



锡石浮选捕收剂机理研究进展

郑其方^{1,3}, 刘殿文^{1,3}, 李佳磊^{1,3}, 蔡锦鹏^{1,3}, 申培伦^{1,3}, 陈红兵²

(1. 昆明理工大学 国土资源工程学院, 昆明 650093;

2. 云南锡业集团(控股)有限责任公司, 个旧 661000;

3. 昆明理工大学 复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 昆明 650093)

摘 要: 细粒锡石回收率低已经成为世界性难题, 泡沫浮选成为更具优势的回收方法, 浮选捕收剂应用以及其作用机理研究也成为了锡石矿物加工领域的研究热点。从浮选捕收剂分子结构及与矿物的作用机理和浮选性能等方面综述了国内外锡石浮选捕收剂作用机理和浮选性能的研究进展, 并结合药剂的性质、成本、环保等因素预测锡石浮选捕收剂未来的研究发展方向。

关键词: 锡石浮选; 捕收剂; 浮选性能; 作用机理

文章编号: 1004-0609(2021)-03-0785-11

中图分类号: TD952

文献标志码: A

引文格式: 郑其方, 刘殿文, 李佳磊, 等. 锡石浮选捕收剂机理研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(3): 785-795. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2020-35978

ZHENG Qi-fang, LIU Dian-wen, LI Jia-lei, et al. A review on mechanism of flotation collector for cassiterite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(3): 785-795. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2020-35978

锡是一种重要的有色金属, 广泛用于国民经济的各行各业。世界锡资源主要分布在中国、秘鲁、玻利维亚和马来西亚等国家, 其中约 80%来自中国、印度尼西亚和秘鲁(见表 1)^[1-3]。

在自然界中, 锡资源丰富而复杂, 主要以锡石(SnO_2)的形式存在^[4-5]。锡石在硬岩矿床中呈高度浸染状赋存; 稀有金属矿床中, 锡石与铌铁矿/钽铁矿、绿柱石等密切共生; 残坡积砂锡矿床中, 锡石与氧化铁矿物共生密切; 硫化矿床中, 锡石与黑钨矿致密共生^[6-7]。由于锡石矿物的脆性, 在碎矿、磨矿、搅拌和运输过程中产生大量细颗粒矿物; 另一方面, 为使目的矿物均匀地从脉石矿物中单体解离, 常需对微细粒嵌布锡矿石进行细磨矿或超细磨矿, 细磨过程中产生大量细粒锡石。传统重力分离方法对细粒锡石的分离效率较差, 据报道玻利维亚每年约 50%的锡损失在细粒矿物中^[8-9]。近年来, 随着矿物资源的“贫化、细化、复杂化”, 锡石的入选

品位及粒度不断降低。细粒锡石的浮选变得更为重要, 受到了广泛关注^[10]。本文综述了锡石浮选常用捕收剂和辅助捕收剂、组合捕收剂及新型捕收剂; 从捕收剂的分子结构, 浮选性能及其与矿物的作用机理等方面阐述了国内外锡石浮选捕收剂的研究进展, 以期今后的研究提供参考。

1 锡石常用捕收剂类别及其机理

捕收剂在浮选过程中的主要作用是获得气泡附着在矿物表面的最佳条件, 形成矿化泡沫疏水上浮, 从而达到对锡石的捕收, 故药剂的捕收性和选择性对锡石的回收影响显著^[11]。自 20 世纪 40 年代以来, 锡石浮选开始成为锡石分选的研究热点, 1932 年德国学者 G.格特最早对锡石浮选进行研究, 最早有记录的锡石浮选是在 1938 年的德国萨克森州阿尔滕贝格锡选矿厂, 以低选择性脂肪酸产品为

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2019YFC1904202)

收稿日期: 2020-04-21; **修订日期:** 2020-07-01

通信作者: 刘殿文, 教授, 博士; 电话: 13648888737; E-mail: dianwenliu@kust.edu.cn

捕收剂^[12-14]。数十年来,选矿工作者在锡石浮选捕收剂领域进行了大量探索,取得了丰富的成果。锡石浮选常用捕收剂依据其发展顺序主要分为五大类别:脂肪酸类、肼酸类、膦酸类、烷基琥珀酰胺酸类、羟肟酸类,以及辅助捕收剂、组合捕收剂和新型捕收剂等其他捕收剂。

1.1 脂肪酸类

脂肪酸类药剂因其捕收能力强、药剂成本低且无毒等优点,一般用于矿物组成相对简单氧化矿物的浮选(如锡石-石英型)。20 世纪 60 年代初,昆明冶金研究院以油酸成功浮选黄茅山锡矿泥,并于 1965 年建成我国第一个锡石浮选车间^[15]。但脂肪酸类捕收剂会和碱土金属 Ba²⁺、Ca²⁺和 Mg²⁺等金属离子生成难溶性盐,故在浮选过程中,需要添加适宜的调整剂以消除干扰。

1.1.1 分子结构

脂肪酸类捕收剂由极性基(—COOH、—NH₂)和非极性基(R—)两部分组成,分子中的氢被 Na 取代就成为皂(—OCSSNa),脂肪酸中较常用的两种捕收剂分别是:油酸(顺十八碳-9-烯酸 C₁₇H₃₃COOH)和油酸钠(C₁₇H₃₃COONa)。在极性基中部分原子价

未饱和,与矿物表面发生作用时,附着在矿物表面上称亲团基;而非极性基中全部原子价均饱和,不被水润湿起疏水作用。分选时,脂肪酸分子选择性地在矿物表面上发生吸附,极性基朝向矿物,非极性基朝向水,在矿物表面形成一层致密疏水性薄膜上浮。

1.1.2 浮选性能及机理研究

油酸钠捕收剂在浮选锡石时,在矿浆中水解为钠离子(Na⁺)和油酸离子(OL⁻)。宫贵臣等^[16]基于密度泛函理论计算(DFT)得出油酸钠浮选锡石时,OL⁻取代部分吸附的 H₂O 和 OH⁻而吸附于锡石表面上,OL⁻是真正与矿物表面作用的组分,油酸羧基中的两个氧原子与矿物表面裸露的锡原子之间通过键合作用在锡石矿物表面形成化学吸附。FENG 等^[17-18]研究了钙镁离子对油酸钠在锡石矿物表面吸附影响表明,经油酸钠处理后锡石等电点(IEP)降至 pH 为 3.7 左右,加入镁离子后 IEP 向碱性区移动,镁离子在矿物表面阻碍了油酸钠在锡石表面的吸附;钙离子在酸性 pH 条件下影响最小,而在强碱性 pH 条件下,Ca(OH)⁺和 Ca(OH)₂在矿物表面发生特性吸附作用,使油酸钠在矿物表面的吸附受钙离子的影响较大。

