

doi: 10.3969/j.issn.1005-7854.2020.04.007

Fe-BHA 用于白钨矿的浮选分离

赵 晨¹ 孙传尧¹ 印万忠² 王中明¹ 肖巧斌¹

(1. 矿冶科技集团有限公司, 北京 100160;

2. 东北大学 资源与土木工程学院, 沈阳 110819)

摘 要: 将 FeCl_3 与苯甲羟肟酸按一定比例混合, 形成一种金属离子螯合物 Fe-BHA, 用于白钨矿-方解石人工混合矿浮选分离。在 pH 值为 7.7 时, 取得最佳的白钨精矿回收率为 68.00%, 白钨矿分离指数为 2.83, 可实现白钨矿在较高精矿回收率的前提下与方解石的有效分离; 而在白钨矿-萤石人工混合矿的浮选分离试验中, 在 pH 值 11.0 时, 取得的萤石精矿回收率为 78.20%, 分离指数为 3.51, 理论上可以实现白钨矿与萤石的分离。Fe-BHA 用于香炉山白钨矿实际矿石的粗选验证试验, 在适宜条件下, 可获得产率为 30.53%、精矿中 WO_3 品位为 1.56%、回收率为 63.50% 的白钨精矿, 相比同条件下单独使用苯甲羟肟酸的浮选结果较好。白钨矿的红外光谱证明了 Fe-BHA 在白钨矿表面化学吸附的存在。

关键词: Fe-BHA; 白钨矿; 浮选

中图分类号: TD952; TD954

文献标志码: A

文章编号: 1005-7854(2020)04-0033-06

Flotation separation of scheelite with the Fe-BHA as the collector

ZHAO Chen¹ SUN Chuan-yao¹ YIN Wan-zhong² WANG Zhong-ming¹ XIAO Qiao-bin¹

(1. BGRIMM Technology Group, Beijing 100160, China;

2. College of Resource and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: A metal ion chelate, Fe-BHA, was synthesized by mixing FeCl_3 with benzohydroxamic acid (BHA) in a certain proportion. When the Fe-BHA was used to separate the artificially mixed scheelite-calcite samples, the best recovery of scheelite was 68.00% and the separation index of scheelite was 2.83 at pH value of 7.7, which meant scheelite could be effectively separated from calcite at a quite high recovery in the concentrate. When the Fe-BHA was used in the artificially mixed scheelite-fluorite samples separation, fluorite could be separated from scheelite with the fluorite recovery of 78.20% and the fluorite separation index of 3.51 at pH value of 11.0. The WO_3 recovery of 63.50% and the WO_3 grade of 1.56% in the concentrate could be obtained by using the Fe-BHA in the roughing tests of Xianglushan scheelite, which were much higher than those of using the BHA only. The presence of the chemisorption of the Fe-BHA on the surface of scheelite was verified by the Fourier Transform infrared spectroscopy (FTIR) analyses.

Key words: Fe-BHA; scheelite; flotation

白钨矿 (CaWO_4) 是一种重要的矿产资源。我国白钨矿资源分布广泛, 具有较大的资源优势。白钨矿常与方解石、萤石等含钙脉石矿物相互伴

生^[1-2], 且多数嵌布粒度较细, 工业上常用浮选法分选白钨^[3]。常用的白钨矿捕收剂种类有阴离子型捕收剂、阳离子型捕收剂、两性捕收剂和非极性捕收剂^[4-5]。其中, 阴离子型捕收剂中的羟肟酸类螯合捕收剂因其选择性好且与矿物作用后生螯合物的稳定性, 逐渐成为目前研究的热点^[6-9]。羟肟酸类捕收剂用于白钨矿的浮选, 通常需要添加 Pb^{2+} 等

收稿日期: 2020-05-14

第一作者: 赵晨, 博士, 工程师, 主要从事矿物加工技术研究。E-mail: zhaochen@bgrimm.com

金属离子先对白钨矿表面进行活化^[10-12]。但由于所添加的金属离子的量不能精确控制,且矿浆中还存在矿物表面溶出的 Ca^{2+} , 导致羟肟酸类捕收剂先与 Ca^{2+} 结合, 降低浮选效率。本文针对苯甲羟肟酸与金属离子结合的特点, 将一种自主研发的绿色、环保的新型金属离子螯和捕收剂 Fe-BHA, 用于白钨矿浮选, 取得了较好的试验结果。

