

组合捕收剂在矿物表面的协同效应及其浮选应用综述^{*}

徐龙华^{1,2}, 田佳¹, 巫侯琴¹, 易发成¹, 董发勤¹

(1. 西南科技大学 固体废物处理与资源化教育部重点实验室, 四川 绵阳 621010; 2. 中南大学 资源加工与生物工程学院, 湖南 长沙 410083)

摘 要:捕收剂按照一定比例组合后,形成的组合捕收剂的表面活性会显著优于单一组分。重点阐述了组合捕收剂在矿物表面产生协同效应的机理,主要包括共吸附、疏水端加长、促进吸附以及改善溶液环境等。针对组合捕收剂在难选矿石(菱锌矿、白钨矿、胶磷矿、钛铁矿、锂辉石等)的浮选分离方面的应用,分类介绍了阴离子捕收剂与阳离子捕收剂组合、阴离子捕收剂与其他阴离子捕收剂组合、阴离子捕收剂与螯合捕收剂组合、阴离子捕收剂与非离子型捕收剂组合等应用情况。

关键词:组合捕收剂;浮选;矿物;协同效应

中图分类号:TD923⁺.13 **文献标志码:**A **文章编号:**1001-0076(2017)02-0107-06

DOI:10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2017.02.020

A Review on the Synergetic Effect of the Mixed Collectors on Mineral Surface and Its Application in Flotation

XU Longhua^{1,2}, TIAN Jia¹, WU Houqin¹, YI Facheng¹, DONG Faqin¹

(1. Key Laboratory of Solid Waste Treatment and Resource Recycle Ministry of Education, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. School of Mineral Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The mixed collectors have many unique properties prior to the single component. The article elaborated the synergetic mechanisms of mixed collectors on the surface of minerals, such as, co-adsorption, extension of hydrophobic end, promoting adsorption and changing the solution environment. In the terms of the application of the mixed collectors in flotation of refractory ores (smithsonite, scheelite, collophane, ilmenite and spodumene so on), the mixed collectors prepared by anionic collector with cationic collector, anionic collector, chelating collector or non-ionic collector were introduced separately.

Key words: mixed collector; flotation; minerals; synergetic effect

引言

随着矿石资源日趋向贫细杂,易选矿石濒临枯

竭,难选矿石的浮选分离显得十分重要。由于贫细杂矿石浮选体系的复杂性,在浮选实践过程中发现单独使用某种捕收剂难以达到良好的分离效果,而捕收剂按照一定的规则组合使用,往往可以收到意

^{*} 收稿日期:2016-12-27
基金项目:国家自然科学基金项目(51674207,51304162)
作者简介:徐龙华(1987-),男,讲师,研究方向:选矿工艺与理论,二次资源综合利用。

想不到的效果。目前捕收剂的研究和开发主要有两个方向:一是积极探索捕收剂性能与其结构之间的关系,找出性能与结构的变化规律,为捕收剂的浮选性能研究提供理论依据,也可以合成出满足需要的新型捕收剂;二是组合现有捕收剂,以期获得适用于多种实际用途的高效配方^[1]。对于要求高效低成本的矿石浮选实用体系来说,组合捕收剂体系无疑是最佳选择。事实上,目前大部分难选氧化矿浮选的研究和生产中使用的捕收剂,尤其是近年开发的效果较好的捕收剂,大部分为组合捕收剂。但目前关于组合捕收剂的基础理论研究方面很薄弱,远落后于组合捕收剂的应用实践^[2-3]。

1 组合捕收剂在水溶液中的基本性质

大量浮选实践证明,经过组合的捕收剂具有比单一捕收剂更好的使用效果,两种捕收剂组合后可使溶液的物理化学性质发生明显的变化^[4]。捕收剂通过一定的比例进行组合后,形成的组合捕收剂其表面活性会显著优于单一组分,产生协同效应^[5]。协同效应主要表现在显著降低药剂的表面活性(例如,表面张力和临界胶束浓度(CMC)等参数),对捕收剂的起泡性以及矿物浮选分离等产生促进影响。

