

环己甲基羟肟酸对黑钨矿的浮选行为与吸附机理

黄建平^{1,2}, 钟宏^{1,3}, 邱显杨⁴, 王帅¹, 赵刚¹, 高玉德⁴, 戴子林⁴, 刘广义¹

(1. 中南大学 化学化工学院, 长沙 410083;

2. 中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙 410083;

3. 中南大学 有色金属资源化学教育部重点实验室, 长沙 410083;

4. 广州有色金属研究院, 广州 510651)

摘要: 通过单矿物浮选实验、吸附量、Zeta 电位和红外光谱测定, 研究环己甲基羟肟酸(CHA)和苯甲基羟肟酸(BHA)对黑钨矿的浮选行为以及环己甲基羟肟酸在黑钨矿表面的吸附机理。结果表明: 在 pH=4~12 的范围内环己甲基羟肟酸对黑钨矿的捕收能力强于苯甲基羟肟酸的; 该两种羟肟酸浮选黑钨矿优选的 pH 值为 9.0 左右, 此时, 环己甲基羟肟酸能回收 91.5% 的黑钨矿, 而苯甲基羟肟酸只能回收 68.5% 的黑钨矿。两种羟肟酸在黑钨矿表面的吸附量都随着羟肟酸用量的增大而增大, pH 值对其在黑钨矿表面吸附的影响与浮选实验结果基本一致, 且环己甲基羟肟酸在黑钨矿表面的吸附量明显大于苯甲基羟肟酸在黑钨矿的吸附量。红外光谱和 Zeta 电位变化表明, 环己甲基羟肟酸在黑钨矿表面发生了化学吸附。

关键词: 黑钨矿; 羟肟酸; 浮选; 吸附机理

中图分类号: TD923; TD952

文献标志码: A

Flotation behavior and adsorption mechanism of cyclohexyl hydroxamic acid to wolframite

HUANG Jian-ping^{1,2}, ZHONG Hong^{1,3}, QIU Xian-yang⁴, WANG Shuai¹,
ZHAO Gang¹, GAO Yu-de⁴, DAI Zi-lin⁴, LIU Guang-yi¹

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

2. School of Resources Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China;

3. Key Laboratory of Resources Chemistry of Nonferrous Metals, Ministry of Education,
Central South University, Changsha 410083, China;

4. Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510651, China)

Abstract: The flotation behavior of cyclohexyl hydroxamic acid (CHA) and benzohydroxamic acid (BHA) and the adsorption mechanism of cyclohexyl hydroxamic acid on wolframite surface were investigated through single mineral flotation experiments, adsorption capacity measurements, Zeta potential experiments and infrared spectrum analysis. The results show that the collecting ability of the cyclohexyl hydroxamic acid is stronger than that of benzohydroxamic acid at pH=4–12, and the optimal pH value in the flotation of wolframite with these two kinds of hydroxamic acids is 9.0, the maximum recovery of wolframite with cyclohexyl hydroxamic acid is 91.5%, while that with benzohydroxamic acid is only 68.5%. The adsorption capacities measurements demonstrate that the adsorption capacities of the two hydroxamic acids on wolframite surface are proportional to the dosage of hydroxamic acid, the effect of pH on the adsorption of wolframite surface agrees well with the result of flotation experiment, and the adsorption capacity of cyclohexyl hydroxamic acid onto wolframite surface is more than that of benzohydroxamic acid. Zeta potential and infrared spectrum analysis results prove that the adsorption of cyclohexyl hydroxamic acids on the wolframite surface is chemical adsorption.

Key words: wolframite; hydroxamic acid; flotation; adsorption mechanism

基金项目: 国家高技术研究计划项目(2013AA064102); 国家重点基础研究发展规划项目(2010CB735500)

收稿日期: 2012-10-26; 修订日期: 2013-01-22

通信作者: 钟宏, 教授, 博士; 电话: 0731-88830654; E-mail: zhongh@csu.edu.cn; guangyiliu@csu.edu.cn

