

doi: 10.20239/j.issn.1671-9492.2025.02.005

开关型捕收剂强化微细粒浮选的研究进展

龙秋容¹, 卢斌达¹, 姜峰¹, 张毓芳², 温志森², 倪梦茜¹, 徐政和¹

(1. 深圳市材料界面科学和工程应用重点实验室, 南方科技大学材料科学与工程系, 广东深圳 518055;
2. 紫金矿业集团股份有限公司, 福建厦门 364200)

摘要: 随着矿产资源的快速开发利用, 品位高、易回收矿产资源逐年减少, 矿相更为复杂的原生和次生矿产资源的开发利用已成为可持续发展和资源开发的必然趋势。贫细矿产资源的开发必然导致矿石的细磨和超细磨以达到物理分离所需的单体解离度, 而细粒高效分离仍是当今浮选技术面临的世界难题。选择性疏水团聚是提高微细粒矿物浮选性能的有效途径。本综述通过研究微细粒浮选的性能, 提出采用疏水性团聚的途径解决微细粒浮选难的思路, 并提出采用金属离子络合剂三乙烯四胺(TETA)和油酸(OA)通过极性基静电相互作用, 组装成伪双分子型结构的微细粒氧化铜浮选新型pH响应开关型捕收剂TETA-2OA(T-OA)。该捕收剂通过诱导疏水性团聚来增大微细粒氧化铜矿物表观粒径, 降低微细粒氧化铜矿浮选药剂用量, 实现微细粒CuO和SiO₂的有效分离。本综述总结了悬滴表面张力测定法表征新型开关型捕收剂T-OA性质及T-OA浮选微细粒CuO单矿物的最新结果, 最后对新型开关型捕收剂的进一步开发利用提出新的思路。

关键词: 开关型捕收剂; 疏水性团聚; 微细粒浮选; 氧化铜矿

中图分类号: TD923⁺.13 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-9492(2025)02-0056-12

Enhancing Fine Particle Flotation by Switchable Collectors

LONG Qiurong¹, LU Binda¹, JIANG Feng¹, ZHANG Yufang², WEN Zhisen²,
NI Mengqian¹, XU Zhenghe¹

(1. Shenzhen Key Laboratory of Interfacial Science and Engineering of Materials, Department of Materials Science and Engineering, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, Guangdong, China;
2. Zijin Mining Group Co., Ltd., Xiamen 364200, Fujian, China)

Abstract: With the rapid development and utilization of mineral resources, high grade and easily processible minerals have been decreasing steadily, which leads to inevitable development and utilization of low grade and more complex primary and secondary mineral resources to support sustainable development. For effective recovery of valuables from these low grade and finely disseminated mineral resources, fine and ultra fine grinding of ores to achieve the desired degree of liberation becomes inevitable, not only causing excess utilization of energy, but also challenging for physical separation. Fine particle flotation remains a worldwide subject of research due to unique characteristics of fine particles, mainly lower inertia, higher specific surface areas and high reactivity of fine particle surfaces. These characteristics lead to poorer recovery and lower grade of valuables in concentrates. Selective hydrophobic aggregation can provide an effective approach to improving the flotation performance of ultra fine particles. This review starts with an in-depth analysis on challenges of fine particle flotation and proposes the idea of hydrophobic aggregation to improve fine particle flotation. It then extends to the summary on the development of a novel pH-responsive (switchable) collector TETA-2OA (T-OA) as an emerging type of collectors for fine particle flotation. T-OA was formed through weak electrostatic attraction between a chelating reagent triethylene tetramine (TETA) and an oleic acid (OA). With two hydrocarbon tails in this pseudo Gemini collector, T-OA exhibits much

收稿日期: 2024-12-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21938003, 52350710207, 51974162); 紫金矿业低品位难处理黄金资源综合利用国家重点实验室开放基金资助项目(ZJKY2019(B)KFJJ01); 深圳市材料界面科学和工程应用重点实验室项目(ZDSYS20200421111401738)

作者简介: 龙秋容(1982-), 女, 湖南耒阳人, 博士, 选矿工程师, 主要研究方向为矿物浮选。

通信作者: 徐政和(1956-), 男, 江苏江阴人, 博士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为矿物资源加工与高效利用。

higher surface activity than its counterpart of oleic acid to induce strong hydrophobic aggregation of CuO fine particles at a much lower dosage. The review outlined some of the latest results in surface tension measurements and flotation separation of fine CuO from SiO₂. Finally, some insights in design of emerging switchable collectors for a wide range of applications are provided.

Key words: switchable collector; hydrophobic aggregation; fine particle flotation; copper oxide

人类生活水平的提高和物质文明的发展对矿产资源的需求不断提高,导致矿产资源的快速开发利用,致使高品位、易回收矿产资源逐年减少,矿相更为复杂的原生和次生矿产资源的开发利用已成为人类发展和资源开发利用的必然趋势。贫细矿产资源的高效开发必然导致矿石的细磨和超细磨以达到物理分离所需的单体解离度,而细粒高效分离仍是当今浮选技术面临的世界难题。矿物加工科研人员对微细粒矿石的高效浮选进行了长期的理论研究和技术开发,提出了许多不同的解决方案,例如凝聚浮选、载体浮选、絮凝浮选、油团聚浮选、剪切浮选、乳化浮选、空化疏水性团聚浮选等技术,并相继开发设计了一系列用于这类矿石浮选的特种捕收剂。本文主要聚焦于细颗粒强疏水团聚细粒浮选用新型捕收剂,主要针对近期报道的开关型捕收剂进行探讨并对其未来发展方向进行展望。

1 微细粒矿石浮选研究现状

1.1 微细粒矿物浮选特性

矿物颗粒粒度大小显著影响矿物浮选回收率,传统浮选工艺对于颗粒粒径在50~250 μm的矿物处理效果最好^[1],实验室研究和工业实践均发现矿物颗粒在此粒径范围内,浮选性能大幅提高^[2],而当颗粒粒径<50 μm时,浮选回收率随着矿物颗粒粒径的减小急剧下降^[3]。特别是当矿物颗粒粒径<20 μm时,由

于矿物颗粒与浮选气泡的碰撞概率急剧降低,致使矿物颗粒很难黏附到气泡上,导致浮选回收率偏低^[4]。此类矿物颗粒由此被视为微细粒矿物。

浮选过程中的三个重要过程为:矿物颗粒与浮选气泡的碰撞、黏附和脱附^[5-10]。在微观上,矿物浮选回收率(P)由以下三个因素决定,即:a)目的矿物与浮选气泡的碰撞概率(P_c);b)碰撞后目的矿物与浮选气泡的黏附概率(P_a);c)黏附后目的矿物与浮选气泡的脱附概率(P_d)。

如图1(a)中的公式所示^[11],矿物浮选回收率 $P = P_c \cdot P_a \cdot (1 - P_d)$,其中浮选气泡与目的矿物颗粒的成功碰撞是浮选的先决条件^[12-13]。

目的矿物颗粒与浮选气泡的成功碰撞需要矿物颗粒具有足够的动能,能有效刺破上升气泡边缘的流体力学区,包括最外层的流体力学区、中层的扩散层区、以及最内层的气固相互作用区。然而微细矿物颗粒的动能小,在浮选体系中一般水动力学流体偏离气泡(如图1(b)中虚线箭头所示),很难进入最外层流体力学区,即在浮选过程中,微细粒矿物颗粒易被上升的气泡推开,导致碰撞几率几乎接近于0,致使 $P \rightarrow 0$ 。当浮选气泡尺寸介于600~2 000 μm时^[1],通过理论计算可知对于 d_{50} 为10 μm的矿物颗粒与气泡碰撞的概率低于5%。因此,微细粒矿物较难满足浮选的要求。