表 1 世界锡矿产量和储量^[1]

Table 1 World mine production and reserves of tin^[1]

Country	2011 Mine production/t	2012 Mine production/t	Reserve/t	Distribution of reserve/%
Australia	6500	6000	240000	4.9
Bolivia	20300	20000	400000	8.1
Brazil	11000	11500	710000	14.5
China	120000	100000	1500000	30.5
Congo	2900	5700	NA	
Indonesia	42000	41000	800000	16.3
Malaysia	3350	3300	250000	5.1
Peru	28900	29000	310000	6.3
Russia	160	160	350000	7.1
Rwanda	1400	3600	NA	
Thailand	200	300	170000	3.5
Vietnam	5400	5400	NA	
Other	2000	2000	180000	3.7
Total	244110	227960	4910000	100.0

1.2 肿酸类

肿酸类药剂具有捕收能力强、选择性好等特点,是最早应用于锡石浮选的捕收剂之一,20 世纪 50 年代末,甲苯肿酸首次被报道应用于德国阿尔滕贝格。但由于肿酸类捕收剂毒性较大,考虑到危害人体健康和环境污染等问题,1973 年英国 Hoechst 公司停止了甲苯肿酸的生产,限制了该药剂的推广及应用^[19]。

1.2.1 分子结构

肿酸类药剂分为芳香族肿酸和脂肪族肿酸,以芳香族肿酸应用为主^[20]。甲苯肿酸 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}(\text{OH})_2$ 有对、邻、间三种异构体,能与多种金属离子生成难溶于水的化合物,在弱酸水溶液中可以与 Sn^{4+} 发生极为灵敏的白色沉淀反应。肿酸类药剂用作浮选捕收剂的主要有混合甲苯肿酸、对甲苯肿酸、邻甲苯肿酸以及苄基肿酸等,捕收能力依次递减,其顺序由大到小为混合甲苯肿酸、对甲苯肿酸、苄基肿酸、邻甲苯肿酸^[21-23],结构如图 1 所示。

1.2.2 浮选性能及机理研究

张钦发等^[24]研究混合甲苯肿酸在锡石表面上的作用机理,FTIR 和 Zeta 电位测定结果表明,浮

选体系中随着甲苯肿酸的加入,锡石表面 Zeta 电位向低 pH 方向移动,还存在混合甲苯肿酸分子的吸收峰和氢键吸收峰,甲苯肿酸在锡石表面上除化学吸附外,还存在分子和氢键形成的吸附。

1.3 膦酸类捕收剂

膦酸类药剂是氧化矿物的优良捕收剂,具有优良的捕收能力和低毒或无毒等优点,在选矿领域有着极其重要的地位。20 世纪 60 年代后期,膦酸类捕收剂取代肿酸类捕收剂用于锡石浮选,避免了肿酸捕收剂在浮选时危害人体健康和环境污染问题^[25]。尽管相比其他种类氧化矿物捕收剂,膦酸类捕收剂有着显著的优势,但由于膦酸类捕收剂精矿产率低、成本普遍较高,同时选别过程中易受到 Fe^{2+} 、 Ca^{2+} 等难免离子的影响,致使膦酸类捕收剂难以广泛应用。

1.3.1 分子结构

有机膦酸作为捕收剂主要是苯乙烯膦酸(SPA)发挥作用,其溶解度随温度的升高而增大,对温度较为敏感,具有低毒、无起泡性等特点,其结构见图 1。SPA 能与 Sn^{2+} 、 Sn^{4+} 离子生产难溶性盐;而

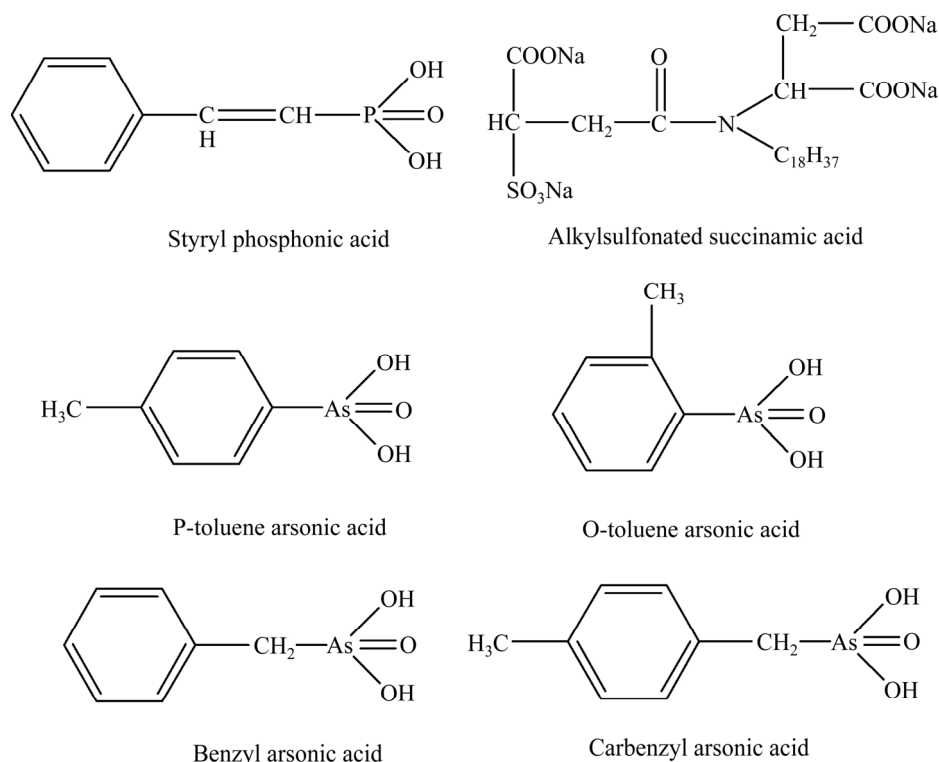


图 1 分子结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of molecular structure

对于 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子, 只有在 SPA 浓度较高时才形成盐, 由此可知, SPA 对含钙和镁的矿物捕收能力弱。