钨是一种战略性稀有金属,被誉为“工业的牙齿”,我国是世界上钨资源最丰富的国家,不仅钨矿储量居世界第一,产量、消费量和出口量也居世界第一^[1-3]。黑钨矿是我国目前主要的钨资源开采对象,其主要选矿方法有重选法和浮选法。对于嵌布粒度细、与脉石矿物共生关系密切的黑钨矿,在磨矿中易泥化、回收率较低,采用重力选矿方法难以达到满意的选矿指标,因此,浮选法被广泛采用来回收难处理的黑钨矿^[4-5]。黑钨矿的浮选捕收剂主要有油酸、氧化石蜡皂、甲苯砷酸、混合砷酸和苯乙烯膦酸等,这些捕收剂对黑钨矿的捕收能力强,但选择性较差,造成浮选回收我国贫、细、杂黑钨矿资源时黑钨矿与其他矿物的分离效率较低,难取得满意的黑钨矿浮选指标;与此同时,其中一些捕收剂毒性较大,也限制了其在黑钨矿浮选中的应用。为此,开发新型高效黑钨矿捕收剂受到了广泛关注,其中,将羟肟酸作为黑钨矿浮选捕收剂是研究热点之一^[6-9]。羟肟酸是一种对金属离子具有高效选择性的螯合剂,已在稀土、锡石、氧化铜矿和黑钨矿浮选中用作浮选捕收剂,具有一定的捕收能力和良好的选择性^[10-15]。WU 等^[16]研究了苯甲羟肟酸(BHA)对锡石、方解石和石英的捕收性能,表明苯甲羟肟酸对锡石有很强的捕收能力,对石英几乎无捕收能力,Zeta 电位与红外光谱测试表明苯甲羟肟酸在锡石表面发生了化学吸附。朱一民等^[17]研究了萘羟肟酸、水杨羟肟酸和 2-羟基-1-萘甲羟肟酸对黑钨矿和方解石的捕收性能,结果表明,这 3 种羟肟酸对黑钨矿的捕收能力强于方解石的。朱建光等^[18]用苯甲羟肟酸作捕收剂,硝酸铅活化黑钨矿,实验结果表明:起活化作用的主要是 Pb^{2+} 和 $\text{Pb}(\text{OH})^+$ 离子,红外光谱及量子化学计算得出苯甲羟肟酸与黑钨矿表面金属离子形成 O、O 五元环螯合物。环己甲基羟肟酸(CHA)是基于浮选药剂的“同分异构”原理,将环己基取代苯甲羟肟酸中的苯基,此两种羟肟酸具有相似的结构和含有羟肟酸官能团,可能具有相似的捕收性能。因此,研究其对黑钨矿的浮选行为及吸附机理,是一个十分有意义的新课题。本文作者通过单矿物浮选实验、吸附量测试、Zeta 电位测试及红外光谱分析,比较环己甲基羟肟酸与苯甲羟肟酸对黑钨矿的捕收性能,并研究环己甲基羟肟酸在黑钨矿表面的吸附机理。

1 实验

1.1 矿样与试剂

黑钨矿取自西华山重选黑钨矿粗精矿,将人工挑选

的高纯度黑钨矿颗粒,使用实验室瓷磨机磨至粒径小于 0.074 mm,经化学分析含 71.64%(质量分数) WO_3 、8.24%(质量分数) Mn 和 12.92%(质量分数) Fe 。苯甲羟肟酸与环己甲基羟肟酸取自中南大学有色金属资源化学教育部重点实验室,纯度均高于 99%;其中,环己甲基羟肟酸是以环己甲酸甲酯、盐酸羟胺为原料,甲醇和水为溶剂,通过羟肟化反应合成的新型羟肟酸,该羟肟酸具有较强的起泡性;盐酸、氢氧化钠、硝酸铅均为分析纯;实验所用水均为一次蒸馏水。

1.2 实验设备和方法

1.2.1 单矿物浮选实验

浮选实验在容积为 40 mL 的 XFG 型挂槽式浮选机上进行,每次实验称取矿样 2.0 g,与蒸馏水混合后置于浮选槽内搅拌 1 min,加入硝酸铅活化 3 min,加入 pH 调整剂后搅拌 2 min 并用 PHS-3C 型精密 pH 计测定 pH 值后,再加入捕收剂搅拌 3 min,浮选 5 min。在浮选过程中采用手工刮泡,实验流程如图 1 所示。浮选回收率 ε 按式(1)计算:

$$\varepsilon = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_1 和 m_2 分别是泡沫产品和槽内产品的质量。

