

doi: 10. 20239/j. issn. 1671-9492. 2025. 02. 001

浮选药剂的产品设计与工程

钟 宏^{1,2}

(1. 中南大学 化学化工学院, 长沙 410083;

2. 锰资源高效清洁利用湖南省重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 简述了浮选药剂的发展历程与产业现状, 认为新一代浮选捕收剂的特征结构可能是具有 R_1-X-R_2-Y 结构通式的双极性捕收剂。论述了浮选药剂产品设计与工程的研究内涵, 指出目前浮选药剂的研究重点与发展趋势是: 1) 加强药剂构效关系与分子设计理论与方法研究, 设计并开发具有特异选择性的药剂新产品, 以实现复杂矿物的精细分离和矿产资源的高效利用; 2) 加强药剂间的协同作用与配方产品设计的研, 通过药剂组合的配方产品应用以改善生产技术经济指标, 满足不同企业矿石性质的差异性需求, 实现一矿一药; 3) 研究开发高效低毒的浮选药剂及其绿色制备技术, 尽量减少药剂生产和应用过程对环境的影响; 4) 加强浮选药剂应用的工程化技术研究, 通过浮选药剂新产品的应用简化浮选工艺流程, 促进浮选技术的发展。

关键词: 浮选药剂; 分子设计; 产品设计与工程

中图分类号: TD923

文献标志码: A

文章编号: 1671-9492(2025)02-0001-07

Product Design and Engineering of Flotation Reagents

ZHONG Hong^{1,2}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Hunan Provincial Key Laboratory of Efficient and Clean Utilization of Manganese Resources,
Changsha 410083, China)

Abstract: The development history and industrial status of flotation reagents are briefly described, and it is believed that the characteristic structure of the new generation of flotation collectors may be a bipolar collector with the general structural formula of R_1-X-R_2-Y . The research connotation of product design and engineering of flotation reagent is discussed, and it is pointed out that the current research focus and development trends of flotation reagents are: 1) Strengthening the research on the structure-activity relationship, molecular design theory and methods of reagents, designing and developing new reagents with specific selectivity to achieve fine separation of complex minerals and efficient utilization of mineral resources; 2) Strengthening the research on the synergistic effect between reagents and the design of formulated products, improving the production technology and economic indicators through the application of reagent combination formulated products, to meet the different needs of ore properties of different enterprises, and finally realize the goal of “one mine, one reagent”; 3) Researching and developing high-efficiency and low-toxic flotation reagents and their green preparation technology to minimize the impact of reagent production and application processes on the environment; 4) Strengthening the research on engineering technology for the application of flotation reagents, simplifying the flotation process through the application of new flotation reagents, and promoting the development of flotation technology.

Key words: flotation reagents; molecular design; product design and engineering

收稿日期: 2024-12-06

基金项目: 国家自然科学基金面上基金资助项目(52074354); 中央引导地方科技发展资金项目(23ZYQD296)

作者简介: 钟 宏(1961—), 男, 浙江龙泉人, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事资源化工方向的研究。

1 浮选药剂发展历程及产业现状

1.1 浮选药剂发展历程

浮选药剂在矿产资源高效利用中具有举足轻重的地位,正如布拉托维奇所述“没有药剂就没有浮选,没有浮选就没有现代矿业”^[1]。D W富尔斯特璘在2000年《浮选百年》一文中对浮选药剂的发展历程进行了简要而精辟的评述,指出浮选技术伴随着浮选药剂的发明而发展^[2]。王淀佐院士将浮选药剂的发展归纳为油类捕收剂、黄药水溶性离子型捕收剂和硫氨酯非离子极性捕收剂三个发展阶段,并将浮选药剂结构-性能关系与分子设计作为他一生的梦想,由于他在该领域的突出成就而荣获国际矿物加工终身成就奖^[3-5]。

浮选药剂的发展历程可以大致分为四个阶段:

第一阶段是1860年至20世纪初,提出了“全油浮选法”,使用烃类油或油脂等油类捕收剂实现辉钼矿、石墨等疏水性矿物的浮选分离与富集。该阶段以烃类油捕收剂为特征,可看作是浮选药剂的初始阶段。

