doi: 10.20239/j.issn.1671-9492.2026.08.005

钨矿与含钙脉石矿物浮选分离药剂研究进展

王世忠,匡敬忠
(江西理工大学 矿业工程学院,江西 赣州 341000)

摘 要:我国钨资源储量丰富,矿床类型多,长期开采后资源呈现“贫、细、杂”特征,伴生矿物复杂,其中方解石、萤石等含钙脉石矿物与钨矿有着相似表面性质,常规浮选药剂难以实现高效选择性分离,制约了钨资源清洁高效利用。本文先从晶体化学、矿浆界面行为、微细粒矿泥特性三个维度系统阐明钨矿与含钙脉石浮选分离的内在难点:一是矿物解离后表面活性位点相似,捕收剂无差别吸附;二是矿物溶出难免离子,改变矿物表面电性,进一步缩小分选差异;三是钨矿石性脆易过磨,微细粒易发生异相团聚与矿泥罩盖,加重脉石机械夹带。在此基础上,分类梳理近年内主流浮选药剂研究进展,依次阐述阳离子、阴离子、两性、金属离子-捕收剂配合物、组合捕收剂的结构特性、吸附机理与分选性能;同时系统归纳pH调整剂、活化剂、无机/有机抑制剂与金属-有机抑制剂配合物、分散剂的调控机制,对比了各类药剂分选指标与现场应用的局限性。现有研究证实,传统浮选药剂在复杂钨矿分离时选择性不足。立足当前研究短板,提出后续攻关方向:依托DFT、分子动力学模拟开展矿物基因导向新型药剂分子设计,深入揭示金属-有机配合物构效关系,开发绿色浮选药剂,完善微细粒矿浆分散调控技术,为复杂含钙钨矿的可持续分选提供理论支撑。

关键词:钨矿;含钙脉石;浮选分离;捕收剂;调整剂;金属-有机配合物;绿色浮选药剂
中图分类号:TD923;TD952 **文献标志码**:A **文章编号**:1671-9492(2026)08-0048-14

Research Progress of Flotation Reagents for Separation of Tungsten Ore and Calcium-containing Gangue Mineral

Wang Shizhong, Kuang Jingzhong
(School of Mining Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China)

Abstract: China has abundant tungsten resources with diverse deposit types and complex associated minerals. After long-term mining, tungsten ores generally show the characteristics of low grade, fine dissemination and complex mineral association. Among them, calcium-bearing gangue minerals such as calcite and fluorite exhibit surface properties similar to those of tungsten minerals, making it difficult for conventional flotation reagents to achieve efficient selective separation, thereby restricting the clean and efficient utilization of tungsten resources. This paper first systematically elucidates the inherent difficulties in the flotation separation of tungsten minerals from calcium-bearing gangue from three dimensions: crystal chemistry, pulp interfacial behavior, and characteristics of fine slimes. The difficulties include: (1) after mineral liberation, the surface active sites are similar, leading to non-selective adsorption of collectors; (2) inevitable ions such as Ca^{2+}, Fe^{2+}, and Mn^{2+} dissolved from minerals alter the surface electrical properties and further reduce the separation difference; (3) tungsten ores are brittle and easily over-ground, and fine particles are prone to hetero-aggregation and slime coating, aggravating mechanical entrainment of gangue. On this basis, the research progress of mainstream flotation reagents in recent years is classified and reviewed, including the structural characteristics, adsorption mechanisms, and separation performance of cationic, anionic, amphoteric collectors, metal ion-collector complexes, and combined collectors. Meanwhile, the regulation mechanisms of pH modifiers, activators, inorganic/organic depressants, metal-organic depressant complexes, and dispersants are systematically summarized, and the laboratory separation indexes and field application limitations

收稿日期:2026-08-01
基金项目:国家自然科学基金资助项目(52474291)
作者简介:王世忠(2001—),男,江西吉安人,硕士研究生,主要从事氧化矿浮选研究工作。
通信作者:匡敬忠(1971—),男,江西吉安人,博士,教授,主要从事矿物浮选研究工作。

of various reagents are compared. Existing studies confirm that conventional flotation reagents have insufficient selectivity in the separation of complex tungsten ores. In view of current research shortcomings, future research directions are proposed: conducting mineral gene-oriented design of novel reagents based on DFT and molecular dynamics simulations; deeply revealing the structure-activity relationship of metal-organic complexes; developing green flotation reagents; and improving dispersion regulation technology for fine particle pulp, so as to provide theoretical support for the sustainable separation of complex calcium-bearing tungsten ores.

Key words: tungsten ore; calcium-bearing gangue; flotation separation; collector; regulator; metal-organic complex; green flotation reagent

0　引言

钨作为高熔点、高硬度战略金属，在航空航天、国防军工、高端装备制造等关键领域具备不可替代的应用价值，是我国具备资源优势的特色矿产[1-3]。依据2026年美国地质调查局矿物商品统计数据，全球钨总储量470万t，其中，中国储量占比为53.19%，资源体量位居全球首位[4]。国内钨矿床主要分布于湘、赣、桂、粤、皖等南岭成矿带，矿床类型包含矽卡岩型、云英岩型、石英脉型、斑岩型四大类，不同矿床赋存矿物组合差异显著[5-7]。现阶段工业分选利用的钨矿物以白钨矿($CaWO_4$)、黑钨矿($(Fe, Mn)WO_4$)为主，经过长期规模化开采，高品位、粗粒易选钨矿资源持续衰减，待处理原矿普遍呈现“贫、细、杂”特征，分选难度大幅提升。粗粒黑钨矿可依托重选、重—磁联合工艺回收，细粒钨矿物则主要依靠浮选工艺富集；而钨矿常伴生硫化矿物，浮选前一般需预先脱硫消除干扰。矽卡岩型钨矿中共生的方解石、萤石等含钙脉石与白钨矿表面理化性质高度相近，两类矿物表面均大量暴露钙活性位点，传统阴离子捕收剂难以实现选择性吸附，直接造成药剂消耗高、钨精矿品位与回收率难以兼顾的生产难题[8]。与此同时，细粒黑钨矿浮选同样面临与含钙脉石高效分离的技术瓶颈，成为制约钨资源综合利用率的关键卡点。从矿物微观结构来看，白钨矿、黑钨矿、萤石、方解石解离后暴露的解理面、断键类型、活性质点密度存在固有差异，这也是不同药剂体系分选性能分化的底层诱因[9-13]。现有研究多从单一药剂浮选效果开展试验，缺少从晶体化学、矿浆溶液化学、微细粒界面行为一体化视角系统梳理药剂作用规律。基于此，本文从矿物晶体化学本质出发，剖析钨矿与含钙脉石的浮选分离难点，系统归纳捕收剂、各类调整剂的分子结构、界面作用机理与现场应用优缺点，梳理金属-有机配合物药剂等前沿研究成果，最后结合量子化学模拟、绿色药剂开发等行业热点提出后续研究方向，为复杂含钙钨矿清洁、高效分选提供完整理论参考。

1　白钨矿、黑钨矿和含钙脉石矿物的晶体化学

矿物破碎解离后暴露的解理面、断键类型、表面活性质点密度，直接决定矿物与浮选药剂的界面相互作用，是造成钨矿与方解石、萤石分选差异的根本内因。为明晰四类矿物微观表面特性差异，本文结合现有晶体化学相关研究，汇总白钨矿、黑钨矿、萤石、方钨石的晶系、空间群、晶格参数、配位结构与典型解理特征[9-13]，具体参数如表1所示。

黑钨矿为单斜晶系，晶格参数满足$a\neq b\neq c$、$\alpha=\gamma=90^\circ$、$\beta>90^\circ$，晶体内部以[Fe/MnO_6]、[WO_6]八面体配位单元构成；解离时Fe/Mn—O化学键优先断裂，W—O键得以保留，表面主要暴露Fe、Mn活性金属位点。白钨矿属于四方晶系，晶胞参数

表1　白钨矿、黑钨矿和萤石、方解石的晶体化学特征

Table 1　Crystal chemical characteristics of scheelite, wolframite, fluorite and calcite

矿物名称	晶系及空间群	晶格参数	内部结构	常见解理面	断键
黑钨矿	单斜晶系(P2/c)	$a\neq b\neq c$ $\alpha=\gamma=90^\circ$ $\beta>90^\circ$	[Fe/MnO_6]八面体， [WO_6]八面体	(010)完全解理	Fe/Mn—O键断裂， W—O键保留
白钨矿	四方晶系($I4_1/a$)	$a=b\neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	[CaO_8]立方体， [WO_4]四面体	(112)、(101)解理	Ca—O键断裂， [WO_4]保持完整
萤石	等轴晶系(Fm3m)	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	[CaF_8]多面体	(111)完全解理	Ca—F键断裂， 暴露高密度钙位点
方解石	三方晶系 (R-3c)	$a=b\neq c$ $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$	[CaO_6]八面体	(104)完全解理	Ca—O键断裂