目前应用比较广泛的组合捕收剂类型主要有阴离子捕收剂和非离子型捕收剂组合体系、阴离子捕收剂和阴离子捕收剂组合体系以及阴离子捕收剂与阳离子捕收剂的组合体系^[6-7]。在水溶液体系中,不同捕收剂组合类型在气-液界面发生相互作用从而会影响整个体系的溶液性质^[8]。组合捕收剂中两者组分之间因分子间相互作用力,或络合成缔合物,或因静电互相吸引或排斥等^[9]。Posocco^[10]等将一种药剂注射到表面覆盖有不溶的单层膜(由另一种药剂组成)的液体中发现,药剂会吸附在气液界面并且在单层膜之间穿插渗透。其渗透的程度主要由2种捕收剂不同极性基团的相互作用程度、非极性碳链的长度以及各自的空间构象所决定的。Shinoda^[11]等人通过比较捕收剂组合后与单一存在的情况下液体表面张力的变化,发现当离子与非离子型捕收剂组合时电荷会在各个基团进行分散而减小排斥力,当阴阳离子药剂混合时则会存在静电吸引力,这些相互作用力导致混合药剂体系的CMC值下降。Rosen^[12]等人借用溶液化学的手段量化计算了不同

种类药剂分子之间的相互作用力,并指出组合捕收剂体系的CMC值变化可以一定程度的预测2种药剂之间的协同效应。Padasala^[13]等人通过理论计算发现组合捕收剂体系中的相互作用力是以阳离子/非离子、阴离子/非离子、阴离子/阳离子的顺序逐渐增大。

除了表面张力的变化,溶液的起泡性能与泡沫稳定性的变化是衡量不同类型捕收剂分子之间相互作用强度的另一个指标。Rutledge^[14]等研究了将等比例的阴-阳离子捕收剂混合后所产生泡沫量的变化,发现当十六烷基硫酸盐与带支链的十六烷基三甲基铵盐混合后会产生大量泡沫,而与直链的十六烷基铵盐混合时则完全不产生泡沫,表明铵盐碳链结构中的支链会直接影响其与阴离子捕收剂相互作用的强度。Manev^[15]等人研究了乙基黄原酸钾与起泡剂六乙二醇单十二醚C₁₂(EO)₅之间的相互作用对水化膜稳定性的影响。通过使用干涉测量技术测量在不同浓度起泡剂与不同浓度黄药的条件下形成的水化平衡膜的膜厚,发现随着黄药浓度的增大水化膜的厚度显著降低,其泡沫稳定性大幅下降。

同时,水的硬度通常会严重影响混合表面活性之间的相互作用力。Cox^[16]等人通过研究发现,阴离子捕收剂与非离子型捕收剂组合后由于混合胶束的形成,可大幅降低溶液中Ca²⁺、Mg²⁺与前者形成沉淀的作用。

由上述可知,较单一捕收剂,组合捕收剂在水溶液具有更好的表面活性。捕收剂组合使用不仅会明显降低药剂的表面张力值和临界胶束浓度值,而且会改善溶液的起泡性和泡沫的稳定性。

2 组合捕收剂在矿物表面的协同效应研究

对于捕收剂在矿物表面吸附机理的研究,一般采用红外光谱分析、动电位测试、接触角测试等分析手段结合经典浮选理论进行分析和解释。近年来随着原子力显微镜、分子动力学模拟技术等浮选药剂与矿物界面作用的应用,对于组合捕收剂的协同作用本质探索又上了一个新的台阶^[17-18]。

实际上,不同药剂相互组合在矿物表面的吸附是一个复杂的过程,捕收剂组合后产生协同效应的机理归纳起来主要包括以下几种:

(1)共吸附机理:由于矿物自身性质及成矿处

理过程的复杂性,进入浮选阶段的矿物表面性质具有很大区别,这也就导致矿物表面不同区域对组合捕收剂中不同药剂的吸附能力具有差别。组合捕收剂中的不同药剂在矿物表面的不同区域共同吸附,从而提高浮选指标^[19-20]。Kou^[21]等通过测定十二胺与十二醇混合体系下石英表面的接触角,发现单一十二醇的在石英表面不发生吸附,而与十二胺混合时在石英表面发生共吸附现象。Von Rybinski^[22]等通过研究烷基磺化琥珀酸盐(阴离子型)和壬基酚聚乙二醇醚(非离子型)组合药剂在白钨矿和方解石表面的吸附等温线,发现此两种不同类型的药剂在矿物表面的吸附层中存在协同促进的相互作用。Hanumantha Rao^[23]等研究了阴-阳离子组合捕收剂对长石和石英表面电位的影响,发现在二胺单独存在时,当pH值从2.5降到1.75时,石英表面的正电位缓缓下降,其原因是因为二胺在石英表面的吸附量降低,由于石英的PZC=2.0,低于此pH值时由于静电斥力作用二胺将不能在石英表面吸附;而在同样的条件下,微斜长石拥有更高的电位,原因是微斜长石拥有更低的零电点,在pH=1.75的条件下表面仍有二胺吸附。在体系中混入硫酸盐后,由于其与表面的二胺之间的相互络合作用而发生共吸附,使得表面电位显著下降。在零电点位置,当阴离子捕收剂浓度超过二胺浓度时表面电位也随之发生符号逆转,表明过量阴离子吸附于矿物表面,推测阴离子与阳离子型药剂可能是以相反的方向共吸附于矿物表面。

(2)疏水端加长机理:即组合捕收剂中的不同捕收剂通过相互作用结合在一起,在形式上加长活性剂分子的碳链长度。在矿物与组合药剂作用过程中,具有较强活性官能团的捕收剂分子先吸附在矿物表面,而具有较低活性官能团的捕收剂分子可以通过范德华力作用吸附在较强活性捕收剂的碳链端,这样拥有较强活性官能团的捕收剂分子的疏水端就会明显加长,从而改善矿物表面的疏水性。Somasundaran^[24]等人分别研究了阴离子-非离子、阳离子-非离子组合药剂在低于CMC值的范围内在高岭石以及氧化铝表面的吸附,发现单一的烷基醇聚氧乙烯醚在矿物表面吸附量很小,但与对-辛基苯磺酸盐或十二烷基三甲基氯化铵(DTAC)混合后其吸附量均会呈数量级增长。而且,磺酸盐以及铵盐的吸附也会因烷基醇聚氧乙烯醚的存在而被强

化,分析其原因可能是碳链之间的疏水缔合以及不带电基团的存在部分屏蔽了带电离子基团强烈的静电排斥力。

(3)促进吸附机理:通过各组分之间的相互作用如静电作用,组合捕收剂中的各个组分同时存在时比各组分单独存在时,在矿物表面的药剂吸附量要多。Huang^[25]等研究了阳离子表面活性十二烷基三甲基溴化铵(DTAB)、十二烷基溴化吡啶(DPB)及阴离子捕收剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS)和十二烷基硫酸钠(SDS)各自在硅胶表面单独吸附的情况以及DTAB-SDBS、DPB-SDS混合体系的吸附情况。结果表明,阳离子捕收剂在带负电的硅胶表面发生强烈吸附而阴离子捕收剂则无明显吸附现象发生。而组合药剂相对于单一药剂来说,其各自的吸附量均上升,且二者的吸附增量近似相当;推测出阴离子捕收剂离子是通过与阳离子组成离子对后,在硅胶表面的不带电点通过范德华力发生特性吸附。Zdziennicka^[26]等通过石英表面润湿性测定和表面自由能的计算探讨了阳离子捕收剂和醇类的组合在石英表面的吸附作用。研究发现,石英表面润湿性和阳离子捕收剂种类、醇的种类及二者比例有密切的关系,同时,在组合药剂体系下,醇类会在石英表面产生明显的吸附作用。

(4)改善溶液环境:研究发现,捕收剂组合使用后,混合药剂的临界胶团浓度值一般比混合前各单一组分的临界胶团浓度低两个数量级。又由于临界胶团浓度值越低,因此捕收剂可以产生比较小且稳定的有利于浮选过程的气泡。这可能是浮选溶液环境变化导致捕收剂组合使用提高浮选效能的原因。Alexandrova^[27]等研究了十四烷基三甲基氯化铵和十二(十四、十六)烷基磺酸钠组合捕收剂在石英表面的吸附行为。研究结果发现,这两种类型的组合捕收剂的表面张力和临界胶束浓度值比单一十四烷基三甲基氯化铵和烷基磺酸钠的低很多,表明了组合捕收剂的活性比单一捕收剂更强。在组合捕收剂体系下,阳离子铵盐通过静电作用吸附在带负电的石英表面,阴离子磺酸盐与阳离子铵盐通过极性基团的静电作用、碳链的疏水缔合作用吸附在石英表面。

3 组合捕收剂在矿物浮选中的应用

组合捕收剂在矿物浮选分离上起到的效果主要

体现在以下几个方面:(1)通过弥补原有药剂的缺陷,达到药剂活性-选择性两全的效果,从而提高浮选指标;(2)针对药剂对浮选环境适应能力差的情况,改善药剂特性,强化药剂的适应能力,如对矿浆温度的适应能力;(3)有些药剂耗量大,成本高,当采用组合捕收剂后,可以大大减少药剂用量,降低生产成本;(4)组合捕收剂有助于改善生态环境,减少有毒药剂对环境的污染。因此,组合捕收剂的研究越来越被重视,也是近年来矿物加工领域的研究热点。目前组合药剂主要应用于钛铁矿、锡石、白钨矿、萤石、菱锌矿、磷灰石等难选矿石浮选^[28-31]。对于组合捕收剂浮选难选氧化矿的研究,主要围绕脂肪酸类捕收剂与其他药剂组合使用,主要有以下四类:

(1)阴离子捕收剂与阳离子捕收剂的组合使用

刘亚川等^[32]研究了以六偏磷酸钠为抑制剂,油酸钠和十二胺盐酸盐组合捕收剂浮选分离石英和长石。他认为油酸根离子与石英发生静电吸附,而长石表面存在的 Al^{3+} 与油酸根离子产生化学吸附。加入抑制剂六偏磷酸钠后,石英表面吸附的油酸层被解吸,而长石表面的吸附层却大部分保留,成为加入胺类捕收剂的吸附活性区,活化了长石的浮选,造成石英和长石的可浮性差异。A. Vidyadhar 等^[33]采用磺酸盐/二胺混合捕收剂浮选分离长石和石英,发现当磺酸盐单独使用时长石和石英可浮性差,当磺酸盐和二胺混合作用,磺酸盐一方面降低了二胺极性基间的静电斥力,另一方面增加了二胺非极性基间的疏水能力,产生共吸附,从而增强了二胺在两种矿物上的吸附。A. Vidyadhar^[34]等也研究了胺类捕收剂与脂肪醇的组合使用来浮选分离石英和长石,发现当脂肪醇与胺共吸附于矿物表面时,组合捕收剂极性基半径明显大于胺在矿物表面的吸附半径,所以排开水分子的能力也更强,导致矿物表面疏水性更强,浮选效果更佳。刘凤春^[35]等用十二胺和油酸钠作组合捕收剂,硫酸代替氢氟酸作 pH 值调整剂,通过调节捕收剂的比例和浮选条件,实现了长石和石英的无氟浮选分离,取得较好的试验指标。

Buckenman^[36]等研究了黄药与 TAB(铵盐)混合后在浮选分离闪锌矿、镍黄铁矿以及磁黄铁矿中的应用。当混合药剂中黄药/TAB 的比例合适时,这些硫化矿之间或其与脉石石英之间都能达到有效的分离。Mamiedu^[37]等研究了用阴-阳离子型组合

捕收剂浮选含铁的海砂矿(含石英 88%,长石 10%)。首先使用磺化石油浮选含铁矿物,然后使用胺类药剂浮选长石。在此过程中他们发现了另一种选择,那就是使用前二者的混合物可以一步实现长石、氧化铁和脉石石英的分离,且效果较前者更优。张祥峰等^[38]采用阳离子捕收剂十二胺和阴离子捕收剂戊基黄原酸钾作为组合捕收剂,对异极矿进行浮选,结果发现,当十二胺和戊基黄原酸钾摩尔比为 1:3 对异极矿进行浮选,比单独使用二者任何一种药剂对异极矿的浮选效果都好,在矿浆 pH 值为 10 左右,浮选回收率可达 86%。Rao^[39]等人研究使用油酸/十二胺混合捕收剂浮选云母矿物(含白云母 15.4%,黑云母 13%,黄铁矿 1.8%,其余为脉石矿物石英和长石等),浮选结果表明,通过调节药剂组合比例可使白云母有效地选择性分离出来。

(2)阴离子捕收剂与其他阴离子捕收剂的组合

阴离子捕收剂与阴离子捕收剂组合的种类较多,目前应用较多的是不同类型的黄药类组合以及不同脂肪酸类捕收剂的组合。例如,目前报道较多的高效硫化矿捕收剂 40#就是由 3 种碳链长短不一的正构体黄药以一定的混合比配置而成的组合捕收剂。江庆梅^[40]采用油酸钠同系物月桂酸钠、硬脂酸钠等与油酸钠组合,浮选实验结果发现该类型组合捕收剂对白钨矿和萤石的捕收能力均大于单一捕收剂油酸钠;李冬莲等^[41]采用分别采用十二烷基磺酸钠、十二烷基苯磺酸钠与油酸组合,浮选试验发现该组合捕收剂对胶磷矿捕收性能明显改善。张晶^[42]采用磺酸盐、豆蔻酸等与油酸钠组合,发现该类型捕收剂对一水硬铝石的捕收能力显著增强,而且还可以显著提高 -5 μm 粒级的回收率。

(3)阴离子捕收剂与螯合捕收剂的组合

一般来说,螯合捕收剂选择性较好,而阴离子捕收剂的捕收能力强,二者组合使用在氧化矿浮选中往往能够取得很好的浮选分离效果。张忠汉等^[43]研发的 GY 系列组合捕收剂对黑白钨矿浮选分离效果很好。浮选结果发现,对品位 WO_3 0.47% 的原矿进行浮选试验,发现获得的钨精矿品位 WO_3 70.07%,钨总回收率达到 81.62%。卢毅屏^[44]等用 8-羟基喹啉在与油酸钠组合发现对一水硬铝石有很强的协同捕收作用。王毓华^[45]等研究了螯合捕收剂苯甲羟肟酸与油酸组合浮选锂辉石时,发现该组合药剂不仅可以显著降低油酸用量,而且大大提

高锂辉石与石英及长石的分选选择性,从而提高锂辉石的选矿指标。

(4) 阴离子捕收剂与非离子型捕收剂的组合

非离子型捕收剂一般作为阴离子捕收剂的增效剂,增效剂的原理图见图1(阴离子捕收剂以脂肪酸类为例)。Li等^[46]研究了非离子型捕收剂PNIPAM(聚N-异丙基丙烯酰胺)与油酸钠的组合来提高硅酸盐矿物的浮选速率以及增大矿物表面润湿性。结果发现,PNIPAM增加了微细颗粒的团聚从而提高矿物浮选回收率。李冬莲等^[47]采用Tween80等非离子型捕收剂与油酸组合,浮选实验结果发现,其对胶磷矿捕收能力显著提高。陈远道^[48]等研究了失水山梨醇聚氧乙烯醚羧酸酯(Tween)、失水山梨醇羧酸酯(Span)和辛基酚聚氧乙烯醚(Triton)三类非离子捕收剂对油酸的增效效果,并用此类组合捕收剂浮选一水硬铝石,结果发现Tween和Triton对油酸捕收剂的浮选增效效果好于Span系列。

