doi: 10.20239/j.issn.1671-9492.2026.08.013

钨矿浮选技术的发展与变革

邓朝政[1],孙 伟[1,2,3],付君浩[1],韩海生[1,2,3],车文芳[1],陈明星[1],陈克锋[3]

(1. 中南大学 资源加工与生物工程学院,长沙 410083;
2. 矿物加工科学与技术全国重点实验室,北京 102628;
3. 湖南省战略性稀有稀散金属资源高效利用工程技术研究中心,湖南 郴州 423000)

摘 要:钨矿是我国独具优势的关键战略矿产资源,优质易选黑钨矿资源已逐步枯竭,复杂难处理白钨矿、黑白钨共生矿现已成为主要开发对象。近三十年来,国内钨矿浮选技术持续迭代升级,先后形成四类主流工艺:脂肪酸粗选—加温精选、脂肪酸粗选—常温精选、螯合剂基黑白钨混合浮选、金属-有机配合物常温浮选。脂肪酸类药剂捕收性能突出、工业化体系完善,但对萤石、方解石等含钙脉石分选选择性不足,生产过程需投加大量水玻璃或采用彼得洛夫加温流程;螯合剂工艺可同步回收白钨与黑钨矿物,支撑柿竹园法实现规模化工业应用;金属-有机配合物依靠金属离子与有机配体预先配位组装,大幅提升钨矿物分选选择性,可在常温下分选复杂钨矿,兼具工艺流程简短、水玻璃消耗低、选矿尾水便于循环回用等优势,已在湖南柿竹园、黄沙坪等大型矿山落地推广,为复杂钨矿高效分选提供全新技术路径。现阶段金属-有机配合物捕收剂仍存在用量偏大、生产成本偏高等问题,后续需建立药剂分子结构与浮选性能的定量构效关系,依托人工智能技术开发新型浮选药剂,以此提升药剂利用效率与复杂矿石适配能力。

关键词:钨矿浮选;脂肪酸法;螯合剂法;金属-有机配合物;多配体捕收剂

中图分类号:TD952 **文献标志码:**A **文章编号:**1671-9492(2026)08-0143-16

Advances and Evolution of Tungsten Ore Flotation Technology

Deng Chaozheng[1], Sun Wei[1,2,3], Fu Junhao[1], Han Haisheng[1,2,3], Che Wenfang[1], Chen Mingxing[1], Chen Kefeng[3]

(1. School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China;
2. State Key Laboratory of Mineral Processing, Beijing 102628, China;
3. Hunan Engineering Research Center for Efficient Utilization of Strategic Rare and Dispersed Metal Resources, Chenzhou 423000, Hunan, China)

Abstract: Tungsten ore is a vital strategic mineral resource with unique advantages in China. High-grade and easily separable wolframite reserves have been gradually depleted, and complex refractory scheelite and mixed wolframite-scheelite ores have become the primary mining targets. Over the past three decades, domestic tungsten ore flotation technologies have undergone continuous iterative upgrading, and four mainstream processes have been developed successively: fatty acid roughing combined with heated cleaning, fatty acid roughing combined with ambient-temperature cleaning, chelating-agent-based bulk flotation of scheelite and wolframite, and ambient-temperature flotation based on metal-organic complexes. Fatty acid collectors feature excellent collecting performance and a mature industrial system, yet they exhibit poor separation selectivity against calcium-bearing gangue such as fluorite and calcite, requiring large dosages of sodium silicate or the classic Petrov heating process in production. The chelating-agent process enables simultaneous recovery of scheelite and wolframite, supporting the large-scale industrial application of the Shizhuyuan process. Pre-assembled metal-organic complexes formed

收稿日期:2026-07-30
基金项目:国家自然科学基金面上项目(52374291);国家自然科学基金委区域联合基金重点项目(U24A2093);国家重点研发计划项目(2024YFC2909701)
作者简介:邓朝政(1997—),男,山东菏泽人,博士研究生,主要从事钨矿浮选药剂与分选工艺研究。
通信作者:孙 伟(1973—),男,河北邯郸人,教授,博士,博士生导师,主要从事浮选界面化学、浮选药剂分子设计和浮选装备等领域的研究工作。

by metal ions and organic ligands greatly improve the separation selectivity of tungsten minerals, realizing efficient separation of complex tungsten ores at ambient temperature. This technology boasts a simplified flowsheet, low sodium silicate consumption and easily recyclable process water. It has been put into industrial promotion in large-scale mines including Shizhuyuan and Huangshaping in Hunan Province, offering a brand-new technical route for high-efficiency separation of complex tungsten ores. At present, metal-organic complex collectors still suffer from excessive reagent dosage and relatively high production cost. Future research shall establish the quantitative structure-performance relationship between reagent molecular structure and flotation performance, develop novel flotation reagents with the aid of artificial intelligence, and thereby improve reagent utilization efficiency and adaptability to complex ores.

Key words: tungsten ore flotation; fatty acid flotation process; chelating collector process; metal-organic complexes; multi-ligand collectors

0 引言

钨是理化性能优异的关键战略金属，凭借高熔点、高硬度、优良耐磨与耐腐蚀特性，广泛应用于国防军工、航空航天、电子信息、高端装备制造等诸多领域[1]。2023年国内钨矿储量299.56万t(以WO_3计)，储量规模位居全球首位[2-3]。我国钨资源集中分布于湖南、江西、河南三地，三地合计储量占全国总储量的61%[4-5]，南岭成矿带是国内钨矿核心富集区与远景资源基地。

随着长期开采，优质易选黑钨矿资源持续缩减，低品位、细粒嵌布、共生关系复杂的白钨矿与黑白钨共生矿已成为钨资源开发主体[6]。此类矿石常伴生萤石、钼、铋、锡等有价矿物，脉石矿物以方解石、白云石、硅酸盐矿物为主。矿物嵌布复杂，白钨矿与含钙脉石表面理化性质相近，大幅提升高效浮选分离难度，分选效果高度依赖浮选药剂的选择性。白钨矿表面分布大量钙活性位点，易与脂肪酸类捕收剂结合；而方解石、萤石等含钙脉石存在同类活性位点，直接导致传统脂肪酸药剂分选选择性较差[7]。与此同时，白钨矿、黑钨矿在晶体结构、表面元素组成、界面反应活性上差异显著，单一常规捕收剂难以同步实现两类钨矿物高效回收[8]。

针对上述分选难题，国内外学者开展了大量基础机理研究与工艺技术开发，逐步形成脂肪酸粗选—加温精选、脂肪酸粗选—常温精选、螯合剂基黑白钨混合浮选、金属-有机配合物常温浮选四大工艺体系，显著提升钨矿资源综合利用水平。本文以钨矿浮选技术迭代脉络为主线，系统综述脂肪酸、螯合剂、金属-有机配合物三类捕收剂的发展历程、界面作用机理与典型矿山应用实例，对比分析各药剂体系的优势与局限性，并对钨矿浮选药剂及工艺后续发展方向作出展望。

1 脂肪酸法浮选工艺

脂肪酸法是白钨矿浮选中应用较早且较为广泛的一类工艺，其主要特征为粗选阶段采用脂肪酸及其皂类作为捕收剂，依靠白钨矿与脉石矿物表面性质差异完成白钨矿初步富集。常用捕收剂包括油酸、油酸钠、氧化石蜡皂及改性脂肪酸类药剂。脂肪酸捕收剂对含钙矿物捕收能力较强，白钨矿粗精矿易夹带方解石、萤石等含钙脉石，因此粗精矿精选分离是决定最终精矿质量的关键环节。依据粗精矿精选阶段的调浆温度、矿浆浓度及药剂制度，脂肪酸法分为加温浮选、常温浮选两类工艺。两类工艺粗选均使用脂肪酸类药剂捕收白钨矿，核心差异集中在粗精矿后续处理与精选方式。

1.1 加温浮选工艺

1.1.1 加温浮选法原理

加温浮选法属于脂肪酸法白钨浮选工艺，其粗选阶段采用脂肪酸及其皂类作为捕收剂，使白钨矿表面疏水化并随气泡上浮，从原矿中获得白钨粗精矿。由于白钨矿、方解石和萤石等含钙矿物表面均存在钙活性位点，脂肪酸捕收剂对这些矿物均具有较强的捕收作用，因此粗选所得精矿中通常夹带较多含钙脉石，难以直接获得合格的白钨精矿。加温浮选的核心是在脂肪酸粗选的基础上，通过浓浆高温调浆选择性削弱含钙脉石的可浮性，实现白钨矿与方解石、萤石等矿物的进一步分离。

加温浮选又称彼得洛夫浓浆高温法或浓浆高温法，由苏联专家彼得洛夫于20世纪40年代末提出，并于20世纪40年代末至70年代初广泛应用于白钨矿浮选中[9]。该方法以高矿浆浓度、高温、高水玻璃用量和强碱性调浆为主要特点，生产过程中通常需要采用蒸汽对矿浆进行加热。经典工艺首先将白钨粗精

矿浓缩至质量分数50%～70%，随后将矿浆加热至85～95 ℃，加入30～80 kg/t水玻璃，并在高浓度和高温条件下强烈搅拌30 min以上。高温和浓浆条件可强化水玻璃与矿物表面的作用，促进脂肪酸捕收剂从方解石、萤石等脉石矿物表面解吸，同时增强水玻璃对脉石矿物的亲水抑制作用。由于脂肪酸捕收剂在白钨矿表面的作用相对稳定，调浆后白钨矿仍保持一定的可浮性，而含钙脉石的可浮性显著降低。高温调浆完成后，矿浆经稀释进入常规精选作业，最终获得白钨精矿。

在常规加温精选过程中，通常仅加入水玻璃作为主要脱药剂和脉石抑制剂，通过浓浆高温调浆促进脂肪酸捕收剂从方解石、萤石等含钙脉石表面解吸，并降低其后续可浮性。随着矿石性质和生产条件的变化，部分选厂对传统药剂制度进行了针对性调整。例如，在脉石矿物较难抑制或矿浆中难免离子影响较强时，可配合加入硫化钠，以强化含钙脉石表面捕收剂的解吸并减弱难免离子的干扰[10]；在矿浆pH不适宜或白钨矿可浮性不足时，也可根据需要加入氢氧化钠调节矿浆环境，或补加少量脂肪酸类捕收剂改善白钨矿的浮选效果[11]。因此，水玻璃是加温精选中的基础药剂，而硫化钠、氢氧化钠和脂肪酸类捕收剂主要用于特定矿石性质或工艺条件下的辅助调节。

