

# 锡石捕收剂的研究进展\*

彭蓉, 魏志聪, 曾明, 王衡嵩

(昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南 昆明 650093)

**摘要:**综述了脂肪酸、烷基羟肟酸、膦酸、烷基磺化琥珀酸和肿酸类等常用锡石捕收剂的作用机理及其应用,重点介绍了新型捕收剂和组合捕收剂在锡石浮选中的最新研究应用成果,并探讨了锡石捕收剂研究与应用的发展方向。

**关键词:**锡石;常用捕收剂;新型捕收剂;组合捕收剂;作用机理

中图分类号:TD952.4 文献标识码:A 文章编号:1001-0076(2019)04-0165-07

DOI:10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2019.04.056

## Research Development of Cassiterite Collector

PENG Rong, WEI Zhicong, ZENG Ming, WANG Hengsong

(Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

**Abstract:** The mechanism and application of common cassiterite collectors such as fatty acid, alkyl hydroxamic acid, phosphonic acid, alkyl sulfosuccinic acid and arsenic acid were reviewed. The latest research and application results of new collectors and combined collectors in cassiterite flotation were introduced. Meanwhile, the development direction of research and application of cassiterite collectors was discussed.

**Key words:** cassiterite; common collectors; new collectors; combined collectors; mechanism of action

## 前言

锡石( $\text{SnO}_2$ )是一种密度大、硬度高、易粉碎、属于四方晶系的金属氧化物,常与Fe、Nb和Ta等金属形成氧化物包裹体,且晶体中的Sn可以被Nb和Ta以类质同象方式替代。锡石晶体具有金红石结构,通常呈四方双锥和四方柱所形成的双锥柱状或双锥状聚形。锡石单矿物的接触角 $33^\circ$ ,天然可浮性较差,重选是回收锡石的主要方法。但是随着锡矿资源的不断开发利用,锡石逐渐以“贫、细、杂”的方式出现,重选已经不适用于微细粒、多金属伴生的锡石回收,因此采用浮选法回收细粒锡石成为目前

研究的重要课题。在锡石浮选中,锡石捕收剂的选择与开发显得尤为重要。长期以来,广大科研学者对锡石捕收剂进行了详细的研究,成果颇丰。其中,环保、高效的组合捕收剂和新型捕收剂是当前研究的热点。本文将对现有的锡石捕收剂的作用机理及其应用现状进行介绍。

## 1 锡石浮选的常用捕收剂

从20世纪40年代开始,广大科研工作者就已经开始对锡石捕收剂进行了研究,到目前应用于锡石浮选中的常用捕收剂,主要包括脂肪酸、烷基羟肟酸、膦酸、烷基磺化琥珀酸和肿酸类等<sup>[1]</sup>。

\* 收稿日期:2019-01-18

作者简介:彭蓉(1994-),女,硕士研究生,主要研究方向为浮选理论与工艺。

通信作者:魏志聪(1981-)男,讲师,主要研究方向:浮选理论与工艺,资源综合利用,E-mail:13577100486@126.com。

## 1.1 脂肪酸及其衍生物类捕收剂

脂肪酸的通式为  $\text{RCOOH}$ , 主要是从动植物油中提炼, 经过皂化和酸化等反应最终合成来的, 石蜡和煤油也可以通过加工、反应合成该类捕收剂。该类捕收剂在水中的溶解度很小, 碱性条件下会发生皂化反应, 同时它还可以与众多的金属离子反应生成难溶盐<sup>[2]</sup>。

油酸( $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ )是脂肪酸类捕收剂中应用最早的一种, 油酸能与  $\text{Sn}^{4+}$  反应生成难溶盐, 其捕收能力强, 价格便宜, 一般在中性或弱碱性条件下使用效果最佳, 但其选择性较差, 浮选效果会受  $\text{Fe}^{3+}$  与  $\text{Ca}^{2+}$  的影响。早在 20 世纪油酸就已经被应用于德国的阿尔滕贝格矿, 并取得较好的浮选效果, 即使是现在, 油酸也因其无毒害、价格低廉而大量用于锡石浮选工艺中<sup>[3]</sup>。油酸钠( $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{CO}_2\text{Na}$ )是一种油酸盐, 陈文岳<sup>[4]</sup>在研究锡石表面特性及其可浮性时, 曾利用油酸钠作捕收剂, 研究表明, 在矿浆 pH 为弱酸或弱碱性条件下, 锡石的浮选效果较好。锡石是一种天然可浮性较差的氧化矿物, 在油酸钠与锡石反应过程中,  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{OH}^-$  自发的吸附于锡石表面上, 其羧基中的两个 O 原子与锡石表面的 Sn 原子之间存在化学吸附<sup>[5]</sup>。