浮选气泡与矿物颗粒的碰撞概率是由浮选过程的水动力学条件以及气泡和颗粒的性质共同决定

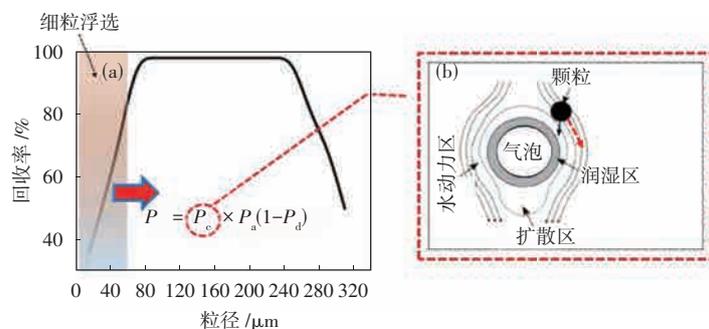
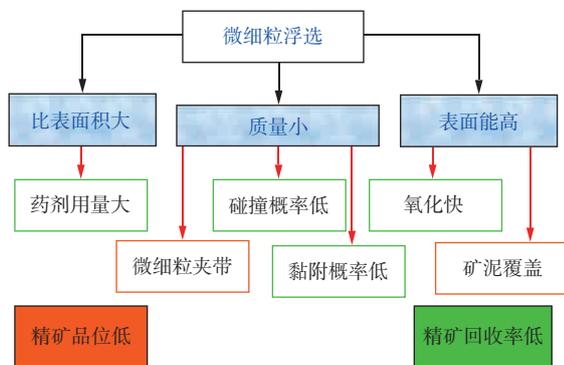


图1 矿物颗粒粒径与浮选回收率的关系:(a)矿物颗粒粒径对浮选回收率的影响^[11];
(b)微细粒矿物沿浮选气泡水动力学轨迹^[14]

Fig. 1 The relationship between mineral particle size and flotation recovery: (a) Characteristic effect of mineral particle size on flotation recovery^[11]; (b) Trajectory of an ultrafine particle around a flotation bubble^[14]

的^[10]。如图2所示,微细粒矿物浮选难的主要原因是矿物颗粒质量小、比表面积大、表面能高。矿物颗粒质量小导致矿物颗粒动量偏低、颗粒与颗粒之间易发生异相凝聚、易发生机械夹带、目的矿物颗粒与浮选气泡碰撞黏附概率低^[15]、较难克服颗粒与气泡之间的能量势垒等^[16]。矿物颗粒比表面积大直接导致:矿物颗粒表面无选择性吸附浮选药剂、矿物颗粒在浮选矿浆中溶解度高、浮选泡沫质量差(泡沫黏度过大)、浮选矿浆发黏、目的矿物颗粒被脉石矿物包覆等。另外,由于微细粒矿物表面能高,容易导致矿物表面的水合作用增大,亲水性增强,浮选药剂无法在矿物表面吸附、浮选药剂对矿物的选择性差。与此同时,微细粒矿物在浮选过程中机械夹杂严重,造成浮选回收率和精矿品位低。除此之外,微细粒矿物比表面积大造成浮选药剂消耗大,药剂在矿物表面吸附效率低并且选择性差,导致精矿品位低。同时,微细粒矿物比表面积大加剧了矿物颗粒表面的氧化速度和微细粒矿物细泥罩盖现象严重等^[15,17]。矿物本身溶解的金属离子浓度也会随着颗粒尺寸的减小或颗粒比表面积的增加而增加。浮选矿浆中的金属离子会钝化捕收剂对矿物的作用和恶性活化脉石矿物^[18-19],造成目的矿物和脉石的浮选分离困难。



注:橙色显示会严重降低精矿品位而绿色显示会严重降低精矿回收率。

图2 微细粒矿物物理和化学性质对浮选的影响

Fig. 2 Effects of physical and chemical properties of fine minerals on flotation

1.2 改善微细粒矿物浮选的策略

微细粒矿物浮选研究始于1942年,大量研究表明,微细颗粒矿物与粗颗粒矿物具有不同的浮选性能,当矿物颗粒直径在4~20 μm时,浮选回收率与矿物粒径成正比^[20],此发现激起大量科研人员对粒子碰撞模型的研究和开发。1948年,矿物颗粒与浮选气泡碰撞的理论模型问世,此模型假设浮选气泡处在

无黏性的匀速运动流体中,气泡周围的流场可以使用势流理论计算浮选回收率(假设颗粒对流场没有任何影响)^[21]。1961年,关于采用浮选法处理不同矿物粒径(包括微细颗粒及正常浮选矿物颗粒)的理论论文发表,该论文研究了流体动力学、表面张力和扩散电泳对矿物浮选性能的影响,正式提出浮选回收率等于气泡和颗粒之间的碰撞概率、黏附概率以及黏附稳定性概率三者的乘积。1973年,REAY等^[22]提出可能存在两种浮选体系:第一种浮选体系是针对直径大于3 μm的矿物颗粒,其中浮选气泡与矿物颗粒碰撞的概率随着矿物颗粒尺寸的增大而增大;对于直径小于几微米的矿物颗粒,主要受布朗扩散运动的影响进入浮选第二个体系;当矿物颗粒直径接近分子尺寸时,主要体现为布朗扩散运动和微细粒颗粒运动的惯性夹带,在接近分子或胶体作用区间前,布朗扩散运动是矿物颗粒运动的主要驱动力,扩散是有效的传递质量的机制,流体运动对其影响极其微弱。因此,人们预计在第二个浮选体系内,浮选气泡与矿物颗粒碰撞的概率会随着扩散区域中颗粒尺寸的减小而增大^[22]。1977年,在Sutherland碰撞理论中,首次证实矿物颗粒和浮选气泡的化学作用在一定条件(湍流条件)下能得到有效控制。2006年,NGUYEN等^[23]提出为实现矿物有效浮选回收,矿物颗粒与浮选气泡成功碰撞的最小粒径为0.1 μm,对于微细粒矿物颗粒,浮选回收率主要取决于扩散和胶体力,而对于大颗粒,拦截和碰撞机制占主导作用。2010年有关微细粒浮选局限的综述论文指出影响微细粒矿物浮选的关键参数是浮选气泡尺寸、矿物颗粒大小、矿物颗粒团聚和各种水化条件等,图2所示的微细粒矿物浮选的三大特征是微细粒矿物浮选分离的主要局限^[17]。此外,尾矿中含有大量的微细粒矿物会严重污染环境(例如2000年^[24]和2012年分别提到的酸性矿山排水问题^[25]),需要通过多级浮选或其他分离技术去除废水中的有害成分(例如砷)并回收有价矿物(例如金)。2016年有报道提出增大浮选机的输入功率可以有效提高微细粒矿物的浮选回收率^[26],当浮选机转速从450 r/min增至1 200 r/min时,微细粒铜镍矿石(小于25 μm)的浮选回收率得到显著增加,试验表明,增大浮选机转速能有效促使矿物颗粒与浮选气泡的碰撞概率和矿物颗粒在浮选气泡上的黏附概率。

微细粒矿物质量小(惯性小),在浮选过程中,颗粒会随着浮选气泡产生的小漩涡运动方向偏转,因此,微细颗粒倾向于跟随浮选气泡周围的流体流线运动而较难与浮选气泡碰撞^[27-28],从而无法形成矿物颗粒与

浮选气泡的团聚体。因此,常规的浮选方法难以有效回收微细粒矿物。改善微细粒矿物浮选的主要方法有:

1) 捕收剂对微细粒矿物表面的疏水化处理

矿物表面的疏水化处理是矿物浮选至关重要的环节,疏水后的矿物颗粒能黏附到浮选气泡上,提高矿物颗粒和浮选气泡黏附的概率。微细粒矿物颗粒具有较大的比表面积,较易发生表面氧化^[29],通常需要消耗大量的捕收剂,导致目的矿物和脉石分离困难^[30]。在浮选中,添加还原剂或分散剂等化学方法和强搅拌、磨矿、超声等机械方法可有效抑制微细粒矿物表面的氧化,从而改善疏水捕收剂在微细粒矿物表面吸附,使矿物表面有效疏水,疏水后的微细粒矿物颗粒更易黏附到浮选气泡上,从而实现有效浮选。

2) 强化微细粒浮选中的流体动力效应

目前针对增大微细粒矿物颗粒与浮选气泡的碰撞概率已有深入研究并开发了各种技术。其中根据浮选动力学的研究表明,在一定的粒度范围内,固体颗粒的浮选速率常数 K 如式(1)所示。

$$K \propto \frac{d_p^n}{d_b^m} \quad (1)$$

式中, d_p 、 d_b 分别为矿物颗粒和浮选气泡的直径; n 、 m 分别等于1和2的经验常数^[21,31]。

由式(1)可知,提高矿物颗粒与浮选气泡碰撞的概率可以通过减小浮选气泡尺寸或增大矿物表观粒径来实现,由此派生出微泡浮选技术和各种颗粒团聚强化细粒浮选技术。

减小气泡尺寸可以提高微细粒矿物浮选回收率。微泡浮选法包括电解浮选法^[32]、溶解气体浮选法(DAF)^[32-33]、空化法^[34]和各类微泡发生技术等。电解浮选法旨在通过电解方法产生微小气泡以提高其与疏水矿物颗粒碰撞几率而提高疏水微细颗粒的矿化效率,从而提高浮选回收率。但是该方法有极大局限性,比如所产气体量有限、电极材料腐蚀和电解水需能耗,因此该方法在矿物浮选体系实际应用极少^[35-36]。DAF法即通过在液相体系内通入饱和空气,使空气在矿物表面原位成核,表面产生如霜化般的气泡后实现矿化。DFA浮选法能有效避免颗粒与气泡碰撞和黏附的需求,即 P_c 和 P_a 均可视为1,因而疏水颗粒的浮选效率极高,然而由于受溶气量的限制,该法主要用于需浮矿物含量极低的体系,所以DAF法主要用于与环境相关废水处理。溶解气体浮选以及水动力空化,在外力作用下(搅拌)可产生微气泡,通过溶解气体浮选,矿浆中超压导致更多的空气分子溶解。当压力释放时,这些微气泡直接在疏水化的微细粒矿物

表面形成,消除了矿物颗粒和气泡的碰撞和附着过程,因此,可有效提高微细粒矿物的浮选回收率^[37]。气核浮选可以应用于两种情况,一是湍流微浮选^[38],通过静态管式混合器中强流体动力促使微泡产生和疏水颗粒高效矿化。该方法将输入的空气在调浆后的矿浆中分散成微小气泡,确保微泡在微细粒矿物颗粒表面的快速黏附,并形成矿化微泡的团聚体,促进了团聚体与矿浆的快速分离。以MicroCelTM浮选柱为代表的微泡浮选技术已在浮选工业流程中得到广泛的商业应用^[39]。Concorde和StackCell矿化-分离式浮选机实现了矿物颗粒和浮选气泡碰撞-附着在反应器中实现,而矿化的疏水颗粒在分离器中实现和亲水脉石矿物进行分离,Jameson反应-分离设计最初在澳大利亚实现了一体化的开发^[40]:高压下在反应器的密闭空间中将空气注入浮选矿浆,确保在最佳条件下增加矿物颗粒与气泡碰撞和黏附的概率,形成的矿物颗粒-气泡团聚体随后进入湍流度较低的分选器中避免颗粒与气泡的分离,并被输送到泡沫区进行矿物颗粒浮选回收。反应器中高压条件及其在分离器中的释放促进了疏水化矿物表面微气泡成核(疏水矿物表面纳米和微米级气泡的形成),进一步增加颗粒与气泡碰撞和黏附的概率。由此可见,浮选中气泡与颗粒碰撞/黏附和矿物浮选回收两个重要阶段均可采用两级反应器-分离浮选机进行优化。浮选柱或空气喷射水力旋流器回收微细粒矿物也有较大潜能。浮选柱通过中-尾矿部分返回增加矿物颗粒-气泡碰撞概率提高其回收率和泡沫层添加清洗水降低脉石矿物夹带致使脉石落回到矿浆中,进而提高精矿品位^[41]。二是将微气泡作为浮选载体与常规气泡结合使用,该方法相对简单,可在现有浮选流程中使用。研究表明,文丘里给矿器的空化作用可以在疏水颗粒表面形成微纳气泡,浮选柱中文丘里给矿器的应用显著提高了细粒煤的浮选性能^[42]。对于直接用文丘里分布器矿化的体系,由于微泡提升力小,上升速度慢,导致浮选时间长,因此在实际应用中,需要引入二次充气来实现高效浮选^[43]。该装置充分利用新鲜气泡快速兼并机理实现微泡-超细颗粒团聚体与常规浮选气泡的有效矿化^[44]。

3) 增大矿物颗粒表观粒径

微细粒矿物浮选可以通过增大矿物颗粒表观粒径,从而增大矿物颗粒和泡沫碰撞及黏附的概率实现。增大微细粒矿物粒径的方法主要有选择性凝聚、剪切絮凝、选择性絮凝、油团聚、载体法、疏水性团聚等^[45-47]。其中,选择性凝聚通过在矿浆中添加电解质、

改变pH值降低颗粒之间静电排斥力选择性团聚微细粒目的矿物,而选择性絮凝则是利用高分子絮凝剂选择性吸附在目的矿物表面通过高分子链把微细颗粒连接在一起。通常电解质凝聚形成较紧密的聚集体而高分子絮凝形成极为松散的团聚体。研究表明,微细粒黄铁矿和方铅矿等硫化矿物以及氧化矿物在它们的等电点,即Zeta电位为零的pH值能促使微细矿粒团聚,进而提高这些微细矿粒的浮选回收率^[48]。选择性絮凝通过高分子桥接把多个微细矿物颗粒团聚在一起,极大地改善了微细粒矿物的浮选^[49]。因此选择性絮凝浮选本质上是微细矿物颗粒团聚体的浮选,例如使用絮凝剂聚丙烯酰胺能增大赤铁矿、锡石、方解石、石英、钛铁矿、红土等不同微细粒矿物粒径,实现微细粒矿物的有效浮选,絮凝浮选已成功应用于微细粒低品位铜矿的浮选回收^[50-51]。引入表面活性剂能有效增强微细矿粒的团聚,例如当阴离子表面活性剂和阳离子絮凝剂吸附到矿物表面时,ZnO颗粒会发生强烈絮凝;添加非离子絮凝剂时,MgO颗粒也观察到类似效果^[52]。最近研究发现,引入新型油包水乳液疏水黏合剂能有效絮凝微细粒矿物,该油包水乳液由盐水溶液紧密堆积并通过油薄膜包覆而成^[53]。这些通过新型疏水黏合剂絮凝后的聚集体基本完全可逆,聚集体体积和强度较大,通过机械筛分可有效分离聚集体与分散亲水性颗粒。