$a=b\neq c$，内部为[CaO_8]立方体、[WO_4]四面体结构，矿物解离断裂Ca—O键，表面富集Ca活性位点。萤石为等轴晶系，解理面(111)断裂Ca—F键，表面高密度分布钙质点；方解石为三方晶系，(104)解理面发生Ca—O键断裂，同样大量暴露钙活性位点。白钨矿、萤石、方解石表面均以Ca为主要活性质点，因此羧基、羟肟酸类阴离子捕收剂可同步在三类矿物表面发生吸附，是含钙脉石难以与白钨矿分离的核心晶体诱因；而黑钨矿表面以Fe、Mn位点为主，药剂吸附行为与含钙矿物存在明显区别，可依托该差异实现选择性分选。

2 复杂钨矿浮选分离技术难点

伴随钨矿资源“贫、细、杂”特征愈发突出，在现有选矿工艺体系中，白钨矿、黑钨矿与伴生萤石、方解石等含钙脉石的高效分离存在多重阻碍，根源集中于矿物晶体化学性质趋同、矿浆溶液化学环境复杂、微细粒矿物界面行为难以调控三方面，具体难点如下。

2.1 表面性质相近，浮选药剂选择性差

白钨矿、黑钨矿、方解石与萤石的表面理化特性相似度高。宏观层面，四类矿物纯水接触角数值接近，白钨矿45.6°、黑钨矿38.46°、方解石42.1°、萤石43.4°，天然状态下均表现亲水特性[14]。微观层面，白钨矿、方解石主要解理面暴露Ca、O活性位点，仅不同解理面Ca质点、不饱和键密度存在小幅差异；萤石解离后暴露Ca、F位点，矿物表面水化效应均由钙离子与水分子相互作用主导[15-16]。油酸钠、苯甲羟肟酸等常规捕收剂均可与Ca^{2+}发生化学吸附或螯合反应；黑钨矿表面解离出Fe^{2+}、Mn^{2+}，两种过渡金属离子未填满的d轨道同样能够结合上述阴离子捕收剂。捕收剂对目标矿物与脉石矿物无明显区分能力，是钨矿难以和含钙脉石高效分离的根本原因。

2.2 矿物溶出金属离子引发界面交互吸附

矿浆中溶解的金属离子会大幅干扰钨矿分选效果。含钙矿物存在一定溶解度，溶出的Ca^{2+}会吸附在各类矿物表面，弱化捕收剂选择性；黑钨矿表面微量溶解产生Fe^{2+}、Mn^{2+}，改变矿物表面带电状态。溶出金属离子及其水解产物、羟基络合物可在异种矿物表面发生二次吸附，改变原有表面理化性质，进一步缩小矿物间可浮性差异，提升分离难度[17]。

2.3 矿物易泥化，微细粒发生团聚与罩盖

钨矿石整体质地偏脆，为实现矿物充分解离往往需要细磨处理，极易出现过磨现象，生成大量微细矿泥。白钨矿细粒多小于0.074 mm，黑钨矿细粒甚至低至0.037、0.015 mm以下。微细颗粒表面能高，极易发生异相凝聚，形成矿泥罩盖；浮选过程中脉石微细粒会随泡沫机械夹带，无法实现有效分选[18]。相关研究表明，二价、三价金属离子对微细粒分散行为干扰显著：Pb^{2+}会诱导微细粒团聚；特定pH条件下Fe^{2+}、Mn^{2+}造成黑钨矿团聚；中性环境中Al^{3+}同样引发黑钨矿团聚，核心诱因是金属离子水解生成氢氧化物、羟基络合物并沉积在矿物表面[19]。

3 捕收剂研究现状

捕收剂是调控钨矿浮选效果的核心药剂，依据分子带电特性可分为阳离子捕收剂、阴离子捕收剂、两性捕收剂、金属离子-捕收剂配合物四大类，组合捕收剂因协同优势在现场应用中愈发普遍，下文分类梳理各类药剂的研究进展与作用特征。

3.1 阳离子捕收剂

阳离子捕收剂以各类胺类药剂为主，多用于石英、云母、长石等氧化矿浮选，依靠静电作用产生物理吸附，整体选择性偏弱，极少单独用于钨矿与含钙脉石的分离作业[20]。白钨矿、黑钨矿零电点为2～4，萤石、方解石零电点为7～9[14]；当矿浆pH=7时，钨矿表面带负电，更易与胺类阳离子极性基团产生静电吸附，电位差异为阳离子捕收剂选择性分选提供理论基础，但仅依靠单一静电作用难以实现高效分离。

现有研究通过在传统胺类分子引入活性基团构建协同吸附体系，提升分选选择性。Liu等[21]将十二胺(DDA)与环氧乙烷合成羟丙基胺表面活性剂NTIA，在pH=6条件下可实现白钨矿与方解石有效分离；表征结果证明药剂除静电吸附外，分子内羟基、甲基、亚甲基可通过氢键与白钨矿W—O键结合，增大吸附作用力与吸附面积，长疏水碳链进一步强化矿物表面疏水性。杨帆[22]对比双十烷基二甲基氯化铵(DDAC)、三辛基甲基氯化铵(TOAC)与油酸的浮选性能，DDAC、TOAC可选择性分离白钨矿与萤石，分选效果由范德华力、静电吸附共同调控，并结合分子动力学模拟阐明药剂在两类矿物表面的微观吸附构型。

药剂疏水碳链长度、分子电负性同样会改变分选性能。李仕亮等[23]对比十二胺、十二烷基二甲基苄基氯化铵、十二烷基三甲基氯化铵三类胺类药剂，证实十二烷基二甲基苄基氯化铵在适宜pH区间具备分离白钨矿与萤石、方解石的潜力。

综上，定向调控阳离子捕收剂分子结构，强化静电协同吸附效应，可为钨矿与含钙脉石分离提供新的

技术路径。

3.2　阴离子捕收剂

阴离子捕收剂是钨矿工业化浮选应用最广泛的药剂，主要包含脂肪酸类、螯合类、磺酸/硫酸类、膦酸类，依靠分子极性官能团与矿物表面Ca、Fe、Mn位点发生化学吸附实现捕收[24]。

3.2.1　脂肪酸类捕收剂

油酸、油酸钠、氧化石蜡皂(731、733)、妥尔油是常用脂肪酸捕收剂，优势为捕收能力强、原料成本低、自带起泡性能；短板为分选选择性差、浮选效果受温度影响显著，分子通用结构为R-COOH。根据碳链饱和程度可分为饱和、不饱和脂肪酸，碳链长度直接决定药剂疏水性能。

Dong等[25]系统分析油酸钠溶液化学组分：酸性环境油酸钠解离程度低，pH>7.5时体系有效组分以$RCOO^-$、$(RCOO^-)_2^{2-}$与$R\text{-}COOH\cdot RCOO^-$为主；传统理论认为油酸根与矿物表面钙离子生成脂肪酸钙沉淀，以此实现含钙矿物上浮。高志勇[26]借助分子动力学计算油酸离子在白钨矿(112)晶面的吸附构型，油酸离子簇在该晶面吸附更紧密，羧基双键氧、单键氧与表面相邻钙离子形成桥环配位结构。孟有庆等[27]开展油酸钠回收微细粒黑钨矿试验，pH=7～9内药剂有效组分可与黑钨矿表面Fe、Mn位点发生化学吸附，生成金属油酸盐疏水膜。

3.2.2　螯合类捕收剂

苯甲羟肟酸(BHA)、辛基羟肟酸(OHA)、水杨羟肟酸(SHA)为典型螯合捕收剂，受温度干扰小，分选选择性优于脂肪酸类药剂[28]。

BHA存在苯甲氧肟酸、苯甲羟肟酸两种互变异构体，官能团可与金属离子形成四元、五元螯合环，五元环螯合物结构稳定性更强[29]。张泽宇等[30]研究表明，随pH升高，解离活性组分B^-浓度持续上升，pH达到8后浓度趋于稳定；药剂分子双键氧、单键氧可同步与白钨矿表面钙位点成键，构建稳定五元环螯合物。

但方解石、萤石表面同样富含钙活性位点，传统羟肟酸药剂对钨矿与含钙脉石的区分能力有限。现有研究依托钨矿、含钙脉石晶体化学差异定向合成新型羟肟酸捕收剂，兼顾低成本、高疏水性与高选择性。Lu等[31]以月桂酸、硝基苯为原料合成N-十二烷酰基-N-苯基羟肟酸(DPHA)，疏水碳链更长；人工混合矿浮选试验显示，在pH=12的条件下，可高效分离白钨矿、方解石、萤石，获得钨精矿品位为70.14%、回收率为93.83%。机理分析表明，碱性环境下方解石更易溶出Ca^{2+}，白钨矿表面可保留充足钙活性位点，DPHA解离产物与白钨矿钙位点形成五元环螯合物，显著提升矿物疏水性。