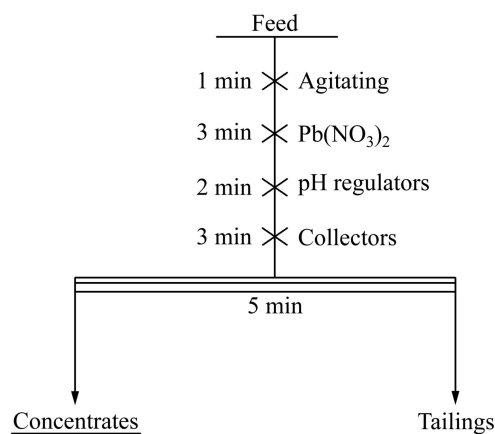


图 1 单矿物浮选流程

Fig. 1 Flowsheet of single mineral flotation experiment

1.2.2 吸附量测定

药剂与矿物作用的吸附量采用日本岛津总有机碳分析仪(TOC-V_{CPH})测定,每次称取 0.5 g 黑钨矿,加入与浮选相对应的药剂浓度于 25 °C 恒温振荡 8 h,离心后取上层清液进行测定,然后计算黑钨矿对药剂的吸附量。

1.2.3 Zeta 电位测试

将黑钨矿用玛瑙研钵研磨至粒径小于 5 μm ,每次

称取 40 mg 黑钨矿置于 100 mL 烧杯中,加入 40 mL 蒸馏水,用盐酸或氢氧化钠调节 pH 值,加入一定浓度的调整剂或捕收剂,在磁力搅拌器上搅拌 15 min,并用 PHS-3C 型精密 pH 计测定 pH 值后,采用美国贝克曼库尔特公司生产的 Coulter Delsa440SX 型 Zeta 电位分析仪测定矿物表面的 Zeta 电位。对每个样品测量 3 次,取其平均值。

1.2.4 红外光谱测定

药剂与矿物作用前后的红外光谱在 Nicolet FTIR-740 型傅里叶变换红外光谱仪上采用溴化钾压片法进行测试,波数范围为 $400\sim4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。矿物用玛瑙研钵研磨至粒径小于 $2\text{ }\mu\text{m}$,与单矿物浮选相同顺序的加药方式加入一定量药剂搅拌,离心所得固体经真空干燥后进行红外光谱检测。纯矿物磨细后直接进行红外光谱检测。

2 结果与讨论

2.1 羟肟酸对黑钨矿浮选行为的影响

固定羟肟酸用量为 150 mg/L,硝酸铅用量为 45 mg/L,考察苯甲羟肟酸(BHA)和环己甲基羟肟酸(CHA)在不同矿浆 pH 值条件下对黑钨矿可浮性的影响,结果如图 2 所示。由图 2 可知,在实验 pH 范围内环己甲基羟肟酸对黑钨矿的捕收能力明显强于苯甲羟肟酸对黑钨矿的捕收能力,在矿浆 pH 值为 8~11 范围内环己甲基羟肟酸对黑钨矿有较好的可浮性,在 pH=9 时黑钨矿的回收率达到 91.5%,此时苯甲羟肟酸对黑钨矿的回收率只有 68.5%。

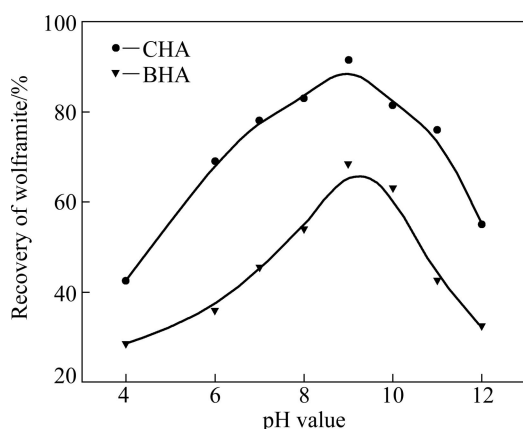


图2 羟肟酸浓度为 150 mg/L、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 浓度为 45 mg/L 时矿浆 pH 值对黑钨矿可浮性的影响

Fig. 2 Effect of pH value on floatability of wolframite at hydroxamic acid concentration of 150 mg/L and $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ concentration of 45 mg/L

为了进一步考察这两种羟肟酸对黑钨矿捕收能力的影响,在 pH 为 9 时进行羟肟酸用量实验,结果如图 3 所示。由图 3 可知:羟肟酸用量增大时,黑钨矿的回收率逐渐增大,当羟肟酸的质量浓度从 25 mg/L 增加到 200 mg/L 时,环己甲基羟肟酸对黑钨矿的回收率从 40.05% 增加到 96.2%,而苯甲羟肟酸对黑钨矿的回收率只从 15.5% 增加到 80.8%,在羟肟酸用量一定的条件下,环己甲基羟肟酸对黑钨矿的回收率比苯甲羟肟酸的上升趋势更大。由此可见,环己甲基羟肟酸对黑钨矿的捕收能力比苯甲羟肟酸的强。

