

微细粒矿物浮选捕收剂的应用及其机理研究进展

常自勇^{1,2)✉}, 李玉娇¹⁾, 沈政昌^{1,3)}, 邹来昌²⁾, 王乾坤²⁾, 孙忠梅²⁾, 王化军¹⁾

1) 北京科技大学土木与资源工程学院, 北京 100083 2) 紫金矿业集团股份有限公司低品位难处理黄金资源综合利用国家重点实验室, 厦门 364200 3) 矿冶科技集团有限公司矿物加工科学与技术国家重点实验室, 北京 100160

✉通信作者, Email: changziyong@ustb.edu.cn

摘 要 详细阐述了常用微细粒矿物浮选捕收剂的分类以及组合捕收剂的应用, 对单一捕收剂和组合捕收剂在矿物表面的作用机理进行了系统的归纳总结. 微细粒矿物浮选捕收剂可大致分为硫化矿捕收剂和氧化矿捕收剂, 依据其主要成分可进一步分为阳离子型捕收剂、阴离子型捕收剂、非离子型捕收剂、生物捕收剂和纳米粒子捕收剂, 作用机理主要包括静电相互作用、螯合作用、氢键作用、化学键合以及金属离子配位调控分子组装等. 组合捕收剂对微细粒矿物的浮选效果往往优于单一捕收剂, 不同捕收剂间的协同作用主要包括共吸附、电荷补偿、功能互补以及改变临界胶束浓度等. 未来应加强基于计算化学和人工智能的新型捕收剂药剂分子结构设计、纳米粒子捕收剂的研发以及新型绿色环保捕收剂的开发与利用.

关键词 浮选捕收剂; 微细粒; 组合捕收剂; 纳米捕收剂; 作用机理

分类号 TD91

Advancements in the application and mechanism of fine-grained mineral flotation collectors

CHANG Ziyong^{1,2)✉}, LI Yujiao¹⁾, SHEN Zhengchang^{1,3)}, ZOU Laichang²⁾, WANG Qiankun²⁾, SUN Zhongmei²⁾, WANG Huajun¹⁾

1) School of Civil and Resource Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2) State Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Low-Grade Refractory Gold Ores, Zijin Mining Group Co., Ltd., Xiamen 364200, China

3) State Key Laboratory of Mineral Processing Science and Technology, BGRIMM, Beijing 100160, China

✉Corresponding author, Email: changziyong@ustb.edu.cn

ABSTRACT The poor floatability of fine- and ultrafine-grained minerals, including sulfide and oxide minerals, is a huge issue confronting the mineral industry. Collectors are critical to the flotation of fine-grained minerals; therefore, developing high efficiency collectors has always been a hot research topic for industries and academia. This work has systematically reviewed the advancements in the development of collectors for fine mineral flotation in the last decades as well as provides an outlook for prospective studies. Collectors can be divided into sulfide and oxide mineral collectors, which can be further divided into ionic collectors, nonionic collectors, nonpolar oily collectors, nanocollectors, and biologic collectors based on their chemical composition. For sulfide minerals, ionic collectors mainly include xanthate, phosphate, and diethyldithiocarbamate, which are soluble in water and are able to dissociate sulfur-containing anions to interact with sulfide minerals. Some oily collectors and nanocollectors can also be used for the flotation of ultrafine sulfide minerals. For oxide minerals, the commonly used anionic collectors are hydroxamate, phosphate, arsenate, and fatty acid, while cationic collectors mainly comprise amine collectors. Nonionic and biologic collectors are used in oxide mineral flotation. Mechanisms underpinning the adsorption of collectors on the mineral surface include electrostatic interactions, chelation interactions,

收稿日期: 2022–09–23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52004020); 矿物加工科学与技术国家重点实验室开放基金资助项目(BGRIMM-KJSKL-2021-13); 中央高校基本科研业务费人才专项资助项目(00007733); 国家外国专家资助项目(G2022105001L)

hydrogen bonding, chemical bonding, and metal-ion coordination. In addition, composite collectors, such as anionic/anionic collectors, anionic/cationic collectors, cationic/cationic collectors, and ionic/nonionic collectors, exhibit high collection capability for fine-grained minerals compared to single collectors. This is because they can promote collector adsorption on mineral surfaces through a series of synergistic interactions, such as co-adsorption, charge compensation, function complementarity, and variations in the critical micelle concentration. The rapid development of computational chemistry and artificial intelligence can help in investigating the quantitative relationship between the molecular structures of collectors and their collecting capability for fine minerals, thereby promoting the development of highly efficient novel collectors that uses shorter time for flotation. Increased effort is required for the development and utilization of harmless green collectors due to the rigid environmental requirement, and they are vital to the development of the mineral industry. In addition, nanocollectors will also gain increasing attention due to their unique physical and chemical properties and advantages over conventional collectors. Therefore, this paper is of great guiding significance for the development and application of fine-grained mineral flotation collectors.

KEY WORDS flotation collector; fine-grained minerals; composite collector; nanocollector; mechanisms

近年来,我国经济发展日新月异,大量高品位易选矿产资源日趋匮乏,“贫、细、杂、散”也成为矿产资源的突出特征.对于一些复杂难选的低品位矿石而言,有用矿物嵌布粒度过细且极不均匀,必须将矿石细磨至 20 μm 以下方能实现单体解离,部分矿物甚至需要细磨至 10 μm 以下,因而产生大量微细粒甚至超细粒矿物,为通过浮选实现矿物回收带来了巨大的挑战.矿石粒度过细对浮选的影响主要体现以下几方面^[1-3]: (1)质量小、粒度细、动能低,矿粒与气泡碰撞黏附的几率小,浮选回收率低; (2)比表面积大,脉石矿物与有用矿物之间易发生非选择性团聚,药剂消耗量大,选择性差; (3)在矿浆中的溶解度高,产生难免离子与捕收剂发生竞争吸附或与捕收剂反应生成沉淀,影响药剂与矿物之间的相互作用; (4)改变了矿浆的流变性,导致浮选矿浆黏度高、气泡过度稳定; (5)细粒矿泥罩盖在目的矿物表面,改变矿物的亲疏水性,增大分选难度.因此,微细粒矿物的分选一直是选矿研究的热点和难点问题^[4].

据调查,世界上约 33% 的磷酸盐矿物、20% 的钨矿物、16% 的铜矿物均损失于微细粒和超细粒中^[5],导致大量资源浪费.目前,泡沫浮选是最有效、成本最低的微细粒矿物回收利用的方法,国内外开展了大量针对微细粒矿物浮选的基础研究,通过对矿粒进行预处理、开发新型细粒浮选设备和高效浮选药剂,以达到回收有用组分,提高精矿回收率的目的^[6-7].捕收剂是最重要的浮选药剂,其选择性和捕收性直接决定浮选结果.

目前对于微细粒矿物浮选捕收剂的研究主要集中在两个方向:一是积极探索捕收剂分子结构与捕收性能之间的构效关系,为分子结构的设计提供理论依据;二是组合现有捕收剂,利用不同药

剂之间的协同作用改善矿物的可浮性,以获得适用于多种实际用途的高效配方^[8].王建军等^[9]发现脂肪酸类捕收剂的分子结构对其捕收效果有显著影响,脂肪酸类捕收剂的碳链与其疏水性呈正相关,在水中的溶解度越低、双键越多对含钙矿物的浮选效果越好,引入支链比对应的正构烃链的脂肪酸浮选效果要好等等.此外,众多研究证明,微细粒矿物浮选中按照一定比例将不同捕收剂组合使用,其捕收效果显著优于单一捕收剂.

当前,针对微细粒矿物浮选捕收剂的研究已有很多,但缺少系统的梳理、归类和总结.因此,本文将从微细粒浮选捕收剂的分类方法、制备改性、作用机理、组合用药以及新型捕收剂的研发等方面进行总结分析,对回收微细粒矿物、提高资源利用率具有重要的参考价值.

1 微细粒矿物浮选捕收剂分类

微细粒矿物浮选捕收剂共计达百余种之多,根据浮选矿物种类的不同可大致分为硫化矿捕收剂和氧化矿捕收剂,而根据药剂的化学成分可进一步分为阴离子型捕收剂、阳离子型捕收剂和非离子型捕收剂.此外,纳米粒子捕收剂和生物捕收剂也受到学术界的广泛关注.

1.1 硫化矿捕收剂

常用的硫化矿捕收剂主要有阴离子型和非离子型捕收剂两大类.阴离子型捕收剂主要包括黄药、黑药和硫氮等,这类捕收剂易溶于水,能解离出含硫原子的阴离子与硫化矿表面相互作用使其疏水.非离子型捕收剂是溶解性较差的极性油类化合物,主要有黄药酯、硫氮酯和硫胺酯等.此外,阳离子捕收剂、纳米粒子捕收剂和少量非极性油在微细粒硫化矿浮选中也有应用.

(1) 离子型捕收剂.

薛晨和魏志聪^[10]对微细粒铅锌矿进行浮铅试验,采用乙硫氮、丁基黄药和25#黑药三种捕收剂进行对比试验,不同捕收剂用量均为 $60\text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$,浮选时间3 min,结果表明采用乙硫氮为捕收剂时,所得铅精矿铅品位15.67%,铅回收率84.62%,比采用丁基黄药和25#黑药所得的指标更好.此时,铅精矿中锌品位4.12%,符合锌精矿质量要求.

