

doi: 10.3969/j.issn.1005-7854.2025.01.009

引用格式: 李悦, 谢贤, 周凌志, 吴雨瑶, 王翔, 李加文, 张守逊. 四川某白钨矿加温浮选试验研究[J]. 矿冶, 2025, 34(1): 66-73.

LI Yue, XIE Xian, ZHOU Lingzhi, WU Yuyao, WANG Xiang, LI Jiawen, ZHANG Shouxun. Experimental Study on Heating Flotation of a Scheelite Ore in Sichuan Province[J]. Mining and Metallurgy, 2025, 34(1): 66-73.

四川某白钨矿加温浮选试验研究

李悦^{1,2,3} 谢贤^{1,2,3} 周凌志^{1,2,3} 吴雨瑶^{1,2,3} 王翔^{1,2,3}
李加文^{1,2,3} 张守逊^{1,2,3}

- (1. 昆明理工大学 国土资源工程学院, 昆明 650093;
2. 省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 昆明 650093;
3. 金属矿尾矿资源绿色综合利用国家地方联合工程研究中心, 昆明 650093)

摘 要: 四川省某白钨矿含 WO_3 0.50%、Cu 0.17%、S 2.14%, 钨全部以独立矿物形式赋存于白钨矿中, 可回收的金属矿物主要白钨矿, 其次是黄铜矿。采用化学成分分析、扫描电镜-能谱分析等手段分析了矿石的性质、白钨矿及脉石矿物的组成及嵌布特性, 分析矿石结构和性质特点, 在此基础上采用“硫化矿浮选-白钨常温粗选-白钨加温精选”的原则流程回收白钨矿。重点开展了浮选工艺参数碳酸钠用量、水玻璃用量、捕收剂种类及用量、加温氢氧化钠用量、加温水玻璃用量对钨回收的影响。结果表明, 长碳羟酸皂化物的混合物(ZL)捕收剂具有较强的捕收能力和较好的选择性, 可提高白钨矿表面的疏水性; 采用加温精选的方法能够有效抑制含钙脉石矿物, 实现白钨矿与含钙脉石的有效分离。在最佳药剂制度的基础上, 开展了“一次粗选、一次扫选、四次精选、精矿扫选(一粗一扫四精一精扫)”的闭路试验, 可获得 WO_3 品位 60.45%、回收率 86.46% 的白钨精矿, 实现对白钨矿的有效回收。

关键词: 白钨矿; 加温浮选; ZL 捕收剂

中图分类号: P579; TD923; TD913 文献标志码: A 文章编号: 1005-7854(2025)01-0066-08

Experimental study on heating flotation of a scheelite ore in sichuan province

LI Yue^{1,2,3} XIE Xian^{1,2,3} ZHOU Lingzhi^{1,2,3} WU Yuyao^{1,2,3} WANG Xiang^{1,2,3}
LI Jiawen^{1,2,3} ZHANG Shouxun^{1,2,3}

- (1. Faculty of Land and Resources Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
2. State Key Laboratory for Clean Utilization of Complex Nonferrous Metal Resources, Kunming 650093, China;
3. Green Comprehensive Utilization of Metal Mine Tailings Resources National Local Joint Engineering Research Center, Kunming 650093, China)

Abstract: A tungsten ore from Sichuan Province contains WO_3 0.50%, Cu 0.17% and S 2.14%. Tungsten in the ore is all present in the form of independent minerals in scheelite. Scheelite is the main recovered metal mineral, followed by chalcopyrite. According to the composition and dissemination characteristics of scheelite and gangue minerals in the ore, the principle process of 'sulfide ore flotation-scheelite roughing at room temperature-scheelite heating cleaning' was adopted. The experimental study on the conditions of sodium carbonate dosage, water glass dosage, collector type and dosage, heating sodium hydroxide dosage and heating water glass dosage was carried out. The experimental results show that ZL collector can improve the hydrophobicity of scheelite surface, and has strong

收稿日期: 2024-01-03

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52174252)

第一作者: 李悦, 硕士研究生, 研究方向为矿产资源综合利用、浮选理论与工艺。E-mail: 1850723348@qq.com

通信作者: 谢贤, 博士, 教授; E-mail: kgxianxie@126.com

collecting ability and good selectivity. The method of heating concentration can effectively inhibit the calcium-containing gangue minerals and realize the effective separation of scheelite and calcium-containing gangue. On the basis of the best reagent system, the closed-circuit test of 'one roughing, one scavenging, four cleaning and one cleaning' was carried out, and the scheelite concentrate with WO_3 grade of 60.45% and recovery rate of 86.46% was obtained, which realized the effective recovery of scheelite.

