doi: 10.20239/j.issn.1671-9492.2026.09.002

白钨矿捕收剂的研究进展

张泽帆[1],张 英[1,2],何青瑞[1],吴 宇[1],管侦皓[1]

(1. 昆明理工大学 国土资源工程学院,昆明 650093;
2. 昆明理工大学 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)

摘 要:白钨矿是钨资源的主要来源,浮选是回收白钨矿的核心技术。白钨矿常与方解石、萤石等含钙脉石矿物共生,矿物表面均含有Ca^{2+}且表面理化性质相近,传统捕收剂难以实现选择性吸附,造成白钨矿分选回收难度大。近年来白钨矿捕收剂研究主要集中在三方面:1)阴离子捕收剂改性方面,脂肪酸类引入高极性基团提升选择性;磺酸、膦酸类与油酸钠复配形成混合胶束,强化吸附效率并缓解钙离子的干扰;螯合类捕收剂依靠肟基与Ca^{2+}形成五元环螯合物,具备优异选择性,但普遍存在成本偏高、药剂稳定性不足等问题。2)新型捕收剂开发方面,两性捕收剂同时含有阴、阳离子基团,可通过调控矿浆pH实现选择性吸附;阳离子捕收剂主要依靠静电吸附作用,但存在泡沫黏度大、水溶性差等缺陷。3)组合捕收剂协同作用方面,阴-阴组合借助Pb^{2+}活化提高白钨矿表面吸附强度;阴-阳组合覆盖矿物不同活性位点,构筑完整疏水层;阴-非离子组合通过疏水作用削弱静电排斥,提升药剂吸附密度,组合药剂在低温、低品位矿石浮选场景表现突出。当前捕收剂仍面临选择性不足、溶解性差、生产成本高等瓶颈。后续重点研究方向包括:脂肪酸及阳离子捕收剂的分子结构优化;高选择性金属络合物与螯合捕收剂开发;深入解析组合药剂协同作用机制。通过多途径技术创新,推动白钨矿浮选技术向高效、绿色、经济方向发展。

关键词:白钨矿;含钙脉石矿物;浮选;捕收剂;协同作用

中图分类号:TD923$^+$.13;TD952 **文献标志码**:A **文章编号**:1671-9492(2026)09-0014-13

Research Progress on Scheelite Collectors

Zhang Zefan[1], Zhang Ying[1,2], He Qingrui[1], Wu Yu[1], Guan Zhenhao[1]

(1. Faculty of Land and Resources Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
2. State Key Laboratory of Clean Utilization of Complex Non-Ferrous Metal Resources, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: Scheelite constitutes the primary source of tungsten resources, and flotation serves as the core technology for scheelite recovery. Scheelite usually co-exists with calcium-bearing gangue minerals including calcite and fluorite. These minerals possess Ca^{2+} on their surfaces and share similar physicochemical properties, so traditional collectors cannot achieve selective adsorption, which leads to great difficulties in scheelite separation and recovery. In recent years, research on scheelite collectors mainly focuses on three aspects: modification of anionic collectors, development of novel collectors, and synergistic effect of combined collectors. For the modification of anionic collectors, fatty-acid collectors improve selectivity by introducing high-polarity functional groups. Sulfonic-acid and phosphonic-acid collectors form mixed micelles when compounded with sodium oleate, which enhances adsorption efficiency and mitigates the interference of calcium ions. Chelating collectors form five-membered chelate rings with Ca^{2+} through oxime groups and deliver excellent selectivity, yet they generally suffer from high cost and poor reagent stability. In terms of the development of novel collectors, amphoteric collectors contain both anionic and cationic groups and realize selective adsorption by adjusting pulp pH. Cationic collectors function mainly via electrostatic adsorption, while they have drawbacks such as high foam viscosity and poor water-solubility. With

收稿日期:2025-07-21
基金项目:国家自然科学基金资助项目(52164022)
作者简介:张泽帆(2000—),女,山西忻州人,硕士研究生,主要从事浮选理论与工艺研究。
通信作者:张 英(1984—),女,四川内江人,博士,副教授,主要从事浮选理论与工艺方面的教学与研究工作。

respect to the synergistic effect of combined collectors, anion-anion combinations enhance the adsorption strength on scheelite surfaces with Pb^{2+} activation; anion-cation combinations cover different active sites of minerals to build complete hydrophobic layers; anion-nonionic combinations weaken electrostatic repulsion through hydrophobic interaction and increase reagent adsorption density. Combined collectors exhibit outstanding performance in flotation of low-temperature and low-grade ores. At present, collectors still face bottlenecks including insufficient selectivity, poor solubility and high production cost. Future research priorities cover the molecular-structure optimization of fatty-acid and cationic collectors, the development of highly-selective metal-complex and chelating collectors, and in-depth analysis on the synergistic mechanism of combined reagents. Multi-strategy technological innovations can promote the development of scheelite flotation toward high-efficiency, environmentally-friendly and economical goals.

Key words: scheelite; calcium-bearing gangue minerals; flotation; collectors; synergistic effect

钨是全球十分重要的战略矿产资源，具备高熔点、高密度与优良耐腐蚀性能；钨合金拥有优异的导热、导电性能，碳化钨则突出表现在切削能力与耐磨性能方面。凭借上述独特理化特性，钨被广泛应用于航空航天、国防军工、装备制造、矿山冶金以及建筑等诸多领域[1]。

世界钨资源储量集中分布于中国、澳大利亚、俄罗斯、越南等国家[2]。据美国地质调查局(USGS)统计数据，2023年我国钨储量达到230万t，占全球总储量的52.2%，位居世界首位(图1)[3]。

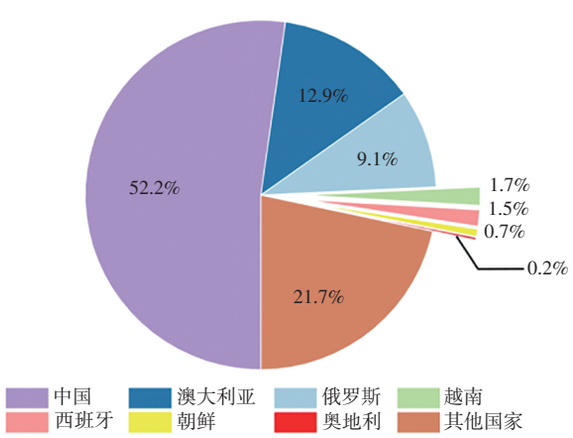


图1　2023年全球钨资源储量占比[3]

Fig. 1　Proportion of global tungsten resource reserves in 2023[3]

白钨矿是我国钨资源的主要赋存形式，在国内钨总储量中的占比达到65%，资源地域分布高度集中，江西储量最为丰富，湖南、河南等地也有较多产出[4-5]。从成矿特点来看，白钨矿主要赋存于砂岩型矿床、细脉浸染型-云英岩矽卡岩复合型矿床[6-7]。我国白钨矿资源具有三大典型特征：矿石品位偏低，85%矿石WO_3品位不足0.4%；矿物多以细粒嵌布形式产出[4,8]；矿石物质组成复杂，常与石英、方解石、萤石等脉石矿物共生[5]。上述特点造成白钨矿属于典型难选矿石，传统选矿工艺难以实现高效回收，给资源开发利用带来较大挑战。

浮选是实现白钨矿与脉石矿物分离最主要的技术手段[9-10]。捕收剂作为浮选工艺的核心药剂，其分子结构与表面活性直接决定矿物表面疏水改性效果，进而影响分选指标。白钨矿与方解石、萤石等含钙脉石矿物表面物化性质相近，二者表面均存在Ca^{2+}活性位点，是白钨矿浮选分离的主要难点。近年来选矿工作者通过药剂改性、新型药剂合成、药剂复配组合等手段，在一定程度上改善了白钨矿浮选分离效果。

