

十二烷基磷酸酯钾在菱锌矿表面的吸附机理

孙青, 冯其明, 石晴

(中南大学 资源加工与生物工程学院, 湖南 长沙, 410083)

摘要: 通过单矿物浮选试验、动电位、红外光谱测试和 X 线光电子能谱分析(XPS)等研究十二烷基磷酸酯钾在菱锌矿表面的作用机理。研究表明: 十二烷基磷酸酯钾对菱锌矿具有较强的捕收能力, 尤其是弱碱性条件下, 浮选回收率可达 90%; 与十二烷基磷酸酯钾作用后菱锌矿表面动电位显著负移, 因此, 可推断十二烷基磷酸酯钾能够在菱锌矿表面吸附; 与十二烷基磷酸酯钾作用后菱锌矿表面出现药剂特征峰, 且峰的位置偏移; 十二烷基磷酸酯钾与菱锌矿作用后, 矿物表面有新的 Zn—O 键形成, 证明十二烷基磷酸酯钾与菱锌矿表面存在化学吸附。

关键词: 十二烷基磷酸酯钾; 菱锌矿; 吸附机理; 浮选

中图分类号: TD91

文献标志码: A

文章编号: 1672-7207(2018)08-1845-06

Adsorption mechanism of smithsonite by dodecyl phosphate ester potassium

SUN Qing, FENG Qiming, SHI Qing

(School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The adsorption mechanism of smithsonite by dodecyl phosphate ester potassium was studied through single mineral flotation tests, Zeta potential measurements, infrared spectroscopic analysis and XPS tests. The results show that smithsonite has good floatability using dodecyl phosphate ester potassium as collector, especially in weak alkaline slurry while recovery reaches 90%. The Zeta potential of smithsonite makes significant negative shift after reacting with dodecyl phosphate ester potassium, which indicates that dodecyl phosphate ester potassium can be adsorbed on the surface of smithsonite. New potion characteristic peaks appear on the surface of smithsonite and the deviation of peaks is large. The new Zn—O bonds formed after reaction prove that chemical adsorption occurs on the surface of smithsonite.

Key words: dodecyl phosphate ester potassium; smithsonite; adsorption mechanism; flotation

锌资源储量比较丰富, 美国地质调查局 2015 年的统计结果表明, 在世界范围内已确定的锌资源储量大约有 19 亿 t, 基础储量为 2 亿 t^[1]。中国锌资源储量 3 800 万 t, 占世界锌资源的 19%, 仅次于澳大利亚, 位居世界第二。目前, 世界上的锌金属主要产自硫化矿, 其实际回收率可达到 90% 左右; 而氧化锌矿为易冶难选资源。目前, 主要的氧化锌矿物浮选方式包括

硫化浮选、脂肪酸浮选和螯合剂浮选等^[2-3]。硫化浮选法对矿泥较敏感, 要预先脱泥, 这会大大降低氧化锌矿的回收率。螯合剂价格比较昂贵, 且用量较大, 在实际应用中不太普遍。脂肪酸类药剂具有很活泼的羧基官能团, 几乎可以浮选所有的矿物, 但其选择性较差。由于采用以上方法回收菱锌矿都存在一定的局限性, 因此, 开发新的氧化锌矿捕收剂是当前的一

收稿日期: 2017-08-21; 修回日期: 2017-09-21

基金项目(Foundation item): 国家重点基础研究发展计划(973 计划)项目(2014CB643402)(Project(2014CB643402) supported by the National Basic Research Development Program(973 Program) of China)

