

doi:10.3969/j.issn.1671-9492.2024.07.001

组合捕收剂协同增效机制及其在浮选中的应用进展

韩嘉琦, 尉江, 刘广义

(中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

摘要: 组合捕收剂的协同增效对改善单一捕收剂性能缺陷有着重要作用, 通过广大研究者针对组合捕收剂的最新研究, 详细阐述了组合捕收剂协同增效的具体机制和原理, 主要分为共吸附机理、电荷补偿机理、疏水强化机理和捕收剂性质互补机理。针对组合捕收剂在浮选中的不同应用, 分类描述了不同种类组合捕收剂在浮选中的最新使用情况。针对组合捕收剂协同增效现有研究的不足, 提出建立理论计算与分析表征相结合的捕收剂间协同增效机制研究平台, 发展新的分析表征技术, 加强捕收剂间促溶、促分散等方面的基础研究, 建立对应的构效关系, 并使用大数据、机器学习和人工智能, 这将对高效组合捕收剂的研究有着重要意义。

关键词: 组合捕收剂; 协同增效; 浮选

中图分类号: TD923+.13

文献标志码: A

文章编号: 1671-9492(2024)07-0001-11

Synergistic Mechanism of Mixed Collectors and Its Application in Flotation

HAN Jiaqi, YU Jiang, LIU Guangyi

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The synergistic effect of mixed collectors plays an important role in improving the performance defects of single collectors. Based on the latest research on mixed collectors by a large number of researchers, the specific mechanism and principle of the synergistic effect of mixed collectors are elaborated in detail, which is mainly divided into co-adsorption mechanism, charge compensation mechanism, hydrophobic strengthening mechanism and complementary mechanism of collector properties. According to the application of mixed collectors in flotation, the latest applications of different types of mixed collectors in flotation are introduced. In view of the shortcomings of existing studies on the synergistic effect of mixed collectors, it is suggested that establishing a research platform for synergistic mechanism between collectors by combining theoretical calculation and characterization, developing new characterization technologies, strengthening the basic research on the solubility promotion, dispersion promotion and other aspects between collectors, establishing corresponding structure-activity relationship, and using big data, machine learning and artificial intelligence will be of great significance for the research of efficient mixed collectors.

Key words: mixed collectors; synergistic effect; flotation

随着经济的快速发展,我国对各类金属的需求量逐年增加。伴随着易选矿石资源的逐渐枯竭,难处理矿石的综合回收利用变得尤为重要^[1]。为此,亟需开发高效捕收剂改善难处理矿石中有价矿物的选择性疏水,提高浮选效率。目前针对捕收剂的研究主要有两个方向:一是探究捕收剂结构与性能的关系,设计和研发全新结构的捕收剂^[2];二是通过现

有捕收剂混合使用,基于捕收剂间的协同作用,弥补单一捕收剂的缺陷,提升浮选效率以满足实际生产的需求^[3-4]。由于开发周期短、成本低、见效快,组合捕收剂的开发已经成为重要的研究方向,并在工业生产中得到广泛应用^[5]。

组合捕收剂的使用在全油浮选时期就已经出现,油类本身就是混合物,但由于认识的局限性,当

收稿日期:2024-06-02

作者简介:韩嘉琦(2000—),女,河南漯河人,硕士研究生,主要从事精细有机化工方向的研究。

通信作者:刘广义(1974—),男,湖南涟源人,博士,教授,主要从事浮选药剂设计、浮选基础、绿色化工和创新应用研究。

时只是考察油有效成分对浮选的影响,并未对协同增效进行相关研究。在黄药和黑药用于硫化矿浮选后,捕收剂混合使用范围逐渐扩大,1957年苏联人格林博茨基正式提出捕收剂混合使用这一研究方向^[6]。距今为止,混合捕收剂的应用已经遍布各类矿石,组合方式也多种多样。随着科学技术的发展,关于不同捕收剂间的协同增效性能与机理研究取得了较大的进步,同时许多组合捕收剂已经被应用于锂矿、磷矿、钛铁矿、锡石、铜矿、铅锌矿等浮选实践中^[7],这极大促进了捕收剂的发展,提高了矿产资源高效综合利用的水平。

1 组合捕收剂协同增效的机理研究

由于密度泛函理论计算、分子动力学模拟等计算软件以及原子力显微镜(AFM)等现代分析技术的快速发展,组合捕收剂的协同增效机理研究也逐渐深入^[8-10]。通常,协同增效的机制可以归纳为四类:共吸附机理、电荷补偿机理、疏水强化机理和捕收剂性质互补机理。

1.1 共吸附机理

矿石中矿物组成复杂,矿物不同解理面其性质也各不相同,矿石经破碎磨矿进入浮选阶段时表面又经过复杂的物理或化学转化,导致矿物表面性质复杂^[11-13]。而不同捕收剂在矿物表面不同位点的吸附能力不同,捕收剂组合使用可增强药剂在矿物表面的吸附密度^[14],从而改善矿物表面疏水性,提高浮选回收率。

LIAO等^[15]发现二乙基二硫代氨基甲酸钠(DDTC)通过氢键和疏水缔合促进十二胺(DDA)在硫化菱锌矿表面的吸附,DDTC主要吸附在内层,DDA则吸附于外层,且两者均为多层吸附。通过AFM试验,MIAO等^[16]认为辛基羟肟酸(OHA)和十二烷基磺酸钠(SDS)混合捕收剂在锡石表面呈点状和层状共吸附;分子动力学模拟进一步表明,经过混合捕收剂作用后,锡石表面水化膜中水的相对浓度显著降低,锡石表面呈现出更强的疏水性。基于第一性原理计算,MIAO等^[17]发现水杨羟肟酸(SHA)和油酸钠(NaOL)混合捕收剂在锡石表面的总吸附能比单一捕收剂的吸附能值更负,且SHA与NaOL之间的正协同作用促进更多的捕收剂吸附于锡石表面。

LUO等^[18]发现DDA显著提高SHA在钛铁矿表面的吸附,可能是DDA能促进SHA的酚羟基与钛铁矿表面的反应;此外,SHA与DDA间的氢键作

用是促使SHA与DDA共吸附于钛铁矿表面的主要原因。SHU等^[19]认为苯甲羟肟酸(BHA)与DDA先通过氢键形成络合物,然后共同吸附于锂辉石表面形成五元螯合物和四元螯合物,从而实现锂辉石选择性疏水浮选。

JIANG等^[20]采用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)与苯乙烯膦酸(SPA)混合捕收剂来浮选分离萤石和方解石,她们发现,CTAB作为主捕收剂吸附于萤石表面,而SPA穿插于未吸附CTAB的萤石空位上;混合捕收剂在萤石表面的吸附量大于在方解石表面的吸附量,从而实现萤石与方解石的浮选分离。

ZHOU等^[21]发现浮选氟碳铈矿时,BHA具有较强的捕收能力,而SHA具有较好的选择性,两者混合使用有利于提高氟碳铈矿的回收率和品位。YAO等^[22]认为油酸和十二烷基磷酸酯混合捕收剂对Mg的结合强度大于Ca,为此,混合捕收剂在菱镁矿表面的吸附量大于白云石。