Key words: scheelite; heating flotation ; ZL collector

钨是一种稀有金属,在地壳中的含量为0.001%,其密度大($19.25 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)、硬度高(莫氏硬度7.5),且拥有极高的熔点(3422°C)和沸点(5930°C),在建筑、能源发电、电子、航空航天、国防等领域有着广泛的应用^[1-3]。目前全球已发现的钨矿物有20余种,其中具有开采价值的只有黑钨矿和白钨矿,黑钨矿约占全球钨矿资源总量的30%,白钨矿约占70%,我国属于钨矿产量和储量大国^[4-7]。白钨矿的可浮性好,常用浮选法回收,但由于白钨矿与含钙脉石矿物溶解度相似,且与捕收剂作用的 Ca^{2+} 活性位点相同,白钨矿与含钙脉石矿物的浮选分离困难^[8,9]。而且白钨矿浮选常用的氧化矿捕收剂选择性较差,需要加入大量的抑制剂才能抑制脉石矿物,而过量的抑制剂不利于白钨矿的浮选^[10]。白钨矿浮选一般包括脱硫浮选、钨粗选和精选。钨粗选一般采用常温浮选,精选分为常温搅拌法和浓浆高温法(又称彼得洛夫法)^[11]。常温搅拌法需要加入大量水玻璃,搅拌时间长达14~16 h,最终经过多级精选获得品质合格的白钨精矿,这种方法选矿成本较低,但对矿石的适应性不及浓浆高温

法,且产品指标波动性较大^[12]。浓浆高温法是将粗精矿浓缩至矿浆浓度为50%~70%,在高温条件下,加入水玻璃搅拌30~60 min,再用水稀释后在室温下浮选,利用矿物间表面吸附的捕收剂解析速度的不同,达到白钨矿与脉石矿物浮选分离的目的^[13,14]。白钨矿加温浮选工艺过程稳定,分选指标良好。本研究通过X射线衍射分析、化学多元素分析等研究矿石的主要化学组成和矿物组成,在此基础上进行钨矿浮选分离可行性试验,选择长碳羟酸皂化物的混合物ZL作为捕收剂,ZL不仅具有更好的选择性和更强捕收能力^[15],而且降低了抑制剂的用量、节约了成本,最终实现了白钨矿的高效回收利用。

1 试验部分

1.1 矿石性质

1.1.1 化学成分

矿样取自四川省某钨矿,含 WO_3 0.50%、Cu 0.17%、S 2.14%,钨是可回收的主要金属矿物,铜、硫等均具有综合利用价值。矿石化学成分见表1。

表1 化学多元素分析结果

Table 1 Chemical multi-element analysis results

/%

成分	Cu	Fe	S	SiO_2	CaO	Al_2O_3	MgO	Na_2O	K_2O	WO_3	Sn
含量	0.17	6.28	2.14	51.34	11.9	9.5	3.72	0.85	1.13	0.46	0.042

1.1.2 矿物组成

采用扫描电镜、X-射线能谱仪对矿石中的矿物颗粒进行分析和统计,确定的矿物组成结果见表2。由表2可知,矿石共由34矿物组成,其中目的元素铜、钨的载体矿物主要为黄铜矿、白钨矿,含量分别为0.48%、0.72%;黝锡矿偶见。其它金属矿物主要为黄铁矿、磁黄铁矿,含量分别为2.82%、2.23%。脉石矿物主要为石英、钾长石、斜长石、绿帘石、钙铝榴石、透闪石、透辉石、白云母、绿泥石、符山石、黑云母、铁辉石、方解石等,其它少量。

1.1.3 矿物的嵌布特征

采用偏光显微镜、X-射线能谱仪、扫描电镜对矿

石中的目的矿物白钨矿的矿物学特征进行分析,结果如图1~2所示。从图1~2可以看出,该矿石有价成分为白钨矿,白钨矿中含钨63.85%,白钨矿呈它形粒状,嵌布粒度悬殊较大,最大至1.2 mm,主要分布于石英、方解石中,最小在1 μm 左右,呈多颗粒、不均匀分布于黄铁矿、磁黄铁矿显微裂缝中。矿石中白钨矿与其它矿物的共生关系简单,且大部分嵌布粒度较粗,在较粗的磨矿细度条件下,即可实现充分解离,有利于选矿回收。