1.3.2 浮选性能及机理研究

刘龙利等^[26]发现有机膦酸对锡矿、钛铁矿和金红石有优良的选择性和捕收性。TAN 等^[14]为寻找更高效的膦酸类锡石捕收剂, 引入新型(1-羟基-2-甲基-2-烯辛基)膦酸(HEPA), 研究表明单阴离子(RPO_3H^-)是 HEPA 浮选的主要功能组分, HEPA 存在下锡石表面的 Zeta 电位负移大于 SPA 存在下的 Zeta 电位负移, 表明 HEPA 捕收剂在锡石矿物表面上的吸附作用更强。GONG 等^[27]研究发现 SPA 对锡石和萤石都有很好的捕收能力, 但 Cu^{2+} 可以附着在锡石表面阻碍 SPA 在萤石表面的吸附, 同时不削弱 SPA 在锡石表面的吸附, 提高了 SPA 在锡石浮选体系中的选择性。LI 等^[28]研究了 α -羟基辛基膦酸(HPA)对锡石的浮选性能和吸附机理, 研究表明锡石等电点(IEP)在 pH 为 4.8 左右, 经过 HPA 处理后 IEP 降到 pH 为 3.9, HPA 克服了与锡石之间静电斥力, 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选择性。

1.4 烷基磺化琥珀酰胺酸类

烷基磺化琥珀酰胺酸类药剂具有捕收能力强、起泡性好、用量少、低成本、低毒性及可生物降解性等特点。首次记录作为锡石捕收剂应用是在英国英格兰西南郡康沃尔的 Wheal Jane 选矿厂, 在英国、玻利维亚及澳大利亚新南威尔士州 Ardlethan 和塔斯马尼亚州 Cleveland 等锡选矿厂得到了广泛的应用^[1, 29]。其缺点是对含钙矿物(如方解石、萤石等)具有一定的捕收作用, 故而选择性差, 同时仅适用于酸性介质中, 碱性介质中会发生分解, 使药剂的捕收能力下降。

1.4.1 分子结构

烷基磺化琥珀酰胺酸是 20 世纪 40 年代末由美国氰胺公司研究的一种具有很高表面活性的两性表面活性剂, 化学名称为 N-十八 N-(1,2 羧乙基)基磺化琥珀酰胺四钠盐, 在 pH 为 2~3 时选择性最好, 具有较好的气泡性, 主要活性基团是磺酸基和羧基,

除磺酸基外, 分子中通常包括一个以上的羧基^[30-31], 结构如图 1 所示。

1.4.2 浮选性能及机理研究

LEISTNER 等^[32]采用不同的表面性质处理技术对尾矿锡石进行再处理, 以磺化琥珀酸盐浮选微细粒锡石(20~50 μm), 获得较高回收率。曾清华等^[33-34]系统研究了烷基磺化琥珀酰胺酸盐捕收剂(Aerosol-22)对锡石的浮选作用机理, XPS、FTIR 分析结果表明: Aerosol-22 与锡石作用后, O 1s 谱峰发生了化学位移, 出现羧酸基 C—H 拉伸振动吸收峰和羧酸基 O—H 弯折振动吸收峰, 羧酸基和磺酸基的氧原子与锡石表面活性锡质点发生化学键合作用具有明显化学吸附特征, Aerosol-22 分子轨道理论计算得出 Aerosol-22 在锡石表面作用形成了多元环螯合物, 如图 2 所示^[34]。

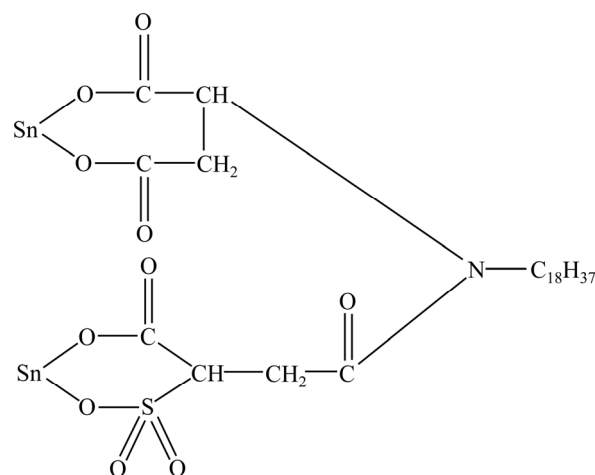


图 2 Aerosol-22 与锡石表面作用机理^[34]

Fig. 2 Mechanism of interaction between Aerosol-22 and cassiterite surface^[34]

1.5 羟肟酸

羟肟酸及其盐类药剂属于螯合类捕收剂, 化学式表示为 $\text{R}-\text{COONH}_2$, 其中 R 基可以是烃基也可为芳香基, 应用于锡石浮选中的主要是芳香烃类羟肟酸, 如苯甲羟肟酸、水杨羟肟酸等, 结构见图 3。因羟肟酸类捕收剂具有良好的捕收性与选择性, 并且其性质稳定、毒性小, 其在锡石浮选应用中较为广泛。羟肟酸类捕收剂存在药剂用量大、成本昂贵等缺点, 故不宜大量的使用; 但可以与其他药剂组合使用, 通过药剂的协同作用来降低羟肟酸的药剂

使用量。

1.5.1 分子结构

羟肟酸分子结构存在两种互变异构体:酮式和醇式,其中酮式结构为羟肟酸,醇式结构为氧肟酸,酮式和醇式结构均可解离生成相同的阴离子,通常以酮式结构为主。浮选过程中起捕收作用的主要是 $R-COONH^-$,羟肟酸分子的肟基上有相邻的氮原子和氧原子,氮氧原子上的孤对电子可以与 Pb^{2+} 、 Ti^{4+} 和 Sn^{4+} 等金属离子发生螯合反应,生成五元或四元环^[35-36],如图4所示。

1.5.2 浮选性能及机理研究

WU等^[37]研究了苯甲羟肟酸(BHA)在锡石表面上的吸附机理,结果表明BHA和锡石矿物之间的相互作用以化学吸附为主。SREENIVAS等^[38]对烷基羟肟酸在锡石表面的吸附机理进行研究,发现烷基羟肟酸分子可以通过物理吸附和特征吸附等作用形式吸附在锡石矿物表面。WANG等^[39]进一步研究发现壬基羟肟酸在锡石表面的吸附以化学吸附为主,涉及电荷相互作用、氢键相互作用和络合作用,其产物为O,O'-五元环与 Sn^{2+} 的螯合物。REN

等^[40-41]研究八氮羟肟酸(OHA)对锡石的浮选性能发现, Pb^{2+} 可以增强OHA对锡石的吸附,而 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 显著降低OHA对锡石的吸附,OHA主要以化学吸附的形式吸附在锡石表面。

