



阴-非离子复配表面活性剂对白钨矿的低温捕收性能及其应用

朱海玲, 覃文庆, 陈 臣, 刘瑞增

(中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 为了改善油酸钠在低温条件下的捕收性能, 通过单矿物浮选试验研究油酸钠体系下不同结构的脂肪醇聚氧乙烯醚对白钨矿低温浮选行为的影响, 并应用于白钨矿低温浮选实践中。结果表明: 油酸钠在低温条件下对白钨矿的捕收能力很差, 试验用各脂肪醇聚氧乙烯醚对油酸钠的捕收性能均有不同程度的改善, 当 pH=10、油酸钠用量为 60 mg/L 时, 白钨矿在 10 °C 时的浮选回收率仅仅为 20%; 而当油酸钠与聚氧乙烯醚按照质量比 5:1 混合使用时, 相同油酸钠浓度下白钨矿的浮选回收率最高可达 85%, 可浮性大大提高。此外, 聚氧乙烯醚对油酸钠低温捕收性能的增效程度与其结构密切相关, 当疏水基的碳原子个数小于 14, 且亲水亲油平衡值(HLB)为 13~16 时, 增效效果显著; 当 HLB 值相近时, 含支链的聚氧乙烯醚比直链聚氧乙烯醚增效效果好。实际矿石浮选试验表明: MOA-9 可以有效提高白钨矿在低温下的可浮性, 大大降低捕收剂用量。

关键词: 白钨矿; 油酸钠; 聚氧乙烯醚; 复配体系; 低温浮选

中图分类号: TD9

文献标志码: A

脂肪酸类捕收剂广泛应用于白钨矿的浮选实践中, 常见的有油酸、油酸钠、妥尔油及其皂、731 或 733 氧化石蜡皂等^[1]。然而, 该类捕收剂在低温条件下难于溶解和分散, 导致矿物资源得不到充分回收利用, 企业经济效益变差。在众多改善脂肪酸低温捕收性能的方法中, 表面活性剂复配由于操作简便、药剂来源广泛、价格相对低廉等优点而得到青睐, 并成功应用于工业生产中^[2-3]。郭亮明^[4]研究表明: 在氧化石蜡皂 731 中添加乳化剂可以改善其在低温条件下的稳定性, 提高白钨矿浮选的选择性, 降低 731 用量, 实现白钨矿的低温浮选。刘润清等^[5]指出 SD 系列捕收剂在低温条件下的捕收性能明显高于 731 的, 粗选作业获得含 WO₃ 3.01%, 作业回收率为 78.32% 的粗精矿。

聚氧乙烯醚是一种非离子表面活性剂, 在水中不发生水解和电离, 具有稳定性高、在硬水中使用性能好、与其他类型的表面活性剂相容性好以及在水和有机溶剂中溶解性能好等优点, 广泛应用于纺织、食品、选矿、环保、医药、化纤等工业领域, 有良好的发展前景^[6]。近年来, 随着石油工业的发展, 用来生产聚

氧乙烯醚的原料——环氧乙烷的成本不断降低, 它的产量不断提高, 应用也越来越不受限制。研究表明: 吐温等聚氧乙烯醚类非离子表面活性剂与油酸钠等脂肪酸类捕收剂混合使用时可以提高其低温捕收性能以及抗硬水能力, 在磷灰石、萤石以及一水硬铝石等矿物的低温浮选中均有体现^[7-9]。但目前, 有关白钨矿低温浮选行为的研究较少, 且聚氧乙烯醚与油酸钠的组合规律并未见系统研究。因此, 本文作者考察了一系列不同结构的脂肪醇聚氧乙烯醚在油酸钠-白钨矿浮选体系中的增效作用, 从而揭示其增效性能与结构的关系。

河南某钨选矿厂日处理量 20000 t, 年产 WO₃ 品位约为 30% 的白钨精矿约 16000 t, 采用脂肪酸类捕收剂进行白钨矿的常温粗选, 彼得罗夫法进行加温精选; 当冬季矿浆温度较低(4~10 °C)时, 粗选过程的浮选指标恶化, 直接影响了精矿产品质量。本文作者采用脂肪醇聚氧乙烯醚对现场捕收剂进行低温乳化, 以达到提高其溶解、分散程度, 降低消耗量, 提高白钨矿生产指标的目的, 从而解决困扰多年的冬季低温浮选回收率较低的难题。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51274255)

收稿日期: 2015-11-21; **修订日期:** 2016-03-24

通信作者: 覃文庆, 教授, 博士; 电话: 13508473871; E-mail: qinwenqing369@126.com

1 实验

1.1 矿样

因相同产地的白钨矿纯矿物难以获取, 本文作者采用青海同德的白钨矿矿样进行实验研究, 给实际矿石浮选提供一定的指导作用, 同时也说明了复配捕收剂对矿石有良好的适应性。矿样经手选、破碎、陶瓷球磨机磨矿、筛分得到 38~74 μm 粒级的矿样供试验使用。化学分析结果表明该白钨矿的纯度为 94.0%, 主要杂质是石英, 符合纯矿物的要求。

实际矿石原矿为河南某钨选矿厂的尾矿, 主要元素含量如表 1 所示。矿石中主要化学成分为 SiO_2 和 CaO , 其次是 Fe 和 Al_2O_3 , 有价金属钨的含量很低, WO_3 品位仅为 0.086%。

