

锡石浮选药剂研究进展

李亚超, 张怀瑶, 贾凯, 范桂侠

郑州大学 化工学院, 河南 郑州 450000

中图分类号: TD952.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2023)05-0062-09
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2023.05.007

摘要 锡是现代工业不可或缺的关键战略金属, 我国的锡矿资源十分丰富, 但随着优质锡矿的消耗, 锡矿资源贫、细、杂的特点越来越突出, 微细颗粒、伴生组分复杂也是回收锡矿资源面临的技术难题。浮选作为回收微细粒锡石的主要方法, 浮选药剂的选择至关重要。概述了常见的脂肪酸类捕收剂、膦酸类捕收剂、膦酸类捕收剂、烷基磺化琥珀酸捕收剂和羟肟酸类捕收剂的特点及作用机理, 重点介绍了新型羟肟酸捕收剂在锡石浮选中的应用成果, 以及捕收剂与活化剂、抑制剂在锡石浮选过程的组合使用, 为锡石新药剂研发提供参考。

关键词 锡石; 浮选; 药剂; 作用机理

锡石作为现代工业不可缺少的关键战略金属, 广泛应用于电子信息、航天、船舶、原子能及宇宙飞船等尖端科技领域, 被称之为“工业味精”^[1-3]。全球锡矿资源主要在中国、印度尼西亚、秘鲁、巴西、马来西亚、俄罗斯和澳大利亚等国家^[4]。当前, 世界主要国家均将锡列为战略矿产, 如美国内政部发布的《危机矿产清单草案》将锡矿列为 35 个危机矿产之一。我国《全国矿产资源规划(2016—2020 年)》将锡列为 24 种战略性矿产之一^[5-7], 我国是全球锡资源最丰富、产量最大的国家, 其主要在分布在我国云南、广西、广东、湖南、内蒙古等地, 该五地合计约占全国探明储量的 98.42%。

目前发现的锡矿物以及含锡矿物已经达到 50 余种, 主要矿物有 20 余种, 常见的锡矿物有锡石、黑锡矿、黄锡矿、圆柱锡矿、硫锡铅矿、六方硫锡矿、硫锡

矿、马来亚石等^[8]。经过多年的开采利用, 我国易采易选的优质锡矿资源日趋耗竭, 品位低、嵌布粒度细、难选杂质多的锡矿资源的利用被提上日程^[9, 10]。

根据锡石本身密度大、化学性质稳定、硬度高的特点, 重选是回收锡石的首要方法。但随着锡石优质资源的耗尽, 锡矿石的极度脆性使得开采过程中产生大量质量小、比表面积大、表面能高的微细颗粒^[11], 导致传统重选难以处理, 降低资源利用率^[12, 13]。

浮选是实现细粒/微细粒锡石分选的重要方法, 但在锡石浮选过程中, 锡石(110)表面 Sn-O 键及其主要脉石矿物石英(101)表面 Si-O 键、萤石(111)表面 Ca-F 键断裂(如图 1 所示), 使得晶体表面的 Sn 原子、Si 原子、Ca 原子失电子带正电, 而表面 O 原子带负电, 脉石矿物表现出与锡石相近的可浮性, 导致微细粒锡石浮选仍然面临精矿品位和回收率低的问题^[12]。浮选

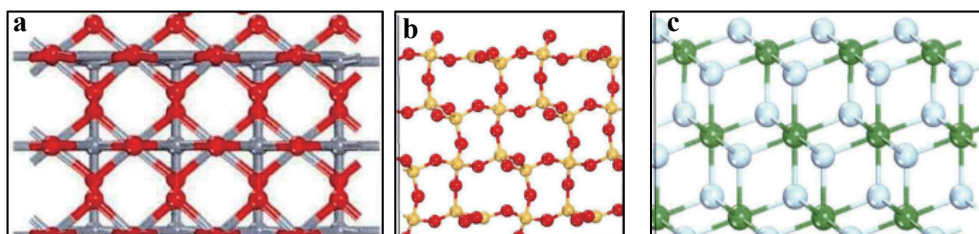


图 1 锡矿石中常见矿物表面化学键模型: a-锡石(110)表面; b-石英(101)表面; c-萤石(111)表面^[12]

Fig. 1 Surface chemical bond model of common minerals in tin ore: a- cassiterite (110) surface; b- quartz (101) surface; c- fluorite (111) surface^[12]

收稿日期: 2023 - 08 - 06

作者简介: 李亚超(1997—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向浮选理论与工艺。

通信作者: 范桂侠(1987—), 副教授, 博士生导师, 主要从事浮选理论与工艺, 资源综合利用, E-mail: cumtfgx@126.com。

药剂的作用是在矿石浮选过程中起到促进固液分离、改善浮选效果的化学物质。它们可以通过吸附或活化等方式, 增加矿石与气泡之间的接触面积, 提高锡石与脉石矿物的可浮性差异, 从而实现微细粒锡石的选择性分离^[2, 14], 基于此, 本文综述了现有锡石浮选捕收剂、活化剂、抑制剂的类型和作用机理, 以及利用组合药剂之间的协同作用实现药剂之间的优势互补, 为今后的浮选药剂研究提供参考。

1 锡石浮选捕收剂及其作用机理

早在 20 世纪 40 年代, 国内外便开展了锡石浮选的研究, 1983 年萨克森州奥伦山阿尔滕堡锡选矿厂首次使用脂肪酸浮选锡石, 但由于选择性差, 浮选指标不理想, 不久便放弃使用^[15-16]。近年来, 研究者开发了

多种类型的锡石捕收剂, 如脂肪酸类、膦酸类、膦酸类、烷基磺化琥珀酸类、羟肟酸类等, 结构特点如表 1 所示。

1.1 脂肪酸类捕收剂

脂肪酸类捕收剂具有低成本且成熟的合成工艺路线, 使其广泛应用于氧化矿物的浮选。脂肪酸可从动植物油、石蜡、煤油加工而来。其通式为 R-COOH, 由极性基团和非极性基团两部分组成, 极性亲水基团通过键合作用吸附于矿物表面, 而疏水非极性基团远离矿物表面形成疏水层。脂肪酸类捕收剂主要包括油酸类、氧化石蜡皂、塔尔油、环烷酸、其他脂肪类衍生物, 碱性条件下易发生皂化反应, 会与碱土离子和重金属形成难溶盐^[21]。