1.1.2　加温浮选法应用实例

加温浮选法在我国白钨矿选矿生产中应用较早，洛阳栾川钼业集团、湖南瑶岗仙矿业有限责任公司均采用该工艺。瑶岗仙矿业加温浮选流程代表性较强，下文重点介绍其工艺流程、药剂制度及生产指标。

瑶岗仙矿业坐落于湖南省郴州市，原矿含WO_3 0.42%、CaF_2 6.88%，钨矿物以白钨矿为主；伴生金属矿物包含黄铁矿、辉银矿，非金属脉石矿物有长石、萤石、方解石、云母。矿石化学元素分析结果如表1所示。

表1　瑶岗仙原矿主要化学组分分析结果

Table 1　Results of main chemical component analysis of the Yaogangxian raw ore　/%

组分	WO_3	CaF_2	$CaCO_3$	Na_2O	K_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	S
含量	0.42	6.88	14.32	0.66	4.19	6.89	2.97	38.91	0.54

瑶岗仙矿业白钨浮选采用“脂肪酸粗选—加温精选”工艺流程。由图1可知，硫尾矿添加碳酸钠、水玻璃、ZL脂肪酸捕收剂调浆后，进入一粗、一精、两扫粗选流程。粗选精矿经精选后获得白钨粗精矿，两段扫选用于进一步回收尾矿中的白钨矿物，扫选中矿循序返回前序作业，最终扫选尾矿作为钨尾矿外排。

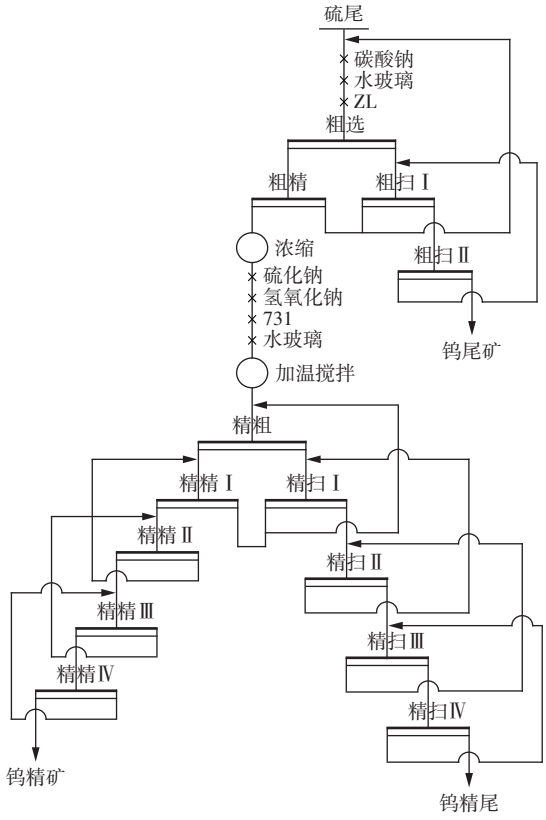


图1　瑶岗仙矿白钨浮选试验流程

Fig. 1　Flowsheet of the scheelite flotation tests at Yaogangxian Mine

所得白钨粗精矿经浓缩，依次加入硫化钠、氢氧化钠、731、水玻璃，加温完成强化调浆。调浆矿浆进入四段精选、四段扫选组成的精选流程，各级中矿按顺序返回前端对应作业，以强化白钨矿回收并逐步脱除脉石矿物。最终，精选Ⅳ泡沫产品作为白钨精矿产出，扫选Ⅳ尾矿作为钨精尾排出。

1.2　常温浮选工艺

1.2.1　常温浮选法原理

常温浮选法于20世纪70年代初开始应用，早期主要采用731等氧化石蜡皂类药剂作为捕收剂，在常温条件下实现白钨矿的浮选回收。该方法通常利用碳酸钠与水玻璃的协同调节作用，控制矿浆碱度及硅酸根组分的分布，使具有抑制作用的$HSiO_3^-$维持在适宜浓度范围，从而增强水玻璃对白钨矿伴生脉石的选择性抑制，提升粗选富集效果。

常温精选通常向白钨粗精矿中投加足量水玻璃，经30 min以上强力搅拌后直接浮选。其分选原理为：水玻璃可优先吸附于方解石等含钙脉石表面，与脉石表面已吸附的脂肪酸捕收剂产生竞争吸附，降低脉石矿物表面疏水性。相较于方解石，白钨矿表面吸附的脂肪酸捕收剂稳定性更强，有效扩大了白钨矿与含钙脉石

的可浮性差异。对于矿物组成简单、含钙脉石含量低的白钨矿石,单独使用水玻璃即可达到良好分选效果。

与加温浮选相比,常温浮选无需蒸汽加热,具备流程简易、能耗低、操作便捷的优势,但传统药剂制度对矿石性质适应性较差,早期仅适用于白钨-石英型矽卡岩矿石。叶雪均[12]分别对白钨-石英型、白钨-萤石-方解石型矿石开展常温浮选试验,结果表明,常温精选具备可行性,但处理复杂含钙脉石矿石时,精矿品位与回收率偏低。

随着高选择性捕收剂与组合抑制剂的不断发展,常温浮选适配复杂白钨矿石的应用范围逐步拓宽。杨杰等[13]针对WO_3品位0.32%、$CaCO_3$含量10.55%的含钙白钨矿,采用“常温粗选—粗精矿浓缩—水玻璃长时间调浆—多段常温精选”工艺流程。小型试验获得WO_3品位46.57%、回收率88.78%的白钨精矿,工业试验获得WO_3品位44.32%、回收率86.88%的生产指标。俞献林等[14]以铜浮选尾矿经毛毯机预富集得到的复杂含泥矽卡岩型白钨矿为试验对象,试样WO_3品位0.43%、CaO含量19.79%、CaF_2含量6.49%,含硫量高、矿石组分复杂。试验采用“预先脱硫—常温粗选—多段精选”流程,以Na_2CO_3调节矿浆pH、水玻璃抑制脉石,搭配新型脂肪酸捕收剂CZ-5回收白钨矿,闭路试验最终获得WO_3品位17.01%、回收率66.00%的钨精矿。

1.2.2 常温浮选法应用实例

香炉山钨矿位于江西省修水县,设计采选规模为2 050 t/d,矿床为矽卡岩型白钨多金属矿床。矿石主要分为透辉石-石英角质岩型白钨矿、大理岩化灰岩型白钨矿、铅锌硫化物型白钨矿三类,其中透辉石-石英角质岩型矿石占总矿量的95%以上。矿石中金属矿物以白钨矿为主,伴生磁黄铁矿、黄铁矿、闪锌矿、黄铜矿及少量黑钨矿;脉石矿物主要包括石英、钾长石、斜长石、透闪石、萤石、白云母、方解石、重晶石等。原矿WO_3品位1.35%(表2),钨矿物中白钨矿占比约95%,黑钨矿约4%,剩余为微量钨华。白钨矿多呈不规则粒状,粒径集中在0.10~0.15 mm,与脉石矿物嵌布紧密。

表2 香炉山原矿主要化学组分分析结果

Table 2 Results of main chemical component analysis of the Xianglushan raw ore /%

组分	WO_3	SiO_2	CaO	Fe_2O_3	MgO	Al_2O_3	S	Cu	F
含量	1.35	40.76	12.02	9.71	5.80	7.71	6.62	0.13	3.0

香炉山钨矿四座选厂工艺流程与药剂制度基本一致,白钨浮选流程如图2所示。原矿经破碎、筛分、

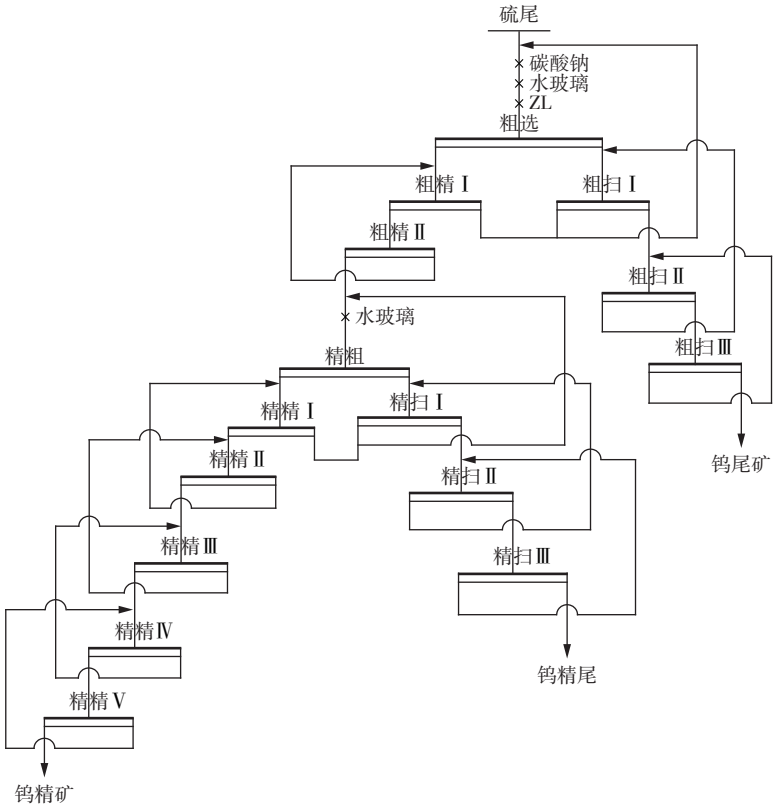


图2 香炉山矿白钨浮选试验流程

Fig. 2 Flowsheet of the scheelite flotation tests at Xianglushan Mine

磨矿、分级处理，磨矿细度为－0.074 mm粒级占70%，随后开展脱硫作业。脱硫矿浆经一粗、三扫、两精作业得到白钨粗精矿，粗精矿再通过“一粗、三扫、五精”常温精选流程提质，最终产出合格白钨精矿，白钨粗选尾矿作为最终尾矿外排。该脂肪酸常温浮选工艺可获得WO_3品位58.29%、回收率78.25%的白钨精矿。

2　螯合剂法浮选工艺

螯合剂法是以螯合类药剂为主要捕收剂，利用药剂配位基团与钨矿物表面金属活性位点发生选择性配位作用，实现白钨矿或黑白钨矿混合回收的浮选工艺。常用螯合捕收剂包括羟肟酸类、铜铁灵类及胂酸类，其中羟肟酸类应用最广，代表性药剂有苯甲羟肟酸、水杨羟肟酸、辛基羟肟酸。该类药剂可与矿物表面钙、铁、锰等金属活性位点形成稳定配合物，使钨矿物表面疏水上浮。