刘杰等^[42]发现经水杨羟肟酸(SHA)作用后,锡石接触角由 33° 上升至 120° ,对应的可浮性指标由0.16上升至1.5,但是若继续加入柠檬酸则可抵消了SHA的疏水作用,同时抑制SHA在锡石矿物表面的吸附。FENG等^[43]研究发现向SHA作为捕收剂的锡石浮选体系中加入铅离子,可使SHA浮选锡石的可浮性提高12.12%,水解态 $Pb(OH)^+$ 与锡石表面的 $Sn-OH$ 相互作用形成表面络合物 $Sn-O-Pb^+$,增大了溶液中SHA向铅离子改性锡矿物表面的迁移量。QIN等^[44]研究锡石浮选体系中SHA的作用机理发现,锡石IEP降至pH为4.4,电泳迁移率变为负值,锡石表面存在化学吸附;FTIR测定锡石的特征峰附近出现一些小的峰,SHA与锡石螯合作用形成的锡螯合物。SHA在锡石表面的吸附是由化学吸附和物理吸附共同作用的结果,以化学吸附为主,如图5所示。

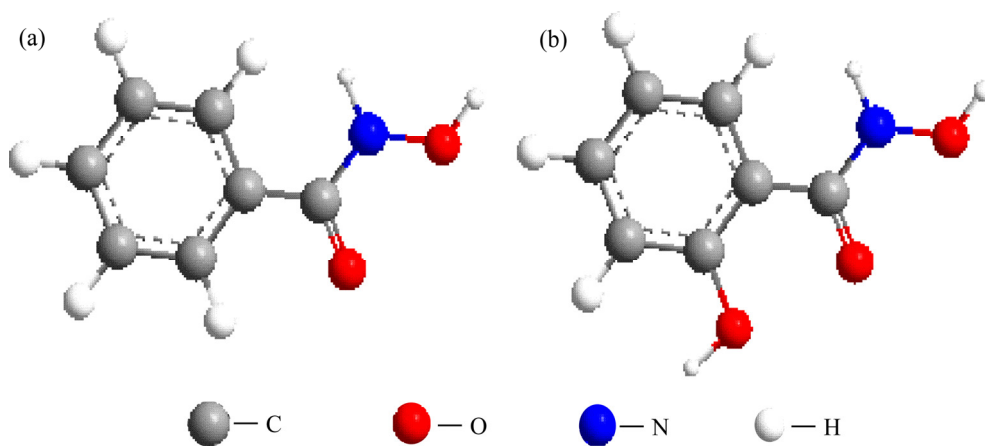


图3 苯甲羟肟酸、水杨羟肟酸分子结构图

Fig. 3 Molecular structure of benzohydroxamic acid (a) and salicylhydroxamic acid (b)

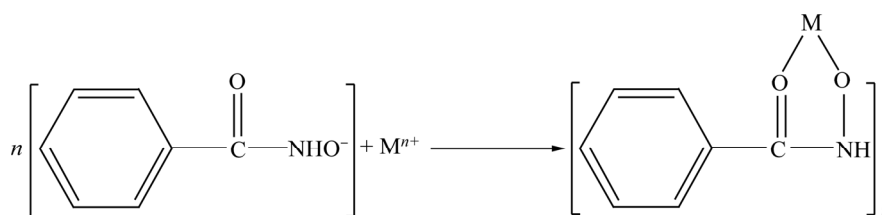


图4 螯合反应结构示意图^[36]

Fig. 4 Structural diagram of chelation reaction^[36]

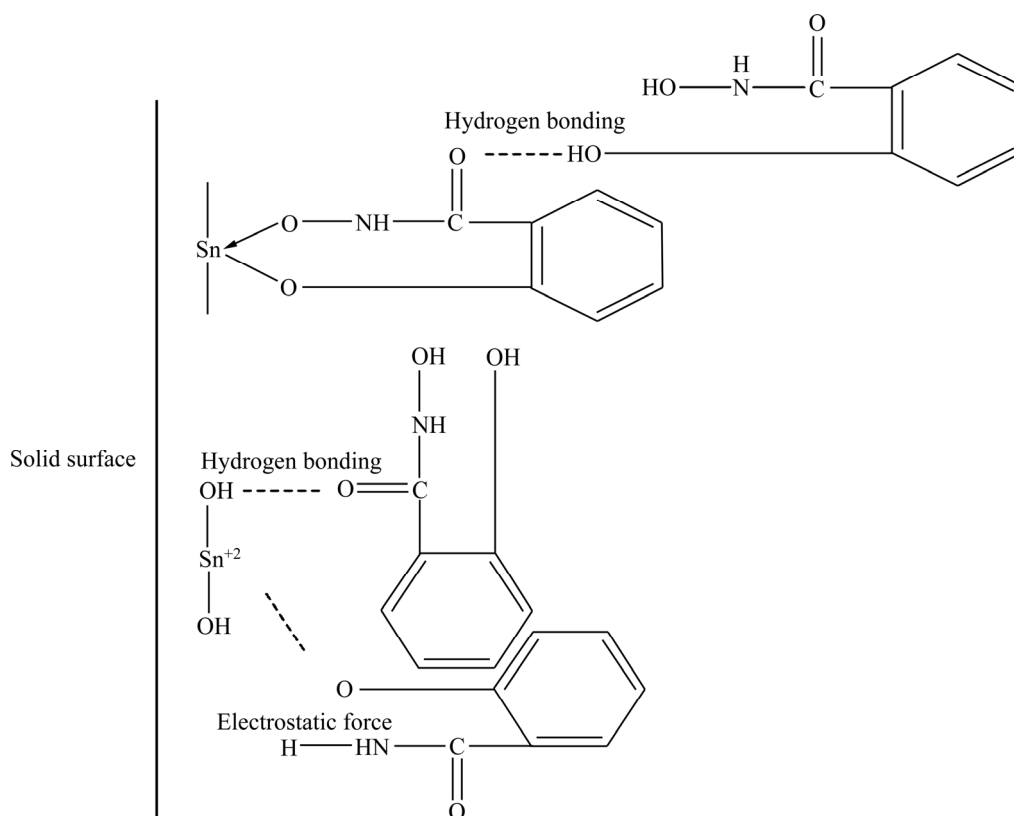


图5 水杨羟肟酸(SHA)与锡石作用吸附机理模型^[44]

Fig. 5 Adsorption mechanism model of salicylhydroxamic acid on cassiterite surface^[44]