在脂肪酸类捕收剂中, 油酸和油酸钠的捕收性能好, 药剂成本低, 药剂运输方便, 但其选择性稍差, 对于  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  比较敏感。

## 1.2 烷基羟肟酸类捕收剂

羟肟酸具有酰胺和肟的双重性能, 能与许多金属离子反应, 最终生成螯合物, 但羟肟酸具有较好的选择性, 它主要可以与锡、钨、钼及稀土元素的阳离子产生较强的作用, 其次还会与矿浆中的钙(Ⅱ)和镁(Ⅱ)等离子反应<sup>[6]</sup>。

### 1.2.1 羟肟酸

孙伟<sup>[7]</sup>等发现苯甲羟肟酸( $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$ ) (BHA) 主要是以氧肟酸的形式吸附在锡石表面, 主要为化学吸附。BHA 能与  $\text{Sn}^{2+}$  发生螯合反应, 在锡石表面生成相应的苯基羟肟酸盐产物, 以此达到捕收锡石的目的。苯甲羟肟酸的选择性比油酸好, 捕收能力良好, 但浮选泡沫易发黏。云南某含锡(Sn 0.55%)多金属硫化矿, 采用 BHA 作为捕收剂, 浮选前先磁选除铁和脱硫, 之后进行一次粗选两次扫选浮选作

业, 最终得到精矿锡品位为 40.15%、回收率 65.07%。

水杨羟肟酸( $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_3$ )是一种带苯环的螯合剂, 徐阳宝<sup>[8]</sup>指出水杨羟肟酸与锡石之间以化学吸附为主, 物理吸附为辅。水杨羟肟酸是锡石浮选的高效捕收剂, 它具有良好的选择性和捕收性, 且其毒性远远小于肟酸类捕收剂。但单独使用水杨羟肟酸浮选锡石, 所需药剂用量大, 价格昂贵, 且该药剂还会与  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  反应生成螯合物, 在消耗药剂的同时, 影响锡石的回收。

$\text{H}_{203}$ (1-羟基-2-萘甲羟肟酸)和  $\text{H}_{205}$ (2-羟基-3-萘甲羟肟酸)、 $\text{F}_{203}$ (2-羟基-3-萘甲羟肟酸)和 ZJ-3(1-羟基-2-萘甲羟肟酸)分别是朱建光和刘清高利用同分异构理论研制出来的两组异构捕收剂, 同属于羟肟酸类捕收剂, 在工业生产中早有应用。 $\text{H}_{205}$ 与 TBP 混合应用于广西大厂车河选厂, 原矿含锡 1.36%, 经过浮选后可得到锡品位 37.39%、回收率 91.21% 的锡精矿。 $\text{F}_{203}$ 和 ZJ-3 对锡石也具有较好的捕收性能, 其中 ZJ-3 应用于大厂车河选厂的锡石浮选中, 取得了良好的浮选指标<sup>[9,10]</sup>。

### 1.2.2 氧肟酸

氧肟酸( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ )是脂肪酸的一种衍生物, 与羟肟酸是同分异构体, 它能与过渡金属、碱金属和碱土金属形成稳定的螯合物, 苏联米哈诺布尔研制的 NM-50 是氧肟酸捕收剂中较为理想的一种, 其他常用的氧肟酸类捕收剂, 如 C16-氧肟酸、葵酰氧肟酸和葵酸甘油酯氧肟酸等对锡石的浮选效果都不太理想。总体来说, 氧肟酸的捕收性较脂肪酸差, 但其选择性好。其中水杨氧肟酸与锡石作用时, 主要吸附形式是化学吸附, 其次为多层、不均匀的物理吸附<sup>[11]</sup>。其捕收性能与苜基肟酸类似, 毒性小, 选择性好, 但对  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  离子较为敏感。水杨氧肟酸在香花岭选厂细泥浮锡中取得良好指标, 得到锡品位 6.17%、回收率 82.02% 的锡精矿(原矿含锡 0.664%); 应用于大厂长城选厂, 在锡细泥含锡 0.493% 的情况下, 获得的锡精矿锡品位 6.34%、回收率 84.6%<sup>[12]</sup>。