1　白钨矿浮选现状

1.1　主要浮选工艺

白钨矿普遍具有品位低、矿物组成复杂的特点，单一选矿技术难以获得理想分选指标，目前常用的选矿方法包含浮选、非浮选工艺以及联合选矿工艺。非浮选工艺主要涵盖重选、磁选与化学选矿，这些工艺可实现部分伴生矿物的分离，提升白钨矿精矿品质。联合选矿工艺则依据矿石伴生矿物种类灵活组合不同回收技术，兼顾精矿品位与回收率。浮选是白钨矿分选的主要工艺，根据伴生脉石矿物差异，流程采用粗选和精选的两段式划分[11]。实际生产中，主要采用加温浮选、常温浮选以及新型浮选工艺[12]。

加温浮选法也称为彼得洛夫法，工艺操作：将粗精矿浓缩至矿浆浓度60%～70%，加入大量水玻璃，升温至90 ℃以上保温搅拌30～60 min，稀释矿浆后进行后续分选。其作用机理为高温条件强化矿物表面性质差异，水玻璃在高温碱性矿浆中水解生成$HSiO_3^-$和SiO_3^{2-}，优先吸附在含钙脉石矿物表面形成亲水抑制膜，削弱脉石矿物可浮性，同时保留白钨矿原有可浮性[13]。该工艺适用于低品位白钨矿、黑白钨混合矿，但传统彼得洛夫法较难获得高品质白钨

精矿[12,14]。

相较于加温浮选,常温浮选在生产成本、环境保护方面优势明显。目前常温浮选工艺主要包括731氧化石蜡皂法与石灰法[15]。常温浮选法依靠抑制剂选择性抑制方解石、萤石等含钙脉石矿物,同时通过采用复配捕收剂增强白钨矿表面疏水性,在室温条件下完成矿物分离[16]。

石灰法、微细粒浮选、磁化浮选属于近些年发展的新型浮选工艺。石灰法利用矿物表面电性差异实现高效分选:向矿浆添加适量石灰,解离产生的Ca^{2+}选择性吸附在含钙脉石矿物表面,使矿物表面电位由负转正;后续添加碳酸钠,与表面吸附钙离子反应生成碳酸钙沉淀膜,抑制脉石矿物上浮。白钨矿零电点较低,表面维持强负电性,难以生成碳酸钙沉淀,在油酸类捕收剂作用下保持良好可浮性[16-17]。

微细粒白钨矿回收常采用疏水聚团技术,该技术通过调控矿物界面性质并耦合外力场,实现微细粒矿物高效回收。工艺流程依次为:添加分散剂分散矿粒;添加选择性表面活性剂使目标矿物疏水;借助剪切力场促使疏水矿粒团聚。依据非极性油用量的区别,疏水聚团技术又分为载体浮选、剪切絮凝浮选[12,14]与油团聚浮选[18]。

磁化浮选是磁选技术与浮选结合的新型工艺,核心是对浮选用水或者矿浆进行磁化预处理。磁化处理能够改变矿物颗粒表面电性,强化浮选药剂对白钨矿与脉石矿物作用的选择性,进而提升白钨矿回收率与分选选择性[14,19-20]。

1.2 白钨矿浮选难点

白钨矿($CaWO_4$)矿物性质特殊,矿石赋存条件复杂,众多学者针对其浮选开展大量研究,但实际分选仍存在诸多难题,主要体现在以下方面。

1)含钙脉石矿物共生干扰。传统捕收剂主要依靠与矿物表面Ca^{2+}发生作用实现捕收,白钨矿常伴生方解石($CaCO_3$)、萤石(CaF_2)等含钙脉石矿物,上述矿物表面均存在钙活性位点[21-22]。矿物在矿浆中溶解解离出钙离子,会在矿物表面发生吸附、沉淀,进一步缩小不同矿物表面化学性质的差异[22],造成传统捕收剂选择性变差。因此,开发高选择性捕收剂,配套高效脉石抑制剂,是提升白钨矿分选效率的关键。此外,传统脂肪酸类捕收剂生物降解性能较差,易造成水体污染,随着环保管控日趋严格,药剂环境问题也愈发受到重视。

2)矿浆环境条件的扰动。矿浆pH、离子强度、温度等条件会显著改变捕收剂解离状态与吸附行为,直接影响浮选效果,该现象与捕收剂分子结构及表面活性密切相关[23-26]。矿浆温度降低会阻碍捕收剂分子扩散,减小药剂与矿粒碰撞概率,降低矿物表面药剂吸附量,矿物疏水性减弱,浮选指标恶化[27]。

综上,白钨矿浮选主要瓶颈集中在白钨矿与含钙脉石矿物的选择性分离,矿浆温度、pH等环境因素干扰,以及传统药剂环保性能不足。围绕上述问题,选矿科研人员聚焦捕收剂开展大量研究,开发出多种新型单一药剂与组合捕收剂,部分成果已经投入工业应用[28-30]。

2 白钨矿捕收剂研究现状

白钨矿浮选中常用捕收剂主要分为阴离子、阳离子以及两性捕收剂。单一捕收剂普遍存在选择性或捕收能力不足的问题,因此大量研究转向组合捕收剂,以此提升白钨矿浮选的捕收能力与分选选择性。

2.1 阴离子捕收剂

阴离子捕收剂依靠极性基团与白钨矿表面钙位点发生吸附,非极性碳链向外伸展,在矿物表面形成疏水层,从而实现与脉石矿物的分选[28],是白钨矿浮选应用最为广泛的捕收剂类型。按照亲固活性基团的差异,阴离子捕收剂可划分为脂肪酸类、磺酸类、膦酸类以及螯合类四种类型[29]。

2.1.1 脂肪酸类捕收剂

脂肪酸类捕收剂属于羧酸类化合物,化学结构为R—COOH[30]。羧基(—COOH)为主要亲固活性基团,能够与白钨矿、方解石表面的Ca^{2+}发生化学吸附并生成钙盐沉淀,发挥捕收作用[25,29-30]。油酸钠、731氧化石蜡皂是白钨矿浮选工业应用成熟的脂肪酸类捕收剂,捕收能力突出,但药剂选择性较差、药剂消耗量大,实际分选过程分离效果受限[29-31]。针对这一技术瓶颈,研究人员通过引入高极性基团或者不饱和键进行分子结构改性,开发改性脂肪酸捕收剂,降低药剂在脉石矿物表面的非特异性吸附,提升分选效率[29,31-32]。

曾庆军等[33]研发的ZL捕收剂由长碳羟酸皂化物复配得到,极性基团可与白钨矿表面Ca^{2+}发生特异性化学吸附,形成稳定疏水层;同时ZL具备适度起泡性能,生成泡沫层稳定且流动性好。与731氧化石蜡皂相比,ZL产生泡沫量适中,能够减少脉石颗粒机械夹带,有利于提高精矿品位。吴鑫等[34]采用ZL捕收剂与731氧化石蜡皂复配处理湖南某低品位白钨矿,相同试验条件下,ZL捕收剂可将白钨矿回收率提升至90.42%,浮选效果优于731氧化石蜡皂。周晓彤等[35]对比731氧化石蜡皂与TA捕收剂浮选性

能，发现TA捕收剂可将白钨矿回收率提升8.41个百分点，药剂用量降低1/3，有效缩减药剂成本。ZL、TA等改性复合捕收剂为脂肪酸类药剂的优化提供了新思路，表明分子改性是脂肪酸捕收剂的重要发展方向。陈佳丽等[36]将α-溴代油酸钠(DBOA)与木质素磺酸钠(NaLS)组合，实现白钨矿与萤石的高效分离。DBOA化学吸附于白钨矿表面的Ca^{2+}位点，增强矿物疏水性；NaLS优先占据萤石表面Ca^{2+}活性位点，抑制DBOA在萤石表面吸附，增大萤石亲水性。在pH=8.0、DBOA用量为3 mg/L的条件下，白钨矿回收率达到92.68%；引入50 mg/L NaLS抑制剂后，白钨矿与萤石回收率差值达到82.5%，实现高效分离。

脂肪酸类捕收剂原料来源广泛、捕收能力强，但存在选择性差、药剂消耗较高等问题。对脂肪酸进行改性研究时，需要深入揭示药剂分子结构与界面作用机理，实现药剂高效利用，在降低药剂消耗的同时保障浮选回收率。