表 1 不同特点的 5 类捕收剂
Table 1 Five kinds of collectors with different characteristics

名称	结构式	特点
油酸钠 ^[3]		廉价、无毒但选择性差
苯乙烯膦酸 ^[17]		捕收性好、无毒但易受金属离子影响
对甲苯砷酸 ^[17]		捕收性好但毒性大, 危害大
烷基磺化琥珀酰胺酸 ^[18]		无毒、捕收性好但选择性差
水杨羟肟酸苯甲羟肟酸 ^[19, 20]		捕收性和选择性较好、无毒

油酸与锡石表面作用机理为油酸羧基中的两个 O 原子与矿物表面裸露的 Sn 原子通过键合作用形成化学吸附, 油酸钠结构式如表 1 所示^[3]。陈文岳^[22]探究了油酸钠捕收剂及金属离子(Fe³⁺、Al³⁺、Ca²⁺等)对锡石浮选的影响, 在酸性条件下随着 pH 值降低, Fe³⁺、Al³⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Cu²⁺金属离子对锡石浮选的抑制作用增强; Pb²⁺对锡石浮选具有活化作用。Feng Q C 等^[23]研究了 Ca²⁺对油酸钠在锡石和石英矿物表面的吸附及浮选效果的影响, 受钙离子影响, 在 pH 值为 8.2 时, 油酸钠浮选锡石和石英的回收率差值从原来的 90% 下

降为 70% 左右。强碱条件下 Ca(OH)⁺和 Ca(OH)₂ 在锡石表面吸附, 使用油酸钠难以将两者分离。Miao Y C 等^[24]在油酸钠作为捕收剂分离锡石和方解石时, 加入了抑制剂乙二胺四甲基膦酸(EDTMPA), 膦酸基团和方解石表面 Ca²⁺之间存在很强的相互作用, 而对锡石吸附较弱, 从而使两者分离。

综合来看, 脂肪酸类捕收剂捕收能力强, 但选择性差^[25, 26], 容易受到其他金属离子的影响^[27]。单一使用脂肪酸类捕收剂不能满足分选目的, 一般要和其他药剂一起组合使用。

1.2 肼酸类捕收剂

肼酸类捕收剂主要包括芳香族肼酸和脂肪族肼酸两大类,肼酸类捕收剂由肼酸 $\text{AsO}(\text{OH})_3$ 中一个或两个羟基被烷及或芳香基置换所得^[28]。如甲苯肼酸、苄基肼酸,而甲苯肼酸又分为邻、间、对三种形式。肼酸类捕收剂在弱酸性的矿浆中可以与 Sn^{4+} 发生反应,生成白色沉淀。

张钦发等^[29]发现混合甲苯肼酸在锡石表面为化学吸附,同时还存在静电和氢键吸附;当 $\text{pH}=4$ 时,捕收剂在锡石表面的吸附量最大。朱建光等^[30]利用甲苯肼酸的同分异构体苄基肼酸为捕收剂对锡石进行浮选研究,表明在 $\text{pH}=4$ 、肼酸浓度 300 mg/L 、搅拌时间 5 min 的适宜条件下,精矿回收率为 97.23% 。

肼酸类捕收剂能与锡石表面紧密结合,裸露的烷基又能起到很好的疏水作用,捕收能力强;同时,可与多种金属离子形成难溶化合物,不易受钙、镁离子的影响,选择性好。但由于合成复杂,毒性较大,产生健康危害以及环境污染等问题,在工业生产中逐渐被淘汰。

1.3 膦酸类捕收剂

与肼酸相似,膦酸类捕收剂也是由 $(\text{OH})_3\text{PO}$ 中一个或两个羟基被烷基或芳香基置换的产物,根据置换的官能团不同可分为脂肪族膦酸和芳香族膦酸。常见的膦酸类捕收剂包括膦酸单酯、膦酸二酯、烷基膦酸、烷基亚膦酸、烷基膦酸单酯、二烷基二硫代次膦

酸(盐)和黑药等^[31],在水中具有电离能力和良好的捕收能力。捕收机理为膦酸离子与锡表面产生化学吸附,螯合形成四元环或五元环^[21,32]。

脂肪族膦酸类捕收剂捕收性强,但选择性较差,适用于弱酸性和中性的浮选环境。芳香族膦酸类捕收剂具有更好的选择性,应用较为广泛。Gong 等^[33,34]探究了 2-羧乙基苯基次膦酸(CEPPA)新型捕收剂对锡石浮选的效果,并且与苯乙烯膦酸捕收剂进行了比较。结果表明 CEPPA 比苯乙烯膦酸表现出更强的给电子能力和更强的化学反应能力,CEPPA 在锡石表面主要以化学吸附为主,和苯乙烯膦酸一样,CEPPA 对锡石的化学反应强度顺序为:双阴离子>单阴离子>分子。Huang K H 等^[35]采用苯乙烯膦酸单异辛酯(SPE108)对锡石进行浮选,结果表明 SPE108 对锡石的捕收能力优于苯乙烯膦酸和苯甲羟膦酸,通过量子化学密度泛函计算表明,SPE108 对锡石的供电子能力强于捕收剂苯乙烯膦酸和苯甲羟膦酸,反应位点主要位于 $\text{P}=\text{O}$ 和 $-\text{OH}$ 上,反应机理如图 2 所示^[35]。肖静晶等^[36]设计合成了一种新型表面活性剂二丁基(2-羟基胺-2-氧乙基)膦酸酯(DBPHA)捕收剂,浮选试验表明在 pH 为 9、捕收剂浓度 $8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 条件下,DBPHA 捕收剂对锡石的浮选回收率达 90% 左右,而苯甲羟膦酸捕收剂浮选锡石回收率仅为 22% 左右,DBPHA 中的膦酸基团和羟膦基团与锡石表面的 Sn 原子结合,使 DBPHA 的疏水基团朝向溶液以附着气泡,从而实现了锡石的分离。