第二阶段是20世纪20年代至50年代,是浮选药剂迅速发展的一个时期,黄原酸盐(黄药)和硫代磷酸盐(黑药)被用于硫化矿浮选捕收剂,脂肪酸皂、脂肪酸以及烷基硫酸钠等被用于氧化矿及非金属矿浮选。同时,松油起泡剂、重铬酸钾、氰化物等抑制剂以及硫酸铜活化剂等浮选药剂在该时期也相继投入工业应用,奠定了现代浮选药剂的工业基础。该阶段捕收剂以水溶性离子型捕收剂为主要特征,其中1925年黄药捕收剂的发明开创了现代浮选工业,可以说是浮选药剂研究的第一个里程碑。

第三阶段是20世纪50年代至80年代,以1954年陶氏化学研究开发的Z-200硫氨酯捕收剂为起点,相继研究开发出黄原酸酯、黑药酯、硫氮及硫氮酯、甲苯胂酸与苄基胂酸、苯乙烯膦酸、烃基羟肟酸、醚胺等大量选择性较好的捕收剂产品以及丙二醚醇等高效起泡剂,同时,巯基乙酸、淀粉、羧甲基纤维素等有机抑制剂以及聚丙烯酰胺、聚丙烯酸等高分子絮凝剂相继获得工业应用,极大地促进了浮选技术的发展。该阶段捕收剂以非离子型极性捕收剂为主要特征,其中,1954年Z-200硫氨酯捕收剂开创了高选择性非离子型极性捕收剂研究之先河,在全世界铜矿浮选中获得成功应用,可以认为是浮选药剂研究的第二个里程碑。

第四阶段是20世纪末至今的30余年里(1990~2025),随着分子力学、分子动力学、量子化学特别是密度泛函理论(DFT)等计算方法在浮选药剂分子设

计中得到越来越普遍的应用,有关浮选药剂构效关系的建立以及浮选药剂在矿物界面吸附机理研究日趋深入,浮选药剂的分子结构修饰与功能强化研究引人注目。在硫化矿捕收剂方面,研究开发了异硫氰酸酯法合成N-烯丙基硫氨酯、N-炔氧羰基硫氨酯和N-炔氧羰基硫脲并实现工业化应用^[6-11]。针对黄药捕收剂异味消除与功能强化,研究开发出醚基黄药、硫醚基黄药、酰胺基黄药、硫脲基黄药、羟基硫氨酯与硫氨酯基黄药等系列捕收剂^[12-17]。在氧化矿捕收剂方面,阳离子捕收剂在醚胺、二胺结构的基础上出现了Gimini双季铵盐、有机硅双胺、有机硅季铵盐以及醚基偕胺肟等强疏水性捕收剂,其中Gimini双季铵盐具有典型的双子星座结构尤为引人注目^[18-21]。羟肟酸螯合捕收剂的研究深受关注,相继开发出环己基甲基羟肟酸和对叔丁基苯甲羟肟酸、醚基羟肟酸、硫醚基羟肟酸、酰胺基羟肟酸以及N取代异羟肟酸等系列捕收剂^[22-28],此外,苯甲羟肟酸与硝酸铅反应生成的金属有机络合物对黑钨矿浮选展现了优良的浮选性能并获得工业应用^[29-30]。尽管该阶段研究开发的捕收剂种类繁多,但尚无一个药剂能达到黄药和硫氨酯的行业地位和影响力。就捕收剂结构特征探讨而言,笔者认为,新一代浮选捕收剂的特征结构可能是具有 R_1-X-R_2-Y 结构通式的双极性捕收剂(式中 R_1 、 R_2 为疏水基,X、Y为亲水基或亲固基,且至少一个为亲固基)。双极性捕收剂具有两个亲固基(即双配体捕收剂)或者一个亲水基和一个亲固基,可通过基团间的协同作用强化捕收性能,同时,双极性捕收剂具有两个疏水链,可以更好地实现捕收剂的疏水-亲水平衡调控。