### 1.2.3 水杨醛肟

水杨醛肟( $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$ )与苯甲羟肟酸是同分异构体, 它能与多种金属发生螯合作用, 在使用水杨醛肟

作为氧化矿捕收剂时,它能与矿物表面上的金属离子络合从而吸附于矿物表面,其烃基疏水,从而达到捕收矿物的目的<sup>[13]</sup>。它不仅能作为锡石的捕收剂使用,同时还可以在弱碱性或中性矿浆中作为活化剂使用,经过水杨醛肟活化后的锡石可以用黄药将其回收,在此过程中锡石无需硫化<sup>[14]</sup>,但是水杨醛肟的捕收性能较苯甲羟膦酸差。

羟膦酸类捕收剂的选择性能较脂肪酸类捕收剂强,且起泡能力强,它不但是锡石的捕收剂,同时还可以捕收稀土金属矿物,但其捕收性较差。比膦酸类捕收剂毒性小,但其药剂成本昂贵,药剂用量大。氧膦酸捕收剂的毒性低,选择性好,但总体浮选效果较差,其中水杨氧膦酸的药剂用量少,反应时间短,同时来源广泛,药剂本身可以充当调整剂使用;水杨醛肟虽然可以同时作为捕收剂和活化剂使用,但其药剂成本昂贵,不宜大量使用。

### 1.3 膦酸类捕收剂

谭鑫<sup>[15]</sup> 研究表明膦酸基是捕收黑钨矿和锡石的一种极性官能团,膦酸类捕收剂与锡石作用时,膦酸单阴离子与锡原子之间以化学吸附为主要形式。膦酸类捕收剂的捕收能力良好,但其选择性差,若矿浆溶液中含有  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$ , 使用膦酸类捕收剂捕收锡石时,浮选效果会受到影响<sup>[16]</sup>。

膦酸类捕收剂分为芳香族和脂肪族,在芳香族类捕收剂中只有芳香基侧链较短的膦酸适合捕收锡石,芳香族类捕收剂对锡石的捕收性能会随着碳原子的增加而加强,但其选择性会下降<sup>[16-18]</sup>。

#### 1.3.1 苯乙烯膦酸

苯乙烯膦酸(SPA)用于锡石浮选,可以与  $\text{Sn}^{2+}$  和  $\text{Sn}^{4+}$  形成难溶盐,均能取得良好的选矿指标。其捕收能力强,药剂成本低,毒性小,但对  $-10\ \mu\text{m}$  的锡石浮选效果极差,且在使用过程中对其药剂纯度要求较高。黄茅山选厂采用苯乙烯膦酸为捕收剂,碳酸钠和氟硅酸钠作为调整剂来回收细粒锡石,结果表明苯乙烯膦酸可以获得锡品位 25% 左右的锡精矿,同时可以得到锡品位 3% 以上的锡富中矿。锡的回收率随着药剂用量的增加而提高,但当药剂用量过量时,会使泡沫发黏,从而导致锡精矿品位下降<sup>[19]</sup>。

#### 1.3.2 丁基膦酸

1-羟基-1,3-二甲基丁基膦酸是一种白色的实验室合成品,它可以捕收锡石,同时它也可作为铅

矿物的一种有效捕收剂,它对锡石的捕收能力与混合甲苯膦酸类似,但其不能有效地分离锡铅<sup>[20]</sup>。黄茅山选厂采用该种药剂作为捕收剂,浮选高铅粗锡精矿,可获得锡品位 44.36% 以上、回收率在 85.18% ~ 87.44% 的锡精矿。

#### 1.3.3 双膦酸

一些学者发现<sup>[21,22]</sup>,双膦酸的选择性和捕收性都比单膦酸要好。烷胺双甲基膦酸(FXL,即浮锡灵)是一种双膦酸,它能与多种金属离子反应生成络合物。FXL 在浮选过程中具有良好的捕收能力,同时对矿泥的抗干扰能力较强。钟宏<sup>[23]</sup> 研究发现,FXL 与锡石作用时主要发生化学吸附。对栗木锡矿的矿泥进行选别试验,发现 FXL 是一种良好的锡石捕收剂,但其价格普遍较高,故在选择该类药剂时要考虑成本问题。