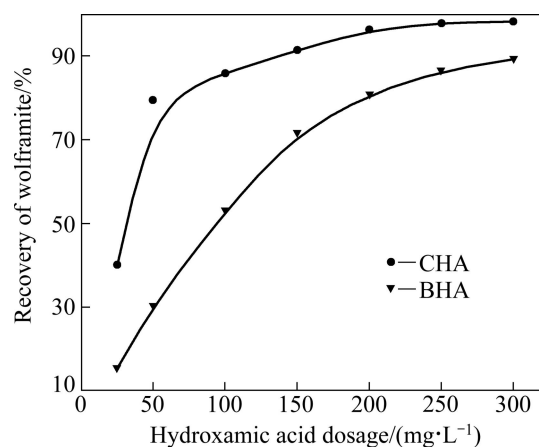


图3 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 浓度为 45 g/L 时羟肟酸用量对黑钨矿可浮性的影响

Fig. 3 Effect of hydroxamic acid dosage on floatability of wolframite at $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ concentration of 45 mg/L

2.2 羟肟酸在黑钨矿表面的作用机理

2.2.1 羟肟酸在黑钨矿表面吸附量的测定

两种羟肟酸在黑钨矿表面的吸附量与 pH 值的关系如图 4 所示。由图 4 可知:当固定羟肟酸用量为 150 mg/L、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 用量为 45 mg/L 时,在整个 pH 值范围内,黑钨矿对环己甲基羟肟酸的吸附量明显高于对苯甲羟肟酸的吸附量;在 pH 值小于 9 时,黑钨矿对两种羟肟酸吸附量随 pH 值的增大急剧上升,环己甲基羟肟酸在 pH=9 时在黑钨矿表面的吸附量最大;而苯甲羟肟酸在 pH 值为 8~9 时吸附量较大,当 pH 值大于 9 后,两种羟肟酸在黑钨矿表面的吸附量都随 pH 增大逐渐减小。比较图 4 与图 2 可知,当 pH 值在 9 附近时,两种羟肟酸在黑钨矿表面的吸附量达到最大,同时黑钨矿浮选回收率也达到最大值,此时矿浆 pH 一般在药剂的 pK_a 附近,药剂解离达到平衡,即矿浆中羟肟酸分子与羟肟酸离子浓度一致,可能发生了离子分子共吸附^[19]。

为了进一步考察两种羟肟酸用量对吸附量的影

响, 在 pH 值为 9 时, 两种羟肟酸在黑钨矿表面的吸附量与药剂初始浓度的关系如图 5 所示。由图 5 可知, 随着羟肟酸初始质量浓度的增加, 黑钨矿对两种药剂的吸附量都不断增加, 但黑钨矿对环己甲基羟肟酸的吸附比苯甲羟肟酸更大, 这进一步说明了环己甲基羟肟酸是一种比苯甲羟肟酸更优良的黑钨矿捕收剂。

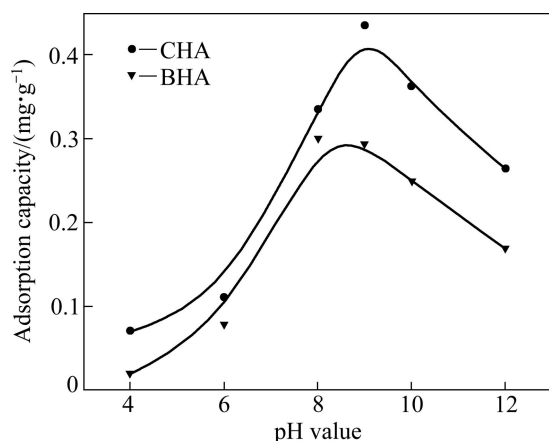


图 4 羟肟酸浓度为 150 mg/L、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 浓度为 45 mg/L 时羟肟酸在黑钨矿表面的吸附量与 pH 值的关系

Fig. 4 Relationship between adsorption capacity of hydroxamic acid on wolframite surface and pH value at hydroxamic acid concentration of 150 mg/L and $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ concentration of 45 mg/L

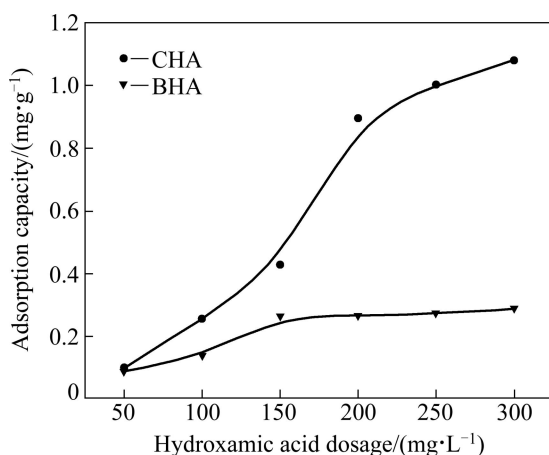


图 5 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 浓度为 45 g/L 时羟肟酸在黑钨矿表面的吸附与羟肟酸用量的关系