2 其他类捕收剂

2.1 辅助捕收剂

SUN等^[45]研究了辛醇和BHA在锡石矿物表面的吸附机理, FTIR测定和吸附量试验研究表明, 单一辛醇在锡石表面没有发生吸附, 而是以辛醇与BHA形成吸附组合体吸附在锡石表面, 增强了锡石表面的疏水性, 降低了BHA捕收剂的用量。QIN等^[46]以SHA为捕收剂、磷酸三丁酯(TBP)为辅助捕收剂进行锡石浮选性能研究, 发现仅以SHA作为捕收剂浮选锡石, 随着矿浆pH值的变化, 捕收剂的性能受到显著影响, 随着TBP作为辅助捕收剂的加入后, 拓宽了矿浆的可浮性pH范围, 提高了锡石的回收率。

朱建光^[47]采用2-羟基-3-萘甲羟肟酸(H₂₀₅)为捕收剂、TBP为辅助捕收剂浮选车河选厂锡石细泥, 给矿含锡1.36%, 通过一粗二精中矿返回闭路试验, 得到锡精矿品位37.39%、锡回收率91.21%的

较好指标。张慧^[48]研究了ZF螯合剂(羟肟酸为主)和TBP辅助捕收剂浮选细粒锡石作用机理发现, 用50 mg/L的ZF螯合剂与300 mg/L的TBP辅助捕收剂浮选细粒锡石, pH为7.78时, 可得浮选回收率88.78%, ZF螯合剂与TBP之间存在着正协同效应, ZF螯合剂在锡石矿物表面形成螯合物, TBP在螯合物表面形成多层疏水罩盖, 提升了ZF螯合剂-石浮选体系的疏水能力。

2.2 组合捕收剂

捕收剂的组合使用, 综合了不同药剂之间的协同效应、溶剂效应等多种优势, 进一步增强浮选分离效果、降低成本^[49]。TIAN等^[50]用差分脉冲伏安法测定了铅(II)-BHA组合捕收剂浮选体系中Pb²⁺的含量, 发现以Pb²⁺/(PbOH)⁺-BHA为主, Zeta电位测定表明锡石与Pb²⁺/(PbOH)⁺-BHA组合捕收剂之间的主要相互作用是化学吸附。在BHA作为捕收剂浮选锡石时, 硝酸铅(LN)存在下锡石的最大回收率超过86%, 比单独使用BHA时的高出40%, 以

LN 和 BHA 进行组合(LN/BHA),在羧甲基纤维素(CMC)存在下进行微浮选试验表明, LN/BHA 对锡石具有良好的捕收能力,提高了锡石-方解石混合矿物的选择性, LN/BHA 在锡石矿物表面的吸附能力明显强于依次加入 LN 和 BHA^[51-52]。TIAN 等^[53]通过吸附试验和微浮选试验对 LN/BHA 作用机理进一步研究表明,在 pH 值范围 8~9 条件下, LN/BHA 组合捕收剂的锡石回收率比依次添加 LN 和 BHA 的锡石回收率高 10%~20%,在锡石表面的吸附量是依次添加 LN 和 BHA 的两倍。

然而,铅被称为神经毒性金属,在矿物浮选过程中对操作员工的健康构成巨大威胁,铅污染问题愈发引起人们的关注和重视。TIAN 等^[54-55]为改善 LN/BHA 组合捕收剂中铅污染问题,以三氯化铁和 BHA 混合制备了新型组合捕收剂 Fe-BHA,锡石表面末端羟基氧原子是 Fe^{3+} 离子吸附的主要活性中心, Fe^{3+} 离子和 BHA 生成 Fe-BHA 络合物在锡石矿物表面形成化学吸附,经吸附试验表明, Fe-BHA 的吸附量是三氯化铁和 BHA 顺序加入吸附量的 3 倍。陈瑜等^[56]用 JSY-19 捕收剂和 SPA 捕收剂以 2:1 比例混合成为组合捕收剂, P86 为辅助捕收剂,对云南都龙脱硫锡尾矿进行一粗三精两扫的闭路流程试验研究,得到了锡品位 15.00%、回收率 91.11% 的较好技术指标,且节省了药剂的使用量,降低了生产成本。

2.3 新型捕收剂

ZHU 等^[57]根据内蒙古赤峰大井子锡矿特性(SnO_2 和石英),选择并制备了新型羧酸改性捕收剂 DXS,将之与 SHA 对比锡石捕收效果,发现 DXS 对锡石的捕收效果优于 SHA,并成功地分离了锡石和石英。朱一民等^[58]系统研究了新型螯合捕收剂 DXS 在锡石浮选体系中的吸附机理, Zeta 电位测定结果表明,锡石的零电点(PZC)在 pH 值为 4.2 时荷负电,与捕收剂 DXS 发生作用后, DXS 在锡石矿物表面不仅形成吸附且荷负电量有所减少; FTIR 检测表明捕收剂 DXS 的 OH 与锡石表面—O—之间发生氢键作用以及微弱的键合吸附。HUANG 等^[59]为提高 SPA 分子的疏水性和浮选性能,在 SPA 分子中引入酯基合成新型表面活性剂苯乙基膦酸单异辛酯(SPE108), SPE108 具有比 SPA 和 BHA 更强的给电子能力、更容易吸附在锡石表面, SPE108

通过 PO—H 键的断裂和 PO—Sn 键的形成与锡石的发生相互作用。

熊宗彪等^[60]、张念等^[61]均根据广西车河选矿厂原矿性质变化,采用新型捕收剂 CS-6 进行锡石浮选试验研究,经过一粗二精三扫闭路试验,获得了较好的浮选指标,替代了 ZK-9、BY-9 在选厂中的应用。何东等^[62]以 JSY-19 捕收剂对云南都龙矿区细粒锡石进行回收,配合 P86 辅助捕收剂共同使用,获得了锡精矿品位 2.351%、回收率 90.10% 的选别指标,能够较好的适应原矿性质变化,进一步改善浮选指标。刘代才等^[63]对新型捕收剂 JSY-20 开展试验研究发现,与捕收剂 JSY-19 相比, JSY-20 含砷量为 3.2 mg/L,仅约为捕收剂 JSY-19 的 1/19,且可获得更高的锡精矿品位和回收率指标。

3 结语

近年来,世界多元化的经济发展,金属资源不断开发,锡资源也日渐枯竭,原矿入选品位下降与老尾矿坝尾矿品位相近;然而保产增量,意味着药剂的损耗、设备的磨损等成本进一步增大,导致国内外大多矿山企业都面临着无利盈亏经营的困境。同时,金属资源开发与环境保护的矛盾渐益明显,研究开发新型低成本、高效、无毒害环保捕收剂成为必然趋势,这也将对我国的生态文明建设和经济发展起到重要支撑作用。

锡石浮选体系中,矿浆环境十分复杂,锡石的 IEP 在 pH 为 4.8 左右。捕收剂的加入使锡石矿物 IEP 向酸性区移动,锡石矿物表面荷负电,捕收剂大多以化学吸附为主的形式克服静电斥力作用附着在锡石矿物表面,提高了锡石矿物疏水性。

羟肟酸类捕收剂有着优良的选择性,在锡石浮选领域独具优势。而药剂用量大、成本昂贵,需通过加入辅助捕收剂 TBP 或与金属离子组合使用可弥补这一缺陷,但相关理论还亟待系统进一步深入研究。

REFERENCES

- [1] ANGADI S I, SREENIVAS T, JEON H S, et al. A review of cassiterite beneficiation fundamentals and plant practices[J]. Minerals Engineering, 2015, 70: 178–200.

