界首位,有色金属科技在国民经济建设和现代化国防建设中发挥着越来越重要的作用。与此同时,有色金属资源短缺与国民经济发展需求之间的矛盾也日益突出,对国外资源的依赖程度逐年增加,严重影响我国国民经济的健康发展。

随着经济的发展,已探明的优质矿产资源接近枯竭,不仅使我国面临有色金属材料总量供应严重短缺的危机,而且因为“难探、难采、难选、难冶”的复杂低品位矿石资源或二次资源逐步成为主体原料后,对传统的地质、采矿、选矿、冶金、材料、加工、环境等科学技术提出了巨大挑战。资源的低质化将会使我国有色金属工业及相关产业面临生存竞争的危机。我国有色金属工业的发展迫切需要适应我国资源特点的新理论、新技术。系统完整、水平领先和相互融合的金属科技图书的出版,对于提高我国有色金属工业的自主创新能力,促进高效、低耗、无污染、综合利用有色金属资源的新理论与新技术的应用,确保我国有色金属产业的可持续发展,具有重大的推动作用。

作为国家出版基金资助的国家重大出版项目,《有色金属理论与技术前沿丛书》计划出版 100 种图书,涵盖材料、冶金、矿业、地学和机电等学科。丛书的作者荟萃了有色金属研究领域的院士、国家重大科研计划项目的首席科学家、长江学者特聘教授、国家杰出青年科学基金获得者、全国优秀博士论文奖获得者、国家重大人才计划入选者、有色金属大型研究院所及骨干企

业的顶尖专家。

国家出版基金由国家设立，用于鼓励和支持优秀公益性出版项目，代表我国学术出版的最高水平。《有色金属理论与技术前沿丛书》瞄准有色金属研究发展前沿，把握国内外有色金属学科的最新动态，全面、及时、准确地反映有色金属科学与工程技术方面的新理论、新技术和新应用，发掘与采集极富价值的研究成果，具有很高的学术价值。

中南大学出版社长期倾力服务有色金属的图书出版，在《有色金属理论与技术前沿丛书》的策划与出版过程中做了大量极富成效的工作，大力推动了我国有色金属行业优秀科技著作的出版，对高等院校、研究院所及大中型企业的有色金属学科人才培养具有直接而重大的促进作用。

王淀佐

2015年12月

第1章 绪论	1
1.1 含钙矿物的基本特性	1
1.2 白钨矿与含钙脉石矿物分离工艺研究现状	4
1.3 白钨矿与含钙脉石矿物浮选分离药剂研究进展	8
1.4 当前需要研究的内容	14
第2章 硅酸钠对含钙矿物抑制性能的研究	16
2.1 试验矿样	16
2.2 浮选试验	20
2.3 油酸钠作捕收剂时,硅酸钠对含钙矿物的选择性抑制效果	21
2.4 731 作捕收剂时,硅酸钠对含钙矿物的选择性抑制效果	26
2.5 金属离子对硅酸钠抑制效果的影响	31
2.6 硅酸钠对二元混合矿的选择性抑制效果	34
2.7 硅酸钠对三元混合矿的选择性抑制效果	36
2.8 本章小结	37
第3章 有机抑制剂对含钙矿物抑制性能的研究	39
3.1 油酸钠作捕收剂时,聚丙烯酸钠对含钙矿物的选择性抑制效果	39
3.2 731 作捕收剂时,聚丙烯酸钠对含钙矿物的选择性抑制效果	43
3.3 其他几种有机抑制剂对矿物的抑制效果	46
3.4 聚丙烯酸钠与硅酸钠混合使用对矿物可浮性的影响	54
3.5 搅拌时间对聚丙烯酸钠选择性抑制效果的影响	55

3.6	金属离子对聚丙烯酸钠选择性抑制效果的影响	55
3.7	聚丙烯酸钠(PA - Na - 2)对混合矿的选择性抑制效果	58
3.8	本章小结	68

第4章 含钙矿物与抑制剂的作用机理 69

4.1	硅酸钠在含钙矿物表面的作用机理分析	69
4.2	聚丙烯酸钠在含钙矿物表面的作用机理分析	81
4.3	本章小结	92

第5章 聚丙烯酸钠对含钙矿物抑制作用的量子化学理论模拟计算 93

5.1	理想白钨矿、萤石和方解石的电子结构研究	93
5.2	水与矿物相互作用的量子化学理论研究	104
5.3	聚丙烯酸钠与矿物相互作用的量子化学理论研究	111
5.4	本章小结	119