相较于脂肪酸捕收剂，螯合捕收剂对钨矿物金属活性位点的作用选择性更强，对萤石、方解石等含钙脉石的非选择性捕收作用更弱，分选优势显著。但部分螯合捕收剂捕收能力偏弱，单一使用难以保障钨矿物回收率，生产中常搭配硝酸铅等活化剂，或与少量脂肪酸捕收剂联合使用，兼顾精矿品位与钨金属回收率。胂酸类捕收剂虽具备浮选活性，但因毒性高、环境危害大，现已极少应用。

螯合剂法既可用于单一白钨矿浮选，也可实现黑白钨矿同步富集，有效拓宽了钨矿浮选工艺适用范围。依据螯合捕收剂种类及配套药剂制度差异，现已形成GY法、CF法等成熟典型工艺。GY法以羟肟酸类捕收剂为主，辅以改性脂肪酸提升捕收能力；CF法以铜铁灵类药剂为核心，可在中性至弱碱性体系下实现黑白钨混合浮选。20世纪90年代研发的柿竹园法基于螯合捕收体系，实现了复杂钨钼铋多金属矿石中黑白钨矿的高效同步回收，极大推动了国内钨矿浮选技术进步。

2.1　螯合剂浮选法原理

螯合剂浮选法是以含有羟肟基、亚硝基或其他配位基团的有机药剂作为捕收剂，通过与钨矿物表面金属活性位点形成稳定配合物，使矿物表面疏水化，进而实现浮选回收的工艺。相较于脂肪酸类捕收剂，螯合捕收剂对钨矿物表面金属位点的作用针对性更强，对方解石、萤石等含钙脉石的非选择性捕收作用更弱，分选选择性更优。但部分螯合捕收剂捕收能力不足，单独使用易造成钨矿物回收率偏低，工业生产中通常通过金属离子活化，或搭配少量脂肪酸类捕收剂协同使用，兼顾精矿品位与钨回收率。依据螯合捕收剂种类及配套药剂制度差异，国内逐步形成GY法、CF法等经典钨矿浮选工艺。

GY法[15-16]由广州有色金属研究院研发，采用GY系列复合药剂作为捕收体系，以苯甲羟肟酸GYB为主体捕收剂、改性脂肪酸为辅助捕收剂，搭配硝酸铅活化钨矿物。硝酸铅可在钨矿物表面构建铅活性位点，强化羟肟基与矿物表面的配位结合；改性脂肪酸可弥补羟肟酸捕收能力弱的缺陷，提升钨矿物回收效果。该药剂体系对黑白钨矿均具备捕收效果，可实现黑白钨矿混合浮选，适用于白钨矿及黑白钨共生矿石。周晓彤等[16]采用改性水玻璃为脉石抑制剂、ZP为活化剂、GY为螯合捕收剂，优化构建黑白钨混合浮选新工艺。针对WO_3品位0.599%的复杂钨矿开展试验，小型试验获得白钨精矿WO_3品位73.26%、回收率73.20%，黑钨精矿WO_3品位66.25%、回收率13.55%，钨总回收率达到86.73%。

CF法[17-19]是北京矿冶研究总院以铜铁灵类螯合捕收剂CF为核心开发的黑白钨混合浮选工艺。该工艺通常以少量水玻璃作为脉石抑制剂，以硝酸铅作为活化剂，并采用CF捕收钨矿物，必要时配合乳化油酸或油酸改善捕收和泡沫性能。CF法可在pH 7～9的中性至弱碱性矿浆环境中实现黑白钨矿混合浮选，改变了传统钨矿浮选通常需要在较强碱性条件下进行的药剂制度，同时具有一定的低温适应性。

GY法与CF法均依托螯合捕收剂与钨矿物金属活性位点的配位作用，实现黑白钨矿同步回收，两种工艺的核心差异体现在捕收剂类型与配套药剂制度。GY法以羟肟酸类捕收剂为主，复配改性脂肪酸强化捕收性能；CF法以铜铁灵类捕收剂为核心，可在低碱度环境下完成浮选作业。整体来看，螯合剂浮选法兼具优异分选选择性与黑白钨混合回收能力，实际分选效果主要取决于捕收剂分子结构、金属离子活化效果、辅助捕收剂用量及脉石抑制剂制度。

2.2　螯合剂浮选法应用实例

螯合剂浮选法的典型工业应用为柿竹园多金属矿[20]。柿竹园矿床为超大型钨多金属矿床，是我国重要的钨、铋、萤石资源基地，矿床成矿与多期花岗质岩浆活动、岩浆热液对大理岩的多阶段接触交代作用密切相关。矿石主要有用矿物包含白钨矿、黑钨矿、锡石、辉钼矿、辉铋矿及萤石，白钨矿与黑钨矿储量比例约为2∶1，伴生钼、铋、铅、锌、锡、铜、硫及微量金银等有价组分(表3)。该矿床矿物组成复杂、有价元素丰富，是国内少见的超大型钨钼铋多金属矿床。

表3 柿竹园矿矿物组成及含量

Table 3 Mineral composition and content of the Shizhuyuan ore /%

矿物名称	含量	矿物名称	含量
白钨矿	0.351	黄铜矿	0.111
黑钨矿	0.182	磁铁矿	3.5
辉钼矿	0.13	长石/高岭石	18.673
辉铋矿	0.158	萤石	21.6
锡石	0.07	方解石	3.821
石榴石	14.058	石英	23.661
黄铁矿/磁黄铁矿	2.38	绢云母/黑云母	6.695

柿竹园矿石中黑白钨矿嵌布粒度细、矿物脆性大,碎磨作业中易出现过粉碎与泥化现象。黑白钨矿可浮性差异显著,单一使用脂肪酸类捕收剂无法实现两类钨矿物同步富集。针对该技术难题,国内科研院所在“八五”“九五”国家科技攻关阶段开展系统性研究,研发形成“钨钼铋多金属矿综合选矿新技术—柿竹园法”,实现了黑白钨矿的高效混合浮选回收。

柿竹园法首先采用螯合类捕收剂对黑、白钨矿进行混合浮选,获得钨粗精矿;随后利用强磁选对粗精矿中的黑钨矿和白钨矿进行分离,并分别进入后续精选系统,工艺流程如图3所示。其中,白钨矿采用加温浮选进行提质,黑钨矿则采用GY法精选。为进一步回收加温浮选尾矿中损失的钨、锡矿物,选厂还设置了悬振重选作业,以提高伴生资源的综合回收水平。

3 金属-有机配合物法浮选工艺

柿竹园矿山早期处理的矿石可选性较好,生产中主要采用以螯合捕收剂为核心的“柿竹园法”,实现了黑钨矿与白钨矿的综合回收。随着矿山持续开采,易选优质钨资源逐渐枯竭,入选矿石呈现低品位、细粒嵌布、复杂共生的特征,萤石、方解石等含钙脉石含量升高,黑白钨矿与脉石矿物的分离难度显著提升。受矿石性质劣化影响,传统“柿竹园法”矿石适应性下降,钨综合回收率降至63%~65%,生产指标稳定性较差。

针对复杂难处理钨矿存在的钨矿物表面活性弱、含钙矿物分选难度大等问题,中南大学研究团队在传统螯合剂浮选工艺基础上,开发了金属-有机配合物浮选技术。该技术向矿浆中引入特定金属离子,使其与有机配体预先配位形成具有捕收活性的配合物,利用金属离子与钨矿物表面的特异性吸附作用强化药剂吸附效果,显著提升黑白钨矿可浮性,拉大钨矿物与含钙脉石的可浮性差异。金属-有机配合物法突破了传统脂肪酸捕收剂、单一螯合剂选择性不足的技术瓶颈,为复杂低品位黑白钨混合矿的高效浮选回收提供了新型技术路径。

3.1 金属-有机配合物法原理

传统白钨矿浮选捕收剂主要包括脂肪酸类与螯合类药剂,二者均为阴离子型捕收剂,主要依靠羧基、羟肟基等含氧酸性基团与矿物表面金属活性位点作用。白钨矿常与方解石、萤石等含钙脉石紧密共生,此类矿物表面均存在Ca活性位点(图4),对传统阴离子捕收剂具有相近吸附特性,导致传统药剂对含钙矿物的识别选择性不足,白钨矿与含钙脉石难以高效分离,生产中需添加大量抑制剂方可实现分选。

针对上述难题,中南大学矿物加工团队基于矿物

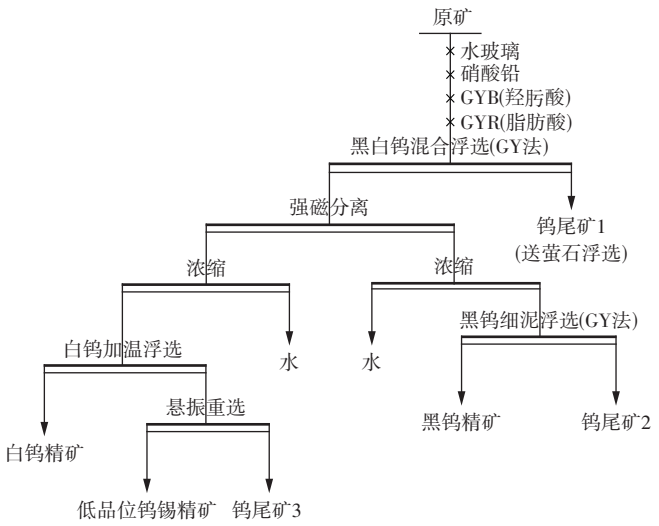


图3 柿竹园矿浮选主干流程

Fig. 3 Main flotation flowsheet of the Shizhuyuan Mine

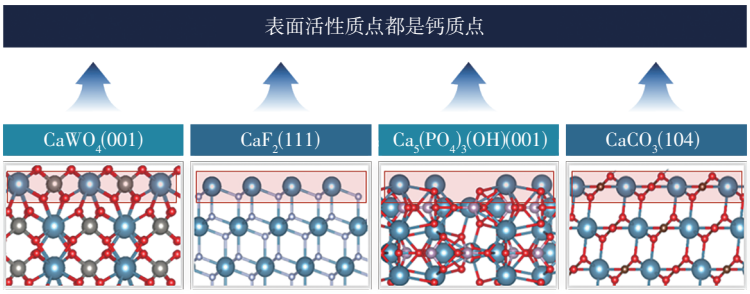


图 4　白钨矿与含钙脉石矿物的晶体结构[21]