1.2 我国浮选药剂产业现状及其面临的问题与挑战

我国是资源大国,对浮选药剂的需求强劲。改革开放以来,我国浮选药剂产业获得了迅猛发展。至今为止,我国现有选矿药剂企业100余家,生产和销售400多种不同用途的浮选药剂产品。主要包括:以黄药、黑药、乙硫氮、硫氨酯、黄原酸酯和硫氮酯为主体产品的硫化矿浮选捕收剂系列产品;以油酸、氧化石蜡皂、石油磺酸及烷基硫酸盐、烃基羟肟酸、有机磷(膦)酸以及脂肪胺等为代表的氧化矿浮选捕收剂系列产品;以松油醇、高碳醇、醚醇、脂肪酸酯及其复配产品等为主体的起泡剂系列产品;以淀粉、羧甲基纤维素、腐殖酸、磺化木质素、聚丙烯酰胺、聚丙烯酸为主体的水溶性高分子系列产品。此外浮选药剂尚涉及大量的无机化工和有机化工原料及其配方产品,例如水玻璃、硫化钠、六偏磷酸钠等浮选抑制剂,硫酸铜、硝

酸铅、磷酸乙二胺等活化剂,以及石灰、碳酸钠、硫酸等pH调整剂。

近年来,随着世界经济持续深度调整和中国经济发展进入新常态,全球矿产资源需求增速显著下降,浮选药剂产业也面临着新的发展机遇与挑战。一方面,国家对矿产资源的重大需求,特别是我国难处理复杂矿石高效利用对新型高效浮选药剂的重大需求必将促进浮选药剂行业的技术发展,同时,国家日益提高的环保和安全要求也对环保型浮选药剂及其绿色合成技术提出了新的需求与挑战,诸如苄基胂酸、氰化钠、重铬酸钾等性能优良但毒性较大的浮选药剂产品已逐渐退出市场。另一方面,我国浮选药剂行业长期属于行业管理,游离于化工和资源行业边缘,企业生产规模偏小且分散,低端产品产能严重过剩,新产品研发能力低,生产工艺自动化水平不高,部分产品生产过程环境污染严重,安全隐患较大。因此,我国浮选药剂行业的技术水平亟待提升。

2 浮选药剂产品设计与工程的研究内涵

2.1 产品设计与工程概念的提出

产品设计与工程(Product Design and Engineering, PDE)通常也称产品设计或产品工程,是2000年左右由美国Princeton大学韦潜光(JAMES WEI)教授、Minnesoda大学CUSSLER教授等为代表的国际知名学者提出,他们提议在化学工程专业课程中增加产品设计或产品工程内容,以满足工业部门对高性能、高附加值产品开发的知识需求,认为“产品工程”可能是继单元操作、“三传一反”之后化学工程的第三个范式(Paradigm)^[31-34]。我国学者也十分重视化学产品工程这一新兴学科的兴起与发展,分别从各自的研究方向出发相继发表了一些评述性论文,并多次组织召开学术研讨会,进行化学产品工程学科内涵与发展趋势的探讨^[35-38]。

产品设计与工程的理念是基于用户和新工艺需求设计新的或改进的产品,其基本内容包括:以认识产品性能与功能要求为起点,依据对产品结构与性能(功能)关系的深入了解,优化设计产品的多层次结构及配伍方案;依据对制备过程与产品结构关系的深入了解,结合过程效能分析、环境影响分析、原材料供应分析等提出合理的生产制备过程^[31]。一般而言,化学产品工程包括分子产品工程、配方产品工程和绿色柔性制造技术^[35]。

目前,化学产品工程已成为化学工程学的

一个新方向,但由于化学品种类众多,性质各异,有关化学产品工程的学科内涵及共性理论等问题尚有不少困惑,在学术界和企业界对产品工程的认知也存在较大差异。但无疑地,产品设计与工程理念的提出对于精细化工产品的研究开发具有重大意义和作用。