王澜^[11]合成了PS和SVM系列阳离子捕收剂用于浮选分离微细粒黄铜矿和蛇纹石,浮选试验表明PS-PB、PS-PB1、PS-PB2、PS-PB3、SVM-1、SVM-2对黄铜矿均具有很好的捕收性能,黄铜矿回收率都在85%以上;PS-PB1、PS-PB2和SVM-2对分离黄铜矿和蛇纹石具有较好的效果,铜精矿中MgO回收率分别为4.86%、6.22%、9.34%,分离效果显著.机理研究表明,上述乳液颗粒和黄铜矿之间存在较强的静电引力和疏水作用力.钟宏等^[12]设计并合成了N-乙酰氨基乙基钾黄药和N-苯甲酰氨基乙基钾黄药用于浮选微细粒黄铜矿和黄铁矿,单矿物浮选试验表明N-苯甲酰氨基乙基钾黄药对黄铜矿的浮选性能与乙基钠黄药相近,优于N-乙酰氨基乙基钾黄药,对黄铁矿的捕收性能则弱于乙基钠黄药,强于N-乙酰氨基乙基钾黄药.Zeta电位和红外光谱分析结果表明,N-苯甲酰氨基乙基钾黄药在黄铜矿、黄铁矿表面均发生了化学吸附.

Chanturia等^[13]合成了云点共聚物硫胺(TMPA)、氨基脒(TMPB)和磷化氢(TMPPH)用于难选金铂硫化矿的浮选,通过加成反应与贵金属发生络合,促进了微细粒级含金、含铂硫化矿物的选择性絮凝,使有价值组分损失降低16%~25%.

(2) 非离子型捕收剂.

Huang等^[14]合成新型药剂2-羟乙基二丁基二硫代氨基甲酸酯,与异丁基黄原酸钠和O-异丙基-N-乙基硫代氨基甲酸酯相比,在弱碱性浮选体系中,对微细粒方铅矿的捕收能力和选择性更强.该药剂两侧具有独特的双亲结构,其内侧的亲水性基团和螯合基团可吸附到矿物表面,外侧的亲气基团可增加矿物表面的疏水性.药剂分子中的—OH和C=S键可通过化学吸附作用吸附在方铅矿表面生成O=Pb和S=Pb键,增强方铅矿的疏水性,却较少吸附在闪锌矿表面.卜显忠等^[15]合成了一种新型捕收剂BL(硫氮丙腈酯类捕收剂),以微细粒铜锌硫化矿为原料,捕收剂BL、黄药、Z-200(硫氨酯类捕收剂,化学名称O-异丙基-N-乙基硫代氨基甲酸酯)^[16]这3种捕收剂进行对比试验,结果表

明使用捕收剂BL时,铜精矿品位为8.14%,回收率为86.33%.铜精矿品位和回收率均高于黄药,比Z-200浮选的铜精矿品位低,但回收率较高,表明新型捕收剂BL对铜矿物具有良好的选择性捕收能力.朱慧敏等^[17]设计合成了一种新型硫氨酯分子,O-异丙基-N,N-二乙基硫氨酯(XBE),并将其用作微细粒黄铜矿的浮选捕收剂,机理研究表明XBE在黄铜矿表面发生了多层化学吸附,吸附热力学研究表明黄铜矿对XBE的吸附作用为吸热过程.

(3) 非极性捕收剂.

非极性烃类油常以物理吸附的形式固着于非极性矿物表面,增加矿物表面的疏水性,使气泡易在矿物表面附着,促使细粒矿物黏附油滴后互相兼并形成气絮团.

林清泉等^[18]研究了-38 μm 微细粒辉钼矿在煤油、柴油和XM31 3种非极性捕收剂体系下的浮选行为,红外光谱分析结果表明,3种非极性捕收剂均主要以物理吸附形式与微细粒辉钼矿发生作用.在pH值为2~11范围内,XM31在水中的分散能力与捕收效果最优.

(4) 纳米粒子捕收剂.

近年来,越来越多的科研人员尝试将纳米技术应用到浮选中,通过乳化作用加入功能性物质使普通纳米粒子可以有选择性地吸附在矿物表面,有效提高矿物的疏水性,改善其浮选效果^[19].杨冰^[20]通过乳液聚合的方法得到三种纳米颗粒(NC3、NC4、NC7),利用三种纳米颗粒对蛇纹石、黄铜矿和黄铁矿纯矿物及其混合矿(-10 μm)进行浮选试验,并与丁黄药的浮选结果进行对比.结果表明,四种捕收剂对蛇纹石纯矿物的捕收能力都很差,纳米颗粒NC3对黄铜矿和黄铁矿纯矿物的捕收能力占明显优势,纳米颗粒NC4对黄铜矿纯矿物的捕收能力比丁黄药差一些,但对黄铁矿纯矿物的捕收能力要优于丁黄药,纳米颗粒NC7对黄铜矿和黄铁矿纯矿物的捕收能力都弱于丁黄药,但回收率依然在80%以上.

丁军^[21]等以苯乙烯(St)和2-巯基苯并噻唑(MBT)为单体、十二烷基硫酸钠(SDS)为乳化剂、过硫酸铵(APS)为引发剂,通过乳液聚合反应制备阴离子型纳米捕收剂MNP;以St和N-乙烯基咪唑(VI)作为单体、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)作为乳化剂、偶联二异丁基脒盐酸盐(V50)为引发剂,通过乳液聚合反应制备了阴离子型纳米捕收剂VNP,聚合反应式如图1所示.研究发现,MNP的捕收性和选择性更好,用作微细粒黄铜矿(-37 μm)

捕收剂时, 精矿回收率可以达到 95% 以上. 康倩^[22]采用乳液聚合的方法合成了新型疏水性纳米粒子捕收剂 HNP 用于浮选分离 25 μm 以下的微细粒黄铜矿、黄铁矿和石英, 具有粒径小(77 nm)、分布均匀、分散性好等特点. 实验结果表明, 该疏水性的纳米粒子捕收剂基本能够实现三种矿物的分离, 对黄铜矿的回收率最高可达 96.98%. He 等^[23]的研究也表

明 HNP 对微细粒黄铜矿(<25 μm)的浮选有促进作用, 在酸性和中性介质中, 黄铜矿回收率为 96.32%, 且选择性较好. Yang 等^[24-27]采用比表面积为 0.057 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 、粒径 30 ~ 50 μm 的玻璃珠作为矿物模型、聚苯乙烯颗粒(46 ~ 120 nm)为捕收剂, 进行了实验室浮选模拟试验. 研究发现, 聚苯乙烯纳米颗粒可以很好的吸附在玻璃珠的表面且吸附能力很强.

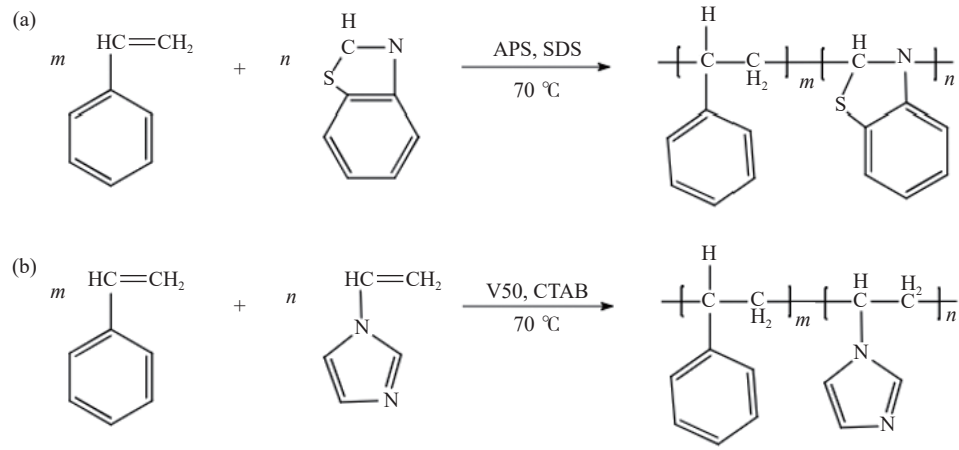


图 1 纳米捕收剂聚合反应式. (a) 苯乙烯和 2-巯基苯并噻唑的聚合反应式; (b) 苯乙烯与 N-乙烯基咪唑的聚合反应式
Fig.1 Polymerization equation for nanocollectors: (a) styrene and 2-Mercaptobenzothiazole; (b) St and N-vinylimidazole

1.2 氧化矿捕收剂

常见的氧化矿捕收剂有阳离子型的胺类捕收剂、阴离子型羟肟酸、磷酸、脂肪酸、肿酸类捕收剂, 以及生物捕收剂.

(1) 离子型捕收剂.

羟肟酸类捕收剂具有较强的螯合能力和选择性, 可同 Pb^{2+} 等多种金属离子形成稳定的螯合物^[28-29], 对微细粒钛铁矿、钨矿、金红石、锡石等矿物有较强的捕收能力. Wu 和 Zhu^[30]以苯甲羟肟酸(BHA)为捕收剂浮选分离-22 μm 占 55.7% 的锡石-方解石混合物, 一次选别后锡精矿品位为 1.84%、锡回收率可达 84.5%, 研究认为 BHA 可通过与 Sn^{4+} 反应生成 Sn-BHA 化合物, 在锡石表面发生化学吸附. Sreenivas 和 Padmanabhan^[31]认为在 pH 6 时辛基羟肟酸对超细粒锡石的浮选效果最佳, 在 pH 与浮选回收率相同时, 捕收剂用量随碳链的增长而降低. Liu 等^[32]通过微细粒烧绿石(-20 μm)浮选试验研究发现, 与油酸钠相比, 辛基羟肟酸(OHA)在烧绿石表面的化学吸附作用更强, 烧绿石浮选回收率高出 30% 左右. 王维维等^[33]采用羟肟酸类新型捕收剂 WG-1 浮选稀土矿, 其中-15 μm 的氟碳铈矿和独居石矿物分别占 74.06% 和 80.18%, 可获得稀土精矿品位(REO)51.04%, 回收率达到 44.16%.