2.1.2　磺酸和膦酸类捕收剂

十二烷基磺酸钠是白钨矿浮选中典型的磺酸类捕收剂，解离后的阴离子基团(R—SO_3^-)与白钨矿表面的Ca^{2+}发生化学吸附，生成难溶性磺酸钙盐(R—SO_3—Ca^+)，覆盖于矿物表面，显著提升其疏水性，进而增加可浮性[37-38]。

王纪镇等[39]将十二烷基苯磺酸钠(SDBS)与油酸钠复配用于白钨矿浮选，SDBS与油酸钠可形成混合胶束，降低体系临界胶束浓度，提升药剂在矿物表面的吸附效率；复配体系可增大白钨矿表面负电位，药剂与矿物相互作用更强，同时能够抵抗方解石溶出钙离子的干扰，减少药剂无效消耗，削弱方解石对白钨矿浮选的不利影响。刘明宝等[37]发现SDBS在白钨矿表面的吸附机制主要涉及静电作用、化学吸附和疏水作用。在碱性环境下，SDBS解离出的磺酸根离子与白钨矿表面带正电荷区域发生静电吸引，同时磺酸根离子与矿物表面Ca^{2+}形成配位键，产生化学吸附，疏水基团则朝向溶液外部并聚集，增强矿物疏水性。Gao等[40]将MES与733药剂按质量比1∶4复配浮选白钨矿，获得WO_3品位65.76%、回收率66.04%的浮选指标；该组合药剂具备成本低、用量少、选择性较好、耐水硬度等优势，具备较好的工业应用潜力。

膦酸类捕收剂较多应用于黑钨矿、锡石细泥浮选，单独用于白钨矿浮选选择性有限，一般与脂肪酸类捕收剂复配使用。其作用机理为膦酸基团与矿物表面Ca^{2+}发生化学反应生成难溶盐，实现选择性吸附[22,29]。陆英英等[41]研究LP系列捕收剂发现，LP-8在pH=4～5条件下可实现萤石与白钨矿的分离；LP-10适用pH=6～10对白钨矿进行捕收，但对萤石、方解石等含钙脉石选择性不足，难以实现有效分选。Hu等[42]采用α-苯甲酰胺基苄基膦酸(BABP)分离白钨矿与萤石，解离后的BABP-依靠膦酸基团与矿物钙位点形成配位键发生化学吸附；白钨矿钙晶格密度较低，药剂吸附作用较弱；在弱碱性矿浆条件下，通过调控pH并利用药剂对不同含钙矿物吸附差异，萤石表面吸附更强，形成疏水层优先上浮，白钨矿留在槽内，完成二者分选。

磺酸、膦酸类捕收剂在实验室条件下展现出较好选择性与起泡性能，但受成本因素制约，大规模工业化应用较少[30,43]。同脂肪酸类药剂类似，二者依然存在选择性不足，容易在脉石矿物表面发生吸附，难以得到高品位精矿，通常需要搭配矿浆调整剂协同使用，才能充分发挥浮选效果。

2.1.3　螯合捕收剂

羟肟酸类、亚硝基苯胲胺盐(铜铁试剂)是白钨矿浮选应用较广的螯合型捕收剂，依靠分子内部肟基等官能团与矿物表面金属离子形成稳定螯合物实现捕收。螯合捕收剂优势在于选择性优异，对脉石矿物捕收作用弱，有利于提高精矿品位；部分药剂水溶性良好，无需皂化，使用便捷[44]。

羟肟酸极性基团为—CONHOH，碱性矿浆条件下，基团中两个氧原子可与矿物表面金属离子发生螯合，生成五元环状螯合物(图2)[6,40]。

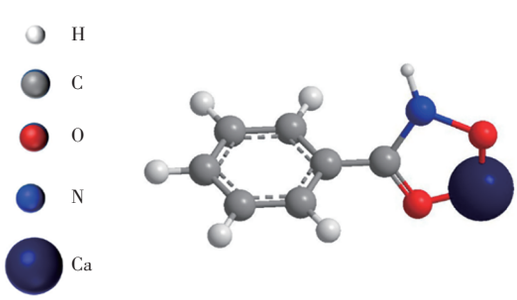


图2　苯甲羟肟酸(BHA)与Ca^{2+}螯合形成的五元环[21]

Fig. 2　Pentagram ring formed by the chelation of benzoxamic acid (BHA) and Ca^{2+}[21]

羟肟酸在酸性、强碱性介质中易发生水解[38]，水解反应见式(1)、(2)。

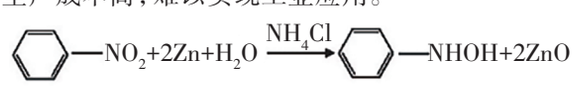
$$RCONHOH+H_2O \rightarrow RCOOH+NH_2OH \quad (1)$$

$$RCONHOH+NaOH \rightarrow RCOONa+NH_2OH \quad (2)$$

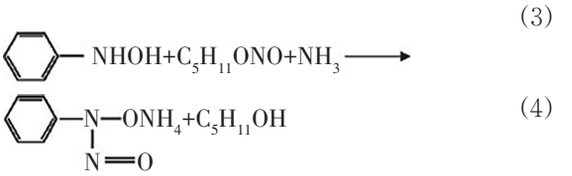
羟肟酸类捕收剂具有良好的选择性，与白钨矿

表面Ca^{2+}反应生成的化合物在酸性介质中溶解度较大，吸附产物更易从矿物表面脱落[45]。高玉德等[45]分别对苯甲羟肟酸(BHA)与环己甲基羟肟酸(CHA)开展模拟计算，分析二者在白钨矿表面的作用机制。pH=8～10内，CHA在白钨矿表面的吸附量高于BHA，pH=9时吸附量最大；随着捕收剂浓度增加，二者的吸附量均上升，但CHA的吸附量增幅更显著。加入捕收剂后，白钨矿表面动电位发生负移，CHA作用下动电位负移程度更大，表明其吸附量更高。量子计算结果表明，两种羟肟酸阴离子均可与Ca^{2+}稳定结合；CHA的结合能负值更大，更易与Ca^{2+}发生相互作用。Xiang等[46]研究证实，肉桂羟肟酸(CIHA)通过与白钨矿表面Ca^{2+}发生化学反应，生成五元环螯合物，改变矿物表面疏水性，实现对白钨矿的高效捕收。单矿物浮选试验结果表明，当体系pH值为7.43、CIHA用量为0.92×10^{-4} mol/L时，白钨矿回收率达到92.5%。Zhao等[47]将新型茴香羟肟酸捕收剂(PMOB)用于白钨矿浮选，PMOB以化学吸附形式作用于矿物表面，分子中的—OCH_3基团可增强电子供给能力，提升药剂与矿物表面的结合能力；同时甲氧基可改善疏水性能，有利于形成稳定吸附层。针对黑白钨矿-萤石分离难度大、白钨矿回收率有待提高的行业现状，周晓彤等[48]提出“GY法浮选工艺”，以改性水玻璃为调整剂，配合ZP活化剂与GY螯合捕收剂，取得较好分选效果。螯合捕收剂GYX对白钨矿具备良好捕收效果，适宜浮选pH区间为8.5～9.5，使用该药剂可显著降低药剂用量[49]。

亚硝基苯胲胺，又称铜铁试剂，其阴离子可通过两个氧原子与金属离子形成螯合环[22]。亚硝基苯胲胺盐分为两步合成：第一步，将硝基苯还原为苯胲；第二步，苯胲与亚硝酸戊酯(或丁酯、乙酯)及氨发生反应，生成亚硝基苯胲胺盐，反应式[50]如式(3)、(4)所示。铜铁试剂虽浮选捕收效果较好，但合成工艺难度大、生产成本高，难以实现工业应用。



(3)



(4)