Fig. 4　Crystal structures of scheelite and calcium-bearing gangue minerals[21]

浮选界面分子调控与自组装理论，提出金属离子-有机配体预组装药剂设计思路，研发出 Pb-BHA 金属-有机配合物捕收剂。该药剂突破了传统捕收剂以 N、P、O 有机酸基团为极性基团的设计局限，将金属离子直接引入捕收剂结构，使 Pb^{2+} 与苯甲羟肟酸(BHA)在进入矿浆前预先形成具备特定空间构型与界面活性的配合物，如图 5 所示。药剂预组装可减弱游离金属离子的水化效应，削弱水化层对药剂吸附的阻碍，使配合物以稳定整体结构与钨矿物表面发生选择性吸附作用。

3.2　金属-有机配合物法的发展

3.2.1　Pb-BHA 配合物捕收剂的设计与浮选性能验证

韩海生等[9, 22-23]以白钨矿、黑钨矿及方解石、萤石等含钙脉石矿物为研究对象，系统考察了 Pb-BHA 金属-有机配合物的组成调控规律与浮选性能。研究表明，传统脂肪酸体系通常需要依靠水玻璃扩大白钨矿与含钙脉石之间的可浮性差异，但水玻璃会吸附于白钨矿表面并产生抑制作用，限制钨矿物回收率提升。为降低浮选过程对抑制剂的依赖，韩海生基于金属离子配位组装理论，将铅离子与苯甲羟肟酸预先配位，构建了 Pb-BHA 金属-有机配合物捕收体系。

单矿物浮选试验结果表明，Pb-BHA 配合物对白钨矿和黑钨矿具有较强的捕收能力，对萤石捕收效果弱，表现出较好的钨-萤石分离潜力。在低药剂用量条件下，该体系黑白钨矿回收率优于传统“铅离子活化-BHA 捕收”体系，证明预先配位组装可有效强化药剂对钨矿物的捕收效果。

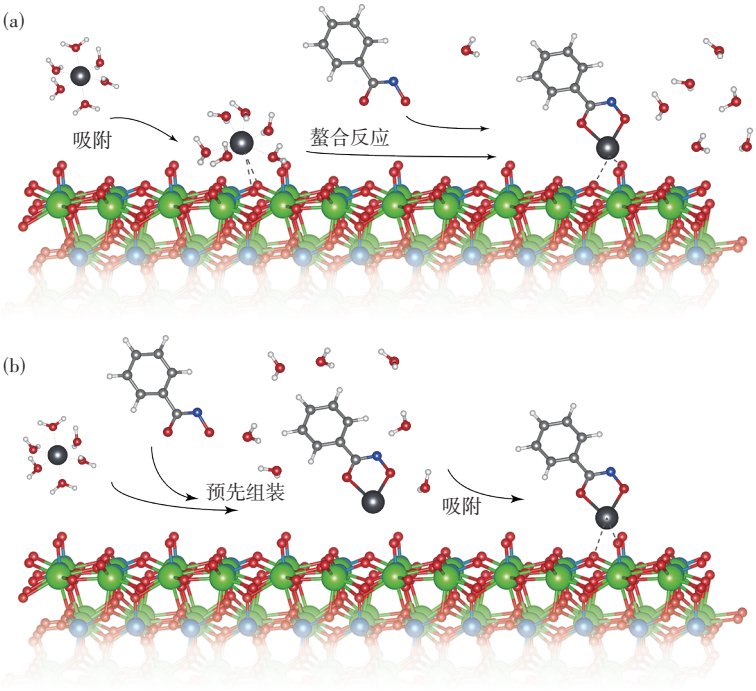


图 5　金属-有机配合物捕收剂与常规螯合捕收剂的吸附机理对比

Fig. 5　Comparison of adsorption mechanism between metal-organic complex collector and conventional chelate collector

Pb/BHA配比是影响配合物性能的重要因素。图6结果表明，当C_{Pb}∶C_{BHA}在1∶2～2∶1内时，形成的配合物对白钨矿和黑钨矿均具有较强的捕收能力，且捕收强度、有效pH区间、矿物选择性随配比变化存在明显差异。其中1∶1配比的配合物综合捕收性能最优、适用pH范围更广；1∶2配比的配合物对方解石捕收作用较强；2∶1配比的配合物对白钨矿选择性更佳。当Pb/BHA配比高于2∶1时，配合物整体捕收能力明显下降。

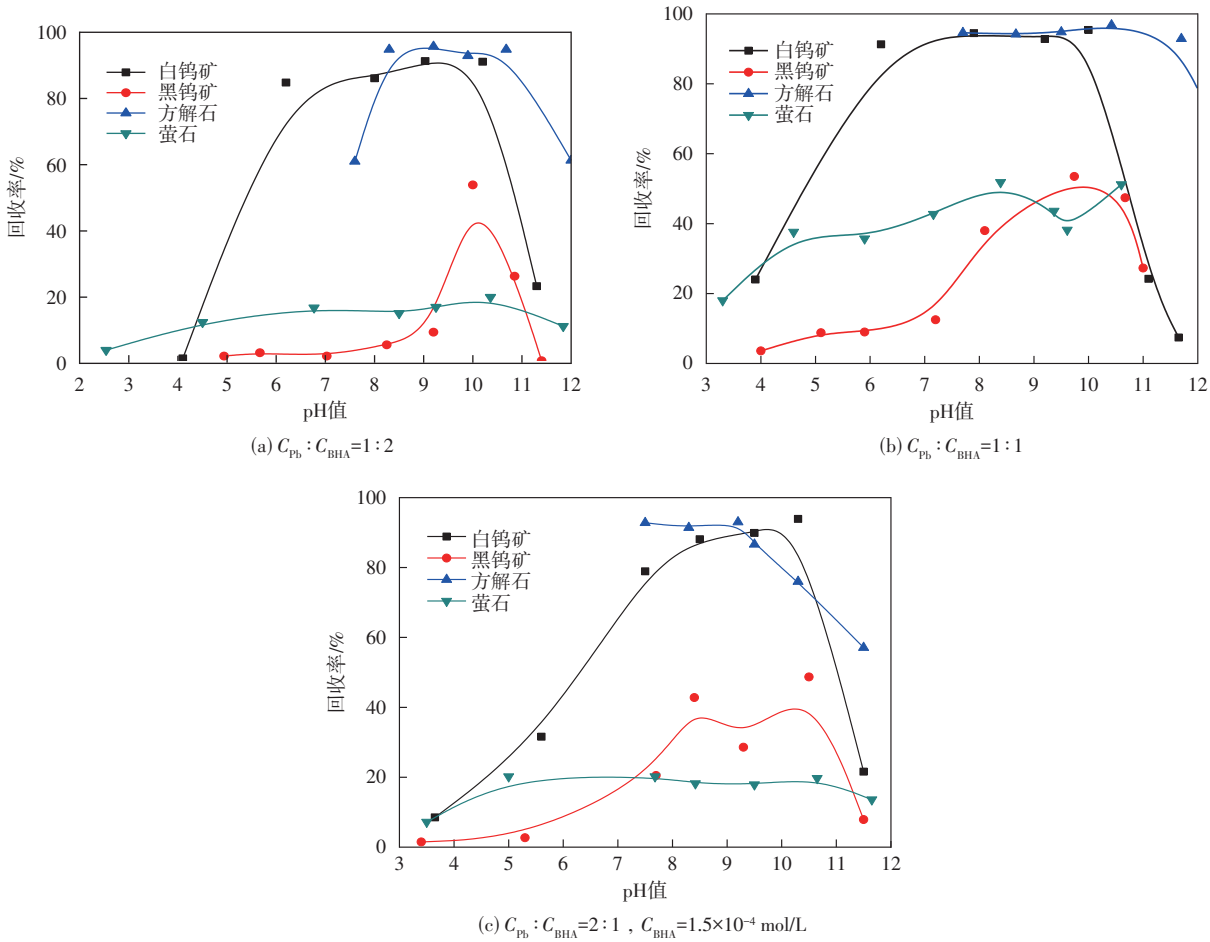
Pb-BHA配合物虽对方解石存在一定捕收作用，但通过调控Pb/BHA配比与矿浆pH值，可改变配合物的组成及其对不同矿物表面的作用强度，有效扩大钨矿物与方解石、萤石的可浮性差异。该研究验证了Pb-BHA配合物用于黑白钨混合浮选、钨矿物与含钙脉石高效分选的可行性，为后续配合物结构表征、界面机理研究及工业化应用奠定了理论基础。

3.2.2 Pb-BHA配合物的结构表征与界面作用机制

在明确Pb-BHA配合物浮选性能与作用规律的基础上，Wei等[21, 24]依托单晶结构解析、光谱表征、质谱分析及密度泛函理论计算等手段，系统研究了不同Pb/BHA配比下配合物的晶体结构、液相赋存形态及矿物表面吸附构型，阐明了Pb-BHA配合物从晶体结构、液相形态至固液界面的完整结构演变规律。

单晶结构分析结果表明，当Pb/BHA配比分别为1∶1和2∶1时，所得配合物均由6个Pb(Ⅱ)、8个BHA配体和4个硝酸根构成，主体组成可表示为$Pb_6L_8(NO_3)_4$，如图7所示。Pb(Ⅱ)与BHA羟肟基中的两个氧原子配位，形成非平面的“O，O”五元螯合环。受局部配位环境影响，两种配合物中Pb原子的配位数及空间构型存在一定差异，配合物分子通过Pb—O键、分子内及分子间氢键进一步连接，形成具有重复单元的三维聚合结构。

液相分析结果表明(图8)，两种配比形成的单晶结构进入碱性矿浆后均会发生重组，主要转化为$Pb_4L_5(OH)_3$配合物。未参与配位的过量铅离子则以$Pb(OH)_2$沉淀形式存在，因此液相中实际形成的是Pb-BHA配合物与氢氧化铅共存的悬浊体系。Pb/BHA配比不同，$Pb_4L_5(OH)_3$与$Pb(OH)_2$的相对含量也存在明显差异，



(a) C_{Pb}∶C_{BHA}=1∶2　(b) C_{Pb}∶C_{BHA}=1∶1

(c) C_{Pb}∶C_{BHA}=2∶1，C_{BHA}=1.5×10⁻⁴ mol/L

图6 苯甲羟肟酸铅配合物对矿物的捕收能力差异[9]

Fig. 6 The difference of collecting ability of lead benzohydroxamate complexes for minerals[9]