微细颗粒载体浮选是通过胶体吸引力让微细颗粒附着于粗颗粒表面以增加欲浮微细颗粒的表观粒度,从而能有效提高微细粒矿物浮选回收率。有报道采用粒径为90~150 μm的聚苯乙烯颗粒作为载体,油酸钠作为捕收剂,能显著提高微细粒菱锌矿的回收率,并发现油酸钠吸附在微细粒菱锌矿表面使之疏水后,疏水的菱锌矿通过疏水相互作用力吸附在聚苯乙烯颗粒上,从而提高菱锌矿-聚苯乙烯颗粒团聚体与气泡的碰撞和黏附概率,有效地提高微细粒菱锌矿的浮选回收率。然而,上述载体浮选所得精矿还需实行载体和微细粒目的矿物的分离,从而使流程复杂化和影响精矿品位。

微细粒矿物可通过疏水相互作用形成团聚体(即增大矿物表观粒径)^[54]。与上述增大矿物颗粒表观粒径的方法不同,疏水性团聚是依靠强疏水性捕收剂在亲水的矿物表面吸附,辅以矿物表面强疏水特征,疏水后矿物颗粒间的强疏水作用力能有效克服颗粒之间的静电斥力而团聚成大的聚集体,增大矿物表观粒径。同时疏水的矿物表面易诱发气核在其表面析出,气核可充当桥连进一步促进疏水矿物颗粒之间的团

聚^[55]。气核强化疏水性团聚是微细粒矿物增大表观粒径最直接、经济、环保的方法,所形成的团聚体本身非常疏水,可大幅提高微细粒矿物浮选回收率。

研究表明,十二烷基硫酸钠(SDS)和十二烷基胺(DDA)捕收剂分别在pH为3.5和pH为10的矿浆中能有效促进微细粒铝土矿的疏水性团聚,在相应的pH条件下,SDS和DDA通过静电和特性吸附到铝土矿表面,使铝土矿表面疏水而诱发的疏水力促使微细粒矿物的团聚^[56]。油酸钠在一定浓度下能有效团聚微细粒菱锰矿,而且油酸钠浓度对微细粒菱锰矿的表观粒径和团聚体形态影响较大,其浓度越高,团聚体表观粒径越大,团聚体越规则。研究发现菱锰矿的疏水性与油酸钠的吸附密度密切相关,单分子层吸附密度越高就越有助于提高矿物颗粒之间的疏水吸引力,从而导致更显著的疏水性团聚而提高微细粒菱锰矿的浮选回收率^[57]。微细粒高岭土吸附DDA后也能发生强烈团聚,团聚体的大小与高岭土颗粒表面Zeta电位成正比,这一现象与经典的胶体相互作用力(DLVO)理论计算结果相反,而研究揭示团聚行为与DDA在高岭土颗粒表面的吸附以及矿物颗粒表面的疏水性密切相关,由此可以推断DDA对微细粒高岭土的团聚属于典型的疏水性团聚^[58]。

上述论述表明,捕收剂是微细粒矿物疏水性团聚的核心,然而采用捕收剂对微细粒矿物直接疏水性团聚的报道较为鲜见。通常采用捕收剂诱导微细粒矿物疏水性团聚的挑战在于捕收剂药剂消耗大,药剂在矿物表面吸附选择性差等,由此开发出了下述新型强疏水性捕收剂用于促进微细粒矿物的疏水性团聚势。

2 开关型捕收剂的设计

近年来,双子型表面活性剂因其表面活性大受到人们的极大关注^[59-60],但鲜有双子型表面活性剂在选矿领域的应用,精确控制双子型表面活性剂结构并理解双子型表面活性剂与矿物表面的相互作用仍然是现代化学面临的最重要的挑战之一。截止目前,非共价相互作用组合的双子型表面活性剂(伪双子型表面活性剂)应用于矿物浮选的研究尚处于空白。

最近在油水分离领域的研究表明,由静电相互作用力为主导的阴阳离子自组装形成的表面活性剂体系中,双子型表面活性剂的结构和性能可以通过温度、光照或pH等外部因素进行调控^[61],使其在浮选的不同阶段发挥特有作用。受此启发,这类分子结构被初次用于设计强疏水新型捕收剂分子^[62]。针对微细粒CuO矿浮选的难题,研究表明可以通过质子化

的TETA和去质子化的OA之间的极性基静电作用,组装成具有伪双子型结构的pH响应开关型捕收剂T-OA。如图3所示,在强碱性条件下,OA去质子化形成的 OA^- 与质子化的TETA通过静电吸引形成伪双子型结构的T-OA,该分子具有极强的捕收性能,粗选时可在很低浓度下团聚微细粒CuO提高其浮选回收率。在酸性及弱碱性条件下进行精选,油酸质子化导致T-OA解组装,主要以油酸分子和TETA离子的形式在溶液中存在,此时TETA能有效络合脉石表面

和矿浆中的铜离子,大幅降低铜离子对脉石矿物的活化,从而抑制脉石矿物的上浮,提高精矿中铜的品位。

因此,开关型捕收剂可定义为伪双子型捕收剂,其分子结构及表面和界面活性可以通过外部刺激(如温度^[63-64]、pH^[65-66]或 CO_2/N_2 ^[67-70]等)进行调控,实现捕收性能和选择性能的高效优化。开关型捕收剂除了对目的矿物的强捕收性能和高选择性能外,还可以通过施加外部刺激实现其对浮选槽中浮选泡沫稳定性的调控。

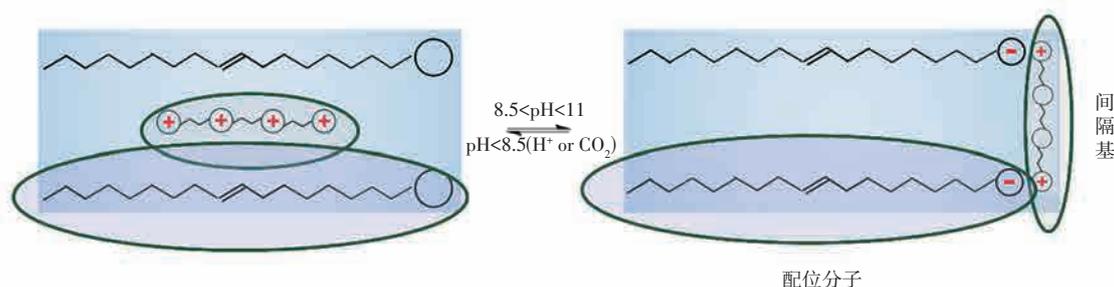


图3 开关型捕收剂设计的示意图^[62]

Fig. 3 Schematic diagram of molecular structure of switchable collectors^[62]

2.1 开关型捕收剂T-OA的基本性质

新型开关型捕收剂T-OA是以TETA为间隔基,在碱性条件下,TETA端头的两个质子化的 $-\text{NH}_3^+$ 和两个油酸末端去质子化的羧基通过静电相互作用组装而成,形成疏水双尾巴长碳链结构的伪双子型捕收剂(图3)^[71]。这类捕收剂与传统的单链捕收剂相比,具有更高的界面活性、CMC更低和疏水性更强的特征。

为了更好地证明伪双子型表面活性剂比相应单链表面活性剂具有更好的界面活性、更低的表面张力

和CMC,采用悬滴表面张力测试法研究了pH为5和10的条件下,新型开关型捕收剂T-OA浓度及不同pH对 5×10^{-5} mol/L T-OA溶液表面张力的影响,结果如图4所示。图4(a)中,在pH为10的条件下,T-OA浓度为 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}$ mol/L时,溶液表面张力随T-OA浓度增加而急剧下降,当浓度等于或高于 1×10^{-3} mol/L时,表面张力维持在20 mN/m水平,可以发现T-OA在pH为10的条件下的CMC约为0.1 mmol/L,远低于油酸的2.64^[72]或2.1 mmol/L^[73]的CMC值。而在pH为5的条件下,T-OA溶液的表