2.2 浮选药剂产品设计与工程的研究内涵

浮选药剂产品设计与工程的主要研究内容包括:分子设计、配方产品设计、产品制造工程和产品应用工程。

1) 浮选药剂的构效关系与分子设计

分子设计内涵包括功能设计、结构设计和合成设计,即根据用户及市场需求确定药剂产品的基本功能及性能,推断并设计能体现这种功能的优化分子结构,合成该结构化合物。

分子结构与性能的相互关系是分子设计的重要基础,这种构效关系不仅仅是指分子结构与其物理化学性质的相互关系,还包括其在浮选过程应用的构效关系。我们对浮选捕收剂的分子设计方法及其基本原理进行了较为系统的分析和讨论^[39],总结了各种分子设计理论方法在开发新型浮选捕收剂和理解捕收剂结构-性能关系方面的实践应用,主要包括条件稳定常数(CSC)、分子力学(MM)、分子动力学(MD)、定量构效关系(QSAR)和密度泛函理论(DFT)。总体上,目前浮选捕收剂分子设计研究工作大体分为两类:一是利用各种理论方法去解释已有的浮选试验现象,并揭示捕收剂的结构-性能关系;二是从理论出发,进行新型捕收剂的从头分子设计,然后开展试验验证。此外,分子设计也是一种“创意”,一些有机化学基本原理如同系物原理、同分异构原理、拼合原理等在认知浮选药剂的构效关系并设计新型浮选药剂方面也颇有成效^[40]。

2) 浮选药剂的协同效应与配方产品设计

浮选过程涉及多元金属矿物或组分的分离或加工,基于不同功能、不同性能药剂间的协同效应进行配方产品设计,不仅可以满足不同企业矿石性质的差异性需求,提高技术经济指标,而且还能简化生产工艺流程,降低药剂成本。配方产品设计一般遵循“性能互补、功能配伍、经济实用”等基本原则。

性能互补原则是指通过不同性能药剂的组合达到性能互补和相辅相成的效果,这在同系物配方产品和主辅功能药剂配方产品设计中常见并行之有效。黄药复合捕收剂是性能互补的一个典型案例,短链黄药适用于易浮矿物,而长链黄药则可强化难选矿物的浮选,通过不同烃链黄药的复配可以提高精矿品位及

回收率。此外,黄药捕收剂还可与黑药、硫氨酯、巯基苯并噻唑、羟肟酸等捕收剂复合应用,不仅可以提高主金属铜、铅的选别指标,还能强化伴生金、银的综合回收。

功能配伍原则是指在配方产品设计中既要考虑各组分药剂性能的互补性和适应性,还要考虑不同药剂功能之间的协调性。例如,捕收剂与起泡剂的功能配伍是复合捕收剂配方产品设计的一个重要因素,许多捕收剂均为表面活性剂,一般具有一定的起泡性能,适度的起泡功能可以减少起泡剂用量,但过高的起泡功能则会导致泡沫量大且过于稳定而影响浮选正常操作,脂肪酸捕收剂浮选氧化矿时尤为如此,此种情况下一般需加入一定量的消泡剂组分以控制产品的起泡能力。组合抑制剂的配方产品设计中也需要考虑与捕收剂的配伍性,高选择性的捕收剂往往配合使用弱抑制能力的抑制剂,而强捕收能力的捕收剂则需使用强抑制能力的抑制剂,即所谓的“轻拉轻压、重拉重压”。

经济实用原则是指通过配方产品设计和应用以降低药剂成本、简化药剂制度、方便药剂添加使用,从而获取更好的经济和社会效益。利用石油化工、油脂化工等副产品进行浮选药剂配方产品设计能很好地降低药剂成本、实现资源综合利用,脂肪酸捕收剂是其典型案例,工业脂肪酸、氧化石蜡皂、塔尔油以及环烷酸等配方产品在氧化矿浮选中均已获成功应用。起泡剂则是另一个典型案例,利用丁辛醇装置副产的高碳醇、己内酰胺副产的X油、香精香料生产过程的副产物以及各种杂醇油制备的许多起泡剂配方产品在浮选工业获得广泛应用。

配方产品设计并非是两种或多种药剂的简单混合,而是依据药剂间的协同作用产生“1+1>2”的复配增效效应。药剂间的协同作用受多种因素影响,比较复杂。就表面活性剂而言,药剂间的协同作用不仅涉及不同类型表面活性剂的复配增效,还会涉及表面活性剂与无机/有机电解质、中性油以及水溶性高分子聚合物的相互作用及影响规律。尽管通过药剂的溶解度、表面活性及其在矿物界面共吸附机理等方面可以进行一定的理论计算和测试,配方产品的设计目前尚主要依据浮选试验数据与规律。药剂间的协同效应不仅是配方产品设计的基础,而且可为多功能基团新型药剂的分子设计提供理论与技术依据,利用拼合原理设计高效捕收剂已有成功案例。