ZHAO等^[23]发现少量的SDS显著提高Pb-BHA物种对白钨矿的捕收能力,并且Pb-BHA-SDS具有较强的给电子能力,疏水性也较强,与Pb-BHA相比,Pb-BHA-SDS在白钨矿表面的吸附更加稳定。ZHAO等^[24]还认为 Pb^{2+} 、BHA和铜铁灵(CPF)组装而成的新型多配体复合捕收剂 $Pb(L_1)_n(L_2)_m(HL_4 = BHA, NH_4L_2 = CPF, n \geq m)$ 在低药剂用量下对白钨矿表现出比Pb-BHA更强的捕收能力和选择性。

MENG等^[25]认为BHA和NaOL混合捕收剂与Fe活性位点相互作用并共吸附在钛铁矿表面,但仅物理吸附在钛辉石表面,从而实现钛铁矿的选择性浮选分离。

以共吸附为主要作用方式的组合捕收剂,主要针对矿物表面不同活性位点对捕收剂亲和力的不同,采用多组分捕收剂提高了捕收剂在矿物表面的吸附密度,同时捕收剂间产生相互作用,共同促进了捕收剂在矿物表面的共吸附,从而提高了浮选指标。

1.2 电荷补偿机理

电荷补偿机理是指电荷异型离子型捕收剂通过静电吸引增加捕收剂在矿物表面的吸附,同时达到电荷中和并降低同类捕收剂间静电排斥的目的,进而增强捕收剂在矿物表面的吸附量。该机理通常用来解释阴阳离子捕收剂组合使用提高浮选性能的现象。

LI等^[8]发现NaOL在萤石表面形成均匀倾斜的单层吸附,而DDA可分散于NaOL的分子层中,

形成共吸附作用,以增加疏水端的链长和吸附密度,从而使萤石表面更具有疏水性。

JIAO 等^[26]通过试验发现,在 pH 值为 6~8 时,CTAB 促进 NaOL 在锂辉石表面的吸附,与单一捕收剂相比,NaOL 和 CTAB 混合捕收剂有更高的表面活性,且在锂辉石表面排列更致密。

XU 等^[27]发现 DDA 可以单独吸附白云母表面,而 NaOL 则几乎不吸附白云母,在 DDA 溶液中加入 NaOL 后,既增加了 DDA 在白云母表面的吸附量也增加了 NaOL 的吸附量,这是因为 NaOL 可通过静电吸引分布于 DDA 分子之间,同时减少 DDA 之间的静电排斥力,使 DDA 的堆积更加紧密。

LIAO 等^[28]认为 OHA 通过降低 DDA 间的静电排斥而促进 DDA 在硫化菱锌矿表面的吸附,同时 OHA 与 DDA 形成的中性络合物也可通过氢键和疏水缔合吸附于菱锌矿表面。

YU 等^[29]在研究十二烷基三甲基溴化铵(DTAB)和 NaOL 混合捕收剂浮选分离磷灰石、白云石和钾长石时发现,DTAB 首先通过静电引力吸附于钾长石表面,随后 NaOL 阴离子与 DTAB 阳离子形成电中性络合物吸附于钾长石表面,进而提高钾长石的可浮性。

XU 等^[30]采用 SDS 和 DDA 组合捕收剂浮选分离黑云母和石英时发现,与单一捕收剂 SDS 或 DDA 相比,它们的混合捕收剂有更高的表面活性;DDA 先以单层定向排列吸附于黑云母表面,随后 SDS 通过与黑云母表面金属离子的静电引力以及与已吸附 DDA 间的相互作用而吸附在黑云母表面,接着 SDS 通过与 DDA 头部的静电引力以及尾链之间的疏水吸引在黑云母表面形成多层吸附膜。LIU 等^[31]认为,静电力和疏水力可促进 NaOL 和 DDA 相互交叉吸附,从而增强矿物表面的疏水性。

WANG 等^[32]在探究 BHA 和戊基黄药(KAX)与 DDA 在菱锌矿表面的共吸附作用时发现,BHA 与 DDA 鲜有协同作用,但 DDA 阳离子可以插入 KAX 阴离子间,既可降低离子间的静电排斥,又增强捕收剂尾部的疏水吸引。BIAN 等^[33]认为 DDA 和 NaOL 混合捕收剂可通过电荷中和提高石英的疏水性,并减少矿物表面多层 DDA 吸附层的厚度。

阴阳离子组合捕收剂的主要作用机理为电荷补偿机制,阴离子捕收剂和阳离子捕收剂间可以通过静电吸引,促进异类捕收剂在矿物表面的吸附。同时,由于电荷中和,降低了同类捕收剂间的静电排斥,也使同类捕收剂在矿物表面吸附更紧密。

1.3 疏水强化机理

疏水强化机理是指混合捕收剂通过范德华力、疏水引力等共同吸附于矿物表面,提高捕收剂的疏水化能力。在浮选过程中,与矿物表面不作用或作用较弱的捕收剂可通过疏水引力、范德华力等方式同矿物表面作用较强的捕收剂缔合,增强活性较强捕收剂的捕收能力,从而提高浮选指标。最常见的便是选择性较强的螯合捕收剂与疏水性较强的捕收剂或辅助捕收剂混合使用,在降低螯合捕收剂药剂用量的同时,提高有价矿物的浮选回收率^[7]。

YUAN 等^[34]在研究 BHA 与辛醇作为钛铁矿混合捕收剂的协同作用时得出,BHA 通过化学作用吸附于钛铁矿表面,然后通过氢键和范德华作用将辛醇吸附到钛铁矿表面,辛醇的非极性基团增强了钛铁矿表面的疏水性。

XU 等^[35]认为 OHA 和 NaOL 混合捕收剂在氟碳铈矿表面上的化学吸附能力比单组分更强,可能是 OHA 和 NaOL 通过疏水作用或氢键生成 OHA-NaOL 复合物,然后该复合物中 OHA 的头基优先吸附于氟碳铈矿表面。

ZHANG 等^[36]研究了 NaOL 与油酸酰胺(非离子型)混合捕收剂浮选分离萤石和方解石,推断油酸酰胺不直接与矿物表面作用,而是通过疏水缔合与 NaOL 共同吸附于矿物表面。

在浮选过程中,亲和力较强的捕收剂优先吸附在矿物表面,而亲和力较弱的捕收剂通过范德华力、疏水引力等作用与亲和力较强捕收剂的碳链形成缔合体,等同于强化了亲和力较强捕收剂的疏水性,从而使矿物表面更疏水。