膦酸类捕收剂是锡石浮选的高捕收性、低选择性的一类无毒捕收剂,早在上个世纪就已经广泛应用到锡石浮选工艺中。我国锡矿物多与其他金属共生,其中最为常见的是钙和铁的矿物,而膦酸类捕收剂往往对这些矿物比较敏感,因此在利用膦酸类捕收剂浮选锡石时要排除铁和钙离子对浮选的影响。

### 1.4 烷基磺化琥珀酸类捕收剂

烷基磺化琥珀酸类捕收剂(Aerosol-22)最早是由美国提出的专利报道的捕收剂,化学名称为 N-十八烷基-N-1,2-二羧基乙基磺化琥珀酰胺四钠盐,它对锡石具有良好的捕收性,但选择性差。曾清华<sup>[24]</sup> 试验研究发现,A-22 在矿浆弱酸性条件下,对锡石的捕收性能最优。A-22 与锡石作用时,主要是静电吸附,其次为化学吸附,在使用 A-22 时,需要与调整剂或抑制剂配合使用,才能发挥药剂的最大功效,用脂肪醇基硫酸酯改性的磺化琥珀酸类捕收剂和抑制剂(有机酸和硅酸钠)配合使用浮选锡石时,锡精矿锡品位可以从 58% 提高到 90% 以上<sup>[25]</sup>。

磺化琥珀酸酰胺的捕收能力比膦酸类和膦酸类都好,使用较少的用量就能获得良好的效果,且该类药剂没有毒性,价格低,气泡性能好,但其选择性差,需要与调整剂或者抑制剂配合使用。

### 1.5 膦酸类捕收剂

膦酸类捕收剂属于二元弱酸,它能与锡石反应生成螯合物,从而提高其可浮性,但该类药剂的毒性

较大,在使用过程中会造成环境污染,因此在国内外工业生产中的应用都受到了限制。

### 1.5.1 甲苯胂酸

甲苯胂酸[ $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}-(\text{OH})_2$ ]作为锡石浮选的捕收剂主要以对、邻、间三种异构体的形式存在,在弱酸性矿浆中可以与 $\text{Sn}^{4+}$ 反应生成白色沉淀,从而增大锡矿物的可浮性,对位甲苯胂酸与 $\text{Sn}^{4+}$ 的反应速度快,邻位甲苯胂酸所产生的泡沫多,但对位的捕收能力更强<sup>[26]</sup>。张钦发<sup>[27]</sup>等人测定了对混合甲苯胂酸与锡石作用时锡石表面电位,发现其主要以化学吸附的形式存在,其次为静电和分子吸附。其捕收性和选择性良好,但其存在毒性,价格昂贵,且在锡石浮选过程中需要预先脱泥和脱硫,否则会影响浮选指标。巴西选厂曾用甲苯胂酸作为锡石捕收剂,以羧甲基纤维素钠为抑制剂,闭路试验得到了锡品位为19.05%、回收率为85.92%的锡精矿(原矿含锡0.53%)<sup>[28]</sup>。

### 1.5.2 苄基胂酸及其衍生物

苄基胂酸是甲苯胂酸的同分异构体,只在烷基的一段异构,其余结构与甲苯胂酸相同。苄基胂酸与锡石表面之间存在化学吸附,其烷基疏水,从而使锡石的疏水性提高,达到浮选目的。朱建光对大厂的锡石多金属硫化矿重选产生的矿泥进行了浮选研究,结果表明苄基胂酸具有与混合甲苯胂酸类似的捕收性能,但是苄基胂酸的价格比较便宜<sup>[29]</sup>,同时苄基胂酸捕收锡石时易受 $\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{Fe}^{2+}$ 的影响。

苄基胂酸在使用过程中的药剂用量较大,为此朱玉霜<sup>[30]</sup>研究出一种在结构上只比苄基胂酸多一个“ $\text{CH}_2$ ”的甲苄基胂酸。甲苄基胂酸可以增强药剂对锡石的捕收性能,同时减少浮选过程中的药剂用量。应用甲苄基胂酸可以将锡品位为0.76%的锡矿石通过选别,得到锡品位为39%以上、回收率93.76%的锡精矿。

在胂酸类捕收剂中,混合甲苯胂酸和苄基胂酸对锡石都具有较好的选择性,其中甲苯胂酸的捕收能力相对较好,而苄基胂酸的药剂用量较少。在苄基胂酸的基础上研制出来的甲苄基胂酸是一种捕收性更好、药剂用量更少的捕收剂。胂酸类捕收剂是一种高效锡石捕收剂,应用于锡石浮选工艺上能获得良好的选矿指标。但是胂酸是一种有毒物质,长期使用会对人体和环境造成危害,随着绿色矿山的