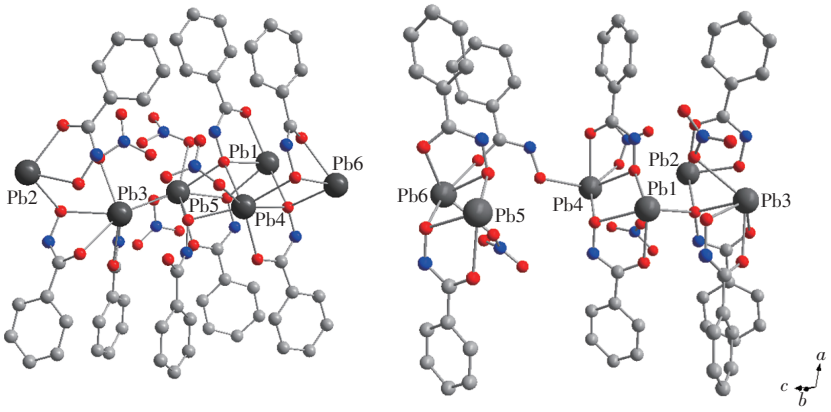


图 7　C_{Pb}∶C_{BHA}=1∶1 及 C_{Pb}∶C_{BHA}=2∶1 时形成的配合物单晶结构(所有的氢原子被省略)[24]

Fig. 7　Single-crystal structures of the complexes formed at C_{Pb} ∶ C_{BHA}=1∶1 and C_{Pb} ∶ C_{BHA}=2∶1 (all hydrogen atoms are omitted for clarity)[24]

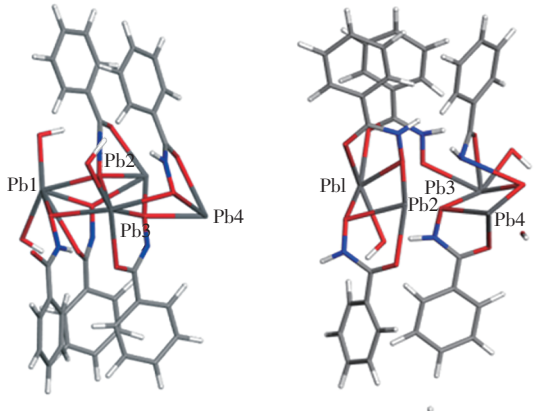


图 8　C_{Pb}∶C_{BHA}=1∶1 及 C_{Pb}∶C_{BHA}=2∶1 时形成的配合物在溶液中的结构(所有的氢原子被省略)[24]

Fig. 8　Structures of the complexes formed in solution at C_{Pb} ∶ C_{BHA}=1∶1 and C_{Pb} ∶ C_{BHA}=2∶1 (all hydrogen atoms are omitted for clarity)[24]

其中铅离子比例较高时，体系中 $Pb(OH)_2$ 含量相应增加。

矿物表面分析进一步表明，Pb-BHA 配合物在白钨矿表面的吸附形态与其碱性液相结构基本一致。配合物主要通过中心 Pb 原子与白钨矿表面氧原子成键，实现稳定吸附。其中，Pb/BHA 为 1∶1 时，表面吸附组分主要为 $Pb_4L_5(OH)_3$，计算所得 Pb—O 键长约为 2.215 Å(1 Å=0.1 nm)；Pb/BHA 为 2∶1 时，吸附组分可表示为 $Pb_4L_5(OH)_2$，Pb—O 键长约为 2.403 Å。液相中的 $Pb(OH)_2$ 也可在矿物表面发生吸附，其与配合物的表面比例随药剂浓度和 Pb/BHA 配比变化。

试验结果表明，Pb-BHA 配合物并非以单晶状态直接参与浮选，而是在碱性矿浆中会发生配位重组，并以 $Pb_4L_5(OH)_3$ 或相近结构吸附于矿物表面。其作用机理与传统 BHA 药剂存在本质区别：传统 BHA 依靠羟肟基氧原子直接螯合矿物表面金属位点，而 Pb-BHA 配合物先通过 BHA 与 Pb(Ⅱ)形成稳定螯合单元，再由配合物中心铅原子与矿物表面氧位点成键吸附。该预组装界面作用模式改变了 BHA 的吸附位点与空间构型，从结构层面解释了 Pb-BHA 配合物高捕收能力、可调控选择性的内在机制。

3.2.3　Pb-BHA 配合物捕收剂的工业应用

Pb-BHA 配合物捕收剂及其配套浮选工艺已在湖南柿竹园、福建行洛坑、湖南黄沙坪等钨多金属矿山成功工业应用，展现出良好的矿石适应性与分选效果。本节以柿竹园矿山为例(图 9)，介绍 Pb-BHA 配合物捕收剂的工艺应用效果与生产指标。

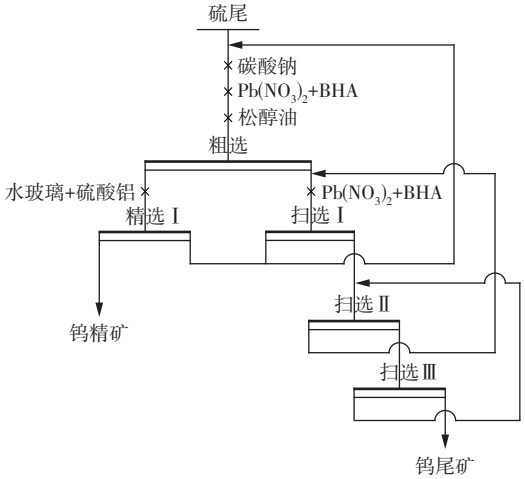


图 9　柿竹园金属-有机配合物捕收剂新工艺流程[25]

Fig. 9　New flowsheet of metal-organic complex collectors for Shizhuyuan Mine[25]

柿竹园多金属矿是我国典型的复杂黑白钨共生矿床，矿石中钨矿物与萤石、方解石及锡石等矿物共

生关系密切，采用传统“GY法”浮选时，粗选作业通常加入较多水玻璃和脂肪酸。虽然该工艺能够实现黑钨矿与白钨矿的混合回收，但脂肪酸对萤石、方解石等含钙脉石的选择性有限，所得粗精矿WO_3品位一般为5%～10%，其中萤石含量可达30%～50%、方解石含量约为10%～20%，给后续加温精选带来较大压力。

针对传统工艺粗精矿品位低、含钙脉石夹带严重的难题，柿竹园矿山优化开发以Pb-BHA金属-有机配合物为核心的黑白钨混合浮选新工艺。该工艺取消粗选阶段水玻璃与脂肪酸药剂，以碳酸钠调控矿浆环境，采用$Pb(NO_3)_2$与BHA预组装配合物捕收黑白钨矿，并以松醇油作为起泡剂。粗选系统采用“柱机联合”配置，即粗选、精选作业使用浮选柱，扫选作业采用充气式浮选机，构成一粗、一精、三扫浮选流程。扫选中矿逐级返回前序作业，最终产出黑白钨混合粗精矿与钨尾矿。

2015年6月24日，柿竹园千吨多金属选厂率先开展新工艺工业调试。经过1个月的生产调试，粗选指标趋于稳定，粗精矿WO_3品位稳定在15%～25%，钨回收率为78%～80%。相较于原工艺，粗精矿品位显著提升，钨回收率提升8个百分点以上，锡回收率提升10个百分点以上。后续两千吨多金属选厂、东波三千吨多金属选厂分别于2015年8月、2016年7月完成工艺切换，生产数据证实新工艺可有效提升了钨综合回收率。

新工艺应用后，粗精矿中萤石含量降至10%～15%，方解石含量维持10%～20%，WO_3富集效果大幅改善。相较于传统GY法，新工艺有效抑制了萤石在钨粗精矿中的富集，为后续钨精选作业提供了优质给矿条件。同时，锡石可在混合浮选过程中同步回收，黑白钨混合精矿Sn品位约1%、回收率约30%，显著提升了矿山伴生锡资源综合利用率。

总体而言，柿竹园新型黑白钨混合浮选工艺通过优化捕收剂体系与粗选设备配置，有效提升粗精矿品位及钨、锡综合回收指标，抑制了萤石脉石的夹带富集。新工艺生产指标仍受矿石性质、给矿组分、药剂制度波动影响，工业应用中需结合现场生产条件持续优化配合物药剂用量与工艺流程参数。

相较于传统脂肪酸浮选工艺，Pb-BHA配合物浮选工艺具备四大优势：

1)分选选择性优异。Pb-BHA配合物对黑白钨矿捕收能力强，对萤石、硅酸盐脉石捕收作用弱，适配复杂含钙型难选钨矿的高效分选。

2)全程常温浮选。新工艺摆脱传统彼得洛夫加温精选工艺限制，省去高温调浆、长时间强搅拌工序，简化流程、降低操作难度。

3)钨回收效率更高。取消并大幅削减水玻璃用量，消除了水玻璃对钨矿物的抑制副作用，保障钨矿物浮选回收率。

4)绿色经济优势显著。药剂体系精简、生产能耗低，选矿回水残余药剂含量低，适配矿山循环用水与清洁生产要求。

柿竹园工业生产实践证实，金属-有机配合物捕收剂可有效解决传统脂肪酸浮选体系选择性不足的技术短板，实现复杂黑白钨共生矿石的常温高效混合浮选，为低品位、细粒难处理钨资源的清洁高效开发利用提供了新的技术路径。

3.2.4 多配体金属-有机配合物捕收剂的设计与发展

金属-有机配合物捕收剂的发展为复杂氧化矿及含钙矿物的选择性浮选提供了新的技术途径。其中，以苯甲羟肟酸铅(Pb-BHA)为代表的金属-有机配合物捕收剂利用铅离子与羟肟酸基团之间的配位作用，在矿物表面形成具有较强选择性的吸附结构，能够有效实现白钨矿与萤石、方解石等含钙脉石矿物的分离，并推动了常温浮选替代传统加温精选工艺的发展。然而，Pb-BHA体系仍存在捕收效率不足和药剂消耗量较大的问题，工业应用中通常需要大用量的BHA和铅盐才能获得较好的浮选指标，这不仅增加了药剂成本，也制约了该技术的规模化推广应用。

针对上述问题，提高金属-有机配合物捕收效率主要有两种途径：一是通过分子结构设计合成新型捕收剂，二是在现有配合物结构基础上引入辅助组分强化其性能。前者需复杂有机合成工艺，研发与生产成本较高；相较而言，依托金属中心可变的配位特性引入功能性有机配体，在保留原有高选择性的基础上实现结构定向调控，是更为简便高效的优化方式。传统混合捕收剂仅依靠范德华力、疏水作用、氢键及静电作用实现协同吸附，药剂间相互作用较弱，难以形成稳定可控的复合结构。金属离子具备可变配位数与灵活配位环境，可与多种有机配体发生配位组装，使辅助配体参与金属中心结构构建，形成结构明确的多配体金属-有机配合物，实现捕收性能的定向调控。