- [2] ZHANG Yuan-bo, WANG Jia, CAO Chu-tian, et al. New understanding on the separation of tin from magnetite-type, tin-bearing tailings via mineral phase reconstruction processes[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2019, 8(6): 5790–5801.
- [3] XU Yang-bao, QIN Wen-qing, LIU Hui. Mineralogical characterization of tin-polymetallic ore occurred in Mengzi, Yunnan Province, China[J]. *Transactions of the Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22(3): 725–730.
- [4] SILVA C D, SANTANA G P, PAZ S P A. Determination of La, Ce, Nd, Sm, and Gd in mineral waste from cassiterite beneficiation by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry[J]. *Talanta*, 2020, 206: 120254.
- [5] LIU Si-qing, ZHANG Min, WANG Wan-ping, et al. A review on reagents and processes of fine-grained cassiterite flotation in mining engineering[J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 577: 151–154.
- [6] 周少珍, 孙传尧. 锡石选矿进展[J]. *国外金属矿选矿*, 2002, 39(8): 10–14.
- ZHOU Sao-zhen, SUN Chuan-yao. Progress of cassiterite beneficiation[J]. *Metallic Ore Dressing Abroad*, 2002, 39(8): 10–14.
- [7] BULATOVIC S, DE SILVIO E. Process development for impurity removal from a tin gravity concentrate[J]. *Minerals Engineering*, 2000, 13(8): 871–879.
- [8] 刘殿文, 尚旭, 方建军, 等. 微细粒氧化铜矿物浮选方法研究[J]. *中国矿业*, 2010(1): 84–86.
- LIU Dian-wen, SHANG Xu, FANG Jian-jun, et al. Flotation method research on fine-particle copper oxide minerals[J]. *China Mining Magazine*, 2010(1): 84–86.
- [9] TIAN Meng-jie, SULTAN A K, WANG Li, et al. Selective separation behavior and its molecular mechanism of cassiterite from quartz using cupferron as a novel flotation collector with a lower dosage of Pb^{2+} ions[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 486: 228–238.
- [10] QIN Wen-qing, REN Liu-yi, WANG Pei-pei, et al. Electro-flotation and collision-attachment mechanism of fine cassiterite[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22(4): 917–924.
- [11] JANCZUK B, MARTIN G M L, BRUQUE J M. Wettability of cassiterite in presence of sodium dodecyl sulphate[J]. *Materials Chemistry & Physics*, 1994, 38(3): 225–233.
- [12] CHOI W Z, JEON H S, ZENG Qing-hua, et al. Influence of metal cations on cassiterite flotation[J]. *Geosystem Engineering*, 1998, 1(1): 53–57.
- [13] 田忠诚. 锡石浮选[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1990: 170–175.
- TIAN Zhong-cheng. Cassiterite flotation[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1990: 170–175.
- [14] TAN Xin, HE Fa-yu, SHANG Yan-bo, et al. Flotation behavior and adsorption mechanism of (1-hydroxy-2-methyl-2-octenyl) phosphonic acid to cassiterite[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2016, 26(9): 2469–2478.
- [15] 杨金林, 周文涛, 蒋林伶, 等. 锡石选矿研究概述[J]. *现代矿业*, 2016(5): 83–85.
- YANG Jin-lin, ZHOU Wen-tao, JIANG Lin-ling, et al. Summary of cassiterite beneficiation research[J]. *Modern Mining*, 2016(5): 83–85.
- [16] 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[J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 2018, 39(5): 684–688.
- GONG Gui-chen, HAN Yue-xin, LIU Jie, et al. Quantum chemical study of the adsorption of NaOL on cassiterite(211) surface[J]. *Journal of Northeastern University Natural Science (Natural Science)*, 2018, 39(5): 684–688.
- [17] FENG Qi-cheng, WEN Shu-ming, ZHAO Wen-juan, et al. Effect of calcium ions on adsorption of sodium oleate onto cassiterite and quartz surfaces and implications for their flotation separation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 200: 300–306.
- [18] FENG Qi-cheng, WEN Shu-ming, ZHAO Wen-juan, et al. Interaction mechanism of magnesium ions with cassiterite and quartz surfaces and its response to flotation separation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 206: 239–246.
- [19] 曾清华, 赵宏. 锡石浮选化学[J]. *国外金属矿选矿*, 1997, 34(3): 6–13.
- ZENG Qing-hua, ZHAO Hong. Flotation chemistry of cassiterite[J]. *Metallic Ore Dressing Abroad*, 1997, 34(3): 6–13.
- [20] 刘杰, 韩跃新, 朱一民, 等. 细粒锡石选矿技术研究进展及展望[J]. *金属矿山*, 2014(10): 76–81.
- LIU Jie, HAN Yue-xin, ZHU Yi-min, et al. Research status and prospective on separation technology of fine cassiterite[J]. *Metal Mine*, 2014(10): 76–81.
- [21] 长沙矿冶研究所浮锡组. 混合甲苯膦酸浮选锡石的研究[J]. *金属学报*, 1978, 14(1): 17–26.
- Changsha Institute of Mining and Metallurgy Research Cassiterite Flotation Group. An investigation of cassiterite