表 1 原矿主要元素含量

Table 1 Content of main elements in raw ore (mass fraction, %)

CaO	WO_3	SiO_2	MgO	Al_2O_3	Fe	Na_2O	F
24.87	0.086	49.23	2.43	6.16	8.361	0.788	0.751

1.2 药剂

本研究中选用的浮选药剂主要有油酸钠以及各系列脂肪醇聚氧乙烯醚, 其分子式见表 2。

1.3 研究方法

脂肪醇聚氧乙烯醚对油酸钠低温捕收白钨矿的增效效果通过浮选试验来确定, 并用单一油酸钠体系和聚氧乙烯醚-油酸钠复配体系下白钨矿的回收率差值进行表征。

单矿物浮选试验在容积为 40 mL 的 XFG 型挂槽浮选机上进行, 由于浮选机的搅拌能使矿浆温度升高, 在试验过程中均使用低温超纯水, 将试验温度控制在

(10 \pm 1) $^{\circ}\text{C}$ 。每次称取 2.000 g(\pm 2 mg)矿样倒入浮选槽中, 加入 30 mL 超纯水搅拌 1 min; 依次加入 pH 调整剂(HCl 或 NaOH)搅拌 2 min, 捕收剂搅拌 3 min, 浮选刮泡 4 min。浮选完成后将泡沫产品烘干、称取质量, 计算回收率。

实际矿石浮选试验流程与现场一致, 仅改变捕收剂, 以考察聚氧乙烯醚对油酸钠低温浮选白钨矿的增效作用。由于给矿为钨选矿厂的尾矿, 粒度较细, 不需经过磨矿而直接进入浮选作业, 采用碳酸钠为 pH 调整剂、水玻璃为抑制剂、脂肪酸类 F-6 为捕收剂, 试验流程为一次粗选、一次扫选、加温精选, 精扫选以及 3 次精选, 具体如图 1 所示。试验证明影响白钨矿浮选指标的关键是粗选作业, 因此, 条件试验只进行至白钨粗选作业。浮选完成后, 将粗精矿产品和尾矿产品分别过滤、烘干、称取质量、制样, 化验品位, 并计算回收率。

2 结果与分析

2.1 白钨矿在油酸钠和复配油酸钠体系下的低温浮选行为研究

由于聚氧乙烯醚对白钨矿不具备捕收剂能力, 试验中固定油酸钠用量, 定义聚氧乙烯醚添加比率为占油酸钠用量的质量分数。

2.1.1 pH 值对白钨矿低温浮选行为的影响

固定油酸钠用量为 60 mg/L, 聚氧乙烯醚的添加比率为 20%, 考察了两种捕收剂体系下, pH 对白钨矿低温浮选行为的影响, 结果见图 2。从图 2 中可以看出, 油酸钠做捕收剂时, 白钨矿的浮选回收率随 pH 值升高而增大, 当 pH=10 时, 白钨矿的浮选回收率仅为 22.60%; 采用聚氧乙烯醚-油酸钠复配捕收剂时, 白钨矿的可浮性得到显著提高, 且试验用各聚氧乙烯醚对白钨矿浮选行为的影响具有相同的规律, 随 pH 值的增加, 白钨矿的浮选回收率先升高后降低, 当 pH

表 2 试验主要试剂

Table 2 Main reagents used in experiments

Reagent	Chemical formula	Grade
Sodium oleate	$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$	Chemical pure
Iso-alcohol polyoxyethylene ether(JFC-5)	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{H}$	Industrial quality
Lauryl alcohol polyoxyethylene ether(MOA)	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$, $n=5, 7, 9, 15$	Industrial quality
Sixteen alcohol polyoxyethylene ether(O)	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$, $n=5, 10, 25$	Industrial quality
Iso-alcohol polyoxyethylene ether(E-1306,1310)	$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$, $n=6, 10$	Industrial quality