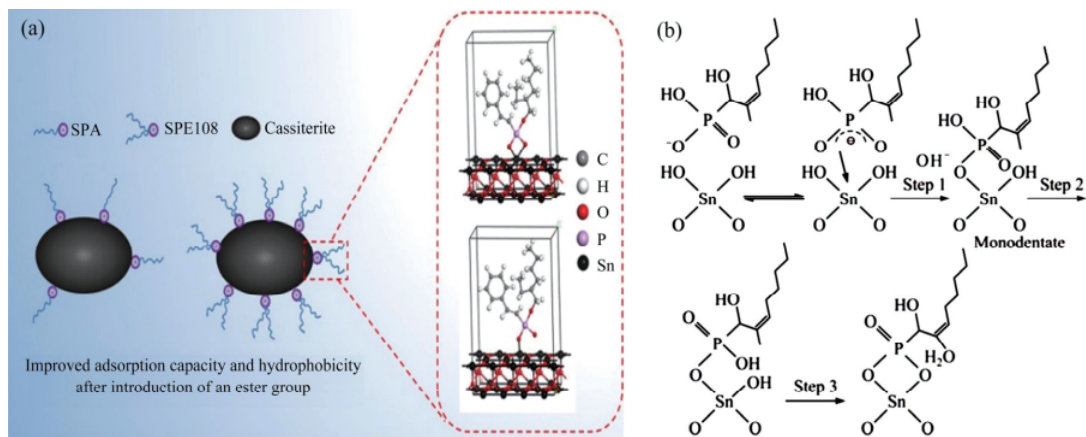


图 2 SPE108 与锡石的可能的键合模型(a)和 HEPA 在锡石表面化学吸附的过程(b)^[35]

Fig. 2 Proposed bonding models of SPE108 with cassiterite (a) and chemisorption process of HEPA onto cassiterite surface (b)^[35]

膦酸类捕收剂由于优异的捕收能力和无毒或低毒性,逐渐取代了肼酸捕收剂。但由于成本高,易受金属离子影响,以膦卤试剂为主要的膦源的传统合成方法污染较大,因此在工业应用中也面临一些难题。

1.4 烷基磺化琥珀酸类捕收剂

烷基磺化琥珀酸类捕收剂含有磺基和羧基基团,该类捕收剂能与锡石表面产生静电吸附和化学吸附,

具有捕收能力强、无毒、价格便宜、用量较少等优点,但这类捕收剂存在选择性差等缺点,需要在强酸条件下使用,随着锡石品位的降低,伴生资源复杂,此类捕收剂需要配合调整剂和抑制剂使用^[37]。

曾清华等^[18]研究了烷基磺化琥珀酰胺盐(Aerosol-22)对锡石的浮选影响和作用机理,Aerosol-22 结构式如表 1 所示^[18],在调整剂配合使用下,人工混合矿浮选结果表明,锡石的回收率均大于 85% ,能够实现锡石、

石英和方解石的分离, Aerosol-22 在锡石表面可形成多元环螯合物。S. Bulatovic 等^[38]以烷基磺化琥珀酸为捕收剂, 氟硅酸、硅酸钠以及乙二酸为混合抑制剂来抑制锆石, 锡石的回收率约 90%。

1.5 羟肟酸类捕收剂

羟肟酸属于螯合类捕收剂, 羟肟酸有氧羟肟酸和异羟肟酸两种异构体, 以异羟肟酸为主, 羟肟酸化学式表示为(R-)非极性基团和(-COONH₂)极性基团组成, R 基既可以是烃基也可以是芳香基, 烃基类羟肟酸一般为 C₅₋₉ 烃基异羟肟酸和环烷基异羟肟酸等, 而芳香烃类捕收剂一般为苯甲羟肟酸、水杨羟肟酸等。羟肟酸的极性基团中氧原子和氮原子都含有孤电子对, 易与金属离子形成环形金属离子螯合物^[39]。与金属离子形成的四元环螯合物没有五元环螯合物稳定, 所以倾向于形成五元环, 如图 3 所示^[40]。

常见的羟肟酸类捕收剂有辛基异羟肟酸、水杨羟肟酸、苯甲羟肟酸, 作用机理为羟肟酸中的极性基团在锡石表面形成螯合环, 以化学吸附为主, 同时伴随着物理吸附^[19, 41]。烃基类羟肟酸(C₆、C₈、C₁₀、C₁₂、C₁₄)对锡石浮选行为的影响为: 长碳链的烃基异羟肟酸盐具有较小的能隙和较大的偶极矩, 易通过螯合环吸附在 SnO₂ 表面, 适当增加碳链长度可提高烃基异羟肟酸盐在酸性至弱碱性条件下对锡石的捕收能力^[42]。芳香烃类羟肟酸(如水杨羟肟酸、苯甲羟肟酸)需要 Pb²⁺

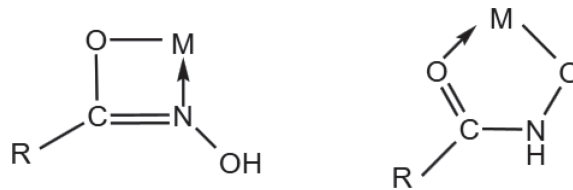


图 3 羟肟酸与金属离子螯合^[40]

Fig. 3 Hydroxamic acid chelates with metal ions^[40]

活化才能表现出更好的选择性和捕收能力^[20, 43, 44]。

近年来新型、高效、环保羟肟酸捕收剂逐渐应用于锡石浮选中。有学者提出通过酰胺基增强含硫醚羟肟酸在锡石表面的自组装和吸附, 合成了两种新型捕收剂 2-(苄硫基)-乙酰氧羟肟酸(BTHA)和 N-[6-(羟基氨基)-6-氧己基]苄基硫代乙酰胺(BTAHA)^[45-46]。通过对含硫醚羟肟酸的分子结构进行修饰, 提高了含硫醚的羟肟酸在水中的活性和分散性, 有利于增强捕收剂与矿物的结合能力, 机理模型如图 4 所示^[45]。与 BTHA 相比, BTAHA 具有较强气泡稳定性, 容易吸附在矿物表面, 促进疏水浮选^[46]。Lu Y X 等^[47]通过对苯甲羟肟酸进行结构修饰, 合成了 N-苄基乙酰异羟肟酸(NPHA), 如图 5 所示^[47], 并且探究了 R-基上碳链长度对浮选的影响, 结果表明, NPHA-6 和 NPHA-8 具有优于苯甲羟肟酸对锡石的浮选性能, 能够在较宽的 pH 范围内分离锡石、石英和长石。两者均以化学吸附的形式在矿物表面螯合成五元环。