1 试验

1.1 原料

人工混合矿浮选分离试验所用白钨矿、方解石和萤石均为外购纯矿物, 其中有用矿物成分含量大于 90%。由于本人工混合矿试验的考察重点是验证捕收剂种类对含钙矿物浮选分离的影响, 不考虑诸如颗粒间相互作用等其他因素, 因此以两种单矿物矿样的质量比为 1:1 配成 2 g 人工混合矿矿样, 用于浮选试验。

白钨矿实际矿石粗选验证试验用矿样取自江西香炉山钨业, 原矿 WO_3 品位 0.75%, S 品位 2.95%。试验前须先进行脱硫浮选。

1.2 试验方法

人工混合矿浮选分离试验: 每次称取 2 g 混合矿样, 将矿样置于 30 mL 浮选槽中, 加 25 mL 去离子水, 搅拌 3 min。加氢氧化钠或盐酸调整矿浆 pH 值后, 加入捕收剂搅拌 1 min, 浮选 6 min。浮选结束时, 将泡沫产物和槽内产物分别低温烘干后称重, 计算浮选回收率。

人工混合矿分选结果采用 GAUDIN 提出的矿物相对回收率的几何平均值作为分离效果的判据, 如式(1)所示^[13]。

$$I = \sqrt{\frac{\epsilon_{1I}}{\epsilon_{2I}} \cdot \frac{\epsilon_{2II}}{\epsilon_{1II}}} \quad (1)$$

式中, I —选择性指数; ϵ_{1I} —精矿中第一种矿物的浮选回收率, %; ϵ_{1II} —尾矿中第一种矿物的浮选回收率, %; ϵ_{2I} —精矿中第二种矿物的浮选回收率, %; ϵ_{2II} —尾矿中第二种矿物的浮选回收率, %。

白钨矿实际矿石粗选验证试验: 每次称取矿样 300 g, 加入容积为 1 L 的浮选槽内, 试验流程如图 1 所示。

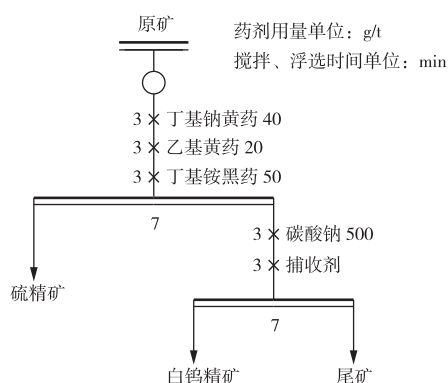


图 1 香炉山白钨矿粗选验证试验流程图

Fig. 1 Flowsheet of the roughing tests for Xianglushan scheelite

2 结果与分析

2.1 人工混合矿浮选分离试验

2.1.1 白钨矿-方解石人工混合矿的浮选分离试验

在白钨矿-方解石人工混合矿浮选体系中, 油酸钠 (80 mg/L)、苯甲羟肟酸 (240 mg/L) 和 Fe-BHA (1×10^{-4} mol/L FeCl_3 与 240 mg/L BHA 配制) 分别作为捕收剂时, pH 值对白钨矿与方解石分选结果的影响如图 2 所示。

由图 2a 可以看出, 油酸钠分选白钨矿和方解石时, 当 $\text{pH}=9.0$ 时, 浮选精矿中白钨矿和方解石的回收率差别最大, 二者差值的绝对值为 11.04%, 此时, 白钨矿回收率为 83.03%, 方解石回收率为 71.99%, 均较高, 说明油酸钠对白钨矿和方解石的浮选捕收能力较强, 但选择性弱。图 2b 中苯甲羟肟酸分选白钨矿和方解石的结果表明, 当 $\text{pH}=9.2$ 时, 浮选精矿中白钨矿和方解石的回收率差别最大, 二者差值的绝对值为 44.37%, 此时, 白钨矿回收率为 62.08%, 方解石回收率为 17.71%, 差别较大, 说明苯甲羟肟酸对白钨矿和方解石的浮选具有较好的选择性。图 2c 中 Fe-BHA 分选白钨矿和方解石的结果表明, 当 $\text{pH}=7.7$ 时, 浮选精矿中白钨矿和方解石的回收率差别最大, 二者差值的绝对值为 47.03%, 此时, 白钨矿回收率为 68.00%, 方解石回收率为 20.97%, 差别较大, 说明 Fe-BHA 对白钨矿和方解石具有较好的选择性, 且白钨矿的回收率较高。