Yao等[32]通过肉桂酸甲酯、羟胺反应制备肉桂羟肟酸(CIHA)，当pH=7～9时，药剂对方解石捕收能力弱于白钨矿，搭配腐殖酸钠抑制剂可实现高效分选。结合DFT计算、Zeta电位、红外光谱、XPS表征结果，CIHA供电子能力、反应活性、疏水性均优于传统BHA；白钨矿表面钙原子活性高于方解石，CIHA在白钨矿表面发生稳定化学吸附，生成CIHA-Ca五元环配合物。

在无铅绿色药剂方向，Zhang等[33]合成4-吡啶基酰羟肟酸(PA)、3-乙基-4-吡啶基酰羟肟酸(EPA)、3-甲基-5-叔丁基-4-吡啶基酰羟肟酸(MBPA)三类新型药剂；对比试验证实，MBPA可在无铅活化条件下分离黑钨矿与方解石、石英，表征结果证明，MBPA与黑钨矿表面Fe原子形成—N—Fe、—O—Fe配位键。

3.2.3　磺酸/硫酸类捕收剂

十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠属于磺酸/硫酸类捕收剂，多用于氟碳铈矿、重晶石、萤石、方解石分选，极少单独用于钨矿浮选，多作为复配组分搭配其他药剂使用[34-35]。Gao等[36]将733氧化石蜡皂、脂肪酸甲酯磺酸钠(MES)复配应用于白钨矿-萤石-方解石体系，水玻璃作抑制剂条件下，单一733、MES选择性较差；二者复配质量比4∶1时，钨矿物WO_3回收率更高，同时有效抑制萤石、方解石上浮，证明磺酸类药剂可提升组合捕收剂的整体分选选择性。

3.2.4　膦酸类

膦酸根具备强螯合能力，膦酸类捕收剂多用于金红石、锡石、黑钨矿回收[37-39]。现有研究将苯乙烯膦酸(S.P.S.)与少量733复配回收钨细泥，复配药剂可获得富集比9、钨回收率92%的精矿；药剂浮选效果受作用时长、矿浆温度、pH多重因素调控[40]。

3.3　两性捕收剂

浮选常用两性捕收剂由长疏水碳链、阴阳两种极性官能团构成，水溶性好，兼具良好起泡性能；阴离子官能团包含羧酸根、磷酸根、羟肟酸根，阳离子官能团以伯胺、仲胺、季铵盐为主[41-43]。与单一阴、阳离子捕收剂不同，两性药剂阴阳基团可产生协同吸附，不同pH条件下基团解离状态会直接改变浮选行为。

Zhu等[44]合成新型两性捕收剂N-(3-辛基氨基)羟肟酸(NOHA)，无需Pb^{2+}活化，pH=5～11区间对白钨矿捕收性能优异，回收率稳定高于90%；pH<7.5时对萤石捕收能力弱，回收率低于40%。接触角、Zeta

电位、红外光谱、XPS分析结果共同证实NOHA在白钨矿表面发生化学吸附，提升矿物疏水性。NOHA分子内氨基以—NH_2^+—形式存在，白钨矿表面电位低于萤石，氨基阳离子可通过静电作用吸附于白钨矿表面，削弱羟肟酸阴离子与矿物间静电排斥，提升药剂吸附量，萤石表面难以产生该协同吸附效应。

β-氨基烷基磷酸(LN10-2)存在两步解离，胡岳华团队研究不同pH下药剂解离状态与矿物吸附规律：pH>8时药剂完全解离，依靠化学键吸附于重晶石、白钨矿、萤石表面并生成P—O—Me配位键；当pH=3～8时，药剂仅发生静电吸附作用于萤石表面[45]。

3.4 金属离子-捕收剂配合物

金属离子常作为活化剂提升捕收剂分选性能，伴随配位化学与矿物加工交叉研究深入，学者提出预先在液相制备金属离子-捕收剂配合物，再作用于矿物表面的新思路；钨矿浮选体系典型代表为二油酸钙胶体、Pb-BHA配合物。

Free等[46]借助原位红外光谱分析油酸在萤石表面吸附过程，证实油酸先在矿浆生成二油酸钙胶体，再吸附至萤石表面。Fa等[47]探究二油酸钙胶体在萤石-方解石体系浮选行为，低药剂浓度条件下胶体与萤石界面结合力远强于方解石，实现萤石选择性上浮。

针对Pb-BHA配合物体系，卫召等[48]利用单晶衍射表征晶体结构，不同Pb/BHA配比不会改变配合物基础化学式、配位构型与键接方式，仅调整分子空间结构、铅配位数与堆积模式；分子间作用力以苯环π-π堆积为主，辅以分子氢键，稳定配合物空间构型。He等[49]对比多种Pb^{2+}、BHA配比下配合物稳定性，确定最优配比Pb^{2+}/BHA=1/2。在此基础上，He等[50]开展浮选试验，Pb^{2+}/BHA=1/2体系可大幅提升白钨矿回收率，同时抑制萤石上浮；AFM、DFT吸附能计算证明预生成Pb-BHA络合物更易选择性吸附在白钨矿表面，难以吸附于萤石。

3.5 组合捕收剂

单一捕收剂难以同时兼顾高捕收能力与高选择性：油酸钠捕收能力强、起泡效果好，但选择性差、温度敏感；苯甲羟肟酸选择性优良、受温度影响小，但捕收能力偏弱，通常需要铅离子与起泡剂复配使用。将两种及以上捕收剂、表面活性剂复配得到组合捕收剂，依靠多组分协同实现“1+1>2”的分选效果，是当前实验室研究与矿山现场改良的主流方向，依据药剂带电性质分为阴离子-阴离子、阴离子-阳离子两类。

3.5.1 阴离子-阴离子组合捕收剂

阴离子复配药剂是工业应用最广泛的组合体系，同电荷药剂混合后不易沉淀、分散稳定，各组分性能互补。

Dai等[51]将4-甲基苯甲酸(4-MBA)作为辅助捕收剂与BHA复配，在保证钨回收率的前提下显著降低BHA用量；Zeta电位、红外光谱、XPS测试结果表明，Pb^{2+}活化后的白钨矿表面可同时吸附4-MBA与BHA，4-MBA能够压缩BHA吸附层、减薄矿物表面水化膜，提升疏水性；分子动力学模拟进一步验证该协同机制。柿竹园闭路试验测算，每百万吨原矿可节约药剂成本约149万美元，经济效益突出。

Das等[52]采用棕榈酸与油酸1∶1复配，红外、XPS表征结果证明，混合药剂在白钨矿表面吸附强度更高；棕榈酸短直碳链促使药剂分子紧密堆叠，分子间作用力增强，共同破坏矿物表面水化膜；棕榈酸负责破除水化屏障，油酸提供疏水碳链，二者形成协同分选体系。

综合两类试验结果，阴离子组合捕收剂的协同机理可归纳为分子构型互补、联合破坏水化膜、矿物表面共吸附三类。

3.5.2 阴离子-阳离子组合捕收剂

单一同电荷捕收剂吸附时分子间存在静电排斥，吸附层疏松，矿物疏水性不足；同时单一药剂适用pH区间有限。阴、阳离子药剂复配可调控矿物表面电位，部分体系会生成新型缔合物，拓宽矿浆适配区间[53]。

Wang等[54]将十二胺与油酸钠复配，以水玻璃作抑制剂，pH=7条件下实现白钨矿与方解石分离。水玻璃优先吸附于方解石表面；十二胺吸附后分子带正电，体系内油酸根阴离子中和电荷，增强碳链疏水缔合，让吸附层更加致密。

Chen等[55]将十二烷基磷酸盐(MAP-K)分别与二乙烯三胺(DETA)、三乙烯四胺(TETA)、四乙烯五胺(TEPA)复配，MAP-K与TETA摩尔比2∶1时对白钨矿捕收效果最优。混合体系中胺基阳离子物理吸附在白钨矿表面，TETA呈平躺构型；两份MAP-K磷酸根同时结合胺基与矿物表面钙离子，降低单一药剂吸附的空间位阻，缔合物以“H”形稳定吸附。

赖瑞森等[56]将苯甲羟肟酸与椰油胺复配，在pH=10条件下，白钨-萤石、黑钨-萤石体系均可高效回收钨；复配体系BHA吸附量高于单一使用，二者均在钨矿表面发生化学吸附，推测体系生成了新型活性物质。

阴阳离子组合药剂依靠异种电荷中和、降低空间位阻、生成新型缔合物三种途径提升吸附致密性，拓宽矿浆环境适应范围。

4　调整剂研究现状

钨矿与含钙脉石浮选分离过程中，调整剂用于改变矿浆环境与矿物表面理化性质，按照功能可分为pH调整剂、活化剂、抑制剂、分散剂四大类，各类药剂调控机制存在明显区别。

4.1　pH调整剂

白钨矿、黑钨矿浮选多在弱碱性矿浆中开展，工业常用pH调整剂为氢氧化钠、碳酸钠，其中碳酸钠现场应用更为普遍。相较于氢氧化钠，碳酸钠调控下钨矿浮选指标更优，其兼具分散作用，适量添加可降低水玻璃使用量，削弱水玻璃对钨矿物的抑制效果[57]。同时碳酸根能与矿浆内游离金属离子结合生成沉淀，减少难免离子对浮选体系的干扰[58-59]。