3) 浮选药剂的产品制造工程

产品制造是产品工程的基础核心内容。作为一

种工业化学品,浮选药剂既具有精细化学品的基本特征,如小批量、多品种、间隙生产等,同时也具有鲜明的矿用化学品行业特色,即面向种类繁多的矿山和冶金企业,提供经济、高效、绿色的药剂产品。根据产品定位及使用性能和成本控制要求,浮选药剂产品一般不涉及特别复杂的合成技术,产品纯度要求也无需过高,杂质控制以不影响产品使用性能为目标。就合成路线与合成方法而言,浮选药剂的产品制造可以分为基础浮选药剂和特种浮选药剂的产品制造。

基础浮选药剂是指煤油、柴油、石油磺酸、十二烷基苯磺酸、油酸、混合脂肪酸、脂肪胺、脂肪醇以及起泡剂、抑制剂、活化剂等浮选药剂产品,其应用广泛且市场占有率较大,但这些药剂的生产部门一般不在浮选药剂行业,而是在相应的油脂化工、石油化工、有机化工和无机盐化工企业。因此,基础浮选药剂的产品制造重点在于基于产品应用性能优化的产品配方设计与生产。

特种浮选药剂是指浮选行业专门生产且仅在浮选行业应用的浮选药剂产品,主要包括黄药、黑药、硫氮、硫氨酯和羟肟酸等产品。黄药是我国产量最大的特种浮选药剂,但现有混捏机法黄药生产工艺存在挥发物损失和臭味污染等问题;羟肟酸捕收剂是我国钨、锡、稀土等战略矿产资源利用的重要捕收剂,目前羟胺法生产工艺也存在高浓度废水处理等问题,急需发展绿色高效的合成技术。近年来我们课题组开发了二硫化碳自溶剂法黄药生产新技术,实现了黄药捕收剂的连续化清洁生产。此外,浮选药剂具有精细化学品的小批量、多品种、间隙生产等基本特征,研究黄药-黄原酸酯-硫氨酯-脂肪酸-羟肟酸-氨基酸两性捕收剂等多产品的绿色柔性联产技术也是提高生产效能的重要内容。

总体而言,浮选药剂的产品制造工程是以产品为导向,以合成化学为基础,研究开发“高效、经济、绿色”的浮选药剂制备技术,结合过程效能分析、环境影响分析、原材料供应分析等提出合理的生产制备过程,研究重点在于目标产品的绿色制造技术、配方产品的一锅法合成技术以及多产品的绿色柔性联产技术及其工程放大与生产。

4) 浮选药剂的产品应用工程

大部分精细化学产品的设计开发可主要分为需求(Needs)、创意(Ideas)、筛选(Selection)、制造(Manufacturing)等四个步骤^[31]。产品设计与工程的理念强调通过产品的设计来满足市场对特定功能的需求,要求化学工程师必须从产品的需求调研开始就

积极参与产品设计的全过程,而不仅限于生产过程。这无疑是正确的,但就浮选药剂而言,产品制造并非终点,要实现产品销售还必须加强产品应用工程研究,形成以产品为导向的工程技术解决方案,才能更好地满足企业用户的特定需求。

浮选药剂的工程应用属性非常突出,一方面,矿山企业用户需求的不仅仅是药剂产品的质量指标,还包括药剂产品工程应用的技术经济指标,如精矿品位或金属含量、金属回收率及药剂成本等,因此,药剂研究与生产单位往往必须进行新药剂产品应用的试验评价及工业试验,才能提供相应的药剂产品及其工程技术解决方案。另一方面,浮选药剂与浮选工艺密切相关,一个好的浮选药剂只有在匹配的浮选工艺流程与药剂制度下才能发挥作用。硫氨酯等高选择性捕收剂的发明使浮选工艺由混合浮选逐渐向优先浮选或分步优先浮选发展。目前,基于高选择性捕收剂及抑制剂研究的“低碱度复杂硫化矿浮选技术”也日益引人注目,对于降低环境污染、提高伴生金属综合回收率具有重大作用。

浮选药剂的产品应用工程主要研究以产品为导向的工程技术解决方案,包括产品对现有工艺流程的适应性与经济性评价、基于新产品应用的新技术与新工艺流程开发、新产品与新技术的工艺经济性与环境评价等。