通信作者: 石晴, 博士, 讲师, 从事矿物加工理论与工艺研究; E-mail: shiqok@163.com

要趋势。近年来,磷酸酯因具有良好的性能而得到广泛应用。磷酸酯^[4-6]是一类阴离子表面活性剂,由于磷酸属于三元酸,所以,磷酸酯一般由单磷酸酯、双磷酸酯以及少量磷酸共同组成。其中单酯具有较强的亲水能力和发泡能力,双酯具有良好的平滑性以及亲油性。该类表面活性剂具有良好的乳化、分散、润湿、增溶、洗涤、发泡等性能,且其结构接近天然磷脂,易生物降解,刺激性较低,因此,应用较为广泛。目前,人们对磷酸酯类捕收剂在浮选氧化矿方面的研究取得了一些进展。例如,周高云等^[7]研究了以单烷基磷酸酯作为捕收剂浮选稀土矿物,结果表明单烷基磷酸酯有一定的起泡性,是较好的稀土矿物的捕收剂。陈公伦等^[8]研究了用十二烷基磷酸酯浮选分离菱镁矿与白云石,其结果表明以水玻璃作为抑制剂,在保证精矿产率的情况下,有效地去除混合矿中的氧化钙杂质。LIU 等^[9]开展了大量单矿物浮选试验和接触角测试试验,其结果表明十二烷基磷酸酯钾对氟碳铈矿的捕收性远远高于其他捕收剂的捕收性能。虽然磷酸酯类药剂能够有效捕收氧化矿物,但其对菱锌矿浮选作用效果尚不清楚。本文作者拟以十二烷基磷酸酯钾作为捕收剂浮选回收菱锌矿,并运用红外光谱测定、动电位测定及 X 线光电子能谱(XPS) 测试等多种现代测试技术,以期揭示二者相互作用机理。

1 实验

1.1 矿样及试剂

试验所用菱锌矿矿样取自云南某矿高品位矿石,敲碎后手工挑选纯的菱锌矿矿物,用瓷球磨磨至粒径小于 $74\ \mu\text{m}$ 后用于单矿物试验。另取部分矿样经玛瑙研钵研磨至粒径小于 $5\ \mu\text{m}$ 后留存,用于后续测试分析。图 1 所示为菱锌矿样品 XRD 图谱。由图 1 可知矿样组分主要为菱锌矿;化学分析结果表明 ZnCO_3 纯度达到 98%,符合纯矿物试验要求。

采用十二烷基磷酸酯钾(化学纯)为捕收剂,采用盐酸和碳酸钠(分析纯)调整 pH。浮选用水为一次蒸馏水。

1.2 单矿物浮选试验

单矿物浮选试验是在 40 mL 的 XFG 型挂槽式浮选机中进行,每次称取 2.0 g 矿物放入 40 mL 浮选槽中,加入 35 mL 蒸馏水,搅拌 2 min,然后加入 pH 调整剂调节矿浆 pH,搅拌 1 min,加入捕收剂后搅拌 2 min,浮选时间为 2 min。在浮选过程中采取手工刮泡,浮选完成后将刮出的泡沫和槽内产品分别烘干、称质量,计算回收率。

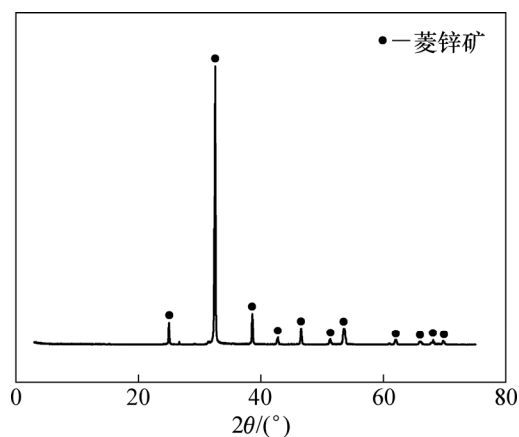


图 1 菱锌矿样品 XRD 谱

Fig. 1 XRD spectrum of smithsonite sample

1.3 红外光谱测定

红外光谱测试在 Shimadzu Nicolet NEXUS 670 傅里叶变换红外光谱仪上进行。采用透射法进行分析,波长测量范围为 $500\sim 3\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 。红外分析样品制备过程如下:首先称取一定量的菱锌矿矿物(粒径小于 $5\ \mu\text{m}$)放入浮选槽,调节 pH 后加入适量十二烷基磷酸酯钾,充分搅拌后固液分离,用蒸馏水溶液洗涤矿物 2 次。所得样品在真空干燥箱中烘干后进行红外光谱检测。