碳酸钠对不同矿物的作用差异由钙位点密度、矿物内部键能共同决定：萤石表面钙活性位点密度最高，方解石次之，白钨矿最低；萤石、方解石内部Ca—F、Ca—O键键长更短、键能更强，更易与碳酸根发生表面反应，而白钨矿反应活性更低[60]。

若矿浆钙离子浓度偏高，过量碳酸钠会与之生成纳米碳酸钙颗粒，纳米碳酸钙会竞争吸附Pb-BHA类捕收剂，增大药剂消耗、降低钨回收率。针对该问题，孙文娟等[61]提出添加氟化钠，将纳米碳酸钙表面转化为氟化钙，减少其对捕收剂的吸附损耗，提升钨矿物回收效果。

4.2　活化剂

部分捕收剂单独使用时对钨矿物捕收能力不足，需添加活化剂改性矿物表面，增强捕收剂与矿物的相互作用，改善钨矿可浮性[62]。硝酸铅是钨浮选最常用活化剂，多与苯甲羟肟酸类药剂配套使用，前文已对Pb-BHA配合物相关机理进行阐述。

针对铅离子活化黑钨矿的微观机制，黄海威[9]借助DFT计算开展研究：Pb^{2+}可与矿浆水分子配位，剥离黑钨矿表面吸附水膜，暴露更多Fe、Mn活性位点，便于BHA吸附。对比Fe^{2+}、Fe^{3+}、Cu^{2+}活化效果可知，Pb^{2+}活化效果最优，Fe^{2+}仅具备微弱活化作用，Fe^{3+}、Cu^{2+}几乎无活化效果。于洋等[63]探究多种金属阳离子对白钨矿、方解石、萤石浮选行为的影响：Fe^{3+}、Al^{3+}会同时抑制白钨矿与方解石上浮，对萤石浮选影响较小；Ca^{2+}对三类矿物可浮性几乎无明显作用。

4.3　抑制剂

目的矿物与含钙脉石表面性质相近，仅依靠捕收剂无法实现高效分选，抑制剂可进一步拉大二者可浮性差值。根据药剂种类，抑制剂分为无机抑制剂、有机抑制剂、金属离子-有机配合抑制剂三类。

4.3.1　无机抑制剂

水玻璃、六偏磷酸钠是工业常用的无机抑制剂。水玻璃又称硅酸钠，水解产生硅酸根、硅酸等亲水组分，可通过化学吸附生成硅酸钙、静电吸附、氢键作用在含钙脉石表面形成致密亲水膜，同时具备颗粒分散效果；但工业大剂量添加时，会对白钨矿、黑钨矿产生非选择性抑制[64]。为缓解该缺陷，现有研究分为超声改性、化学改性(金属离子复合、酸化)两大改良方向[65-68]。

Zhang等[69]研究超声改性硅酸钠，超声处理促进硅酸钠电离生成更多硅酸根，降低药剂与萤石间附着功，使萤石表面吸附更多硅酸钠，亲水抑制效果显著提升。卫召等[70]制备铝-硅酸钠聚合物抑制剂，该聚合物由铝氧四面体、硅氧四面体通过氧桥连接形成网状结构，可选择性吸附于方解石表面，阻碍Pb-BHA后续吸附，人工混合矿可得到WO_3品位66.10%、回收率79.81%的钨精矿。Guan等[71]合成锰-硅酸钠配合抑制剂，当pH=9时分选效果最优；Mn^{2+}与硅酸根络合后以平躺构型吸附在方解石表面，形成多条Ca—O配位键，强化抑制作用。Dong等[25]采用摩尔比1∶3草酸酸化水玻璃，酸化产物更易吸附在方解石表面，生成难溶钙硅酸盐，阻碍油酸钠、十二胺等捕收剂吸附。

六偏磷酸钠(SHMP)多用于含钙、镁脉石的抑制与分散，多聚磷酸根可与Ca^{2+}、Mg^{2+}螯合生成可溶性络合物，消耗矿浆难免离子；同时在脉石表面吸附增厚水化膜，颗粒间静电斥力增强，缓解微细粒团聚[72-77]。

4.3.2　有机抑制剂

相比无机抑制剂，有机抑制剂具备种类丰富、选择性更强、环境友好等优势，按照分子量分为小分子、高分子两类。

1)小分子有机抑制剂

小分子抑制剂分子结构简单，带有羧基、羟基、氨基、磺酸基、膦酸基等亲水配位基团，分子内N、O、P含孤对电子，易与金属离子、矿物表面位点螯合，不同pH下解离组分存在差异，直接影响抑制效果[78-80]。

Dong等[81]开展柠檬酸(CA)浮选试验，当pH=9.5时柠檬酸小幅降低钨回收率，但可大幅提升钨精

矿品位；热力学、红外测试证明柠檬酸可自发在萤石表面化学吸附生成亲水络合物CaL^-，同时促进萤石溶出Ca^{2+}，白钨矿钙位点数量更多，优先吸附油酸钠，受抑制程度更低。在此基础上，Wei等[82]探究Fe^{3+}与柠檬酸复配体系，当pH=8.5时溶液内$Fe(OH)_3$胶体、羟基铁络合物可预先吸附于方解石表面，为柠檬酸提供更多吸附位点，协同强化对方解石的抑制效果。

Wang等[83]、Yao等[84]分别研究ATMP、HDTMPA两种膦酸小分子抑制剂，二者均可选择性吸附在萤石表面形成稳定Ca—O键，对白钨矿干扰微弱，人工混合矿分选指标提升明显。Zheng等[85]提出亚氨基琥珀酸四钠(TI)绿色抑制剂，依靠静电、化学作用吸附于方解石表面，分子动力学显示其可在方解石形成致密吸附层，具备易降解、成本低的优势。

2)高分子有机抑制剂

高分子抑制剂分为天然/半合成(淀粉、果胶、单宁、羧甲基纤维素等)、人工合成(聚丙烯酸、AA/AMPS共聚物等)两大类，长分子链携带大量亲水官能团，可多点位同时吸附在脉石表面，形成厚水化膜，阻隔捕收剂吸附[86-91]。

Jiao等[92]验证果胶的选择性抑制作用，果胶羧基解离后与方解石表面钙螯合，游离Ca^{2+}可作为分子桥进一步增厚吸附层，对白钨矿仅产生微量吸附，不影响钨上浮。Zhou等[93]研究了AA/AMPS共聚物，药剂通过磺酸基中的氧原子与方解石表面上钙位点形成Ca—O键实现选择性抑制，而羧基由于与主碳链接近，空间位阻大而难以发生吸附。

4.3.3 金属离子-有机抑制剂配合物

近几年金属离子与有机配体复配抑制剂成为研究热点，配合物抑制性能由金属离子种类、有机配体结构、配比、pH共同调控，分为同配体不同金属、同金属不同配体两类研究方向。

固定配体更换金属离子时，浮选效果差异显著。Zheng等[94]对比Cu^{2+}、Fe^{3+}、Al^{3+}分别与香草酸(VA)复配体系，仅Cu^{2+}-VA可实现白钨、方解石高效分离，最优摩尔配比5∶1、pH=9.5；此时Cu以Cu^{2+}、$CuOH^+$存在，与香草酸解离配体形成稳定络合物，优先吸附方解石亲水。Fu等[95]、Huang等[96]分别探究Pb^{2+}-单宁酸、Fe^{3+}-单宁酸体系，二者最优配比、适用pH、吸附构型完全不同，根源为金属离子水解产物、络合物稳定性存在差异。

固定金属离子更换配体同样会改变抑制性能。Huang等[97]以Fe^{3+}为中心离子，对比水杨酸、没食子酸两种配体，二者最优配比均为1∶2、pH=4；没食子酸配位位点更多，碱性条件下络合物更稳定，分选效果优于水杨酸。Hua等[98]定量分析Fe^{3+}-焦性没食子酸配合物稳定常数，摩尔比1∶2时络合物稳定性最高，可在方解石表面形成八面体配位结构，几乎不吸附于白钨矿(图1)。

除小分子配体外，金属离子也可与高分子抑制剂形成复合药剂。Wang等[99]制备Al^{3+}改性苛性淀粉，Al替换淀粉内Na生成—CH_2—O—Al^{2+}基团，可选择性吸附方解石，相比单一苛性淀粉，大幅降低对白钨矿的抑制作用。