基于该设计思路，多配体金属-有机配合物捕收剂逐渐成为金属-有机配合物浮选药剂的重要发展方向。该类捕收剂通过在原有Pb-BHA结构中引入具有不同功能的辅助配体，使金属中心同时连接多个有

机配体，形成新的配位组装结构。相比单一配体体系，多配体结构能够综合发挥不同配体的优势：一方面，主配体提供矿物表面活性位点的选择性识别能力，保证配合物对目标矿物的优先吸附；另一方面，辅助配体可增强配合物的疏水性、界面吸附能力或改善矿物表面覆盖特征，从而提高捕收效率并降低药剂用量。

在多配体配合物的构建过程中，辅助配体的选择是影响药剂性能的关键。研究发现，长碳链表面活性配体虽然能够增强疏水作用和捕收能力，但可能改变Pb-BHA原有结构并降低选择性，因此，需要兼顾配体之间的协同作用和结构稳定性。基于这一认识，研究者分别引入十二烷基硫酸钠(SDS)[26]、铜铁灵类配体(CPF)[27]以及十二烷基苯磺酸钠(SDBS)[28]等辅助配体，构建了系列多配体金属-有机配合物捕收剂。

其中，Pb-BHA-SDS体系(图10)首次证明了辅助配体可通过配位作用参与Pb基团组装，而非传统意义上的简单药剂混合。SDS与BHA共同参与Pb^{2+}配位，形成Pb-BHA-SDS多配体配合物，使配合物在白钨矿表面的吸附能力增强，同时提高非极性基团的疏水作用，实现低药剂用量下白钨矿的高效浮选回收。

在此基础上，进一步引入铜铁灵(CPF)构建Pb-BHA-CPF多配体捕收剂。结果表明，CPF能够与Pb^{2+}发生配位，并参与形成$Pb(L_1)n(L_2)m$结构，其中CPF辅助调节配合物电子结构和界面作用，使Pb-BHA-CPF相比Pb-BHA表现出更强的捕收能力和选择性。在较低药剂用量条件下，该体系对白钨矿具有更优的浮选性能，证明了通过辅助配体调控金属中心配位环境可以有效提升配合物捕收效率。

此外，针对钨锡共生资源中锡石回收效率不足的问题，研究者进一步开发了Pb-BHA-SDBS双配体捕收剂。SDBS作为新型辅助配体引入Pb-BHA体系后，可与BHA共同配位Pb^{2+}，增强配合物在锡石表面的吸附，并通过形成较大的胶体聚集结构提高矿物表面粗糙度和疏水性，使锡石回收率由传统Pb-BHA体系下不足30%提高至80%以上。该研究进一步拓展了多配体金属-有机配合物在复杂多金属矿分选中的应用范围。

综上，多配体金属-有机配合物捕收剂突破了传统“单一配体-单一功能”的药剂设计局限，通过金属中心配位组装实现不同功能配体之间的协同调控。该类捕收剂兼具金属-有机配合物的高选择性和辅助配体的增强作用，在提高浮选捕收效率、降低药剂用量以及盘活复杂难处理矿产资源等方面表现出明显优势，标志着钨矿浮选药剂由经验式研发向结构定向

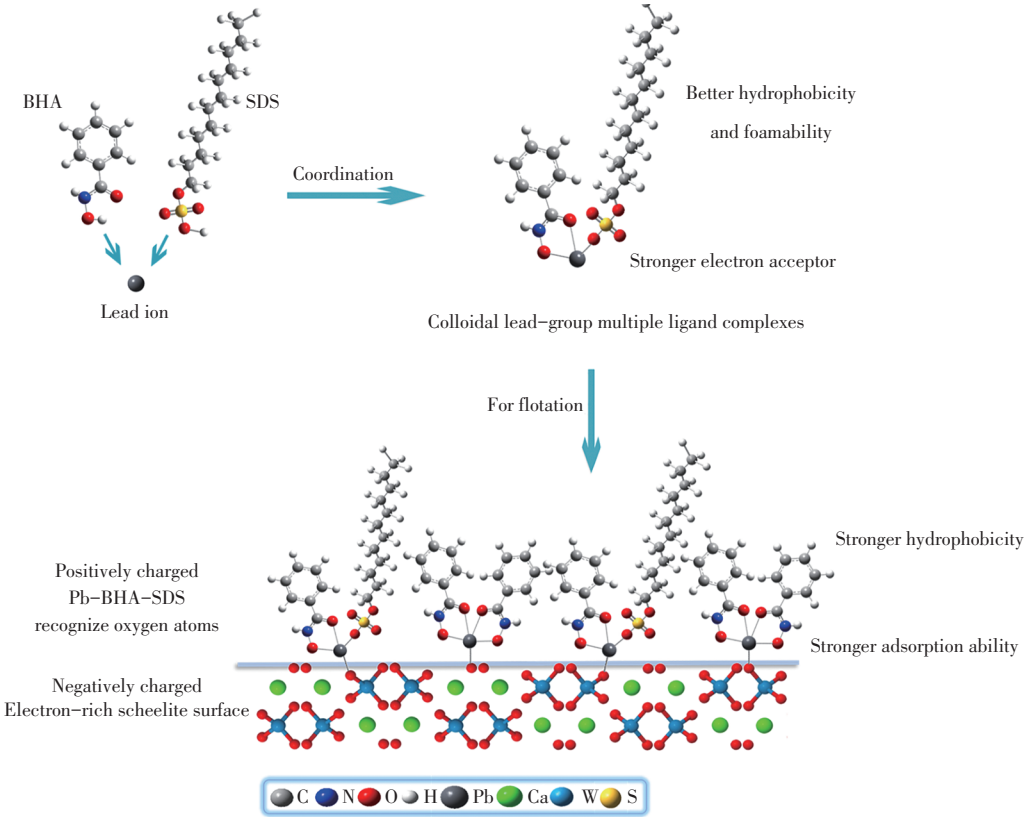


图10　Pb-BHA-SDS在白钨矿表面的吸附模型[26]

Fig. 10　Model of Pb-BHA-SDS adsorbed on the scheelite surface[26]

设计的重要转型，是金属-有机配合物浮选技术的核心发展方向。

3.2.5 多配体金属-有机配合物捕收剂的工业应用与推广

1)湖南黄沙坪

黄沙坪多金属矿位于南岭有色金属成矿带，是我国重要的多金属共生矿床之一，矿区富集钨、钼、铋、铜、铅、锌、银、铁等多种金属资源。矿石中主要有价矿物包括白钨矿、辉钼矿，并伴生萤石、锡石、辉铋矿和磁铁矿等多种有价矿物，具有矿物种类多、共生关系复杂、综合利用难度大的特点。由于不同矿物浮选过程相互影响，如何实现多种伴生资源的协同回收是黄沙坪矿资源高效利用面临的关键问题。

针对传统脂肪酸-水玻璃体系选择性不足的问题，黄沙坪选厂采用白钨常温浮选新工艺，引入金属配位捕收剂替代传统药剂制度，取消粗选阶段水玻璃添加，实现白钨矿的选择性富集，并降低了萤石在钨粗精矿中的夹带。然而，现有金属配位捕收剂体系仍存在药剂用量较高、捕收效率不足等问题，同时选钨过程中残留药剂会对后续萤石浮选产生干扰，影响伴生资源综合回收。此外，矿石中伴生锡石资源尚未得到有效利用，如何在现有钨-钼-萤石浮选体系基础上实现锡石同步回收，也是黄沙坪多金属资源开发亟需解决的问题。

针对上述难题，多配体金属-有机配合物捕收剂为提高药剂性能提供了新的途径。通过在Pb-BHA配合物结构中引入具有不同功能的辅助配体，可在保持金属中心选择性识别能力的基础上，进一步增强配合物与矿物表面的作用强度，改善疏水性能和界面吸附行为，实现捕收能力与选择性的协同优化。因此，开发适用于黄沙坪复杂多金属资源的多配体金属-有机配合物捕收剂，对于降低药剂消耗、强化钨锡资源综合回收以及提高选矿过程绿色化水平具有重要意义。

基于多配体金属基钨锡捕收剂的开发，黄沙坪矿完成钨浮选流程优化改造，形成“主流程CSC浮选—副流程调浆强化浮选”新工艺(图11)。相较于原工艺，钨主流程粗选加入80 g/t CSC捕收剂，可替代原工艺200～300 g/t MTC药剂，大幅降低捕收剂消耗量，同时提升钨矿物浮选回收效果。副流程通过调浆强化技术，促进难浮黑钨矿与锡石活化富集，显著提升伴生锡资源综合利用率。

工业调试运行结果表明，新工艺生产运行稳定，钨综合回收率由原工艺68%左右提升至72%以上。

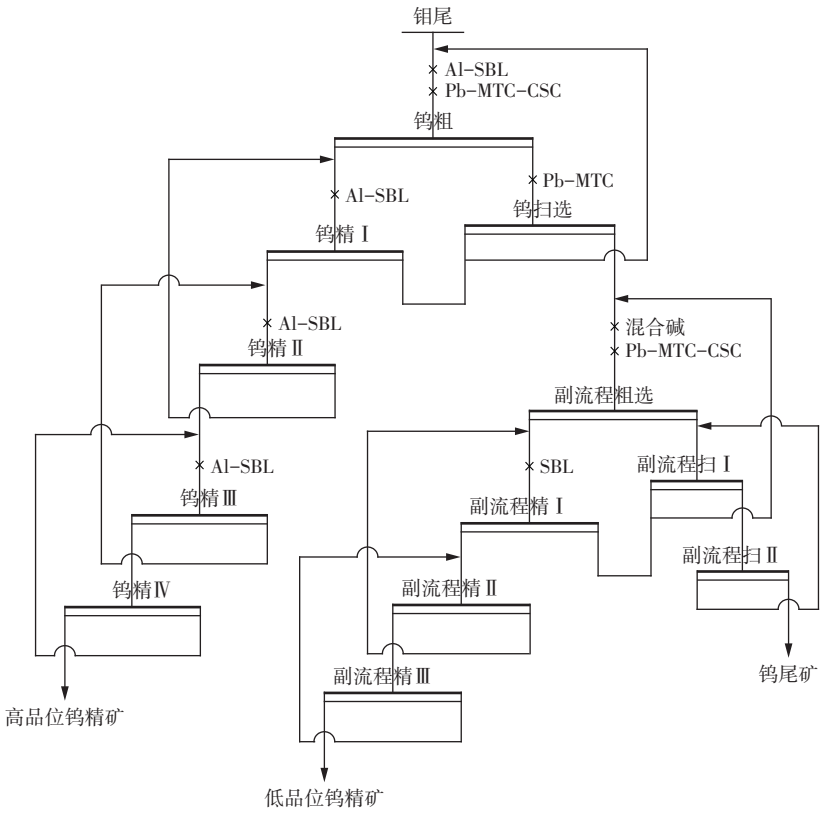


图11 黄沙坪金属-有机配合物捕收剂新工艺流程

Fig. 11 New flowsheet of metal-organic complex collectors for Huangshaping Mine

新工艺稳定生产期间，在原矿 WO_3 平均品位 0.24%、$CaCO_3$ 平均品位 6.18% 的条件下，获得钨精矿 WO_3 平均品位 26.08%、回收率 73.15%。在精矿品位基本稳定的前提下，钨综合回收率提升 5.12 个百分点，充分验证了多配体金属基捕收剂在复杂钨锡多金属矿高效分选中的应用优势。