3 浮选药剂的重点研究领域及发展趋势

浮选药剂是以矿物分离与富集为主要功能的矿用化学品。随着社会经济的持续发展,呈“贫、细、杂”赋存特点的复杂多金属矿产资源已逐渐成为主体资源,浮选药剂的研究正面临着新的重大发展机遇与挑战。应用产品设计与工程新理念研究开发“高效、经济、绿色”的浮选产品对于实现复杂矿产资源的高效清洁开发利用至关重要。

针对国家对低品位复杂矿石高效开发与清洁利用的重大需求,目前浮选药剂的主要研究任务和发展趋势是:一是加强药剂构效关系与分子设计理论与方法研究,设计并开发具有特异选择性的药剂新产品,以实现复杂矿物的精细分离和矿产资源的高效利用;二是加强药剂间的协同作用与配方产品设计的研究,通过药剂组合的配方产品应用以改善生产技术经济指标,满足不同企业矿石性质的差异性需求,实现“一矿一药”;三是研究开发高效低毒的浮选药剂及其绿色制备技术,尽量减少药剂生产和应用过程对环境的

影响;四是加强浮选药剂应用的工程化技术研究,通过浮选药剂新产品的应用简化浮选工艺流程,促进浮选技术的发展。上述四个方面也构成了浮选药剂产品设计与工程研究的主要内容。

产品设计与工程强调的是面向市场或用户需求导向的产品创新设计,涵盖新产品的发现、设计、开发、制造与营销的全过程,范围极为广泛。就浮选药剂而言,不仅涉及浮选药剂制造工程领域,还涉及浮选药剂产品设计有关的药剂构效关系、协同效应及合成化学等基础化学研究,同时还涉及产品应用的浮选工程领域,因此,浮选药剂产品设计与工程是一个多学科交叉和融合的研究领域。通过浮选药剂分子设计、配方产品设计、产品制造和产品应用工程的系统研究与实践,以期建立浮选药剂产品设计与工程研究体系,为选矿企业提供“高效、经济、环保”的药剂产品和技术解决方案。

参考文献

- [1] BULATOVIC S M. Handbook of flotation reagents: chemistry[M]. Amsterdam: Elsevier, 2007.
- [2] D W 富尔斯特瑙,魏明安,李长根. 浮选百年[J]. 国外金属矿选矿, 2001(3): 2-9.
FUERSTENAU D W, WEI Ming'an, LI Changgen. A hundred years of flotation[J]. Metallic Ore Dressing Abroad, 2001(3): 2-9.
- [3] 王淀佐. 浮选剂作用原理及应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1982.
WANG Dianzuo. Mechanism and application of flotation reagents[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1982.
- [4] 王淀佐, 林强, 蒋玉仁. 选矿与冶金药剂分子设计[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1996.
WANG Dianzuo, LIN Qiang, JIANG Yuren. Molecular design of reagents for mineral and metallurgical processing[M]. Changsha: Central South University Press, 1996.
- [5] 王淀佐, 姚国成. 关于浮选药剂的梦想: 浮选药剂结构-性能关系和分子设计[J]. 中国工程科学, 2011, 13(3): 4-11.
WANG Dianzuo, YAO Guocheng. A dream of flotation reagents: study on relationship between structure and property of flotation reagents and molecular design[J]. Strategic Study of CAE, 2011, 13(3): 4-11.
- [6] SHERIDAN M S, NAGARAJ D R, FORNASIERO D, et al. The use of a factorial experimental design to study collector properties of N-allyl-O-alkyl thionocarbamate collector in the flotation of a copper ore[J]. Minerals Engineering, 2002, 15(5): 333-340.