1.4 捕收剂性质互补机理

捕收剂不同,其反应性、溶解性、起泡性、表面活性、增溶性等性质均有差异,混合捕收剂可充分利用各组分的优点,协同疏水浮选有价矿物,从而得到优异的浮选指标。

HE 等^[37]推测多环芳烃优先吸附于辉钼矿端面,而煤油主要吸附于辉钼矿表面,煤油和多环芳烃组合使用可改善辉钼矿表面的疏水性,提高细粒辉钼矿的浮选回收率。XU 等^[38]发现与单一捕收剂 NaOL 和十二烷基琥珀酰亚胺(DS)相比,NaOL 和 DS 混合捕收剂对锂辉石和长石的浮选分离更有效。

WU 等^[39]采用氧化石蜡皂(OPS)和辛基酚聚氧乙烯醚(OP-10)作为混合捕收剂浮选分离白钨矿和方解石时发现,OPS 优先吸附在白钨矿表面,OP-10 则不能与白钨矿发生化学作用,其通过插入在 OPS

之间共同吸附于白钨矿表面,同时 OP-10 改善了 OPS 的水溶性和分散性,降低捕收剂的用量。WU 等^[40]采用 OHA 和 OP-10 作为组合捕收剂浮选分离细粒稀土时发现,OHA 和 OP-10 共吸附在稀土表面,提高细粒稀土回收率。

QIAO 等^[41]认为 DDA-仲辛醇-煤油组合捕收剂,克服了 DDA 低温易凝固和浮选添加时需用盐酸或者醋酸促溶等问题,该组合捕收剂的凝固点降低至 0℃ 以下,并具有良好的分散性。

WANG 等^[42]采用十八烷基二甲基甜菜碱(ODB)和 NaOL 作为白钨矿低温浮选组合捕收剂,发现 ODB 的加入可改善捕收剂分散和发泡性能,增强 NaOL 的捕收能力。

CUI 等^[43]发现二异丁基二硫代磷酸钠(3418A)和 DDTC 混合捕收剂可改善脆硫锑铅矿的浮选回收。

ZOU 等^[44]认为 O,O'-双(2-丁氧乙基)二硫代磷酸铵(BEAT)与 O-异丙基-N-乙基硫代氨基甲酸酯(IPETC)混合使用可有效提高黄铜矿浮选回收率;与 IPETC 相比,该混合捕收剂具有更高的表面活性,可通过共吸附方式吸附于黄铜矿表面。

组合捕收剂的临界胶束浓度一般都要低于其单一组分的临界胶束浓度,这降低了矿浆的表面张力,促进了捕收剂的溶解,增加了捕收剂的表面活性,同时有利于产生小而稳定的气泡,从而提高了浮选指标。

2 捕收剂协同增效在浮选中的应用

组合捕收剂在硫化矿和氧化矿浮选领域的应用已经非常广泛,与单一捕收剂相比,组合捕收剂具有如下用途:1)提高捕收剂的选择性或捕收能力,提升目的矿物浮选指标;2)降低捕收剂总用量或价格高昂药剂的用量,降低生产成本;3)增加捕收剂的溶解性、分散性或对温度的适应性;4)改善浮选泡沫性能。实际浮选时,捕收剂有多种组合方式,主要可分为:阴离子捕收剂+阴离子捕收剂,阴离子捕收剂+阳离子捕收剂,阴离子捕收剂+非离子型捕收剂,螯合捕收剂+螯合捕收剂,螯合捕收剂+其他类型捕收剂,阳离子捕收剂+非离子型捕收剂,以及阳离子捕收剂+阳离子捕收剂。

2.1 阴-阴离子组合捕收剂

阴-阴离子组合捕收剂是最常见也是应用最广的组合捕收剂,已经在硫化矿和氧化矿中广泛应用。

LI 等^[45]发现捕收能力强的 HX 和选择性好的

HD 两种阴离子巯基捕收剂组合,可高效脱除高硫铝土矿中的黄铁矿。

李伟英^[46]将丁铵黑药和 Y89(一种高碳链黄药)组合使用来提高福建某铜矿石中金的回收率。

杨慧等^[47]采用 KAX 和十二烷基硫醇(NDM)组合捕收剂浮选含金毒砂矿,认为 KAX 和 NDM 均能化学吸附于毒砂表面,从而提高金的浮选回收率。

康博文等^[48]为提高捕收剂的低温性能,将 NaOL 和石油磺酸钠(SPS)以 2:1 组合使用,在 5~45℃ 时,均能取得较好的萤石浮选回收率。

汪洋等^[49]将 OPS 与 NaOL 按质量比为 4:1 组合使用浮选回收云南某钙硅质铁尾矿中的氟磷灰石,结果表明,碱性条件下添加 NaOL 可以增强 OPS 的分散性和溶解性,提高磷的浮选回收率。

曹少航等^[50]发现非离子型表面活性剂 CW-1 和 CW-2、阴离子型表面活性剂 CW-3 和 CW-4 以及脂肪酸类捕收剂(LTS)组合使用,可提升捕收剂的低温性能,提高铁精矿品位。

YANG 等^[51]将 NaOL 和 SPA 两种阴离子捕收剂应用于钛铁矿浮选,NaOL 和 SPA 的摩尔比为 3:1 时,钛铁矿浮选回收率高达 97%,远高于 NaOL(88%)或 SPA(72%)。

SUN 等^[52]将 NaOL 和 BHA 作为铝土矿混合捕收剂,浮选结果表明,与 NaOL 相比,NaOL+BHA 混合捕收剂对一水硬水铝石具有更强的捕收能力和更好的选择性。XU 等^[53]发现,与 NaOL 相比,混合脂肪酸皂(GSWF01)反浮选胶磷矿脱除白云石所取得的指标更优。

GAO 等^[54]发现,与 733(C₁₂₋₁₆COONa)单独使用相比,质量比为 4:1 的 733+MES(脂肪酸甲酯磺酸钠)组合捕收剂从方解石和萤石中浮选分离白钨矿的选择性更高。

阴-阴离子组合捕收剂主要针对矿物表面不同活性位点对两种捕收剂亲和力的不同,增加了捕收剂在矿物表面的吸附,同时组合捕收剂能够改善溶液环境,促进捕收剂的溶解,进而改善浮选指标,因此广泛应用于整个浮选领域。

2.2 阴-阳离子组合捕收剂

阴-阳离子组合捕收剂主要为胺类捕收剂与羧酸类捕收剂或磺酸/硫酸类捕收剂的组合使用。

何建聪等^[55]研究了 DDA 与 SDS 组合使用反浮选赤铁矿脱除石英,结果表明,pH=7.0 时,与单一 DDA 相比,DDA:SDS=2:1 的组合捕收剂,降低泡沫稳定性和黏性,提高铁精矿品位与回收率。

刘文宝等^[56]发现有机胺(SD)和多官能团羧酸类捕收剂(SDI)在配比为 1:1 时是锂云母高效组合捕收剂,其对锂云母的浮选分离明显好于传统组合捕收剂 DDA+NaOL。

白阳等^[57]将 NaOL、SDS 和环烷酸钠(NA)分别与 DDA 组合浮选分离锂云母,结果表明,当 DDA 与 SDS 摩尔比为 1:1 时泡沫稳定性最低,浮选效果最佳。