第6章 白钨矿常温浮选实践 120

6.1	硅酸钠在白钨矿常温浮选中的应用实践	120
6.2	聚丙烯酸钠(PA - Na - 2)在白钨矿常温浮选中的应用实践	123
6.3	本章小结	128

参考文献	129
------	-----

第1章 绪论

1781年瑞典的化学家卡尔·威廉·舍勒发现重石(白钨矿),并从中提取出了钨酸,1783年西班牙人德普尔亚在黑钨矿中也提取出了钨酸,并运用碳还原三氧化钨得到了钨粉,从而对钨元素进行命名。钨是一种稀有金属,也是重要的战略物资,广泛应用于冶金机械、石油化工、建筑、航空航天和国防工程等各领域。我国钨资源储量丰富,在世界钨产业中具有举足轻重的地位。自然界中已发现的钨矿物有20多种,其中最具工业意义的主要有白钨矿和黑钨矿^[1-7]。

1.1 含钙矿物的基本特性

含钙矿物主要有钨酸盐、碳酸盐、氟化物、磷酸盐和硅酸盐等,其中典型的含钙矿物有白钨矿(CaWO_4)、方解石(CaCO_3)、萤石(CaF_2)、磷灰石($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)和蛇纹石(CaMgSiO_4)等。本书主要研究白钨矿、萤石和方解石三种矿物。

白钨矿(CaWO_4)的理论组成为 CaO 19.4%、 WO_3 80.6%。与 Mo 、 Cu 、 Tr 、 Mn 、 Fe^{3+} 、 Nb 、 Ta 、 U 、 Ir 、 Ce 、 Pr 、 Sm 、 Zn 、 Nd 等离子可呈类质同象代替进入白钨矿晶格中,形成钼钨矿和含铜钨矿等。白钨矿的晶体结构属于四方晶系,为近于八面体的四方双锥,也有呈板状,主要单形为四方双锥 e 和 p ,四方双锥 e 的晶面常具斜纹和蚀象,依(110)成双晶。空间群为 $I41/a$,晶胞参数 $a=b=0.5243\text{ nm}$ 、 $c=1.1376\text{ nm}$ 、 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$,由沿 c 轴方向稍扁平的四面体和 Ca 离子沿 c 轴相间排列而成,原子间距 $\text{W}-\text{O}(4)=0.178\text{ nm}$ 、 $\text{Ca}-\text{O}(8)=0.246\text{ nm}$,如图1-1(a)所示。 CaWO_4 晶体中的络阴离子为 $\text{W}-\text{O}_4$ 四面体,四面体是由 Ca^{2+} 联结起来的。 $\text{W}-\text{O}_4$ 四面体在晶体中的分布:有1个二次对称轴与晶轴 c 平行,另外两个二次对称轴与晶轴 a 、 b 相交成 45° ,沿水平方向分布, $\text{W}-\text{O}_4$ 四面体在 c 轴方向上是一个被压扁的四面体。四面体顶角上的 O^{2-} 与 W^{8+} 之间均为等距,但是键角不同, Ca^{2+} 与 O^{2-} 在 c 轴方向和在水平方向上的 O^{2-} 距离不同,在 c 轴方向的距离比在 a 轴方向距离远。 Ca^{2+} 与 $\text{W}-\text{O}_4$ 四面体顶角上的8个 O^{2-} 联结成 $\text{Ca}-\text{O}_8$ 立方体^[8-10]。白钨矿晶体中,(101)面、(111)面和(001)面为其最常见的解理面^[11],构成近似八面体的四方双锥或呈板状^[12]。各晶面断裂键密度大小顺序为: $(101)_{\text{Ca}-\text{WO}_4} > (010) > (110) > (101)_{\text{WO}_4-\text{WO}_4} = (101)_{\text{Ca}=\text{Ca}} \geq (111) > (001)$ ^[13]。

白钨矿属于离子键或离子晶格,其离子晶体中含有阴离子基团 WO_4^{2-} ,由 W 与 O 以共价键形式强烈地结合在一起,离子基团与 Ca^{2+} 离子靠离子键结合。

萤石(CaF_2)的理论组成为 Ca 51.15%、F 48.9%,Y、Ce、Fe、Al 等常以类质同象替代 Ca,Cl 替代 F。萤石呈立方体、八面体或菱形十二面体晶形以及它们的聚形,属于立方晶系 $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ 空间群,其晶胞参数 $a=b=c=0.546\text{ nm}$ 、 $Z=4$, Ca^{2+} 位于立方面心的节点位置, F^- 位于立方体内的八个小立方体的中心, Ca^{2+} 和 F^- 的配位数分别为 8 和 4,如图 1-1(b)所示。在萤石结构中, $\{111\}$ 面网的间距虽非最大,但该方向存在由 F^- 离子组成的相邻面网,由于静电斥力使其面网间联结力弱,导致解理沿 $\{111\}$ 面网产生。萤石属于较复杂的离子晶格,结晶层面有两种,一种是 F^- 离子与 Ca^{2+} 离子相互排列,离子间有较强的化学亲和力;另一种是 F^- 离子之间并列排列,两种离子为同电性离子相互排斥,易于断裂。

方解石(CaCO_3)的理论组成为 CaO 56.03%、 CO_2 43.97%,Mg、Fe、Mn、Zn、Pb、Sr、Ba、Co 等常类质同象替代 Ca,当类质同象达到一定量时,可形成锰方解石、铁方解石、锌方解石、镁方解石等变种。方解石的晶体结构属于三方晶系,菱面体晶胞的参数为 $a_{rh}=0.637\text{ nm}$ 、 $\alpha=46^\circ 5'$ 、 $Z=2$,如果转换成六方(双重体心)格子,则 $a_h=0.499\text{ nm}$ 、 $c_h=1.706\text{ nm}$ 、 $Z=6$,点群 $\text{D}_{3d}^6-\text{R}_{3c}^-$,在六方坐标系中,基矢 $a_0=4.99\text{ \AA}$ 、 $c_0=17.06\text{ \AA}$ 。方解石的结构可视为 NaCl 型结构的衍生结构,即 NaCl 结构中的 Na^+ 和 Cl^- 分别由 Ca^{2+} 和 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 取代,其原立方面心晶胞沿某一三次轴方向压扁而呈钝角菱面体,即成为方解石的结构。结构中 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 平面三角形皆垂直于三次轴分布。在整个结构中, O^{2-} 成层分布,在相邻层中 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 三角形的方向相反,Ca 的配位数 6,如图 1-1(c)所示。方解石各晶面断裂键密度的大小顺序为: $(1010) > (2134) > (0001) > (0118) > (1014)$,故方解石受外力作用时,很容易解理产生(1014)面,(1014)面是方解石晶体的完全解理面。实验上证实方解石的稳定生长面是 $\{104\}$ 面,表面存在高度约为 $3\text{ \AA}$ 的单分子台阶^[14]。方解石属于离子键或离子晶格,其离子晶体中含有阴离子基团 CO_3^{2-} ,由 C 与 O 以共价键形式强烈地结合在一起,离子基团与 Ca^{2+} 离子靠离子键结合。当矿物破碎时,阴离子内部的共价键一般不会被破坏而是优先破坏离子间结合的离子键,使得矿物表面呈强的离子键,导致矿物表面呈现出强的亲水性^[15-20]。

白钨矿、萤石和方解石等含钙矿物均属于可溶性盐类矿物,溶解度很大,其溶解度为 $1.7 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$ 、 $2.0 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$ 、 $1.3 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$ 。矿物在水溶液中发生溶解,溶解组分在水溶液中会进一步发生水解,或在矿物表面发生络合或吸附等,从而使得矿浆中的化学成分更加复杂^[21]。白钨矿、萤石和方解石溶解产生的 Ca^{2+} 离子及阴离子在溶液中的浓度均大于 10^{-5} mol/L ,足以对矿物的浮选产生影响。

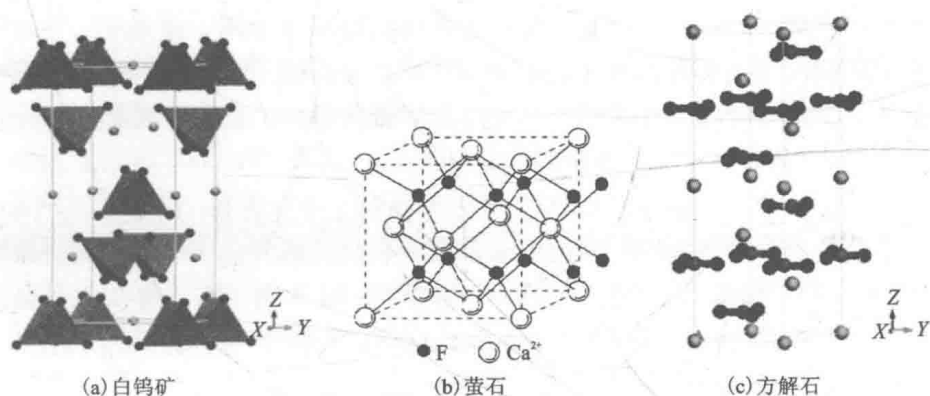


图 1-1 三种含钙矿物的晶体结构

Fig. 1-1 Crystal structures of three calcium containing minerals

白钨矿在水溶液中会发生优先解离, Ca^{2+} 离子比 WO_4^{2-} 离子优先转入溶液中, 从而白钨矿表面缺乏 Ca^{2+} 离子, WO_4^{2-} 离子过剩, 导致白钨矿表面带负电。在白钨矿的饱和水溶液中, 当 $\text{pH} < 4.7$ 时, 溶液中存在钨酸(H_2WO_4)沉淀; 当 $4.7 < \text{pH} < 13.71$ 时, 溶液中没有沉淀产生, 主要有 Ca^{2+} 、 WO_4^{2-} 、 HWO_4^- 和 CaOH^+ 等离子存在; $\text{pH} > 13.71$ 时, 溶液中会产生氢氧化钙 $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ 沉淀; 根据白钨矿在饱和水溶液中的溶解组分图可以推测出白钨矿的理论等电点 $\text{IEP} = 1.3$, 在 $4.7 < \text{pH} < 13.71$ 范围内, 白钨矿在水溶液中的动电位基本保持不变, 其定位离子为 Ca^{2+} 和 WO_4^{2-} [22]。

萤石在水溶液中的解离正好与白钨矿相反, F^- 离子比 Ca^{2+} 离子易溶于水, 于是其表面就会存在大量的 Ca^{2+} 离子, 使得萤石表面荷正电 [19, 23]。在萤石的饱和溶液中, 低 pH 条件下溶液中的定位离子主要是 Ca^{2+} 离子, 随着 pH 的增加, 溶液中产生了大量的 F^- 离子, 出现两种定位离子, 即 Ca^{2+} 和 F^- 离子; 根据萤石在饱和水溶液中的溶解组分图可以推测出萤石的理论等电点 $\text{IEP} = 10.5$ 。

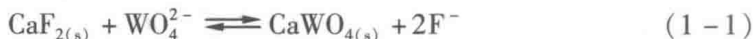
在方解石的饱和溶液中, 当 $\text{pH} < 6$ 时, 溶液中的定位离子主要是 CaOH^+ ; 当 $\text{pH} > 6$ 时, 溶液中的 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 离子浓度逐渐增加, 从而使得定位离子发生变化, 方解石表面带负电。

白钨矿、萤石和方解石溶解产生的 Ca^{2+} 离子在水溶液中进一步发生水解反应生成 H^+ 离子, 而阴离子也会与水反应产生 OH^- 离子, 从而对矿浆 pH 起到一定的缓冲作用, 将影响矿浆 pH 的调节 [24]。含钙矿物溶解产生的 WO_4^{2-} 、 F^- 和 CO_3^{2-} 等会在矿物表面发生吸附产生化学反应, 导致矿物表面的相互转化, 从而使得矿物表面的性质发生变化, 当几种含钙矿物同时存在于矿浆中时, 将会表现出相似

的表面物理化学性质和可浮性^[25-30]。

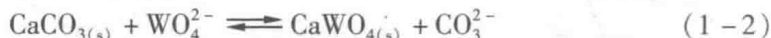
在生产实践中,白钨矿难免会与其他含钙矿物存在于同一体系中,导致在溶液体系中矿物间发生相互的转化。根据白钨矿、萤石和方解石在饱和水溶液中的溶解情况,可以类推出当有两种或两种以上矿物共存时矿浆中可能发生的反应。

在白钨矿/萤石体系中,存在如下反应:



根据此体系中平衡反应计算出的表面化学转化的临界曲线可以得出,在整个 pH 范围内白钨矿和萤石共存时,白钨矿溶解产生的 WO_4^{2-} 离子能在萤石表面发生反应生成 CaWO_4 沉淀,而 F^- 离子不能在白钨矿表面反应生成 CaF_2 沉淀。

在白钨矿/方解石体系中,存在如下反应:



根据体系中平衡反应计算出的表面化学转化的临界曲线可以得出,在一定的 WO_4^{2-} 和 CO_3^{2-} 离子浓度的条件下白钨矿和方解石可以相互转化^[31]。

从白钨矿、萤石和方解石的基本性质可以看出,三种矿物的晶体结构、解理面及其表面物理化学性质等有一定差异,可从晶体结构方面入手,从微观角度去研究三种矿物自身的差异及在浮选过程中行为的差异;鉴于其在溶液中发生的平衡反应,应考虑其溶解组分及表面转化对浮选产生的影响,通过微观研究指导调整浮选条件,达到白钨矿与萤石和方解石分离的目的。

1.2 白钨矿与含钙脉石矿物分离工艺研究现状

钨矿床按矿化类型可划分为矽卡岩型、石英脉型、岩体型和盐卤型四类。矽卡岩型钨矿主要采用浮选+化学选矿的工艺,石英脉型采用预先富集+重选的选矿工艺,岩体型的选矿工艺主要是重选+浮选(少数需预先富集),一般采用化学选矿(离子交换)的工艺选别盐卤型钨矿。白钨矿矿石类型主要有白钨矿-含钙脉石矿物(萤石、方解石等)及白钨矿-硅酸盐矿物(石英等)两大类,其中白钨矿-含钙脉石矿物型矿石的选别分离更难,主要是由于白钨矿与含钙脉石矿物的特性很相似^[19, 32-37]。在白钨矿选矿的生产实践中,其处理方法主要有重选、磁选、化学选矿^[38-48]、浮选及其组合工艺。

1.2.1 重选

白钨矿、萤石和方解石的密度分别为 6.1 g/cm^3 、 3.18 g/cm^3 和 2.71 g/cm^3 , 根据重选可选性判断准则 $E = (D_h - D_f) / (D_l - D_f)$ 可算出当重选介质为水时白钨矿与萤石和方解石的 E 分别为 2.34 和 2.98, 属于易重选分离的矿物,说明采用重选可以实现白钨矿与萤石和方解石的分离。由于重选的难易程度不只与物料的

密度有关,还与物料的粒度有关,随着物料粒度的减小,重力场中的分选力衰减极为强烈,使得重力分选性变差^[24]。

白钨矿嵌布粒度一般偏细,要磨至小于0.2 mm才能使其单体基本达到解离,从而增加了重选的难度。根据白钨矿嵌布粒度细的特点,可选用螺旋溜槽和细泥刻槽摇床等选别细粒级物料的重选设备。重选主要用于重-浮联合流程,实现对矿石进行预先抛尾,降低后续浮选环节的负荷量,同时也可去除白钨矿中部分含钙脉石矿物,如萤石、方解石等,减小含钙脉石矿物对浮选的影响^[40, 49]。

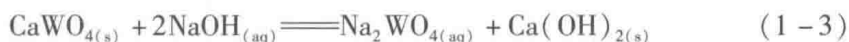
江西某地的矽卡岩型白钨矿主要由白钨矿、黄铁矿、黄铜矿、透辉石、萤石和方解石等矿石组成,白钨矿主要呈中细粒嵌布,原矿 WO_3 的品位为1.47%。通过重选可预先抛弃约75%的尾矿,所获得重选粗精矿的品位为 WO_3 30.5%,回收率可达74.8%;重选粗精矿和溢流矿分别进行浮选,最终可得白钨精矿品位为 WO_3 66.58%,回收率为82.15%^[50, 51]。针对柿竹园矿500 t/d选厂的选矿工艺,通过在其二段磨矿分级返砂中增设圆锥选矿机和螺旋溜槽,得到了黑钨、白钨和铋三种精矿,避免了高品位钨矿的过粉碎,使得钨的总回收率进一步提高^[52]。通过采用跳汰和摇床预先富集低品位白钨矿除去黄玉,再浮选可得到理想的选别指标^[53]。采用预先分级—中矿再磨—摇床分选的重选工艺处理云南某石英脉型白钨矿时,获得了品位62.84%、回收率70.03%的白钨矿精矿^[54]。采用旋流器预先脱泥—细筛除细—螺旋溜槽选钨—摇床选黑钨—浮选白钨的联合工艺,可从硫化矿浮选尾矿中获得黑钨矿和白钨矿^[55]。采用重选预富集—浮选—重选联合流程处理含 WO_3 0.12%~0.36%、占77.47%~0.043 mm粒级的原次生钨细泥,所得白钨矿精矿含 WO_3 36.62%~38.76%、回收率为29.82%~47.14%^[56]。

虽然重选在钨矿选矿的生产实践中有大量的应用,且对环境污染小,成本相对较低;但其处理能力小,对于细粒物料的选别效果较差,生产流程复杂,因此,一般都是与浮选联合使用。

1.2.2 化学选矿

在白钨矿选别过程中,化学选矿方法主要用于获得高品位的钨精矿^[57],其方法主要有:

(1) 苛性钠浸出法^[58-65]。氢氧化钠浸出工艺由最初的用于黑钨矿分解逐步扩展到处理白钨矿精矿和中矿中,其反应原理为:



通过研究人员的试验研究及工业实践得出:苛性钠浸出法选择性高,对白钨矿的分解完全,该法处理量大,操作简单,易于控制;但杂质成分很难被分解,针对不同性质的白钨矿,需通过调整工艺才能获得符合标准的产品。