4.4 分散剂

微细粒钨矿与含钙脉石易发生异相凝聚，加重脉石机械夹带，分散剂通过改变颗粒表面电性、增加水化斥力实现颗粒分散，工业常用分散剂包含碳酸钠、

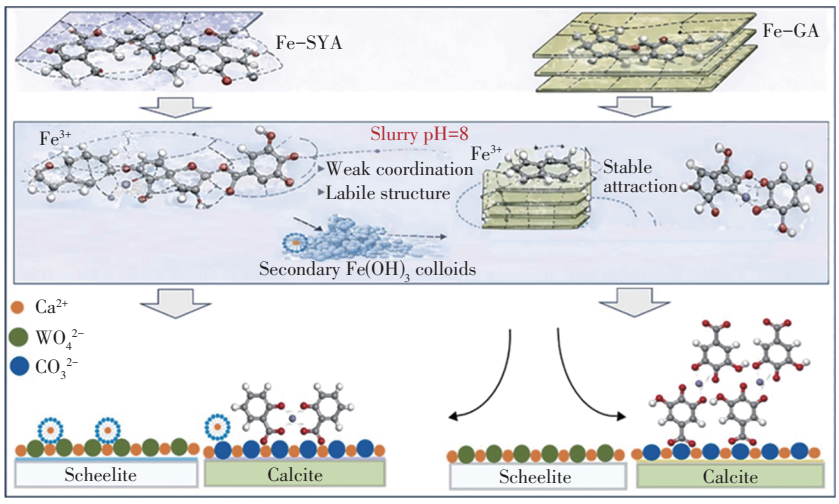


图1 Fe^{3+}-SYA/GA配合物在白钨矿和方解石上的吸附模型[97]

Fig. 1 Adsorption model of Fe^{3+}-SYA/GA complex on scheelite and calcite[97]

水玻璃、六偏磷酸钠，但上述药剂大多会对钨矿物产生一定抑制，亟需开发低抑制型新型分散剂。

Guo 等[100]对比木质磺酸钙(CLS)、六偏磷酸钠(SHMP)复配分散机制：SHMP 主要提供静电斥力，CLS 强化颗粒间水化斥力，颗粒间距不同时两类作用力主次发生变化，复配后微细粒萤石、方解石分散效果大幅提升。Wang 等[101]研究磺化丙酮甲醛聚合物(SAF，见图 2)，药剂选择性吸附方解石，使其保持分散亲水状态；白钨矿无论单独添加捕收剂、还是复配 SAF，均保持团聚上浮特性，实现分选分离。

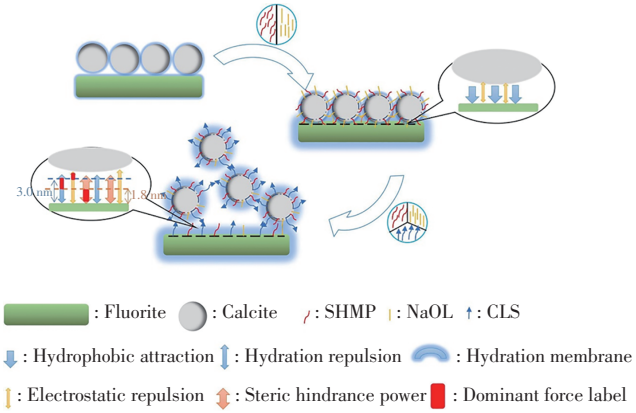


图 2　化学处理后矿物间微观作用力模型[101]

Fig. 2　Model of micro-interaction forces between minerals after chemical treatment[101]

5　结论与展望

我国钨资源储量丰富，但长期开采后矿石普遍呈现贫、细、杂的特点，白钨矿、黑钨矿常伴生方解石、萤石等含钙脉石，两类矿物表面活性位点相近，导致浮选选择性差，制约钨资源高效清洁利用。浮选药剂的选择性是实现钨矿与含钙脉石分离的关键，近年来国内外围绕捕收剂、调整剂开展大量试验，在药剂复配、分子定向设计、界面作用机理方面取得诸多进展，结合现有研究存在的短板，后续可从以下方向开展深入研究。

1) 强化矿物基因与药剂的匹配性研究。白钨矿、黑钨矿、萤石、方解石分选困难的根源是表面活性位点高度相似，后续应依托密度泛函理论、分子动力学模拟等计算手段，结合四类矿物晶体结构、解离面离子活性差异，定向设计具备靶向配位基团、特殊立体构型的新型捕收剂；同时开发适配复杂矿浆的低成本、高效组合捕收剂，兼顾分选指标与工业经济性。

2) 推进绿色选择性抑制剂开发。传统水玻璃、单一有机抑制剂普遍选择性不足，金属离子-有机抑制剂配合物在高钙钨矿分选领域优势突出。后续需系统开展配合物溶液化学研究，厘清金属离子种类、配体结构、pH、摩尔配比与浮选性能之间的构效关系，明确配合物在矿物表面稳定吸附构型，为绿色抑制剂配合物工业化应用提供理论支撑。

3) 完善微细粒矿浆调控技术。细磨产生的微细粒钨矿易受难免离子诱导发生异相团聚、矿泥罩盖，大幅降低钨回收率。现有分散剂大多会同步抑制钨矿物上浮，后续需系统探究药剂、金属离子、微细颗粒三者的界面交互规律，研发仅分散含钙脉石、不干扰钨矿物浮选的专用分散药剂，改善复杂细粒矿分选环境。

提升白钨、黑钨与含钙脉石的浮选分离水平，是保障我国战略钨资源可持续开发的关键。未来浮选药剂研发需始终遵循靶向高选择性、绿色低耗、环境友好的核心思路，推动复杂含钙钨矿选矿工艺实现清洁、高效升级。

参考文献

[1] 雷小莉，陈禄政，熊涛，等. 中国黑钨矿细泥回收现状与发展趋势[J]. 中国钨业，2025，40(4)：17-25.
Lei Xiaoli，Chen Luzheng，Xiong Tao，et al. Current situation and development trend of fine wolframite slime recovery in China[J]. China Tungsten Industry，2025，40(4)：17-25.

[2] Qi Jie，Yang Jun，Liu Gang. Exploring the clean flotation mechanism towards wolframite using NaClO as an oxidant[J]. Chemical Engineering Science，2023，277：118856. DOI：10. 1016/j. ces. 2023. 118856.

[3] 付广钦，何晓娟，周晓彤，等. 黑钨细泥浮选研究现状[J]. 中国钨业，2010，25(1)：22-25.
Fu Guangqin，He Xiaojuan，Zhou Xiaotong，et al. Research status of fine wolframite slime flotation[J]. China Tungsten Industry，2010，25(1)：22-25.

[4] United States Department of the Interior，United States Geological Survey. Mineral commodity summaries 2026 [R]. Washington：United States Government Printing Office，2026.

[5] 余金杰，杨郧城，陈其慎，等. 中国钨矿的矿床类型划分、空间分布和开发利用现状[J]. 地球学报，2025，46(5)：945-953.
Yu Jinjie，Yang Yuncheng，Chen Qishen，et al. Classification，spatial distribution and exploitation status of tungsten deposits[J]. Acta Geoscientica Sinica，2025，46(5)：945-953.

[6] 付君浩，韩海生，孙伟，等. 钨矿成矿地球化学与钨矿浮选[J]. 金属矿山，2021，50(6)：2-14.

Fu Junhao, Han Haisheng, Sun Wei, et al. Ore-forming geochemistry and flotation of tungsten ore[J]. Metal Mine, 2021, 50(6): 2-14.

[7] 张闽川. 矽卡岩型钨矿矿床地质特征分析研究[J]. 世界有色金属, 2025(24): 67-69.
Zhang Minchuan. Analysis on geological characteristics of skarn tungsten deposit[J]. World Nonferrous Metals, 2025(24): 67-69.

[8] 王超, 朱一民, 刘杰, 等. 组合抑制剂在白钨矿与含钙脉石浮选分离中的作用及机理[J]. 金属矿山, 2022, 51(3): 129-136.
Wang Chao, Zhu Yimin, Liu Jie, et al. Function and mechanism of combined depressants in flotation separation of calcium-bearing gangue[J]. Metal Mine, 2022, 51(3): 129-136.

[9] 黄海威. 黑钨矿浮选中金属离子及BHA的作用机理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2020.
Huang Haiwei. Mechanism of metal ions and BHA in wolframite flotation[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2020.

[10] 张英, 王毓华, 胡岳华, 等. 白钨矿与萤石、方解石电子结构的第一性原理研究[J]. 稀有金属, 2014, 38(6): 1106-1113.
Zhang Ying, Wang Yuhua, Hu Yuehua, et al. First-principles study on electronic structures of scheelite, fluorite and calcite[J]. Rare Metals, 2014, 38(6): 1106-1113.

[11] 史新章, 曹钊, 张金山, 等. 萤石的晶体化学基因特性量化计算与分子动力学模拟[J]. 金属矿山, 2020, 49(6): 48-55.
Shi Xinzhang, Cao Zhao, Zhang Jinshan, et al. Quantitative calculation and molecular dynamics simulation of crystal genetic characteristics of fluorite[J]. Metal Mine, 2020, 49(6): 48-55.