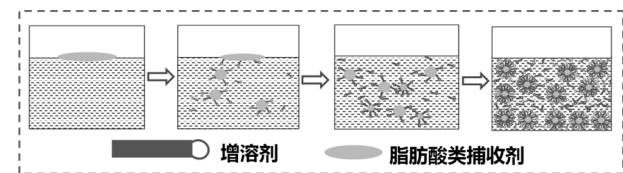


图1 脂肪酸在增溶剂溶液中形成乳状液珠模型图

4 结论

组合捕收剂是浮选药剂发展的重要方向之一,在改善现有药剂的性能、提高生产指标、降低成本、解决生产实际问题等方面意义重大。捕收剂通过一定的比例组合后,形成的组合捕收剂表面活性会显著优于单一组分,产生协同效应,从而降低溶液的表面张力和临界胶束浓度。捕收剂组合后产生协同效应的机理归纳起来主要包括:共吸附机理、疏水端加长机理、促进吸附机理以及改善溶液环境。目前组合捕收剂主要应用于浮选钛铁矿、锡石、白钨矿、萤石、菱锌矿、磷灰石等难选矿石。

但是由于组合捕收剂混合时自身的不确定性,以及浮选过程的复杂性,对于在组合捕收剂浮选矿物的研究依然面临许多难题。事实上,目前组合捕收剂的应用基础研究远远落后于实践,一些基础理论如,组合捕收剂在矿物表面的协同吸附组装行为、

组合捕收剂在矿物表面吸附的动力学基础等的研究仍有待深入。不过,随着原子力显微镜、分子动力学模拟技术在浮选药剂与矿物界面作用方面的应用,相信对于组合捕收剂理论的研究在原子和分子层次上都将得到了进一步的发展。

参考文献:

- [1] 林强,王淀佐. 浮选药剂的活性-选择性原理[J]. 有色金属, 1990, 42(4): 32-37.
- [2] 朱阳戈. 微细粒钛铁矿浮选理论与技术研究[D]. 长沙:中南大学, 2012.
- [3] 卢颖,孙胜义. 组合药剂的发展及规律[J]. 矿业工程, 2007, 5(6): 42-44.
- [4] Xu L H, Wu H Q, Dong F Q, et al. Flotation and adsorption of mixed cationic/anionic collectors on muscovite mica[J]. Minerals Engineering, 2013, 41: 41-45.
- [5] Wang L, Sun W, Hu Y H. Adsorption mechanism of mixed anionic/cationic collectors in muscovite-quartz flotation system[J]. Minerals Engineering, 2014, 64: 44-50.
- [6] Maiti K, Bhattacharya S C, Moulik S P, et al. Physicochemistry of the binary interacting mixtures of cetylpyridinium chloride (CPC) and sodium dodecylsulfate (SDS) with special reference to the catanionic ion-pair (coacervate) behavior[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2010, 355(1): 88-98.
- [7] Chen L, Xiao J X, Ruan K, et al. Homogeneous solutions of e-quimolar mixed cationic-anionic surfactants[J]. Langmuir, 2002, 18(20): 7250-7252.
- [8] Hanumantha Rao K, Forssberg K S E. Mixed collector systems in flotation[J]. International Journal of Mineral Processing, 1997, 51(1-4): 67-79.
- [9] Zhao S, Zhu H, Li X, et al. Interaction of novel anionic gemini surfactants with cetyltrimethylammonium bromide[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, 350(2): 480-485.
- [10] Posocco P, Perazzo A, Preziosi V, et al. Interfacial tension of oil/water emulsions with mixed non-ionic surfactants: comparison between experiments and molecular simulations[J]. RSC Advances, 2016, 6(6): 4723-4729.
- [11] Shinoda K, Nakagawa T, Tamamushi B I. Colloidal surfactants: some physicochemical properties[M]. Elsevier, 2016.
- [12] Rosen M J, Hua X Y. Surface concentrations and molecular interactions in binary mixtures of surfactants[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1982, 86(1): 164-172.
- [13] Padasala S, Kanoje B, Kuperkar K, et al. Mixed micellization study of alkyltrimethylammonium and alkyltriphenylphosphonium bromides in aqueous solution[J]. Journal of Surfactants and Detergents, 2016, 19(2): 389-398.
- [14] Rutledge J. Fundamental surface chemistry and froth flotation behavior using quebracho tannins[D]. Colorado: Colorado School of Mines, Arthur Lakes Library, 2016.
- [15] Manev E D, Pugh R J. Diffuse layer electrostatic potential and stability of thin aqueous films containing a nonionic surfactant