北京矿冶研究总院研发的CF系列捕收剂是专为黑白钨矿浮选开发的螯合捕收剂。CF法以少量水玻璃为调整剂、$Pb(NO_3)_2$为活化剂、CF药剂为捕收剂、乳化油酸或油酸为起泡剂，实现对白钨矿的捕收[51]。CF捕收剂对黑钨矿、白钨矿均具备良好捕收性能。程新朝[52]研究表明，弱碱性矿浆条件下，CF法可实现钨矿物与脉石矿物的有效分离，作用机制为促使白钨矿表面动电位负移，进而改善浮选效果；试验证实CF法在pH=8～9内可实现矿物的有效分离。

螯合类捕收剂选择性优异，可实现目标矿物与脉石矿物的有效区分，有利于提升精矿品位[30,53]；部分药剂环境降解性能良好，满足环保要求[44]。但该类捕收剂存在稳定性不足的问题，部分药剂在特定条件下易分解变质，造成捕收性能下降；同时合成工艺复杂、生产成本偏高，制约其大规模工业应用[21,54]。

2.2 阳离子捕收剂

阳离子捕收剂主要分为胺类与季铵盐类，有效官能团为阳离子，极性基团以带正电荷的氮原子为中心[22]。白钨矿表面带负电荷，阳离子捕收剂依靠静电作用吸附于白钨矿表面[21,44,53]。

2.2.1 胺类捕收剂

十二胺(DDA)是常见的胺类捕收剂。DDA可通过静电引力与氢键的共同作用，吸附于带负电荷的白钨矿表面。Gao等[55]采用分子动力学模拟研究DDA在白钨矿表面的吸附行为。结果表明，DDA分子通过Ca—N键以及—NH_2基团形成的氢键与矿物表面发生相互作用；DDA在白钨矿和方解石表面吸附行为的差异主要来源于RNH_3^+。在带负电的白钨矿表面，RNH_3^+吸附于WO_4^{2-}位点，矿物表面共吸附的阳离子与中性DDA通过烃链疏水作用发生相互缔合，生成的复合沉淀物以物理吸附形式附着在矿物表面。胺类捕收剂常与阴离子捕收剂协同使用，DDA与NaOL在溶液中形成电中性络合物，该络合物可同时键合WO_4^{2-}与Ca^{2+}位点[56]，进而增强对目标矿物的特异性吸附。

胺类捕收剂虽具备较好选择性，但捕收能力有限，在中性或碱性溶液中溶解性差，产生的泡沫黏度大，实际生产中应用较少[44,57]。

2.2.2 季铵盐类捕收剂

季铵盐(QAS)类捕收剂在水中电离出阳离子(—R_4N^+)，依靠静电引力吸附至白钨矿表面[22]。

杨帆等[58-59]采用二辛基二甲基溴化铵(DDAB)(图3)对白钨矿开展浮选试验。DDAB在白钨矿表面的吸附以静电力为主：DDAB分子基团带正电，而水溶液中白钨矿表面通常带负电，二者产生静电引力，促使DDAB克服水化层阻力，吸附在矿物表面电荷相反的区域；同时范德华力对吸附起到辅助作用。吸附初期，DDAB分子以单分子形式吸附于矿物表面；随

药剂浓度升高，吸附量增大并形成致密吸附层，后续进一步生成胶束结构，提升吸附量与矿物表面疏水性。倪晨权[12]合成己烷-1，6-双十二烷基二甲基溴化铵(HDDA)，相较于油酸钠(NaOL)，HDDA捕收性能更优。

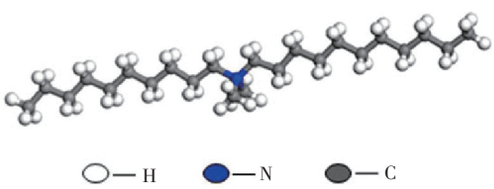


图3　DDAB结构[59]

Fig. 3　DDAB structure[59]

阳离子捕收剂对含钙矿物具备较好的选择性，但存在溶解度差、泡沫黏度大、药剂价格昂贵的问题，难以实现工业应用。今后阳离子捕收剂的研究可从降低泡沫黏度、压缩药剂成本两个方向开展[21-22,30]。

2.3　两性捕收剂

两性捕收剂分子结构中含有正负两种电性基团，当加入矿浆时，带电的捕收剂分子会与白钨矿矿物表面发生电性吸附，使矿物表面具有疏水性，但对方解石的捕收能力很弱，在浮选过程中能够优先吸附于白钨矿表面，在脉石矿物表面的吸附较少，从而提高了浮选选择性[60]。

刘硕等[61]开发了新型双极性捕收剂烷基羟肟酸磺酸(MES，图4)，其分子结构中的—CONHOH和—SO_3H基团，与白钨矿表面的Ca、W原子发生作用，生成稳定的Ca—MES和W—MES络合物，实现矿物表面吸附。在pH=10.0条件下，MES对白钨矿、方解石和萤石的回收率依次为85.9%、62.8%和53.5%。白钨矿的回收率显著高于方解石和萤石，表明MES对白钨矿具有良好的选择性。相比之下，油酸在相同条件下三种矿物的回收率分别是86.2%、89.2%和90.2%，回收率接近，差异性较小，表明油酸对这三种矿物的选择性较差。

胡岳华等[62]开发了一种选择性好、捕收性强的新型两性捕收剂β-胺基烷基膦酸(LN10-2)，LN10-2通过化学吸附与静电吸附协同作用实现对萤石、重晶石和白钨矿的浮选分离。在酸性条件下，LN10-2以单阴离子结构($RNHC_2H_4P(O)O_2H^-$)存在，通过静电力选择性捕收表面带正电的萤石，而表面带负电的重晶石与白钨矿因静电排斥不浮；在碱性条件下，LN10-2解离成双阴离子结构($RNHC_2H_4P(O)O_2^{2-}$)，通过化学吸附作用—P—O^-与矿物表面Ca^{2+}/Ba^{2+}形成—P—O—Me键，三种矿物均可浮。此时加入抑制剂木质素铬铁盐，竞争键合于重晶石与白钨矿表面的金属离子，选择性抑制两种矿物的可浮性，而萤石因与LN10-2键合力更强仍保持高回收率。通过pH与抑制剂协同调控，实现了萤石和重晶石以及萤石和白钨矿的高效分离。

两性捕收剂对矿浆环境适应性强，能在不同pH值的矿浆中发挥作用，无需对矿浆pH值进行严格调控，降低了选矿成本和操作难度[41]；两性捕收剂在白钨矿表面的特异性吸附，能够有效区分白钨矿和脉石矿物，提高精矿品位。但是两性捕收剂的成本较高，难以在工业生产中得到应用[63]。

2.4　组合捕收剂

随着白钨矿资源持续开采，矿石性质愈发复杂，单一捕收剂难以满足分选需求。组合捕收剂依靠共吸附、螯合、电荷补偿、功能互补等多种协同机制发挥作用[64]。不同药剂在矿物表面的作用方式存在差异，通过药剂复配可改善浮选效果，提升捕收性能，进一步提高浮选效率[65]。

2.4.1　阴离子-阴离子型组合捕收剂

白钨矿浮选常用阴离子捕收剂包括油酸钠(NaOL)、氧化石蜡皂(731)、磺酸类、膦酸类及螯合类药剂，但单独使用此类捕收剂存在选别效果差、选择性不足等问题，因此常利用药剂间的协同作用开展组合捕收。

Wang等[66]研究了Pb-BHA-NaOL组合体系对白钨矿的捕收行为(图5)。该组合药剂可在白钨矿与方解石表面发生化学吸附。Pb-BHA-NaOL能够与目的矿物表面的O位点反应生成$Pb\text{-}BHA^+$，但不会与方解石表面的O位点发生类似作用。此外，Pb-

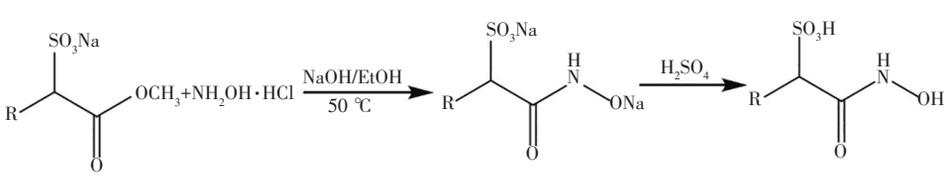


图4　MES合成过程[61]