[12] 高跃升, 高志勇, 孙伟, 等. 萤石表面性质各向异性研究及进展[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(2): 415-422.
Gao Yuesheng, Gao Zhiyong, Sun Wei, et al. Research progress on surface anisotropy of fluorite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(2): 415-422.

[13] 王杰, 张覃, 邱跃琴, 等. 方解石晶体结构及表面活性位点第一性原理[J]. 工程科学学报, 2017, 39(4): 487-493.
Wang Jie, Zhang Qin, Qiu Yueqin, et al. First-principles study on crystal structure and surface active sites of calcite[J]. Journal of Engineering Science, 2017, 39(4): 487-493.

[14] Wei Zhe, Sun Wei, Han Haisheng, et al. Flotation chemistry of scheelite and its practice: a comprehensive review[J]. Minerals Engineering, 2023, 204: 108404. DOI: 10.1016/j.mineng.2023.108404.

[15] 高志勇, 孙伟, 刘晓文, 等. 白钨矿和方解石晶面的断裂键差异及其对矿物解理性质和表面性质的影响[J]. 矿物学报, 2010(4): 470-475.
Gao Zhiyong, Sun Wei, Liu Xiaowen, et al. Difference of broken bonds on scheelite and calcite crystal planes and its influence on mineral cleavage and surface properties[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2010(4): 470-475.

[16] Foucaud Y, Badawi M, Filippov L O, et al. Surface properties of fluorite in presence of water: an atomistic investigation[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2018, 122(26): 6829-6836.

[17] Zeng Lin, Ding Kai, Zhang Xin, et al. New insights into the influence of mineral surface transformation on the flotation behavior of anhydrite/apatite[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2024, 685: 133215. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2024.133215.

[18] Liu Rui, Li Shu, Wu Yan, et al. Synergistic depression-dispersion effect of sodium carboxymethyl starch on intensifying flotation separation of fine-grained chalcopyrite and talc[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2026, 741: 140253. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2026.140253.

[19] 邹志磊. 金属离子对微细粒黑钨矿、绿泥石及石英分散凝聚行为[D]. 赣州: 江西理工大学, 2021.
Zou Zhilei. Dispersion and aggregation behavior of fine wolframite, chlorite and quartz affected by metal ions[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2021.

[20] Kupka N, Rudolph M. Froth flotation of scheelite: a review[J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2018, 28: 373-384.

[21] Liu Chao, Ni Chao, Yao Jun, et al. Hydroxypropyl amine surfactant: a novel flotation collector for efficient separation of scheelite from calcite[J]. Minerals Engineering, 2021, 167: 106898. DOI: 10.1016/j.mineng.2021.106898.

[22] 杨帆. 季铵捕收剂在白钨矿浮选中的应用及其作用机理研究[D]. 长沙: 中南大学, 2013.
Yang Fan. Study on application and action mechanism of quaternary ammonium collector in scheelite flotation[D]. Changsha: Central South University, 2013.

[23] 李仕亮, 王毓华. 胺类捕收剂对含钙矿物浮选行为的研

究[J]. 矿冶工程，2010，30(5)：55-58，61.
Li Shiliang，Wang Yuhua. Study on flotation behavior of calcium-containing minerals with amine collectors[J]. Mining and Metallurgy Engineering，2010，30(5)：55-58，61.

[24] 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.

[25] Dong Liuyang，Jiao Fen，Qin Wenqing，et al. Effect of acidified water glass on the flotation separation of scheelite from calcite using mixed cationic/anionic collectors[J]. Applied Surface Science，2018，444：747-756.

[26] 高志勇. 三种含钙矿物晶体各向异性与浮选行为关系的基础研究[D]. 长沙：中南大学，2013.
Gao Zhiyong. Fundamental study on relationship between crystal anisotropy and flotation behavior of three kinds of calcium-containing minerals[D]. Changsha：Central South University，2013.

[27] 孟庆有，袁致涛，马龙秋，等. 油酸钠与微细粒黑钨矿的作用机理[J]. 东北大学学报(自然科学版)，2018，39(4)：599-603.
Meng Qingyou，Yuan Zhitao，Ma Longqiu，et al. Interaction mechanism between sodium oleate and fine-grained wolframite[J]. Journal of Northeastern University(Natural Science)，2018，39(4)：599-603.

[28] 王建军，卫召，韩海生，等. 钨矿浮选药剂设计与组装[J]. 金属矿山，2021，50(6)：26-43.
Wang Jianjun，Wei Zhao，Han Haisheng，et al. Design and assembly of flotation reagents for tungsten ore[J]. Metal Mine，2021，50(6)：26-43.

[29] 夏启斌，李忠，邱显扬，等. 浮选剂苯甲羟肟酸的量子化学研究[J]. 矿冶工程，2004，24(1)：30-33.
Xia Qibin，Li Zhong，Qiu Xianyang，et al. Quantum chemical study on flotation reagent benzohydroxamic acid[J]. Mining and Metallurgy Engineering，2004，24(1)：30-33.

[30] 张泽宇，梅波，刘孟涵，等. 白钨矿浮选中捕收剂与抑制剂的研究进展[J]. 有色金属(选矿部分)，2025(3)：99-109.
Zhang Zeyu，Mei Bo，Liu Menghan，et al. Research progress of collectors and depressants in scheelite flotation[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)，2025(3)：99-109.

[31] Lu Yang，Huang Liang，Jia Wei，et al. pH-driven selective flotation of scheelite using a tailored hydroxamate collector：mechanistic insights from surface coordination and dissolution[J]. Minerals Engineering，2025，234：109754. DOI：10.1016/j.mineng.2025.109754.

[32] Yao Xin，Yu Xiao，Wang Lei，et al. Preparation of cinnamic hydroxamic acid collector and study on flotation characteristics and mechanism of scheelite[J]. International Journal of Mining Science and Technology，2023，33(6)：773-781.

[33] Zhang Jun，He Shuo，Li Yang，et al. The mechanism of selective wolframite flotation using amidoxime collectors：a combined DFT calculation and experimental study[J]. Colloids and Surfaces A：Physicochemical and Engineering Aspects，2026，735：139450. DOI：10.1016/j.colsurfa.2026.139450.

[34] Chen Zhongcheng，Ren Zirong，Gao Hongguang，et al. Flotation studies of fluorite and barite with sodium petroleum sulfonate and sodium hexametaphosphate[J]. Journal of Materials Research and Technology，2019，8(1)：1267-1273.

[35] González-Martín M L，Bruque J M，González-Caballero F，et al. The mechanism of adsorption of sodium dodecylsulfonate on fluorite and its surface free energy[J]. Applied Surface Science，1996，103(4)：395-402.

[36] Gao Zhiyong，Bai Dong，Sun Wei，et al. Selective flotation of scheelite from calcite and fluorite using a collector mixture[J]. Minerals Engineering，2015，72：23-26.

[37] 肖巍，杨娟，胡聪，等. 正辛醇对苯乙烯膦酸浮选金红石过程的影响[J]. 矿冶工程，2019，39(6)：35-38.
Xiao Wei，Yang Juan，Hu Cong，et al. Effect of n-octanol on flotation process of rutile with styryl phosphonic acid[J]. Mining and Metallurgy Engineering，2019，39(6)：35-38.

[38] 东乃良. 2-苯乙烯膦酸浮选黑钨矿和锡石的行为[J]. 国外金属矿选矿，1989(7)：1-4.
Dong Nailiang. Flotation behavior of wolframite and cassiterite with 2-styrenephosphonic acid[J]. Metallic Ore Dressing Abroad，1989(7)：1-4.

[39] Yang Yu，Wang Xin，Li Bo，et al. Novel dodecylphosphonic acid collectors for the selective flotation of cassiterite from quartz：flotation performance and DFT study[J]. Applied Surface Science，2026，719：165091. DOI：10.1016/j.apsusc.2026.165091.

[40] 冶金部矿冶研究所，湘东钨矿. 苯乙烯膦酸浮选钨矿细泥[J]. 有色金属(冶炼部分)，1977(2)：15-21.
Ministry of Metallurgy Institute of Mining

and Metallurgy, Xiangdong Tungsten Mine. Styrenephosphonic acid for flotation of tungsten ore slimes[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 1977(2): 15-21.

[41] 夏鹏飞,周伟,朱建光. 两性捕收剂对菱锌矿的浮选试验[J]. 湖南有色金属,1989(3):16-21.
Xia Pengfei, Zhou Wei, Zhu Jianguang. Flotation test of smithsonite with amphoteric collector[J]. Hunan Nonferrous Metals, 1989(3): 16-21.

[42] 王淀佐,胡岳华. 新型两性捕收剂的研究[J]. 化工矿山技术,1989,18(3):26-28.
Wang Dianzuo, Hu Yuehua. Study on new-type amphoteric collectors[J]. Chemical Mine Technology, 1989, 18(3): 26-28.