2）湖南柿竹园钨锡异步浮选新工艺

湖南柿竹园多金属矿是典型的黑白钨共生矿床，除钨资源外，还伴生有锡石、钼、铋、萤石等多种有价资源。由于钨矿物天然可浮性优于锡石，在传统钨浮选流程中，锡石难以与钨矿物同步富集，大量伴生锡资源随尾矿损失，导致锡回收率长期处于较低水平。原生产工艺采用单一黑白钨混合浮选流程，虽然能够获得较高品位钨精矿，但精矿中锡品位仅为 1.05%，锡回收率仅 7.81%[29-31]，伴生锡资源未形成有效利用。随着矿石资源逐渐贫化及复杂化，单纯通过强化捕收剂用量提高难浮钨锡矿物回收不仅会恶化精矿质量，还会降低整体经济效益，因此亟需开发针对不同钨锡矿物浮选差异的选择性回收技术。

针对钨锡矿物天然可浮性及浮选速率差异，研究提出了基于“双流程-双 pH 区间”的钨锡异步浮选新工艺（图 12）。该工艺利用白钨矿浮选速率快、适宜低 pH 条件，而黑钨矿和锡石浮选速率较慢、适宜较高 pH 条件的特点，将原有单一钨浮选流程改造为独立的钨浮选和钨锡浮选两个流程。前段钨浮选采用较低 pH 条件优先回收易浮白钨矿，获得高品位钨精矿；后续针对钨尾矿中的难浮黑钨矿和锡石，通过重新调浆并引入多配体金属基捕收剂 CSC 进行强化浮选，促进难浮钨锡矿物上浮，形成低品位钨锡混合精矿，实现钨锡资源的分流回收。

其中，CSC 作为多配体螯合型捕收剂，可与铅离子形成金属配合结构并吸附于钨锡矿物表面，相比传统 BHA 捕收剂具有更长的疏水碳链，能够进一步增强矿物表面疏水性，提高黑钨矿和锡石的捕收能力。工业流程改造中，将原“一粗两精三扫”的单一钨浮选流程调整为“钨浮选＋钨锡浮选”双流程，其中钨

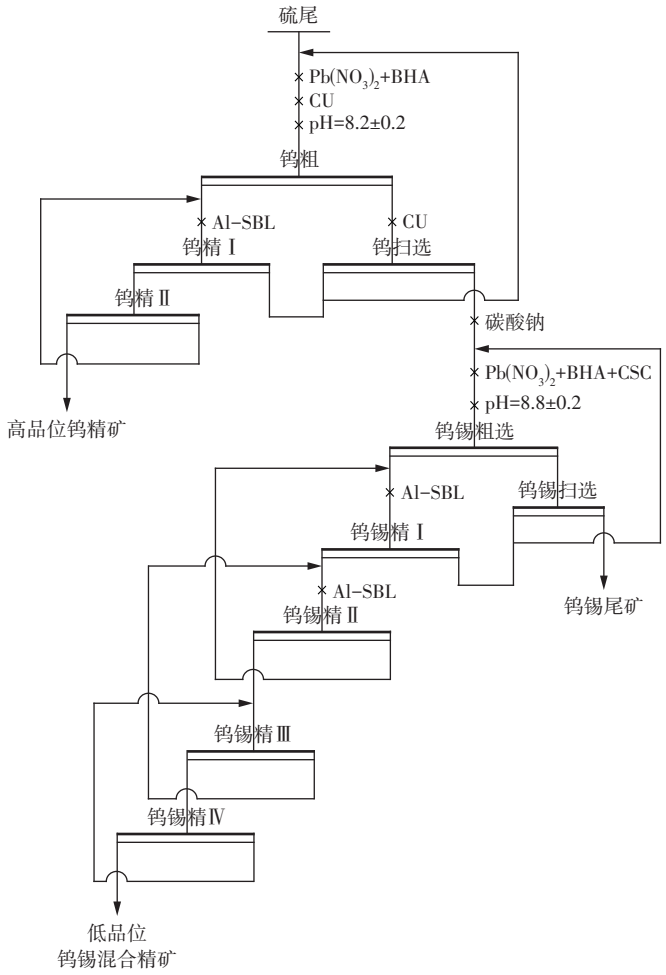


图 12　柿竹园钨锡异步浮选工艺流程

Fig. 12　Flowsheet of tungsten-tin asynchronous flotation at Shizhuyuan Mine

锡流程采用一粗四精一扫，并在钨扫尾重新加药调浆，引入CSC强化难浮钨锡矿物回收。

工业应用结果表明，钨锡异步浮选新工艺有效降低了钨锡资源损失，实现了伴生锡资源的独立回收。改造后获得WO_3品位33.68%、WO_3回收率68.21%的高品位钨精矿，同时产出低品位钨锡混合精矿，其中WO_3品位5.65%、Sn品位2.98%、WO_3和Sn回收率分别达到10.58%和16.19%。综合计算，钨和锡的总回收率分别由原工艺的70.84%和7.81%提高至78.79%和20.84%。新工艺实施后，钨锡跑尾品位明显降低，最终形成含WO_3＞5%、含Sn＞2%的低品位钨锡混合精矿，实现了柿竹园锡资源由长期伴生损失向独立产品回收的突破。

4 结论

1)近三十年来，我国钨矿浮选技术随资源禀赋与选矿处理对象的变化持续发展，逐步形成脂肪酸粗选—加温精选、脂肪酸粗选—常温精选、螯合剂基黑白钨混合浮选、金属-有机配合物基常温浮选等工艺体系。各类工艺依托特定矿石性质、产品指标与生产条件发展形成，具有明确适用范围，目前在钨矿选矿生产中仍发挥不同作用。

2)脂肪酸法捕收能力强、药剂来源广泛、工业应用成熟，长期是白钨矿浮选的主流工艺。针对白钨-石英型等易选矿石，脂肪酸捕收剂搭配水玻璃等调整剂，可获得良好分选指标。针对方解石、萤石含量较高的复杂白钨矿，脂肪酸对含钙脉石矿物选择性不足，生产中需强化抑制、长时间调浆或加温精选，存在药剂用量大、工艺流程长、能耗偏高的问题。常温精选工艺可降低加温作业能耗，但分选效果仍受矿石性质与矿浆环境制约。

3)螯合剂法依托羟肟酸类药剂与矿物表面金属活性位点的配位作用，提升了黑白钨矿捕收性能，推动了黑白钨混合浮选及多金属资源综合回收工艺发展。GY法、CF法、“柿竹园法”等典型工艺拓宽了钨矿浮选技术适用范围，为复杂黑白钨共生矿石处理提供了技术支撑。但部分螯合剂难以兼顾捕收能力、分选选择性与矿石适应性，实际生产中需根据矿石组分搭配辅助捕收剂、活化剂及抑制剂。

4)金属-有机配合物法通过金属离子与有机配体预配位调控，改变捕收剂溶液赋存形态及矿物界面作用方式，为复杂钨矿常温浮选提供了新型药剂设计与工艺调控思路。现有研究及工业实践表明，该工艺可优化钨矿物与含钙脉石的分选效果，具备减少水玻璃用量、精简作业流程、改善尾矿循环水质的潜力。其应用效果受矿石组成、配体类型、金属离子种类、配位比例及矿浆化学环境共同影响，无法直接替代传统脂肪酸法与螯合剂法。现有金属-有机配合物捕收剂存在药剂用量偏大、生产成本偏高的问题，限制了规模化推广应用。后续研究应重点优化配合物结构、提升有效组分利用率、精简药剂制度，在稳定分选指标的前提下降低药剂消耗与应用成本。

5)综上，钨矿浮选技术的发展并非不同药剂体系的简单替代，而是依据矿石性质与生产需求，持续优化捕收剂、抑制剂、矿浆调控方式及工艺流程的动态过程。脂肪酸法具备成熟稳定的工业应用基础，螯合剂法实现了黑白钨矿协同回收的突破，金属-有机配合物法拓展了药剂结构调控与常温高效分选的研究方向。各类技术呈阶段性迭代演进，同时具备长期共存、复配联用的应用空间。

6)未来研究需针对低品位、细粒嵌布、多矿物共伴生复杂钨资源的分选难题，系统探究药剂结构、溶液形态、界面吸附行为与浮选性能的构效关系，明确各类药剂体系的适用边界。通过调控配体结构、构建多配体协同体系、筛选适配金属中心，可有效提升药剂选择性与利用效率，相关研究需兼顾原料易得性、合成成本、环境安全性及工业运行稳定性。量子化学计算、分子动力学模拟、高通量筛选、人工智能等技术可辅助药剂研发，缩小候选分子筛选范围，解析构效规律，其预测结果需通过浮选试验与工业实践验证。钨矿浮选技术发展需统筹资源回收率、流程稳定性、经济效益与环境效益，为不同类型复杂钨资源开发提供针对性技术方案。

参考文献

[1] 曹飞，杨卉芃，王威，等. 全球钨矿资源概况及供需分析[J]. 矿产保护与利用，2018，38(2)：145-150.
Cao Fei，Yang Huipeng，Wang Wei，et al. General situation and analysis of supply and demand of global tungsten resources[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources，2018，38(2)：145-150.