- flotation using mixed tolyl arsonic acid[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 1978, 14(1): 17–26.
- [22] 朱建光, 孙巧根. 苯基膦酸对锡石的捕收性能[J]. *有色金属*, 1980, 32(3): 36–40.
- ZHU Jian-guang, SUN Qiao-gen. Benzyl arsonic acid (α -toluene arsonic acid) as collector in the flotation of cassiterite[J]. *Nonferrous Metals*, 1980, 32(3): 36–40.
- [23] 吕晋芳, 童雄, 周永诚. 微细粒锡石浮选药剂研究概况[J]. *湿法冶金*, 2010, 29(2): 71–74.
- LÜ Jin-fang, TONG Xiong, ZHOU Yong-cheng. Research status on flotation reagents for fine cassiterite[J]. *Hydrometallurgy of China*, 2010, 29(2): 71–74.
- [24] 张钦发, 田忠诚. 混合甲苯膦酸对锡石的浮选作用机理[J]. *矿冶工程*, 1989, 9(1): 19–21.
- ZHANG Qin-fa, TIAN Zhong-cheng. Action mechanism of the flotation of cassiterites using mixed toluene arsonic acid[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 1989, 9(1): 19–21.
- [25] KHANGAONKAR P R, KAMARUDIN H. Studies on the cassiterite-sulphosuccinamate flotation system[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 1994, 42(1/2): 99–110.
- [26] 刘龙利, 范志鸿, 何伟. 膦酸类药剂的研究[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2012(2): 67–70.
- LIU Long-li, FAN Zhi-hong, HE Wei. Study on phosphonic acid reagent[J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, 2012(2): 67–70.
- [27] GONG Gui-chen, WANG Pan, LIU Jie, et al. Effect and mechanism of Cu(II) on flotation separation of cassiterite from fluorite[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 238: 116401.
- [28] LI Fang-xu, ZHONG Hong, ZHAO Gang, et al. Flotation performances and adsorption mechanism of α -hydroxyoctyl phosphinic acid to cassiterite[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 353: 856–864.
- [29] LANE G S. The synthesis of flotation collectors for cassiterite[D]. Tasmania, Australia: University of Tasmania(Doctoral dissertation), 1986: 3–7.
- [30] SINGH D V, BALDAUF H, SCHUBERT H, 等. 用烷基二羧酸和有机抑制剂浮选锡石[J]. *国外金属矿选矿*, 1982, 19(1): 1–12.
- SINGH D V, BALDAUF H, SCHUBERT H, et al. Flotation of cassiterite with alkyldicarboxylic acid and organic depressant[J]. *Metallic Ore Dressing Abroad*, 1982, 19(1): 1–12.
- [31] 曾清华, 张秀华, 姜二龙. 烷基磺化琥珀酰胺酸盐类锡石捕收剂的研究及应用[J]. *国外金属矿选矿*, 1995, 32(2): 27–29.
- ZENG Qing-hua, ZHANG Xiu-hua, JIANG Er-long. Study on and application of alkylsulfonated succinate as cassiterite collector[J]. *Metallic Ore Dressing Abroad*, 1995, 32(2): 27–29.
- [32] LEISTNER T, EMBRECHTS M, LEIßNER T, et al. A study of the reprocessing of fine and ultrafine cassiterite from gravity tailing residues by using various flotation techniques[J]. *Minerals Engineering*, 2016, 96/97: 94–98.
- [33] 曾清华, 赵宏, 王淀佐. 锡石浮选中捕收剂和金属离子的作用[J]. *有色金属*, 1998, 50(4): 21–25.
- ZENG Qing-hua, ZHAO Hong, WANG Dian-zuo. Interaction between collector and metal cations in cassiterite flotation[J]. *Nonferrous Metals*, 1998, 50(4): 21–25.
- [34] 曾清华, 张秀华, 姜二龙. Aerosol-22 与锡石浮选作用机理[J]. *有色金属*, 1996, 48(4): 29–34.
- ZENG Qing-hua, ZHANG Xiu-hua, JIANG Er-long. Interaction mechanism between tetrasodium octadecyl sulfosuccinamate and cassiterite[J]. *Nonferrous Metals*, 1996, 48(4): 29–34.
- [35] 艾晶, 尚衍波, 李成必, 等. 羟肟酸的合成表征及其在浮选中的应用[J]. *化工矿物与加工*, 2015, 44(8): 63–66.
- AI Jing, SHANG Yan-bo, LI Cheng-bi, et al. Synthesis and characterization of hydroxamic acid and its application in flotation[J]. *Industrial Minerals & Processing*, 2015, 44(8): 63–66.
- [36] 蔺慧杰, 蓝卓越, 童雄, 等. 羟肟酸类捕收剂浮选锡石研究进展[J]. *矿产保护与利用*, 2019, 39(5): 174–178.
- LIN Hui-jie, LAN Zhuo-yue, TONG Xiong, et al. The research progress of cassiterite flotation with hydroxamic acid collectors[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2019, 39(5): 174–178.
- [37] WU X Q, ZHU J G. Selective flotation of cassiterite with benzohydroxamic acid[J]. *Minerals Engineering*, 2006, 19(14): 1410–1417.
- [38] 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(1/2): 47–59.
- [39] WANG Pei-pei, QIN Wen-qing, REN Liu-yi, et al. Solution chemistry and utilization of alkyl hydroxamic acid in flotation of fine cassiterite[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2013, 23(6): 1789–1796.