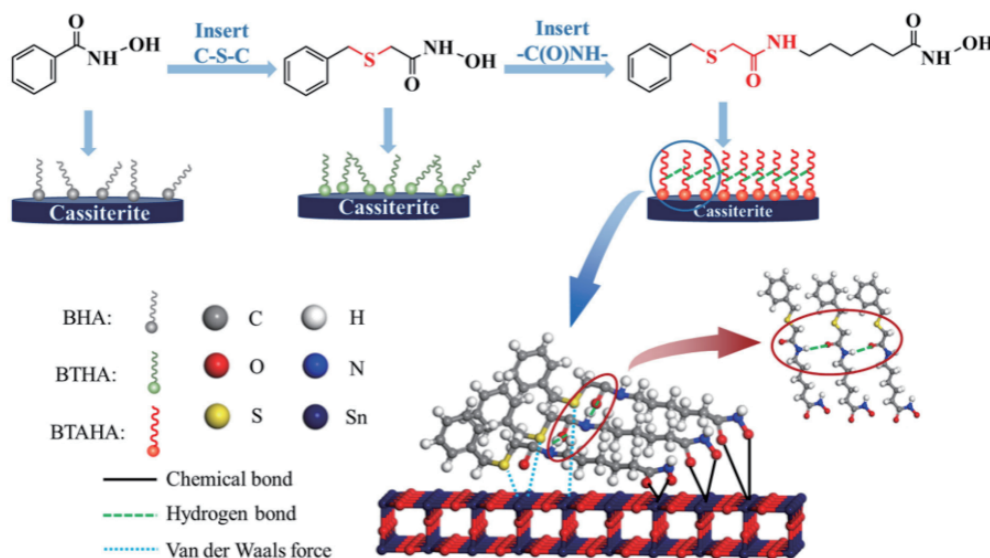
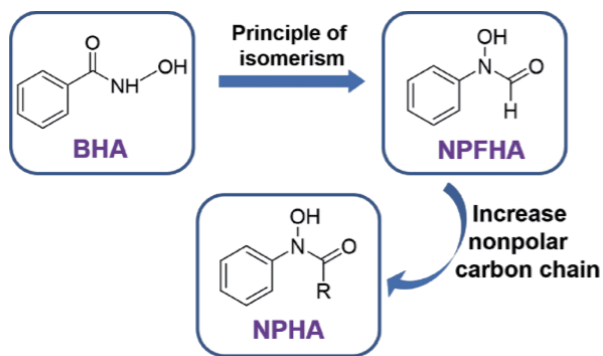


图 4 酰胺基对含硫醚羟肟酸浮选锡石的作用机理模型^[45]

Fig. 4 Mechanism model of the effect of amide group on flotation of cassiterite by thioether-containing hydroxamic acid^[45]

目前, 提高羟肟酸类捕收剂的选择性是主要的研究方向。烃基类羟肟酸具有良好的捕收性, 缺点是选择性较差。Qi J 等^[48]合成了新型捕收剂 N-[(3-羟基氨基)-丙氧基]-N-辛基二硫代氨基羟肟酸(OAHD), 通过在同一端增加含硫支链, 使其形成-NC(=S)S-和

-C(=O)NHOH 双官能团, 含硫支链表现出在锡石表面吸附而在方解石表面不吸附的差异, 提高对方解石的表面亲水性, 实现了锡石有效选择富集。通过增加羟肟基的数量, 也可以产生类似的实验结果^[49-50]。芳香烃类羟肟酸具有良好的选择性, 但疏水性较差。通过在

图5 BHA的结构修饰^[47]Fig. 5 Structural modification of BHA^[47]

苯甲羟肟酸的苯环上增加含氧取代基($-\text{OCH}_3$)或疏水链,可提高矿物的可浮性^[51]。综合来看羟肟酸类捕收剂与锡石形成稳定的螯合环,具有选择性好、捕收能力高、环境友好等优点,在浮选实践中有较大的发展潜力。

2 锡石浮选活化剂

随着优质锡矿资源的不断消耗,锡矿资源伴生组分复杂,因此仅使用单一的浮选捕收剂难以满足锡石与其他的矿物的分离要求,需要加入合适的活化剂优化矿浆环境,以实现锡石高效分离^[52]。

锡石活化剂一般为金属阳离子,金属离子特性吸附于锡石表面增加捕收剂作用的活性位点。铅离子与捕收剂的配合使用应用于多种矿石浮选,具有较大潜力^[53-55]。水杨羟肟酸、肉桂羟肟酸在锡石浮选体系中受 Pb^{2+} 的影响,与无 Pb^{2+} 时相比,锡石的可浮性均得到提高。通过 Pb^{2+} 和 $\text{Pb}(\text{OH})^+$ 的活化作用,增加了锡石表面活性位点的数量,进而提高浮选回收率^[56-58]。铅离子的加入方式也会影响浮选效果,Tian M 等^[43]研究了硝酸铅(LN)对苯甲羟肟酸(BHA)浮选锡石的影响,结果表明 LN/BHA 混合液的分选性能比 LN 和 BHA 按相同剂量顺序添加要好。由于铅离子会产生污染,众多学者研究其他离子来代替铅离子。Tian M 等^[59]研究了 Fe^{3+} 作为活化剂对锡石浮选性能的影响,用 Fe^{3+} 代替 Pb^{2+} 可减少环境污染,在 Fe^{3+} 存在下,苯甲羟肟酸在锡石表面的吸附量显著增加。Cao Y 等^[60]用 Zn^{2+} 代替 Pb^{2+} 活化剂,研究了苯甲羟肟酸浮选锡石的影响,结果表明, Zn^{2+} 对锡石的活化作用强于 Pb^{2+} , Zn^{2+} 存在时,锡石最大回收率为 90.54%。 Zn^{2+} 在锡石表面形成 $\text{Zn}-\text{O}$ 键,这种键与苯甲羟肟酸分子结合生成新型螯合环,提高吸附能力和锡石回收率。Gong G 等^[61]研究了以苯乙烯膦酸为捕收剂, Cu^{2+} 对锡石和萤石浮选分离的影响,苯乙烯膦酸对锡石和萤石均表现出良好的捕收能力, Cu^{2+} 对萤石具有强烈的抑制作用,阻碍了苯乙烯膦酸在萤石表面的吸附,但对苯乙烯膦酸在锡石表面的吸附影响较小。