1.4 动电位测定

称取 30 mg 菱锌矿矿样(粒径小于 $5\ \mu\text{m}$)加到含有 50 mL 蒸馏水溶液的烧杯中,调节 pH,加入适量十二烷基磷酸酯钾,用磁力搅拌器搅 2 min 后静置 5 min,取上清液进行测试。试验采用 Malvern Nano ZS90 型 Zeta 电位分析仪测量矿物表面的 Zeta 电位,采用盐酸与碳酸钠作为 pH 调整剂,1 mmol/L 的 KCl 溶液作为支持电解质。

1.5 X 线光电子能谱(XPS)测试

取 2.0 g 菱锌矿矿样(粒径小于 $5\ \mu\text{m}$)放入浮选槽,调节 pH 后加入适量十二烷基磷酸酯钾,充分搅拌后固液分离,用蒸馏水溶液洗涤矿物多次。所得样品在真空干燥箱中烘干,采用 Thermo Fisher-VG Scientific ESCALAB 250Xi 型 X 线光电子能谱仪检测。

2 结果与讨论

2.1 试验结果

图 2 所示为当十二烷基磷酸酯钾浓度为 $2.0 \times 10^{-4}\ \text{mol/L}$ 时,矿浆 pH 与菱锌矿回收率的关系。由图

2 可以看出: 当 $\text{pH} < 8.0$ 时, 菱锌矿的可浮性随着 pH 增加而增加; 当 $8.0 < \text{pH} < 10.0$ 时, 菱锌矿回收率保持稳定, 可达 90%; 当 $\text{pH} > 10.0$ 时, 随着 pH 增加, 菱锌矿可浮性降低。特别是在强碱条件下, 菱锌矿可浮性显著下降, 这可能是由于在高碱度条件下, 菱锌矿表面亲水物质 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 增加^[10]。由此可知, 十二烷基磷酸酯钾浮选菱锌矿的最佳 pH 区间为 8.0~10.0。

图 3 所示为当 pH 为 9.0 时, 十二烷基磷酸酯钾浓度与菱锌矿回收率的关系。由图 3 可以看出: 随着捕收剂浓度增加, 菱锌矿的浮选回收率先升高后保持不变; 当十二烷基磷酸酯钾浓度达到 $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时, 菱锌矿回收率可达 90%。由此可知, 当 $\text{pH}=9.0$ 时, 十二烷基磷酸酯钾浮选菱锌矿的最佳浓度为 $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 。

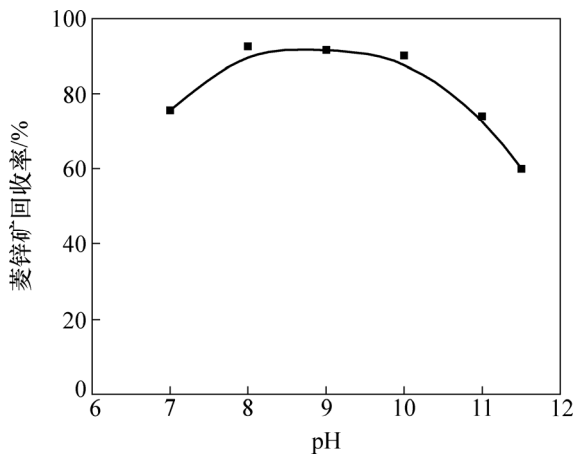


图 2 pH 与菱锌矿回收率的关系
($c(\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{PK})=2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$)

Fig. 2 Relationship between recovery rate of smithsonite and pH ($c(\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{PK})=2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$)