1.2 试验药剂与设备

试验用药剂丁基黄药、丁基铵黑药、松醇油均和ZL为工业纯,无水碳酸钠、NaOH、硅酸钠均为分析

表2 矿物的组成与含量

Table 2 Mineral compositions and contents			/%
序号	矿物名称	分子式	含量
1	黄铜矿	CuFeS_2	0.48
2	黝锡矿	$\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$	偶见
3	黄铁矿	FeS_2	2.82
4	磁黄铁矿	Fe_{1-x}S	2.23
5	闪锌矿	$(\text{Zn}, \text{Fe})\text{S}$	0.07
6	辉钼矿	MoS_2	偶见
7	辉铋矿	Bi_2S_3	0.02
8	锡石	SnO_2	0.06
9	白钨矿	CaWO_4	0.72
10	自然铋	Bi	偶见
11	石英	SiO_2	18.96
12	钾长石	KAlSi_3O_8	2.01
13	斜长石	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	6.52
14	绿帘石	$\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{Fe}, \text{Al})(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}(\text{OH})$	5.25
15	钙铝榴石	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	8.81
16	透闪石	$\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$	3.65
17	透辉石	$\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{Si}_2\text{O}_6)$	19.46
18	白云母	$\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	6.85
19	绿泥石	$(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})(\text{Al}_3\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$	2.83
20	符山石	$\text{Ca}_{10}\text{Mg}_2\text{Al}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{SiO}_4)_5(\text{OH})_4$	8.40
21	黑云母	$\text{K}\{(\text{Mg}, \text{Fe})_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2\}$	1.14
22	电气石	$\text{Na}(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{Al}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}](\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4$	0.28
23	普通角闪石	$\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_5(\text{Al}, \text{Si})_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	0.30
24	铁辉石	$\text{FeMgSi}_2\text{O}_6$	1.50
25	榍石	CaTiSiO_5	0.82
26	方解石	$\text{Ca}(\text{CO}_3)$	4.62
27	白云石	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	0.02
28	铁白云石	$\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mg})(\text{CO}_3)_2$	0.21
29	菱铁矿	$\text{Fe}(\text{CO}_3)$	0.44
30	萤石	CaF_2	0.57
31	锐钛矿	TiO_2	0.04
32	磁铁矿	Fe_3O_4	0.47
33	赤铁矿	Fe_2O_3	0.30
34	钛铁矿	FeTiO_3	0.15
合计			100.0

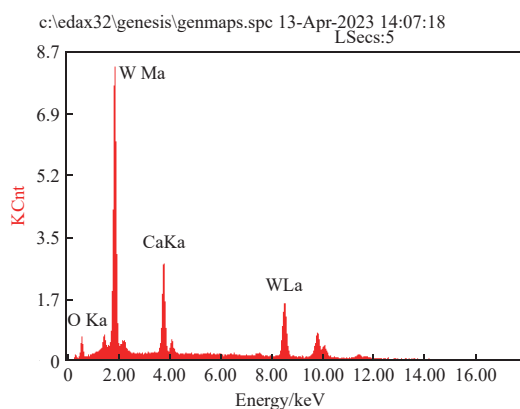


图1 原矿X-射线能谱分析图谱

Fig. 1 X-ray energy spectrum analysis of raw ore

纯,所有试验用水均为自来水。

试验设备主要有电子秤、锥型球磨机、XFD挂槽

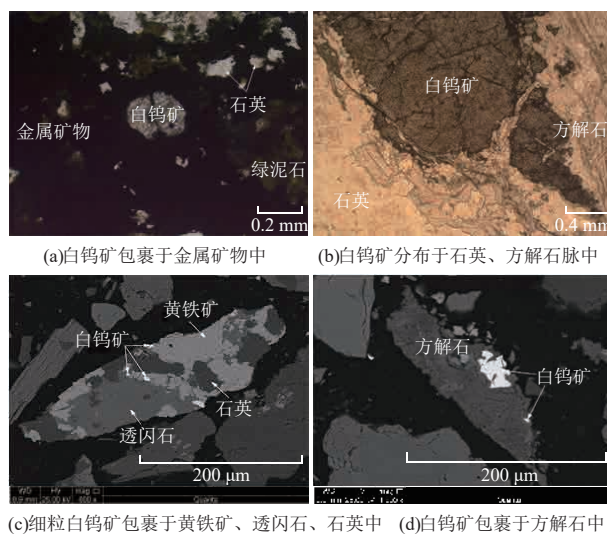


图2 白钨矿嵌布特征图

Fig. 2 Dissemination characteristics of scheelite

系列浮选机、真空过滤机、电热恒温干燥箱。

1.3 试验原则流程

由于矿石中含有硫化矿,需将硫化矿预先浮出,再对脱硫尾矿进行白钨矿浮选试验。矿石中含有石英、透辉石和方解石等脉石矿物,这些脉石矿物可浮性很好,浮选时容易与白钨矿一同上浮,降低白钨精矿的品位和回收率。根据探索试验结果,确定了白钨矿浮选的原则工艺流程如图3所示。

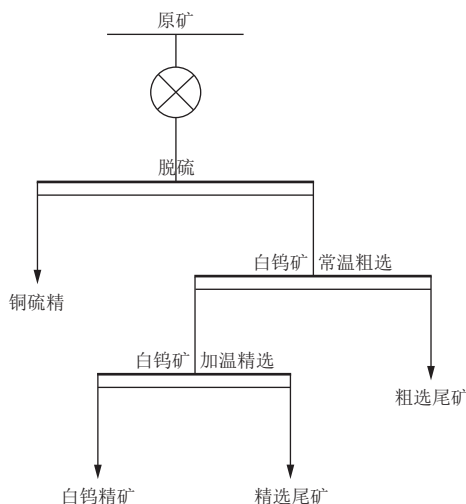


图3 白钨矿浮选原则工艺流程图

Fig. 3 Principle flowsheet of cheelite flotation process

2 试验结果与讨论

2.1 脱硫试验

原矿中的硫化矿主要是黄铜矿和黄铁矿,为了降低硫化矿对白钨矿浮选的影响,需在硫化矿浮选时最大限度地脱除所有硫化矿物。试验发现,在丁基黄药+

丁基铵黑药用量为 $120\text{ g}\cdot\text{t}^{-1}+40\text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$ 、松醇油用量为 $30\text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$ 时,采用“一粗一扫”的浮选流程,可得到最佳脱硫效果。试验结果见表3。由表3可知,原矿经过