- [7] 栾和林. 新型捕收剂PAC系列产品的研制与应用[J]. 有色金属, 1998, 50(1): 34-40.
LUAN Helin. Development and application of new collector PAC series products[J]. Nonferrous Metals, 1998, 50(1): 34-40.
- [8] 刘广义, 戴塔根, 钟宏, 等. T-2K捕收剂优先浮选永平铜矿的研究[J]. 矿冶工程, 2003, 23(3): 22-24.
LIU Guangyi, DAI Tagen, ZHONG Hong, et al. Studies on differential flotation of Yongping copper ores with T-2K collector[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2003, 23(3): 22-24.
- [9] HOPE G A, WOODS R, BOYDS S E, et al. A SERS spectroelectrochemical investigation of the interaction of butylethoxycarbonylthiourea with copper surfaces[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2004, 232(2/3): 129-137.
- [10] LIU G Y, ZHONG H, XIA L Y, et al. Effect of N-substituents on performance of thiourea collectors by density functional theory calculations[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(4): 695-701.
- [11] LIU G Y, ZHONG H, XIA L Y, et al. Improving copper flotation recovery from a refractory copper porphyry ore by using ethoxycarbonyl thiourea as a collector[J]. Minerals Engineering, 2011, 24: 817-824.
- [12] 钟宏, 马鑫, 林奇阳, 等. 叔丁氧基乙基二硫代碳酸盐及其制备方法和应用: CN201810891839. 7 [P]. 2019-12-31.
ZHONG Hong, MA Xin, LIN Qiyang, et al. Tert-butoxy ethyl dithiocarbonate and preparation method and application thereof: CN201810891839. 7 [P]. 2019-12-31.
- [13] HUANG X P, JIA Y, WANG S, et al. Novel sodium O-benzythioethyl xanthate surfactant: synthesis, DFT calculation and adsorption mechanism on chalcopryrite surface[J]. Langmuir, 2019, 35: 15106-15113.
- [14] 钟宏, 黄小平, 王帅, 等. 一种制备硫氨酯并联产2-巯基乙醇或O-烷硫基乙基黄原酸盐的方法: CN201810519232. 6 [P]. 2020-06-02.
ZHONG Hong, HUANG Xiaoping, WANG Shuai, et al. Method for preparing thionocarbamate and co-producing 2-mercaptoethanol or O-alkylthioethyl xanthate: CN201810519232. 6 [P]. 2020-06-02.
- [15] 钟宏, 林奇阳, 马鑫, 等. 一种无臭味酰胺基二硫代碳酸盐化合物的制备及其在浮选中的应用: CN202110264394. 1 [P]. 2021-11-30.
ZHONG Hong, LIN Qiyang, MA Xin, et al. Preparation of odorless acylamino dithiocarbonate compound and application of odorless acylamino dithiocarbonate compound in flotation: CN202110264394. 1 [P]. 2021-11-30.
- [16] LIN Q Y, WANG S, MA X, et al. O-isobutyl-N-hydroxyethyl thionocarbamate: molecular behavior and flotation mechanism to chalcopryrite[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2023, 62: 10090-10100.
- [17] LIN Q Y, YANG J, WANG S, et al. A novel bipolar surfactant, BETX, for selective flotation of chalcopryrite: folding-synergistic mechanism based on intramolecular weak interactions[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2024, 63(7): 3114-3126.
- [18] XIA L Y, ZHONG H, LIU G Y, et al. Flotation separation of the aluminosilicates from diasporite by a Gemini cationic collector[J]. International Journal of Mineral Processing, 2009, 92: 74-83.
- [19] HUANG Z Q, ZHONG H, WANG S, et al. Gemini trisiloxane surfactant: synthesis and flotation of aluminosilicate minerals[J]. Minerals Engineering, 2014, 56: 145-154.
- [20] HUANG Z Q, ZHONG H, WANG S, et al. Investigations on reverse cationic flotation of iron ore by using a Gemini surfactant: ethane-1, 2-bis(dimethyl-dodecyl-ammonium bromide) [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 257: 218-228.
- [21] YU X Y, ZHONG H, LIU G Y. Reverse flotation of diasporite from aluminosilicates by a new cationic organosilicon quaternary ammonium collector[J]. Minerals and Metallurgical Processing, 2010, 27(3): 173-178.
- [22] ZHAO G, ZHONG H, QIU X Y, et al. The DFT study of cyclohexyl hydroxamic acid as a collector in scheelite flotation[J]. Minerals Engineering, 2013, 49: 54-60.
- [23] DENG L Q, ZHONG H, WANG S, et al. A novel surfactant N-(6-(hydroxyamino)-6-oxohexyl) octanamide: synthesis and flotation mechanisms to wolframite[J]. Separation and Purification Technology, 2015, 145: 8-16.
- [24] DENG L Q, WANG S, ZHONG H, et al. A novel surfactant 2-amino-6-decanamidoheptanoic acid: flotation performance and adsorption mechanism to diasporite[J]. Minerals Engineering, 2016, 93: 16-23.
- [25] SUN Q, LU Y X, WANG S, et al. A novel surfactant 2-(benzylthio)-acetohydroxamic acid: synthesis, flotation performance and adsorption mechanism to cassiterite, calcite and quartz[J]. Applied Surface Science, 2020, 522: 146509. DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.146509.
- [26] LU Y X, WANG S, ZHONG H. Optimization of conventional hydroxamic acid for cassiterite flotation;

