



聚羧酸在白钨矿与萤石浮选分离中的选择性抑制作用及机理

陈 臣^{1,2}, 孙 伟², 朱海玲², 赵中伟¹, 刘润清²

(1. 中南大学 治金与环境学院, 长沙 410083;
2. 中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙 410083)

摘要: 通过纯矿物浮选试验研究了油酸钠体系下聚天冬氨酸(PASP)、聚马来酸(HPMA)和聚环氧琥珀酸(PESA)对白钨矿和萤石的选择性抑制作用。结果表明: PASP 的选择性抑制作用最强, HPMA 的次之, PESA 的最差。当 pH>9.5 时, 采用 PASP 作抑制剂有望实现白钨矿和萤石的浮选分离。实际矿石浮选试验表明, 对于 WO_3 含量为 0.16%、 CaF_2 含量为 11.28% 的浮选给矿, 在粗选作业中加入 40 g/t PASP 作抑制剂, 经一粗一扫的闭路实验流程, 得到的钨粗精矿中 WO_3 品位由 0.70% 提高到 1.43%, 回收率为 87.49%, CaF_2 回收率从 41.17% 降至 23.27%。动电位测试、红外光谱分析和 X 射线光电子能谱分析结果显示, PASP 可通过其分子结构中的羧基与白钨矿和萤石表面的 Ca^{2+} 作用而发生化学吸附, 同时在萤石表面亦有静电吸附。此外, PASP 的吸附阻碍了油酸钠在萤石表面的吸附, 而对其在白钨矿表面的吸附影响较小, 导致其疏水性和可浮性的差异, 从而实现浮选分离。

关键词: 白钨矿; 萤石; 浮选分离; 聚羧酸; 选择性抑制

文章编号: 1004-0609(2021)-09-2551-10

中图分类号: TD9

文献标志码: A

引文格式: 陈 臣, 孙 伟, 朱海玲, 等. 聚羧酸在白钨矿与萤石浮选分离中的选择性抑制作用及机理[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(9): 2551–2560. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36713

CHEN Chen, SUN Wei, ZHU Hai-ling, et al. Selective depression and mechanism of polycarboxylic acid in flotation separation of scheelite from fluorite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(9): 2551–2560. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36713

钨是重要的战略金属资源, 广泛应用于军工、电子、化工和医疗等领域^[1]。我国钨矿资源储量居世界首位, 约占世界总储量的 61%, 钨矿的高效利用对于保障国家资源安全和国民经济可持续发展具有重要战略意义。白钨矿是自然界中有回收价值的主要钨矿石之一, 通常采用浮选工艺进行富集^[2–5]。但是, 当白钨矿与萤石、方解石等含钙脉石矿物嵌布共生时, 相同的活性钙质点、相似的物理化学性质等导致矿物具有相似的浮选行为, 浮选分离十分困难。

近年来, 国内外许多学者针对白钨矿与含钙脉

石矿物的浮选分离抑制剂开展了大量研究。水玻璃是最常用的无机抑制剂, 为提高抑制的选择性, 通常将水玻璃与硫酸、草酸等酸或 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Pb^{2+} 等金属离子组合使用^[6–9]。此外, 六偏磷酸钠亦可作为白钨矿浮选中含钙脉石矿物的抑制剂^[10–11]。与无机抑制剂相比, 有机抑制剂存在种类多、来源广泛、稳定性好等优点, 是白钨矿浮选分离抑制剂的重要研究方向。陈伟等^[12]、冯博等^[13]采用海藻酸钠作抑制剂实现了白钨矿与萤石、方解石的浮选分离。亢建华等^[14]考察了羟乙磷酸、普通水玻璃和酸化水玻璃对白钨矿粗选浮选的抑制作用, 结果表

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52004333); 战略金属矿产资源清洁高效利用协同创新中心资助项目

收稿日期: 2020-02-25; 修订日期: 2021-08-15

通信作者: 朱海玲, 讲师, 博士; 电话: 0731-88836406; E-mail: zhuhailing@csu.edu.cn

明,羟乙磷酸可有效提高白钨矿粗选的品位,工业试验中白钨矿粗精矿品位由24.66%提高到28.26%。邱廷省等^[15]通过纯矿物浮选试验、动电位测试、红外光谱分析等手段研究了五种大分子有机抑制剂对白钨矿、萤石和方解石浮选行为的抑制作用及机理,结果显示,抑制能力由大到小依次为腐殖酸钠、羧甲基纤维素、单宁、聚丙烯酸钠、聚丙烯酰胺的顺序增减,腐殖酸钠在萤石和方解石表面发生较强的化学吸附。此外,瓜尔胶、硫酸葡聚糖钠盐等亦可用作白钨矿浮选的抑制剂^[16~18]。

聚天冬氨酸、聚马来酸等小分子聚羧酸具有无毒、分散、可完全生物降解、对离子有极强的螯合能力等特性^[15],是一种较有前途的浮选药剂。本文作者以白钨矿和萤石为研究对象,通过单矿物浮选试验考察了聚天冬氨酸(PASP)、聚环氧琥珀酸(HPMA)和聚马来酸(PESA)对两种矿物浮选行为的影响,并通过动电位测试、红外光谱分析和X射线光电子能谱分析研究了抑制机理。