脱硫试验,可获得含Cu 1.89%、含S 21.11%, Cu回收率93.01%、S回收率94.25%的铜硫精矿,钨在铜硫精矿中的损失仅为4.18%,尾矿含硫仅0.134%。

表3 脱硫试验结果

Table 3 Desulfurization test results

产品	产率	品位			回收率		
		Cu	S	WO ₃	Cu	S	WO ₃
精矿	8.37	1.890	24.110	0.230	93.01	94.25	4.18
尾矿	91.63	0.013	0.134	0.481	6.99	5.75	95.82
给矿	100.0	0.170	2.140	0.460	100.0	100.0	100.0

2.2 白钨常温粗选试验

采用优先浮硫化矿再浮白钨矿的原则流程,为了确定白钨矿粗选的最佳药剂制度,分别进行了碳酸钠、水玻璃、捕收剂种类及用量试验,每种试剂加入后各搅拌3 min,浮选时间为6 min。

2.2.1 碳酸钠用量试验

矿浆环境的酸碱性(pH值)是浮选过程中的关键因素,直接影响矿物表面的活性以及浮选药剂与矿物表面的相互作用机制,适宜的pH值对浮选指标具有显著影响。对于含有较多可溶性或微溶性矿物的矿石,碳酸钠是一种较为理想的pH值调整剂,它不仅能够有效调节矿浆的pH值,还能够消除矿浆中难免离子对白钨矿浮选过程的负面影响,显著增强细粒钨矿物的可浮性,从而提升白钨矿的回收率^[16, 17]。本试验在水玻璃用量为 $2\,000\text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$ 、ZL用量为 $400\text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$ 的条件下,系统研究了碳酸钠用量对WO₃品位及回收率的影响,试验结果如图4所示。

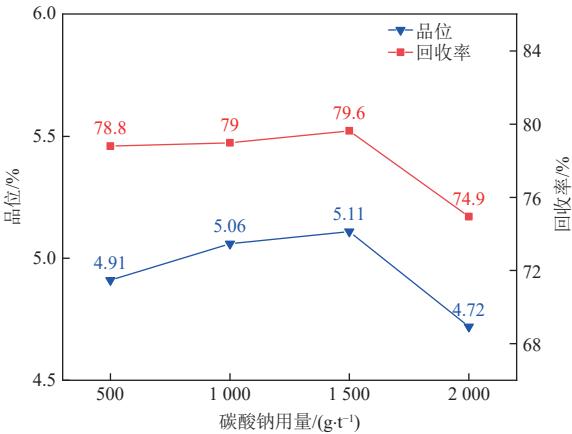


图4 碳酸钠用量试验结果

Fig. 4 Sodium carbonate dosage test results

从图4可以看出,随着碳酸钠用量的增加(即矿浆pH值的升高),WO₃的品位及回收率在初始阶段变化不显著,但当碳酸钠用量超过 $1\,500\text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$ 时,

WO₃品位和回收率均呈现明显下降趋势。因此,本研究确定碳酸钠的最佳用量为 $500\text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$ 。在此条件下,矿浆pH值约为9.5,钨粗精矿中WO₃品位达到4.91%,回收率为78.79%。

2.2.2 粗选水玻璃用量条件试验

白钨矿浮选的主要难点在于白钨矿与含钙脉石矿物的有效分离。水玻璃作为一种常用的浮选药剂,即可作为矿泥的有效分散剂,也是白钨矿浮选中广泛使用的抑制剂,其主要作用是抑制石英和含钙脉石矿物的上浮^[18, 19]。本试验在碳酸钠用量为 $500\text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$ 、ZL用量为 $400\text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$ 的条件下,系统研究了水玻璃用量对WO₃品位及回收率的影响,试验结果如图5所示。

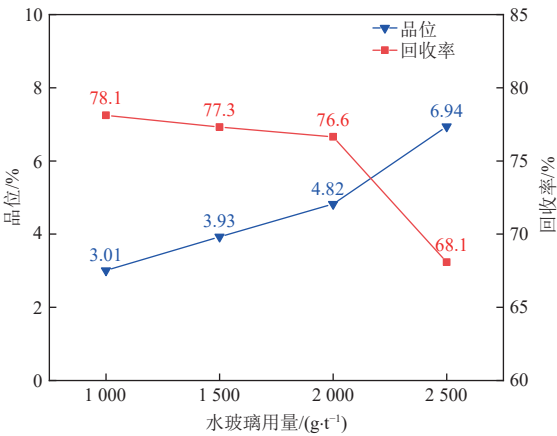


图5 粗选水玻璃用量试验结果

Fig. 5 Coarse water glass dosage test results

由图5可知,当水玻璃用量较低时,钨粗精矿中WO₃品位只有3.01%,这表明水玻璃用量较低时,不能有效抑制大量的含钙矿物。随着水玻璃用量的增加,钨粗精矿中WO₃的品位呈上升趋势,回收率呈下降趋势,并且在 $2\,000\text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$ 后下降明显,因此选择水玻璃用量为 $2\,000\text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$ 。此时,钨粗精矿中WO₃品位为4.82%、回收率为76.65%。

2.2.3 粗选捕收剂种类及用量试验

试验用捕收剂在苯甲+油酸钠、十二胺+油酸钠、十二烷基+油酸钠和ZL之间进行选择,油酸钠是最常用的氧化矿捕收剂,捕收能力强,但不耐低温,需要与其它捕收剂协同作用。ZL是一种长碳羟酸皂化物的混合物,能与白钨矿形成络合物,大幅提高白钨矿表面的疏水性,具有较强的捕收能力和选择性^[15,20]。在碳酸钠用量 $500\text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$,水玻璃用量 $2\,000\text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$ 的条件下,对比分析了两种不同捕收剂对 WO_3 品位及回收率的影响,结果如图6所示。

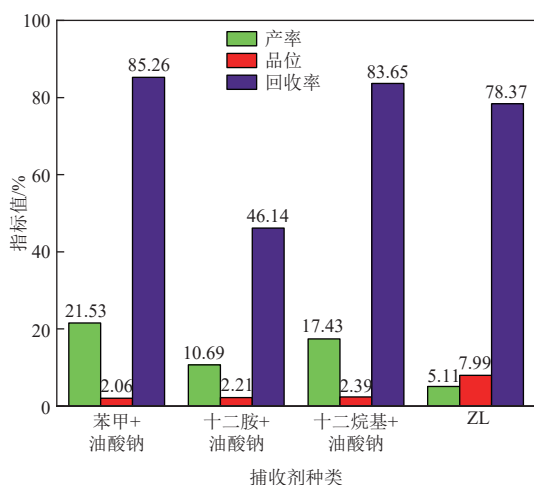


图6 捕收剂种类试验结果

Fig. 6 Types of collectors test results

从图6可以看出,在相同药剂用量下,苯甲+油酸钠和十二烷基+油酸钠的捕收能力较强,但选择性较弱,钨粗精矿 WO_3 品位仅有2.06%和2.39%;ZL的捕收能力略弱,但选择性最好,能得到品位7.99%、回收率78.37%的钨粗精矿,因此选用ZL作为钨浮选的捕收剂。

2.2.4 捕收剂ZL用量试验

捕收剂种类试验确定了以ZL作为钨的捕收剂,在碳酸钠用量 $500\text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$,水玻璃用量 $2\,000\text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$ 的条件下,对比分析ZL用量对 WO_3 品位及回收率的影响,结果如图7所示。

由图7可知,在ZL用量较低时,钨粗精矿中 WO_3 回收率较低,仅有75.53%,表明此时捕收剂用量偏低。随着捕收剂ZL用量的增加,钨粗精矿中 WO_3 回收率呈上升趋势,当ZL用量大于 $500\text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$ 时, WO_3 回收率基本保持不变,因此选择捕收剂ZL用量为 $500\text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$ 。此时,钨粗精矿中 WO_3 品位为4.64%、回收率为81.14%。

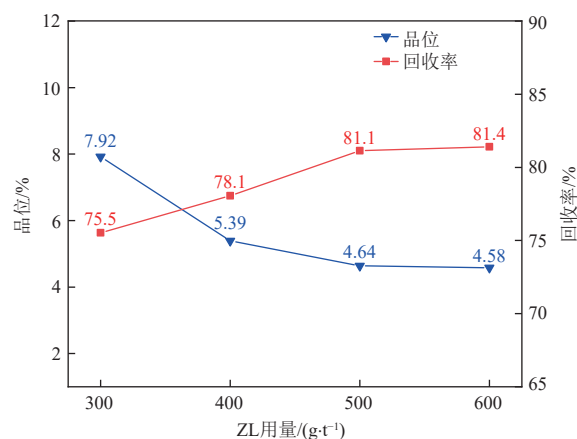


图7 ZL用量试验结果

Fig. 7 ZL collector dosage test results

2.3 白钨加温精选条件试验

白钨矿精选采用浓浆高温法,在搅拌浓度50%、温度 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、搅拌时间1 h的条件下,分别考察氢氧化钠用量和水玻璃用量对白钨矿加温精选的影响,并在最佳药剂制度下进行闭路试验。白钨矿加温精选试验流程图见图8。

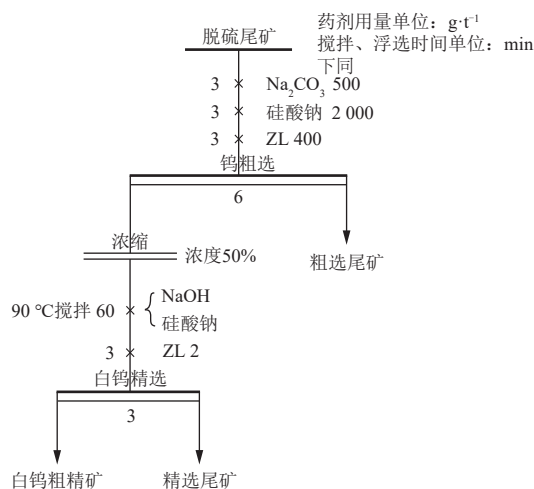


图8 白钨矿加温精选试验流程图

Fig. 8 Flowsheet of heating concentration test

2.3.1 NaOH用量试验

加温精选对矿浆的pH值要求较高,若继续使用碳酸钠作为pH值调整剂,用量很大且达不到pH值要求^[21]。NaOH比碳酸钠能更快地调节矿浆pH值,并且适用于方解石含量低的白钨矿石^[22],白钨粗精矿的伴生含钙矿物较少,因此加温时pH调整剂改用NaOH。试验在ZL用量 $2\text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$,水玻璃用量 $3\,000\text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$ 的条件下,对比分析了NaOH用量对 WO_3 品位及回收率的影响,结果如图9所示。

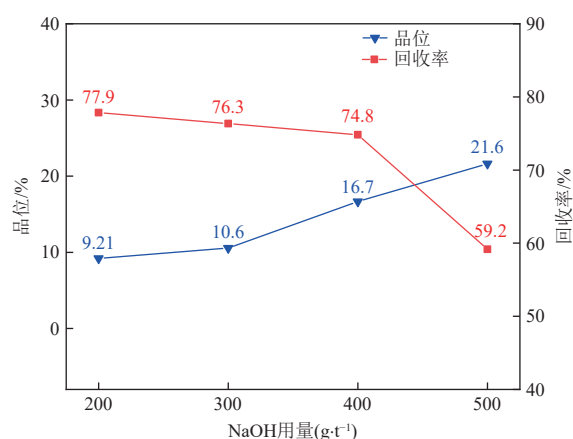


图9 NaOH用量试验结果

Fig. 9 NaOH dosage test results

由图9可知, NaOH用量较低时, 白钨粗精矿的品位只有9.21%。随着用量增加, 白钨粗精矿的品位呈上升趋势, 回收率呈下降趋势, 在400 g·t⁻¹之后, 回收率下降明显, 因此选择NaOH用量为400 g·t⁻¹。此时, 白钨粗精矿中WO₃品位为16.67%、回收率为74.84%。

2.3.2 精选水玻璃用量试验

随着温度的升高, 水玻璃抑制作用会加强, 这时矿浆与水玻璃的搅拌时间十分关键, 并且水玻璃比捕收剂早加入, 抑制作用更强^[23]。在上述试验的基础上, 进行水玻璃用量试验。试验在ZL用量2 g·t⁻¹、NaOH用量400 g·t⁻¹的条件下, 对比分析了水玻璃用量对WO₃品位及回收率的影响, 结果如图10所示。

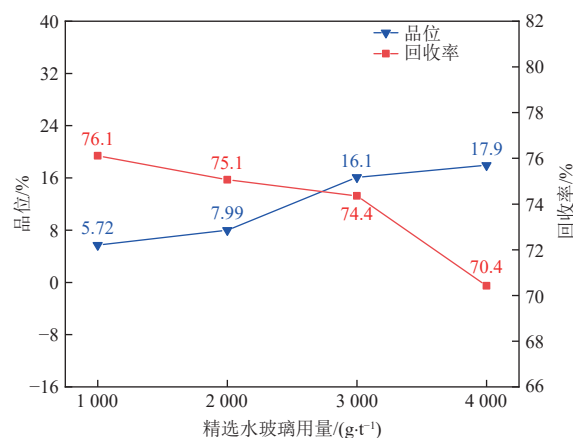


图10 水玻璃用量试验结果

Fig. 10 Sodium Silicate dosage test results

由图10可知, 水玻璃用量较低时, 白钨粗精矿中WO₃品位只有5.72%, 说明此时水玻璃用量偏低, 随着水玻璃用量的增加, 白钨粗精矿品位呈上升趋势, 回收率呈下降趋势, 用量超过3000 g·t⁻¹, 回收率下降明

显, 因此选择抑制剂水玻璃用量为3000 g·t⁻¹。此时, 白钨粗精矿中WO₃品位为16.11%、回收率为74.36%。

2.4 闭路试验

在磨矿细度-0.074 mm占比65%及最佳药剂制度条件下, 进行一次粗选、一次扫选、四次精选、一次精扫选(一粗一扫四精一扫)的闭路试验, 试验流程图见图11, 试验结果见表4。由表4可知, 采用图11的闭路流程, 最终可获得WO₃品位60.45%、回收率86.46%的白钨精矿, 可实现钨的有效回收。

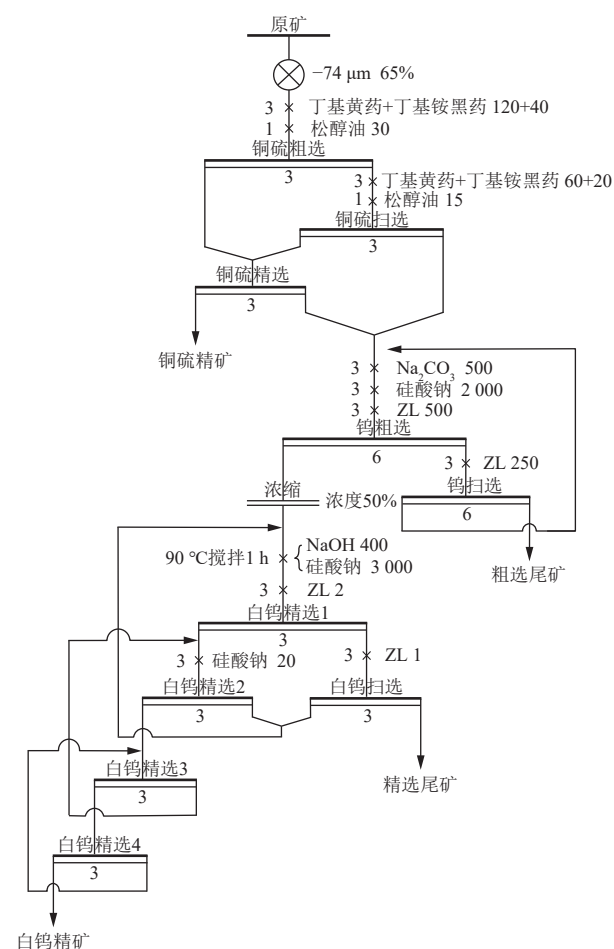


图11 钨闭路试验流程图

Fig. 11 Flowsheet of tungsten closed-circuit test

表4 钨闭路试验结果

产品	产率	品位	回收率
		WO ₃	WO ₃
铜硫精矿	8.29	0.201	3.26
WO ₃ 精矿	0.73	60.450	86.46
精选尾矿	9.81	0.130	2.50
粗选尾矿	81.17	0.049	7.78
合计	100.0	0.511	100.0

3 结论

1) 矿石中钨全部以独立矿物的形式赋存于白钨矿中, 原矿 WO_3 品位 0.50%, Cu 主要以黄铜矿的形式存在, Cu 品位 0.17%, S 主要以黄铁矿的形式存在, S 品位 2.14%, 主要脉石矿物为石英、透辉石、钙铝榴石、符山石、白云母、斜长石、绿帘石、方解石等, 含钙脉石矿物总含量就较高, 分选具有一定的难度。

2) 白钨粗选以碳酸钠作为 pH 值调整剂, 水玻璃作为抑制剂, ZL 作为捕收剂; 白钨精选以氢氧化钠作为 pH 值调整剂, 水玻璃作为抑制剂, ZL 作为捕收剂; 通过常温粗选—加温精选的工艺流程可实现白钨矿与脉石矿物的有效分离。

3) 采用硫化矿浮选—白钨粗选—白钨加温精选的工艺流程, 在磨矿细度 -0.074 mm 占 65% 及最佳药剂制度条件下, 进行一次粗选、一次扫选、四次精选、一次精扫选(一粗一扫四精一扫)的闭路试验, 最终可获得品位 60.45%、回收率 86.46% 的白钨精矿, 实现钨的有效回收。