部分金属离子对锡石浮选也会产生抑制作用。Feng Q 等^[62, 63]研究了 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 对锡石和石英浮选分离的影响,结果表明在酸性条件下, Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 不吸附在锡石和石英表面;在 pH 值为 8.1 时,少量 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 在矿物表面吸附,降低了油酸盐与锡石颗粒之间的相互作用;在强碱性条件下,由于 $\text{Mg}(\text{OH})^+$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})^+$ 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的特异性吸附,大量 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 吸附在锡石和石英表面,导致油酸盐在锡石表面的吸附减弱,而在石英表面的吸附增强,增加了两种矿物的浮选分离难度。Chen Y M 等^[64]研究了 Ca^{2+} 存在时,水杨羟肟酸对锡石的浮选行为,锡石的浮选回收率比不加 Ca^{2+} 时降低 26.03%,矿浆中的络合反应消耗水杨羟肟酸,当 Ca^{2+} 吸附在锡石表面时,水杨羟肟酸在锡石表面的有效吸附数量减少,降低浮选回收率。

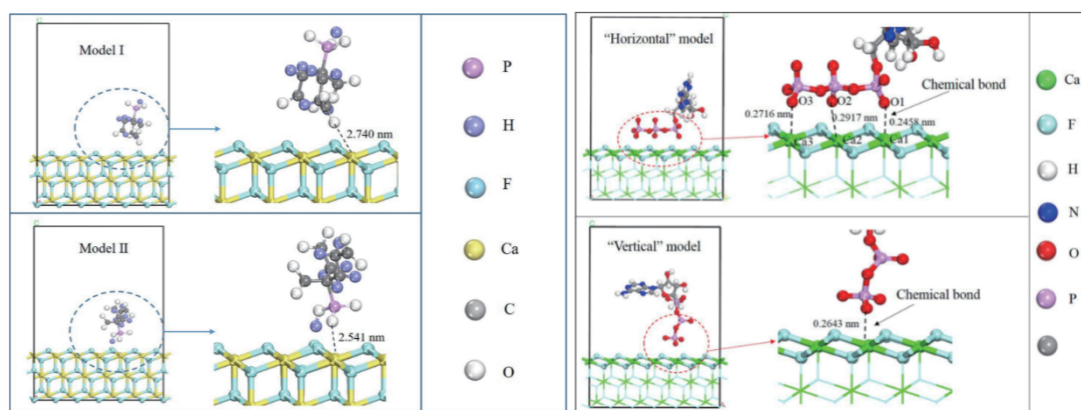
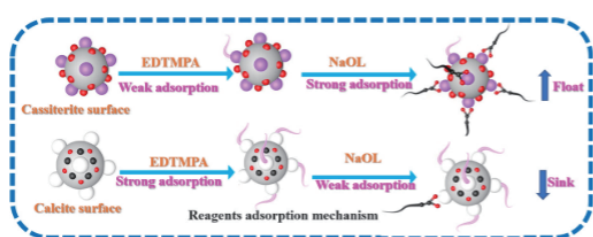
金属阳离子的活化作用有一定的局限性,受捕收剂种类、离子浓度、矿浆 pH 影响较大。不同的矿物类型、矿浆环境,在加入金属离子后也会产生不同的效果^[52, 65-66]。

3 锡石浮选抑制剂

仅通过捕收剂很难满足锡石浮选的需要,捕收剂、抑制剂和调整剂的组合使用可综合不同药剂的浮选优势,不同药剂间的协同效应、溶剂效应、盐析效应会使浮选分离效果增强,降低成本^[67-70],故组合使用药剂是解决难处理锡矿浮选回收的必要手段。锡石抑制剂分为有机抑制剂和无机抑制剂,有机抑制剂包括羧甲基纤维素钠(CMC)、磷酸三丁脂、木质素磺酸钙、草酸、淀粉等。常见的无机抑制剂包括水玻璃、氟硅酸、氟硅酸钠、氟化钠、硫化钠、六偏磷酸钠等^[71-73]。

针对锡石常见的含钙脉石矿物,Wang X 等^[74, 75]合成了两种生态友好型膦酸盐类抑制剂(Na_2ATP 和 PBTCA),实现了锡石与萤石的高效浮选,结果表明,两种抑制剂对萤石的吸附效果明显优于锡石,膦酸基团与萤石表面 Ca^{2+} 之间产生化学吸附,阻碍了油酸钠在萤石表面的吸附,增强了捕收剂的浮选选择性,促进锡石与萤石高效分离,吸附构型如图 6 所示^[74, 75]。Miao Y C 等^[24]合成了乙二胺四甲基膦酸(EDTMPA)作为方解石抑制剂,与 Na_2ATP 和 PBTCA 类似,膦酸基团和方解石表面 Ca^{2+} 之间存在很强的相互作用,而对锡石吸附较弱,吸附机理如图 7 所示^[24]。

六偏磷酸钠、落叶松栲胶、木质素、水玻璃、羧甲基纤维素等抑制剂复合使用,可充分发挥两者的协同抑制作用,以实现多种脉石的抑制,达到复杂矿的高效分离。Zhao G F 等^[76]研究了采用硫酸铝和水玻璃组成的金属-无机络合物抑制剂 ALSS 对锡石和典型脉石矿物方解石浮选分离的影响,发现抑制剂 ALSS 更倾向于吸附在方解石表面,减少捕收剂油酸钠的吸附量,同时也降低了方解石的可浮性,实现了

图6 PBTCa(左)和 Na_2ATP (右)吸附在萤石表面的模型^[74-75]Fig. 6 Adsorption model of PBTCa (left) and Na_2ATP (right) on the fluorite surface^[74-75]图7 EDTMPA 浮选分离锡石和方解石的机理^[24]Fig. 7 Mechanism of flotation separation of cassiterite from calcite by EDTMPA^[24]

对方解石的选择性吸附。金属离子与抑制剂的复合使用同样也能达到很好的效果,例如金属离子(Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Al^{3+})和水玻璃作为复合抑制剂比单一抑制剂能更有效地抑制石英,Pb-淀粉作为抑制剂抑制绿泥石^[77-79]。抑制剂的使用可根据脉石矿物的具体类型来选择,但是在浮选过程中,抑制剂对目的矿物也会有一定的抑制作用,因此捕收剂、抑制剂、活化剂的选择使用,及合适的药剂制度是实现矿物分离的难点。绿色环保、可降解、水溶性好的抑制剂是未来的发展方向。

4 结论与展望

浮选药剂在锡石浮选中发挥着至关重要的作用。高效、无毒、成本低是新型药剂和组合药剂的研究方向。羧酸类捕收剂与抑制剂、调整剂组合使用表现出优异的浮选效果,在锡石浮选中的应用日趋广泛。