提出和环保要求的提高,胂酸类捕收剂的应用受到了限制。

## 1.6 其他类型的捕收剂

亚硝基苯胂盐(即铜铁试剂)是一种螯合型捕收剂,它主要是为了克服胂酸类捕收剂毒性大的缺点研制出来的,该药剂与锡石作用时,在锡石表面上主要发生化学吸附,生成稳定的五元环螯合物。在处理广西大厂车河选厂的粗砂摇床锡精矿时,在中性矿浆中可以得到锡品位61.20%、回收率78.87%的锡精矿(原矿锡品位:38.40%)<sup>[31]</sup>。

羧酸类捕收剂是针对油酸选择性差的情况所提出的一种锡石捕收剂,早在上个世纪G. Z. Zambrana利用化学方法合成二元及三元羧酸浮选锡石,发现两种药剂都可以作为锡石捕收剂,但是三元羧酸的捕收性能强,选择性差;4年后,H. Baldauf研制出捕收性能好,药剂用量小的十一烷-1,1-二羧酸,同年H. Schubert将该药剂应用到含铝或氟较高的锡矿浮选中,得到的锡精矿锡品位4.4%、回收率80%(原矿含锡0.38%)<sup>[32-34]</sup>。

## 2 新型捕收剂

近年来研制出的新型捕收剂主要有JSY-19、JSY-20、DMY-1、DXS、HEPA、CS-6和铅-苯甲羟肟酸配合物等。

JSY-19是一种褐色固体,易溶于水或碱性溶液,捕收能力较强的锡石捕收剂。JSY-19曾在云南华联锌铟公司锡浮选中获得较好的指标,但是该捕收剂在浮选过程中产生大量的砷,造成严重的环境污染,针对这一特性,华联锌铟公司于2018年推出JSY-20型号捕收剂,在试验过程中砷的含量明显下降,同时锡精矿的品位和回收率都略有提高<sup>[35,36]</sup>。

DMY-1是东北大学近期研制出来的一种新型脂肪酸类捕收剂,它对矿浆温度较为敏感,适宜在矿浆温度18℃以上、pH为弱碱性条件下浮选锡石,它与锡石表面主要是发生氢键和化学键的共同吸附作用,锡石回收率高达97.80%<sup>[37]</sup>。

朱一民<sup>[38]</sup>等人研制出的新型螯合捕收剂DXS,在矿浆pH=5.5、温度为23℃时,捕收-23 μm的细粒锡石可以获得92.06%的高回收率,其电位测定发现,DXS与锡石之间主要存在键合吸附和氢键

作用,同时该捕收剂还可以改变锡石表面电性,使锡石表面的荷负电量减少。

HEPA 是一种膦酸类捕收剂,学名为 1-羟基-2-甲基-2-羟辛基膦酸,试验研究发现 HEPA 与锡石反应时主要发生 HEPA 单阴离子与锡离子之间的化学吸附,HEPA 单阴离子比苯乙烯膦酸单阴离子具有更高的 HOMO 能量,它对锡石的捕收能力更强<sup>[39]</sup>。

CS-6 是一种粉红色至桔红色的膏状物质,它具有强的捕收性能,但选择性差,在广西河池某锡矿实验中,最后得到了锡品位 18.43%、回收率 90.94% 的锡精矿。在现场工业生产中获得优良的选矿指标,与该厂原来使用的捕收剂相比,精矿锡品位和回收率均有提高,同时其药剂成本大幅下降<sup>[40]</sup>。

胡岳华<sup>[41]</sup>通过金属离子配位调控分子组装的方法将铅与 BHA 配合形成一种新型捕收剂。形成的铅-苯甲羟膦酸配合物,可以提高药剂与锡石间的作用,增大其可浮性,将其应用于湖南柿竹园钨、锡多金属选厂,发现该种药剂可以提高两种金属矿物的回收率,同时该种新型药剂具有较强的捕收性和选择性。