[2] 胡晔昕，胡海祥，李子凌，等. 黑钨矿浮选药剂的研究进展及发展方向[J]. 矿业研究与开发，2025，45(10)：1-11.
Hu Yexin，Hu Haixiang，Li Ziling，et al. Research progress and development direction of wolframite flotation reagents[J]. Mining Research and Development，2025，45(10)：1-11.

[3] 车文芳，候凯，闵湘川，等. 白钨矿资源开发利用现状及发展趋势[J]. 现代矿业，2025，41(3)：94-99.

Che Wenfang, Hou Kai, Min Xiangchuan, et al. Current status and development trends of development and utilization of scheelite resource[J]. Modern Mining, 2025, 41(3): 94-99.

[4] 王明燕，贾木欣，肖仪武，等. 中国钨矿资源现状及可持续发展对策[J]. 有色金属工程，2014，4(2)：76-80.
Wang Mingyan, Jia Muxin, Xiao Yiwu, et al. Present situation and sustainable development countermeasures of tungsten resources in China[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2014, 4(2): 76-80.

[5] 杨晓峰，刘全军. 我国白钨矿的资源分布及选矿的现状和进展[J]. 矿业快报，2008(4)：6-9.
Yang Xiaofeng, Liu Quanjun. Distribution of scheelite resources in China and current situation and advance of beneficiation of scheelite[J]. Express Information of Mining Industry, 2008(4): 6-9.

[6] 孙文娟. 钙-脂肪酸胶体捕收剂强化含钙矿物浮选分离基础研究[D]. 长沙：中南大学，2025.
Sun Wenjuan. Basic study on strengthening flotation separation of calcium-containing minerals with calcium-fatty acid colloidal collector[D]. Changsha: Central South University, 2025.

[7] 杨晓峰. 白钨矿与含钙脉石分离抑制剂的遴选及作用机理研究[D]. 昆明：昆明理工大学，2016.
Yang Xiaofeng. Study on screening and mechanism of depressants for separation of scheelite and calcium-bearing gangues[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2016.

[8] 杨庆林. 黑白钨共生矿混合浮选药剂及其作用机理研究[D]. 长沙：中南大学，2012.
Yang Qinglin. Study on bulk flotation reagents for wolframite and scheelite intergrown ore and their action mechanism[D]. Changsha: Central South University, 2012.

[9] 韩海生. 新型金属配合物捕收剂在钨矿浮选中的应用及其作用机理研究[D]. 长沙：中南大学，2017.
Han Haisheng. Research on application and mechanism of novel metal complex collectors in tungsten ore flotation[D]. Changsha: Central South University, 2017.

[10] 杨长安，谭孝飞，郭江旭，等. 731捕收剂在高钙白钨加温浮选中的运用[J]. 中国钨业，2020，35(3)：38-41.
Yang Chang′an, Tan Xiaofei, Guo Jiangxu, et al. Application of 731 collector in heated flotation of high calcium scheelite[J]. China Tungsten Industry, 2020, 35(3): 38-41.

[11] 孟祥松，刘源超，孙伟，等. 湖南某白钨粗精矿加温精选试验研究[J]. 中国钨业，2015，30(4)：37-41.
Meng Xiangsong, Liu Yuanchao, Sun Wei, et al. Experimental study on heating concentration of a scheelite rough concentrate in Hunan[J]. China Tungsten Industry, 2015, 30(4): 37-41.

[12] 叶雪均. 白钨常温浮选工艺研究[J]. 中国钨业，1999，14(增刊1)：113-117.
Ye Xuejun. Study on flotation process of scheelite at room temperature[J]. China Tungsten Industry, 1999, 14(S1): 113-117.

[13] 杨杰，易爱君，范阿永，等. 湖南某白钨矿常温浮选工艺研究与应用[J]. 有色矿冶，2024，40(3)：18-22.
Yang Jie, Yi Aijun, Fan Ayong, et al. Research and application of room temperature flotation process for a scheelite mine in Hunan Province[J]. Non-Ferrous Mining and Metallurgy, 2024, 40(3): 18-22.

[14] 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 Xianlin, Yang Chang′an, Zhang Dengchao. Experimental research on flotation of a complex mud-bearing scheelite at room temperature[J]. China Tungsten Industry, 2022, 37(2): 16-22.

[15] 张忠汉，张先华，叶志平，等. 柿竹园多金属矿GY法浮钨新工艺研究[J]. 矿冶工程，1999，19(4)：22-25.
Zhang Zhonghan, Zhang Xianhua, Ye Zhiping, et al. The study on new technique for flotation of wolfram from Shizhuyuan polymetallic ores using GY method[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 1999, 19(4): 22-25.

[16] 周晓彤，林日孝. GY法浮选黑白钨新工艺的研究[J]. 矿产综合利用，2000，21(2)：1-4.
Zhou Xiaotong, Lin Rixiao. New technological research on flotation of wolframite and scheelite using GY chelating collector[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2000, 21(2): 1-4.

[17] 程新朝. 钨矿物和含钙矿物分离新方法及药剂作用机理研究Ⅰ. 钨矿物与含钙脉石矿物浮选分离新方法：CF法研究[J]. 国外金属矿选矿，2000(6)：21-25.
Cheng Xinchao. Study on new separation method of tungsten ore and calcium-containing minerals and mechanism of reagent action Ⅰ. study on new flotation separation method of tungsten ore and calcium-containing gangue minerals: CF method[J]. Metallic Ore Dressing Abroad, 2000(6): 21-25.

[18] 程新朝. 钨矿物和含钙矿物分离新方法及药剂作用机理研究Ⅱ. 药剂在矿物表面作用机理研究[J]. 国外金属矿选矿，2000(7)：16-21.
Cheng Xinchao. A new method for separating tungsten ore from calcium-bearing minerals and study on

the mechanism of action of agents Ⅱ. study on the mechanism of action of agents on mineral surfaces[J]. Metallic Ore Dressing Abroad, 2000(7): 16-21.

[19] 肖庆苏,李长根,康桂英. 柿竹园多金属矿CF法浮选钨主干全浮选矿工艺研究[J]. 矿冶, 1996, 5(3): 26-32.
Xiao Qingsu, Li Changgen, Kang Guiying. Research on technological flowsheets for flotation process of Shizhuyuan polymetallic ore with CF method[J]. Mining and Metallurgy, 1996, 5(3): 26-32.

[20] 孙传尧,程新朝,李长根. 钨铋钼萤石复杂多金属矿综合选矿新技术:柿竹园法[J]. 中国钨业, 2004, 19(5): 8-14.
Sun Chuanyao, Cheng Xinchao, Li Changgen. Shizhuyuan method: a new technology for comprehensive processing of the complex multi-metal ore containing W, Bi, Mo and fluorite[J]. China Tungsten Industry, 2004, 19(5): 8-14.

[21] Wei Zhao, Sun Wei, Wang Pingshan, et al. A novel metal-organic complex surfactant for high-efficiency mineral flotation[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 426: 130853. DOI: 10.1016/j.cej.2021.130853.

[22] Han Haisheng, Hu Yuehua, Sun Wei, et al. Novel catalysis mechanisms of benzohydroxamic acid adsorption by lead ions and changes in the surface of scheelite particles[J]. Minerals Engineering, 2018, 119: 11-22.

[23] Han Haisheng, Hu Yuehua, Sun Wei, et al. Fatty acid flotation versus BHA flotation of tungsten minerals and their performance in flotation practice[J]. International Journal of Mineral Processing, 2017, 159: 22-29.

[24] 卫召. 多配体金属基捕收剂的设计开发及在钨矿浮选中的应用[D]. 长沙:中南大学, 2022.
Wei Zhao. The design of multiple ligands metal-group collector and its application in tungsten ore flotation[D]. Changsha: Central South University, 2022.

[25] Han Haisheng, Xiao Yao, Hu Yuehua, et al. Replacing Petrov′s process with atmospheric flotation using Pb-BHA complexes for separating scheelite from fluorite[J]. Minerals Engineering, 2020, 145: 106053. DOI: 10.1016/j.mineng.2019.106053.

[26] Wei Zhao, Sun Wei, Han Haisheng, et al. Probing a colloidal lead-group multiple ligand collector and its adsorption on a mineral surface[J]. Minerals Engineering, 2021, 160: 106696. DOI: 10.1016/j.mineng.2020.106696.

[27] Wei Zhao, Han Haisheng, Sun Wei, Gui Xiahui, Xing Yaowen. Novel multiple ligand metal-group collectors assembled from benzohydroxamic acid and cupferron[J]. Minerals Engineering, 2023, 201: 108183. DOI: 10.1016/j.mineng.2023.108183.

[28] Fu Junhao, Zhang Zhifeng, Han Haisheng, et al. Sodium dodecyl benzene sulfonate as a new ligand to enhance the flotation of cassiterite in Pb-BHA system[J]. Applied Surface Science, 2024, 675: 160966. DOI: 10.1016/j.apsusc.2024.160966.

[29] 徐涛,李军,李振兴,等. 湖南柿竹园钨锡异步浮选新工艺研究与实践[J]. 中国钨业, 2024, 39(1): 15-23.
Xu Tao, Li Jun, Li Zhenxing, et al. A new asynchronous flotation process for tungsten-tin in the Shizhuyuan polymetallic deposit, Hunan Province[J]. China Tungsten Industry, 2024, 39(1): 15-23.

[30] 钟佳霖,吴迪,王洪岭. 内蒙古某低品位混合型钨矿选矿试验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2024(11): 53-61.
Zhong Jialin, Wu Di, Wang Hongling. Experimental study on mineral processing of a low-grade mixed tungsten ore in Inner Mongolia[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2024(11): 53-61.

[31] 陈代雄,刘梦飞,胡波,等. 锡铅锌银多金属矿选矿技术研究进展[J]. 有色金属(选矿部分), 2026(5): 1-12.
Chen Daixiong, Liu Mengfei, Hu Bo, et al. Research progress on mineral processing technology of tin-lead-zinc-silver polymetallic ore[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2026(5): 1-12.

(本文编辑 刘水红)

【缅怀寄语】

孙传尧院士提出了以螯合剂为核心的“柿竹园法”,实现了“世界有色金属博物馆”湖南柿竹园复杂钨资源的大规模开发利用,为世界钨矿资源的开发利用做出了卓越贡献。在孙传尧院士的指导下,以金属-有机配合物为核心的钨矿常温短流程浮选工艺进一步发展并在国内外推广应用。本文总结了国内外钨矿浮选技术的发展与变革,谨以此文纪念孙传尧院士为矿物加工事业做出的伟大贡献。

——孙 伟