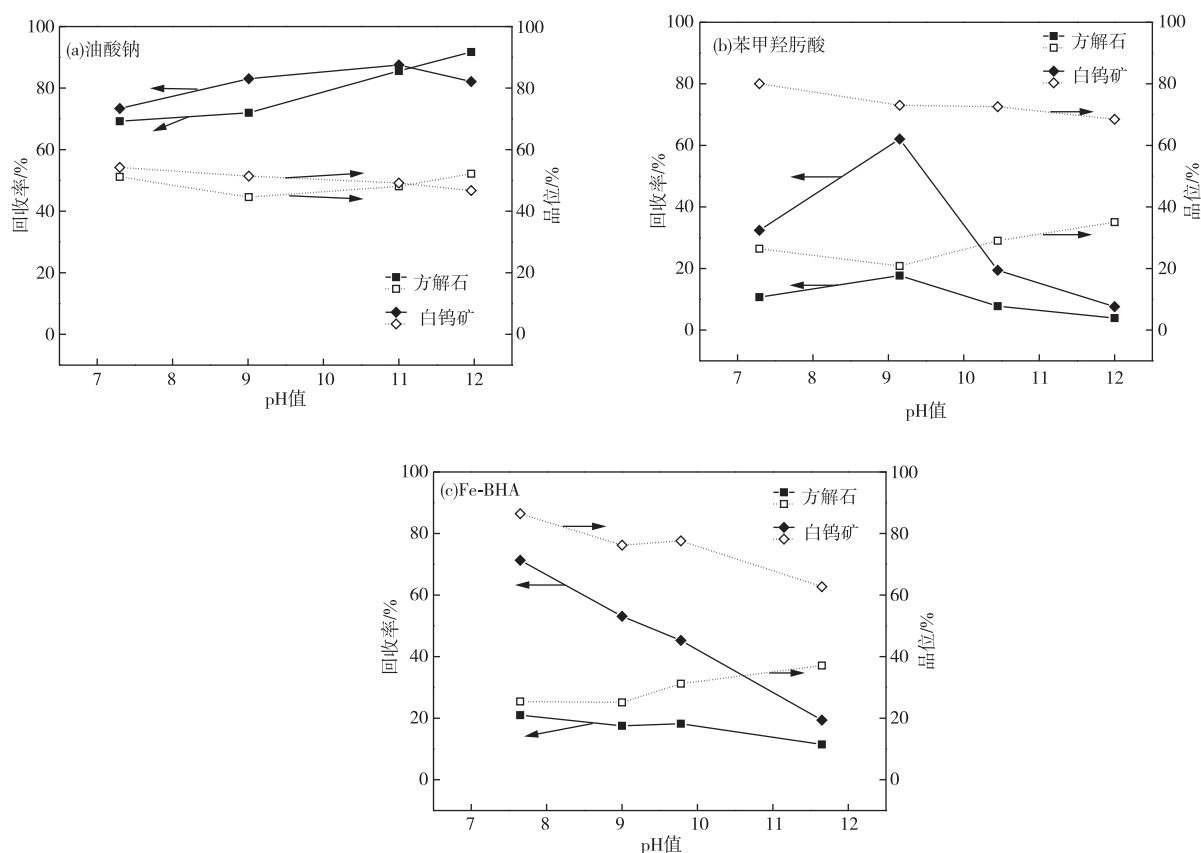


图2 pH 值对白钨矿和方解石分选结果的影响

Fig. 2 The effects of pH values on the separation results of scheelite-calcite

2.1.2 白钨矿-萤石人工混合矿的浮选分离试验

在白钨矿-萤石人工混合矿浮选体系中, 油酸钠 (80 mg/L)、苯甲羟肟酸 (240 mg/L) 和 Fe-BHA (1×10^{-4} mol/L FeCl_3 与 240 mg/L BHA 配制) 分别作为捕收剂时, pH 值对白钨矿与萤石分选结果的影响如图 3 所示。