[43] 吴锋,毛灵瀚,余新阳. 苯丙烯基羟肟酸两性捕收剂对微细粒白钨矿浮选特性及机理[J]. 有色金属(选矿部分),2024(7):45-52.
Wu Feng, Mao Linghan, Yu Xinyang. Flotation characteristics and mechanism of phenylpropenyl hydroxamic acid amphoteric collector for fine scheelite[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2024(7): 45-52.

[44] Zhu Zihan, Qi Jing, Tong Xian, et al. Strengthening the flotation enrichment of scheelite with an amino-hydroxamate collector[J]. Applied Surface Science, 2025, 708: 163761. DOI: 10.1016/j.apsusc.2025.163761.

[45] 胡岳华,王淀佐. 新型两性捕收剂浮选萤石、重晶石、白钨矿的研究[J]. 有色金属(选矿部分),1989(4):10-14.
Hu Yuehua, Wang Dianzuo. Study on flotation of fluorite, barite and scheelite using new-type amphoteric collectors[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 1989(4): 10-14.

[46] Free M L, Miller J D. The significance of collector colloid adsorption phenomena in the fluorite/oleate flotation system as revealed by FTIR/IRS and solution chemistry analysis[J]. International Journal of Mineral Processing, 1996, 48(3/4): 197-216.

[47] Fa Ke, Tao Jing, Nalaskowski J, et al. Interaction forces between a calcium dioleate sphere and calcite/fluorite surfaces and their significance in flotation[J]. Langmuir, 2003, 19(25): 10523-10530.

[48] 卫召,孙伟,韩海生,等. 铅离子-苯甲羟肟酸配合物捕收剂(Pb-BHA)的单晶结构分析[J]. 中国有色金属学报,2024,34(1):302-313.
Wei Zhao, Sun Wei, Han Haisheng, et al. Single-crystal structure analysis of lead-benzohydroxamic acid complex collector(Pb-BHA)[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2024, 34(1): 302-313.

[49] He Jun, Han Haisheng, Zhang Chao, et al. New insights into the configurations of lead(Ⅱ)-benzohydroxamic acid coordination compounds in aqueous solution: a combined experimental and computational study[J]. Minerals, 2018, 8(9): 368. DOI: 10.3390/min8090368.

[50] He Jun, Sun Wei, Zeng Hao, et al. Unraveling roles of lead ions in selective flotation of scheelite and fluorite from atomic force microscopy and first-principles calculations[J]. Minerals Engineering, 2022, 179: 107424. DOI: 10.1016/j.mineng.2022.107424.

[51] Dai Lei, Liu Jing, Li Dong, et al. A new insight on a novel auxiliary collector 4-MBA synergize with BHA to enhance flotation of scheelite[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 346: 127412. DOI: 10.1016/j.seppur.2024.127412.

[52] Das S K, Swain P, Angadi S I, et al. Enhanced selectivity in scheelite-calcite flotation using oleic and palmitic acid mixed collectors: experimental and molecular dynamics insights[J]. Applied Surface Science, 2026, 735: 166714. DOI: 10.1016/j.apsusc.2026.166714.

[53] Abdel-halim M M, Wang Zhe, Jiang Xin, et al. Interfacial synergy in blended anionic-cationic collector systems: DDAC and SLDED for the selective flotation separation of quartz and sodium feldspar under neutral conditions[J]. Minerals Engineering, 2026, 249: 110650. DOI: 10.1016/j.mineng.2026.110650.

[54] Wang Jun, Gao Zhiyong, Gao Yuesheng, et al. Flotation separation of scheelite from calcite using mixed cationic/anionic collectors[J]. Minerals Engineering, 2016, 98: 261-263.

[55] Chen Wei, Liu Qian, Qi Jie, et al. Probing the improved collecting ability of dodecyl phosphate/poly-amine cation-anion association collector towards scheelite[J]. Advanced Powder Technology, 2025, 36(8): 104977. DOI: 10.1016/j.apt.2025.104977.

[56] 赖瑞森,邱仙辉,赵冠飞,等. 苯甲羟肟酸-椰油胺组合捕收剂对钨矿浮选行为及机理研究[J]. 有色金属科学与工程,2024,15(1):115-122.
Lai Ruisen, Qiu Xianhui, Zhao Guanfei, et al. Study on flotation behavior and mechanism of tungsten ore with benzohydroxamic acid-coconut amine combined collector[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2024, 15(1): 115-122.

[57] 汤家焰,张少杰,张静茹,等. 碳酸钠对细粒萤石和石英的分散作用机理[J]. 非金属矿,2020,43(6):17-20.
Tang Jiayan, Zhang Shaojie, Zhang Jingru, et al.

Dispersion mechanism of sodium carbonate on fine fluorite and quartz[J]. Non-Metallic Mines, 2020, 43(6): 17-20.

[58] Kumar U, Bandyopadhyay M. Fixed bed column study for Cd(Ⅱ) removal from wastewater using treated rice husk[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 129(1): 253-259.

[59] Morse J W. The surface chemistry of calcium carbonate minerals in natural waters: an overview[J]. Marine Chemistry, 1986, 20(1): 91-112.

[60] Kupka N, Rudolph M. Role of sodium carbonate in scheelite flotation: a multi-faceted reagent[J]. Minerals Engineering, 2018, 129: 120-128.

[61] 孙文娟, 韩海生, 邹勤, 等. 钙离子对白钨矿浮选行为的影响及其调控研究[J]. 金属矿山, 2023, 52(9): 90-97.
Sun Wenjuan, Han Haisheng, Zou Qin, et al. Influence of calcium ions on scheelite flotation behavior and its regulation[J]. Metal Mine, 2023, 52(9): 90-97.

[62] 李明阳, 陈泽, 廉德, 等. 铁矿石浮选调整剂的研究进展[J]. 过程工程学报, 2021, 21(9): 1003-1011.
Li Mingyang, Chen Ze, Lian De, et al. Research progress of flotation regulators for iron ore[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2021, 21(9): 1003-1011.

[63] 于洋, 宋磊, 周少珍, 等. 多价金属阳离子对几种含钙盐类矿物可浮性的影响[J]. 化工矿物与加工, 2015, 44(9): 9-13.
Yu Yang, Song Lei, Zhou Shaozhen, et al. Effect of multivalent metal cations on floatability of several calcium-bearing salt minerals[J]. Industrial Minerals & Processing, 2015, 44(9): 9-13.

[64] 王超, 朱一民, 刘杰, 等. 不同模数水玻璃对白钨矿浮选行为的影响[J]. 中国矿业大学学报, 2023, 52(2): 364-371.
Wang Chao, Zhu Yimin, Liu Jie, et al. Effect of sodium silicate with different modulus on flotation behavior of scheelite[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2023, 52(2): 364-371.

[65] 张帅, 赵鑫, 雷大士, 等. 黄铜矿粗选指标对水玻璃超声波改性的响应及其机理[J]. 有色金属工程, 2024, 14(1): 92-99.
Zhang Shuai, Zhao Xin, Lei Dashi, et al. Response of chalcopyrite rough separation indexes to ultrasonic modification of sodium silicate and its mechanism[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2024, 14(1): 92-99.

[66] 熊浩, 刘建, 秦晓艳, 等. 改性水玻璃抑制剂研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2023, 43(5): 138-145.
Xiong Hao, Liu Jian, Qin Xiaoyan, et al. Research progress of modified sodium silicate depressants[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2023, 43(5): 138-145.

[67] Deng Jun, Liu Chao, Yang Shuang, et al. Flotation separation of barite from calcite using acidified water glass as the depressant[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2019, 579: 123605. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2019.123605.

[68] 宁江峰, 徐寒冰, 耿亮, 等. Fe^{3+}对水玻璃体系下萤石、方解石浮选分离的影响[J]. 矿产综合利用, 2023, 44(6): 15-22.
Ning Jiangfeng, Xu Hanbing, Geng Liang, et al. Effect of Fe^{3+} on flotation separation of fluorite and calcite in sodium silicate system[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2023, 44(6): 15-22.

[69] Zhang Shuai, Kuang Jing, Yu Ming, et al. Effect of ultrasonication of sodium silicate on selective adsorption of scheelite and fluorite surfaces[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 642: 128633. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2022.128633.

[70] 卫召, 孙伟, 韩海生, 等. Al-Na_2SiO_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 Haisheng, et al. Mechanism of Al-Na_2SiO_3 polymer depressant in flotation separation of scheelite and calcite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(12): 3006-3017.

[71] Guan Zhe, Zhang Yu, Wen Shuming, et al. Mn-SS as a novel depressant of the flotation process of scheelite and calcite: role and mechanism[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2024, 686: 133443. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2024.133443.

[72] 胡晓星, 朱阳戈, 吕建业, 等. 六偏磷酸钠对菱镁矿与白云石浮选分离动力学的影响[J]. 有色金属工程, 2020, 10(9): 72-78.
Hu Xiaoxing, Zhu Yangge, Lü Jianye, et al. Effect of sodium hexametaphosphate on flotation separation kinetics of magnesite and dolomite[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2020, 10(9): 72-78.