Fig. 4　MES synthesis process[61]

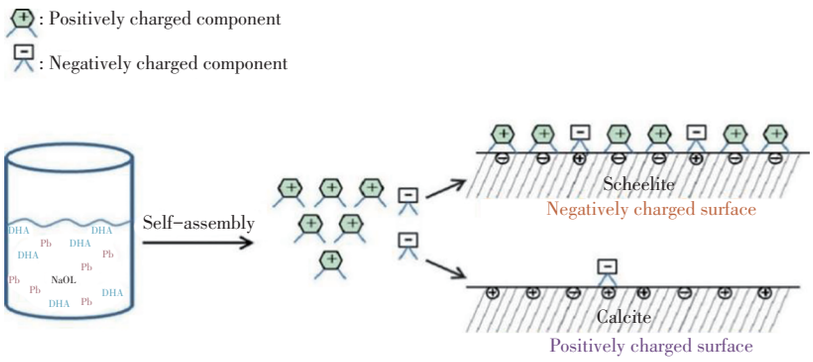


图5 Pb-BHA-NaOL在白钨矿和方解石表面的吸附机理[66]

Fig. 5 Adsorption mechanism of Pb-BHA-NaOL on scheelite and calcite surfaces[66]

BHA-NaOL还可与两种矿物的Ca位点产生化学相互作用。然而，pH=9.0条件下白钨矿表面主要带负电荷，Pb-BHA-NaOL所带正电荷产生的强静电作用，使其吸附强度远大于方解石，实现选择性捕收。

Dai等[65,67]借助分子模拟，探究苯甲羟肟酸(BHA)、4-苯甲酸(4-MBA)和辛基羟肟酸(OHA)在白钨矿表面的作用机制。模拟结果表明，不同药剂体系下，白钨矿表面均形成稳定水化膜，水分子可稳定吸附并与白钨矿表面产生相互作用，说明白钨矿属于亲水性矿物。经Pb^{2+}活化后，白钨矿{112}晶面上水分子相对浓度出现两个峰值，分别为3.37和1.67。加入BHA后，两处峰值分别降至3.17和1.61，说明BHA在Pb^{2+}活化后的矿物表面发生化学反应，提升了白钨矿表面疏水性。在BHA+4-MBA、BHA+OHA以及BHA+4-MBA+OHA体系中，水分子相对浓度峰值依次为2.98与1.44、2.93与1.59、2.85与1.42。结果表明，组合捕收剂可有效增强白钨矿表面疏水性，其中BHA+4-MBA+OHA体系的疏水效果最优。

2.4.2 阴离子-阳离子型组合捕收剂

阴离子与阳离子药剂复配是常见组合形式，脂肪酸类与胺类捕收剂组合应用最为广泛，其中油酸钠与十二胺组合的相关研究较多。

DDA主要依靠静电作用与白钨矿表面的WO_4^{2-}位点反应，形成物理吸附层，提升矿物表面疏水性。NaOL则通过化学吸附结合白钨矿表面Ca^{2+}位点，生成稳定的油酸钙络合物[68]。Dong等[56,68]采用DDA与NaOL混合捕收白钨矿，DDA中的$-NH_3^+$与NaOL中的$-COO^-$可分别独立吸附于矿物不同活性位点。DDA的胺基优先覆盖WO_4^{2-}区域，NaOL的羧基吸附在Ca^{2+}位点，二者共同构筑更为完整的疏水层，进而提高白钨矿浮选回收率。王建军等[69]开展DDA与NaOL联合捕收白钨矿试验，结果表明，DDA与NaOL配比为2∶1时捕收效果最优。在硅酸钠存在条件下，DDA先吸附于白钨矿表面，阳离子基团(RNH_3^+)削弱NaOL阴离子($RCOO^-$)之间的静电斥力，促进碳链疏水缔合，形成致密疏水层。

2.4.3 阴离子-非离子螯合型组合捕收剂

阴离子与非离子螯合药剂复配在白钨矿浮选中应用同样广泛。Wu等[70]研究氧化石蜡皂(OPS)与辛基酚聚氧乙烯醚OP-10(含10个氧乙烯基，图6)组合捕收白钨矿。OP-10属于非离子表面活性剂，可降低油水界面张力，强化捕收体系的捕收能力。OP-10本身不与白钨矿发生化学吸附；OPS作为阴离子捕收剂，其羧基(—COO^-)通过化学吸附作用于白钨矿表面钙位点(Ca^{2+})，形成稳定的Ca—COOR键。OP-10通过协同作用促进该过程：分子穿插于OPS分子链之间，借助疏水相互作用与OPS形成共吸附结构。该结构一方面降低OPS分子间静电排斥力，改善药剂溶解性与分散性；另一方面提高OPS在白钨矿表面的吸附密度，提升矿物整体疏水性，最终实现白钨矿的高效捕收。

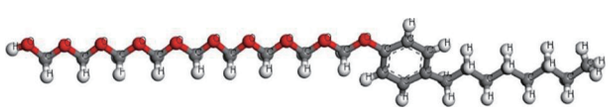


图6 OP-10的化学结构[70]

Fig. 6 Chemical structure of OP-10[70]

Zhang等[71]研究低温条件下绿色试剂聚乙二醇2000(PEG-2000)对油酸钠(NaOL)捕收性能的影响(图7)。低温(5 ℃)条件下，PEG-2000与NaOL质量比为4∶6时，组合捕收剂分选效果最佳，纯矿物回收率达到91.40%，较单一使用NaOL提升9.1%。PEG-2000可屏蔽油酸根离子(OL^-)之间的静电斥

力，改变溶液胶束结构，促使(OL^-)更紧密地吸附在白钨矿表面；二者发生共吸附，PEG-2000能够显著提高OL^-的吸附密度，强化矿物表面疏水性。

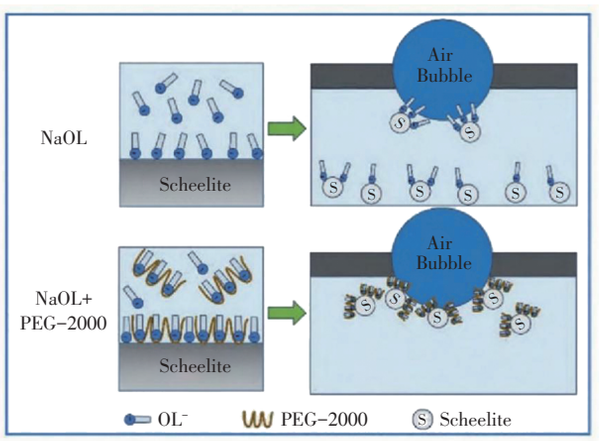


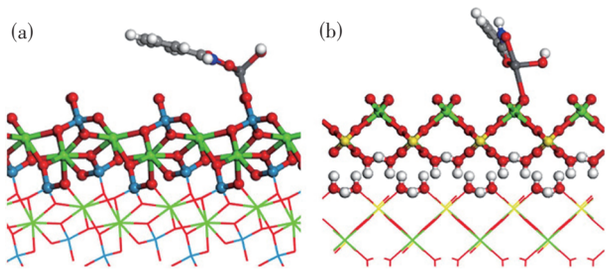
图7　PEG-2000在低温下增强NaOL在白钨矿表面捕收能力模型[71]

Fig. 7　Model of PEG-2000 enhanced NaOL recovery capacity on the surface of scheelite at low temperature[71]

2.4.4　阴离子-金属有机配合物

溶液内金属离子以水合形态存在。金属离子吸附于矿物表面会改变表面水化层结构，进而影响捕收剂吸附；同时，水合金属离子可与捕收剂反应生成特定配合物[29]。

Luo等[72]采用铅离子-苯甲羟肟酸(Pb-BHA)实现白钨矿与石膏的分离(图8)。Pb-BHA分子中的Pb位点可与白钨矿表面O位点发生螯合，生成吸附能为−202.65 kJ/mol、键长为2.32 Å的Pb—O化学键；Pb-BHA的Pb位点同样可与石膏表面O位点螯合，形成吸附能为−17.74 kJ/mol、键长为2.72 Å的化学键，键长更长说明药剂在白钨矿表面的吸附强度明显高于石膏。Pb-BHA捕收剂通过在矿物表面O位点发生化学吸附，避免与方解石等表面性质相近矿物竞争钙位点，而是与特定基团作用，提升捕收剂选择性与矿物回收率。