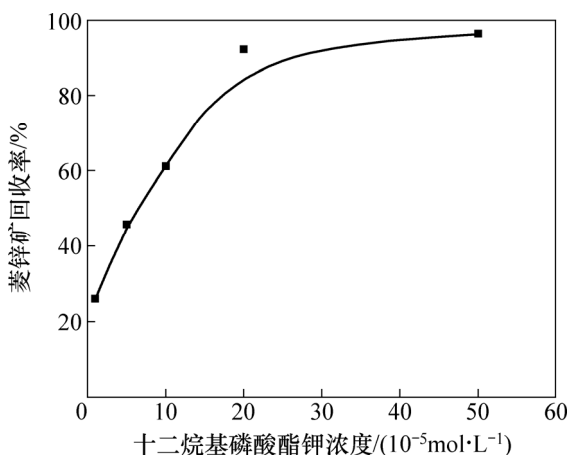


图 3 十二烷基磷酸酯钾浓度对菱锌矿回收率的影响
($\text{pH}=9.0$)

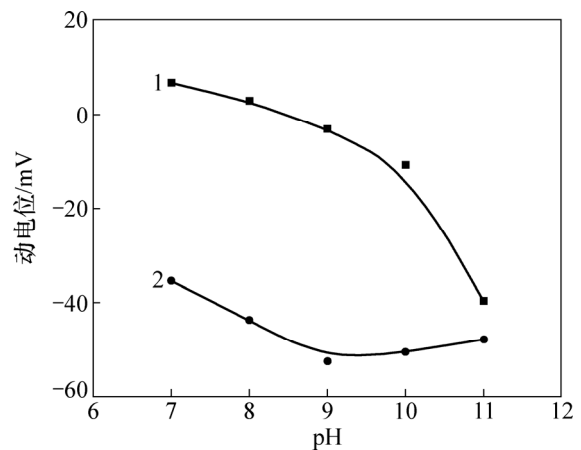
Fig. 3 Effect of dodecyl phosphate ester potassium concentration on recovery rate ($\text{pH}=9.0$)

综上所述, 采用十二烷基磷酸酯钾作为菱锌矿捕收剂可以取得较好的效果: 在 $\text{pH}=9.0$, 捕收剂浓度为 $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时, 菱锌矿的浮选回收率可达到 90%。

2.2 捕收机理

2.2.1 菱锌矿的表面电性

图 4 所示为菱锌矿与十二烷基磷酸酯钾作用前后的菱锌矿的动电位与 pH 的关系。从图 4 可以看出: 菱锌矿的等电点(IEP)约为 8.2, 与文献[11]中报道的结果(即等电点为 8.0)接近。在整个研究的 pH 范围内, 与十二烷基磷酸酯钾作用后, 菱锌矿表面电位整体明显负移, 说明十二烷基磷酸酯钾在菱锌矿表面发生吸附。由于十二烷基磷酸酯钾是阴离子表面活性剂, 当 $\text{pH} < 8.2$ 时, 菱锌矿表面带正电, 两者可能发生静电吸附作用; 当 $\text{pH} > 8.2$ 时, 菱锌矿表面带负电, 十二烷基磷酸酯钾仍能够显著促进颗粒疏水上浮, 说明此时十二烷基磷酸酯钾在菱锌矿表面可能存在化学吸附。



1—菱锌矿+纯水; 2—菱锌矿+十二烷基磷酸酯钾。

图 4 不同 pH 时十二烷基磷酸酯钾对菱锌矿 Zeta 电位的影响($c(\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{PK})=2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$)