Fig. 5 Relationship between adsorption capacity of hydroxamic acid on wolframite surface and hydroxamic acid dosage at $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ concentration of 45 mg/L

2.2.2 羟肟酸与黑钨矿作用的 Zeta 电位测试

在浮选体系中, 矿物表面电性的变化, 主要是矿物表面离子在水中与极性水分子相互作用, 发生溶解、

解离或者吸附溶液中的某种离子所引起的。矿物表面与不同药剂作用时的吸附程度不同, 会引起矿物表面的电性差异。Zeta 电位作为胶体颗粒的重要参数已经在很多领域如原料性能分析、选矿和生物领域得到了广泛的应用^[20-22]。测定黑钨矿表面与羟肟酸作用时矿物表面的动 Zeta 位, 可以说明黑钨矿表面吸附捕收剂的差异性。

黑钨矿溶解度较大, 在水中易发生电离。黑钨矿与羟肟酸作用前后的 Zeta 电位曲线如图 6 所示。由图 6 中曲线 4 可知, 在整个实验 pH 范围内, 黑钨矿表面均带负电, 这是黑钨矿表面晶格 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 的离子半径小于 WO_4^{2-} 的离子半径, 且水化能更大, Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 优先溶于水中, 使得矿物表面 WO_4^{2-} 过剩的缘故。由图 6 中曲线 4~6 可知, 羟肟酸的加入对黑钨矿的 Zeta 电位有一定影响, 在整个实验 pH 范围内, 黑钨矿 Zeta 电位发生负移, 但环己甲基羟肟酸使其负移程度明显比苯甲羟肟酸的大。由曲线 1~3 可知, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 的加入使黑钨矿表面的 Zeta 电位整体发生正移, 可能是吸附了 Pb^{2+} 的缘故, 加入 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 后再加羟肟酸, 黑钨矿表面 Zeta 电位发生负移, 但往负方向移动的程度比不加 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 更明显, 且环己甲基羟肟酸负移的趋势比苯甲羟肟酸的明显。由此表明: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 使黑钨矿表面的 Zeta 电位发生正移, 有利于带负电的羟肟酸离子吸附在黑钨矿表面; 环己甲基羟肟酸与黑钨矿作用后的 Zeta 电位较苯甲羟肟酸与黑钨矿作用后的低, 说明环

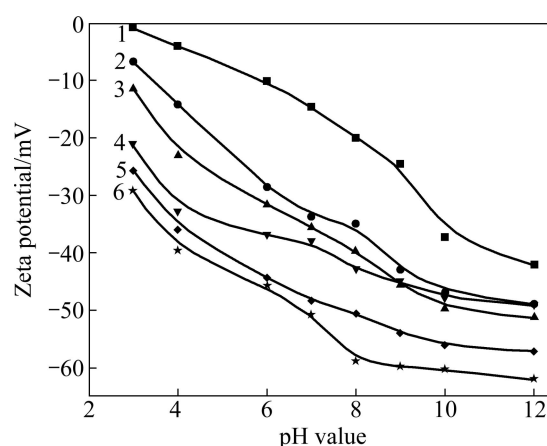


图 6 羟肟酸浓度为 150 mg/L、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 浓度为 45 mg/L 时羟肟酸与黑钨矿作用前后 Zeta 电位与 pH 值的关系

Fig. 6 Zeta potentials as function of pH value before and after interaction of hydroxamic acid with wolframite at hydroxamic acid concentration of 150 mg/L and $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ concentration of 45 mg/L: 1 — Wolframite+ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; 2 — Wolframite+ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ +BHA; 3 — Wolframite+ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ +CHA; 4 — Wolframite; 5—Wolframite+BHA; 6—Wolframite+CHA

己甲基羟肟酸的吸附作用较苯甲基羟肟酸的强,有利于黑钨矿的浮选,与浮选规律相吻合。

2.2.3 羟肟酸与矿物作用的红外光谱分析

为了进一步考察环己甲基羟肟酸在黑钨矿表面的吸附形式,采用红外光谱研究其对黑钨矿的捕收作用。图7所示为环己甲基羟肟酸的红外光谱图。其中, $3\ 200\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰是 N—H 和 O—H 伸缩振动峰相叠加的结果,为羟肟酸的特征峰; $3\ 035\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 N—H 基伸缩振动峰, $2\ 924$ 和 $2\ 753\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 C—H 伸缩振动峰; $1\ 076$ 、 $1\ 042$ 和 $1\ 020\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 N—O 振动分裂的 3 个吸收峰; $1\ 627\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 C=O 羰基伸缩振动峰。