(红色—氧原子；深灰色—Pb原子；蓝色—氮原子；黄色—硫原子；浅蓝色—钨原子；绿色—钙原子；灰色—碳原子；白色—氢原子)

图8　Pb-BHA络合物捕收剂在白钨矿(a)(112)平面与石膏(b)(010)上的吸附模型[72]

Fig. 8　Adsorption model of Pb-BHA complex collector on the plane of scheelite (a)(112) and gypsum (b)(010)[72]

Han等[73]研究了Pb^{2+}-BHA在白钨矿表面的吸附机制。pH=7～9.4内，Pb^{2+}水解生成羟基络合物$Pb(OH)^+$，加入BHA后形成Pb^{2+}-BHA复合物。BHA在白钨矿表面存在两种吸附途径，如图9所示。模型1：Pb^{2+}先在白钨矿表面形成活性位点，解离后的BHA离子再与Pb^{2+}活性位点反应完成吸附；模型2：BHA离子与溶液中的Pb^{2+}或$Pb(OH)^+$配位生成Pb-BHA配合物，再吸附至白钨矿表面。两种模型的反应过程、参与试剂存在差异，BHA在矿物表面的有效吸附速率不同，形成的Pb^{2+}-BHA配合物结构也存在区别。

白钨矿组合捕收剂通过不同药剂间的协同效应，显著改善浮选效果。既增强对目标矿物的捕收能力、

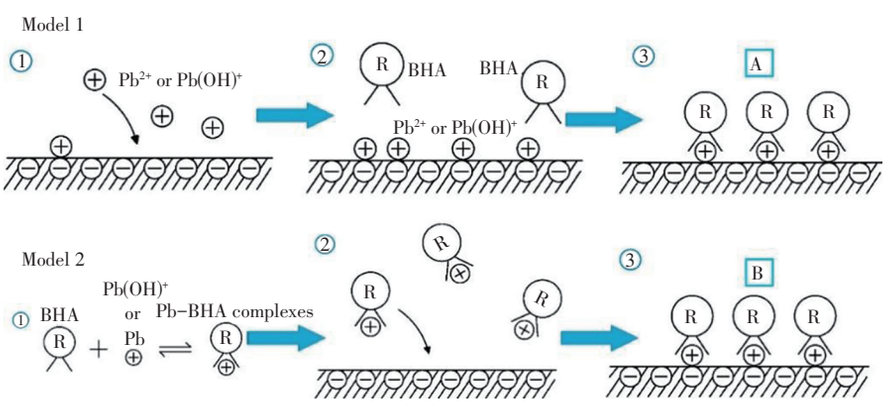


图9　BHA在白钨矿表面的吸附模型[73]

Fig. 9　Adsorption model of BHA on the surface of spacungsten[73]

提高回收率，又优化分选选择性。此外，组合捕收剂能够降低药剂用量与用药成本；通过协同作用减少有毒药剂使用，同步提升经济效益与资源利用率。后续研究可进一步挖掘组合捕收剂应用潜力，开发更多高效药剂复配方案[69,74]。

3 结论与展望

1)白钨矿是我国关键战略钨资源的主要赋存矿物，但矿石普遍具有品位低、细粒嵌布、矿物组成复杂的特点，常与方解石、萤石等含钙脉石共生；由于白钨矿与含钙脉石矿物表面均存在Ca^{2+}，表面理化性质高度相似，传统捕收剂难以实现高效选择性分离，是白钨矿浮选回收的核心技术难点。

2)阴离子捕收剂是白钨矿浮选应用最广泛的药剂，脂肪酸类捕收剂捕收能力强、来源广，但选择性差、药剂消耗大；通过引入极性基团进行分子改性，可一定程度改善分选效果。磺酸、膦酸类捕收剂可与其他药剂复配形成混合胶束，抵抗矿浆钙离子干扰，但单独使用选择性不足，工业化应用受成本制约。羟肟酸等螯合类捕收剂依靠肟基与矿物表面Ca^{2+}形成五元螯合环，具备突出的选择性，然而存在稳定性差、合成成本高的问题。

3)阳离子捕收剂以胺类、季铵盐为主，主要依靠静电作用吸附于带负电的白钨矿表面，对含钙脉石具备一定选择性，但泡沫黏性大、水溶性差，工业推广受限。两性捕收剂同时带有阴、阳离子基团，可通过pH调控实现选择性吸附，矿浆适应能力强，但合成成本偏高，仍以实验室研究为主。

4)单一捕收剂普遍存在选择性与捕收能力难以兼顾的矛盾，组合捕收剂依靠药剂之间的共吸附、电荷补偿、功能互补等协同作用成为重要发展方向。阴-阴离子组合借助金属离子活化强化矿物表面吸附强度；阴-阳离子组合利用不同活性位点的分工吸附，构建完整疏水层；阴-非离子组合能够削弱分子间静电排斥，提升药剂吸附密度，在低温、低品位矿石中表现出明显优势；金属-有机配合物类组合捕收剂可改变药剂吸附位点，规避钙位点竞争，显著提升分选选择性。

5)当前白钨矿捕收剂研发依旧面临选择性不足、药剂溶解性差、生产成本高、低温适应性弱等现实瓶颈。后续研究应当聚焦于：开展捕收剂分子结构定向设计，优化脂肪酸、阳离子类捕收剂的选择性与溶解性能；开发高选择性、低成本的金属络合物与新型螯合捕收剂；借助分子模拟、表征测试等手段进一步揭示组合捕收剂协同作用机理，推动白钨矿浮选药剂朝着高效、环保、低成本的方向发展。

参考文献

[1] Shemi A, Magumise A, Ndlovu S, et al. Recycling of tungsten carbide scrap metal: a review of recycling methods and future prospects[J]. Minerals Engineering, 2018, 122: 195-205.

[2] 余泽全，武四平，梁虹龙. 2023年中国钨工业发展报告[J]. 中国钨业，2024，39(2)：1-7，16.
Yu Zequan, Wu Siping, Liang Honglong. Developement report of China tungsten industry in 2023[J]. China Tungsten Industry, 2024, 39(2): 1-7, 16.

[3] 王史堂，余泽全，李婷. 我国钨资源开发利用现状与科学保供研究[J]. 自然资源情报，2024(10)：54-61.
Wang Shitang, Yu Zequan, Li Ting. Research on the development, utilization, and scientific assurance of tungsten resources in China[J]. Natural Resources Information, 2024(10): 54-61.

[4] 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.

[5] Wang Xu, Qin Wenqing, Jiao Fen, 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.

[6] 李佳黛，李晓峰. 矽卡岩型钨矿床成矿作用研究进展[J]. 矿床地质，2020，39(2)：256-272.
Li Jiadai, Li Xiaofeng. Research progress in metallogenesis of skarn-type tungsten deposits[J]. Mineral Deposits, 2020, 39(2): 256-272.

[7] 张建强. 云南麻栗坡南温河钨矿矽卡岩类型及含矿规律研究[J]. 世界有色金属，2025(5)：55-57.
Zhang Jianqiang. Research on the types and ore bearing patterns of silica carsite in nanwenhe tungsten mine, Malipo, Yunnan Province[J]. World Nonferrous Metals, 2025(5): 55-57.

[8] 高玉德. 我国钨矿资源特点及选矿工艺研究进展[J]. 中国钨业，2016，31(5)：35-39.
Gao Yude. Tungsten resource characteristics of China and research advances of tungsten processing technologies[J]. China Tungsten Industry, 2016, 31(5): 35-39.

[9] Lyu Fei, Sun Wei, Khoso Shaukat Ali, et al. Adsorption

mechanism of propyl gallate as a flotation collector on scheelite: a combined experimental and computational study[J]. Minerals Engineering, 2019, 133: 19-26.