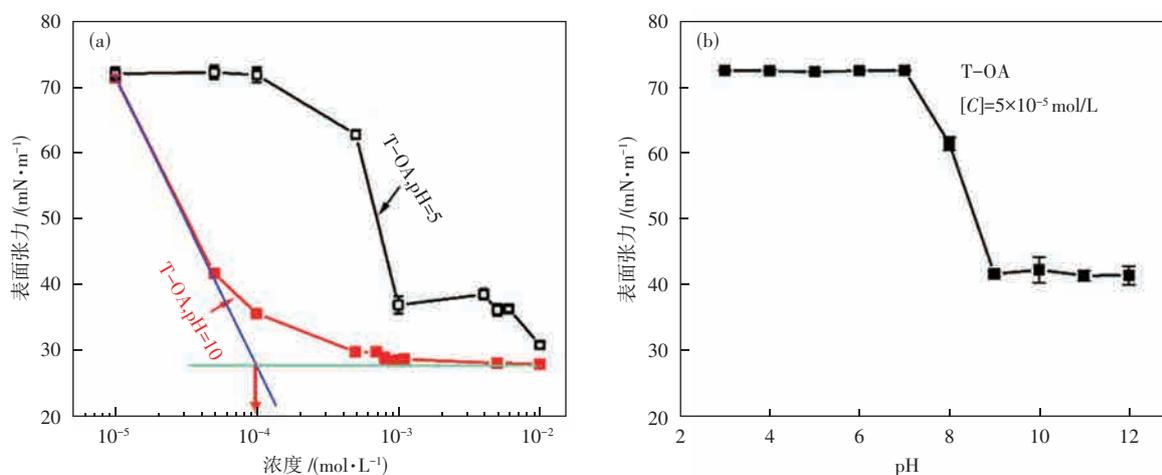


图4 pH对0.05 mmol/L T-OA溶液表面张力的影响^[62]

Fig. 4 Effects of pH on surface tension of 0.05 mmol/L T-OA solutions^[62]

面张力在浓度超过 1×10^{-4} mol/L时才开始随其浓度增加而降低,并在浓度为 1×10^{-3} mol/L时稳定在35 mN/m水平,其相应的CMC约为2 mmol/L,与文献报道油酸的CMC非常接近,可见在pH为5的条件下,T-OA已经解组装为TETA和油酸分子,其中TETA并不具有任何表面活性^[62]。图4(b)显示0.05 mmol/L T-OA溶液在碱性条件下具有更高的表面活性,当 $pH \leq 7$ 时,T-OA溶液表面张力稳定在72 mN/m左右;而 $pH > 7$ 时,T-OA溶液表面张力随pH增加急剧下降,直到 $pH \geq 9$ 时,T-OA表面张力恒定在42 mN/m左右。图4(b)的结果再次证实T-OA的pH开关性能,是一种潜在的优良捕收剂。

2.2 开关型捕收剂 T-OA 的应用

为了证实新型开关型捕收剂T-OA的强疏水性,采用FBRM原位粒度测量技术研究了T-OA对微细粒CuO颗粒疏水性团聚的影响,其结果如图5所示。在pH为10的条件下, 5×10^{-5} mol/L T-OA能显著疏水性团聚微细粒CuO颗粒,CuO平均弦长从14 μm 增加到50 μm ,而T-OA在pH为5条件下对微细粒CuO

的疏水性团聚明显弱于pH为10的条件。研究发现,CuO颗粒表面的带电性在pH为10的T-OA溶液中明显大于在pH为5的溶液中,在pH为10条件下CuO经T-OA处理后具有更强的团聚性,说明在此条件下CuO颗粒之间以疏水引力为主导。图5的插图也显示T-OA在pH为10条件下处理后的CuO表面比在pH为5条件下处理后的CuO表面更疏水,相应的接触角分别为 112° 和 63° ,可见颗粒间的疏水力在pH为10的T-OA溶液中远强于在pH为5的溶液中,疏水力克服静电斥力使微细粒CuO颗粒团聚。T-OA具有伪双子型结构并具有更高的疏水性,T-OA的极性头基有效吸附在CuO表面,而疏水长碳链双尾巴则朝向溶液,使CuO表面具有强疏水性^[74-75]。同时通过调节pH从5到10,发现T-OA对微细粒CuO的疏水性团聚效果与pH为10条件下T-OA直接处理相似,并且调节pH从10到5,同时发现T-OA对微细粒CuO的疏水性团聚效果与pH为5条件下T-OA直接处理类似,此发现说明T-OA对微细粒CuO疏水性团聚效果随pH可逆,证实了捕收剂T-OA的可逆开关性。

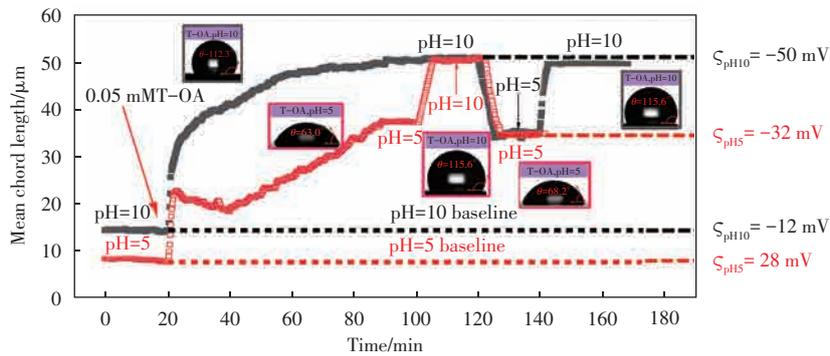


图5 pH为5和10条件下,含有0.05 mmol/L T-OA 1 wt% CuO悬浮液的FBRM测试结果^[62]

Fig. 5 Results of FBRM measurement on suspensions of 1 wt% CuO with 0.05 mmol/L T-OA at pH 5 and 10^[62]

为了验证开关型捕收剂T-OA具有强捕收性能和高选择性能转换的pH可控性,研究了开关型捕收剂T-OA对微细粒CuO和SiO₂人工混合矿中CuO的浮选分离的行为。在pH为5时,开关型捕收剂T-OA的强选择性源于T-OA解组装后的TETA能与矿浆溶液中的铜离子形成可溶性络合物^[76-77],从而阻碍溶液中铜离子对SiO₂表面的活化,同时从T-OA解组装的油酸对CuO有一定的捕收性。

为了说明T-OA解组装后的TETA对铜离子活化后的SiO₂有抑制作用,试验采用Cu(NO₃)₂活化SiO₂,用捕收剂T-OA在pH为5和10条件下对SiO₂进行浮选试验,并对比单分子捕收剂油酸在pH为10条件下对铜离子活化后的SiO₂进行浮选试验,同时

对相应条件下处理后SiO₂表面进行接触角测试,结果如表1所示。由表1可知,在pH为10时,T-OA和

表1 捕收剂0.05 mmol/L T-OA(pH为5和10)和0.1 mmol/L OA(pH为10)浮选经0.1 mmol/L Cu(NO₃)₂活化后的SiO₂的回收率和接触角变化^[62]

Table 1 Recovery and contact angle change of SiO₂ in flotation using 0.05 mmol/L T-OA (pH 5 and 10) and 0.1 mmol/L OA (pH 10) as collectors after activation of SiO₂ by 0.1 mmol/L Cu(NO₃)₂^[62]

条件	SiO ₂ 回收率/%	接触角/($^\circ$)
T-OA, pH=5	33.23	24.7
T-OA, pH=10	39.32	28.4
OA, pH=10	72.88	68.5

油酸分别浮选经 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 活化后 SiO_2 的浮选回收率分别为39.32%和72.88%,说明T-OA对铜离子活化后的 SiO_2 的捕收能力明显比油酸离子的捕收能力弱。在pH为5条件下,T-OA浮选经 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 活化后 SiO_2 的浮选回收率进一步降低至33.23%(该回收率可视为机械夹带)。由此可见,T-OA在pH为5和10条件下对铜离子活化后的 SiO_2 均无捕收能力。接