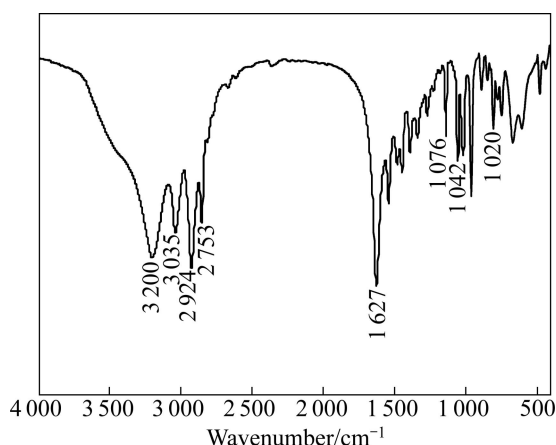


图7 环己甲基羟肟酸的红外光谱

Fig. 7 Infrared spectrum of cyclohexyl hydroxamic acid

图8和9所示分别为 $2\ 500\sim 4\ 000\text{ cm}^{-1}$ 和 $450\sim 2\ 000\text{ cm}^{-1}$ 范围内黑钨矿与环己甲基羟肟酸作用前后的红外光谱。已知图8中曲线2为黑钨矿的红外光谱,与标准谱图相一致^[23]。将图8中曲线2和3进行对比发现,黑钨矿加与不加硝酸铅的红外光谱非常相似;将图8中曲线2和4对比发现,加入环己甲基羟肟酸后,分别在 $2\ 929$ 和 $2\ 856\text{ cm}^{-1}$ 处左右出现了明显的吸收峰,为环烷基中的 C—H 伸缩振动峰,而环己甲基羟肟酸在 $3\ 200\text{ cm}^{-1}$ 处 N—H 和 O—H 伸缩振动峰和 $3\ 035\text{ cm}^{-1}$ 处的 N—H 基伸缩振动峰基本消失。将图8中曲线4和5进行对比可知,加入 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 再加入环己甲基羟肟酸后也在 $2\ 921$ 和 $2\ 846\text{ cm}^{-1}$ 处出现了环己基中的 C—H 伸缩振动峰,而原环己甲基羟肟酸中在 $3\ 200\text{ cm}^{-1}$ 处的 N—H 和 O—H 伸缩振动峰和 $3\ 035\text{ cm}^{-1}$ 处的 N—H 基伸缩振动峰也基本消失。

图9表明,加入环己甲基羟肟酸后黑钨矿表面在 $1\ 625\text{ cm}^{-1}$ 处左右出现了明显的吸收峰,其为环己甲基羟肟酸中的 C=O 羰基伸缩振动峰。因此,从上述

环己甲基羟肟酸与黑钨矿表面作用前后的红外吸收峰变化可知,环己甲基羟肟酸在黑钨矿表面发生了化学吸附。

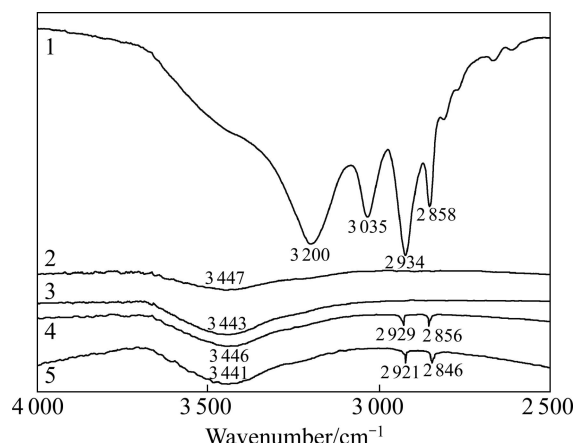


图8 pH值为9.0、波数范围为 $2\ 500\sim 4\ 000\text{ cm}^{-1}$ 下黑钨矿与药剂作用前后的红外光谱

Fig. 8 Infrared spectra of wolframite with reagents at pH value of 9.0 and wavenumber of $2\ 500\sim 4\ 000\text{ cm}^{-1}$: 1—Cyclohexyl hydroxamic acid; 2—Wolframite; 3—Wolframite+ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; 4—Cyclohexyl hydroxamic acid+wolframite; 5—Cyclohexyl hydroxamic acid+wolframite+ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