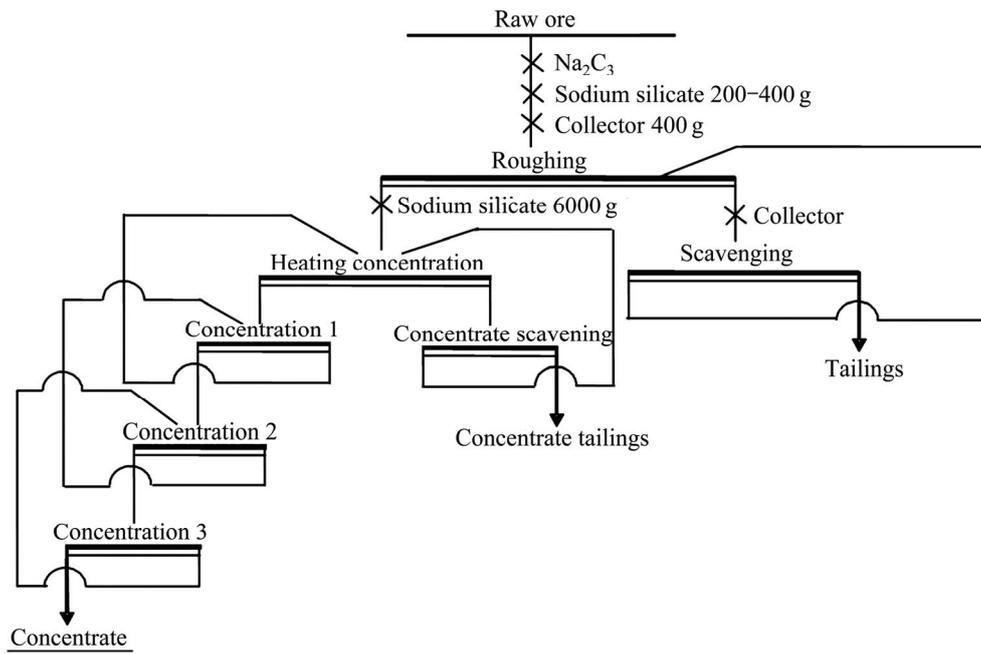


图1 实际生产中白钨矿的浮选流程

Fig. 1 Technological process of scheelite flotation in actual production

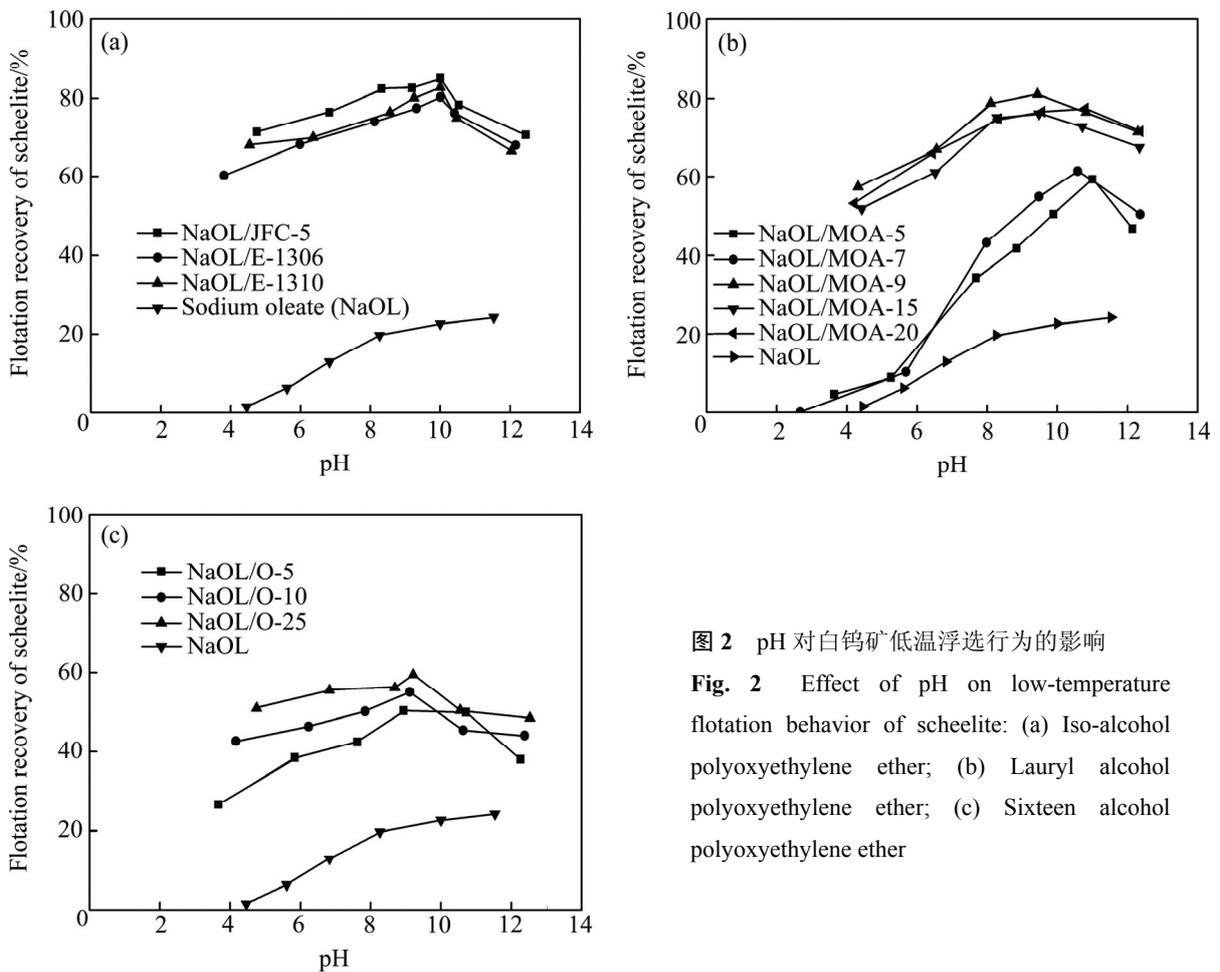


图2 pH对白钨矿低温浮选行为的影响

Fig. 2 Effect of pH on low-temperature flotation behavior of scheelite: (a) Iso-alcohol polyoxyethylene ether; (b) Lauryl alcohol polyoxyethylene ether; (c) Sixteen alcohol polyoxyethylene ether

为 8~10 时, 可浮性最好, 最大可达到 85%。此外, 白钨矿的浮选回收率由大到小依次为异构醇聚氧乙烯醚、直链十二醇聚氧乙烯醚、直链十六醇聚氧乙烯醚。

2.1.2 油酸钠用量对白钨矿低温浮选行为的影响

图 3 所示为 pH=10 时油酸钠用量对白钨矿低温浮选行为的影响, 其中复配捕收剂中聚氧乙烯醚的添

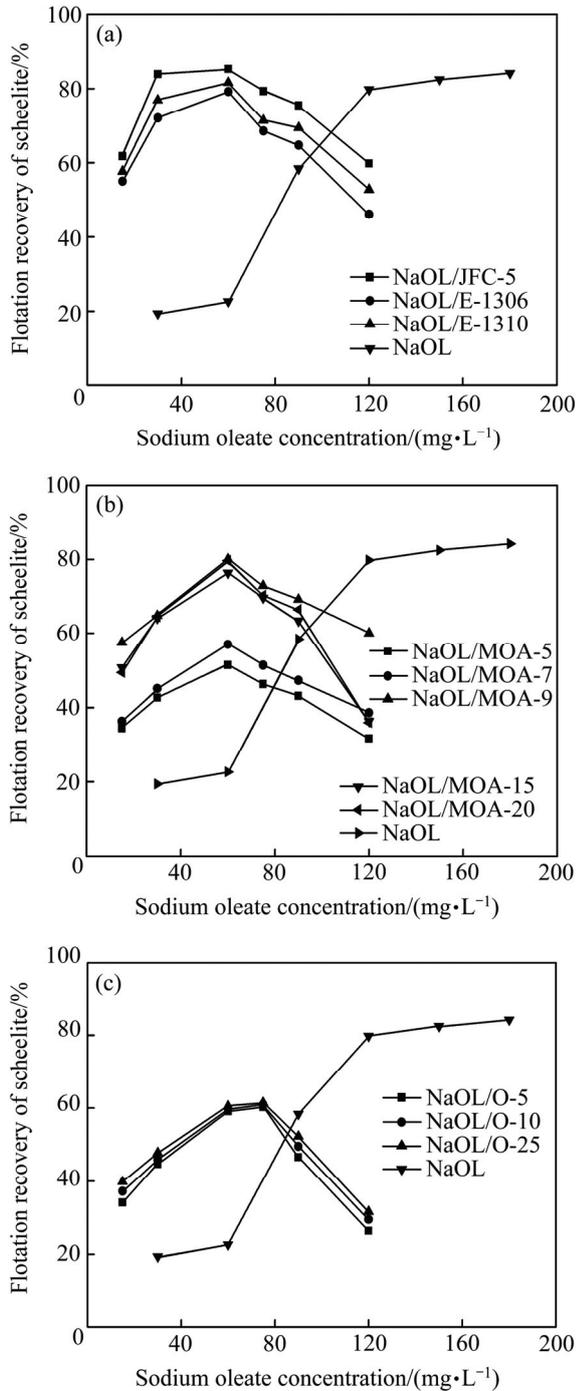


图 3 pH=10 时油酸钠用量对白钨矿低温浮选行为的影响
 Fig. 3 Effect of collector concentration on low-temperature flotation behavior of scheelite at pH=10: (a) Iso-alcohol polyoxyethylene ether; (b) Lauryl alcohol polyoxyethylene ether; (c) Sixteen alcohol polyoxyethylene ether

加比率固定为 20%。单一油酸钠体系下, 随其用量增加, 白钨矿的浮选回收率逐渐增大, 当用量超过 120 mg/L 时, 浮选回收率基本稳定在 80%左右。而聚氧乙烯醚-油酸钠复配体系下, 随油酸钠用量增大, 白钨矿的浮选回收率均呈先增大后减小的趋势, 当油酸钠用量为 60 mg/L 左右时, 白钨矿的浮选回收率达到最大值。与单一油酸钠体系相比较, 在白钨矿浮选回收率相当的条件, 所需的复配捕收剂用量小于油酸钠用量。然而, 白钨矿在油酸钠体系下的浮选回收率最大可达 80%, 而仅在 JFC-5、MOA-9 以及 MOA-20 与油酸钠的复配体系下可获得相当的浮选回收率, 其他类型的聚氧乙烯醚虽然在一定条件下增强了白钨矿的可浮性, 但最终并不能达到油酸钠的浮选效果, 增效效果存在局限性。随油酸钠用量的变化, 各体系聚氧乙烯醚对白钨矿浮选的增效程度关系由大到小依次为异构醇聚氧乙烯醚、直链十二醇聚氧乙烯醚、直链十六醇聚氧乙烯醚。

2.1.3 聚氧乙烯醚添加比率对白钨矿低温浮选行为的影响

固定油酸钠用量为 60 mg/L, 在 pH=10 的条件下考察聚氧乙烯醚的添加比率对白钨矿低温浮选行为的影响, 其结果如图 4 所示。从图 4 中可以看出, 随添加比率的增大, 各复配体系下白钨矿的浮选回收率均呈先上升后下降的趋势, 当添加比率为 15%~20%时, 白钨矿的浮选回收率达到最大值。与单一油酸钠浮选体系相比较, 试验用各种聚氧乙烯醚对白钨矿的低温浮选行为均有不同程度的改善, 其中异构醇聚氧乙烯醚的效果最好, 十二醇聚氧乙烯醚 MOA 系列次之, 十六醇聚氧乙烯醚 O 系列相对较差。对于相同系列的聚氧乙烯醚, 随着氧乙烯基团加成数的增加, 白钨矿的浮选回收率总体呈上升趋势。

2.1.4 温度对白钨矿浮选行为的影响

固定 pH=10, 油酸钠用量为 60 mg/L, 聚氧乙烯醚添加比率为 20%, 考察了油酸钠以及复配油酸钠的温度适应性, 结果如图 5 所示。由图 5 中可以看出, 单一油酸钠做捕收剂时, 白钨矿的浮选行为受温度影响较大, 随温度升高, 浮选回收率由 20%左右逐渐升高到 60%; 采用复配油酸钠时, 白钨矿的浮选行为几乎不受温度的影响, 且随温度升高, 聚氧乙烯醚的增效作用越来越不明显(浮选回收率差距越来越小), 从而可以推断聚氧乙烯醚能提高油酸钠在低温条件下的溶解和分散能力是其产生增效作用的一个主要原因。

综上所述, 试验用各聚氧乙烯醚对油酸钠体系下

白钨矿的浮选行为均表现出一定的增效作用,且增效效果与其结构密切相关,随聚氧乙烯醚碳链长度的增加而下降,随环氧乙烷加成数的增加而增大。

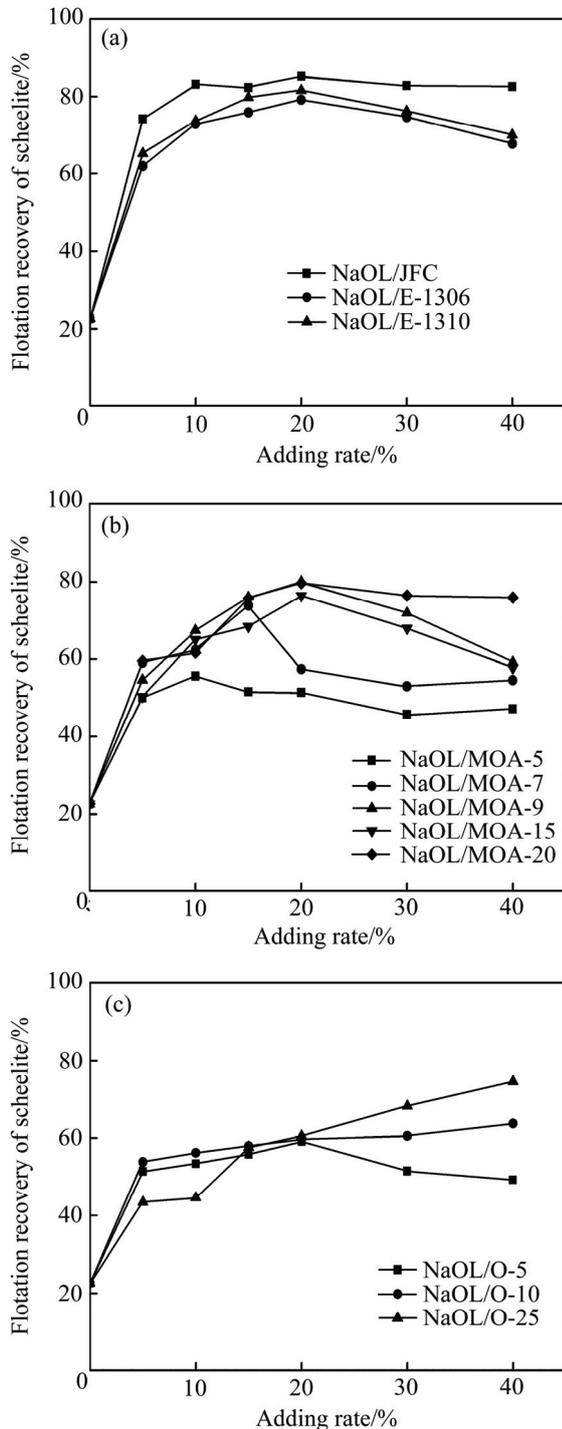


图4 聚氧乙烯醚添加比率对油酸钠低温浮选行为的影响
Fig. 4 Effect of polyoxyethylene ether adding rate on low-temperature flotation behavior of scheelite: (a) Iso-alcohol polyoxyethylene ether; (b) Lauryl alcohol polyoxyethylene ether; (c) Sixteen alcohol polyoxyethylene ether

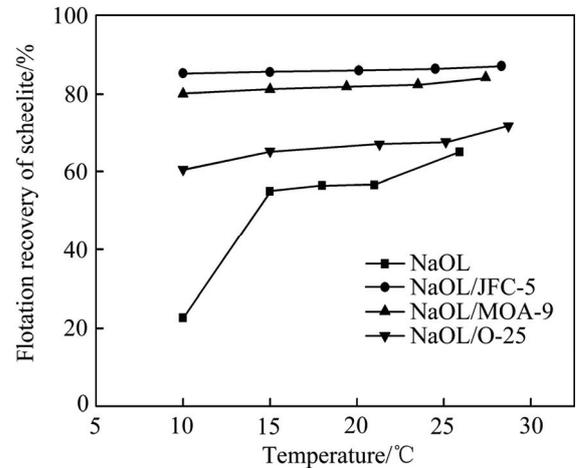


图5 温度对油酸钠浮选行为的影响

Fig. 5 Effect of temperature on flotation behavior of scheelite

2.2 聚氧乙烯醚-油酸钠复配捕收剂在白钨矿低温浮选中的应用

根据单矿物浮选试验结果,选择增效效果较好的聚氧乙烯醚与脂肪酸类捕收剂 F-6 进行复配,考察它们在白钨矿实际生产中改善低温浮选效果的可能性。首先,采用现场的药剂制度进行了浮选试验,其结果如表 3 所列。结果表明:经过一段粗选获得的白钨粗精矿中 WO_3 品位为 1.04%,回收率为 36.26%,浮选指标较差。

表3 采用现场流程及药剂制度的浮选试验结果

Table 3 Flotation experiment results using flowsheet and reagent system in industrial production

Product	Yield/%	WO_3 grade/%	WO_3 recovery/%
Rough concentrate	3.84	1.04	36.26
Tailing	96.16	0.07	63.73
Raw ore	100.00	0.11	100.00

2.2.1 聚氧乙烯醚种类的选择

固定聚氧乙烯醚添加比率为 10%,复配捕收剂用量为 400 g/t,考察不同结构的聚氧乙烯醚与 F-6 复配使用对白钨矿的低温捕收性能,结果如表 4 所示。与单独使用脂肪酸类捕收剂 F-6 进行比较,聚氧乙烯醚的添加提高了白钨矿的浮选指标,以 MOA-9 效果最佳,粗精矿产率从 3.84%增加到 8.32%,回收率由 36.26%升高到 73.14%,且尾矿品位降低到 0.03%,增效效果显著。

表 4 不同系列的聚氧乙烯醚-F-6 复配捕收剂低温浮选白钨矿的试验结果

Table 4 Experimental results of scheelite flotation using mixed collectors of F-6 and polyoxyethylene ether of different series at low temperature

Polyoxyethylene ether	Product	Yield/%	WO ₃ grade/%	WO ₃ recovery/%
MOA-9	Rough concentrate	8.32	0.99	73.14
	Tailing	91.68	0.03	26.86
	Raw ore	100.00	0.11	100.00
JFC-5	Rough concentrate	4.26	1.23	46.89
	Tailing	95.74	0.06	53.11
	Raw ore	100.00	0.11	100.00
O-10	Rough concentrate	3.92	1.03	44.30
	Tailing	96.08	0.06	55.70
	Raw ore	100.00	0.10	100.00

2.2.2 聚氧乙烯醚 MOA-9 添加比率的确定

为获得最佳浮选指标, 考察了 MOA-9 添加比率对白钨矿低温浮选指标的影响, 试验结果见表 5。随 MOA-9 比率的增加, 白钨矿粗精矿的品位相当, 均在 1.00% 左右; 产率首先逐渐升高, 当比率大于 10% 时略有下降, 均明显大于单一 F-6 做捕收剂时的产率;

表 5 MOA-9 添加比例的条件试验结果

Table 5 Tests results of condition of MOA-9 adding rate

MOA-9 adding rate/%	Product	Yield/%	WO ₃ grade/%	WO ₃ recovery/%
5	Rough concentrate	5.74	1.05	58.69
	Tailing	94.26	0.05	41.31
	Raw ore	100.00	0.10	100.00
10	Rough concentrate	8.32	0.99	73.14
	Tailing	91.68	0.03	26.86
	Raw ore	100.00	0.11	100.00
15	Rough concentrate	8.44	0.98	75.19
	Tailing	91.56	0.03	24.81
	Raw ore	100.00	0.11	100.00
20	Rough concentrate	8.30	1.01	76.21
	Tailing	91.70	0.03	23.79
	Raw ore	100.00	0.11	100.00

回收率呈上升趋势, 当比率大于 10% 时, 增幅不明显; 综合考虑, 选定 MOA-9 添加比率为 10%。

2.2.3 捕收剂用量试验

固定 MOA-9 的添加比率为 10%, 进行了捕收剂用量的条件试验, 并与单一 F-6 做捕收剂时的用量试验进行对比, 试验结果分别列于表 6 中。从表 6 可以

表 6 捕收剂用量试验结果

Table 6 Results of collector dosage tests

Dosage/(g·t ⁻¹)	Product	F-6			F-6 and MOA-9		
		Yield/%	WO ₃ grade/%	WO ₃ recovery/%	Yield/%	WO ₃ grade/%	WO ₃ recovery/%
300	Rough concentrate	2.56	1.06	27.34	3.56	1.24	43.28
	Tailing	97.44	0.07	72.66	96.44	0.06	56.72
	Raw ore	100.00	0.10	100.00	100.00	0.10	100.00
400	Rough concentrate	3.84	1.04	36.26	8.32	0.99	73.14
	Tailing	96.16	0.07	63.73	91.68	0.03	26.86
	Raw ore	100.00	0.11	100.00	100.00	0.11	100.00
500	Rough concentrate	5.64	1.01	51.79	10.44	0.85	79.95
	Tailing	94.36	0.06	48.21	89.56	0.02	20.05
	Raw ore	100.00	0.11	100.00	100.00	0.11	100.00
600	Rough concentrate	6.88	1.01	63.17	11.01	0.84	83.32
	Tailing	93.12	0.04	36.83	88.99	0.02	16.68
	Raw ore	100.00	0.11	100.00	100.00	0.11	100.00

看出,采用 F-6 为捕收剂时,随其用量的增加,白钨矿粗精矿的产率和回收率有所提高,但白钨矿的选择性变差,品位降低;采用 F-6 与 MOA-9 复配捕收剂时,白钨矿的浮选指标远高于采用单一 F-6 时的浮选指标,粗精矿的产率和回收率均大幅度升高;当用量低于 400 g/t 时,浮选指标相对较差,随其用量的增加,白钨矿粗精矿产率和回收率逐渐增大,在保证浮选指标的同时降低了药剂用量,从而降低了选矿药剂成本。

2.3 讨论

目前,油酸钠在白钨矿表面的吸附机理已较为成熟,一般解释为油酸根离子在白钨矿表面的化学吸附以及油酸钙表面沉淀的生成^[10-11]。而当聚氧乙烯醚和油酸钠以适当的比例混合使用时,油酸钠在白钨矿表面的吸附发生变化。一方面,聚氧乙烯醚的加入使油酸钠的溶液性质发生改变,表面活性得以提高,疏水性增强。研究表明在阴离子表面活性剂中加入一定的非离子表面活性剂,由于表面活性剂分子之间的相互作用,二者生成混合胶束,使得复配体系的表面张力和临界胶团浓度显著降低^[12-13]。同时,聚氧乙烯醚分子结构中的 EO 基团上的醚氧原子在水溶液中与水电离出来的微量质子相结合,使之具有弱正电性,因此它能与油酸钠产生弱库仑吸引,促进混合胶束的生成^[14],改变了溶液组成,提高了油酸钠在低温下的溶解性和分散性,因此在白钨矿浮选中起捕收作用的有效组分 $C_{17}H_{33}COO^-$ 含量增大,从而强化白钨矿的低温浮选。另一方面,聚氧乙烯醚的加入增强了油酸钠在白钨矿表面的吸附。在阴-非离子复配捕收剂浮选体系下,非离子表面活性剂的作用主要为:1) 非离子表面活性剂可以吸附在其单独存在时不能吸附的矿物表面;2) 非离子表面活性剂的存在降低了阴离子表面活性剂离子基团之间的静电斥力,使阴离子捕收剂在矿物表面的吸附更加紧密;3) 由于疏水链之间的相互作用非离子表面活性剂的存在使阴离子型表面活性剂的吸附增强^[15-16]。因此,可以推断聚氧乙烯醚和油酸钠在白钨矿表面发生共吸附,油酸钠吸附在白钨矿表面后,聚氧乙烯醚以分子形式穿插其间,降低油酸根离子之间的排斥作用,从而增加油酸钠在白钨矿表面的吸附量,增强白钨矿表面的疏水性及可浮性。

3 结论

1) 单一油酸钠对白钨矿的低温捕收性能较差,当

pH=10、油酸钠用量为 60 mg/L 时,白钨矿的浮选回收率仅为 20%左右。

2) 聚氧乙烯醚的添加能显著增强低温条件下 (<10 °C) 油酸钠对白钨矿的捕收性能,且其增效性能与结构密切相关,白钨矿的浮选回收率由大到小依次为异构醇聚氧乙烯醚、十二醇聚氧乙烯醚 MOA 系列、十六醇聚氧乙烯醚 O 系列,表明疏水基的碳原子个数小于 14,且 HLB 值在 13~16 之间时增效效果显著;当 HLB 值相近时,含支链的聚氧乙烯醚比直链聚氧乙烯醚增效效果好。

3) 实际矿石浮选试验表明:MOA-9 能成功应用于白钨矿低温浮选中,在改善浮选指标的同时,大大降低了捕收剂用量,增效效果显著。

REFERENCES

- [1] 殷志刚, 鲁一军, 孙忠梅, 巫鸾东. 白钨矿浮选药剂应用与研究现状[J]. 矿产综合利用, 2011(6): 3-5.
YIN Zhi-gang, LU Jun, SUN Zhong-mei, WU Luan-dong. Application and research situation of the flotation reagent for scheelite[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2011(6): 3-5.
- [2] 陈远道, 卢毅屏, 王凤玲, 欧乐明, 张国范, 冯其明. 改善羧酸类捕收剂浮选性能的方法[J]. 国外金属矿选矿, 2003(4): 4-7.
CHEN Yuan-dao, LU Yi-ping, WANG Feng-ling, OU Le-ming, ZHANG Guo-fan, FENG Qi-ming. Methods for improving the flotation performance of carboxylic acid collector[J]. Metallic Ore Dressing Abroad, 2003(4): 4-7.
- [3] 杜飞飞, 吕宪俊, 孙丽君. 油酸低温浮选技术综述[J]. 现代矿业, 2010(1): 31-34.
DU Fei-fei, LÜ Xian-jun, SUN Li-jun. Overview on low temperature flotation technology of oleic acid[J]. Morden Mining, 2010(1): 31-34.
- [4] 郭亮明. 白钨矿 731 捕收剂低温乳化试验研究[J]. 金属矿山, 2002(7): 26-28.
GUO Liang-ming. Experimental research on the low-temperature of 731 collector for scheelite[J]. Metal Mine, 2002(7): 26-28.
- [5] 刘润清, 周艳红, 周菁, 黄伟生, 朱一民, 张晓峰, 焦科诚. SD 系列高效低温捕收剂浮选某白钨矿试验研究[J]. 湖南有色金属, 2013, 29(6): 7-9, 56.
LIU Run-qing, ZHOU Yan-hong, ZHOU Jing, HUANG Wei-sheng, ZHU Yi-min, ZHANG Xiao-feng, JIAO Ke-cheng. Experimental research on scheelite flotation using the efficient low-temperature collector of SD series[J]. Hunan Nonferrous Metal, 2013, 29(6): 7-9, 56.

- [6] 王世荣, 李祥高, 刘东志. 表面活性剂化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
WANG Shi-rong, LI Xiang-gao, LIU Dong-zhi. Surfactant chemistry[M]. Beijing: Chemical Industrial Press, 2010.
- [7] 李冬莲, 张 央. 中低品位胶磷矿复配低温捕收剂作用机理研究[J]. 武汉工程大学学报, 2011, 33(3): 16-19.
LI Dong-lian, ZHANG Yang. Mechanism research of mixed collector adsorption on middle-low grade phosphorite ore surface at low temperature[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2011, 33(3): 16-19.
- [8] 邓海波, 任海洋, 许 霞, 赵 佳, 张 刚. 石英型萤石矿的浮选工艺和低温捕收剂应用研究[J]. 非金属矿, 2012, 35(5): 25-27.
DENG Hai-bo, REN Hai-yang, XU Xia, ZHAO Jia, ZHANG Gang. Beneficiation of the quartz-type fluorite ore by flotation with the cold-resistant collectors[J]. Non-metallic Mines, 2012, 35(5): 25-27.
- [9] 冯其明, 张 晶, 卢毅屏, 欧乐明, 张国范. Tween80 在一水硬铝石浮选中的作用[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(11): 2228-2232.
FENG Qi-ming, ZHANG Jing, LU Yi-ping, OU Le-ming, ZHANG Guo-fan. Effect of Tween80 on flotation of diasporite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(11): 2228-2232.
- [10] 冯 博, 王鹏程, 王金庆. 油酸钠在微细粒白钨矿浮选中的应用[J]. 有色金属工程, 2015, 5(4): 44-48.
FENG Bo, WANG Peng-cheng, WANG Jin-qing. Application of sodium oleate in the flotation of micro-fine scheelite[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2015, 5(4): 44-48.
- [11] 胡洪喜. 白钨矿与萤石、方解石及石英的浮选分离[D]. 长沙: 中南大学, 2011.
HU Hong-xi. Flotation separation of scheelite from fluorite, calcite and quartz[D]. Changsha: Central South University, 2011.
- [12] 王慧敏, 王仲妮, 周 武. 二元表面活性剂混合体系表面活性性及胶束形成热力学[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2012, 25(1): 46-51.
WANG Hui-min, WANG Zhong-ni, ZHOU Wu. Surface properties and thermodynamic properties of micellization in binary mixtures of surfactants[J]. Journal of Liaocheng University (Natural Science), 2012, 25(1): 46-51.
- [13] 王立成, 曹绪龙, 宋新旺, 刘淑娟, 刘 霞, 蒋生祥. 磺酸盐与非离子表面活性剂协同作用的研究[J]. 油田化学, 2012, 29(3): 312-316.
WANG Li-cheng, CAO Xu-long, SONG Xin-wang, LIU Shu-juan, LIU Xia, JIANG Sheng-xiang. Studies of synergism between sulfonate and nonionic surfactant[J]. Oilfield Chemistry, 2012, 29(3): 312-316.
- [14] 岳 会. 表面活性剂复配体系的相行为及结构特征研究[D]. 扬州: 扬州大学, 2007.
YUE Hui. Study on the phase behavior and structure properties of the mixed surfactant systems[D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2007.
- [15] XU Q, SOMASUNDARAN P. Adsorption of nonionic/anionic surfactant mixtures, nonionic surfactants and its effect on mineral dispersion and wettability[J]. Society of Mining Engineers of AIME, 1991: 91-94.
- [16] RAO H K, FORSSBERG K S E. Mixed collector systems in flotation[J]. International Journal of Mineral Processing, 1997, 51: 67-79.

Low-temperature collecting performance of mixed anionic-nonionic surfactants for scheelite flotation and its application

ZHU Hai-ling, QIN Wen-qing, CHEN Chen, LIU Rui-zeng

(School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: In order to improve the collecting performance of sodium oleate at low temperatures, the effect of a series of fatty alcohol-polyoxyethylene ether with different structures on flotation behavior of scheelite were investigated by single mineral flotation experiments and successfully applied in low-temperature flotation practice. The results show that sodium oleate has poor collecting capability to scheelite at low temperature, and all the polyoxyethylene ethers used have varying improvements. When sodium oleate concentration is 60 mg/L at pH=10, the flotation recovery of scheelite at 10 °C is only 20%. However, when sodium oleate and polyoxyethylene ether are mixed used with the mass ratio of 5:1, the flotation recovery of scheelite can reach a maximum value of 85%, the floatability greatly increases. In addition, the synergistic degree of polyoxyethylene ether to sodium oleate is closely related to the structure. When the number of carbon atoms in the hydrophobic group is less than 14, and the hydrophile-lipophile balance number (HLB) value is in the range of 13–16, the synergistic effect is remarkable. When the HLB value is close, the synergistic effect of branched polyoxyethylene ether is better than that of linear one. The real ore flotation experimental results show that MOA-9 can effectively increase the floatability of scheelite at low temperature, and significantly decrease the collector dosage, the synergistic effect is remarkable.

Key words: scheelite; sodium oleate; polyoxyethylene ether; compound system; low-temperature flotation

Foundation item: Project(51274255) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2015-11-21; **Accepted date:** 2016-03-24

Corresponding author: QIN Wen-qing; Tel: +86-13508473871; E-mail: qinwenqing369@126.com

(编辑 李艳红)