[73] Hong Zhou, Li Xu, Dong Wang, et al. Selective adsorption mechanism of SHMP onto fine fluorite in bastnaesite flotation system[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2023, 670: 131527. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2023.131527.

[74] Zhang Hao, Zhou Feng, Yu Hong, et al. Double roles of sodium hexametaphosphate in the flotation of dolomite from apatite[J]. Colloids and Surfaces A:

Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 626: 127080. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2021.127080.

[75] 舒有顺,曾海鹏,黄红军. 六偏磷酸钠对钾长石和赤铁矿的分散作用机理[J]. 矿冶工程,2023,43(2):61-65.
Shu Youshun, Zeng Haipeng, Huang Hongjun. Dispersion mechanism of sodium hexametaphosphate on potassium feldspar and hematite[J]. Mining and Metallurgy Engineering, 2023, 43(2): 61-65.

[76] 李桂芹. 分散剂在铁矿石细磨矿浆中分散力的测定及其作用机理[J]. 中国矿业,1996,3(6):49-53.
Li Guiqin. Determination of dispersing power of dispersant in finely ground iron ore pulp and its action mechanism[J]. China Mining Magazine, 1996, 3(6): 49-53.

[77] 刘秀明. 六偏磷酸钠的生产工艺[J]. 云南化工,1994,21(3):30-33.
Liu Xiuming. Production process of sodium hexametaphosphate[J]. Yunnan Chemical Technology, 1994, 21(3): 30-33.

[78] Wu Xin, Liu Min, Li Guohuan, et al. Improved flotation separation of barite from Ca-containing gangue minerals via surface-specific adsorption of sodium lignosulfonate[J]. Langmuir, 2025, 41(36): 24974-24983.

[79] Ai Guanghua, Yang Siyuan, Liu Cheng, et al. Exploration of an eco-friendly depressant 2-hydroxyphosphonylacetic acid for the flotation separation of barite from calcite[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2024, 688: 133607. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2024.133607.

[80] Tang Dongtao, Fei Ling, Wang Shuo, et al. The selective adsorption mechanism of an amino acid surfactant in the flotation separation of fluorite from calcite[J]. Chemical Engineering Science, 2025, 311: 121617. DOI: 10.1016/j.ces.2025.121617.

[81] Dong Liuyang, Jiao Fen, Qin Wenqing, et al. New insights into the depressive mechanism of citric acid in the selective flotation of scheelite from fluorite[J]. Minerals Engineering, 2021, 171: 107117. DOI: 10.1016/j.mineng.2021.107117.

[82] Wei Qian, Dong Liuyang, Jiao Fen, et al. Use of citric acid and Fe(Ⅲ) mixture as depressant in calcite flotation[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2019, 578: 123579. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2019.123579.

[83] Wang Xun, Song Qiang, Xie Rong, et al. Selective flotation separation of scheelite from apatite by application of ATMP as an efficient depressant[J]. Journal of Molecular Liquids, 2023, 378: 121604. DOI: 10.1016/j.molliq.2023.121604.

[84] Yao Yao, Tao Liming, Peng Tao, et al. Mechanism of HDTMPA as a novel depressant for fluorite in scheelite-fluorite flotation separation at room temperature[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2026, 740: 140201. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2026.140201.

[85] Zheng Qifang, Dong Liuyang, Zhang Tianfu, et al. An efficient selective depressant for the flotation separation of scheelite from calcite based on experimental and calculational studies[J]. Langmuir, 2025, 41(21): 13593-13603.

[86] Yang Siyuan, Zhang Haofeng, Chi Rong, et al. A critical review on the application of green polymer-type scale inhibitors in mineral flotation[J]. Minerals Engineering, 2023, 204: 108436. DOI: 10.1016/j.mineng.2023.108436.

[87] Qian Yunlou, Wang Zhen, Chen Chao. New depression mechanism of polymeric depressant on titanaugite in ilmenite flotation[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 264: 118468. DOI: 10.1016/j.seppur.2021.118468.

[88] Dong Liuyang, Jiao Fen, Qin Wenqing, et al. New insights into the carboxymethyl cellulose adsorption on scheelite and calcite: adsorption mechanism, AFM imaging and adsorption model[J]. Applied Surface Science, 2019, 463: 105-114.

[89] Jiao Fen, Dong Liuyang, Qin Wenqing, et al. Selective flotation of scheelite from calcite using xanthan gum as depressant[J]. Minerals Engineering, 2019, 138: 14-23.

[90] Zhou Li, Liu Wei, Sun Wei. Selective depression of calcite by rutin via oxygen-containing group coordination in scheelite-calcite flotation separation[J]. Minerals Engineering, 2026, 248: 110539. DOI: 10.1016/j.mineng.2026.110539.

[91] Pan Zuchao, Zhang Yisheng, Hu Junjie, et al. Camphor leaf extract as neoteric and environmentally friendly depressant in flotation separation of scheelite and calcite[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2023, 33(1): 275-284.

[92] Jiao Fen, Dong Liuyang, Qin Wenqing, et al. Flotation separation of scheelite from calcite using pectin as depressant[J]. Minerals Engineering, 2019, 136: 120-128.

[93] Zhou Hao, Jia Wenhao, Pan Wei, et al. Stereoelectric masking of calcite by a chain-type AA/AMPS polymer for precise flotation of scheelite[J]. Applied Surface Science, 2026, 736: 166743. DOI: 10.1016/j.apsusc.

2026. 166743.

[94] Zheng Qifang, Qiao Li, Shen Peilun, et al. effect of metal ions on the organic small molecule depressant in the flotation separation of scheelite from calcite[J]. Applied Surface Science, 2026, 717: 164763. DOI: 10. 1016/j. apsusc. 2026. 164763.

[95] Fu Yu, Li Ming, Li Jing, et al. effects and mechanisms of Pb-tannic acid complexes on scheelite/calcite flotation[J]. Advanced Powder Technology, 2025, 36(11): 105089. DOI: 10. 1016/j. apt. 2025. 105089.

[96] Huang Zheyu, Kuang Jingzhong, Qiu Tingsheng, et al. Effect of metal phenolic networks constructed via tannic acid coordination with Fe^{3+} on scheelite/calcite flotation selectivity[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2025, 727: 138240. DOI: 10. 1016/j. colsurfa. 2025. 138240.

[97] Huang Zheyu, Kuang Jingzhong, Qiu Tingsheng, et al. Mechanisms of ligand structures of Fe-salicylic acid and Fe-gallic acid colloidal complexes regulating the flotation behavior of scheelite with calcite[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2026, 735: 139507. DOI: 10. 1016/j. colsurfa. 2026. 139507.

[98] Hua Weixin, Kuang Jingzhong, Huang Zheyu, et al. Selective separation mechanism of a metal inhibitor complex for scheelite and calcite: the structural stability of Fe^{3+}-pyrogallol complex[J]. Minerals Engineering, 2026, 236: 109913. DOI: 10. 1016/j. mineng. 2026. 109913.

[99] Wang Rui, Sun Wei, Han Haisheng, et al. Al-caustic starch coordination compounds: a new depressant for fine calcite[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 648: 129268. DOI: 10. 1016/j. colsurfa. 2022. 129268.

[100] Guo Shuai, Kuang Jing, Zhang Shuai, et al. Effect of calcium lignosulfonate on the interaction forces between fine calcite and fluorite[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 336: 126172. DOI: 10. 1016/j. seppur. 2024. 126172.

[101] Wang Yu, Pan Gang, Chu Hao, et al. Application of a superplasticizer in scheelite selective flotation from calcite[J]. Minerals, 2022, 12(4): 483. DOI: 10. 3390/min12040483.

（本文编辑 刘水红）

【缅怀寄语】

时光荏苒，师恩难忘。转眼间，敬爱的恩师孙传尧院士驾鹤西去已一年整。回望访学与科研之路，得遇恩师，三生有幸。您不仅传授我学会思考的能力，更教会我仰望星空的姿态，指引我未来岁月的研究方向。感谢您在我的科研之路上，点燃了那盏不灭的明灯。师恩如海，沉淀在心底的，是永不褪色的关爱与温暖。

有幸拜入先生门下做西部之光访问学者，在您门下访学的那段时光，是我学术生涯的重要转折。您给我最深刻的印象是治学严谨，还记得您对报告逐字逐句推敲和密密麻麻的批注，连标点都不放过；您说数据必须经得起反复检验，结论要对得起每一份信任，这是科研基本态度。您还帮我确立学术思想，针对江西钨矿资源优势，指引我深耕钨矿分选理论与工艺，加强矿物基因特性方向研究。字字句句皆凝聚您的学术智慧和育人思想。

斯人已逝，风范长存。先生留下的矿物加工基因工程的学术思想将激励吾辈继续传承治学初心，深耕矿物加工工程领域。吾师一直以来特别关注钨矿等战略性矿产选矿技术发展，故以此文纪念。恩师千古！

——匡敬忠