杨晓峰等^[58]将分子量约为 200 的单醚胺与 SDS 按摩尔比为 1:1 组合使用,用于铁矿石反浮选脱硅,结果表明,该组合捕收剂温度适应性强,对石英的捕收能力强。ZHAO 等^[59]发现 NaOL 和 DDA 摩尔比为 6:1~10:1、pH=8.5 时能取得较好的锂辉石浮选回收率,此时,长石的回收率较低。

JAVDANTABAR 等^[60]发现,PAX 或 SIPX(异丙基黄原酸钠)和 DDA 混合使用,可增强黄铁矿表面的疏水性。

BAI 等^[61]将 DDA、NaOL 和 SDS 联合使用浮选分离石英砂,发现 DDA、NaOL 或 SDS 单一捕收剂与 DDA+NaOL 组合捕收剂相比,三组分捕收剂对 Al_2O_3 的去除率更好,石英砂的净化效果得到提高。MA 等^[62]研究表明,摩尔比为 5:1 的 NaOL 和 ND13(一种阳离子捕收剂)可高效实现锂辉石与长石的选择性浮选分离。

阴-阳离子组合捕收剂中,阳离子捕收剂通常为胺类捕收剂,胺类捕收剂能够通过静电吸引与阴离子捕收剂产生缔合体,从而促进捕收剂的吸附。由于胺类捕收剂碳链较长且产生的泡沫较黏,因此阴-阳离子组合捕收剂主要应用于氧化矿浮选领域。

2.3 阴离子捕收剂与非离子型捕收剂组合

在阴离子捕收剂与非离子型捕收剂组合中,非离子捕收剂主要起增加阴离子捕收剂溶解性、温度适应能力等作用,或改善捕收剂的泡沫性能,或促进阴离子捕收剂在矿物界面的吸附。

姜永良等^[63]采用聚氧丙烯-聚氧乙烯枝权型表面活性剂+NaOL 组合捕收剂反浮选铁矿石脱硅,在浮选分离齐大山选厂混磁精给矿中取得良好指标。刘若华等^[64]研究表明,浮选锂辉石时,NaOL 与十二烷基琥珀酰胺(HZ)组合捕收剂的浮选性能优于单一捕收剂。

王录锋等^[65]进行了选钛捕收剂 MOH 分别与 SHA、NaOL、煤油和 OPS 组合使用浮选攀枝花低品位钒钛磁铁矿的研究,发现 MOH 与煤油组合效果最好。肖骏等^[66]以丁基黄原酸甲酯与乙硫氮

(质量比为 4:1)组合捕收剂浮选广西某硫氧混合型铅锌矿,取得了较好的铅浮选指标。

FOUCAUD 等^[67]发现,塔尔油脂肪酸和异十三醇组合使用可提高白钨矿与萤石浮选分离选择性,推测异十三醇吸附于矿物阳离子位点,减少羧酸盐基团之间的静电排斥,从而形成更好的吸附层,提高白钨矿表面的疏水性。

XU 等^[38]发现,与单一 NaOL 相比,组合捕收剂 NaOL+DS(摩尔比 4:1)取得了更好的锂辉石与长石浮选分离性能。ZHANG 等^[36]研究得出,NaOL 和油酰胺(摩尔比 8:2)混合物,浮选分离萤石和方解石时具有良好选择性。

FAWZY^[68]发现,相比于 NaOL,NaOL+山梨糖醇单油酸酯组合捕收剂浮选分离钙长石和金云母的性能更佳,该混合捕收剂在钙长石表面的化学吸附量大,而在金云母表面吸附量很少。

ZHANG 等^[69]浮选发现,与单一 NaOL 相比,NaOL 和一元醇组成的混合捕收剂可提高菱镁矿和白云石浮选回收率。MAN 等^[70]浮选得出,NaOL+TDM(叔十二烷基硫醇)混合捕收剂(NaOL:TDM 摩尔比为 8:2)在低温下对一水硬水铝石具有较好的捕收能力,对高岭石具有较好的选择性。

阴离子捕收剂与非离子型捕收剂使用时,阴离子捕收剂优先吸附于矿物表面,然后非离子型捕收剂通过分子间相互作用,与阴离子捕收剂产生缔合体,从而共吸附于矿物表面。同时,非离子型捕收剂能够改善溶液环境,促进阴离子捕收剂的溶解与分散,进而增加阴离子捕收剂的活性。

2.4 螯合组合捕收剂

螯合捕收剂选择性好,但价格昂贵,螯合捕收剂与螯合捕收剂或者与其他捕收剂组合可在降低药剂成本的同时,改善浮选分离,提高有价矿物回收率。

曹阳等^[71]以 YK-Sn:SN-705(均为羟肟酸类捕收剂)=4:1(质量比)为组合捕收剂浮选回收云南某锡多金属硫化矿尾矿中的锡石,与单一 YK-Sn 捕收剂相比,提高了锡的回收率,降低了药剂成本。

孙文豪等^[72]试验得出 BHA 与 OHA 摩尔比为 2:1 的组合捕收剂是氟碳铈矿优良捕收剂,可高效实现氟碳铈矿与萤石和方解石的浮选分离。ZHOU 等^[73]系统研究了 SHA 和 OHA 组合捕收剂浮选细粒锡石的吸附,认为 SHA 和 OHA 混合处理后锡石表面捕收剂的吸附量增大,疏水性提高。

MENG 等^[25]使用 BHA 和 NaOL 组合捕收剂从钛辉石中浮选分离钛铁矿,当 BHA 与 NaOL 摩尔

比为 7:3 和 Pb^{2+} 存在的情况下,在 pH 6~8 内,高效实现钛铁矿的浮选回收。

LUO 等^[74]考察了 BHA 和 DDA 组合捕收剂对钛铁矿和钛辉石的浮选性能,单矿物浮选试验结果表明,pH 为 8.0 时,混合捕收剂 BHA+DDA(摩尔比为 8:1)可高效浮选回收钛铁矿,而对钛辉石的捕收能力弱。

马英强等^[75]研究发现,异戊基黄药与 SHA 在孔雀石表面发生共吸附作用,增大其疏水性,改善孔雀石的浮选回收。赖瑞森等^[76]研究表明,BHA+椰油胺组合捕收剂可显著提高黑钨矿和白钨矿的浮选回收率,椰油胺增大了 BHA 在钨矿物表面的吸附量。

螯合捕收剂通常选择性好但捕收能力较弱,阴离子捕收剂可以与螯合捕收剂共吸附于矿物表面,阳离子捕收剂可以通过静电吸引与螯合捕收剂缔合,非离子型捕收剂可以与螯合捕收剂的碳链缔合,这些吸附方式均能有效提高螯合捕收剂的捕收能力,降低药剂用量和浮选成本。

2.5 阳离子捕收剂与非离子型捕收剂组合

阳离子捕收剂普遍存在选择性差、具有强起泡能力且泡沫黏、流动性差等问题,而非离子型捕收剂可改善溶液环境,降低阳离子捕收剂用量,从而提升捕收剂的性能。

WANG 等^[77]提出使用辛醇(OCT)来改善 DDA 对白云母的浮选性能,OCT 与 DDA 共吸附于白云母表面,形成更加致密的吸附层,改善白云母的浮选回收。