### 3 组合类捕收剂

目前,单一捕收剂已经很难满足锡石浮选的需要,因此组合类捕收剂的研发工作显得尤为重要。组合捕收剂主要是通过捕收剂之间产生的协同作用来增强捕收剂对锡石的捕收性能。

#### 3.1 以羟膦酸为主的组合捕收剂

农升勤<sup>[42]</sup>对蒙自矿冶有限公司的磁选尾矿中的细粒锡石进行了浮选研究。试验分别采用水杨羟膦酸、氧膦酸和 P86(磷酸三丁酯)作为锡石的捕收剂,结果表明,使用单一捕收剂的总体效果不理想,针对这一情况,将水杨羟膦酸与 P86 组合使用,它们能产生协同作用,促进药剂分子与锡石表面的吸附作用,使锡石表面的疏水性增强。同时还提出将水杨羟膦酸与氧膦酸以 3:2 的质量比混合使用,也能达到较好的浮选效果。

云南华联锌铜公司针对文山都龙的锌锡铜多金属难选硫化矿,采用环保高效的 GY-C3(主要成分为水杨羟膦酸)与 P86 为捕收剂,六偏磷酸钠为抑

制剂,原矿锡品位为 0.4% 左右的锡矿石,经过选别后锡精矿锡品位在 5.0% 左右、回收率高达 80% 以上<sup>[43]</sup>。

刘德全<sup>[44]</sup>对广西大厂矿务局的锡石进行了单矿物和实际矿物的研究,发现铜铁灵和苯异羟膦酸两种锡石捕收剂在低浓度下有协同作用,可以增大锡石的疏水性。但要注意加药顺序,先加入铜铁灵或者两者同时添加。

华锡车河选厂的锡细泥采用了水杨羟膦酸与 BY-5 组合捕收剂,在矿浆溶液为中性或弱酸性(pH=6)条件下,锡矿物的疏水性增强,上浮效率增大,浮选效果理想<sup>[45]</sup>。ZJ-3 与 TBP(磷酸三丁酯)混合浮选大厂车河选厂锡细泥也取得了较为优良的效果,可以从含锡 1.16% 的给矿中得到锡品位为 18.29%、回收率 92.68% 的锡精矿<sup>[46]</sup>。

#### 3.2 其他类型的组合药剂

华联锌铜公司采用 JSY-19 与 P86 以 2:1 的质量比配合作为锡石捕收剂,锡精矿锡品位达 8.03%、回收率 89.02%<sup>[47]</sup>。陈瑜<sup>[48]</sup>对都龙矿区的锡矿泥进行浮选研究,采用捕收性较强的 JSY-19、选择性较优的苯乙烯膦酸和辅助捕收剂 P86 共同作为该矿物的捕收剂,试验研究发现,该种组合捕收剂的浮选效果较为理想,最终可以得到锡品位为 15%、回收率为 91.11% 的锡精矿。

BY-9(红药)是一种新型螯合类捕收剂,其捕收性强,云锡集团将 JSY-19 与 BY-9 以 2:1 的质量比组合使用于个旧矿区(原矿锡品位 0.415%),可以获得锡品位 3.125%、回收率 83.79% 的锡精矿<sup>[49]</sup>。

BYSN 是一种常见的醇类非离子型表面活性剂,其分子结构为 R-OH,是锡石浮选的一种辅助捕收剂。研究发现,在使用 BHA 浮选锡石时,加入少量的 BYSN 可以降低锡石表面张力,内层主要以 BHA 与锡石发生螯合吸附,外层以 BYSN 为主,两种药剂之间为共吸附体系,从而增大锡石的可浮性。该组合药剂应用于云南某细粒含锡硫化矿的浮锡作业,取得较好的浮选指标<sup>[50]</sup>。

## 4 结语

从本文的论述中可以看出,锡石常用捕收剂存在着捕收能力弱、选择性差、药剂成本高、毒性强等

问题;高效、低毒、来源广泛、药剂成本低等特点的新型捕收剂和组合捕收剂的研究和应用从未间断。

从锡石捕收剂未来研究的方向来看,研究工作仍可以围绕以下两个方面开展:

(1)现存“老”药剂的科学组合。在现有捕收剂的基础上,利用药剂的协同作用,开发高效、环保、低成本的综合捕收剂。

(2)原创性“新”药剂的研发合成。利用同分异构理论、分子改性、金属离子配位调控分子组装原理、计算机辅助分子设计等技术手段,合成具有自主知识产权的新型捕收剂。

## 参考文献:

- [1] Srdjan M Bulatovic. Handbook of flotation reagents: Volume 1, Flotation of sulfide ores[J]. 2007.
- [2] CoBins D N. Reagents in minerals industry[J]. Inst of mining and metal, 1967, 76:77-96.
- [3] 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.
- [4] 陈文岳. 细粒锡石的表面特性及其可浮性研究[D]. 沈阳:东北大学,2014.
- [5] 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.
- [6] 吴桂叶,刘龙利,张杰,等. 锡石捕收剂研究现状及展望[J]. 现代矿业,2014,30(8):47-50.
- [7] 孙伟,柯丽芳,孙磊. 苯甲羟肟酸在锡石浮选中的应用及作用机理研究[J]. 中国矿业大学学报,2013,42(1):62-68.
- [8] 徐阳宝. 锡石多金属硫化矿选矿工艺及机理研究[D]. 长沙:中南大学,2012.
- [9] 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]. 有色矿山,2003(5):27-30.
- [10] 刘清高,周菁,朱一民. 利用同分异构原理合成新的锡石捕收剂[J]. 矿产保护与利用,2009(4):41-44.
- [11] 丁可鉴,田忠诚. 水杨羟肟酸对锡石的捕收性能及其作用机理[J]. 矿冶工程,1991,11(3):20-22.
- [12] 陈亮清,赖景陀,叶少岐,等. 锡石捕收剂——水杨羟肟酸[J]. 有色金属(选矿部分),1987(3):26-32.
- [13] Kiersznicki T, Majewski J, Mzyk J. 5-alkylsalicylaldoximes as collectors in flotation of sphalerite, smithsonite and dolomite in a Hallimondtube[J]. International journal of mineral processing, 1981, 7(4): 311-318.
- [14] 冷娥,毕兆鸿. 8-羟基喹啉和水杨羟肟酸对锡石黄药浮选的活化作用研究[J]. 云南冶金,1994(7):15-17.
- [15] Surbrahamanyam T V, Forssberg K S E. Fine particles processing: shear - flocculation and carrier flotation - a review [J]. International journal of mineral processing, 1990, 30(3): 265-286.
- [16] 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]. 沈阳:东北大学,2017
- [17] Kuys K J, Roberts N K. In situ investigation of the adsorp-

tion of styrene phosphonic acid on cassiterite by FTIR - ATR spectroscopy[J]. Colloids & surfaces, 1987, 24(1): 1-17.

- [18] Houot R, Desbrosses Y. Is the cassiterite contained in complex sulphide polymetallic ore recoverable[J]. International journal of mineral processing, 1991, 32(1-2): 45-57.
- [19] 王孝愈. 苯乙烯膦酸浮选锡细泥工业试验[J]. 有色金属(选矿部分),1980(3):42-44.
- [20] 许宜蔚,阙焯兰. 锡石的新捕收剂——1-羟基-1,3-二甲基丁基膦酸浮选锡石试验[J]. 矿冶工程,1983(1):24-27,40.
- [21] Su X G, Li Y J, Liu J, et al. Shear flocculation and flotation of hematite [J]. Advanced materials research, 2010, 158: 224-232.
- [22] B. A. Wills. Chemical reagents in the minerals industry: D. Malhotra and W. F. Riggs (Editors) SME Inc. Littleton, Colorado, USA 1986, 312pp[J]. Minerals Engineering, 1988, 1(1): 93-94.
- [23] 钟宏,朱建光. 浮锡灵对锡石的捕收性能和作用机理[J]. 有色金属,1985(4):37-45.
- [24] 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.
- [25] Green E W, Duke J B. Selebtive froth flotation of ultrafine minerals or slime[J]. Minerals engineering, 1962(14): 51-55.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] 黄顶. 锡石浮选试验[J]. 有色金属(选矿部分),1982(2): 54-55.
- [29] 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.
- [30] 朱玉霜,朱建光,江世荫. 甲苯膦酸对黑钨矿和锡石矿泥的捕收性能[J]. 中南矿冶学院学报,1981(3):23-31.
- [31] 戴子林,朱建光. 以亚硝基苯胍铵盐为锡石的捕收剂[J]. 有色金属,1988(4):23-28,22.
- [32] G. Z. Zambrana, 傅其. 用烷基羧酸浮选锡石[J]. 国外金属矿选矿,1978(6):1-9.
- [33] D. V. Singh, H. Baldauf, H. Schubert,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(1): 3-14.
- [34] Baldauf H, Schoenherr J, Schubert H. Alkane dicarboxylic acids and aminonaphthol - sulfonic acids - A new reagent regime for cassiterite flotation[J]. International journal of mineral processing, 1985, 15(1-2): 117-133.
- [35] 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.
- [36] 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.
- [37] 李二垒,聂巧巧,苗美云,等. 新型阴离子捕收剂DMY-1对细粒锡石的捕收性能[J]. 金属矿山,2016(5):61-63.
- [38] 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.
- [39] Tan X, He F Y, Shang Y B, et al. Flotation behavior and adsorption mechanism of (1-hydroxy-2-methyl-2-oct-