触角试验结果进一步证实了浮选试验结果。

T-OA用量为 5×10^{-5} mol/L,对质量比为1:1的CuO和 SiO_2 微细粒人工混合矿进行浮选分离试验研究。如图6所示,试验流程为一次粗选和一次精选。粗选阶段称作阶段I,精选阶段称作阶段II。微细粒CuO和 SiO_2 人工混合矿浮选分离结果如图7所示。

在粗选阶段,调节浮选矿浆pH为10, 5×10^{-5} mol/L

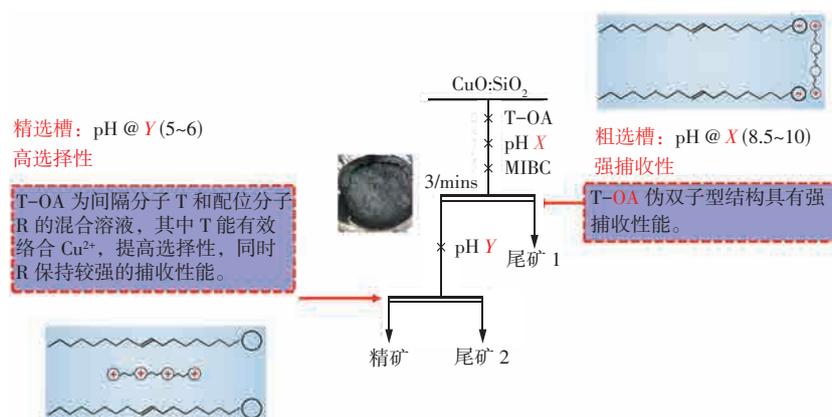


图6 浮选分离CuO和 SiO_2 人工混合矿流程^[62]

Fig. 6 Flotation separation CuO and SiO_2 artificial mixed ore process^[62]

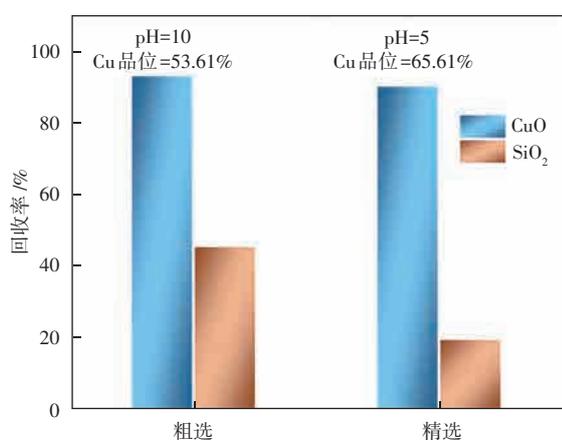


图7 0.05 mmol/L T-OA CuO和 SiO_2 人工混合矿浮选分离结果^[62]

Fig. 7 Results of 0.05 mmol/L T-OA flotation separation of CuO and SiO_2 artificial mixed ore^[62]

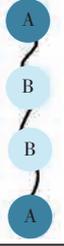
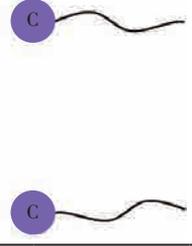
T-OA浮选分离质量比为1:1的微细粒CuO和 SiO_2 人工混合矿,获得浮选精矿CuO回收率和Cu品位分别为92.92%和53.61%,充分显示了T-OA的强捕收性能,而 SiO_2 的回收率也达到45.09%,预示T-OA对铜活化的 SiO_2 也由一定的捕收能力。利用捕收剂T-OA的开关性能,在精选阶段,调节浮选矿浆pH为5,此时T-OA伪双分子型结构在矿浆溶液中打开成OA和TETA,TETA能有效络合矿浆中及 SiO_2 表面活化的

铜离子,最大程度降低铜离子对 SiO_2 的活化,从而抑制 SiO_2 的浮选,因此,在不影响最终精矿CuO浮选回收率的情况下,Cu品位得到显著提高,精矿中 SiO_2 的回收率显著下降至19.14%。

综上所述,新型捕收剂T-OA能通过调节pH实现强捕收性能和高选择性能的转化,T-OA在碱性条件下具有伪双分子型结构,对微细粒CuO具有较强的捕收能力,在酸性及弱碱性条件下油酸质子化成油酸分子,伪双分子型结构消失,T-OA以油酸分子和TETA离子在溶液中存在,此时油酸分子仍是CuO的有效捕收剂。由于解离出的TETA能络合溶液中 SiO_2 表面的铜离子,从而大幅降低铜离子对 SiO_2 的活化,可有效抑制油酸对 SiO_2 的浮选,提高精矿中铜的品位,实现高选择性分离。更为突出的是使用伪双分子型T-OA能显著降低捕收剂用量,实现微细粒CuO的高效回收。开关型捕收剂T-OA的设计思路新颖,为微细粒氧化矿新型捕收剂的开发设计提供了新的方向和思路。开关型捕收剂可以拓展为通过改变间隔基分子和配位疏水分子中的极性基团和碳链数目来实现不同类型开关型捕收剂的组装,其中间隔基分子可包含两个或多个整合配位基团和配位疏水分子末端的极性基团可以是一 NH_4 、一 COOH 、一 SO_3H 、一 PO_4 、一 CO_3 、一 SH 等极性基,具体可参考表2^[78-79]。伪双

表2 可应用于开关型捕收剂的极性基团

Table 2 Polar functional groups suitable for application in switching collectors

配位基团	间隔分子	配位分子	配位基团
-NH ₄			-COOH
-SO ₃ H			-OH
-PO ₄			-AsO ₃ H
-CO ₃			-CSS
-ROCSSH			-PSSONH ₄
-SO ₄ H			-NH ₄
-SH			-SO ₃ H
-RPO ₄ H			-SH

注: A、B为间隔基分子的配位基团, C为配位分子的配位基团; A和B可以相同, 也可以不同; 而配位可以通过A和C或者B和C可逆弱相互作用实现。

子结构是由间隔基分子两端头和配位疏水分子末端带相反电荷极性基团之间的静电吸引或氢键作用组装而成。设计该类捕收剂的基本原则是间隔基解组装后能高效抑制脉石矿物的浮选, 而配位分子则仍是有用矿物的有效捕收剂, 如EDTA和油酸分子的组合。

3 结论与展望

1) 细粒矿物的高效分离仍是浮选技术面临的挑战, 选择性疏水团聚技术为提高微细粒矿物的浮选性能提供了新途径。开关型捕收剂T-OA应用于微细粒氧化铜矿的浮选, 能够通过诱导疏水性团聚增大氧化铜矿物的表观粒径, 减少浮选药剂用量, 并有效分离微细粒CuO和SiO₂。同时也为开发新型开关型捕收剂用于提高矿物浮选回收率和实现矿物浮选分离提供了新的方向。

2) 开关型捕收剂可以拓展为通过改变间隔基分子和配位疏水分子中的极性基团和碳链数目来实现不同类型开关型捕收剂的组装, 并采用调控不同的pH值或外部刺激对开关型捕收剂的伪双型子结构进行“开”和“关”的调控, 以达到对不同矿物体系的高效捕收和浮选分离。

3) 新型开关型捕收剂T-OA的开发和设计给选矿药剂的开发和设计提供了新的方向和新的思路, 拓宽了捕收剂分子设计的范围, 开拓了伪双型表面活性剂在选矿领域应用的新篇章, 为开发下一代浮选捕收剂提供了崭新的思路。