- [J]. *Langmuir*, 1991, 7(10): 2253 – 2260.
- [16] Cox M F, Borys N F, Matson T P. Interactions between LAS and nonionic surfactants [J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1985, 62(7): 1139 – 1143.
- [17] Wang L, Hu Y, Sun W. Molecular dynamics simulation study of the interaction of mixed cationic/anionic surfactants with muscovite [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 327: 364 – 370.
- [18] Xu L H, Hu Y H, Tian J, et al. Selective flotation separation of spodumene from feldspar using new mixed anionic/cationic collectors [J]. *Minerals Engineering*, 2016, 74: 86 – 90.
- [19] Hosseini S H, Forssberg E. Physicochemical studies of smithsonite flotation using mixed anionic/cationic collector [J]. *Minerals engineering*, 2007, 20: 621 – 624.
- [20] Wang L, Hu Y, Liu J, Sun W. Flotation and adsorption of muscovite using mixed cationic – nonionic surfactants as collector [J]. *Powder Technology*, 2015, 276: 26 – 33.
- [21] Kou J, Xu S. In situ kinetics and conformation studies of dodecylamine adsorption onto zinc sulfide using a quartz crystal microbalance with dissipation (QCM – D) [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, 490: 110 – 120.
- [22] Von Rybinski W, Schwuger M J. Adsorption of surfactant mixtures in froth flotation [J]. *Langmuir*, 1986, 2(5): 639 – 643.
- [23] Rao K H, Forssberg E. Solution chemistry of mixed cationic/anionic collectors and flotation separation of feldspar from quartz [C]//International Mineral Processing Congress: 23/05/1993 – 28/05/1993. The Australian Institute of Mining and Metallurgy, 1993, 4: 837 – 844.
- [24] Somasundaran P, Fu E, Xu Q. Coadsorption of anionic and nonionic surfactant mixtures at the alumina – water interface [J]. *Langmuir*, 1992, 8(4): 1065 – 1069.
- [25] Huang L, Maltesh C, Somasundaran P. Adsorption behavior of cationic and nonionic surfactant mixtures at the alumina – water interface [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1996, 177(1): 222 – 228.
- [26] Zdziennicka A, Jańczuk B. Effect of anionic surfactant and short – chain alcohol mixtures on adsorption at quartz/water and water/air interfaces and the wettability of quartz [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 354(1): 396 – 404.
- [27] Alexandrova L, Rao K H, Forsberg K S E, et al. The influence of mixed cationic – anionic surfactants on the three – phase contact parameters in silica – solution systems [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011, 373(1 – 3): 145 – 151.
- [28] Vidyadhar A, Kumari N, Bhagat R P. Adsorption mechanism of mixed collector systems on hematite flotation [J]. *Minerals engineering*, 2012, 26: 102 – 104.