FILIPPOV 等^[78-79]通过烷基醚胺和脂肪醇混合物提升磁铁矿反浮选脱硅的效能;他们研究也发现非离子型捕收剂(PX4826,富含 C-10)和商业伯胺(Cataflot,富含 C-18)组合使用,不仅显著降低 Cataflot 的用量及药剂成本,也改善硅酸盐矿物和含钙矿物的浮选回收。

HAN 等^[80]发现,醇类可增强 DDA 在菱镁矿和白云石表面吸附,同时,醇的共吸附增强 DDA 对菱镁矿和白云石的捕收能力。ZHANG 等^[81]进行浮选试验中发现,十二烷基酰胺(DDAA)和 CTAB 组合捕收剂对一水硬铝石和高岭石表现出优异的浮选分离性能,能提高对高岭石的脱除率。

阳离子捕收剂与非离子型捕收剂组合使用时,非离子型捕收剂可以通过与阳离子捕收剂的碳链缔合,促进捕收剂在矿物表面的吸附,这可以降低阳离子捕收剂的用量,同时非离子型捕收剂能够改善溶

液环境,从而降低泡沫黏度,促进浮选。

2.6 阳-阳离子组合捕收剂

阳-阳离子捕收剂组合主要为胺类捕收剂间的相互组合,通过不同结构胺的混合使用,达到改善浮选的目的。

MONTE 等^[82]研究了醚单胺和醚二胺组合使用对巴西 Quadrangle 铁矿反浮选脱硅的影响,结果表明,醚单胺与醚二胺质量比为 1:3 时浮选效果最佳,这可能是矿物表面捕收剂间的排列能减少醚-醚和阳离子-阳离子间的排斥。

靳莹皓等^[83]研究了 DDA、十八胺和二十胺组合使用对氯化钾低温浮选的影响,结果表明,DDA、十八胺和二十胺摩尔比为 1:2:1 的混合胺对氯化钾的浮选回收率明显高于十八胺,且在 5℃ 时对氯化钾也有良好的捕收能力。

蔡振波^[84]将 DDA 和十二烷基三甲基氯化铵以 1:1(摩尔比)混合反浮选铁矿石($<10\ \mu\text{m}$)脱硅,取得了良好效果。

由于不同阳离子捕收剂结构不同,在矿物表面吸附后的排列方式也不同,组合使用可以增加捕收剂在矿物表面的吸附密度,降低捕收剂用量。

3 结论与展望

随着量子化学、分子力学等计算模拟软件和 AFM 等分析检测仪器的快速发展,对捕收剂间的协同增效机理的认识也逐步加深,组合捕收剂已广泛应用于硫化矿和氧化矿资源的高效浮选分离与富集。与此同时,随着矿产资源向“贫、细、杂”发展,组合捕收剂的应用越来越广泛与普遍,但相对于纯矿物和人工混合矿,实际矿石组成复杂,其浮选分离体系也复杂,组合捕收剂不一定在实际浮选应用中能取得较好的效果,导致目前组合捕收剂研发还是以经验知识调配为主。为加快高效组合捕收剂的研发,使其更好服务于浮选实践,提高矿产资源综合利用率,未来可从以下几个方面加强捕收剂间协同增效机制研究。

1)在捕收剂共吸附机制方面,建立理论计算与分析表征相结合的捕收剂间协同增效机制研究平台,理论计算在模拟捕收剂共吸附等方面是一种有效手段,但要弄清楚捕收剂间的真实共吸附机制,还需发展新的分析表征技术,如电化学、AFM 等原位表征技术。

2)加强捕收剂间促溶、促分散、促低温流动性、促起泡性能等基础研究,建立起相应的构效关系,并

研究矿物颗粒种类、大小等对组合捕收剂泡沫稳定性的影响规律。

3)将大数据、机器学习、人工智能等数字技术应用于组合捕收剂的研发,建立起组合捕收剂及其应用场景的数据库(含数据、图像等),通过机器学习或人工智能方法发展出组合捕收剂研发新方法。

参考文献

- [1] 常自勇,李玉娇,沈政昌,等.微细粒矿物浮选捕收剂的应用及其机理研究进展[J].工程科学学报,2023,45(11):1807-1819.
CHANG Ziyong, LI Yujiao, SHEN Zhengchang, et al. Advancements in the application and mechanism of fine-grained mineral flotation collectors[J]. Chinese Journal of Engineering, 2023, 45(11): 1807-1819.
- [2] LIU G Y, YANG X L, ZHONG H. Molecular design of flotation collectors: a recent progress[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2017, 246: 181-195.
- [3] LOTTER N O, BRADSHAW D J. The formulation and use of mixed collectors in sulphide flotation [J]. Minerals Engineering, 2010, 23(11): 945-951.
- [4] SHU K Q, XU L H, WU H Q, et al. In situ adsorption of mixed anionic/cationic collectors in a spodumene-feldspar flotation system: implications for collector design[J]. Langmuir, 2020, 36(28): 8086-8099.
- [5] 卢颖,孙胜义.组合药剂的发展及规律[J].矿业工程, 2007, 5(6): 42-44.
LU Ying, SUN Shengyi. The development and the combined law of composite reagents [J]. Mining Engineering, 2007, 5(6): 42-44.
- [6] 朱建光,周春山,刘德全.捕收剂混合使用的协同效应[J].国外金属矿选矿,1995(10):34-38,56.
ZHU Jianguang, ZHOU Chunshan, LIU Dequan. Synergistic effect of mixed use of collectors[J]. Metallic Ore Dressing Abroad, 1995(10): 34-38, 56.
- [7] 刘文刚,赵亮,刘文宝,等.极性基团协同效应原理在氧化锌矿石捕收剂开发中的应用现状[J].有色金属(选矿部分),2019(5):27-30,44.
LIU Wengang, ZHAO Liang, LIU Wenbao, et al. Application status of the synergetic effect principle between multipolar groups on the development of zinc oxide ore collectors [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2019(5): 27-30, 44.
- [8] LI M, LIU Z, WANG B, et al. Selective flotation separation of fluorite from calcite using mixed anionic/cationic collectors[J]. Minerals Engineering, 2022, 178: 107423. DOI:10.1016/j.mineng.2022.107423.
- [9] LIU G Y, LIU J, HUANG Y G, et al. New advances in the understanding and development of flotation collectors: a Chinese experience[J]. Minerals Engineering, 2018, 118: 78-86.
- [10] LIAO R P, WEN S M, BAI S J, et al. Co-adsorption mechanism of isoamyl potassium xanthate and ammonium dibutyl dithiophosphate on sulfidized smithsonite in dodecylamine flotation system [J]. Separation and Purification Technology, 2024, 333: 125788. DOI 10.1016/j.seppur.2023.125788.
- [11] ATADEMIR M R, KITCHENER J A, SHERGOLD H L. The surface chemistry and flotation of scheelite. I. Solubility and surface characteristics of precipitated calcium tungstate[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1979, 71(3): 466-476.
- [12] GAO Z Y, HU Y H, SUN W, et al. Surface-charge anisotropy of scheelite crystals [J]. Langmuir, 2016, 32(25): 6282-6288.
- [13] GAO Z Y, SUN W, HU Y H, et al. Surface energies and appearances of commonly exposed surfaces of scheelite crystal[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(7): 2147-2152.
- [14] 孟庆波,邱显扬,徐晓萍.氧化铜矿捕收剂混合使用的协同效应综述[J].材料研究与应用,2015,9(1):11-15.
MENG Qingbo, QIU Xianyang, XU Xiaoping. A review of synergisms of combined use of collectors for copper oxide ore flotation [J]. Materials Research and Application, 2015, 9(1): 11-15.
- [15] LIAO R P, WEN S M, LIU J, et al. Experimental and molecular dynamics simulation study on DDA/DDTC mixed collector co-adsorption on sulfidized smithsonite surfaces[J]. Minerals Engineering, 2024, 205: 108493. DOI:10.1016/j.mineng.2023.108493.
- [16] MIAO Y C, FENG Q C, WEN S M. Experimental and MD study on the effect of SDS/OHA mixed collector co-adsorption on cassiterite flotation[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 339: 126635. DOI 10.1016/j.seppur.2024.126635.
- [17] MIAO Y C, WEN S M, ZUO Q, et al. Co-adsorption of NaOL/SHA composite collectors on cassiterite surfaces and its effect on surface hydrophobicity and floatability[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 308: 122954. DOI:10.1016/j.seppur.2022.122954.
- [18] LUO L, XU L, MENG J, et al. New insights into the mixed anionic/cationic collector adsorption on ilmenite and titanite: an in situ ATR-FTIR/2D-COS study[J]. Minerals Engineering, 2021, 169: 106946. DOI 10.1016/j.mineng.2021.106946.
- [19] SHU K Q, XU L H, WU H Q, et al. In situ adsorption of mixed collectors BHA/DDA in spodumene-feldspar flotation system [J]. Separation and Purification