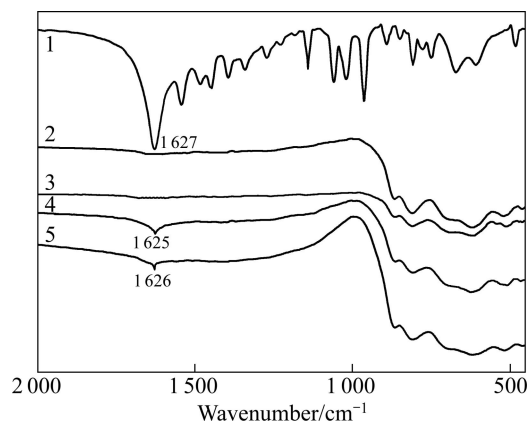


图9 pH值为9.0、波数范围为 $450\sim 2\ 000\text{ cm}^{-1}$ 下黑钨矿与药剂作用前后的红外光谱

Fig. 9 Infrared spectra of wolframite with reagents at pH value of 9.0 and wavenumber of $450\sim 2\ 000\text{ cm}^{-1}$: 1—Cyclohexyl hydroxamic acid; 2—Wolframite; 3—Wolframite+ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; 4—Cyclohexyl hydroxamic acid+wolframite; 5—Cyclohexyl hydroxamic acid+wolframite+ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

3 结论

1) 在 $\text{pH}=4\sim 12$ 的范围内环己甲基羟肟酸对黑钨矿的捕收能力强于苯甲基羟肟酸的; 该两种羟肟酸浮选

黑钨矿优选的 pH 值为 9.0 左右, 此时, 环己甲基羟膦酸能回收 91.5% 的黑钨矿, 而苯甲羟膦酸只能回收 68.5% 黑钨矿。

2) 环己甲基羟膦酸和苯甲羟膦酸在黑钨矿表面的吸附量都随着羟膦酸用量的增加而增大, pH 值对它们在黑钨矿表面吸附的影响与浮选实验结果基本一致, 但环己甲基羟膦酸在黑钨矿表面的吸附量明显大于苯甲羟膦酸在黑钨矿表面的吸附量。

3) 环己甲基羟膦酸与黑钨矿作用后黑钨矿的 Zeta 电位下降, 且黑钨矿的红外光谱中出现了环己甲基羟膦酸的 C—H 和 C=O 特征吸收峰, 而环己甲基羟膦酸原有的 N—H 和 O—H 伸缩振动峰基本消失, 这表明环己甲基羟膦酸在黑钨矿表面发生了化学吸附。

REFERENCES

- [1] 高建新, 张芬萍, 李运刚. 我国钨产业发展现状[J]. 湿法冶金, 2010, 29(4): 211–215.
GAO Jian-xin, ZHANG Fen-ping, LI Yun-gang. Present of China's tungsten industry[J]. Hydrometallurgy of China, 2010, 29(4): 211–215.
- [2] 钱文连. 厦门钨业钨资源综合回收利用[J]. 中国钨业, 2011, 26(2): 30–32.
QIAN Wen-lian. Technical development in processing low grade tungsten materials in Xiamen Tungsten Co. Ltd.[J]. China Tungsten Industry, 2011, 26(2): 30–32.
- [3] 邱显扬, 董天颂. 现代钨矿选矿[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2012: 1–10.
QIU Xian-yang, DONG Tian-song. Modern processing of tungsten ore[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2012: 1–10.
- [4] 冷文化, 朱龙华, 冯其明. 钨矿物浮选研究进展[J]. 矿产保护与利用, 1999(5): 33–36.
LEN Wen-hua, ZHU Long-hua, FENG Qi-ming. A review on the flotation of tungsten minerals[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 1999(5): 33–36.
- [5] 高玉德, 邱显扬, 钟传刚, 冯其明. 羟膦酸类捕收剂性质及浮选钨矿物特性[J]. 中国钨业, 2012, 27(2): 10–14.
GAO Yu-de, QIU Xiao-yang, ZHONG Chuan-gang, FENG Qi-ming. Property and surface chemistry of hydroxamic acids using as collectors in tungsten minerals flotation[J]. China Tungsten Industry, 2012, 27(2): 10–14.
- [6] 王明细, 蒋玉仁. 新型螯合捕收剂 COBA 浮选黑钨矿的研究[J]. 矿冶工程, 2002, 22(1): 56–60.
WANG Ming-xi, JIANG Yu-ren. Flotation of wolframite using new chelant COBA[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2002, 22(1): 56–60.
- [7] SRINIVAS T, PADMANABHAN N P H. Studies on the application of alkyl phosphoric acid ester in the flotation of wolframite[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2004, 25(4): 253–267.
- [8] 孙伟, 刘红尾, 杨耀辉. F-305 新药剂对钨矿的捕收性能研究[J]. 金属矿山, 2009(11): 64–72.
SUN Wei, LIU Hong-wei, YANG Yao-hui. Research on collecting property of new flotation reagent F-305 to wolframium mineral[J]. Metal Mine, 2009(11): 64–72.
- [9] 韩兆元, 管则皋, 卢毅屏, 王国生. 组合捕收剂回收某钨矿的试验研究[J]. 矿冶工程, 2009, 29(1): 50–54.
HAN Zhao-yuan, GUAN Ze-gao, LU Yi-ping, WANG Guo-sheng. Experimental study on recovering a certain tungsten ore using combination collectors[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2009, 29(1): 50–54.
- [10] NI X, MARC P, CAO M L, HUANG L M, AHMED B, LIU Q. Developing flotation reagents for niobium oxide recovery from carbonatite Nb ores[J]. Minerals Engineering, 2012, 36(01): 111–118.
- [11] JIANG Yu-ren, YIN Zhi-gang, YI Yun-lai, ZHOU Xiao-hong. Synthesis and collecting properties of novel carboxyl hydroxamic acids for diasporite and aluminosilicate minerals[J]. Minerals Engineering, 2010, 23(02): 830–832.
- [12] SREENIVAS T, PADMANABHAN N P H. Surface chemistry and flotation of cassiterite with alkyl hydroxamates[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2002, 205(2): 47–59.
- [13] PAVEZ O, BRANDAO P R G, PERES A E C. Adsorption of oleate and octyl-hydroxamate on to rare-earth minerals[J]. Minerals Engineering, 1996, 9(3): 357–366.
- [14] LEE K, ARCHIBALD D, MCLEAN J, REUTER M A. Flotation of mixed copper oxide and sulphide minerals with xanthate and hydroxamate collectors[J]. Minerals Engineering, 2009, 22(4): 395–401.
- [15] HU Yue-hua, WANG Dian-zuo. A study of interactions and flotation of wolframite with octyl hydroxamate[J]. Minerals Engineering, 1997, 10(6): 623–633.
- [16] WU Xi-qing, ZHU Jian-guang. Selective flotation of cassiterite with benzohydroxamic acid[J]. Minerals Engineering, 2006, 19(1): 1410–1417.
- [17] 朱一民, 周菁. 羧羟膦酸浮选黑钨矿作用机理研究[J]. 有色金属, 1999, 51(4): 31–34.
ZHU Yi-min, ZHOU Jing. Mechanism of flotation wolframite with naphthalene hydroxyl oximino acid[J]. Non-Ferrous Metals, 1999, 51(4): 31–34.

- [18] 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: 中南大学出版社, 2011: 165–185.
- ZHU Jian-guang, ZHU Yi-min. Flotation reagent isomerism principle and combination reagent[M]. Changsha: Central South University Press, 2011: 165–185.
- [19] 张泾生, 阙煊兰. 矿用药剂[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2008: 27–35.
- ZHANG Jing-sheng, QUE Xuan-lan. Mineral reagents[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008: 27–35.
- [20] 顾帼华, 钟素娇. 方铅矿磨矿体系表面电化学及其对浮选的影响[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2008, 39(1): 54–58.
- GU Guo-hua, ZHONG Su-jiao. Electrochemical properties on surface of galena in grinding system and its influence on flotation[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2008, 39(1): 54–58.
- [21] DITTRICH M, SIBLER S. Cell surface groups of two picocyanobacteria strains studied by Zeta potential investigations, potentiometric titration and infrared spectroscopy[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 286(2): 487–495.
- [22] LIU Jian-she, WANG Zhao-hui, CHEN Hong, ZHANG Yan-hua. Interfacial electrokinetic characteristics before and after bioleaching microorganism adhesion to pyrite[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2006, 16(3): 676–680.
- [23] 叶志平. 苯基羟肟酸对黑钨矿的捕收机理探讨[J]. 有色金属: 选矿部分, 2000(2): 35–39.
- YE Zhi-ping. Study on the collector mechanism between benzyl hydroxamic acid and wolframite[J]. Nonferrous Metals: Mineral Processing Parts, 2000(2): 35–39.

(编辑 陈卫萍)