- [29] Xu L, Hu Y, Tian J, et al. Synergistic effect of mixed cationic/anionic collectors on flotation and adsorption of muscovite [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, 492: 181 – 189.
- [30] Hosseini S H, Forssberg E. Physicochemical studies of smithsonite flotation using mixed anionic/cationic collector [J]. *Minerals engineering*, 2007, 20: 621 – 624.
- [31] Sis H, Chander S. Improving froth characteristics and flotation recovery of phosphate ores with nonionic surfactants [J]. *Minerals engineering*, 2003, 16: 587 – 595.
- [32] 刘亚川, 龚焕高, 张克仁. 油酸钠和十二胺盐酸盐在长石和石英表面的吸附 [J]. *东北工学院学报*, 1993, 13(2): 27 – 31.
- [33] Vidyadhar A, Hanumantha R K, Bhagat R P. Adsorption mechanism of mixed cationic/anionic collectors in feldspar – quartz flotation system [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 306(2): 195 – 204.
- [34] Vidyadhar A, Rao K H, Chernyshova I V. Mechanisms of amine – feldspar interaction in the absence and presence of alcohols studied by spectroscopic methods [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2003, 214(1 – 3): 127 – 142.
- [35] 刘凤春, 刘家弟. 用阴阳离子混合捕收剂浮选分离石英 – 长石 [J]. *中国矿业*, 2000, 9(3): 59 – 60.
- [36] Buckenham M H, Schulman J H. Molecular associations in flotation [J]. *Trans. SME/AIME*, 1963, 226: 1 – 6.
- [37] Mathieu, G. I., Sirois, L. L.. New processes to float feldspathic and ferrous minerals from quartz. [M]//Jones, M. J., Oblatt, R.. *Reagents in the Minerals Industry*. London: Inst. Min. Metall: 57 – 67.
- [38] 张祥峰, 孙伟. 阴阳离子混合捕收剂对异极矿的浮选作用及机理 [J]. *中国有色金属学报*, 2014(2): 499 – 505.
- [39] Rao K H, Forssberg E, Antti B. Flotation of mica minerals and selectivity between muscovite and biotite while using mixed anionic/cationic collectors [J]. *Minerals and Metallurgical Processing*, 1990, 7(3): 127 – 132.
- [40] 江庆梅. 混合脂肪酸在白钨矿与萤石、方解石分离中的作用 [D]. 长沙: 中南大学, 2009.
- [41] 李冬莲, 彭儒. 胶磷矿、方解石捕收剂研究 [J]. *化工矿山技术*, 1991, 20(5): 22 – 24.
- [42] 张晶. 表面活性剂在油酸钠浮选一水硬铝石中的作用 [D]. 长沙: 中南大学, 2010.
- [43] 张忠汉, 曾少雄, 张先华. GY 法浮钨新工艺在柿竹园选厂的工业实践 [J]. *有色金属*, 2000, 52(4): 146 – 148.
- [44] 卢毅屏, 谭燕葵, 冯其明, 等. 8 – 羟基喹啉在微细粒铝硅矿物浮选分离中的作用 [J]. *中国有色金属学报*, 2007, 17(8): 1353 – 1359.
- [45] 王毓华, 于福顺. 新型捕收剂浮选锂辉石和绿柱石 [J]. *中南大学学报: 自然科学版*, 2005, 36(5): 807 – 811.
- [46] Li H, Franks G V. Role of temperature sensitive polymers in hydrophobic aggregation/flotation of silicate minerals [C]//24th Int. Minerals Processing Congress. Beijing: China Scientific Book Service, 2008: 1261 – 1269.
- [47] 李冬莲, 卢寿慈, 谢恒星. 磷灰石常温浮选溶液化学的研究 [J]. *矿冶工程*, 1999, 19(1): 35 – 37.
- [48] 陈远道. 高效铝土矿浮选捕收剂的研究与应用 [D]. 长沙: 中南大学, 2006.