[10] Wang Ruolin, Wei Zhao, Han Haisheng, et al. Fluorite particles as a novel calcite recovery depressant in scheelite flotation using Pb-BHA complexes as collectors[J]. Minerals Engineering, 2019, 132: 84-91.

[11] 汪炜. 低品位白钨矿选矿技术的研究发展[J]. 中国金属通报, 2018(10): 224, 226.
Wang Wei. Research and development of beneficiation technology of low-grade scheelite[J]. China Metal Bulletin, 2018(10): 224, 226.

[12] 倪晨权. 双子季铵盐在白钨矿浮选分离与废水处理中的应用及机理研究[D]. 南昌: 南昌航空大学, 2021.
Ni Chenquan. Study on the application and mechanism of gemini quaternary ammonium salt in scheelite flotation and wastewater treatment[D]. Nanchang: Nanchang Hangkong University, 2021.

[13] 陈瑜. 白钨矿选矿工艺综述[J]. 矿业工程, 2022, 20(1): 39-41.
Chen Yu. Summary of tungstite beneficiation engineering process[J]. Mining Engineering, 2022, 20(1): 39-41.

[14] 孙伟, 胡岳华, 覃文庆, 等. 钨矿回收工艺研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2000, 20(1): 42-46.
Sun Wei, Hu Yuehua, Qin Wenqing, et al. The status about research of wolfram-mineral-recovery-technology[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2000, 20(1): 42-46.

[15] 苏树红. 石灰对白钨矿浮选指标的影响[J]. 有色金属(选矿部分), 1987(3): 57-58.
Su Shuhong. Effect of lime on flotation index of scheelite[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 1987(3): 57-58.

[16] 方浩, 艾光华, 刘艳飞. 白钨矿选矿工艺研究现状及发展趋势[J]. 中国钨业, 2016, 31(3): 27-31.
Fang Hao, Ai Guanghua, Liu Yanfei. Research status and development trend of scheelite ore beneficiation process[J]. China Tungsten Industry, 2016, 31(3): 27-31.

[17] 黄枢, 肖金华. 石灰浮选法在白钨精选中的应用[J]. 江西有色金属, 1994, 8(1): 19-23.
Huang Shu, Xiao Jinhua. Application of lime flotation method in scheelite cleaning[J]. Jiangxi Nonferrous Metals, 1994, 8(1): 19-23.

[18] 于润存, 王晖, 符剑刚. 油团聚分选研究进展[J]. 国外金属矿选矿, 2008, 45(8): 2-4.
Yu Runcun, Wang Hui, Fu Jiangang. Research progress of oil agglomeration separation[J]. Metallic Ore Dressing Abroad, 2008, 45(8): 2-4.

[19] 邓湘湘, 廖德华. 某难选白钨矿磁化浮选工艺研究[J]. 矿业研究与开发, 2015, 35(12): 55-59.
Deng Xiangxiang, Liao Dehua. Study on magnetic flotation technique of a refractory scheetite[J]. Mining Research and Development, 2015, 35(12): 55-59.

[20] 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. Application of quaternary ammonium salts as collector in flotation of scheelite and research of the reaction mechanism[D]. Changsha: Central South University, 2013.

[21] Lu Yuhang, Ding Renfeng, Li Guosheng, et al. Research progress with scheelite flotation reagents: a review[J]. Minerals, 2023, 13(10): 1257. DOI: 10.3390/min13101257.

[22] Wei Zhao, 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.

[23] Liu Pengfei. Study on the dissolution characteristics and microcalorimetry kinetics of scheelite, fluorite and calcite[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2018.

[24] 孙伟, 卫召, 韩海生, 等. 钨矿浮选化学及其实践[J]. 金属矿山, 2021, 50(1): 24-41.
Sun Wei, Wei Zhao, Han Haisheng, et al. Flotation chemistry of tungsten ore and its practice[J]. Metal Mine, 2021, 50(1): 24-41.

[25] 赵可可, 戴惠新, 龚志辉, 等. 白钨矿浮选行为研究进展[J]. 有色金属(选矿部分), 2022(6): 155-164.
Zhao Keke, Dai Huixin, Gong Zhihui, et al. Research progress of scheelite flotation behavior[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2022(6): 155-164.

[26] 邹耀伟. 白钨矿/方解石/萤石的合成、表面溶解和药剂吸附性能研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2016.
Zou Yaowei. Synthesis of scheelite/calcite/fluorite, surface dissolution and adsorption properties of chemicals[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2016.

[27] 卜显忠, 王亮, 薛季玮, 等. 白钨矿捕收剂的温度响应机制研究[J]. 中国矿业大学学报, 2024, 53(2): 390-398.
Bu Xianzhong, Wang Liang, Xue Jiwei, et al. Study on the temperature response mechanism of scheelite collector[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2024, 53(2): 390-398.

[28] 严群, 王金庆, 冯博, 等. 白钨矿与含钙脉石常温浮选分

离药剂研究进展[J]. 金属矿山, 2016, 45(5): 99-105.
Yan Qun, Wang Jinqing, Feng Bo, et al. Research progress on flotation reagents for separation between scheelite and calcium gangue minerals at room temperature[J]. Metal Mine, 2016, 45(5): 99-105.

[29] 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 Xiaokang, Zhang Ying, Guan Zhenhao, et al. Research progress of scheelite flotation reagents[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022, 42(2): 14-24.

[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): 99-110.
Zhang Zeyu, Mei Bo, Liu Menghan, et al. Research progress on collectors and depressants for scheelite flotation[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2025(3): 99-110.

[31] 张月. 几种新型脂肪酸类捕收剂改性药剂介绍[J]. 盐湖研究, 2007, 15(2): 34-37.
Zhang Yue. Introduction of new flotation collectors modified with fatty acid[J]. Journal of Salt Lake Research, 2007, 15(2): 34-37.

[32] Kupka N, Rudolph M. Froth flotation of scheelite: a review[J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2018, 28(3): 373-384.

[33] 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, 1(3): 231-233.
Zeng Qingjun, Lin Rixiao, Zhang Xianhua. Researches and applications of scheelite flotation with ZL collector[J]. Materials Research and Application, 2007, 1(3): 231-233.

[34] 吴鑫, 杨英杰. ZL捕收剂浮选湖南某低品位白钨矿的试验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2015(2): 34-38.
Wu Xin, Yang Yingjie. Research on beneficiation tests of a low-grade scheelite ore in Hunan with ZL collector[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2015(2): 34-38.

[35] 周晓彤, 邓丽红. 新型复合捕收剂TA在湖南某钨矿浮选工艺的应用[J]. 矿产综合利用, 2008, 29(6): 22-24.
Zhou Xiaotong, Deng Lihong. Application of the new-type composite collector TA in flotation technology of a scheelite ore in Hunan[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2008, 29(6): 22-24.

[36] 陈佳丽, 高鹏, 刘杰, 等. 捕收剂DBOA在白钨矿浮选中的应用及作用机理[J]. 中国有色金属学报, 2025, 35(9): 3206-3215.
Chen Jiali, Gao Peng, Liu Jie, et al. Application and mechanism of collector DBOA in flotation separation of scheelite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2025, 35(9): 3206-3215.

[37] 刘明宝, 刘恒, 刘东, 等. 十二烷基苯磺酸钠在白钨矿表面吸附的动力学及热力学特性[J]. 铀矿冶, 2025, 44(2): 78-83.
Liu Mingbao, Liu Heng, Liu Dong, et al. Kinetics and thermdynamics of sodium dodecylbenzene sulfonate adsorption on scheelite surface[J]. Uranium Mining and Metallurgy, 2025, 44(2): 78-83.

[38] 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 Yuan, Wu Yanling. The current research situation and countermeasures of scheelite flotation[J]. China Tungsten Industry, 2013, 28(1): 19-24.

[39] 王纪镇, 印万忠, 张宇轩, 等. 油酸钠与十二烷基苯磺酸钠复配对白钨矿浮选的强化及机理研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2018(1): 106-110.
Wang Jizhen, Yin Wanzhong, Zhang Yuxuan, et al. Mechanism and effect of mixed sodium oleate sodium dodecyl benzene sulfonate on the scheelite flotation[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2018(1): 106-110.