(1)常规锡石捕收剂存在选择性差、药剂成本高、毒性强等问题。相比之下,羧酸类捕收剂具有选择性好、捕收能力高、环境友好的优势。羧酸捕收剂应聚焦锡石矿物与脉石矿物的表面性质差异,开发锡石浮选的专属高效捕收剂,聚焦于羧酸浮选锡石的作用机理,优化羧酸类捕收剂的性能;同时降低羧酸类捕收剂的合成成本,开发更环保、更可持续的捕收剂,是羧酸类捕收剂研究的重要方向。

(2)锡矿伴生资源复杂,单一药剂使用成本高、难

以达到捕收性和选择性的双重效果,应开发捕收剂、抑制剂和活化剂组合药剂,充分利用药剂之间的协同效应、溶剂效应、盐析效应,同时提高药剂对锡石矿物的选择性,降低药剂用量,优化浮选流程,进而控制成本。

参考文献:

- [1] SHI W Y, HAO R D, JIN H C. An evaluation of the supply risk for china's strategic metallic mineral resources[J]. Resources Policy, 2020, 70(11): 247-254.
- [2] DONG L H, REN Y C, YUAN T Z, et al. Cassiterite beneficiation in china: a mini-review[J]. Journal of Central South University, 2023, 30(1): 1-19.
- [3] 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, 5(9): 639-644. GONG G C, HAN Y X, LIU J, et al. Quantum chemical study on adsorption of sodium oleate on cassiterite (211) surface[J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2018, 5(9): 639-644.
- [4] ANGADI S I, SREENIVAS T, JEON H-S, et al. A review of cassiterite beneficiation fundamentals and plant practices[J]. Minerals Engineering, 2015, 70(10): 178-200.
- [5] 胡法林, 曹沁波, 严文超. 锡石选矿工艺和药剂研究进展[J]. 有色金属, 2022, 10(3): 66-72. HU F L, CAO Q B, YAN W C. Research progress of cassiterite beneficiation technology and chemicals[J]. Nonferrous Metals, 2022, 10(3): 66-72.
- [6] PENHALLURICK R D. Tin in antiquity: its mining and trade throughout the ancient world with particular reference to cornwall[M]. Taylor and Francis, 2023.
- [7] XIA J L. Study on the characteristics and evolution of International tin ore trade based on a complex network perspective[J]. International Journal of Wireless Information Networks, 2021, 30(1): (119-128).
- [8] 陈丛林, 张伟. 全球锡矿资源现状及供需分析[J]. 矿产保护与利用, 2021, 41(4): 172-178. CHEN C L, ZHANG W. Global tin resource status and supply and demand analysis[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources 2021, 41(4): 172-178.
- [9] 刘杰. 细粒锡石选矿技术研究进展及展望[J]. 金属矿山, 2014, 32(9): 76-81. LIU J. Research progress and prospect of fine cassiterite mineral processing technology[J]. Metal Mine, 2014, 32(9): 76-81.

- [10] JIALI C, WEN C S, NENG P S, et al. In situ trace element compositions and U-Pb ages of cassiterite from tin-polymetallic deposits in the dachang district, duangxi, china: implications for ore genesis and exploration[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2023, 247(6): 701-710.
- [11] 常自勇, 李玉娇, 沈政昌, 等. 微细粒矿物浮选捕收剂的应用及其机理研究进展[J]. 工程科学学报, 2023, 45(11): 1807-1819.
CHANG Z Y, LI Y J, SHEN Z C, et al. Research progress on the application and mechanism of flotation collector for fine minerals[J]. Journal of Engineering science, 2023, 45(11): 1807-1819.
- [12] 宫贵臣. 锡石膦酸捕收剂分子结构设计及作用机理研究[D]. 东北: 东北大学, 2019.
GONG G C. Molecular Structure design and mechanism study of cassiterite phosphonic acid collector[D]. Northeast: Northeastern University, 2019.
- [13] 谭鑫. 钨锡矿物螯合捕收剂靶向性分子设计及其作用机理研究[D]. 东北: 东北大学, 2017.
TAN X. Targeting molecular design and mechanism study of tungsten-tin mineral chelating collector[D]. Northeast: Northeastern University, 2017.
- [14] 张文杰, 华中宝, 谢贤, 等. 锡石选别工艺和药剂研究进展[J]. 金属矿山, 2021, 542(8): 116-121.
ZHANG W J, HUAZ H B, XIE X, et al. Research progress of cassiterite separation technology and chemicals[J]. Metal Mine, 2021, 542(8): 116-121.
- [15] TAN X, HE F Y, SHANG Y B, 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.
- [16] 东乃良. 民主德国阿尔滕贝格锡选矿厂考察[J]. 有色金属(选矿部分), 1988, (03): 55-56+49.
DONG N L. Investigation of the tin concentrator in Altenberg[J]. Nonferrous Metals(Mineral Processing Section), 1988, (03): 55-56+49.
- [17] 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.
ZHENG Q F, LIU D W, LI J L, et al. Research progress on mechanism of cassiterite flotation collector[J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(3): 785-795.
- [18] 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(4): 30-35.
ZENG Q H, ZHANG X H, JIANG E L. Mechanism of Aerosol-22 flotation with cassiterite[J]. Nonferrous Metals, 1996(4): 30-35.
- [19] QIN W, XU Y, LIU H. Flotation and surface behavior of cassiterite with salicylhydroxamic acid[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50(18): 10778-10783.
- [20] TONG Y, HAIS H H, YUE H H, et al. Beneficiation and purification of tungsten and cassiterite minerals using Pb-BHA complexes flotation and centrifugal separation[J]. Minerals, 2018, 8(12): 124-134.
- [21] 彭蓉, 魏志聪, 曾明, 等. 锡石捕收剂的研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2019, 39(4): 165-171.
PENG R, WEI Z C, ZENG M, et al. Research progress of cassiterite collector[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2019, 39(4): 165-171.
- [22] 陈文岳. 细粒锡石表面特性及可浮性研究[D]. 东北: 东北大学, 2014.
CHEN W Y. Study on surface characteristics and floatability of fine-grained cassite[D]. Northeast: Northeastern University, 2014.
- [23] FENG Q, WEN S, ZHAO W, 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(12): 300-306.
- [24] YONG C M, SHU M W, ZHEN H G, et al. Utilization of EDTMPA as an eco-friendly depressant for selective flotation separation of cassiterite from calcite in the oleate system[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2023, 674(14): 300-306.
- [25] FU Q T, PENG L, YI J C, et al. Selective depression of low-molecular-weight carboxylated starch in flotation separation of forsterite and ilmenite[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 648(21): 421-430.
- [26] CHAOFAN Z, PENG L, YIJUN C, et al. Synthesis of sodium oleate hydroxamate and its application as a novel flotation collector on the ilmenite-forsterite separation[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 284(24): 752-761.
- [27] PENG H, LUO W, WU D, et al. Study on the effect of Fe^{3+} on zircon flotation separation from cassiterite using sodium oleate as collector[J]. Minerals, 2017, 7(7): 542-551.
- [28] 张超凡, 余青瑶, 曹亦俊, 等. 钛铁矿浮选药剂及其表面改性的研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(12): 3675-3689.
ZHANG C F, YU Q Y, CAO Y J, et al. Research progress of flotation reagents and surface modification of ilmenite[J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(12): 3675-3689.
- [29] 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(1): 19-21.
ZHANG Q F, TIAN Z C. Flotation mechanism of mixed toluene arsonic acid on cassiterite[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 1989(1): 19-21.
- [30] 朱建光, 孙巧根. 苯基膦酸对锡石的捕收性能[J]. 有色金属, 1980(3): 36-40.
ZHU J G, SUN Q G. Collection performance of benzyl arsonic acid for cassiterite[J]. Nonferrous Metals, 1980(3): 36-40.
- [31] 王帅, 王明月, 杨佳, 等. 有机磷选冶药剂的合成与应用[J]. 矿产保护与利用, 2020, 40(2): 1-9.
WANG S, WANG M Y, YANG J, et al. Synthesis and application of organophosphorus selective chemicals[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2020, 40(2): 1-9.
- [32] GONG G, HAN Y, LIU J, et al. In situ investigation of the adsorption of styrene phosphonic acid on cassiterite (110) surface by molecular modeling[J]. Minerals, 2017, 7(10): 754-765.
- [33] GONG G C, WANG P, LIU J, et al. Effect and mechanism of Cu(II) on flotation separation of cassiterite from fluorite[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 238(21): 1572-1581.
- [34] GUI C G, JIE L, YUE X H. Comprehensive investigation of the adsorption of 2-carboxyethylphenylphosphonic acid on cassiterite[J]. Separation Science and Technology, 2021, 56(13): 1475-1485.
- [35] HUANG K, HUANG X, JIA Y, 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(31): 2417-2426.
- [36] JING X J, ZHI W J, SI L S, et al. Preparation of a novel surfactant dibutyl (2-(hydroxyamino)-2-oxoethyl) phosphonate and its adsorption mechanism in cassiterite flotation[J]. Journal of Central South University, 2023, 30(5): 1475-1481.
- [37] 曾国旺, 庄故章, 张校榕, 等. 微细粒锡石浮选药剂研究现状[J]. 金属矿山, 2019(1): 115-119.
ZENG G W, ZHUANG G Z, ZHANG Z R, et al. Research status of flotation reagents for fine cassiterite[J]. Metal Mine, 2019(1): 115-119.