参考文献

- [1] 赵中伟, 孙丰龙, 杨金洪, 等. 我国钨资源、技术和产业发展现状与展望[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(9): 1902-1916.
ZHAO Z W, SUN F L, YANG J H, et al. Development status and prospect of tungsten resources, technology and industry in China[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2019, 29(9): 1902-1916.
- [2] YANG X. Beneficiation studies of tungsten ores – a review[J]. Minerals Engineering, 2018, 125. DOI: 10.1016/j.mineng.2018.06.001.
- [3] 张洪川, 高辉, 王建国, 等. 全球钨资源供需格局分析及对策建议[J]. 中国矿业, 2015, 24(增刊1): 1-5.
ZHANG H C, GAO H, WANG J G, et al. Global tungsten resources supply and demand pattern analysis and countermeasures [J]. China Mining Industry, 2015, 24(Sup. 1): 1-5.
- [4] LIU H, LIU H L, NIE C X, et al. Comprehensive treatments of tungsten slags in China: a critical review[J]. Journal of Environmental Management, 2020, 270. DOI: 10.1016/j.jenvman.2020.110927.
- [5] 邱崇洋. 我国钨资源储备机制和相关政策研究[J]. 中国金属通报, 2022(3): 1-3.
QIU C Y. Research on China's tungsten resource reserve mechanism and related policies[J]. China Metal Bulletin, 2022(3): 1-3.
- [6] HAN Z D, ARTEM G, MANSOUR E. A review of tungsten resources and potential extraction from mine waste[J]. Minerals, 2021, 11(7). DOI: 10.3390/min11070701.
- [7] 杨坤, 高亮, 陈浩林. 云南省钨产业现状及展望[J]. 有色金属设计, 2023, 50(1): 16-19, 23.
YANG K, GAO L, CHEN H L. Present situation and prospect of tungsten industry in Yunnan province[J]. Nonferrous Metal Design, 2023, 50(1): 16-19, 23.
- [8] GAO Y S, GAO Z Y, SUN W, et al. Selective flotation of scheelite from calcite: a novel reagent scheme[J]. International Journal of Mineral Processing, 2016, 154-159.
- [9] 晋秋, 章晓林, 杨明臣. 某难处理白钨矿加温浮选试验研究[J]. 矿冶, 2019, 28(2): 32-36.
JIN Q, ZHANG X L, YANG M C. Experimental study on heated flotation of a refractory scheelite[J]. Mining and Metallurgy, 2019, 28(2): 32-36.
- [10] GAO Z Y, BAI D, SUN W, et al. Selective flotation of scheelite from calcite and fluorite using a collector mixture[J]. Minerals Engineering, 2015, 72. DOI: 10.1016/J.MINEG.2014.12.025.
- [11] 宋振国, 孙传尧, 王中明, 等. 中国钨矿选矿工艺现状及展望[J]. 矿冶, 2011, 20(1): 1-7, 19.
SONG Z G, SUN C Y, WANG Z M, et al. Present situation and prospect of tungsten ore dressing process in China[J]. Mining and Metallurgy, 2011, 20(1): 1-7, 19.
- [12] 邱廷省, 宋宜富, 邱仙辉, 等. 白钨矿浮选体系中大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): 1527-1534.
QIU T S, SONG Y F, QIU X H, et al. Inhibition performance of macromolecular organic depressants in scheelite flotation system[J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27(7): 1527-1534.
- [13] WANG X, QIN W Q, JIAO F, et al. Review of tungsten resource reserves, tungsten concentrate production and tungsten beneficiation technology in China[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2022, 32(7): 2318-2338.
- [14] 卢元伟. 湖北某铜硫钨多金属矿选矿试验研究[J]. 湖南有色金属, 2023, 39(3): 20-23, 38.
LU Y W. Experimental study on beneficiation of a copper-sulfur-tungsten polymetallic ore in Hubei[J]. Hunan non-ferrous metals, 2023, 39(3): 20-23, 38.
- [15] 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(3): 231-233.
ZENG Q J, LIN R X, ZHANG X H. Research and

- application of ZL collector in scheelite flotation[J]. Research and Application of Materials, 2007(3): 231-233.
- [16] 王小生, 高湘海, 龙冰, 等. 湖南柿竹园柴山井下复杂低品位多金属原矿白钨矿选矿工艺研究[J]. 矿冶, 2016, 25(6): 27-31.
- WANG X S, GAO X H, LONG B, et al. Hunan Shizhuyuan Chaishan underground complex low grade polymetallic ore scheelite beneficiation process research[J]. Mining and Metallurgy, 2016, 25(6): 27-31.
- [17] 王纪镇, 印万忠, 孙忠梅. 碳酸钠对白钨矿自载体浮选的影响及机理[J]. 工程科学学报, 2019, 41(2): 174-180.
- WANG J Z, YIN W Z, SUN Z M. Effect and mechanism of sodium carbonate on self-carrier flotation of scheelite[J]. Journal of Engineering Science, 2019, 41(2): 174-180.
- [18] 李小康, 张英, 管侦皓, 等. 白钨矿浮选药剂研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2022, 42(2): 14-24.
- LI X K, ZHANG Y, GUAN Z H, et al. Research progress of flotation reagents for scheelite[J]. Mineral Protection and Utilization, 2022, 42(2): 14-24.
- [19] 杨晓峰, 刘全军, 张宏伟. 硅酸钠在白钨矿精选过程中的抑制机理研究[J]. 矿冶, 2017, 26(3): 9-12, 18.
- YANG X F, LIU Q J, ZHANG H W. Study on the inhibition mechanism of sodium silicate in the process of scheelite concentration[J]. Mining and Metallurgy, 2017, 26(3): 9-12, 18.
- [20] 倪章元, 顾帼华, 陈雄, 等. ZL捕收剂浮选分离白钨矿与含钙脉石矿物的研究[J]. 矿冶工程, 2014, 34(5): 62-65, 69.
- NI Z Y, GU G H, CHEN X, et al. Study on flotation separation of scheelite and calcium-bearing gangue minerals by ZL collector[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2014, 34(5): 62-65, 69.
- [21] 俞献林, 杨长安, 张登超. 某复杂含泥白钨矿常温浮选试验研究[J]. 中国钨业, 2022, 37(2): 16-22.
- YU X L, YANG C A, ZHANG D C. Experimental study on flotation of a complex muddy scheelite at room temperature[J]. China Tungsten Industry, 2022, 37(2): 16-22.
- [22] 周源, 吴燕玲. 白钨浮选的研究现状[J]. 中国钨业, 2013, 28(1): 19-24.
- ZHOU Y, WU Y L. Research status of scheelite flotation[J]. Tungsten industry in China, 2013, 28(1): 19-24.
- [23] 张旭, 李占成, 戴惠新. 白钨矿浮选药剂的使用现状及展望[J]. 矿业快报, 2008(9): 9-11.
- ZHANG X, LI Z C, DAI H X. Present situation and prospect of scheelite flotation reagents[J]. Mining Express, 2008(9): 9-11.