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

[41] 陆英英, 林强, 王淀佐. 萤石白钨石榴石浮选分离的新型药剂-LP系列捕收剂[J]. 有色矿冶, 1993, 9(1): 20-25.
Lu Yingying, Lin Qiang, Wang Dianzuo. A new reagent for flotation separation of fluorite scheelite garnet-LP series collectors[J]. Non-Ferrous Mining and Metallurgy, 1993, 9(1): 20-25.

[42] Hu Yuehua, Xu Zhenghe. Interactions of amphoteric amino phosphoric acids with calcium-containing minerals and selective flotation[J]. International Journal of Mineral Processing, 2003, 72(1/2/3/4): 87-94.

[43] 王其宏, 章晓林, 李康康, 等. 白钨矿浮选药剂的研究进展[J]. 中国钨业, 2015, 30(6): 21-27.
Wang Qihong, Zhang Xiaolin, Li Kangkang, et al. Research progress of flotation reagents for scheelite[J]. China Tungsten Industry, 2015, 30(6): 21-27.

[44] 李文恒. 白钨矿浮选药剂研究进展[J]. 世界有色金属, 2019(14): 245-247.
Li Wenheng. Research progress of scheelite flotation reagents[J]. World Nonferrous Metals, 2019(14): 245-247.

[45] 高玉德, 邱显扬, 韩兆元. 羟肟酸浮选白钨矿的机

理[J]. 中国有色金属学报，2015，25(5)：1339-1344.
Gao Yude，Qiu Xianyang，Han Zhaoyuan. Flotation mechanism of scheelite with hydroxamic acid[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals，2015，25(5)：1339-1344.

[46] Xiang Yao，Yu Xinyang，Wang Liping，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.

[47] Zhao Gang，Zhong Hong，Qiu Xianyang，et al. The DFT study of cyclohexyl hydroxamic acid as a collector in scheelite flotation[J]. Minerals Engineering，2013，49：54-60.

[48] 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.

[49] 付广钦，周晓彤，尚兴科，等. 螯合捕收剂GYX对钨矿物浮选行为影响研究[J]. 中国钨业，2023，38(1)：9-15.
Fu Guangqin，Zhou Xiaotong，Shang Xingke，et al. Effect of chelating collector GYX on the flotation behavior of tungsten minerals[J]. China Tungsten Industry，2023，38(1)：9-15.

[50] 谭鑫，范志鸿，陈定洲，等. 钨矿螯合捕收剂的研究现状及展望[J]. 现代矿业，2013，29(9)：1-5，12.
Tan Xin，Fan Zhihong，Chen Dingzhou，et al. Chelating collector used to floating tungsten ore research situation and prospect[J]. Modern Mining，2013，29(9)：1-5，12.

[51] 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. Study on technological flowsheets for flotation process of Shizhuyuan polymetallic ore with CF method[J]. Mining and Metallurgy，1996，5(3)：26-32.

[52] 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，2000，37(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，2000，37(6)：21-25.

[53] 李天光，邱显扬，周晓彤. 白钨矿浮选药剂研究现状[J]. 材料研究与应用，2018，12(1)：8-12.
Li Tianguang，Qiu Xianyang，Zhou Xiaotong. Research status of scheelite flotation reagents[J]. Materials Research and Application，2018，12(1)：8-12.

[54] Gao Zhiyong，Sun Wei，Hu Yuehua. Mineral cleavage nature and surface energy：anisotropic surface broken bonds consideration[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China，2014，24(9)：2930-2937.

[55] Gao Zhiyong，Sun Wei，Hu Yuehua. New insights into the dodecylamine adsorption on scheelite and calcite：an adsorption model[J]. Minerals Engineering，2015，79：54-61.

[56] 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.

[57] 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. Flotation effect of amine collector on calcium-containing minerals[J]. Mining and Metallurgical Engineering，2010，30(5)：55-58，61.

[58] 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. Application of quaternary ammonium salts as collector in flotation of scheelite and research of the reaction mechanism[D]. Changsha：Central South University，2013.

[59] 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 Yaohui，Liu Hongwei，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.

[60] 许时，孟书青，郭德曼. 两性捕收剂浮选白钨矿[J]. 有色金属(选矿部分)，1986(4)：24-28.
Xu Shi，Meng Shuqing，Guo Deman. Flotation of scheelite with amphoteric collector[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)，1986(4)：24-28.

[61] 刘硕，李方旭，戴子林. 新型双极性捕收剂烷基羟肟酸磺酸对白钨矿的浮选性能及吸附机理研究[J]. 矿产保护与利用，2023，43(5)：11-18.
Liu Shuo，Li Fangxu，Dai Zilin. Floatation performance and adsorption mechanism of a novel bipolar collector alkyl hydroxamic acid sulfonate for scheelite[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources，2023，43(5)：11-18.

[62] 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):10-13,4.
Hu Yuehua, Wang Dianzuo. Study on flotation of fluorite, barite and scheelite with a new amphoteric collector[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 1989(4): 10-13, 4.

[63] 许时,孟书青,郭德曼. 白钨矿-两性捕收剂体系浮选工艺因素的研究[J]. 有色金属(选矿部分),1987(1):34-37.
Xu Shi, Men Shuqing, Guo Deman. Study on flotation process factors of scheelite-amphoteric collector system [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 1987(1): 34-37.

[64] 刘述忠,李晓阳,徐晓军,等. 捕收剂组合使用的研究概况[J]. 云南冶金,2002,31(4):17-20.
Liu Shuzhong, Li Xiaoyang, Xu Xiaojun, et al. General situation on research of application of combinated collectors[J]. Yunnan Metallurgy, 2002, 31(4): 17-20.

[65] Dai Longfu. Mechanism and experimental study of new combination collectors for scheelite flotation[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2024.

[66] Wang Cong, Ren Shuai, Sun Wei, et al. Selective flotation of scheelite from calcite using a novel self-assembled collector[J]. Minerals Engineering, 2021, 171: 107120. DOI: 10.1016/j.mineng.2021.107120.

[67] 代龙富,刘建,李达,等. 基于苯甲羟肟酸的三元组合捕收剂高效浮选白钨矿研究及分子动力学模拟[J]. 矿产保护与利用,2024,44(3):49-56.
Dai Longfu, Liu Jian, Li Da, et al. Research and molecular dynamics simulation of efficient flotation of scheelite with ternary combined collector based on BHA[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2024, 44(3): 49-56.

[68] 董留洋,乔丽东,申培伦,等. 微细粒白钨矿浮选工艺与药剂研究进展[J]. 有色金属(选矿部分),2025(1):48-55.
Dong Liuyang, Qiao Lidong, Shen Peilun, et al. Research progress of flotation technology and reagents of fine scheelite[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2025(1): 48-55.

[69] 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 of tungsten minerals[J]. Metal Mine, 2021, 50(6): 26-43.

[70] Wu Qianwen, Zhu Yimin, Sun Wenhan, et al. Adsorption mechanism of efficient flotation separation of scheelite from calcite by a novel mixed collector[J]. Journal of Molecular Liquids, 2022, 345: 116994. DOI: 10.1016/j.molliq.2021.116994.

[71] Zhang Zhengquan, Jiao Fen, Yang Congren, et al. Low-temperature collecting performance of a new combined collector on scheelite flotation[J]. Journal of Central South University, 2024, 31(10): 3730-3740.

[72] Luo Yuanjia, Zhang Guofan, Mai Qiongyin, et al. Flotation separation of smithsonite from calcite using depressant sodium alginate and mixed cationic/anionic collectors[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 586: 124227. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2019.124227.

[73] 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.

[74] 陈荣,张英,李有余. 白钨矿浮选过程中组合药剂研究进展[J]. 矿冶,2018,27(2):24-29.
Chen Rong, Zhang Ying, Li Youyu. Research progress of reagent combination in scheelite flotation[J]. Mining and Metallurgy, 2018, 27(2): 24-29.

(本文编辑 刘水红)