膦酸类捕收剂主要用于浮选锡石、钛铁矿、稀土矿、金红石等微细粒矿物, 通常会在矿物表面发生化学吸附^[34]. Tan 等^[35]使用捕收剂(1-羟基-2-甲基-2-辛烯基)膦酸(HEPA)对微细粒锡石进行浮选试验, 发现 HEPA 与同等用量的苯乙烯膦酸(SPA)作为捕收剂相比回收率提高了 10%, 保持在 90% 以上, 即 HEPA 的捕收能力优于 SPA, 这是因为 HEPA 在锡石表面产生了较强的化学吸附.

脂肪酸中较常用的两种捕收剂是油酸($\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$)和油酸钠($\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$). 脂肪酸中羧基的氧原子具有很强的化学活性, 可在矿物表面选择性地形成一层致密的疏水性薄膜^[36-37]. 脂肪酸药剂可以通过改性提高其在水溶液中的溶解分散性能、改善药剂浮选性能, 改性方法通常是在 α 位上引入第二极性基. 例如, 以十六烷基羧酸为原料, 进行如图 2 所示反应^[38].

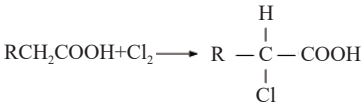


图 2 十六烷基羧酸氯代反应过程
Fig.2 Chlorination of cetylcarboxylic acid

氯代脂肪酸可直接用作捕收剂, 也可进一步用—OH、—SH、—Br、— SO_3H 、— NH_2 等取代—Cl,

所得大部分产物酸性得到提高,活性加强,药剂浮选性能得到显著改善.朱阳戈等^[39-40]发现油酸钠在羧甲基纤维素(CMC)或水玻璃做抑制剂时,可以选择性地捕收钛铁矿,油酸钠吸附在粗粒级的钛铁矿表面上形成载体,-20 μm 粒级钛铁矿吸附于载体上,使细粒钛铁矿与脉石分离.李二垒等^[41]研究了东北大学自主合成的新型脂肪酸类捕收剂

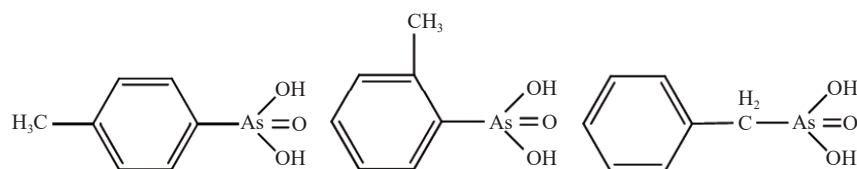


图3 对苯甲砷酸、邻苯甲砷酸、苄基砷酸分子结构图

Fig.3 p-Toluene arsonic acid (left); o-Toluene arsonic acid (middle); Benzyl arsonic acid (right)

肿酸主要用于锡石、黑钨矿、金红石、钛铁矿等矿物的浮选,但合成过程复杂且毒性较大,会危害人体健康、污染环境,不利于推广应用^[42].王雅静和张宗华^[44]使用苄基肿酸浮选微细粒金红石,浮选精矿金红石 TiO_2 品位达到 10.56%,回收率达到 54.07%.周贺鹏^[45]考察了微细粒锂辉石聚团特性及矿物表面反应机理,认为苄基肿酸亲固原子 O 较油酸钠电负性更强、键合能力更高,对锂辉石选择性捕收能力更好.

阳离子捕收剂在矿物表面主要通过静电作用吸附,可通过调整矿物表面电荷从矿物表面解吸^[9].阳离子捕收剂分子中极性基团以五价 N 原子为中心,通常用于浮选氧化物^[46].Deng 等^[47]考察了酰胺类捕收剂对微细粒白钨矿和方解石选择性分离的捕收效果.其中 N-(6-(羟氨基)-6-氧己基)辛酰胺(NHOD)捕收能力最强,在白钨矿表面除静电吸引作用外,还可以通过形成 NHOD-W 表面络合物吸附在白钨矿上,从而使其对白钨矿的捕收能力优于方解石.

(2)非离子型捕收剂.

非离子型捕收剂不存在亲固基团,无法在矿物表面形成定向吸附层,只能在某些天然疏水性矿物表面发生物理吸附.荣洋等^[48]以硝基苯为原料,锌粉还原合成苯胺,随后加入四氢呋喃(Tetrahydrofuran, THF)和 NaHCO_3 ,待分散均匀后逐滴加入酰化试剂(RCOCl)制备 N-乙酰基苯胺(APA)和 N-丁酰基苯胺(BPA)两种捕收剂(如图 4 所示).单矿物浮选试验结果表明,APA 和 BPA 对微细粒孔雀石的浮选性能均优于苯甲羟肟酸. APA 和 BPA 能明显地改变孔雀石表面的润湿性,但在石英表面基本不发生吸附,具有良好的选择性.

DMY-1 对微细粒锡石(平均粒径为 17.71 μm)的浮选行为,通过氢键和化学吸附的方式吸附在矿物表面,可获得 94.50% 的回收率.

常见的肿酸类浮选捕收剂包括芳香族肿酸和脂肪族肿酸^[42].肿酸类药剂用作浮选捕收剂主要有对甲苯肿酸、邻甲苯肿酸以及苄基肿酸等^[36, 43],分子结构如图 3 所示.

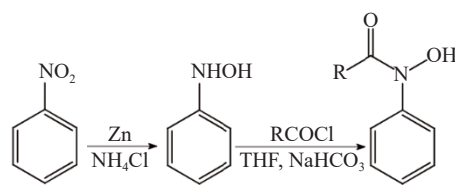


图4 酰化法合成 N-酰基苯肟的反应方程式

Fig.4 Hydroxylation reaction of hydroxylamine N-acylbenzene hydroxylamine

(3)生物捕收剂.

生物学研究表明,某些微生物或其代谢产物可以作用在矿物表面,改变矿物表面的性质并影响其可浮性,因此这些微生物物质可以作为浮选药剂使用^[49].Gonzales 等^[50]研究了混浊红球菌作为微生物捕收剂在微细粒锡石($d_{50}=8 \mu\text{m}$)电化学浮选中的应用,采用 zeta 电位检测、接触角检测和吸附量检测分析了菌体与锡石表面的作用.研究发现混浊红球菌菌体表面呈现出疏水性,菌体作用在锡石表面后锡石表面的接触角变大,在 pH 5、红球菌质量浓度 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、电流密度为 $51.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的条件下锡石经菌体作用浮选回收率达到了 64.5%.

2 组合捕收剂在微细粒矿物中的应用

组合捕收剂的捕收性能往往优于单一捕收剂,且应用广泛,相比于新型药剂的研发,具有成本低、操作简便、见效快等优势.根据捕收剂类型,主要有阴离子/阴离子型组合捕收剂、阴离子/阳离子型组合捕收剂、阳离子/阳离子型组合捕收剂和离子型/非离子型组合捕收剂.

2.1 阴离子/阴离子型组合捕收剂

吕宏芝^[51]将乙硫氮和丁黄药按 1:2 的比例混合后浮选微细粒闪锌矿,可有效提高精矿锌品

位和锌回收率, 试验室精矿锌品位达到 58.50%, 回收率为 96.36%, 浮选效果得到显著改善. 新疆某辉锑矿中锑主要以细粒、微细粒嵌布存在于毒砂、黄铁矿、磁黄铁矿裂缝中, 锑质量分数为 2.43%. 在磨矿细度为 -0.074 mm 占 90% 的条件下, 使用乙硫氮+丁胺黑药为捕收剂, 采用优先浮选工艺, 经过 1 粗 3 扫 2 精的闭路浮选流程, 获得了锑品位为 49.95%、回收率为 95.47% 的锑精矿, 实现了锑的高效回收^[52]. 广东某铅锌矿泥中黄铁矿为主要的金属矿物, 粒度在 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下分布较广, 粒度相对较细, 部分颗粒甚至小于 $5\text{ }\mu\text{m}$; 其次是闪锌矿少量粗颗粒粒度约为 $50\text{ }\mu\text{m}$ 左右, 主要粒度大约在 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下. 采用丁基黄药和乙硫氮作为捕收剂, 研究发现乙硫氮的选择性较强, 但捕收能力却不及丁基黄药. 丁基黄药: 乙硫氮质量比为 1:1 时效果最好, 但与单独使用丁基黄药区别很小, 综合考虑选定丁基黄药用量为 $1.0\text{ kg}\cdot\text{t}^{-1}$. 最终获得了铅+锌品位为 44.17%、回收率为 69.29% 的铅锌混合精矿^[53].

王雅静和张宗华^[44]用羟肟酸、苯乙烯膦酸、苄基膦酸浮选某微细粒金红石矿, 实验表明羟肟酸和苯乙烯膦酸的组合浮选指标最好, 且用量更低, 降低了药剂成本. 其中羟肟酸和苯乙烯膦酸用量均为 $350\text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$ 时选矿指标最佳, 精矿 TiO_2 品位达到 15.51%, 回收率为 85.46%. 艾光华等^[54]将 GYR(自主研发的新型脂肪酸类捕收剂)、油酸钠、水杨醛肟和苯甲羟肟酸四种捕收剂进行组合试验, 研究其对微细粒白钨矿的浮选效果. 研究表明, 捕收剂两两间存在协同作用, 当 GYR 与水杨醛肟用量比为 2:1 时, 协同效应最明显, 组合捕收剂对白钨矿的捕收能力和选择性达到最优. 组合捕收剂与水玻璃联合使用可获得精矿 WO_3 品位为 62.34%、回收率为 73.78%.

2.2 阴离子/阳离子型组合捕收剂

张立征等^[55]研究甘肃某微细粒浸染型难处理金矿($<10\text{ }\mu\text{m}$)时采用丁基黄药和丁胺黑药的混合捕收剂, Au 品位达到 $45.01\text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$, Au 回收率达到 82.79%. 张翰等^[52]在浮选新疆某微细粒嵌布的辉锑矿时发现, 当磨矿细度 $-74\text{ }\mu\text{m}$ 占 90%、TS-1 用量为 $1000\text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$ 、硝酸铅用量为 $140\text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$ 、乙硫氮+丁胺黑药用量为 $100+50\text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$ 时, 捕收效果最好.

WANG 等^[56]按摩尔比 2:1 将十二胺与油酸钠混合使用, 对微细粒方解石和白钨矿进行浮选试验, 其中十二胺与白钨矿表面的氧活性位点作用, 油酸钠与白钨矿表面的钙活性位点作用, 显著增强了白钨矿的可浮性, 回收率达到 90% 左右.

Xu 等^[57]混合使用油酸钠和十二胺来浮选微细粒白云母, 两种药剂具有协同作用, 且在油酸钠与十二胺用量比为 4:1 时, 白云母达到最高回收率 98.45%.

2.3 阳离子/阳离子型组合捕收剂

蔡振波^[58]将十二胺和十二烷基三甲基氯化铵以 1:1 混合反浮选铁矿石($<10\text{ }\mu\text{m}$)提铁降硅时, 铁精矿品位提高了 0.8%, 铁的回收率由 80.3% 提高到 83.43%. 朱鹏程^[59]将 1,3-丙二胺和 3-烷氧基正丙基胺按 7:3 混合浮选酒钢镜铁山微细粒铁矿石时, 发现组合药剂有较好的捕收性能, 可显著降低选矿成本.

2.4 离子型/非离子型组合捕收剂

张艳娇等^[60]在研究河南某难选微细粒辉钼矿的浮选时, 采用丁胺黑药和煤油作为混合捕收剂, 获得了 47.13% 的合格钼精矿, 钼回收率达 80.13%. Li 等^[61]在使用 OHA 为捕收剂时采用煤油来强化微细粒赤铁矿($-20\text{ }\mu\text{m}$)的疏水聚团效果, 加入煤油后, 赤铁矿颗粒与煤油液滴之间的疏水团聚体尺寸变大, 有效提高其浮选回收率. 李吉云等^[62]对新疆某铜品位为 0.52%、钼品位为 0.028% 的细粒嵌布铜矿石, 在磨矿细度为 -0.074 mm 占 90.60% 的条件下, 以丁基黄药与 Z-200 为组合捕收剂(质量比为 1:4), 采用 1 粗 3 精 2 扫、中矿顺序返回的闭路流程处理, 可以获得铜品位为 20.52%、铜回收率为 92.54%、含铝 0.95%、钼回收率为 78.04% 的铜钼混合精矿. 高钦等^[63]针对某微细粒硫化铜铅锌混合精矿采用硫化钠脱药-优先混合浮选铜铅工艺回收铜铅, 以硫酸锌和亚硫酸钠作为组合抑制剂、Z-200 和乙硫氮作为组合捕收剂, 经中矿再选工艺流程, 可获得铜品位 14.32%、铜回收率 84.12%、铅品位 25.36%、铅回收率 69.55%、锌品位 7.86% 的铜铅混合精矿以及锌品位 52.29%、锌回收率 95.85% 的锌精矿, 实现了铜铅与锌的有效分离. He 等^[64]发现煤油与多环芳烃(PAH)的组合捕收剂可显著提高微细粒辉钼矿的浮选回收率和浮选效率.

3 微细粒矿物浮选捕收剂作用机理

微细粒矿物与单一捕收剂作用机理分为: 静电相互作用、螯合作用、氢键吸附、络合作用、分子组装等, 与组合捕收剂作用机理包括: 共吸附机理、电荷补偿机理、功能互补机理、改变临界胶束浓度等.

3.1 单一捕收剂作用机理

(1) 静电相互作用.

静电作用产生于具有相反电性的药剂与矿物

表面,与阴离子捕收剂在矿物表面发生化学吸附不同,阳离子捕收剂在矿物表面主要发生静电吸附。

Wang 等^[65]研究发现在矿浆 pH 值为 10 时,白云母表面同时存在胺基和羧基,十二胺/油酸钠在白云母表面同时存在物理吸附和化学吸附。在整个 pH 范围内,白云母的 Zeta 电位都比石英低得多,表明白云母与组合捕收剂间的静电作用更强。王林林等^[66]利用 Material Studio 对十二胺和油酸钠在锂云母表面的吸附过程进行了分子动力学模拟后认为,十二胺首先在锂云母表面发生化学吸附,油酸钠则通过静电力和碳链间的疏水缔合作

用间接吸附在锂云母表面。

(2) 螯合作用。

螯合作用是指捕收剂与特定金属离子生成稳定的螯合物(由具有两个或多个配位体与同一金属离子形成螯合环)的化学反应,使捕收剂吸附于矿石表面达到增强矿物可浮性的目的,选择性较强。羟肟酸在矿物表面上以化学吸附为主,羟肟酸中的 N 原子、O 原子与矿物表面的金属离子键合形成四元环结构或者羟肟酸吸附于矿物表面羟基化后的金属离子形成五元环螯合物。如图 5、图 6 所示。

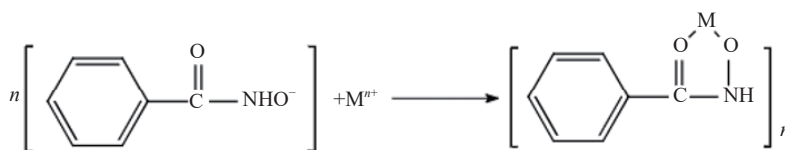


图 5 羟肟酸分子与金属离子发生螯合反应

Fig.5 Chelation of hydroxamic acid molecules with metal ions

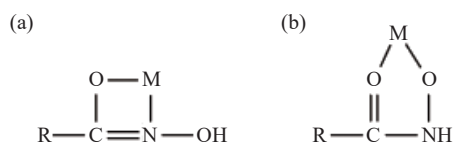


图 6 羟肟酸与矿物表面形成螯合物。(a) “O, N”四元螯合; (b) “O, O”五元螯合

Fig.6 Hydroxamic acid chelates with mineral surfaces: (a) “O, N” undergoes quaternary chelation and (b) “O, O” undergoes five-membered chelation

3-己基-4-氨基-1,2,3-三唑-5-硫酮(HATT)是一种新型螯合捕收剂,对黄铜矿具有良好的捕收性能。Qu 等^[67]研究了 HATT 在细粒黄铜矿表面的吸附机理,研究认为 HATT 可通过其分子结构中硫代基的硫原子和环外的氮原子与黄铜矿表面铜原子形成化学键,从而在黄铜矿表面形成 HATT-Cu 螯合物。Huang 等^[68]将 5-庚基-1,3,4-恶二唑-2-硫酮(HpODT)用作浮选微细粒黄铜矿、斑铜矿及黄铁矿的捕收剂。浮选试验结果表明,与异丁基黄药和己基黄药相比,在碱性条件下,HpODT 对黄铜矿和斑铜矿的捕收能力更强,且对黄铁矿具有较好的选择性。机理分析表明,HpODT 分子结构中的 C=N—NH—C(=S)—O 基团更易与黄铜矿及斑铜矿表面的铜原子作用形成螯合物,而不易与黄铁矿表面的铁原子作用,因此能更好地实现铜硫分离。

Meng 等^[69]认为 OHA 通过化学吸附作用与微细粒黑钨矿表面的 Mn^{2+}/Fe^{2+} 结合形成金属羟肟酸化合物的情况下浮选效果最好。魏鹏刚等^[70]考察

了几种羟肟酸对细粒黑钨矿的捕收作用机理,认为捕收剂与钨矿表面的 Fe^{2+} 、 Ca^{2+} 等离子形成螯合物,在钨矿表面发生化学吸附。

(3) 氢键。

在矿物浮选过程中氢键作用是普遍存在的,其能量介于物理相互作用和化学相互作用之间。各种含有高电负性元素的矿物如金属氧化物矿物、含氧酸盐类矿物等都可能与药剂发生氢键相互作用。陈攀等^[71]将季盐作为捕收剂用于微细粒高岭石的浮选研究,利用十四烷基三丁基氯化(TTPC)进行浮选, TTPC 通过形成 $CH...O$ 氢键吸附在高岭石表面,显著地改善了高岭石的可浮性。

(4) 化学键合。

Xiao 等^[72]将一种同时含有硫代羰基和肟基官能团的新型硫化铜矿浮选捕收剂,即 N-丁氧基丙基-S-[2-(肟基)丙基]二硫代氨基甲酸酯(BOPHPDT),用作微细粒黄铜矿的浮选捕收,单矿物浮选试验结果表明 BOPHPDT 对黄铜矿的浮选回收率达 90% 以上,优于异丁基黄药。XPS 分析进一步表明, BOPHPDT 通过其分子中 $NH-C=S$ 和 $C=N-OH$ 官能团与黄铜矿表面形成 $Cu-N$ 、 $Cu-S$ 和 $Cu-O$ 键在黄铜矿表面发生化学吸附。

中南大学 Li 等^[73]通过 DFT 理论研究了 α -羟基辛酯膦酸(HPA)捕收剂对微细粒钛铁矿的浮选性能和作用机理。认为钛铁矿表面的 Ti 或 Fe 与膦酸基团发生化学作用吸附在钛铁矿颗粒上。宫贵臣等^[74]研究了油酸钠在微细粒锡石表面上的吸附

机理, 认为油酸根离子在 SnO_2 表面通过油酸羧基中的两个 O 原子与矿物表面裸露的 Sn 原子之间发生化学键合. Li 等^[75] 研究了 α -羟基辛基膦酸 (HPA) 对锡石的浮选性能和吸附机理, 研究表明 HPA 克服了与锡石之间的静电斥力, 通过 P 和 O 原子在锡石表面形成 $\text{Sn}-\text{P}$ 和 $\text{Sn}-\text{O}-\text{P}$ 键发生化学吸附, 具有良好的捕收能力和较高的选择性.

(5) 金属离子配位调控分子组装.

金属离子活化浮选过程中, 反应形成的金属-有机/无机配合物的作用尤为重要, 其捕收能力和选择性也较好. 国内外科研工作者依据金属离子配位调控分子组装的原理, 提出了金属离子定向调控金属配合物实现浮选药剂分子组装的理论, 为新型浮选药剂的设计与开发开辟了新方向^[76].

Zheng 等^[77] 采用辛基羟肟酸捕收剂浮选微细粒钨矿时, 发现 OHA 在 Pb^{2+} 活化的钨矿表面发生化学吸附, 即 Pb^{2+} 与钨矿表面的钨羟基化合物通过化学反应形成的疏水 $\text{Pb}-\text{OHA}$ 络合物成为 OHA 吸附的主要活性位点. Fang 等^[78-79] 研究了苯甲羟肟酸 (BHA) 在微细粒钨矿表面的吸附机理, 微量热法计算表明 Pb^{2+} 、BHA、 $\text{Pb}-\text{BHA}$ 在矿物表面的吸附顺序为 $\text{Pb}-\text{BHA} > \text{BHA} > \text{Pb}^{2+}$, 其中 $\text{Pb}-\text{BHA}$ 与钨矿表面亲和力最强, 更容易与其表面的阳离子结合发生化学吸附, 从而增强钨矿的疏水性, 促进钨矿和钨辉石的高效分离. 中南大学田孟杰等基于金属离子配位调控分子组装的理念提出了一种新型络合物捕收剂 ($\text{Pb}-\text{BHA}$ 金属有机配合物), 其活性成分为五元环配合物, 由 BHA 与金属离子组合而成, 如图 7 所示, 显著提高了白钨矿、

锡石等战略矿物资源的选择性回收^[80]. Tian 等^[81] 以微细粒锡石为试验对象, 认为在 Fe^{3+} 离子存在的情况下, BHA 在锡石表面的吸附有两种可能性: 一是 Fe^{3+} 离子先与锡石表面羟基氧原子发生反应, 然后 BHA 阴离子与吸附在锡石表面的铁原子发生反应, 形成 $\text{Fe}-\text{BHA}$ 配合物; 二是 Fe^{3+} 与 BHA 在溶液中首先反应形成 $\text{Fe}-\text{BHA}$ 络合物, 然后这些络合物在锡石表面发生化学吸附. Fe^{3+} 离子的加入增强了锡石表面的疏水性, 显著提高了其回收率. 锡石的最大回收率超过 90%, 比无 Fe^{3+} 离子存在时提高了 55%.

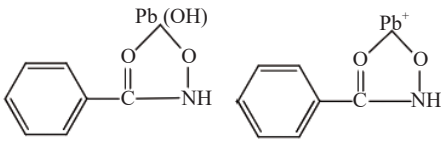


图 7 Pb-BHA 金属有机配合物捕收剂的活性成分

Fig.7 Active constituents of the PB-BHA metal organic complex collectors

依据此理念, 中南大学孙伟等在 Pb^{2+} 存在的条件下采用苯甲羟肟酸浮选微细粒锡石, 锡石回收率达到 72.3%, 比未经铅离子活化时回收率提高 36.9%. 其作用模型如图 8^[82].

3.2 组合捕收剂吸附机理

组合捕收剂的作用形式往往不局限于某一特定机理, 有可能是多种作用机理的加和, 特定组合捕收剂在不同的浮选环境中, 其作用机理也不一定相同.

(1) 共吸附机理.

组合捕收剂的共吸附分为穿插型和层叠型,

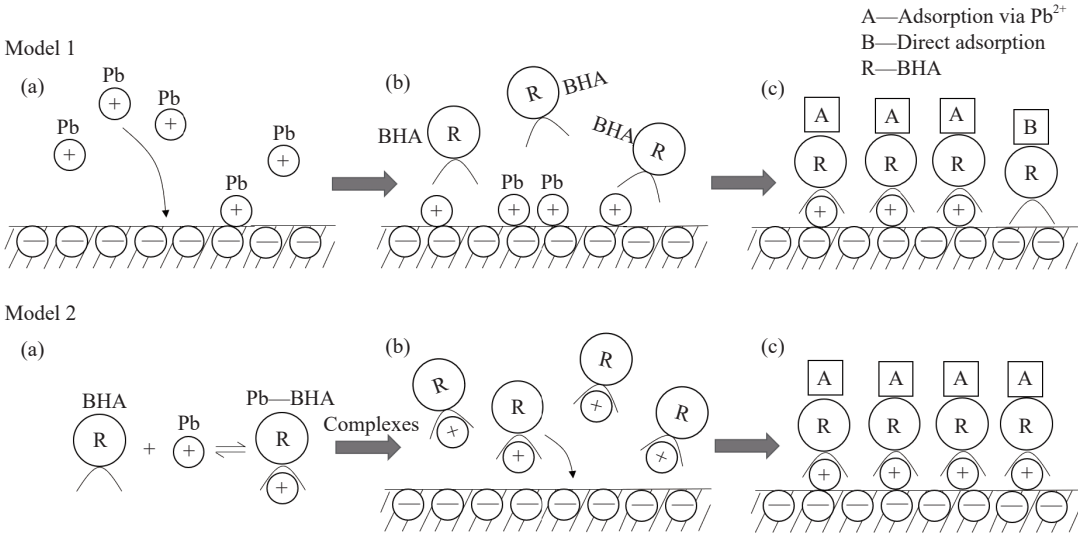


图 8 苯甲羟肟酸体系铅离子的活化作用模型^[82]

Fig.8 Activation model of lead ions in the benzohydroxamic acid system^[82]

层叠型为捕收能力强的捕收剂优先吸附于矿物表面,另一种捕收剂通过与之之前捕收剂之间的相互作用在其外层吸附,进一步增强矿物表面的疏水性;穿插型则是指一种药剂吸附于矿物表面后,另一种捕收剂穿插吸附于矿物的空隙活性点。

Shen 等^[83]采用十二胺-脂肪酸混合捕收剂浮选微细粒高岭石($<45\ \mu\text{m}$)。浮选结果表明,辛酸与十二胺在高岭石表面发生共吸附,使其表面的疏水性更强,回收率显著提高。Qin 等^[84]利用紫外光谱和红外光谱研究了水杨羟肟酸(SHA)与磷酸三丁酯(TBP)混合捕收剂与细粒锡石($<10\ \mu\text{m}$)的相互作用。捕收剂与锡石的吸附作用主要是羰基、羟肟酸和 $\text{P}=\text{O}$ 与金属锡原子配位形成的螯合环形式的化学键。SHA 和 TBP 在锡石表面通过氢键相互作用发生共吸附。

(2) 电荷补偿机理。

电荷补偿机理主要指阴、阳离子组合使用时,一种捕收剂在矿物表面吸附后,会通过静电作用加强另一种带有相反电荷的捕收剂的吸附;或者两种电性相反的捕收剂混合后,相互作用形成电荷绝对值更小的捕收剂,降低同种类型捕收剂之间的静电斥力,从而增加捕收剂在矿物表面的吸附量。

Wang 等^[85]和 Xu 等^[57]混合使用油酸钠和十二胺来浮选微细粒白云母,分子动力学模拟研究结果表明,混合十二胺/油酸钠捕收剂在固液界面上存在协同作用。十二胺分子通过静电作用和氢键吸附在白云母表面,单独使用油酸钠分子不能独立吸附在白云母表面,而将油酸钠和十二胺混合后,十二胺吸附于白云母表面后形成正电中心,有利于油酸钠的吸附,同时油酸钠的加入也促进了十二胺在白云母表面的吸附。

(3) 功能互补机理。

功能互补机理是根据不同捕收剂间的性质差异,同时加入两种功能不同的捕收剂,以达到功能互补的作用。例如将选择性强和捕收性强的捕收剂按一定比例混合使用来达到更好的浮选效果。

卢毅屏等^[86]研究了 8-羟基喹啉浮选分离微细粒一水硬铝石和高岭石($<10\ \mu\text{m}$)的作用机理。8-羟基喹啉主要通过氢键作用及络合作用吸附于矿物表面,虽捕收能力较弱,但其以很低的用量就可以促进油酸钠与矿物表面的作用,加速疏水聚团的形成,提高浮选回收率。通过人工混合矿分离实验证明,油酸钠用量在较低水平,且 8-羟基喹啉用量小于或等于油酸钠的 1/10 时,便可以显著提高精

矿的 Al_2O_3 回收率,且其选择性基本不变。

(4) 降低临界胶束浓度。

具有协同作用的捕收剂组合使用后,其临界胶束浓度会降低,使其受干扰离子的影响更小。张祥峰和孙伟^[87]发现将十二胺和异戊基黄药混合浮选微细粒异极矿时,十二胺与异戊基黄药在异极矿表面的吸附分别为物理吸附和化学吸附,两种捕收剂发生电性中和,降低了药剂分子间的静电斥力和混合捕收剂的临界胶束浓度,使组合药剂更易在矿物表面形成半胶束吸附,对矿物的捕收能力增强。

4 展望

(1) 基于计算化学和人工智能的新型捕收剂药剂分子结构设计。随着计算化学快速兴起,特别是密度泛函理论在浮选药剂开发中的应用,捕收剂研发逐渐由传统的“经验+试错”模式向数据驱动的研发模式转变。因此,未来应加强基于计算化学和机器学习的捕收剂分子结构设计,将浮选捕收剂的开发与人工智能等新兴学科相结合,揭示浮选药剂分子结构与捕收性能之间的构效关系,实现捕收剂成分、结构、工艺、性能的预测和新药剂的开发,帮助研究人员从不同尺度、不同维度深入认识捕收剂在矿物表面的作用机理,开发具有强捕收性能和高选择性的新型捕收剂。

(2) 纳米粒子捕收剂的研发及其在微细粒矿物浮选中的应用。研究表明,在浮选中加入少量的纳米粒子捕收剂即可显著改善浮选指标。然而,纳米粒子捕收剂的技术基础薄弱、生产成本低,限制了其在工业生产中的推广和大规模应用,目前仍主要局限于实验室研究。因此,应加强理论基础研究,将其更好的应用于工业生产中。

(3) 新型绿色环保捕收剂的开发与利用。新型绿色环保捕收剂不仅要微细粒矿物具有较强的捕收能力,同时对环境友好,能够实现经济效益、社会效益和环境效益的共赢。因此,绿色、低毒、高效环保捕收剂的研发对于新时代绿色矿山的建设和发展具有重要意义。

5 结论

(1) 微细粒矿物浮选捕收剂依据应用对象可分为硫化矿捕收剂和氧化矿捕收剂,根据其分子结构则可进一步分为阳离子型捕收剂、阴离子型捕收剂、非离子型捕收剂、生物捕收剂和纳米粒子捕收剂。单一捕收剂在矿物表面的作用机理主

要包括静电相互作用、氢键、螯合作用、化学键合以及金属离子配位调控组装等。

(2) 相比于单一捕收剂, 由两种及以上捕收剂组成的组合捕收剂对微细粒矿物具有更好的浮选效果。常见的组合捕收剂类型包括阴离子/阴离子型、阳离子/阴离子型、阳离子/阳离子型、阴离子/非离子型以及离子/非离子型组合捕收剂。其在矿物表面的协同作用主要包括共吸附、电荷补偿、功能互补以及改变捕收剂在溶液中的临界胶束浓度等。

(3) 未来应加强基于机器学习与计算化学的捕收剂药剂分子结构设计, 推进纳米粒子捕收剂的研发及其在微细粒矿物浮选中的应用, 大力开发和应用新型绿色环保型捕收剂。

参 考 文 献

- [1] Miettinen T, Ralston J, Fornasiero D. The limits of fine particle flotation. *Miner Eng*, 2010, 23(5): 420
- [2] Du F M, Wang J W, Qi X N. Research Progress on separation technology of fine minerals. *World Nonferrous Met*, 2021(11): 178
(杜凤梅, 王金玮, 齐晓娜. 微细粒矿物分选技术研究进展. 世界有色金属, 2021(11): 178)
- [3] Yao Wei, Li Maolin, Cui Rui, et al. Beneficiation technology for microfine disseminated minerals. *Modern Mining*, 2015, 3101: 66
(姚伟, 李茂林, 崔瑞, 等. 微细粒矿物的分选技术. 现代矿业. 2015, 3101: 66)
- [4] Zeng L, Yao Z Z. Recycle useful components in tailings by fine particle flotation. *World Nonferrous Met*, 2019(5): 51
(曾理, 姚占珍. 微细粒浮选回收尾矿中 useful 组分. 世界有色金属. 2019(5): 51)
- [5] Manouchehri H R. Magnetic conditioning of sulfide minerals to improve recovery of fines in flotation—a plant practice. *Miner Metall Process*, 2018, 35(1): 46
- [6] Zhao Y L, Zhang H, Yu J F, et al. Application research status of nano-bubbles in micro-fine mineral flotation. *Water Purif Technol*, 2021, 40(2): 127
(赵玉龙, 张鹤, 余俊甫, 等. 纳米气泡在微细粒矿物浮选中的应用研究现状. 净水技术, 2021, 40(2): 127)
- [7] Farrokhpay S, Filippov L, Fornasiero D. Flotation of fine particles: A review. *Miner Process Extr Metall Rev*, 2021, 42(7): 473
- [8] Xu L H, Tian J, Wu H Q, et al. A review on the synergetic effect of the mixed collectors on mineral surface and its application in flotation. *Conserv Util Miner Resour*, 2017(2): 107
(徐龙华, 田佳, 巫侯琴, 等. 组合捕收剂在矿物表面的协同效应及其浮选应用综述. 矿产保护与利用, 2017(2): 107)
- [9] Wang J J, Wei Z, Han H S, et al. Design and assembly of flotation reagents of tungsten minerals. *Met Mine*, 2021(6): 26
(王建军, 卫召, 韩海生, 等. 钨矿浮选药剂设计与组装. 金属矿山, 2021(6): 26)
- [10] Xue C, Wei Z C. Test study on lead-zinc separation of a low grade lead-zinc ore in Yunnan. *Min Metall*, 2017, 26(3): 13
(薛晨, 魏志聪. 云南某低品位铅锌矿铅锌分离试验研究. 矿冶, 2017, 26(3): 13)
- [11] Wang L. *Study on Flotation Effect and Mechanism of Emulsion Particle Collector on Chalcopyrite and Serpentine* [Dissertation]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2020
(王澜. 乳液颗粒捕收剂对黄铜矿和蛇纹石的浮选作用及机理研究 [学位论文]. 赣州: 江西理工大学, 2020)
- [12] Zhong H, Zhang X Y, Ma X, et al. Study on the preparation of amido xanthate and its flotation performance for chalcopyrite and pyrite. *Conserv Util Miner Resour*, 2021, 41(2): 13
(钟宏, 张湘予, 马鑫, 等. 酰氨基黄药的制备及其对黄铜矿、黄铁矿的浮选性能研究. 矿产保护与利用, 2021, 41(2): 13)
- [13] Chanturia V A, Matveeva T N, Ivanova T A, et al. Mechanism of interaction of cloud point polymers with platinum and gold in flotation of finely disseminated precious metal ores. *Miner Process Extr Metall Rev*, 2016, 37(3): 187
- [14] Huang X P, Jia Y, Cao Z F, et al. Investigation of the interfacial adsorption mechanisms of 2-hydroxyethyl dibutyldithiocarbamate surfactant on galena and sphalerite. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*. 2019, 583C
- [15] Bu X Z, Yang L, Shi J J. Application of a new copper collector in the flotation separation of copper-zinc sulfate ore. *Min Res Dev*, 2017, 37(8): 25
(卜显忠, 杨璐, 史娟娟. 新型选铜捕收剂在铜锌硫化矿浮选中的应用. 矿业研究与开发, 2017, 37(8): 25)
- [16] Zhu H S. Production practice of Z-200 collector in Duobaoshan copper concentrator. *Nonferrous Met (Miner Process Sect)*, 2018(4): 82
(朱厚生. Z-200 捕收剂在多宝山铜业选矿厂生产应用实践. 有色金属(选矿部分), 2018(4): 82)
- [17] Zhu H M, Bao Q Y, Luo Z T, et al. Adsorption kinetics and thermodynamics of O-isopropyl-N,N-diethyl thionocarbamate on chalcopyrite surfaces. *Conserv Util Miner Resour*, 2021, 41(2): 23
(朱慧敏, 包麒麟, 罗紫亭, 等. 黄铜矿吸附 O-异丙基-N,N-二乙基硫氨酯的动力学和热力学研究. 矿产保护与利用, 2021, 41(2): 23)
- [18] Lin Q Q, Wu Q M, Dai Z F, et al. Mechanism for hydrocarbon oil collectors in flotation of fine molybdenite ore. *Min Metall Eng*, 2021, 41(3): 37
(林清泉, 吴启明, 戴智飞, 等. 微细粒辉钼矿浮选机理研究. 矿冶工程, 2021, 41(3): 37)
- [19] Wang L, Ai G H, Yang B, et al. Development of nano flotation technology. *Multipurp Util Miner Resour*, 2020(1): 29
(王澜, 艾光华, 杨冰, 等. 纳米技术浮选技术研究进展. 矿产综合利用, 2020(1): 29)
- [20] Yang B. *Experimental and Mechanism Study on Nanoparticle Reinforced Recovery of Fine-Grained Chalcopyrite and Pyrite in*

- the Presence of Serpentine* [Dissertation]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2019
- (杨冰. 蛇纹石存在下纳米颗粒强化回收微细粒黄铜矿与黄铁矿试验及机理研究 [学位论文]. 赣州: 江西理工大学, 2019)
- [21] Ding J. *Study on the Performance of Ionic Nano-Collectors and Its Mechanism of Reaction with Micro Fine Chalcopyrite* [Dissertation]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2018
- (丁军. 离子型纳米捕收剂性能及其与微细粒黄铜矿作用机理研究 [学位论文]. 赣州: 江西理工大学, 2018)
- [22] Kang Q. *The Synthesis of Nanoparticle Collector with Emulsion Polymerization and Its Characterization* [Dissertation]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2016
- (康倩. 乳液聚合制备纳米粒子捕收剂及其表征 [学位论文]. 赣州: 江西理工大学, 2016)
- [23] He G C, Ding J, Huang C H, et al. Synthesis of nanoparticle emulsion collector HNP and its application in microfine chalcopyrite flotation. *IOP Conf Ser: Mater Sci Eng*, 2018, 292: 012029
- [24] Yang S T, Pelton R, Abarca C, et al. Towards nanoparticle flotation collectors for pentlandite separation. *Int J Miner Process*, 2013, 123: 137
- [25] Yang S T, Pelton R, Montgomery M, et al. Nanoparticle flotation collectors III: The role of nanoparticle diameter. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012, 4(9): 4882
- [26] Yang S T, Pelton R, Raegen A, et al. Nanoparticle flotation collectors: Mechanisms behind a new technology. *Langmuir*, 2011, 27(17): 10438
- [27] Yang S T, Razavizadeh B B M, Pelton R, et al. Nanoparticle flotation collectors—The influence of particle softness. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5(11): 4836
- [28] Liu W G, Wang B Y, Dai S J, et al. Current application and development prospect of hydroxamic acid in flotation. *Non Ferr Min Metall*, 2006, 22(4): 25
- (刘文刚, 王本英, 代淑娟, 等. 羟肟酸类捕收剂在浮选中的应用现状及发展前景. 有色矿冶, 2006, 22(4): 25)
- [29] Xu C L, Chi R, Lü R L, et al. Progress in flotation behavior of octyl hydroxamic acid. *J Wuhan Inst Technol*, 2019, 41(6): 566
- (徐彩丽, 池汝安, 吕仁亮, 等. 辛基羟肟酸浮选行为的研究进展. 武汉工程大学学报, 2019, 41(6): 566)
- [30] Wu X Q, Zhu J G. Selective flotation of cassiterite with benzohydroxamic acid. *Miner Eng*, 2006, 19(14): 1410
- [31] Sreenivas T, Padmanabhan N P H. Surface chemistry and flotation of cassiterite with alkyl hydroxamates. *Colloids Surf A*, 2002, 205(1-2): 47
- [32] Liu M X, Li H, Jiang T, et al. Flotation of coarse and fine pyrochlore using octyl hydroxamic acid and sodium oleate. *Miner Eng*, 2019, 132: 191
- [33] Wang W W, Li E D, Wang Q W, et al. Study on process mineralogy and flotation test of the Bayan obo fine-grained rare earth ore. *Multipurp Util Miner Resour*, 2021(5): 81
- (王维维, 李二斗, 王其伟, 等. 白云鄂博微细粒稀土矿工艺矿物学及浮选实验研究. 矿产综合利用, 2021(5): 81)
- [34] Zhang C F, Yu Q Y, Cao Y J, et al. Research progress of ilmenite flotation reagents and their surface modification methods. *Chin J Nonferrous Met*, 2021, 31(12): 3675
- (张超凡, 余青瑶, 曹亦俊, 等. 钛铁矿浮选药剂及其表面改性的研究进展. 中国有色金属学报, 2021, 31(12): 3675)
- [35] Tan X, He F Y, Shang Y B, et al. Flotation behavior and adsorption mechanism of (1-hydroxy-2-methyl-2-octenyl) phosphonic acid to cassiterite. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2016, 26(9): 2469
- [36] Zheng Q F, Liu D W, Li J L, et al. A review on mechanism of flotation collector for cassiterite. *Chin J Nonferrous Met*, 2021, 31(3): 785
- (郑其方, 刘殿文, 李佳磊, 等. 锡石浮选捕收剂机理研究进展. 中国有色金属学报, 2021, 31(3): 785)
- [37] Hu W Y, Yu X Y. Research status of ultrafine wolframite flotation. *Nonferrous Met Sci Eng*, 2013, 4(5): 102
- (胡文英, 余新阳. 微细粒黑钨矿浮选研究现状. 有色金属科学与工程, 2013, 4(5): 102)
- [38] Zhang Y. Introduction of new floatation collectors modified with fatty acid. *J Salt Lake Res*, 2007, 15(2): 34
- (张月. 几种新型脂肪酸类捕收剂改性药剂介绍. 盐湖研究, 2007, 15(2): 34)
- [39] Zhu Y G. *Research on Theory and Technology of Micro-Fine Ilmenite Flotation* [Dissertation]. Changsha: Central South University, 2012
- (朱阳戈. 微细粒钛铁矿浮选理论与技术研究 [学位论文]. 长沙: 中南大学, 2012)
- [40] Zhu G Y, Zhang G F, Feng Q M, et al. Autogenous-carrier flotation of fine ilmenite. *Chin J Nonferrous Met*, 2009, 19(3): 554
- (朱阳戈, 张国范, 冯其明, 等. 微细粒钛铁矿的自载体浮选. 中国有色金属学报. 2009, 19(3): 554)
- [41] Li E L, Nie Q Q, Miao M Y, et al. Research on collecting property of fine cassiterite by a new anion collector DMY-1. *Met Mine*, 2016(5): 61
- (李二垒, 聂巧巧, 苗美云, 等. 新型阴离子捕收剂 DMY-1 对细粒锡石的捕收性能. 金属矿山, 2016(5): 61)
- [42] Liu J, Han Y X, Zhu Y M, et al. Research status and prospective on separation technology of fine cassiterite. *Met Mine*, 2014(10): 76
- (刘杰, 韩跃新, 朱一民, 等. 细粒锡石选矿技术研究进展及展望. 金属矿山, 2014(10): 76)
- [43] Zhu J G, Sun Q G. Benzyl arsonic acid (α -toluene arsonic acid) as collector in the flotation of cassiterite. *Nonferrous Met*, 1980(3): 36
- (朱建光, 孙巧根. 苯基砷酸对锡石的捕收性能. 有色金属, 1980(3): 36)
- [44] Wang Y J, Zhang Z H. Study on flotation collectors for fine rutile. *Express Inf Min Ind*, 2008, 24(1): 31
- (王雅静, 张宗华. 微细粒金红石浮选捕收剂的研究. 矿业快报,

- 2008, 24(1): 31)
- [45] Zhou H P. *Agglomeration Flotation Characteristics of Micro-Fine Spodumene and the Reaction Mechanism on Mineral's Surface* [Dissertation]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2020
(周贺鹏. 微细粒锂辉石聚团浮选特性及矿物表面反应机理 [学位论文]. 徐州: 中国矿业大学, 2020)
- [46] Yang F. *Application of Quaternary Ammonium Salts as Collector in Flotation of Scheelite and Research of the Reaction Mechanism* [Dissertation]. Changsha: Central South University, 2013
(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 [学位论文]. 长沙: 中南大学, 2013)
- [47] Deng L Q, Zhao G, Zhong H, et al. Investigation on the selectivity of N-((hydroxyamino)-alkyl) alkylamide surfactants for scheelite/calcite flotation separation. *J Ind Eng Chem*, 2016, 33: 131
- [48] Rong Y, Lu Y X, Wang S, et al. Synthesis of the N-acyl phenyl hydroxylamines and their flotation properties on malachite. *Conserv Util Miner Resour*, 2019, 39(4): 109
(荣洋, 卢宇熙, 王帅, 等. N-酰基苯胺的合成及其对孔雀石浮选性能. 矿产保护与利用, 2019, 39(4): 109)
- [49] Govender Y, Gericke M. Extracellular polymeric substances (EPS) from bioleaching systems and its application in bioflotation. *Miner Eng*, 2011, 24(11): 1122
- [50] Gonzales L G V, Pino G A H, Torem M L. Electroflotation of cassiterite fines using a hydrophobic bacterium strain. *Rem: Rev Esc Minas*, 2013, 66(4): 507
- [51] Lu H Z. Experimental study on suitable collector for zinc concentration in a lead-zinc mine. *Min Technol*, 2011, 11(2): 94
(吕宏芝. 某铅锌矿适宜选锌捕收剂的试验研究. 采矿技术, 2011, 11(2): 94)
- [52] Zhang H, Wei Z W, Yang M J, et al. Flotation experiment on an arsenic-bearing high sulfur microfine antimony ore from Xinjiang. *Mod Min*, 2019, 35(8): 93
(张瀚, 魏宗武, 杨梅金, 等. 新疆某含砷高硫微细粒锑矿浮选试验研究. 现代矿业, 2019, 35(8): 93)
- [53] Luo L, Li M L, Cheng L. Flotation experimental research on a lead-zinc slime in Guangdong Province. *Nonferrous Met (Miner Process Sect)*, 2016(3): 23
(罗力, 李茂林, 成岚. 广东某铅锌矿泥浮选试验研究. 有色金属(选矿部分), 2016(3): 23)
- [54] Ai G H, Wu Y L, Zhou Y, et al. Recovery of fine scheelite from flotation system of calcium-containing minerals with combined collectors. *Nonferrous Met Eng*, 2014, 4(6): 44
(艾光华, 吴燕玲, 周源, 等. 组合捕收剂从含钙矿物浮选体系中回收微细粒白钨矿. 有色金属工程, 2014, 4(6): 44)
- [55] Zhang L Z, Wang C X, Zhao F C. Mineral processing experiments on fine-disseminated refractory gold ore from Gansu. *Min Metall Eng*, 2011, 31(4): 45
(张立征, 王彩霞, 赵福财. 甘肃某微细粒浸染型难处理金矿选矿试验研究. 矿冶工程, 2011, 31(4): 45)
- [56] Wang J J, Gao Z Y, Gao Y S, et al. Flotation separation of scheelite from calcite using mixed cationic/anionic collectors. *Miner Eng*, 2016, 98: 261
- [57] Xu L H, Hu Y H, Tian J A, et al. Synergistic effect of mixed cationic/anionic collectors on flotation and adsorption of muscovite. *Colloids Surf A*, 2016, 492: 181
- [58] Cai Z B. *Application of Cationic Collector in Iron Ore Reverse Flotation to Increase Iron and Reduce Silicon* [Dissertation]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2010
(蔡振波. 阳离子捕收剂用于铁矿石反浮选提铁降硅的研究 [学位论文]. 赣州: 江西理工大学, 2010)
- [59] Zhu P C. *Synthesis of Cationic Collector Polyamines and Its Application of Combined Collector* [Dissertation]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2009
(朱鹏程. 胺系列捕收剂的合成及组合使用研究 [学位论文]. 武汉: 武汉理工大学, 2009)
- [60] Zhang Y J, Zhao P, Guo Z X, et al. Application of polar collectors on refractory molybdenite ore floatation. *China Min Mag*, 2015, 24(11): 122
(张艳娇, 赵平, 郭珍旭, 等. 极性捕收剂在难选辉钼矿浮选中的应用. 中国矿业, 2015, 24(11): 122)
- [61] Li H, Liu M X, Liu Q. The effect of non-polar oil on fine hematite flocculation and flotation using sodium oleate or hydroxamic acids as a collector. *Miner Eng*, 2018, 119: 105
- [62] Li J Y, Chen H J, Yuan Y, et al. Experimental research on mineral processing for some micro-fine copper ore from Xinjiang. *Met Mine*, 2012(7): 82
(李吉云, 陈慧杰, 袁艳, 等. 新疆某微细粒铜矿石选矿试验研究. 金属矿山, 2012(7): 82)
- [63] Gao Q, Ge Y Y, Liu S B, et al. Flotation separation of copper-lead-zinc polymetallic bulk concentrate. *Min Metall Eng*, 2020, 40(3): 72
(高钦, 葛英勇, 刘顺兵, 等. 铜铅锌多金属混合精矿浮选分离试验研究. 矿冶工程, 2020, 40(3): 72)
- [64] 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. *Results Phys*, 2019, 12: 1050
- [65] Wang L, Sun W, Hu Y H, et al. Adsorption mechanism of mixed anionic/cationic collectors in Muscovite - Quartz flotation system. *Miner Eng*, 2014, 64: 44
- [66] Wang L L, Zhu L Y, Liu Y L, et al. Molecular dynamics simulation study on adsorption behavior of mixed collector on lithium mica surface. *Nonferrous Met (Miner Process Sect)*, 2019(2): 108
(王林林, 朱灵燕, 刘跃龙, 等. 混合捕收剂在锂云母表面吸附行为的分子动力学模拟研究. 有色金属(选矿部分), 2019(2): 108)
- [67] Qu X Y, Xiao J J, Liu G Y, et al. Investigation on the flotation behavior and adsorption mechanism of 3-hexyl-4-amino-1, 2, 4-triazole-5-thione to chalcopyrite. *Miner Eng*, 2016, 89: 10
- [68] Huang Y G, Liu G Y, Ma L Q, et al. 5-Heptyl-1, 3, 4-oxadiazole-2-thione: Synthesis and flotation mechanism to chalcopyrite. *J Ind*

- Eng Chem*, 2018, 61: 331
- [69] Meng Q Y, Feng Q M, Ou L M. Flotation behavior and adsorption mechanism of fine wolframite with octyl hydroxamic acid. *J Cent South Univ*, 2016, 23(6): 1339
- [70] Wei P G, Ren L Y, Zeng W N, et al. Mechanism for selectivity and reaction of hydroxamic acid type collector in fine-grained wolframite flotation. *Min Metall Eng*, 2020, 40(6): 47
(魏鹏刚, 任浏伟, 曾维能, 等. 细粒黑钨矿捕收剂的选择及作用机理研究. 矿冶工程, 2020, 40(6): 47)
- [71] Chen P, Sun W, Yue T. Dynamics simulation of tributyltetradecylphosphonium chloride on kaolinite(001) plane. *J China Univ Min Technol*, 2014, 43(2): 294
(陈攀, 孙伟, 岳彤. 季盐在高岭石(001)面上的吸附动力学模拟. 中国矿业大学学报, 2014, 43(2): 294)
- [72] Xiao J J, Liu G Y, Zhong H. The adsorption mechanism of N-butoxypropyl-S-[2-(hydroxyimino) propyl]dithiocarbamate ester to copper minerals flotation. *Int J Miner Process*, 2017, 166: 53
- [73] Li F X, Zhong H, Zhao G, et al. Adsorption of α -hydroxyoctyl phosphonic acid to ilmenite/water interface and its application in flotation. *Colloids Surf A*, 2016, 490: 67
- [74] Gong G C, Han Y X, Liu J, et al. Quantum chemical study of the adsorption of NaOL on cassiterite(211) surface. *J Northeast Univ (Nat Sci)*, 2018, 39(5): 684
(宫贵臣, 韩跃新, 刘杰, 等. 油酸钠在锡石(211)表面吸附的量子化学研究. 东北大学学报(自然科学版), 2018, 39(5): 684)
- [75] Li F X, Zhong H, Zhao G, et al. Flotation performances and adsorption mechanism of α -hydroxyoctyl phosphinic acid to cassiterite. *Appl Surf Sci*, 2015, 353: 856
- [76] Sun W J, Han H S, Hu Y H, et al. Flotation theory and research progress of metal ion coordination regulation molecule assembly. *Chin J Nonferrous Met*, 2020, 30(4): 927
(孙文娟, 韩海生, 胡岳华, 等. 金属离子配位调控分子组装浮选理论及其研究进展. 中国有色金属学报, 2020, 30(4): 927)
- [77] Zheng Y, Cui Y T, Wang W Q. Activation mechanism of lead ions in perovskite flotation with octyl hydroxamic acid collector. *Minerals*, 2018, 8(8): 341
- [78] Fang S, Xu L H, Wu H Q, et al. Comparative studies of flotation and adsorption of Pb(II) /benzohydroxamic acid collector complexes on ilmenite and titanite. *Powder Technol*, 2019, 345: 35
- [79] Fang S, Xu L H, Wu H Q, et al. Adsorption of Pb(II) /benzohydroxamic acid collector complexes for ilmenite flotation. *Miner Eng*, 2018, 126: 16
- [80] Tian M J, Gao Z Y, Khoso S A, et al. Understanding the activation mechanism of Pb²⁺ ion in benzohydroxamic acid flotation of spodumene: Experimental findings and DFT simulations. *Miner Eng*, 2019, 143: 106006
- [81] Tian M, Zhang C, Han H, et al. Effects of the preassembly of benzohydroxamic acid with Fe (III) ions on its adsorption on cassiterite surface. *Mine Eng*, 2018, 127: 32
- [82] Sun W, Wang R L, Hu Y H, et al. Activation and new theory of lead ion in minerals flotation process. *Nonferrous Met (Miner Process Sect)*, 2018(2): 91
(孙伟, 王若林, 胡岳华, 等. 矿物浮选过程中铅离子的活化作用及新理论. 有色金属(选矿部分), 2018(2): 91)
- [83] Shen L, Zhu J B, Liu L Y, et al. Flotation of fine kaolinite using dodecylamine chloride/fatty acids mixture as collector. *Powder Technol*, 2017, 312: 159
- [84] Qin W Q, Ren L Y, Xu Y B, et al. Adsorption mechanism of mixed salicylhydroxamic acid and tributyl phosphate collectors in fine cassiterite electro-flotation system. *J Cent South Univ Technol*, 2012, 19(6): 1711
- [85] Wang L, Hu Y H, Sun W, et al. Molecular dynamics simulation study of the interaction of mixed cationic/anionic surfactants with muscovite. *Appl Surf Sci*, 2015, 327: 364
- [86] Lu Y P, Tan Y K, Feng Q M, et al. Effect of 8-hydroxyquinoline on flotation separation of ultrafine aluminum-silicate minerals. *Chin J Nonferrous Met*, 2007, 17(8): 1353
(卢毅屏, 谭燕葵, 冯其明, 等. 8-羟基喹啉在微细粒铝硅矿物浮选分离中的作用. 中国有色金属学报, 2007, 17(8): 1353)
- [87] Zhang X F, Sun W. Flotation behaviour and mechanism of hemimorphite in presence of mixed(cationic/anionic) collectors. *Chin J Nonferrous Met*, 2014, 24(2): 499
(张祥峰, 孙伟. 阴阳离子混合捕收剂对异极矿的浮选作用及机理. 中国有色金属学报, 2014, 24(2): 499)