- Technology, 2020, 251: 117325. DOI 10. 1016/j. seppur. 2020. 117325.
- [20] JIANG H, XU Y, LI M, et al. Microscopic perspective of the combined collector CTAB/SPA on the flotation separation of fluorite and calcite; adsorption morphology and interaction force [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2024; 133534. DOI: 10. 1016/j. colsurfa. 2024. 133534.
- [21] ZHOU H, LIU S, YI H, et al. Flotation of bastnaesite by mixed collectors and adsorption mechanism [J]. Chemical Physics Letters, 2023, 830: 140793. DOI: 10. 1016/j. cplett. 2023. 140793.
- [22] YAO J, SUN H, YANG B, et al. Selective co-adsorption of a novel mixed collector onto magnesite surface to improve the flotation separation of magnesite from dolomite [J]. Powder Technology, 2020, 371: 180-189.
- [23] ZHAO W, SUN W, HAN H S, 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.
- [24] ZHAO W, HAN H S, SUN W, et al. 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.
- [25] MENG Q H, XU Y K, YUAN Z, et al. Separation mechanism of ilmenite from titanite with mixed BHA/NaOL collector [J]. Minerals Engineering, 2022, 176: 107363. DOI: 10. 1016/j. mineng. 2021. 107363.
- [26] JIAO F, XU L H, QIN W Q, et al. Synergistic effect and co-adsorption mechanism of a mixed collector on the flotation separation of spodumene from feldspar [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2023, 676: 132314. DOI: 10. 1016/j. colsurfa. 2023. 132314.
- [27] XU L H, HU Y H, TIAN J, et al. Synergistic effect of mixed cationic/anionic collectors on flotation and adsorption of muscovite [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2016, 492: 181-189.
- [28] LIAO R P, WEN S M, LIU J, et al. Synergetic adsorption of dodecylamine and octyl hydroxamic acid on sulfidized smithsonite; insights from experiments and molecular dynamics simulation [J]. Separation and Purification Technology, 2024, 329: 125106. DOI: 10. 1016/j. seppur. 2023. 125106.
- [29] YU H, ZHU Y, LU L, et al. Removal of dolomite and potassium feldspar from apatite using simultaneous flotation with a mixed cationic-anionic collector [J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2023, 33(6): 783-791.
- [30] XU R, LIU J, SUN W, et al. Insights into the synergistic adsorption mechanism of mixed SDS/DDA collectors on biotite using quartz crystal microbalance with dissipation [J]. Separation and Purification Technology, 2023, 310: 123049. DOI: 10. 1016/j. seppur. 2022. 123049.
- [31] LIU Y, XU R, SUN N, et al. Effect of metal ions on the flotation separation of biotite from quartz using mixed anionic/cationic collectors [J]. Chemical Engineering Science, 2023, 281: 119184. DOI: 10. 1016/j. ces. 2023. 119184.
- [32] WANG Z, XU L H, WANG J M, et al. A comparison study of adsorption of benzohydroxamic acid and amyl xanthate on smithsonite with dodecylamine as co-collector [J]. Applied Surface Science, 2017, 426: 1141-1147.
- [33] BIAN Z Z, ZHANG H, YE J, et al. Flotation behavior of oleate and dodecylamine as mixed collector for recovery of lithium and rubidium from low-grade spodumene tailings: experiment, characterization and DFT calculation [J]. Applied Surface Science, 2023, 638: 158117. DOI: 10. 1016/j. apsusc. 2023. 158117.
- [34] YUAN Z, XU Y K, MENG Q Y, et al. Study on the structure-activity relationship of alcohol in ilmenite flotation with benzohydroxamic acid/alcohol as mixed collectors [J]. Applied Surface Science, 2024, 646: 158956. DOI: 10. 1016/j. apsusc. 2023. 158956.
- [35] XU Y B, XU L H, WU H Q, et al. Flotation and co-adsorption of mixed collectors octanohydroxamic acid/sodium oleate on bastnaesite [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 819: 152948. DOI: 10. 1016/j. jallcom. 2019. 152948.
- [36] ZHANG D, KANG J H, ZHU W. Selective flotation separation of fluorite and calcite by utilising a novel anionic/nonionic collector [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 642: 128687. DOI: 10. 1016/j. colsurfa. 2022. 128687.
- [37] HE T S, LI H, JIN J P, et al. Improving fine molybdenite flotation using a combination of aliphatic hydrocarbon oil and polycyclic aromatic hydrocarbon [J]. Results in Physics, 2019, 12: 1050-1055.
- [38] XU L H, JIAO F, JIA W, et al. Selective flotation separation of spodumene from feldspar using mixed anionic/nonionic collector [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 594: 124605. DOI: 10. 1016/j. colsurfa. 2020. 124605.
- [39] WU Q W, ZHU Y M, SUN W, 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.
- [40] WU X, HU Y, KHOSO S A, et al. Improve bastnaesite flotation via synergistic effect of octyl hydroxamic acid and octyl phenol ethoxylated surfactants [J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2023. DOI: 10. 1080/08827508. 2023. 2222883.
- [41] QIAO X X, LIU A, LI Z H, et al. A novel miscible collector DDA-2-octanol-kerosene: properties and flotation performance[J]. *Minerals Engineering*, 2020, 156: 106475. DOI: 10. 1016/j. mineng. 2020. 106475.
- [42] WANG X, ZHANG Z Q, CUI Y F, et al. Alkyl dimethyl betaine activates the low-temperature collection capacity of sodium oleate for scheelite[J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2024, 31 (1): 71-80.
- [43] CUI W Y, ZHANG J J, LIU Z R, et al. Selective enhancement of jamesonite flotation using aerophine 3418A/DDTC mixture[J]. *Minerals Engineering*, 2023, 191: 107934. DOI: 10. 1016/j. mineng. 2022. 107934.
- [44] ZOU S, WANG S, MA X, et al. Underlying synergistic collection mechanism of an emerging mixed reagent scheme in chalcopyrite flotation [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 364: 119948. DOI: 10. 1016/j. molliq. 2022. 119948.
- [45] LI H, ZHANG Q. Effect and mechanism on the flotation desulfurization of high-sulfur bauxite by using the mixed collector of PYDH [J]. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2024, 60 (1): 183812. DOI: 10. 37190/ppmp/183812.
- [46] 李伟英. 采用组合捕收剂提高铜精矿中金的回收率试验研究[J]. *福建冶金*, 2024, 53(1): 19-22.
- LI Weiying. Experimental study on improving gold recovery from copper concentrate with combined collector[J]. *Fujian Metallurgy*, 2024, 53(1): 19-22.
- [47] 杨慧, 王振, Safarov Sayfidin, 等. 新型组合捕收剂强化毒砂浮选机理研究[J]. *化工矿物与加工*, 2022, 51(7): 18-22.
- YANG Hui, WANG Zhen, SAYFIDIN S, et al. Mechanism study on enhancing flotation performance of arsenopyrite ore under newly combined collector system[J]. *Industrial Minerals & Processing*, 2022, 51(7): 18-22.
- [48] 康博文, 邓冰, 张渊, 等. 组合捕收剂低温浮选某铅锌尾矿中萤石的试验研究[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2021(4): 138-143.
- KANG Bowen, DENG Bing, ZHANG Yuan, et al. Experimental study on low-temperature flotation of fluorite from a lead-zinc tailings with combined collectors[J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, 2021(4): 138-143.
- [49] 汪洋, 唐敏, 黄宋魏, 等. 组合捕收剂浮选回收云南某铁尾矿中的磷[J]. *矿产保护与利用*, 2022, 42(2): 80-84.
- WANG Yang, TANG Min, HUANG Songwei, et al. Flotation recovery of phosphorous from with combined collectors from an iron tailings in Yunnan [J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2022, 42(2): 80-84.
- [50] 曹少航, 印万忠, 姚金, 等. 组合捕收剂在赤铁矿常温反浮选中的应用[J]. *金属矿山*, 2016, 45(12): 77-81.
- CAO Shaohang, YIN Wanzhong, YAO Jin, et al. Applied research of mixed collectors in hematite reverse flotation at normal temperature[J]. *Metal Mine*, 2016, 45(12): 77-81.
- [51] YANG S, XU Y, LIU C, et al. Investigations on the synergistic effect of combined NaOL/SPA collector in ilmenite flotation [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 628: 127267. DOI: 10. 1016/j. colsurfa. 2021. 127267.
- [52] SUN W, LAN L, ZENG H, et al. Study on the flotation separation mechanism of diasporite from kaolinite using mixed NaOL/BHA collector[J]. *Minerals Engineering*, 2022, 186: 107719. DOI: 10. 1016/j. mineng. 2022. 107719.
- [53] XU W, LIANG Q, TIAN Y, et al. Reverse anionic flotation of Investigations on the synergistic effect of combined NaOL/SPA collector in ilmenite flotationolomitic collophanite using a mixed fatty acid collector; adsorption behavior and mechanism[J]. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2022, 58 (4): 151519. DOI: 10. 37190/ppmp/151519.
- [54] GAO Z, BAI D, SUN W, et al. Selective flotation of scheelite from calcite and fluorite using a collector mixture[J]. *Minerals Engineering*, 2015, 72: 23-26.
- [55] 何建聪, 罗溪梅, 蒋旺强, 等. 十二胺与十二烷基磺酸钠组合捕收剂对赤铁矿浮选的优化及其泡沫性能调控[J]. *有色金属工程*, 2023, 13(5): 75-83.
- HE Jiancong, LUO Ximei, JIANG Wangqiang, et al. Optimization of mixed collector of DDA and SDS on flotation and foam during hematite flotation [J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2023, 13(5): 75-83.
- [56] 刘文宝, 甘琦强, 刘文刚, 等. 新型组合捕收剂对锂云母、钠长石和石英的浮选性能研究[J]. *矿产保护与利用*, 2023, 43(3): 34-42.
- LIU Wenbao, GAN Qiqiang, LIU Wengang, et al. Study on the flotation performance of a new combined collector

- for lepidolite, albite and quartz [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2023, 43(3): 34-42.
- [57] 白阳, 崔万顺, 文伟翔, 等. 阴阳离子组合捕收剂在锂云母浮选气液界面的协同作用机理[J]. 矿产保护与利用, 2023, 43(1): 44-49.
- BAI Yang, CUI Wanshun, WEN Weixiang, et al. Synergistic mechanism of mixed anionic/cationic collectors at gas-liquid interface in lepidolite flotation[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2023, 43(1): 44-49.
- [58] 杨晓峰, 马玉宁, 陈宇, 等. 组合捕收剂 DYN-3 在铁矿石浮选脱硅中的性能研究[J]. 金属矿山, 2023, 52(4): 103-109.
- YANG Xiaofeng, MA Yuning, CHEN Yu, et al. Study on the performance of combined collector DYN-3 in iron ore desilication flotation[J]. Metal Mine, 2023, 52(4): 103-109.
- [59] ZHAO J, LUO H, LIU Y, et al. Mechanistic study and application of anionic/cationic combination collector ST-8 for the flotation of spodumene[J]. Minerals-Basel, 2023, 13(9): 1177. DOI: 10.3390/min13091177.
- [60] JAVDANTABAR K, GHARABAGHI M, ABDOLLAHI H, et al. Mixed anionic/cationic collectors for pyrite flotation: an experimental and theoretical study[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2023: 1-13. DOI: 10.1080/08827508.2023.2264459.
- [61] BAI J Z, LUO D W, ZHANG Y, et al. Flotation application of cationic and mixed anionic collectors in Hanzhong quartz ore[J]. Journal of Mining Science, 2023, 59(4): 681-686.
- [62] MA Z, SHI X, XU L, et al. Selective flotation separation of spodumene from feldspar using a novel mixed anionic/cationic collector NaOL/ND13 [J]. Minerals Engineering, 2023, 201: 108152. DOI: 10.1016/j.mineng.2023.108152.
- [63] 姜永良, 付泳贺, 姜效军, 等. 组合阴离子捕收剂对石英的吸附机理研究[J]. 金属矿山, 2020, 49(11): 118-123.
- JIANG Yongliang, FU Yonghe, JIANG Xiaojun, et al. Study on the adsorption mechanism of quartz with combined anionic collector [J]. Metal Mine, 2020, 49(11): 118-123.
- [64] 刘若华, 孙伟, 冯木, 等. 组合捕收剂浮选锂辉石的作用机理[J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(3): 612-617.
- LIU Ruohua, SUN Wei, FENG Mu, et al. Mechanism on flotation of spodumene with combined collector[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2018, 28(3): 612-617.
- [65] 王录锋, 张高庆. 攀枝花低品位钒铁磁铁矿钛组合捕收剂研究[J]. 矿产综合利用, 2020, 40(2): 65-70.
- WANG Lufeng, ZHANG Gaoqing. Study on the titanium combination capture agent for a low-grade vanadium titanium magnetite of Panzhihua [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2020, 40(2): 65-70.
- [66] 肖骏, 黄圣淇, 董艳红, 等. 组合捕收剂提高硫氧混合型铅锌矿浮选回收率试验研究[J]. 湖南有色金属, 2017, 33(5): 13-17.
- XIAO Jun, HUANG Shengqi, DONG Yanhong, et al. Experimental study of improving flotation recovery of lead in a sulfide-oxidized Pb-Zn mixed ore by using combined collector [J]. Hunan Nonferrous Metals, 2017, 33(5): 13-17.
- [67] FOUCAUD Y, COLLET A, FILIPPOVA I V, et al. Synergistic effects between fatty acids and non-ionic reagents for the selective flotation of scheelite from a complex tungsten skarn ore[J]. Minerals Engineering, 2022, 182: 107566. DOI: 10.1016/j.mineng.2022.107566.
- [68] FAWZY M M. Flotation separation of dravite from phlogopite using a combination of anionic/nonionic surfactants[J]. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 2021, 57(4): 87-95.
- [69] ZHANG H, HAN C, LIU W G, et al. The chain length and isomeric effects of monohydric alcohols on the flotation of magnesite and dolomite by sodium oleate[J]. Journal of Molecular Liquids, 2019, 276: 471-479.
- [70] MAN X, WANG C, YU S, et al. Low-temperature flotation separation of diasporite from kaolinite by using a mixed collector [J]. 2022, 12(7). DOI: 10.3390/min12070891.
- [71] 曹阳, 童雄, 谢贤, 等. 云南某含锡多金属硫化矿选锡组合捕收剂试验研究[J]. 有色金属工程, 2021, 11(5): 73-79.
- CAO Yang, TONG Xiong, XIE Xian, et al. Experimental study on the combined collector for cassiterite flotation from a Yunnan tin-containing polymetallic sulfide ore[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2021, 11(5): 73-79.
- [72] 孙文豪, 蒋昊, 徐艳玲, 等. 组合羟肟酸下方解石和萤石中浮选氟碳铈矿的分离机理[J]. 中国有色金属学报, 2024, 34(2): 611-624.
- SUN Wenhao, JIANG Hao, XU Yanling, et al. Separation mechanism of bastnaesite flotation from calcite and fluorite with combined hydroxamic acid[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2024, 34(2): 611-624.
- [73] ZHOU W, CAO W, ZHENG K, et al. Adsorption of salicyl hydroxamic acid and octyl hydroxamic acid

- mixture on the cassiterite minerals[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2024, 685: 133340.
- [74] LUO L, WU H, XU L, et al. An in situ ATR-FTIR study of mixed collectors BHA/DDA adsorption in ilmenite-titanaugite flotation system[J]. *International Journal of Mining Science and Technology*, 2021, 31(4): 689-697.
- [75] 马英强, 李诗澜, 宋振国, 等. 异戊基黄药与水杨羟肟酸对硅孔雀石硫化浮选行为的影响[J]. *金属矿山*, 2023, 52(4): 117-123.
- MA Yingqiang, LI Shilan, SONG Zhenguo, et al. Effect of isoamyl xanthate and salicylhydroxamic acid on sulfurized flotation behavior of chrysocolla[J]. *Metal Mine*, 2023, 52(4): 117-123.
- [76] 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. The flotation behavior and mechanism of tungsten minerals with benzohydroxamic acid-cocamine combined collectors[J]. *Nonferrous Metals Science and Engineering*, 2024, 15(1): 115-122.
- [77] WANG L, HU Y, LIU J, et al. Flotation and adsorption of muscovite using mixed cationic-nonionic surfactants as collector[J]. *Powder Technology*, 2015, 276: 26-33.
- [78] FILIPPOV L O, FILIPPOVA I V, SEVEROV V V. The use of collectors mixture in the reverse cationic flotation of magnetite ore; the role of Fe-bearing silicates[J]. *Minerals Engineering*, 2010, 23(2): 91-98.
- [79] FILIPPOV L O, DUVERGER A, FILIPPOVA I V, et al. Selective flotation of silicates and Ca-bearing minerals; the role of non-ionic reagent on cationic flotation[J]. *Minerals Engineering*, 2012, 36-38: 314-323.
- [80] HAN C, ZHANG H, TAN R, et al. Effects of monohydric alcohols of varying chain lengths and isomeric structures on magnesite and dolomite flotation by dodecylamine[J]. *Powder Technology*, 2020, 374: 233-240.
- [81] ZHANG S, REN J, WEN Y, et al. Flotation separation of diasporite and kaolinite by using dodecanamide and cetyltrimethylammonium bromide as an effective mixed collector[J]. *Minerals Engineering*, 2022, 179: 107434. DOI: 10.1016/j.mineng.2022.107434.
- [82] MONTE M B D M, PIMENTEL D A, ALBUQUERQUE M D D F D, et al. Synergism of mixed cationic collectors in the flotation of quartz unveiled by AFM, solution chemistry and quantum chemical calculations[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2023, 376: 121397. DOI: 10.1016/j.molliq.2023.121397.
- [83] 靳莹皓, 王思远, 于雪峰, 等. 氯化钾低温浮选混合胺捕收剂的制备与应用[J]. *盐科学与化工*, 2022, 51(12): 20-27.
- JIN Yinghao, WANG Siyuan, YU Xuefeng, et al. Preparation and application on mixed amine collector for KCl flotation at low temperature[J]. *Journal of Salt Science and Chemistry Industry*, 2022, 51(12): 20-27.
- [84] 蔡振波. 阳离子捕收剂用于铁矿石反浮选提铁降硅的研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2010.
- CAI Zhenbo. Study on iron increase and silicon decrease in reverse flotation of iron ore with cationic collector[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2010.

(本文编辑 刘水红)