- application of structural modification under principle of isomerism[J]. *Minerals Engineering*, 2021, 167: 106901. DOI: 10.1016/j.mineng. 2021. 106901.
- [27] SUN Q, DONG Y, WANG S, et al. Amide group enhanced self-assembly and adsorption of thioether-containing hydroxamic acid on cassiterite surface[J]. *AIChE Journal*, 2023, 69(5): e18023. DOI: 10.1002/aic.18023.
- [28] SUN Q, WANG S, MA X, et al. Desulfurization in high-sulfur bauxite with a novel thioether-containing hydroxamic acid; flotation behavior and separation mechanism[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 275: 119147. DOI: 10.1016/j.seppur. 2021. 119147.
- [29] HAN H S, LIU W L, HU Y H, et al. A novel flotation scheme: selective flotation of tungsten minerals from calcium minerals using Pb-BHA complexes in Shizhuyuan[J]. *Rare Metals*, 2017, 36(6): 533-540.
- [30] HAN H S, XIAO Y, HU Y H, et al. Replacing Petrov's process with atmospheric flotation using Pb-BHA complexes for separating scheelite from fluorite[J]. *Minerals Engineering*, 2020, 145: 106053. DOI: 10.1016/j.mineng. 2019. 106053.
- [31] CUSSLER E L, MOGGRIDGE G D. *Chemical product design*[M]. London: Cambridge University Press, 2001.
- [32] WEI J. *Product engineering: the third paradigm of chemical engineering*[C]//Princeton University Report, 2001.
- [33] CUSSLER E L, WEI J. Chemical product engineering[J]. *AIChE Journal*, 2003, 49(5): 1072-1075.
- [34] WEI J. *Product engineering: molecular structure and properties*[M]. New York: Oxford University Press, 2007.
- [35] 钱宇, 潘吉铮, 江燕斌, 等. 化学产品工程的理论和技术[J]. *化工进展*, 2003, 22(3): 217-223.
- QIAN Yu, PAN Jizheng, JIANG Yanbin, et al. Theory and technology of chemical product engineering[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2003, 22(3): 217-223.
- [36] 李伯耿, 罗英武. 产品工程学-化学反应工程的新拓展[J]. *化工进展*, 2005, 24(4): 337-340.
- LI Bogeng, LUO Yingwu. *Production engineering: new developing space for chemical reaction engineering*[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2005, 24(4): 337-340.
- [37] 周兴贵, 李伯耿, 袁希钢, 等. 化学产品工程再认识[J]. *化工学报*, 2018, 69(11): 4497-4504.
- ZHOU Xinggui, LI Bogeng, YUAN Xigang, et al. A revisit of chemical product engineering[J]. *CIESC Journal*, 2018, 69(11): 4497-4504.
- [38] 李伯耿, 罗英武, 彭孝军. 化学产品工程的现状与趋势: 代专辑前言[J]. *化学进展*, 2018, 30(1): 1-4.
- LI Bogeng, LUO Yingwu, PENG Xiaojun. The state of the art and trends of chemical product engineering: introduction to the special issue on chemical product engineering[J]. *Progress in Chemistry*, 2018, 30(1): 1-4.
- [39] 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.
- [40] 朱建光, 朱一民. 浮选药剂的同分异构原理和混合用药[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 2011.
- ZHU Jianguang, ZHU Yimin. *Flotation reagent isomerism principle and combination reagent*[M]. Changsha: Central South University Press, 2011.

(本期编辑 刘水红)