- [38] BULATOVIC S, SILVIO E D. Process development for impurity removal from a tin gravity concentrate[J]. *Minerals Engineering*, 2000, 13(8): 275–286.
- [39] 张宝元, 钟宏. 羟胺法合成羟肟酸类捕收剂的研究进展[J]. *现代化工*, 2010, 30(4): 11–15.
ZHANG B Y, ZHONG H. Research progress of hydroxamic acid collector synthesis by hydroxylamine[J]. *Modern Chemical Industry*, 2010, 30(4): 11–15.
- [40] 车丽萍, 余永富, 庞金兴, 等. 羟肟酸类捕收剂的合成、性质及在稀土矿物浮选中的作用机理[J]. *稀土*, 2004(6): 74–79+83.
CHE L P, YU Y F, PANG J X, et al. Synthesis, properties and mechanism of hydroxamic acid collectors in flotation of rare earth minerals[J]. *Rare Earth*, 2004(6): 74–79+83.
- [41] WU X Q, ZHU J G. Selective flotation of cassiterite with benzohydroxamic acid[J]. *Minerals Engineering*, 2006, 19(14): 1410–1417.
- [42] SAI Z J, PENG Y Z, LE M O, et al. Flotation of cassiterite using alkyl hydroxamates with different carbon chain lengths: A theoretical and experimental study[J]. *Minerals Engineering*, 2021, 170(15): 1654–1663.
- [43] TIAN M, GAO Z, HAN H, 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(17): 68–70.
- [44] TIAN M, HU Y, SUN W, 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(5): 635–641.
- [45] 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): 2451–2460.
- [46] SUN Q, LU Y, 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(30): 1478–1486.
- [47] YUXI L, SHUAI W, HONG Z. Optimization of conventional hydroxamic acid for cassiterite flotation: application of structural modification under principle of isomerism[J]. *Minerals Engineering*, 2021, 167(15): 2154–2163.
- [48] QI J, DONG Y, LIU S, et al. A selective flotation of cassiterite with a dithiocarbamate–hydroxamate molecule and its adsorption mechanism[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 538(11): 575–584.
- [49] YU X, ZHANG R, YANG S, et al. A novel decanedioic hydroxamic acid collector for the flotation separation of bastnäsite from calcite[J]. *Minerals Engineering*, 2020, 151(24): 1437–1446.
- [50] CAO Y, SUN L, WANG Q, et al. DHX collector for recovery of cassiterite: mechanistic insights and practical implications[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2023, 127(25): 210–217.
- [51] GANG Z, TONG Z X, XU L F, et al. Flotation performance of anisic hydroxamic acid as new collector for tungsten and tin minerals[J]. *Journal of Central South University*, 2022, 29(11): 3645–3655.
- [52] ZHI Y G, ZHE Y J, WEI S, 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.
- [53] KUI X C, SHENG M J, NAN D. Insights into the adsorption mechanism of benzohydroxamic acid in the flotation of rhodochrosite with Pb^{2+} activation[J]. *Powder Technology*, 2023, 427(24): 2514–2521.
- [54] WEI X, YAN H S, JIA Y Y, et al. Adsorption differences and mechanism of Pb–BHA and Al–BHA in the flotation separation of ilmenite and titanite[J]. *Minerals Engineering*, 2023, 197(14): 1467–1473.
- [55] XIAO Y, CUI Y, TONG X, et al. Activation mechanisms of Cu^{2+} and Pb^{2+} in stibnite flotation[J]. *Minerals Engineering*, 2023, 31(17): 2181–2201.
- [56] FENG Q, ZHAO W, WEN S, et al. Activation mechanism of lead ions in cassiterite flotation with salicylhydroxamic acid as collector[J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 178(7): 193–199.
- [57] SI Y N, ZHI H G, MENG J T, et al. Selective flotation separation of cassiterite and calcite through using cinnamohydroxamic acid as the collector and Pb^{2+} as the activator[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 666(12): 742–751.
- [58] ZHAO W, WEI S, PING S W, et al. The structure analysis of metal–organic complex collector: from single crystal, liquid phase, to solid/liquid interface[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2023, 382(15): 1344–1356.
- [59] TIAN M, ZHANG C, HAN H, et al. Effects of the preassembly of benzohydroxamic acid with Fe (III) ions on its adsorption on cassiterite surface[J]. *Minerals Engineering*, 2018, 127(21): 32–41.
- [60] CAO Y, SUN L, GAO Z, et al. Activation mechanism of zinc ions in cassiterite flotation with benzohydroxamic acid as a collector[J]. *Minerals Engineering*, 2020, 156(20): 125–131.
- [61] GONG G, WANG P, LIU J, et al. Effect and mechanism of Cu(II) on flotation separation of cassiterite from fluorite[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 238(13): 1254–1263.
- [62] FENG Q, WEN S, ZHAO W, 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(29): 239–246.
- [63] YU M C, DONG X F, TONG X. Mineral processing: findings from kunming university in the area of mineral processing reported (Adsorption behavior of calcium ions and its effect on cassiterite flotation)[J]. *Mining & Minerals*, 2019, 216(19): 249–256.
- [64] HAN W, SHU M W, DIAN W L, et al. Surface characteristic and sulfidization-xanthate flotation behaviours of malachite as influenced by ferric ions[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 668(8): 345–356.
- [65] HAO S W, DO E, ROBERT M, et al. Influences of ferric ions and Fe as a minor element in the lattice on the floatability of cassiterite[J]. *ACS omega*, 2023, 8(6): 48–57.
- [66] XIN Y Z, LIU Y R, YI M Z, et al. Effect of aluminum ion on rutile flotation[J]. *Minerals Engineering*, 2023, 55(2): 458–466.
- [67] 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 Y, ZHONG H, WANG S, et al. Molecular design and green synthesis of collector[J]. *Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2020, 30(2): 456–466.
- [68] YONGCHAO M, SHUMING W, QI Z, et al. Co-adsorption of NaOL/SHA composite collectors on cassiterite surfaces and its effect on surface hydrophobicity and floatability[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 308(21): 2451–2459.
- [69] CHEN Y, LI H, FENG D, et al. A recipe of surfactant for the flotation of fine cassiterite particles[J]. *Minerals Engineering*, 2021, 160(14): 241–249.
- [70] SI Y Y, YAN L X, CHENG L, et al. Investigations on the synergistic effect of combined NaOI/SPA collector in ilmenite flotation[J].

- Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 628(21): 354–361.
- [71] 刘杰, 宫贵臣, 韩跃新. 有机抑制剂对微细粒锡石可浮性的影响[J]. 中国矿业大学学报, 2016, 45(3): 610–614.
- LIU J, GONG G C, HAN Y X. Effect of organic inhibitors on the floatability of fine cassiterite[J]. Journal of China University of Mining and Technology, 2016, 45(3): 610–614.
- [72] LIJIA Z, JIE L, YIMIN Z, et al. Mechanism of HCA and CEPPA in flotation separation of cassiterite and fluorite[J]. Minerals Engineering, 2022, 187(16): 154–163.
- [73] HU Y, YING L H, ZHANG Y, et al. Flotation separation of cassiterite and chlorite using carboxymethyl cellulose as a depressant[J]. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 2022, 58(6): 1345–1353.
- [74] XUN W, JIE L, YIMIN Z, et al. The application and mechanism of high-efficiency depressant Na₂ATP on the selective separation of cassiterite from fluorite by direct flotation[J]. Minerals Engineering, 2021, 169(22): 1342–1351.
- [75] XUN W, JIE L, YIMIN Z, et al. Adsorption and depression mechanism of an eco-friendly depressant PBTCA on fluorite surface for the efficient separation of cassiterite from fluorite[J]. Minerals Engineering, 2021, 171(12): 341–352.
- [76] GUAN F Z, DONG M Z. Enhanced flotation separation of cassiterite from calcite using metal-inorganic complex depressant[J]. Minerals, 2021, 11(8): 321–331.
- [77] JING F H, HAO C, MING M Z, et al. Combined inhibitors of Fe³⁺, Cu²⁺ or Al³⁺ and sodium silicate on the flotation of fluorite and quartz[J]. Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 643(12): 124–131.
- [78] RUO L W, HONG L Z, WEN J S, et al. The inhibiting effect of Pb-starch on chlorite flotation and its adsorption configuration based on DFT computation[J]. Applied Surface Science, 2023, 610(23): 351–362.
- [79] WANG M, JIN S. Utilization of phytic acid as a selective depressant for quartz activated by zinc ions in smithsonite flotation[J]. *Molecules*, 2023, 28(14): 5361–5369.

Research Development of Cassiterite Flotation Reagents

LI Yachao, ZHANG Huaiyao, JIA Kai, FAN Guixia

Faculty of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450000, China

Abstract: Tin is an indispensable key strategic metal in modern industry. In China, Tin ore resources are abundant, however, with the depletion of high-quality tin ore, the characteristics of tin ore resources being poor, fine, and mixed are becoming increasingly prominent. The presence of fine particles and complex components has become a significant technical challenge in the recovery of tin ore resources. Flotation, as the primary method for recovering fine cassiterite, demands a crucial selection of flotation reagents. In this paper, the characteristics and mechanisms of common fatty acid collectors, arsenic acid collectors, phosphate collectors, alkyl sulfosuccinic acid collectors, and hydroxamic acid collectors were summarized. The application results of novel hydroxamic acid collectors in cassiterite flotation and the combination of collectors, activators, and inhibitors in cassiterite flotation were emphatically introduced, which provide a reference for the development of new reagents in cassiterite flotation.

Keywords: cassiterite; flotation; reagents; mechanism of action

引用格式: 李亚超, 张怀瑶, 贾凯, 范桂侠. 锡石浮选药剂研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2023, 43(5): 62–70.

LI Yachao, ZHANG Huaiyao, JIA Kai, FAN Guixia. Research development of cassiterite flotation reagents[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2023, 43(5): 62–70.

投稿网址: <http://kcbhyly.xml-journal.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn