

一种新型环己烯羧酸的合成及其对萤石的浮选性能

许海峰¹, 钟 宏^{1,2}, 王 帅^{1,2}, 黄志强¹, 赵 刚¹

(1. 中南大学 化学化工学院, 长沙 410083;

2. 中南大学 有色金属资源化学教育部重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 在氢氧化钠和相转移催化剂四丁基氯化铵的催化下, 正丁醛缩合生成 1, 3, 5-三乙基-6-正丙基-2-羟基-3-环己烯甲醛中间体; 该中间体经亚氯酸钠氧化生成 1, 3, 5-三乙基-6-正丙基-2-羟基-3-环己烯甲酸(HPTECHFA)。用 HPTECHFA 浮选萤石纯矿物, 在矿浆 pH 为 10、HPTECHFA 用量为 100 mg/L 的条件下, 萤石的回收率达 90.60%。用 HPTECHFA 对坑口萤石实际矿石进行一次粗选浮选实验。结果表明: 在 30 ℃ 时, 萤石粗精矿的品位和回收率分别达到 82.71% 和 97.98%, 与使用捕收剂油酸相比, CaF₂ 的品位提高 2.23%, 回收率提高 1.86%; 在 10 ℃ 时, 萤石粗精矿回收率达到 89.88%, 与使用捕收剂油酸相比, CaF₂ 的回收率提高 16.09%。实际矿物浮选实验结果表明, HPTECHFA 特别适合低温下萤石矿的浮选。红外光谱和 Zeta 电位测试表明, HPTECHFA 能以化学作用方式吸附在萤石表面上。

关键词: 捕收剂; 1, 3, 5-三乙基-6-正丙基-2-羟基-3-环己烯甲酸; 羧酸; 萤石; 浮选

中图分类号: TQ031.2; O624.5

文献标志码: A

Synthesis of novel cyclohexene carboxylic acid and its flotation performance for fluorite ore

XU Hai-feng¹, ZHONG Hong^{1,2}, WANG Shuai^{1,2}, HUANG Zhi-qiang¹, ZHAO Gang¹

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

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

Abstract: A novel fatty acid 2-hydroxy-6-propyl-1, 3, 5-triethyl-3-cyclohexene-formic acid (HPTECHFA) was synthesized. 2-hydroxy-6-propyl-1, 3, 5-triethyl-3-cyclohexene carboxaldehyde intermediate was synthesized from *n*-butyraldehyde catalyzed by sodium hydroxide and phase-transfer catalyst tetrabutylammonium chloride. This intermediate was oxidized selectively into HPTECHFA by sodium chlorite. The flotation potential of HPTECHFA was assessed on fluorite mineral. The flotation results of pure minerals indicate that the recovery rate of fluorite reaches 90.60% under the flotation condition of pH 10 and HPTECHFA concentration of 100 mg/L. The results of bench-scale flotation tests of fluorite ore from Kengkou show that HPTECHFA achieves an excellent concentrate containing 82.71% CaF₂ with 97.98% CaF₂ recovery rate, the CaF₂ grade and recovery rate increase by 2.23% and 1.86%, respectively compared to those of oleic acid at 30 ℃. At 10 ℃, HPTECHFA achieves 89.88% CaF₂ recovery rate, and the recovery rate increases by 16.09% compared to that of oleic acid. The results of bench-scale flotation tests show that HPTECHFA is especially suitable for flotation of fluorite ore at low temperature. The results of IR spectra and Zeta potential demonstrate that HPTECHFA may be chemically adsorbed on fluorite surface.

Key words: collector; 2-hydroxy-6-propyl-1, 3, 5-triethyl-3-cyclohexene-formic acid; carboxylic acid; fluorite; flotation

萤石俗称氟石,化学成分为氟化钙,是工业用氟的主要来源。萤石一般与石英、重晶石和方解石中的一种或几种共生或伴生。浮选是目前最常用的萤石矿物的富集方法之一,特别是生产酸级萤石精矿的分选一般都是通过浮选来实现。油酸是最常用的萤石浮选捕收剂,水玻璃是主要的抑制剂^[1]。如果萤石矿物中方解石、磷酸盐和铁氧化合物的含量高,常常还需加入丹宁酸或者淀粉作为抑制剂^[2]。油酸来源广泛、捕收能力强,但也存在选择性差、低温弥散性不好(凝固点为 13.2 °C)等缺点。因此,通常采用对矿浆进行加温的方法来改善油酸在矿浆中的分散状况。加温浮选不仅增加能耗,增加生产成本,而且给生产操作和管理带来不利影响^[3]。为此,人们对油酸进行了很多改性处理,例如:对油酸进行卤代^[4]、磺酸化^[5]、硫酸化^[6-7]和醚化等改性。改性后的油酸效果明显,但也存在放久分层和容易分解等缺点,导致使用效果时好时坏,难以稳定^[8]。针对现有捕收剂的不足,开发利用新型、高效和低凝固点的药剂成为萤石矿选矿技术发展的热点之一。

环烷酸是一种带有五元或六元环的羧酸混合物,存在于石油炼制过程中的碱渣中,凝固点比相同碳原子的链状羧酸低,且其捕收能力受温度变化影响小,可在常温下使用。环烷酸作为脂肪酸的替代品用于浮选已有报道^[9-10]。正丁醛在碱催化下自身缩合后的产物主要是 2-乙基-2-己烯醛^[11-14],而本文作者以正丁醛为原料,采用氢氧化钠和季铵盐作催化剂^[15],通过羟醛缩合反应、迈克尔加成反应和鲁宾逊环合反应一步合成 1,3,5-三乙基-6-正丙基-2-羟基-3-环己烯甲醛中间体,然后参照 DALCANALE^[16]报道的方法,采用亚氯酸钠-双氧水体体系选择性氧化该中间体生成一种类似于环烷酸的新型羧酸 1,3,5-三乙基-6-正丙基-2-羟基-3-环己烯甲酸(HPTECHFA)。通过元素分析、红外光谱、质谱、核磁共振氢谱和核磁共振碳谱等测试手段对 HPTECHFA 的结构进行表征;并进行了 HPTECHFA 对萤石纯矿物、石英纯矿物和实际萤石矿物的浮选实验;同时运用动电位测试和红外光谱测试等分析手段,初步探讨 HPTECHFA 对萤石的捕收机理,最后从分子结构特点对 HPTECHFA 的浮选性能进行理论分析。

1 实验

1.1 试剂与仪器

正丁醛(化学纯),上海双香助剂厂生产;氢氧化

钠(分析纯),光华科技股份有限公司生产;四丁基氯化铵(分析纯),国药集团化学试剂有限公司生产;亚氯酸钠(80%),上海晶纯生化科技股份有限公司生产;双氧水(30%)、丙酮(分析纯)、氯仿(分析纯)、甲醇(分析纯),天津市富宇精细化工有限公司生产;磷酸(分析纯)、亚硫酸氢钠(分析纯),重庆川东化工集团有限公司生产;盐酸(36%~38%),株洲市星空化玻有限责任公司生产;磷酸二氢钠(分析纯),湖南汇虹试剂有限公司生产;无水硫酸钠(分析纯),天津市科密欧化学试剂有限公司生产。

HC21006 型低温恒温器;DHW-600 型不锈钢电热恒温水箱;SHA-C 型恒温振荡器;Elementar-Vario ELIII 元素分析仪;Nicolet-AVATAR360 傅里叶变换红外光谱仪(KBr 压片);MALDT-TOF 型质谱仪;Bruker-ADVANCE III 400 核磁共振谱仪(TMS 为内标,氘代氯仿为溶剂);XFGII-5-35 型挂槽浮选机;XFD-63 型单槽式浮选机(1L);ZetaPALS 型 Zeta 电位分析仪。

1.2 实验矿样

1.2.1 纯矿物矿样

萤石矿样来自浙江坑口萤石矿,经过手选得到纯度较高的萤石,用破碎机破碎,蒸馏水反复冲洗,烘干后用瓷球磨机磨细,再用孔径 74 μm 的筛子筛分,筛下产品备用。X 射线衍射(XRD)和化学分析结果表明,CaF₂ 含量为 98.37%,石英含量为 1.2%。

石英矿样来自青岛市泽成石英砂厂,样品经瓷球磨机磨细,再用孔径 74 μm 的筛子筛分,筛下产品备用。经测定,SiO₂ 含量为 98.14%,符合纯矿物的要求。

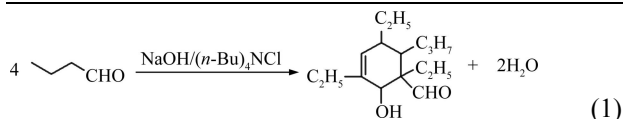
1.2.2 实际矿石矿样

实际萤石矿样来自浙江坑口萤石矿。将试验矿样制备成粒径小于 2 mm 粒级,混匀后备用。X 荧光光谱半定量分析和多元素化学成分分析结果表明,CaF₂ 含量为 36.20%,SiO₂ 含量高达 46.50%,其他组分有 CaO、Al₂O₃、K₂O 和 Fe₂O₃ 等。光学显微镜、X 射线衍射和扫描电镜分析表明,矿石中主要矿物为萤石和石英,其次有长石、绢云母、方解石、高岭石等,此外还含有少量褐铁矿和微量的黄铁矿。

1.3 实验过程

1.3.1 1,3,5-三乙基-6-正丙基-2-羟基-3-环己烯甲醛的制备

1,3,5-三乙基-6-正丙基-2-羟基-3-环己烯甲醛的合成反应式如式(1)所示:



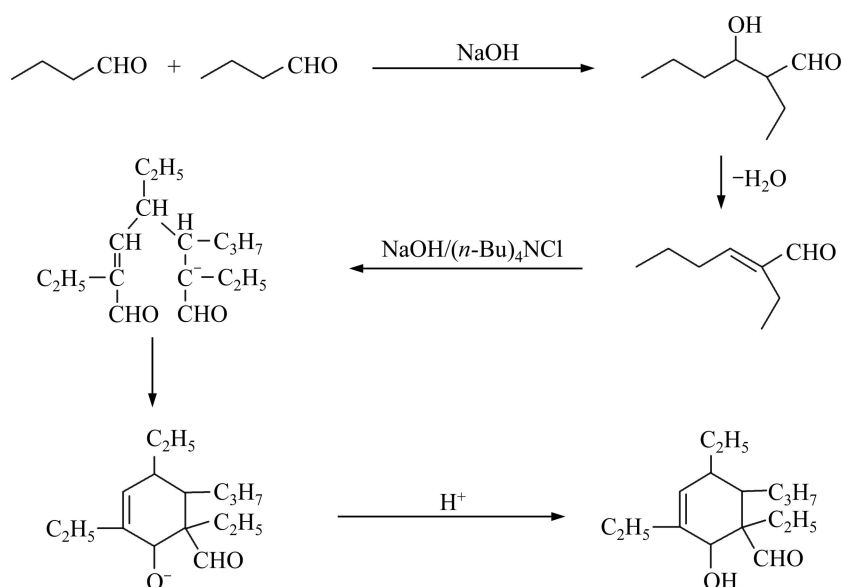


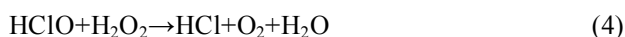
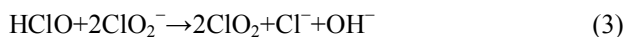
图2 1,3,5-三乙基-6-正丙基-2-羟基-3-环己烯甲醛的合成机理

Fig. 2 Synthetic mechanism of 2-hydroxy-6-propyl-1,3,5-triethyl-3-cyclohexene-carboxaldehyde

环己烯甲醛的合成机理。在碱的催化下，正丁醛首先发生自身缩合反应生成2-乙基-3-羟基己醛，2-乙基-3-羟基己醛失水生成2-乙基-2-己烯醛，2-乙基-2-己烯醛在氢氧化钠和相转移催化剂四丁基氯化铵的催化下，发生迈克尔加成反应和分子内的鲁宾逊环合反应生成1,3,5-三乙基-6-正丙基-2-羟基-3-环己烯甲醛。

2.1.2 HPTECHFA合成中H₂O₂的作用分析

亚氯酸钠在酸性环境中以亚氯酸形式氧化醛后的还原产物是次氯酸，次氯酸的氧化性比亚氯酸更强，容易与醛发生氯代反应及深度氧化反应，同时次氯酸与亚氯酸根离子容易产生极易爆炸的二氧化氯气体，反应式如式(3)所示。氧化1,3,5-三乙基-6-正丙基-2-羟基-3-环己烯甲醛时采用双氧水作除氯剂，发生如式(4)和式(5)所示的反应：



2.2 HPTECHFA的结构表征

HPTECHFA的元素分析实测值，质量分数(括号中数值为C₁₆H₂₈O₃计算值，质量分数)：C 71.60% (71.77%)，H 10.45% (10.51%)。

HPTECHFA的红外光谱图如图3所示。其中，3600~2500 cm⁻¹处的宽谱带峰为具有强的氢键缔合作用的O—H伸缩振动峰，2962、2934和2875 cm⁻¹处

的峰为饱和C—H伸缩振动峰，1695 cm⁻¹处的峰为C=O伸缩振动峰，1639 cm⁻¹处的峰为C=C伸缩振动峰，1461 cm⁻¹处的峰是—CH₃和—CH₂—的变形振动吸收峰，1238 cm⁻¹处的峰为C—O伸缩振动峰。2639 cm⁻¹附近几个Fermi共振弱谱带为羧酸的特征谱带，这进一步说明了羧基官能团的存在。

在HPTECHFA的负离子电喷雾电离质谱(-c ESI MS)谱中观察到质荷比为267([M—H]⁻)和557([2M+Na-2H]⁻)的离子峰，与目标产物的相对分子质量相符。

HPTECHFA的¹H核磁共振(¹H NMR)(400 MHz,

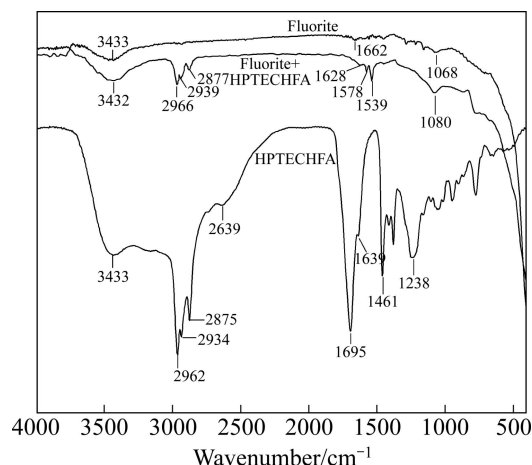


图3 HPTECHFA及萤石与HPTECHFA作用前、后的红外光谱

Fig. 3 IR spectra of HPTECHFA, fluorite before and after adsorption of HPTECHFA

CDCl_3), δ : 9.79 (s, 1H, $-\text{COOH}$), 5.40 (d, 1H, $=\text{CH}-$), 4.04 (s, 1H, $-\text{CH}-\text{OH}$), 2.80 (s, 1H, $-\text{OH}$), 1.78~2.00 (m, 4H, $=\text{CH}_2-$), 1.26~1.76 (m, 8H, $-\text{CH}_2-$), 0.98~1.05 (m, 3H, $-\text{CH}_3$), 0.80~0.93 (m, 9H, $-\text{CH}_3$).

HPTECHFA 的 ^{13}C 核磁共振(^{13}C NMR)(400 MHz, CDCl_3), δ : 208.8, 126.8, 124.6, 70.0, 55.1, 41.5, 39.4, 36.7, 31.6, 27.2, 25.6, 23.6, 14.2, 12.5, 11.0 和 8.7.

2.3 HPTECHFA 的浮选性能

2.3.1 HPTECHFA 对纯矿物浮选行为的影响

萤石常与石英共生, 本实验从 pH 值和药剂浓度两个方面研究 HPTECHF 对其浮选效果的影响。

在 HPTECHFA 用量为 100 mg/L 时, 矿浆 pH 对萤石和石英浮选回收率的影响如图 4 所示。由图 4 可知, 矿浆的 pH 对 HPTECHFA 浮选萤石的影响很大。当 $\text{pH} < 6$ 时, 萤石的回收率随矿浆 pH 的升高而急剧增大; 当 pH 在 6~10 之间时, 萤石的回收率随矿浆 pH 值的升高而缓慢上升; 当 $\text{pH} > 10$ 时, 萤石的回收率下降明显; 当 pH 为 10 时, 萤石的回收率达 90.60%。因此, 用 HPTECHFA 浮选萤石, 适宜的矿浆 pH 范围为 6~10。浮选石英时, 当矿浆 pH 在 2~12 范围内, 石英的回收率都很低($< 10\%$), 当矿浆 pH 为 10 时, 石英的回收率为 7.88%。

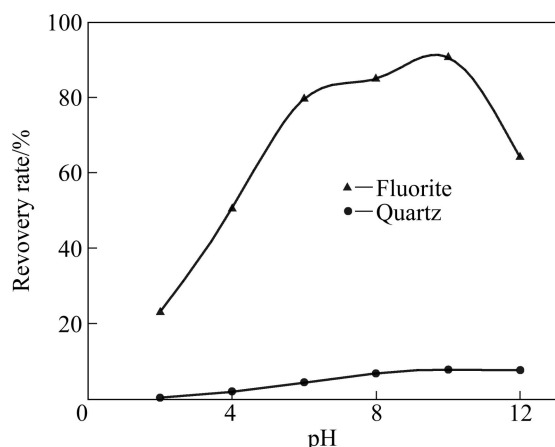


图 4 矿浆 pH 对萤石和石英浮选回收率的影响

Fig. 4 Effect of pH of ore pulp on flotation recovery rates of fluorite and quartz

在矿浆 pH 为 10 时, HPTECHFA 用量对萤石和石英浮选回收率的影响见图 5。由图 5 可见, 增大 HPTECHFA 的用量, 萤石的浮选回收率也随之增大, 当捕收剂浓度超过 100 mg/L 时, 萤石的回收率变化很小, 因此, 用 HPTECHFA 浮选萤石纯矿物, 适宜的

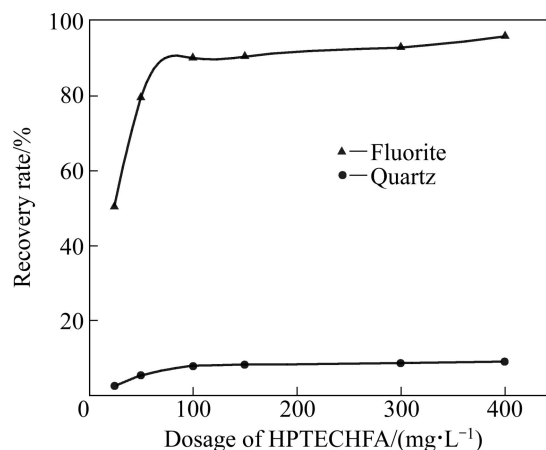


图 5 HPTECHFA 浓度对萤石和石英浮选回收率的影响

Fig. 5 Effect of HPTECHFA dosage on flotation recovery rates of fluorite and quartz

浓度为 100 mg/L。浮选石英时, 增大 HPTECHFA 浓度, 回收率增大不明显, 当浓度达 400 mg/L 时, 回收率仅为 9.03%。

2.3.2 HPTECHFA 与萤石作用后的红外光谱

在 pH 为 10、HPTECHFA 浓度为 100 mg/L 的条件下, 纯萤石矿与 HPTECHFA 混合, 于 25 °C 下振荡 2 h, 离心分离, 萤石矿沉淀用蒸馏水洗涤 2 次, 真空干燥后, 进行红外光谱分析, 结果如图 3 所示。由图 3 可见, 与 HPTECHFA 作用后的萤石在 2966、2939 和 2877 cm^{-1} 处出现 3 个较弱的吸收峰, 与 HPTECHFA 光谱中 2962、2934 和 2875 cm^{-1} 处的饱和 C—H 伸缩振动峰对应, 说明 HPTECHFA 吸附于萤石表面; 与 HPTECHFA 作用后, 萤石于 1662 和 1068 cm^{-1} 处的特征峰分别位移到了 1628 和 1080 cm^{-1} 处; 经 HPTECHFA 作用后, 萤石在 1578 和 1539 cm^{-1} 处出现了两个新的吸收峰, 这是在萤石表面形成了单齿和双齿两种构造的脂肪酸钙的特征吸收峰^[17]。萤石与 HPTECHFA 作用后, 经过水洗处理, 物理吸附的 HPTECHFA 分子被洗脱下来, 在红外光谱中观察到 HPTECHFA 分子中的一些特征官能团的吸收峰, 说明 HPTECHFA 与萤石发生了化学吸附。

2.3.3 萤石与 HPTECHFA 作用前后的 Zeta 电位测试结果

矿浆 pH 值的改变及捕收剂在矿物表面的吸附会导致矿物表面 Zeta 电位发生改变, 从而可以间接判断矿物在溶液体系中表面性质的变化^[18]。从图 6 可以看出, 未添加 HPTECHFA、仅改变体系 pH 时, 随着 pH 值的升高, 萤石表面的 Zeta 电位不断负移, 在 pH 为 9.3 时, Zeta 电位为零。当加入 HPTECHFA 后, 相同

pH 值下萤石的 Zeta 电位发生显著负移, 零电点(pH_{ZCP})由 9.3 降到 5.1 左右, 这说明捕收剂在萤石表面发生了强烈的吸附^[19]。当矿浆的 $\text{pH} < \text{pH}_{\text{ZCP}}$ 时, 萤石表面带正电, 这时, 萤石表面通过静电力吸附羧酸根离子或其二聚阴离子, 主要发生物理吸附, 但这类吸附固着不稳定, 容易解吸, 此时浮选效果不好; 当 $\text{pH} = \text{pH}_{\text{ZCP}}$ 时, 矿物表面的极化程度最低, 矿物表面零电荷, 有利于矿粒向气泡附着, 并保证在浮选的紊流条件下气泡能与矿粒充分接触, 此时捕收剂能有效浮选盐类矿物^[20]; 当 $\text{pH} > \text{pH}_{\text{ZCP}}$ 时, 萤石表面带负电, 此时, 萤石能够吸附带同种电荷的羧酸根, 表明羧酸根与萤石之间的作用力不以静电力为主, 而应该与化学作用有关^[21]。

萤石表面解离出的 Ca^{2+} 与羧酸根离子反应产生羧酸钙沉淀, 由于克服了静电斥力, 因此, 羧酸钙沉淀更易吸附于萤石矿物表面, 发生化学吸附, 与前面的红外光谱结果相符。同时, pH 越高, HPTECHFA 电离产生的羧酸根离子越多, 萤石表面 Zeta 电位负移的趋势也就越大。在强碱性溶液中, 由于 OH^- 会与羧酸根竞争吸附到萤石表面上, 从而导致矿物的可浮性降低, 浮选效果变差, 与前面的浮选实验结果相一致。

2.3.4 HPTECHFA 对实际萤石矿物的浮选

为了研究 HPTECHFA 对实际萤石矿物的浮选能力, 采用一段粗选的浮选流程浮选浙江坑口萤石矿,

并与传统萤石捕收剂油酸进行对比实验, 药剂制度及流程见图 1(b)所示, 浮选结果分别见表 1(30 ℃)和表 2(10 ℃)。

表 1 和表 2 的实验结果表明, HPTECHFA 作为一种新型的脂肪酸捕收剂, 对萤石矿表现出了良好的捕收能力: 30 ℃下, 一次粗选回收率达到 97.98%, 与传统的捕收剂油酸相比, 萤石回收率提高 1.86%, 品位提高 2.23%; 10 ℃下, 一次粗选回收率达到 89.88%, 与传统的捕收剂油酸相比, 萤石回收率提高

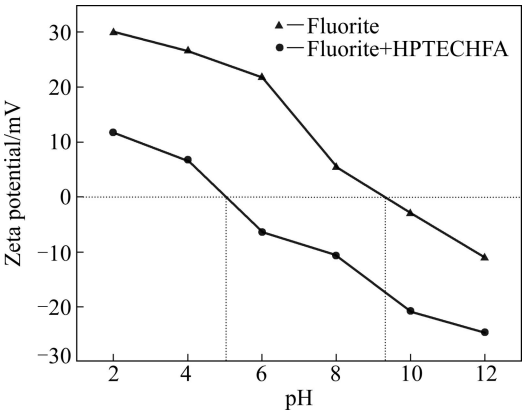


图 6 萤石与 HPTECHFA 作用前后 Zeta 电位与 pH 值的关系

Fig. 6 Relationship between Zeta potential of fluorite before and after addition of HPTECHFA and pH value

表 1 30 ℃下坑口萤石矿粗选实验结果

Table 1 Roughing experiment results of fluorite ore of Kengkou at 30 ℃				
Collector	Product	Yield/%	Grade of CaF_2 /%	Recovery rate of CaF_2 /%
Oleic acid	Rougher concentrates	46.36	80.48	96.12
	Tailings	53.64	2.81	3.88
	Feed	100.00	38.82	100.00
HPTECHFA	Rougher concentrates	47.83	82.71	97.98
	Tailings	52.18	1.56	2.02
	Feed	100.00	40.37	100.00

表 2 10 ℃下坑口萤石矿粗选实验结果

Table 2 Roughing experiment results of fluorite ore of Kengkou at 10 ℃				
Collector	Product	Yield/%	Grade of CaF_2 /%	Recovery rate of CaF_2 /%
Oleic acid	Rougher concentrates	32.52	89.93	73.79
	Tailings	67.48	15.39	26.21
	Feed	100.00	39.63	100.00
HPTECHFA	Rougher concentrates	40.09	87.48	89.88
	Tailings	59.91	6.59	10.12
	Feed	100.00	39.02	100.00

16.09%,但品位降低2.45%。

2.3.5 HPTECHFA 分子结构特点对浮选的影响

碱性条件下,HPTECHFA 解离出的羧酸根阴离子与萤石表面解离出的钙离子反应产生羧酸钙沉淀吸附在萤石表面上,有单齿和双齿两种构造之分,如图7所示。HPTECHFA 分子中疏水性的环己烯环上连接3个疏水的乙基和1个正丙基,这些疏水性基团就像一把把撑开的“降落伞”。当 HPTECHFA 利用其极性亲水基吸附在萤石的表面上时,这些撑开的“降落伞”增强了萤石表面的疏水性,提高了其可浮性^[22]。此外,ZISMAN^[23]研究表明,亚甲基比甲基具有更高的表面能,因此在水溶液中,HPTECHFA 比油酸具有更低的表面张力,在浮选中更容易形成稳定的小气泡,浮选性能更好^[24]。此外,HPTECHFA 分子中存在一个环己烯结构单元,且环上分布有较多的取代基,因而具有较低的凝固点。置于-8℃的冰箱中,HPTECHFA 仍然保持较好的流动性,因此,有利于药剂在矿浆中的溶解和分散,适合于较低温度下的浮选。

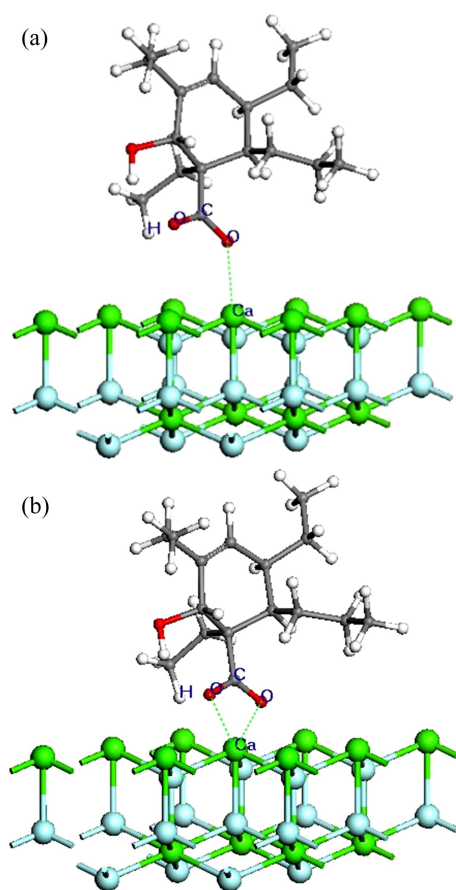


图7 HPTECHFA 与钙离子形成的沉淀

Fig. 7 Precipitates formed from HPTECHFA and calcium ion:

(a) Unidentate conformation; (b) Bidentate conformation

3 结论

1) 正丁醛在氢氧化钠和四丁基氯化铵的催化下反应生成1,3,5-三乙基-6-正丙基-2-羟基-3-环己烯甲醛中间体,然后用亚氯酸钠-双氧水体系选择性氧化该中间体合成出HPTECHFA。经元素分析、红外光谱、质谱、核磁共振氢谱和碳谱分析,证实所合成的化合物就是目标产物。

2) 纯矿物浮选实验表明,HPTECHFA 对萤石具有较强的捕收能力,而对石英的捕收能力很弱。实际萤石矿石浮选试验表明,30℃下,HPTECHFA 能获得比捕收剂油酸高1.86%的氟化钙浮选回收率,而在10℃下能获得比油酸高16.09%的氟化钙浮选回收率。

3) 在萤石与HPTECHFA 作用后的红外光谱中观察到了甲基、亚甲基和羧酸钙的特征吸收峰,表明HPTECHFA 主要是以化学作用方式吸附在萤石表面。加入HPTECHFA 后,萤石的Zeta 电位显著负移,且溶液的pH 越高,Zeta 电位负移越多,这进一步表明HPTECHFA 电离出来的羧酸根离子与萤石电离出来的钙离子发生沉淀反应,发生了化学吸附。

4) HPTECHFA 分子中特有的“降落伞”结构增强了萤石矿物表面的疏水性,提高了其对萤石矿物的捕收能力。HPTECHFA 具有较低的凝固点,是低温浮选萤石矿的强力捕收剂。

REFERENCES

- [1] 朱建光. 萤石浮选的几个问题[J]. 国外金属矿选矿, 2004, 41(6): 4-9.
ZHU Jian-guang. Several problems of fluorite flotation[J]. Metallic Ore Dressing Abroad, 2004, 41(6): 4-9.
- [2] RAJU G B, PRABHAKAR S. Beneficiation of fluorspar by column flotation[J]. Minerals & Metallurgical Processing, 2000, 17: 167-172.
- [3] 范海宝, 吕宪俊, 张忠伟, 张磊. 萤石矿新型低温浮选捕收剂性能的研究[J]. 矿山机械, 2012, 40(5): 103-105.
FAN Hai-bao, LÜ Xian-jun, ZHANG Zhong-wei, ZHANG Lei. Property study on new low-temperature flotation reagent for fluorite[J]. Mining & Processing Equipment, 2012, 40(5): 103-105.
- [4] GLEBOTSKY A V, 朱一民, 林京. 苏联的硫化矿和非硫化矿新浮选药剂[J]. 国外金属矿选矿, 1989, 28(5): 5-7.
GLEBOTSKY A V, ZHU Yi-min, LIN Jing. New flotation reagents for sulphide ores and non-sulphide ore in the Soviet

- Union[J]. *Metallic Ore Dressing Abroad*, 1989, 28(5): 5-7.
- [5] 黄齐茂, 蔡 坤, 王 巍, 罗伍容, 潘志权, 罗惠华, 池汝安. α -磺酸基油酸皂捕收剂的应用[J]. *武汉工程大学学报*, 2012, 34(2): 1-5.
- HUANG Qi-mao, CAI Kun, WANG Wei, LUO Wu-rong, PAN Zhi-quan, LUO Hui-hua, CHI Ru-an. Synthesis and application of α -sulfonic acid fatty acid soap collector[J]. *Journal of Wuhan Institute of Technology*, 2012, 34(2): 1-5.
- [6] 上官正明, 靳恒洋, 王介良, 王 宽, 潘长远. 一种萤石浮选捕收剂的制备方法: CN 1150065A[P]. 1997-05-21.
- SHANGGUAN Zheng-ming, JIN Heng-yang, WANG Jie-liang, WANG Kuan, PAN Chang-yuan. The preparation method of a kind of fluorite flotation agent: CN 1150065A [P]. 1997-05-21.
- [7] 王 宽, 彭小敏, 靳恒洋, 陈玉花, 潘长远. 一种耐低温型萤石浮选捕收剂的制备方法: CN 102764700A[P]. 2012-11-07.
- WANG Kuan, PENG Xiao-min, JIN Heng-yang, CHEN Yu-hua, PAN Chang-yuan. The preparation method of a kind of low temperature resistance fluorite flotation: CN 102764700A[P]. 2012-11-07.
- [8] 叶志平, 何国伟. 柿竹园萤石浮选捕收剂的研究[J]. *有色金属: 选矿部分*, 2007(1): 47-49.
- YE Zhi-ping, HE Guo-wei. Study on the collector of fluorite flotation at Shizhuyuan[J]. *Nonferrous Metals: Mineral Processing Section*, 2007(1): 47-49.
- [9] ZHANG Y, SONG S. Beneficiation of fluorite by flotation in a new chemical scheme[J]. *Minerals Engineering*, 2003, 16: 597-600.
- [10] 王绍艳, 李晓安, 薛问亚. 淀粉-硝酸钙药剂强化萤石与重晶石的浮选分离[J]. *矿冶工程*, 1997, 17(1): 34-37.
- WANG Shao-yan, LI Xiao-an, XUE Wen-ya. Improving the selectivity of naphthenic acid collecting fluorite and barite using the mixture of starch-calcium nitrate[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 1997, 17(1): 34-37.
- [11] JOSE T, SUDHEESH N, SHUKLA R S. Amino functionalized chitosan as a catalyst for selective solvent-free self-condensation of linear aldehydes[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2010, 333: 158-166.
- [12] WATANABE Y, SAWADA K, HAYASHI M. A green method for the self-aldol condensation of aldehydes using lysine[J]. *Green Chemistry*, 2010, 12: 384-386.
- [13] PATEL H A, SHARMA S K, JASRA R V. Synthetic talc as a solid base catalyst for condensation of aldehydes and ketones[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2008, 286: 31-40.
- [14] SHEN Wen-qin, TOMPSETT G A, XING Rong, CONNER W C Jr, HUBER G W. Vapor phase butanal self-condensation over unsupported and supported alkaline earth metal oxides[J]. *Journal of Catalysis*, 2012, 286: 248-259.
- [15] KRAMARZ K W, INGRAM R J, AIKEN J E, GALLAHER G R. Process for the co-production of alcohols: US 20110046420A1[P]. 2011-02-24.
- [16] DALCANALE E. Selective oxidation of aldehydes to carboxylic acids with sodium chlorite-hydrogen peroxide[J]. *Journal of Organic Chemistry*, 1986, 51: 567-569.
- [17] MIELCZARSKI E, MIELCZARSKI J A, CASES J M, RAI B, PRADI P. Influence of solution conditions and mineral surface structure on the formation of oleate adsorption layers on fluorite[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2002, 205: 73-84.
- [18] YU Juan, YANG Hong-ying, FAN You-jing. Effect of potential on characteristics of surface film on natural chalcopyrite[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, 21(8): 1880-1886.
- [19] 孙 伟, 唐鸿鹄, 陈 臣. 萤石-白钨矿浮选分离体系中硅酸钠的溶液化学行为[J]. *中国有色金属学报*, 2013, 23(8): 2274-2283.
- SUN Wei, TANG Hong-hu, CHEN Chen. Solution chemistry behavior of sodium silicate in flotation of fluorite and scheelite[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2013, 23(8): 2274-2283.
- [20] 阿布拉莫夫 A A, 林 森, 李长根. 矿物表面上阴离子捕收剂吸附层的形成和疏水化机理的理论分析[J]. *国外金属选矿*, 2006, 43(3): 13-19.
- ABRAMOFF A A, LIN Sen, LI Chang-geng. The formation and hydrophobic mechanism of adsorption layer of anionic collectors on mineral surface[J]. *Metallic Ore Dressing Abroad*, 2006, 43(3): 13-19.
- [21] 王 军, 程宏伟, 赵红波, 覃文庆, 邱冠周. 油酸钠作用下金红石的浮选行为及作用机理[J]. *中国有色金属学报*, 2014, 24(3): 820-825.
- WANG Jun, CHENG Hong-wei, ZHAO Hong-bo, QIN Wen-qing, QIU Guan-zhou. Flotation behavior and mechanism of rutile in presence of sodium oleate[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2014, 24(3): 820-825.
- [22] HUANG Zhi-qiang, ZHONG Hong, WANG Shuai, XIA Liu-yin, ZHAO Gang, LIU Guang-yi. Gemini trisiloxane surfactant: Synthesis and flotation of aluminosilicate minerals[J]. *Minerals Engineering*, 2014, 56: 145-154.
- [23] ZISMAN W A. Relation of the equilibrium contact angle to liquid and solid constitution[J]. *Advances in Chemistry Series*, 1964, 43(1): 1-51.
- [24] XIA Liu-yin, ZHONG Hong, LIU Guang-yi, HUANG Zhi-qiang, CHANG Qing-Wei. Flotation separation of the aluminosilicates from diasporite by a Gemini cationic collector[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2009, 92: 74-83.

(编辑 龙怀中)