由图 3a 可以看出, 油酸钠分选白钨矿和萤石, 当 $\text{pH}=5.9$ 时, 浮选精矿中白钨矿和萤石的回收率差别最大, 二者差值的绝对值为 7.95%, 此时, 白钨矿回收率为 47.67%, 萤石回收率为 55.62%, 说明油酸钠对白钨矿和萤石的浮选能力和选择性均不佳。图 3b 中苯甲羟肟酸分选白钨矿和萤石的结果表明, 当 $\text{pH}=12.0$ 时, 浮选精矿中白钨矿和萤石的回收率差别最大, 二者差值的绝对值为 45.15%, 此时, 白钨矿回收率为 12.43%, 萤石回收率为 57.58%, 说明苯甲羟肟酸对白钨矿和萤

石的浮选具有较好的选择性。图 3c 中 Fe-BHA 分选白钨矿和萤石的结果表明, 当 $\text{pH}=11.0$ 时, 浮选精矿中白钨矿和萤石的回收率差别最大, 二者差值的绝对值为 55.75%, 此时, 白钨矿回收率为 22.54%, 萤石回收率为 78.29%, 说明 Fe-BHA 对白钨矿和萤石具有较好的选择性, 且萤石的回收率较高。

结合矿物的选择性指数对人工混合矿浮选分离结果进行分析, 由于在白钨矿-方解石的人工混合矿分离中, 白钨矿在精矿中的回收率普遍高于方解石在精矿中的浮选回收率, 因此取白钨矿的选择性指数为两种矿物分离效果的判据; 而在白钨矿-萤石的人工混合矿分离中, 由于萤石在精矿中的回收率普遍高于白钨矿, 则取萤石的选择性指数作为白钨矿-萤石分离效果的判据。几种捕收剂分选方解石-白钨矿、白钨矿-萤石的结果见表 1。

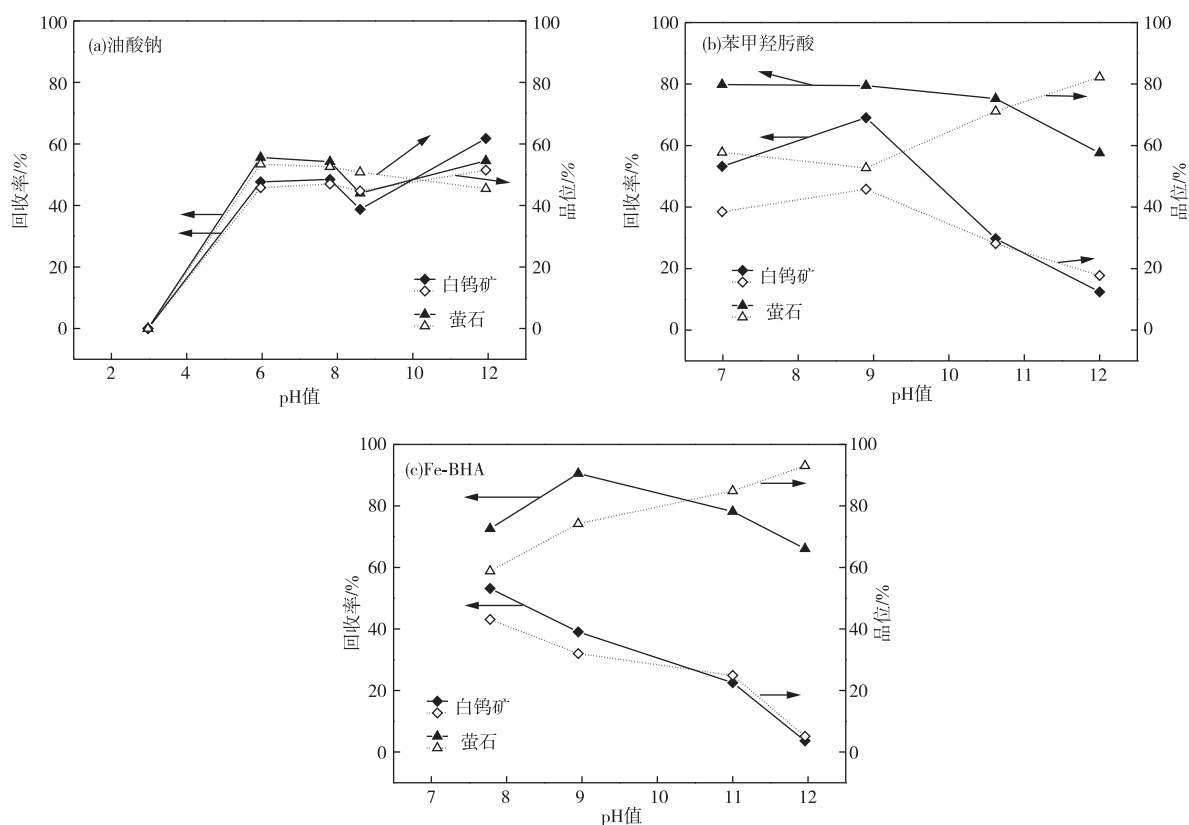


图3 pH 值对白钨矿和萤石分选结果的影响

Fig. 3 The effects of pH values on the separation results of scheelite-fluorite

表1 捕收剂对矿物分选结果的影响

Table 1 Effects of collectors on mineral separation results

药剂种类	白钨矿-方解石			白钨矿-萤石		
	pH 值	$I_{\text{白钨}}$	$\epsilon_{\text{白钨}}/\%$	pH 值	$I_{\text{萤石}}$	$\epsilon_{\text{萤石}}/\%$
油酸钠	9.0	1.38	83.03	5.9	1.17	55.62
苯甲羟肟酸	9.0	2.76	62.08	12.0	3.09	57.58
Fe-BHA	7.7	2.83	68.00	11.0	3.51	78.20

由表1可见,在白钨矿-方解石浮选体系中,油酸钠对白钨矿和方解石的分离效果最差,白钨矿的最佳选择性指数仅为1.38,但捕收能力最强,白钨矿在浮选精矿中的回收率可达到83.03%。Fe-BHA对白钨矿和方解石的分离效果较好。pH值为7.7时,白钨矿选择性指数为2.83,此时,白钨矿在精矿中的浮选回收率为68.00%。而在白钨矿-萤石浮选体系中,Fe-BHA对白钨矿与萤石的分离效果较好,pH值为11.0时,萤石选择性指数为3.51,此时,萤石在浮选精矿中回收率较高,理论上可以实现白钨矿与萤石的浮选分离。

2.2 白钨矿实际矿石的粗选验证试验

采用吉林探矿机械厂生产的XFD_{III}型实验室用单槽浮选机对Fe-BHA分选白钨矿实际矿石

进行粗选验证试验,搅拌转速为1 751 r/min,试验温度为冬季室温(20℃)。选取磨矿细度-0.074 mm占比80%、Na₂CO₃用量500 g/t,同条件下对比不同种类的捕收剂浮选香炉山白钨矿的指标,结果见表2。

表2 香炉山白钨矿捕收剂种类条件试验结果

Table 2 Results of the Xianglushan scheelite roughing as a function of the collector species

药剂种类与用量	产品名称	产率/%	WO ₃ 品位/%	WO ₃ 回收率/%
BHA (BHA: 500 g/t) 油酸: 20 g/t	硫精矿	17.23	0.60	15.23
	钨精矿	10.40	1.46	20.25
	尾矿	72.37	0.67	64.52
	原矿	100.0	0.75	100.0
Fe-BHA (BHA: 500 g/t; FeCl ₃ : 200 g/t) 油酸: 20 g/t	硫精矿	17.51	0.49	11.44
	钨精矿	30.53	1.56	63.50
	尾矿	51.96	0.36	25.06
	原矿	100.0	0.75	100.0
Fe-BHA (BHA: 500 g/t; FeCl ₃ : 200 g/t) 油酸: 40 g/t	硫精矿	20.27	0.54	14.59
	钨精矿	30.64	1.61	65.77
	尾矿	49.09	0.06	19.64
	原矿	100.0	0.75	100.0

由表2可知,Fe-BHA(FeCl₃用量200 g/t、苯甲羟肟酸用量500 g/t配制)在添加20 g/t油酸浮

选白钨矿时, 白钨矿精矿指标(WO_3 品位 1.56%, WO_3 回收率 63.50%)与同条件下 Fe-BHA 添加 40 g/t 油酸时的精矿指标(WO_3 品位 1.61%, WO_3 回收率 65.77%)相差不大。单独使用苯甲羟肟酸和 20 g/t 油酸浮选白钨矿的结果(WO_3 品位 1.46%, WO_3 回收率 20.25%)低于同条件下 Fe-BHA 浮选白钨矿的指标。综合考虑药剂成本等因素, 选择 Fe-BHA(苯甲羟肟酸用量 500 g/t, FeCl_3 用量 200 g/t)辅助添加 20 g/t 油酸为白钨矿分选的最佳药剂条件。

香炉山白钨矿粗选的试验结果表明, Fe-BHA 应用于白钨矿实际矿石的粗选, 有较好的分选效果。但是, 由于 WO_3 在白钨精矿中的富集比仍较低(2.08), Fe-BHA 应用于白钨矿实际矿石的浮选条件仍需继续探索和优化。

2.3 Fe-BHA 作用于白钨矿表面的红外光谱分析

对 Fe-BHA 作用前后的白钨矿进行红外光谱测试, 结果如图 4 所示。

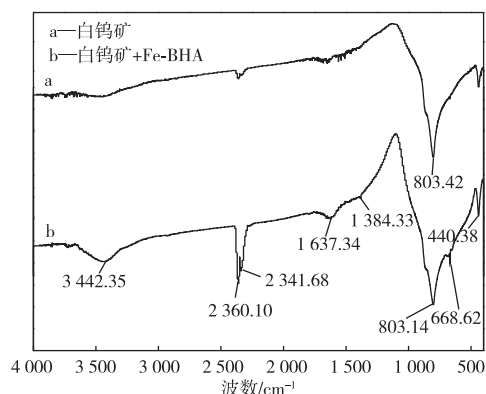


图 4 与 Fe-BHA 作用前(a)后(b)白钨矿的红外光谱

Fig. 4 FTIR spectra of scheelite (a) and scheelite with the Fe-BHA (b)

图 4 中, 白钨矿单矿物的红外光谱与白钨矿的标准谱图相一致^[14]。803.42 cm^{-1} 和 803.14 cm^{-1} 处的峰是白钨矿的红外特征峰。对于 Fe-BHA 作用后白钨矿的红外光谱, 3 442.35 cm^{-1} 是 O—H 键的吸收峰^[15]。2 360.10 cm^{-1} 和 2 341.68 cm^{-1} 处的双峰是 CO_3 的特征峰^[16], 通常被认为是来自于碳元素的环境污染。1 637.34 cm^{-1} 处的吸收峰是 C=N 键的伸缩振动吸收峰^[12]。因为 C=N 键的吸收峰只能是来自于 Fe-BHA, 说明金属离子螯合物 Fe-BHA 在白钨矿表面发生了化学吸附。

3 结论

1) 人工混合矿试验中, 使用 Fe-BHA 作为捕

收剂对白钨矿与方解石、白钨矿与萤石进行浮选分离的效果, 优于单独使用油酸或者苯甲羟肟酸时的。

2) Fe-BHA 用于分选白钨矿和方解石, 在 $\text{pH}=7.7$ 时取得最佳的白钨精矿回收率 68.00%, 白钨矿分选指数为 2.83, 实现了白钨矿在较高精矿回收率的前提下与方解石的有效分离; 而 Fe-BHA 用于白钨矿和萤石分离, 在 $\text{pH}=11.0$ 时取得的萤石精矿回收率为 78.20%, 分离指数为 3.51, 理论上可以实现白钨矿与萤石的分离。

3) Fe-BHA 应用于香炉山白钨矿粗选试验, 在磨矿细度—0.074 mm 占比为 80%、 Na_2CO_3 用量 500 g/t、 FeCl_3 用量 200 g/t、苯甲羟肟酸用量 500 g/t、油酸用量 20 g/t 条件下可取得较好的浮选结果。此条件下, 白钨矿精矿的产率为 30.53%、精矿中 WO_3 的品位为 1.56%、回收率为 63.50%, 相比同条件下单独使用苯甲羟肟酸的浮选结果较好。

4) 白钨矿的红外光谱证明了 Fe-BHA 在白钨矿表面化学吸附的存在。

参考文献

- [1] 周源, 吴燕玲. 白钨浮选的研究现状 [J]. 中国钨业, 2013, 8(1): 19-24.
ZHOU Y, WU Y L. Research status of scheelite flotation reagents [J]. China Tungsten Industry, 2013, 8(1): 19-24.
- [2] FOUCAUD Y, FILIPPOVA I V, FILIPPOV L O. Investigation of the depressants involved in the selective flotation of scheelite from apatite, fluorite, and calcium silicates; Focus on the sodium silicate/sodium carbonate system [J]. Power Technology, 2019, 352(15): 501-512.
- [3] 杨耀辉. 白钨矿浮选过程中脂肪酸类捕收剂的混合效应 [D]. 长沙: 中南大学, 2010.
YANG Y H. The combined effect of the fatty acids collectors in the flotation of scheelite [D]. Changsha: Central South University, 2010.
- [4] 刘清高, 韩兆元, 管则泉. 白钨矿浮选研究进展 [J]. 中国钨业, 2009, 24(4): 23-26.
LIU Q G, HAN Z Y, GUAN Z G. Research progress of scheelite flotation [J]. China Tungsten Industry, 2009, 24(4): 23-26.
- [5] 许鸿国. 金属离子对白钨矿、方解石、萤石浮选的影响及作用机理研究 [D]. 南昌: 江西理工大学, 2015.
XU H G. Study on the influence of metal ions on the

- flotation of scheelite, calcite, fluorite and its mechanism of action [D]. Nanchang: Jiangxi University of Science and Technology, 2015.
- [6] 黄建平. 羟肟酸类捕收剂在白钨矿、黑钨矿浮选中的作用 [D]. 长沙: 中南大学, 2013.
HUANG J P. Study on the flotation of scheelite and wolframite by hydroxamates [D]. Changsha: Central South University, 2013.
- [7] 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 Y D. Combined use of high efficiency flotation agents in wolfram slime flotation [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2000(6): 41-43.
- [8] ZHU Y K, SUN C Y, WU W G. A new synthetic chelating collector for the flotation of oxidized-lead mineral [J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2007, 14(1): 9-13.
- [9] HAN H S, LIU W L, HU Y H, et al. A novel flotation scheme: selective flotation of tungsten minerals from calcium minerals using Pb-BHA complexes in Shizhuyuan [J]. Rare Metals, 2017, 36(6): 533-540.
- [10] 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 Z, HAN H S, HU Y H, 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.
- [11] TONG Y, HAN H S, HU Y H, et al. New insights into the role of Pb-BHA complexes in the flotation of tungsten minerals [J]. JOM, 2017, 69(21): 2345-2351.
- [12] 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 Y D, ZHONG C G, QIU X Y, et al. Activation mechanism of lead ions in wolframite flotation system with benzohydroxamic acid [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(9): 1999-2006.
- [13] 胡为柏. 浮选 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1989: 132-154.
HU W B. Flotation [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1989: 132-154.
- [14] 彭文世, 刘高魁. 矿物红外光谱图集 [M]. 北京: 科学出版社, 1982: 244-245.
PENG W S, LIU G K. Mineral infrared spectrum atlas [M]. Beijing: Academic Press, 1982: 244-245.
- [15] CHEN Q L, QI L J. Study on the vibrational spectra characters of water in turquoise from Ma'an Shan [J]. Journal of Mineralogy and Petrology, 2007(20): 30-35.
- [16] YAO Y, ZHANG P, WANG Z C. Characterization of kale (brassica oleracea var acephala) under thallium stress by in situ attenuated total reflection FTIR [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2009(29): 119-121.