参考文献

[1] TAO D. Role of bubble size in flotation of coarse and fine particles: a review[J]. Separation Science and Technology, 2005, 39(4): 741-760.
 [2] WANG L, PENG Y, RUNGE K, et al. A review of

entrainment: mechanisms, contributing factors and modelling in flotation[J]. Minerals Engineering, 2015, 70: 77-91.
 [3] FENG D, ALDRICH C. Effect of particle size on flotation performance of complex sulphide ores[J]. Minerals Engineering, 1999, 12(7): 721-731.
 [4] SCHUBERT H. On the optimization of hydrodynamics in fine particle flotation[J]. Minerals Engineering, 2008, 21(12/13/14): 930-936.
 [5] AHMED N, JAMESON G J. The effect of bubble size on the rate of flotation of fine particles[J]. International Journal of Mineral Processing, 1985, 14(3): 195-215.
 [6] ARRIAGADA S, ACUNA C, VERA M. New technology to improve the recovery of fine particles in froth flotation based on using hydrophobized glass bubbles[J]. Minerals Engineering, 2020, 156: 106364. DOI: 10.1016/j.mineng.2020.106364.
 [7] DOBBY G S, FINCH J A. Particle-size dependence in flotation derived from a fundamental model of the capture process[J]. International Journal of Mineral Processing, 1987, 21(3/4): 241-260.
 [8] AHMED N, JAMESON G J. Flotation kinetics[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 1989, 5(1/2/3/4): 77-99.
 [9] PYKE B, FORNASIERO D, RALSTON J. Bubble particle heterocoagulation under turbulent conditions[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2003, 265(1): 141-151.
 [10] YOON R H. The role of hydrodynamic and surface forces in bubble-particle interaction[J]. International Journal of Mineral Processing, 2000, 58(1/2/3/4): 129-143.
 [11] YOON R H, LUTTRELL G H. The effect of bubble size on fine coal flotation[J]. Coal Preparation, 1986, 2(3): 179-192.
 [12] JAMESON G J. Advances in fine and coarse particle flotation[J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 2010, 49(4): 325-330.
 [13] CHIPFUNHU D, ZANIN M, GRANO S. Flotation behaviour of fine particles with respect to contact angle[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2012, 90(1a): 26-32.
 [14] PARKINSON L, RALSTON J. Dynamic aspects of small bubble and hydrophilic solid encounters[J]. Advance Colloid Interface Science, 2011, 168(1/2): 198-209.
 [15] FARROKHPAY S, FILIPPOV L, FORNASIERO D. Flotation of fine particles: a review[J]. Mineral

- Processing and Extractive Metallurgy Review, 2021, 42(7): 473-483.
- [16] SIVAMOHAN R. The problem of recovering very fine particles in mineral processing-a review[J]. International Journal of Mineral Processing, 1990, 28(3/4): 247-288.
- [17] MIETTINEN T, RALSTON J, FORNASIERO D. The limits of fine particle flotation[J]. Minerals Engineering, 2010, 23(5): 420-437.
- [18] FUERSTENAU D W. A century of research leading to understanding the scientific basis of selective mineral flotation and design of flotation collectors[J]. Mining, Metallurgy & Exploration, 2019, 36(1): 3-20.
- [19] GAO Z Y, JIANG Z Y, SUN W, et al. Typical roles of metal ions in mineral flotation: a review[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2021, 31(7): 2081-2101.
- [20] GAUDIN A M, SCHUHMANN JR R, SCHLECHTEN A W. Flotation kinetics. II. the effect of size on the behavior of galena particles[J]. Journal of Physical Chemistry, 1942, 46(8): 902-910.
- [21] SUTHERLAND K L. Physical chemistry of flotation. XI. kinetics of the flotation process[J]. Journal of Physical Chemistry, 1948, 52(2): 394-425.
- [22] REAY D, RATCLIFF G A. Removal of fine particles from water by dispersed air flotation-effects of bubble size and particle-size on collection efficiency[J]. Canadian Journal of Chemical Engineering, 1973, 51(2): 178-185.
- [23] NGUYEN A V, GEORGE P, JAMESON G J. Demonstration of a minimum in the recovery of nanoparticles by flotation: theory and experiment[J]. Chemical Engineering Science, 2006, 61(8): 2494-2509.
- [24] BENZAAZOUA M, BUSSIERE B, KONGOLO M, et al. Environmental desulphurization of four Canadian mine tailings using froth flotation[J]. International Journal of Mineral Processing, 2000, 60(1): 57-74.
- [25] MBAMBA C K, HARRISON S T L, FRANZIDIS J P, et al. Mitigating acid rock drainage risks while recovering low-sulfur coal from ultrafine colliery wastes using froth flotation[J]. Minerals Engineering, 2012, 29: 13-21.
- [26] MANOUCHEHRI H R, FARROKHPAY S. Flotation of fine particles-is it the question of power input and bubble size within the cell[C]//Canadian Institute of Mining, Metallurgy Petroleum. IMPC, Quebec, Canada, 2016.
- [27] DAI Z F, FORNASIERO D, RALSTON J. Particle-bubble collision models-a review[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2000, 85(2/3): 231-256.
- [28] LEISTNER T, PEUKER U A, RUDOLPH M. How gangue particle size can affect the recovery of ultrafine and fine particles during froth flotation[J]. Minerals Engineering, 2017, 109: 1-9.
- [29] PEASE J D, CURRY D C, YOUNG M F. Designing flotation circuits for high fines recovery[J]. Minerals Engineering, 2006, 19(6/7/8): 831-840.
- [30] CLARKE P, FORNASIERO D, RALSTON J, et al. A study of the removal of oxidation products from sulfide mineral surfaces[J]. Minerals Engineering, 1995, 8(11): 1347-1357.
- [31] YOON R H, LUTTRELL G H. The effect of bubble size on fine particle flotation[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 1989, 5(1/2/3/4): 101-122.
- [32] PALANIANDY P, ADLAN M N, AZIZ H A, et al. Application of dissolved air flotation(DAF)in semi-aerobic leachate treatment[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 157(2/3): 316-322.
- [33] RODRIGUES R T, RUBIO J. DAF-dissolved air flotation: potential applications in the mining and mineral processing industry[J]. International Journal of Mineral Processing, 2007, 82(1): 1-13.
- [34] ZHOU Z A, XU Z H, FINCH J A, et al. On the role of cavitation in particle collection in flotation: a critical review. II [J]. Minerals Engineering, 2009, 22(5): 419-433.
- [35] MEROUANI S, HAMD AOUI O, REZGUI Y, et al. Modeling of ultrasonic cavitation as an advanced technique for water treatment[J]. Desalination and Water Treatment, 2015, 56(6): 1465-1475.
- [36] STRASBERG M. Onset of ultrasonic cavitation in tap water[J]. The Journal of the Acoustical Society of America, 1959, 31(2): 163-176.
- [37] YALCIN T, BYERS A. Dissolved gas flotation in mineral processing[J]. Mineral Processing Extractive Metallurgy Review, 2006, 27(2): 87-97.
- [38] RULYOV N N. Turbulent microflotation of ultrafine minerals[J]. Mineral Processing Extractive Metallurgy, 2008, 117(1): 32-37.
- [39] YOON R H, LUTTRELL G H, ADEL G T, et al. The application of microcelTM column flotation to fine coal cleaning[J]. Coal Preparation, 1992, 10(1/2/3/4): 177-188.
- [40] HARBORT G, DE BONO S, CARR D, et al. Jameson cell fundamentals: a revised perspective[J]. Minerals

- Engineering, 2003, 16(11): 1091-1101.
- [41] ATTIA Y A. The physical chemistry of mineral-reagent interactions in sulfide flotation[J]. International Journal of Mineral Processing, 1981, 8(1): 94-96.
- [42] XIONG Y, PENG F. Optimization of cavitation venturi tube design for pico and nano bubbles generation[J]. International Journal of Mining Science, 2015, 25(4): 523-529.
- [43] HUANG J. Enhancing gold recovery from nevada double refractory gold ores using a novel dual bubble generator[J]. Engineering, Materials Science, 2018. DOI: 10.7939/R3NK36M9N.
- [44] LI H, AFACAN A, LIU Q, et al. Study interactions between fine particles and micron size bubbles generated by hydrodynamic cavitation[J]. Minerals Engineering, 2015, 84: 106-115.
- [45] DU Y, MENG Q, YUAN Z, et al. Impact of acid surface pretreatment on the hydrophobic agglomeration of micro-fine ilmenite and titanite in flotation[J]. Minerals Engineering, 2024, 218: 109050. DOI: 10.1016/j.mineng.2024.109050.
- [46] ZHAO L, LU S, CHEN M, et al. Study on the agglomeration process of polybutadiene latex based on a polymer agglomerating agent[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2024, 63(22): 9811-9822.
- [47] WANG C, WANG P, TAN X, et al. Selective aggregation of fine quartz by polyaluminum chloride to mitigate its entrainment during fine and ultrafine mineral flotation[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 279: 119606. DOI: 10.1016/j.seppur.2021.119606.
- [48] FARROKHPAY S. Rheology of titania pigment slurry[J]. Applied Rheology, 2012, 22(5): 55285. DOI: 10.3933/AppRheol-22-55285.
- [49] SONG S, LOPEZ VALDIVIESO A, REYES BAHENA J L, et al. Floc flotation of galena and sphalerite fines[J]. Minerals Engineering, 2001, 14(1): 87-98.
- [50] FARROKHPAY S, FILIPPOV L. Aggregation of nickel laterite ore particles using polyacrylamide homo and copolymers with different charge densities[J]. Powder Technology, 2017, 318: 206-213.
- [51] ARUNA V A J, SHENDE S M. Floc-flotation of chalcopyrite from a low grade Cu-Zn ore[C]// Proceeding of the International Seminar on Mineral Processing Technology, India. 2006: 265-269.
- [52] SADOWSKI Z, POLOWCZYK I. Agglomerate flotation of fine oxide particles[J]. International Journal of Mineral Processing, 2004, 74(1/2/3/4): 85-90.
- [53] VAN NETTEN K, BORROW D J, GALVIN K P. Fast agglomeration of ultrafine hydrophobic particles using a high-internal-phase emulsion binder comprising permeable hydrophobic films[J]. Industrial Engineering Chemistry Research, 2017, 56(38): 10658-10666.
- [54] YOON R H, YORDAN J L. Zeta-potential measurements on microbubbles generated using various surfactants[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1986, 113(2): 430-438.
- [55] LONG Q R, WANG H, JIANG F, et al. Enhancing flotation separation of fine copper oxide from silica by microbubble assisted hydrophobic aggregation[J]. Minerals Engineering, 2022, 189: 107863. DOI: 10.1016/j.mineng.2022.107863.
- [56] HU Y H, DAI J. Hydrophobic aggregation of alumina in surfactant solution[J]. Minerals Engineering, 2003, 16(11): 1167-1172.
- [57] ZOU S, WANG S, ZHONG H, et al. Hydrophobic agglomeration of rhodochrosite fines in aqueous suspensions with sodium oleate[J]. Powder Technology, 2021, 377: 186-193.
- [58] HU Y, LIU L Y, MIN F F, et al. Hydrophobic agglomeration of colloidal kaolinite in aqueous suspensions with dodecylamine[J]. Colloids Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects, 2013, 434: 281-286.
- [59] ZANA R, XIA J. Gemini surfactants: synthesis, interfacial and solution-phase behavior, and applications[M]. Boca Raton: CRC Press, 2003.
- [60] PATIAL P, CHANDEL M. Synthesis, characterization & evaluation of cationic gemini surfactants: synthesis of surfactants[D]. Amritsar: Guru Nanak Dev University, 2016.
- [61] LIU L F, ZHANG M S, LU Z G, et al. Molecular structure-tuned stability and switchability of CO₂-responsive oil-in-water emulsions[J]. Journal of Colloid Interface Science, 2022, 627: 661-670.
- [62] LONG Q, WANG H, WANG X, et al. A novel switchable collector for selective flotation of fine copper oxide from silica[J]. Minerals Engineering, 2023, 199: 108104. DOI: 10.1016/j.mineng.2023.108104.
- [63] YANG B Q, DUHAMEL J. Extraction of oil from oil sands using thermo responsive polymeric surfactants[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(10): 5879-5889.
- [64] LI Z, RICHTERING W, NGAI T. Poly

- (N-isopropylacrylamide)microgels at the oil-water interface: temperature effect[J]. *Soft Matter*, 2014, 10(33): 6182-6191.
- [65] LU H S, SHI Q P, WANG B G, et al. Spherical-to-wormlike micelle transition in a pseudogemini surfactant system with two types of effective pH-responsive groups[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, 494: 74-80.
- [66] WANG X F, SHI Y, GRAFF R W, et al. Developing recyclable pH-responsive magnetic nanoparticles for oil-water separation[J]. *Polymer*, 2015, 72: 361-367.
- [67] LU Y, LI R, MANICA R, et al. Enhancing oil-solid and oil-water separation in heavy oil recovery by CO₂-responsive surfactants[J]. *AIChE Journal*, 2021, 67(1): e17033. DOI: 10.1002/aic.17033.
- [68] LU Y, SUN D J, RALSTON J, et al. CO₂-responsive surfactants with tunable switching pH[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 557: 185-195.
- [69] ZHANG M S, NAN Y L, LU Y, et al. CO₂-responsive surfactant for oil-in-water emulsification and demulsification from molecular perspectives[J]. *Fuel*, 2023, 331: 125773. DOI:10.1016/j.fuel.2022.125773.
- [70] CHEN X Y, MA X R, YAN C, et al. CO₂-responsive O/W microemulsions prepared using a switchable superamphiphile assembled by electrostatic interactions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 534: 595-604.
- [71] SAKAI H, OKABE Y, TSUCHIYA K, et al. Catanionic mixtures forming gemini-like amphiphiles[J]. *Journal of Oleo Science*, 2011, 60(11): 549-555.
- [72] MAHIEU N, CANET D, CASES J M, et al. Micellization of sodium oleate in D₂O as probed by proton longitudinal magnetic relaxation and self-diffusion measurements[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 2002, 95(4): 1844-1846.
- [73] XU P P, WANG Z Z, XU Z H, et al. Highly effective emulsification/demulsification with a CO₂-switchable superamphiphile[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, 480: 198-204.
- [74] ZHANG S Y, HUANG Z Q, WANG H L, et al. Flotation performance of a novel Gemini collector for kaolinite at low temperature[J]. *International Journal of Mining Science and Technology*, 2021, 31(6): 1145-1152.
- [75] 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.
- [76] KELEBEK S, TUKEL C. The effect of sodium metabisulfite and triethylenetetramine system on pentlandite-pyrrhotite separation[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 1999, 57(2): 135-152.
- [77] LI Z H, CHANG P H, JIANG W T. Mechanisms of Cu(2+), triethylenetetramine(TETA), and Cu-TETA sorption on rectorite and its use for metal removal via metal-TETA complexation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 373: 187-196.
- [78] MENGER F M, KEIPER J S. Gemini surfactants[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2000, 39(11): 1906-1920.
- [79] WANG L, LIU P, LAI X J, et al. Effect of spacer on surface activity and foam properties of betaine gemini surfactants[J]. *Tenside Surfactants Detergents*, 2019, 56(3): 222-230.

(本文编辑 刘水红)