- [40] REN Liu-yi, QIU Hang, ZHANG Ming, et al. Behavior of lead ions in cassiterite flotation using octanohydroxamic acid[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(30): 8723–8728.
- [41] REN Liu-yi, QIU Hang, QIN Wen-qing, et al. Inhibition mechanism of Ca^{2+} , Mg^{2+} and Fe^{3+} in fine cassiterite flotation using octanohydroxamic acid[J]. *Royal Society Open Science*, 2018, 5(8): 180158.
- [42] 刘杰, 宫贵臣, 韩跃新, 等. 柠檬酸对锡石浮选行为的影响及其作用机理分析[J]. *中国矿业*, 2018, 27(8): 117–120.
- LIU Jie, GONG Gui-chen, HAN Yue-xin, et al. The effect and mechanism of citric acid on the floatability of cassiterite[J]. *China Mining Magazine*, 2018, 27(8): 117–120.
- [43] FENG Qi-cheng, ZHAO Wen-juan, WEN Shu-ming, et al. Activation mechanism of lead ions in cassiterite flotation with salicylhydroxamic acid as collector[J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 178: 193–199.
- [44] QIN Wen-qing, XU Yang-bao, LIU Hui, et al. Flotation and surface behavior of cassiterite with salicylhydroxamic acid[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(18): 10778–10783.
- [45] SUN Lei, HU Yue-hua, SUN Wei. Effect and mechanism of octanol in cassiterite flotation using benzohydroxamic acid as collector[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2016, 26(12): 3253–3257.
- [46] QIN Wen-qing, REN Liu-yi, XU Yang-bao, et al. Adsorption mechanism of mixed salicylhydroxamic acid and tributyl phosphate collectors in fine cassiterite electro-flotation system[J]. *Journal of Central South University*, 2012, 19(6): 1711–1717.
- [47] 朱建光. 利用浮选药剂的同分异构原理发展新型锡石捕收剂[J]. *有色矿冶*, 2003(5): 27–30.
- ZHU Jian-guang. Developing new type collectors for cassiterite according to isomerism principle of flotation reagent[J]. *Nonferrous Mines*, 2003(5): 27–30.
- [48] 张慧. 组合捕收剂浮选细粒锡石作用机理及应用研究[D]. 长沙: 中南大学, 2010: 25–30.
- ZHANG Hui. Study on mechanisms and application of combined collectors in fine cassiterite flotation[D]. Changsha: Central South University, 2010: 25–30.
- [49] 贾云, 钟宏, 王帅, 等. 捕收剂的分子设计与绿色合成[J]. *中国有色金属学报*, 2020, 30(2): 456–466.
- JIA Yun, ZHONG Hong, WANG Shuai, et al. Molecular design and green synthesis of collectors[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2020, 30(2): 456–466.
- [50] TIAN Meng-jie, HU Yue-hua, SUN Wei, et al. Study on the mechanism and application of a novel collector-complexes in cassiterite flotation[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, 522: 635–641.
- [51] TIAN Meng-jie, ZHANG Chen-yang, HAN Hai-sheng, et al. Novel insights into adsorption mechanism of benzohydroxamic acid on lead (II)-activated cassiterite surface: An integrated experimental and computational study[J]. *Minerals Engineering*, 2018, 122: 327–338.
- [52] TIAN Meng-jie, GAO Zhi-yong, HAN Hai-sheng, et al. Improved flotation separation of cassiterite from calcite using a mixture of lead (II) ion/benzohydroxamic acid as collector and carboxymethyl cellulose as depressant[J]. *Minerals Engineering*, 2017, 113: 68–70.
- [53] TIAN Meng-jie, GAO Zhi-yong, SUN Wei, et al. Activation role of lead ions in benzohydroxamic acid flotation of oxide minerals: New perspective and new practice[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 529: 150–160.
- [54] TIAN Meng-jie, ZHANG Chen-yang, HAN Hai-sheng, et al. Effects of the preassembly of benzohydroxamic acid with Fe(III) ions on its adsorption on cassiterite surface[J]. *Minerals Engineering*, 2018, 127: 32–41.
- [55] TIAN Meng-jie, LIU Run-qing, GAO Zhi-yong, et al. Activation mechanism of Fe(III) ions in cassiterite flotation with benzohydroxamic acid collector[J]. *Minerals Engineering*, 2018, 119: 31–37.
- [56] 陈瑜, 文书明, 王伊杰, 等. 云南都龙微细粒级锡石浮选试验研究[J]. *矿产综合利用*, 2018(4): 32–36.
- CHEN Yu, WEN Shu-ming, WANG Yi-jie, et al. Experimental study on flotation of fine cassiterite in Dulong Yunnan[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2018(4): 32–36.
- [57] ZHU Yi-min, YANG Yan-ping, WANG Wen-dan, et al. Application of a novel collector DXS in cassiterite flotation[J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 826: 14–19.
- [58] 朱一民, 毛毛, 苗美云, 等. 新型螯合捕收剂 DXS 对细粒锡石捕收性能的研究[J]. *现代矿业*, 2016, 32(3): 67–69.
- ZHU Yi-min, MAO Mao, MIAO Mei-yun, et al. Study on the collection performance of new chelating collector DXS for fine cassiterite [J]. *Modern Mining*, 2016, 32(3): 67–69.
- [59] HUANG Kai-hua, HUANG Xiao-ping, JIA Yun, et al. A

- novel surfactant styryl phosphonate mono-iso-octyl ester with improved adsorption capacity and hydrophobicity for cassiterite flotation[J]. *Minerals Engineering*, 2019, 142: 105895.
- [60] 熊宗彪, 蒋泽斌, 李春林, 等. 用新型锡石捕收剂 CS-6 优化广西某细粒锡石的回收[J]. *金属矿山*, 2018(9): 117–120. XIONG Zong-biao, JIANG Ze-bin, LI Chun-lin, et al. Recovery optimized of a fine cassiterite ore from Guangxi with a new cassiterite collector CS-6[J]. *Metal Mine*, 2018(9): 117–120.
- [61] 张 念, 黄闰芝. CS-6 捕收剂用于车河选矿厂锡石浮选试验研究[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2019(3): 93–96. ZHANG Nian, HUANG Run-zhi. Research on CS-6 collector in the cassiterite flotation in chehe concentrator[J]. *Nonferrous Metals(Mineral Processing Section)*, 2019(3): 93–96.
- [62] 何 东, 兰希雄, 陈华萍. 一种高效捕收剂浮选细粒级锡石的试验研究[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2015(2): 91–95. HE Dong, LAN Xi-xiong, CHEN Hua-ping. An efficient collector for experimental study of flotation of fine-grade cassiterite[J]. *Nonferrous Metals(Mineral Processing Section)*, 2015(2): 91–95.
- [63] 刘代才, 张自江, 韩 彬, 等. 新型捕收剂 JSY-20 在细粒锡石浮选的试验研究[J]. *世界有色金属*, 2018(4): 59–60, 62. LIU Dai-Cai, ZHANG Zi-Jiang, HAN Bin, et al. The new collector JSY-20 in the experimental study on the flotation of fine cassiterite[J]. *World Nonferrous Metals*, 2018(4): 59–60, 62.

A review on mechanism of flotation collector for cassiterite

ZHENG Qi-fang^{1,3}, LIU Dian-wen^{1,3}, LI Jia-lei^{1,3}, CAI Jin-peng^{1,3}, SHEN Pei-lun^{1,3}, CHEN Hong-bing²

(1. Faculty of Land Resource Engineering,

Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. Yunnan Tin Group (Holding) Co., Ltd., Gejiu 661000, China;

3. State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization,
Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: The low recovery rate of fine cassiterite has become a worldwide problem. Froth flotation has become a more advantageous recovery method. The application of flotation collectors and its action mechanism have also become a research hotspot in the field of cassiterite mineral processing. The research progress of action mechanism and flotation performance of cassiterite flotation collectors at home and abroad was reviewed from the aspects of molecular structure of flotation collectors, action mechanism and flotation performance with minerals, and the future research direction of cassiterite flotation collectors was predicted by combining the properties, cost, environmental protection and other factors of reagents.

Key words: cassiterite flotation; collector; flotation performance; mechanism

Foundation item: Project(2019YFC1904202) supported by the National Key Research and Development Program of China

Received date: 2020-04-21; **Accepted date:** 2020-07-01

Corresponding author: LIU Dian-wen; Tel: +86-13648888737; E-mail: dianwenliu@kust.edu.cn

(编辑 李艳红)