nyl) phosphonic acid to cassiterite[J]. Transactions of nonferrous metals society of China, 2016, 26(9): 2469 - 2478.

- [40] 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.
- [41] 胡岳华,韩海生,田孟杰,等. 苯甲羟膦酸铅金属有机配合物在氧化矿浮选中的作用机理及其应用[J]. 矿产保护与利用, 2018(1): 42 - 47.
- [42] 农升勤,邓位鹏,姚贵明,等. 低品位细粒锡石浮选试验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2014(3): 37 - 40.
- [43] 何东,兰希雄. 都龙难选多金属矿中锡石回收工艺流程的研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2015(1): 36 - 40.
- [44] 刘德全,周春山,王淀佐. 铜铁灵与苯羟膦酸浮选锡石的交互作用及其机理[J]. 中国有色金属学报, 1994, (4): 46

- 49.

- [45] 肖巧斌. 云锡大马芦细粒锡石浮选药剂优化研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2005.
- [46] 朱一民,周菁,徐金球,等. 高效低毒锡石浮选剂 ZJ-3 浮选锡石细泥试验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2001(2): 38 - 41.
- [47] 何东,韩彬. 都龙矿区螺旋溜槽尾矿中锡石回收工艺试验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2016(6): 44 - 47.
- [48] 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.
- [49] 张宁翠. 混合捕收剂浮选细粒锡石的试验研究[J]. 世界有色金属, 2017(20): 281 - 283.
- [50] 柯丽芳. 新型锡石辅助捕收剂 BYSN 及其作用机理[D]. 长沙: 中南大学, 2012.

**引用格式:**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 Rong, WEI Zhicong, ZENG Ming, et al. Research development of cassiterite collector[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2019, 39(4): 165 - 171.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: [kcbh@chinajournal.net.cn](mailto:kcbh@chinajournal.net.cn)

(上接第 164 页)

- [37] Weiqing Wang, Hongbin Wang, Qiang Wu, et al. Comparative study on adsorption and depressant effects of carboxymethyl cellulose and sodium silicate in flotation[J]. J molliq, 2018, 268: 140 - 148.
- [38] 马军二. 钛铁矿与钛辉石浮选分离中无机抑制剂的作用机理研究[D]. 长沙: 中南大学, 2010.
- [39] Xing Liu, Guangyao Huang, Chengxiu Li, et al. Depressive effect of oxalic acid on titanite during ilmenite flotation[J]. Minerals engineering, 2015, 79: 62 - 67.
- [40] SONG Quanyuan, TSAI S C. Flotation of ilmenite using benzyl arsonic acid and acidified sodium silicate [J]. International

journal of mineral processing, 1989, 26(1-2): 111 - 121.

- [41] 马俊伟,隋智通,陈炳辰,等. 钛渣中钙钛矿的浮选分离及其机理[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(1): 171 - 177.
- [42] Qingyou Meng, Zhitao Yuan, Li Yu, et al. Selective depression of titanite in the ilmenite flotation with carboxymethylstarch[J]. Applsurf Sci, 2018, 440: 955 - 962.
- [43] Yang Y, Xu L, Tian J, et al. Selective flotation of ilmenite from olivine using the acidified water glass as depressant[J]. International journal of mineral processing, 2016, 157: 73 - 79.

**引用格式:**董文超,刘建,白旭,等. 钛铁矿浮选药剂作用机理及进展[J]. 矿产保护与利用, 2019, 39(4): 159 - 164, 171.

DONG Wenchao, LIU Jian, BAI Xu, et al. Action mechanism and progress of ilmenite flotation reagents[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2019, 39(4): 159 - 164, 171.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: [kcbh@chinajournal.net.cn](mailto:kcbh@chinajournal.net.cn)