1 实验

1.1 试验样品及试剂

试验采用的白钨矿和萤石纯矿物分别取自四川和长沙,纯度分别为95.91%和99.04%,XRD检测结果如图1所示。

矿样经手选、破碎、陶瓷球磨机磨矿、筛分得到38~74 μm粒级的样品供纯矿物浮选试验使用,小于2 μm粒级的样品用于动电位测试、红外光谱分析和XPS分析。

试验采用化学纯的油酸钠作为捕收剂,工业品级的聚天冬氨酸、聚环氧琥珀酸和聚马来酸为抑制剂,盐酸和氢氧化钠用作pH调整剂。试验用水均为去离子水。

1.2 单矿物浮选试验

单矿物浮选试验在容积为40 mL的XFG挂槽式浮选机中进行。每次将2.0 g矿样和30 mL去离子水置于浮选槽中,搅拌1 min后将矿浆调整至适宜的pH值,依次加入抑制剂和捕收剂作用3 min,浮选刮泡3 min,分别将泡沫产品和槽内剩余产品

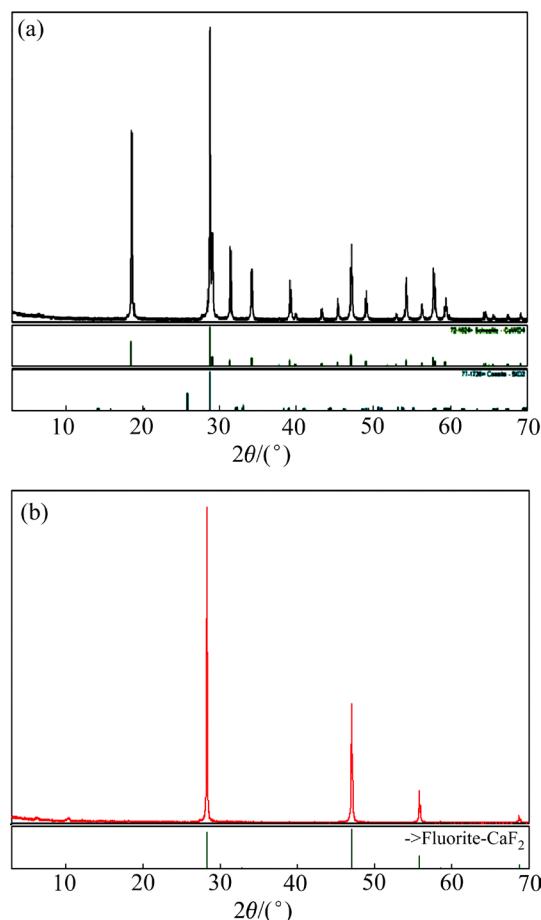


图1 白钨矿和萤石纯矿物的XRD谱

Fig. 1 XRD patterns of pure scheelite (a) and fluorite (b)

过滤、烘干、称取质量,计算回收率。每次试验保持浮选机转速1600 r/min,浮选温度20 °C左右。

1.3 动电位测试

动电位测试在DELSA-440SX型ZETA电位分析仪上进行。每次试验称取30 mg粒度小于2 μm的矿样置于50 mL烧杯中,加入30 mL去离子水,置于磁力搅拌器上搅拌,加入pH调整剂搅拌2 min,静置5 min,取上层悬浮液测量矿物在纯水中的动电位。根据浮选试验条件,分别将矿样与一定浓度的抑制剂、捕收剂作用,测量矿物与药剂作用后的动电位。每个条件测量3次,结果取平均值。

1.4 红外光谱分析

在pH=9.5的条件下,将白钨矿和萤石分别在超纯水、PASP中作用3 min后,将样品过滤、用同等pH值的去离子水洗涤3次,并在真空干燥箱

(40 °C)中干燥,采用IRAffinity-1型傅里叶转换红外光谱仪分析红外光谱。

1.5 X射线光电子能谱测试

在Thermo Fisher Scientific Inc的ESCALAB 250Xi型设备上分析样品的XPS能谱,样品制备方法同红外光谱分析。C 1s峰的拟合在XPS peak软件中进行,采用Shirley方法,Lorentzian-Gaussian值设定为20%。

2 结果与讨论

2.1 聚羧酸对白钨矿和萤石浮选行为的影响

图2所示为油酸钠作捕收剂时矿浆pH值对白钨矿和萤石浮选回收率的影响。由图2可看出,当不添加抑制剂时,随pH值的升高,白钨矿和萤石

的浮选回收率起初逐渐升高,当pH>10时,略有下降。由图2(a)可知,3种聚羧酸对白钨矿均表现出一定的抑制作用,抑制效果按照PASP、HPMA、PESA的顺序依次递增。由图2(b)可知,PASP对萤石的抑制作用受矿浆pH值影响较大,当pH<9时,PASP对萤石的抑制作用较弱,萤石的浮选回收率大于80%,之后抑制作用显著增强,萤石的浮选回收率小于20%。当HPMA存在时,在整个试验pH范围内,萤石的浮选回收率均低于20%。而PESA对萤石的抑制作用较弱。从白钨矿与萤石的浮选回收率差值来看,当pH>9时,PASP表现出良好的选择性抑制效果,有望实现白钨矿和萤石的浮选分离。

图3所示为pH=9.5、油酸钠用量为20 mg/L时抑制剂用量对白钨矿和萤石浮选回收率的影响。由图3可看出,随着抑制剂用量增加,白钨矿和萤石的浮选回收率呈下降趋势,采用PASP和HPMA为

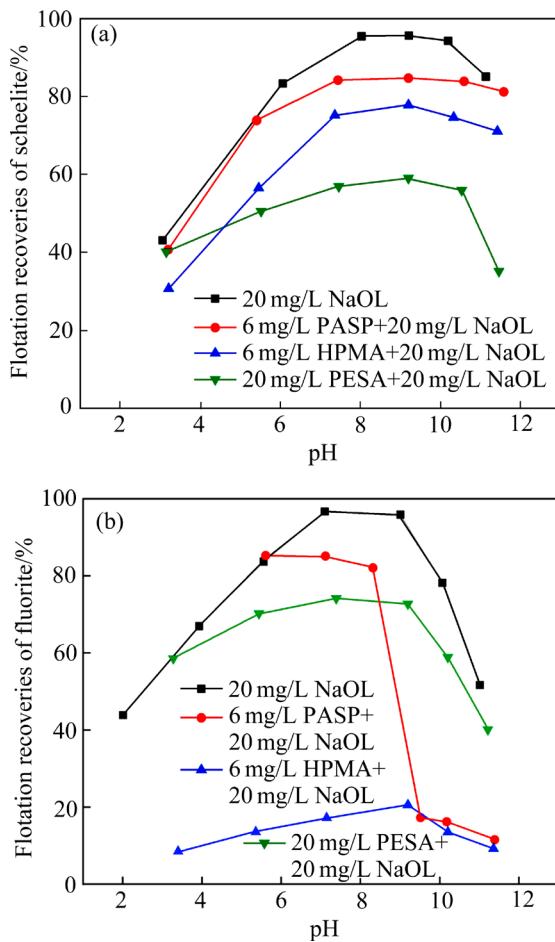


图2 矿浆pH值对白钨矿和萤石浮选回收率的影响

Fig. 2 Effect of pulp pH value on flotation recoveries of scheelite(a) and fluorite(b)

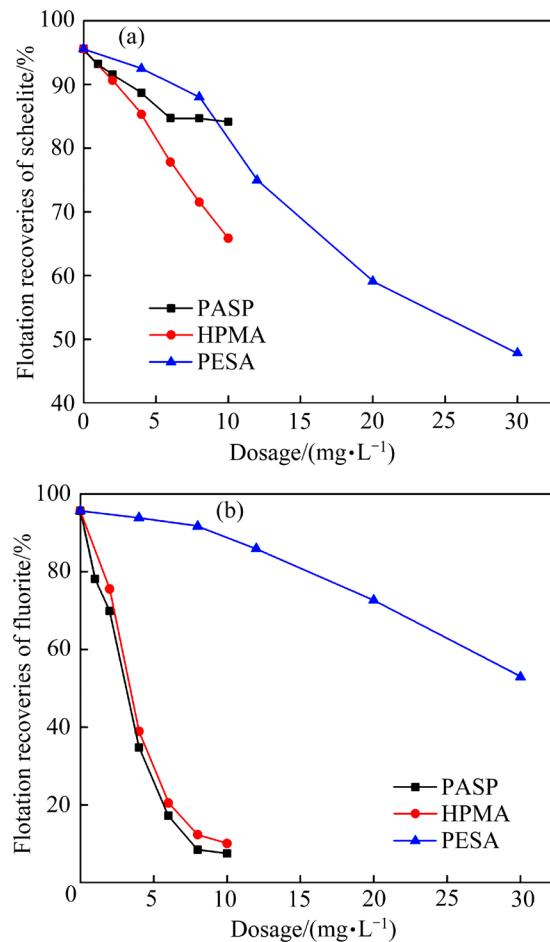


图3 抑制剂用量对白钨矿和萤石浮选回收率的影响

Fig. 3 Effect of depressant dosage on flotation recoveries of scheelite(a) and fluorite(b)

抑制剂时,白钨矿浮选回收率的降低程度小于萤石。当PASP用量大于6 mg/L后,白钨矿浮选回收率仍保持在85%左右,而萤石的浮选回收率小于10%。而采用PESA为抑制剂时,相同条件下,萤石的浮选回收率大于白钨矿的浮选回收率。因此,3种聚羧酸对白钨矿和萤石浮选分离的选择性抑制作用按照PASP、HPMA、PESA的顺序依次递减。

2.2 PASP对白钨矿和萤石的选择性抑制机理研究

2.2.1 动电位测试

不同矿浆pH条件下,PASP对白钨矿和萤石表面动电位的影响如图4所示。从图4中可以看出,当pH>2时,白钨矿在纯水中均荷负电;而萤石表面在pH<10时荷正电;pH>10时荷负电。与PASP作用后,白钨矿和萤石的动电位均发生明显负移,当白钨矿和萤石表面荷负电时,负移均可发生,表

明PASP可在白钨矿和萤石表面发生化学吸附。而当pH<10时,PASP在萤石表面亦可发生较强的静电吸附。此外,萤石动电位的负移程度远大于白钨矿,表明PASP在萤石表面的吸附更强。

表1所示为PASP存在时油酸钠对白钨矿和萤石动电位的影响(Δ 为PASP存在时,油酸钠的加入使白钨矿和萤石动电位发生的负移程度)。当两种矿物优先与PASP作用时,油酸钠的加入仍可使白钨矿表面动电位显著降低,当pH为9.2~9.3时,白钨矿的动电位由-27.6 mV降低至-43.9 mV,而此时萤石表面动电位没有发生明显负移,表明PASP阻碍了油酸钠在萤石表面的吸附,而对油酸钠在白钨矿表面的吸附影响较小。

表1 PASP存在时油酸钠对白钨矿和萤石动电位的影响

Table 1 Effect of NaOL on zeta potential of scheelite and fluorite in presence of PASP

pH	Zeta potential ¹⁾ /mV	Δ/mV	pH	Zeta potential ²⁾ /mV	Δ/mV
6.81	-33.7	-12.3	6.68	-28.1	-3.4
8.23	-37.8	-13.2	8.12	-28.5	-2.4
9.28	-43.9	-16.3	9.44	-29.2	-0.9
10.69	-44.1	-6.8	10.03	-29.3	0.9

1) Scheelite+PASP+NaOL; 2) Fluorite+PASP+NaOL

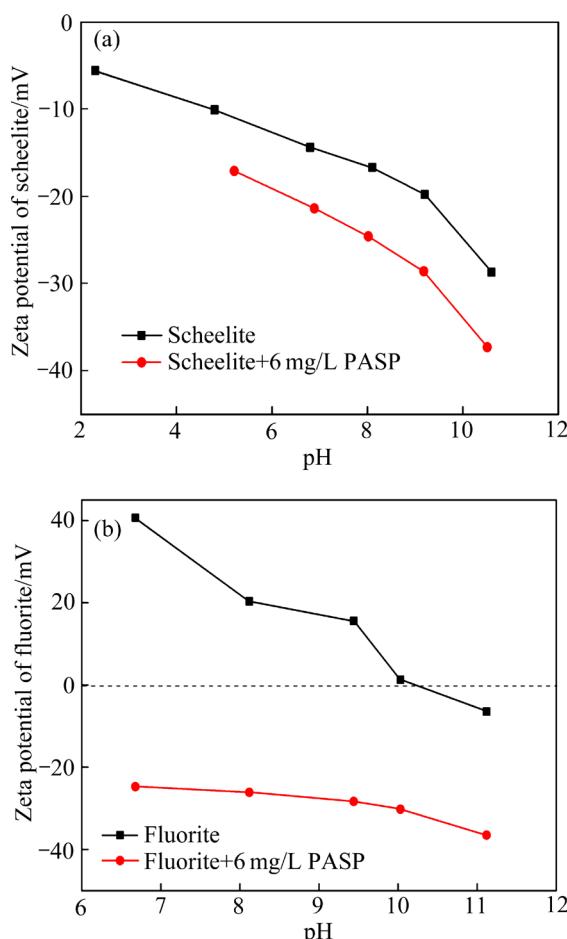


图4 PASP对白钨矿和萤石动电位的影响

Fig. 4 Effect of PASP on zeta potential of scheelite(a) and fluorite(b)

2.2.2 红外光谱分析

图5(a)所示为白钨矿与PASP作用前后的红外光谱图。在PASP的红外光谱中,1398 cm⁻¹处为C—N伸缩振动吸收峰,1585 cm⁻¹处为C=O伸缩振动特征峰,3324 cm⁻¹处的吸收峰归因于N—H伸缩振动^[19-20]。与PASP作用后,白钨矿的红外光谱中在2927 cm⁻¹和2857 cm⁻¹处出现了甲基和亚甲基的伸缩振动吸收峰,在1703 cm⁻¹、1606 cm⁻¹、1448 cm⁻¹处出现了C=O键的特征吸收峰,从而表明PASP在白钨矿表面发生了化学吸附。

图5(b)所示为萤石与PASP作用前后的红外光谱图。与PASP作用后,萤石的红外光谱中亦在2927 cm⁻¹和2857 cm⁻¹处出现甲基和亚甲基的特征吸收峰,在1589 cm⁻¹处出现C=O基团的伸缩振动吸收峰,但是吸收峰的强度较弱。PASP是一种聚电解质,在水中溶解后会发生一系列复杂的解离反应。WU等^[21]将PASP看作一个具有4个酸结构单

元[COCHCH₂COOHNH]的分子模型,记作H4L,只考虑羧基上的H离解情况;当pH>7时,PASP完全解离,在水溶液中主要以-4价的形式存在。因此,荷负电的PASP与荷正电的萤石表面之间的静电引力可能是造成其在萤石表面吸附更强的原因。

2.2.3 XPS研究

对与PASP作用前后的白钨矿和萤石表面进行了X射线光电子能谱分析,其表面结合能及原子含量如表2所示。与PASP作用后,萤石表面Ca 2p、O 1s和F 1s的结合能位移分别为-0.17 eV、-0.19 eV和-0.20 eV,远大于仪器误差值(0.05 eV),而白钨矿表面Ca 2p的结合能位移仅为-0.09 eV,表明

PASP在萤石表面发生较强化学吸附。此外,白钨矿和萤石表面C原子含量分别增加1.27%和2.13%,而Ca原子含量分别降低1.15%和1.18%,表明PASP通过与矿物表面钙质点作用而吸附^[22]。

为了进一步分析PASP在白钨矿和萤石表面的吸附方式,对两种矿物表面C 1s进行了分峰拟合,结果见图6所示。白钨矿和萤石晶体本身不含C原子,其XPS谱图中检测出的C 1s峰为外来污染C,如大气中的CO₂等。与PASP作用后,白钨矿表面的C 1s结合能峰值分别在284.80 eV、286.35 eV、288.08 eV和288.90 eV,萤石表面的C 1s结合能峰值分别在284.80 eV、286.30 eV、288.20 eV和

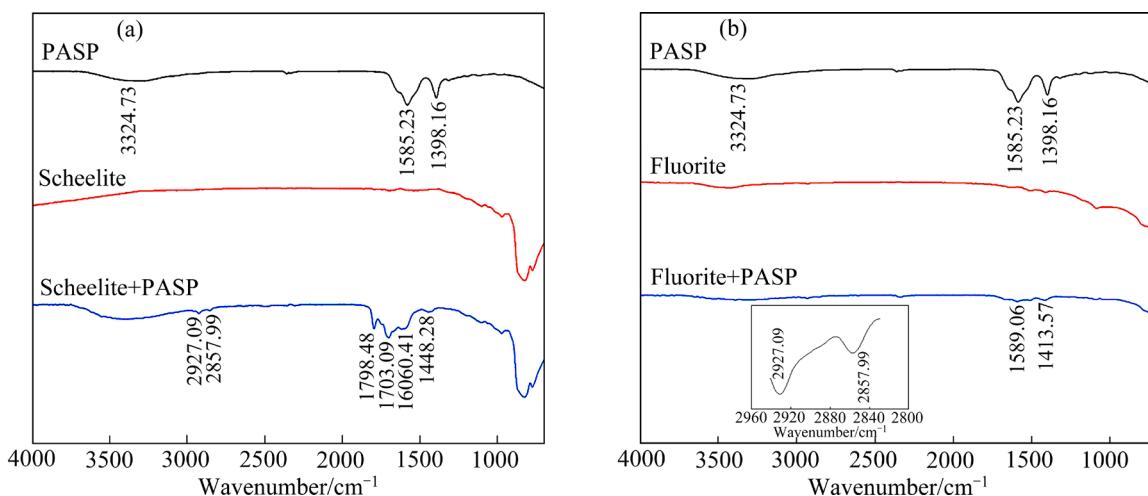


图5 白钨矿和萤石与PASP作用后的红外光谱图

Fig. 5 IR spectra of scheelite(a) and fluorite(b) before and after PASP treatment

表2 白钨矿、萤石与PASP作用前后表面结合能及原子含量

Table 2 Bonding energy and atom content of scheelite and fluorite before and after PASP treatment

Sample	Element	Before PASP treatment		After PASP treatment	
		Bonding energy/eV	Atom content, x/%	Bonding energy/eV	Atom content, x/%
Scheelite	C 1S	284.80	27.9	284.80	29.17
	Ca 2p	346.98	12.8	346.89	11.95
	O 1s	530.41	48.15	530.44	46.59
	W 4f	35.38	11.14	35.35	10.71
	N 1s			400.11	1.57
Fluorite	C 1S	284.80	21.69	284.80	23.82
	Ca 2p	348.06	25.48	347.89	24.30
	O 1s	531.73	6.79	531.54	6.07
	F 1s	685.19	46.04	684.99	44.12
	N 1s			398.33	1.69

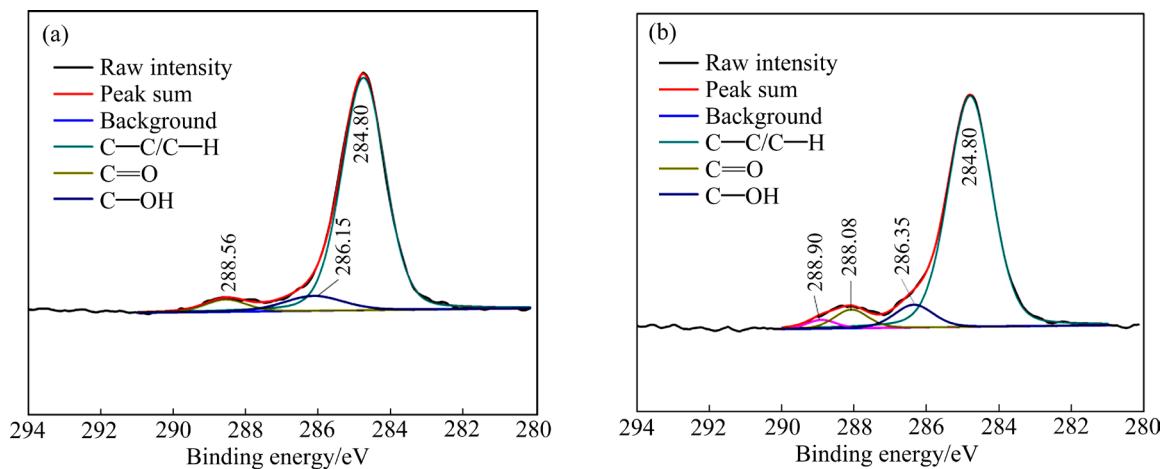


图 6 与 PASP 作用前后白钨矿表面的 C 1s 谱

Fig. 6 C 1s spectra of scheelite surface before and after PASP treatment: (a) Scheelite; (b) Scheelite+PASP

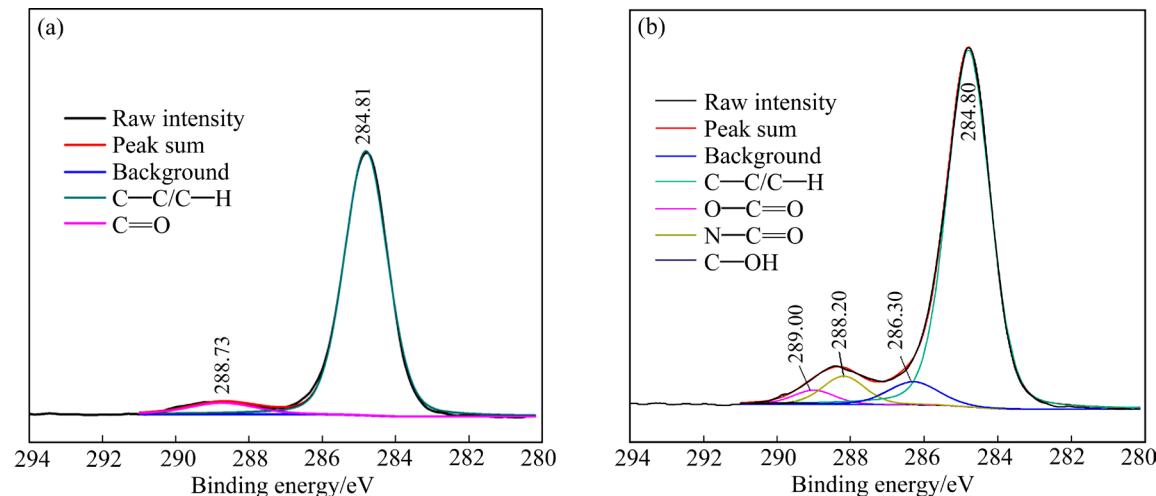


图 7 与 PASP 作用后萤石表面的 C 1s 谱

Fig. 7 C 1s spectra of fluorite surface before and after PASP treatment: (a) Fluorite; (b) Fluorite+PASP

289.00 eV, 分别对应 PASP 分子中 C—C、N—C=O 和 C—OH、C=O 以及 O=C—O 的结合能, 出现了明显的羧基特征峰^[23~24], 进一步证实 PASP 在白钨矿和萤石表面发生了化学吸附。

2.3 聚羧酸在白钨矿与萤石浮选分离中的应用

实际矿石矿样取自洛钼集团钨业选矿二公司粗选三车间, 化学分析结果显示, WO_3 含量为 0.16%, CaF_2 含量为 11.28%。实际生产中, 采用彼得罗夫法回收钨, 矿浆经一粗一扫的浮选流程获得白钨矿粗精矿, 之后将所得粗精矿矿浆浓缩至 65% 左右, 添加氢氧化钠、水玻璃在 90℃的温度下搅拌 30 min, 经过一粗三精三扫的精选流程得到最终白

钨矿精矿产品, 选别工艺流程见图 8。

为保证钨的回收率, 在粗选过程中未添加抑制剂, 导致钨粗精矿品位很低, 造成后续精选作业效率低。本研究采用 PASP 作抑制剂, 考察其用量对白钨矿粗选指标的影响, 实验结果见表 3。由表 3 可看出, 随着 PASP 用量增加, 白钨矿粗精矿中 WO_3 品位逐渐升高, 回收率略有下降, 且 CaF_2 回收率明显降低。当 PASP 用量为 40 g/t 时, WO_3 品位达到 1.47%, 回收率为 83.79%, 与不添加抑制剂相比, WO_3 品位提高一倍, CaF_2 回收率从 37.50% 降至 23.80%。

在此基础上, 进行一粗一扫的实验室闭路实验, 结果显示, 粗选不加抑制剂时, 得到的白钨

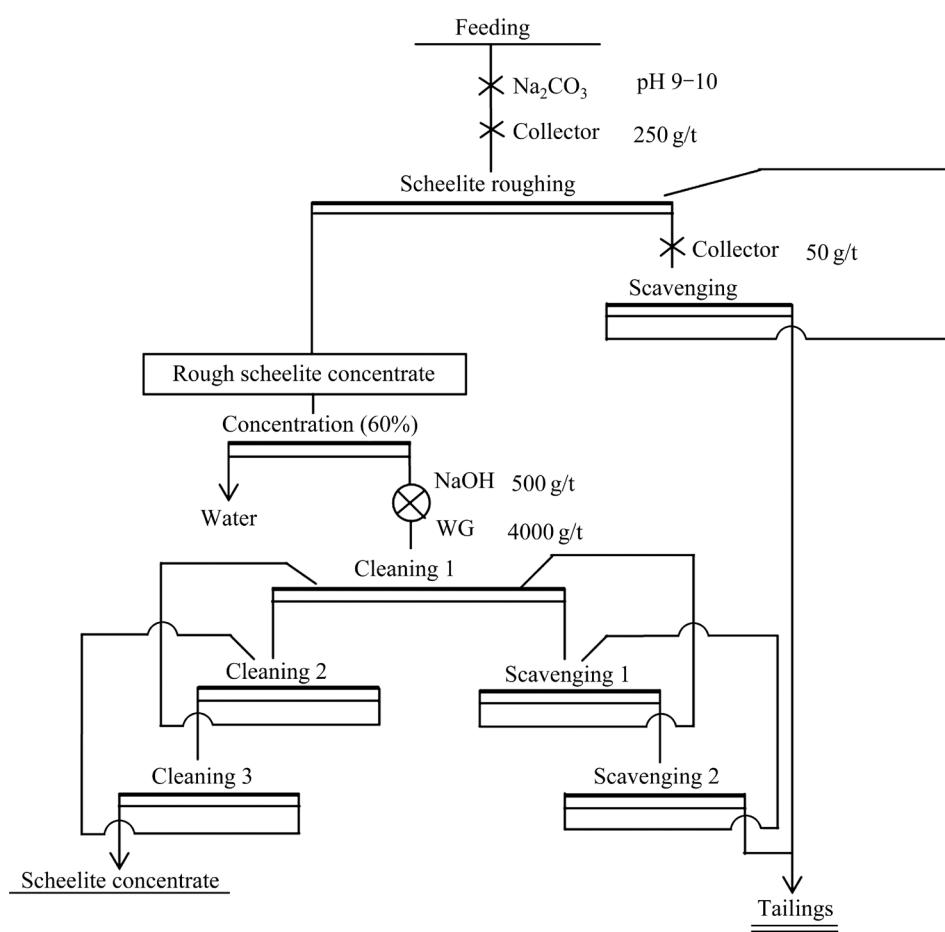


图8 白钨矿实际生产选别工艺流程

Fig. 8 Flotation process of scheelite in practical production

表3 白钨粗选实验结果

Table 3 Results of scheelite roughing tests

PASP dosage/ (g·t ⁻¹)	Product	Yield/%	WO ₃ grade/%	WO ₃ recovery/%	CaF ₂ grade/%	CaF ₂ recovery/%
0	K1	19.01	0.70	87.25	22.19	37.50
	X1	80.99	0.024	12.75	8.68	62.50
	Feeding	100.00	0.153	100.00	11.25	100.00
10	K2	16.33	0.83	87.10	24.38	30.21
	X2	83.67	0.024	12.90	10.99	69.79
	Feeding	100.00	0.156	100.00	13.18	100.00
20	K3	13.29	1.04	86.91	21.99	26.90
	X3	86.71	0.024	13.09	9.16	73.10
	Feeding	100.00	0.159	100.00	10.87	100.00
30	K4	11.60	1.18	86.10	25.59	25.91
	X4	88.40	0.025	13.90	9.60	74.09
	Feeding	100.00	0.159	100.00	11.45	100.00
40	K5	8.67	1.47	83.79	29.58	23.80
	X5	91.33	0.027	16.21	8.99	76.20
	Feeding	100.00	0.152	100.00	10.78	100.00

粗精矿中 WO_3 品位为 0.68%，回收率为 89.40%；采用 40 g/t PASP 作粗选抑制剂，白钨矿粗精矿中 WO_3 品位为 1.43%，回收率为 87.49%，且 CaF_2 回收率由 41.17% 降至 23.27%。

3 结论

1) 试验所用 3 种聚羧酸对白钨矿和萤石浮选表现出不同程度的抑制作用，选择性由大到小依次为 PASP、HPMA、PESA 的顺序递减。当 NaOL 用量为 20 mg/L、PASP 用量为 6 mg/L 时，有望在强碱性($\text{pH} > 9.5$)条件下实现白钨矿和萤石的浮选分离。

2) PASP 通过其分子结构中的羧基与白钨矿、萤石表面的钙质点作用而在矿物表面发生化学吸附，且在萤石表面的吸附更强；PASP 的吸附可以阻碍油酸钠在萤石表面的吸附，而对油酸钠在白钨矿表面的吸附影响较小。

3) 对于 WO_3 含量为 0.16%、 CaF_2 含量为 11.28% 的浮选给矿，采用一粗一扫的流程进行闭路实验，结果显示，在粗选作业中加入 40 g/t PASP 作抑制剂，钨粗精矿中 WO_3 品位由 0.70% 提高到 1.43%，回收率为 87.49%， CaF_2 回收率从 41.17% 降至 23.27%。

REFERENCES

- [1] 赵中伟, 孙丰龙, 杨金洪, 等. 我国钨资源、技术和发展现状与展望[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(9): 1902–1916.
ZHAO Zhong-wei, SUN Feng-long, YANG Jin-hong, et al. Status and prospect for tungsten resources, technologies and industrial development in China[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(9): 1902–1916.
- [2] 杨帆, 杨耀辉, 刘红尾, 等. 新型季铵盐捕收剂对白钨矿和方解石的常温浮选分离[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(5): 1448–1454.
YANG Fan, YANG Yao-hui, LIU Hong-wei, et al. Flotation separation of scheelite and calcite at ambient temperature using new quaternary ammonium salt as collector[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(5): 1448–1454.
- [3] 陈远林, 周晓彤, 邓丽红, 等. 高钙白钨矿浮选新药剂试验研究[J]. 材料研究与应用, 2017, 11(4): 264–268.
CHEN Yuan-lin, ZHOU Xiao-tong, DENG Li-hong, et al. Experiment research on new reagents for the flotation of high calcium-scheelite[J]. Materials Research and Application, 2017, 11(4): 264–268.
- [4] 王延锋, 庞建华, 孙伟, 等. 新型抑制剂在栾川低品位白钨矿浮选中的应用[J]. 矿产保护与利用, 2017(4): 44–47.
WANG Yan-feng, KANG Jian-hua, SUN Wei, et al. Application of a new depressant in a low grade scheelite flotation in Luanchuan[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2017(4): 44–47.
- [5] 左珍新, 王洪岭, 高玉德. 新疆某白钨矿石选矿试验[J]. 金属矿山, 2017(11): 103–107.
ZUO Zhen-xin, WANG Hong-ling, GAO Yu-de. Mineral processing experiments on a scheelite ore in Xinjiang[J]. Metal Mine, 2017(11): 103–107.
- [6] 卫召, 孙伟, 韩海生, 等. $\text{Al-Na}_2\text{SiO}_3$ 聚合物抑制剂在白钨矿与方解石浮选分离中的作用机理[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(12): 3006–3017.
WEI Zhao, SUN Wei, HAN Hai-sheng, et al. Mechanism of $\text{Al-Na}_2\text{SiO}_3$ polymer depressant in flotation separation of scheelite from calcite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(12): 3006–3017.
- [7] DENG Rong-dong, YANG Xiao-feng, HU Yuan, et al. Effect of $\text{Fe}(\text{II})$ as assistant depressant on flotation separation of scheelite from calcite[J]. Minerals Engineering, 2018, 118: 133–140.
- [8] FENG Bo, LUO Xian-ping, WANG Jin-qing, et al. The flotation separation of scheelite from calcite using acidified sodiumsilicate as depressant[J]. Minerals Engineering, 2015, 80: 45–49.
- [9] FENG Bo, GUO Wei, XU Hong-guo, et al. The combined effect of lead ion and sodiumsilicate in the flotation separation of scheelite from calcite[J]. Sep Sci Technol, 2017, 52: 567–573.
- [10] DONG Liu-yang, JIAO Fen, QIN Wen-qing, et al. Selective depressive effect of sodium fluorosilicate on calcite during scheelite flotation[J]. Minerals Engineering, 2019, 131: 262–271.
- [11] 王纪镇, 印万忠, 孙忠梅. 方解石荷六偏磷酸钠对白钨矿浮选的协同抑制作用及机理[J]. 中国有色金属学报, 2018,

- 28(8): 1645–1652.
- WANG Ji-zhen, YIN Wan-zhong, SUN Zhong-mei. Effect and mechanism of co-depressant of calcite and sodium hexametaphosphate on scheelite flotation[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2018, 28(8): 1645–1652.
- [12] CHEN Wei, FENG Qi-ming, ZHANG Guo-fan, et al. The effect of sodium alginate on the flotation separation of scheelite from calcite and fluorite[J]. Minerals Engineering, 2017, 113: 1–7.
- [13] 冯 博, 张文谱, 郭 薇, 等. 组合捕收剂及海藻酸钠在白钨矿和方解石浮选分离中的作用及机理[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(1): 203–210.
FENG Bo, ZHANG Wen-pu, GUO Wei, et al. Role and mechanism of combined collector and sodium alginate in flotation separation of scheelite and calcite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(1): 203–210.
- [14] KANG Jian-hua, KANG Jian-hua, HU Yue-hua, et al. A significant improvement of scheelite flotation efficiency with etidronic acid[J]. J Cleaner Production, 2018, 180: 858–865.
- [15] 邱廷省, 宋宜富, 邱仙辉, 等. 白钨矿浮选体系中大分子有机抑制剂的抑制性能[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(7): 1527–1533.
QIU Ting-sheng, SONG Yi-fu, QIU Xian-hui, et al. Performance of organic depressants in scheelite flotation system[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27(7): 1527–1533.
- [16] ZHANG Yong-zhong, GU Guo-hua, WU Xiang-bin, et al. Selective depression behavior of guar gum on talc-type scheelite flotation[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 2017, 24(8): 857–862.
- [17] CHEN Wei, FENG Qi-ming, ZHANG Guo-fan, et al. The flotation separation of scheelite from calcite and fluorite using dextran sulfate sodium as depressant[J]. International Journal of Mineral Processing, 2017, 169: 53–59.
- [18] ZHANG Ying, LI You-yu, CHEN Rong, et al. Flotation separation of scheelite from fluorite using sodium polyacrylate as inhibitor[J]. Minerals, 2017, 7(6): 102–114.
- [19] WANG Yong-li, HUANG Shao-bin, HU He-ping. Synthesis of polyaspartic acid and its scale inhibiting performance[J]. Ind Water Wastewater, 2004, 35: 74–76.
- [20] LIU Zheng-yan, SUN Yong-hong, ZHOU Xiao-hui, et al. Synthesis and scale inhibitor performance of polyaspartic acid[J]. J Environ Sci, 2011, 23(S1): 53–55.
- [21] WU You-ting, GRANT C. Effect of chelation chemistry of sodium polyaspartate on the dissolution of calcite[J]. Langmuir, 2002, 18: 6813–6820.
- [22] AI Guang-hua, HUANG Wan-fu, YANG Xiu-li, et al. Effect of collector and depressant on monomineralic surfaces in fine wolframite flotation system[J]. Separation and Purification Technology, 2017, 176: 59–65.
- [23] OXLEY J D, MDLELENI M M, SUSLICK K S. Hydrodehalogenation with sonochemically prepared Mo₂C and W₂C[J]. Catalysis Today, 2004, 88(3/4): 139–151.
- [24] HAN Qiang, WANG Zong-hua, XIA Jian-fei, et al. Facile and tunable fabrication of Fe₃O₄/graphene oxide nanocomposites and their application in the magnetic solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental water samples[J]. Talanta, 2012, 101(22): 388–395.

Selective depression and mechanism of polycarboxylic acid in flotation separation of scheelite from fluorite

CHEN Chen^{1,2}, SUN Wei², ZHU Hai-ling², ZHAO Zhong-wei¹, LIU Run-qing²

(1. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China;

2. School of Mineral Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The selective inhibition effects of polyaspartic acid (PASP), polyepoxysuccinic acid (HPMA) and polymaleic acid (PESA) on scheelite and fluorite with sodium oleate (NaOL) were investigated through pure minerals flotation tests. The results show that PASP exhibits the strongest selective depression, followed by HPMA and PESA. The flotation separation of scheelite from fluorite can be achieved in the addition of PASP when pH is higher than 9.5. The real ore flotation tests show that for the feeding containing 0.16% WO₃ and 11.28% CaF₂, when PASP is used as depressant, the WO₃ grade of the obtained rough scheelite concentrate can increase from 0.70% to 1.43% with a recovery of 87.49% through a closed-circuit process of one roughing and one scavenging. And the CaF₂ recovery decreases from 41.17% to 23.27%. The zeta potential measurement, infrared spectroscopic analysis and X-ray photoelectron spectroscopy analysis results indicate that the chemical adsorption of PASP occurs on scheelite and fluorite surface through the interaction between carboxyl and Ca²⁺, and the electrostatic adsorption of PASP also occurs on fluorite surface. In addition, the adsorption of NaOL on fluorite surface is decreased by the adsorption of PASP, but the adsorption of NaOL on scheelite surface is little affected, resulting in the difference in hydrophobicity and floatability.

Key words: scheelite; fluorite; flotation separation; polycarboxylic acid; selective depression

Foundation item: Project(52004333) supported by National Natural Science Foundation of China; Project supported by the Collaborative Innovation Center for Clean and Efficient Utilization of Strategic Metal Mineral Resources, China

Received date: 2020-02-25; **Accepted date:** 2021-08-15

Corresponding author: ZHU Hai-ling; Tel: +86-731-88836406; E-mail: zhuhailing@csu.edu.cn

(编辑 李艳红)