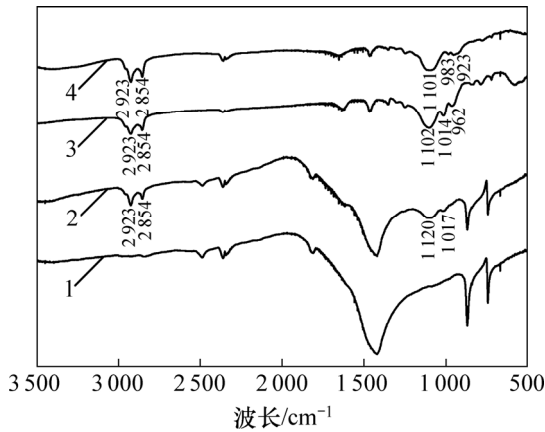
Fig. 4 Effect of dodecyl phosphate ester potassium on Zeta potential of smithsonite at different pH
($c(\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{PK})=2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$)

2.2.2 菱锌矿的红外光谱分析

分别对与十二烷基磷酸酯钾作用前后的菱锌矿及与 Zn^{2+} 作用前后的十二烷基磷酸酯钾进行红外光谱测试(矿浆 pH 为 9.0、十二烷基磷酸酯钾浓度为 $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$), 测试结果如图 5 所示。

由图 5 可知: 在十二烷基磷酸酯钾的红外光谱图中, 2923 cm^{-1} 和 2854 cm^{-1} 处的峰为十二烷基磷酸酯钾碳链中甲基— CH_3 和亚甲基— CH_2 的伸缩振动吸收峰; $1101, 983$ 和 923 cm^{-1} 处的峰为 $\text{P}-\text{O}$ 和 $\text{P}=\text{O}$ 的

伸缩振动吸收峰。在菱锌矿与十二烷基磷酸酯钾作用后，与菱锌矿自身图谱相比，在 2 923，2 854，1 120 和 1 017 cm^{-1} 处出现新的特征峰，其中，2 923 cm^{-1} 和 2 854 cm^{-1} 处的峰为甲基和亚甲基峰，其他 2 个峰与十二烷基磷酸酯钾的红外光谱中的 P—O 和 P=O 的特征峰相对应。与药剂作用后，菱锌矿表面产生新的峰，且峰位置发生偏移，因此，可以推断十二烷基磷酸酯钾与菱锌矿发生了化学吸附^[12]。Zn²⁺与十二烷基磷酸酯钾作用后，与十二烷基磷酸酯钾产物图谱相比，1 102，1 014 和 962 cm^{-1} 处的峰为 P—O 和 P=O 的伸缩振动吸收峰，由于 Zn²⁺与十二烷基磷酸酯钾作用后仍然存在 P—O 和 P=O 的特征峰，因此，推断十二烷基磷酸酯钾可能通过释放—OH 中 H⁺从而与菱锌矿中的 Zn 作用。



1—菱锌矿；2—菱锌矿+十二烷基磷酸酯钾；
3—Zn²⁺+十二烷基磷酸酯钾；4—十二烷基磷酸酯钾。

图 5 十二烷基磷酸酯钾与菱锌矿作用前后及与 Zn²⁺作用后的红外光谱(pH=9.0)

Fig. 5 IR spectra of dodecyl phosphate ester potassium, its Zn complex and smithsonite reacted with dodecyl phosphate ester potassium (pH=9.0)

2.2.3 菱锌矿的光电子能谱测试

当矿浆 pH 为 9.0、十二烷基磷酸酯钾浓度为 2.0×10^{-4} mol/L 时，加入十二烷基磷酸酯钾前后菱锌矿表面原子质量分数如表 1 所示。加药前后菱锌矿表面各元素的窄区扫描图如图 6 所示。由于菱锌矿与十二烷基磷酸酯钾反应后已经蒸馏水多次冲洗，可认为附着在矿物表面的药剂已经被冲洗掉，XPS 结果能够反映菱锌矿与十二烷基磷酸酯钾药剂的吸附情况。

由表 1 可知：当加入十二烷基磷酸酯钾后，C 和 P 质量分数增加，O 和 Zn 质量分数降低，这表示十二烷基磷酸酯钾吸附在菱锌矿表面。

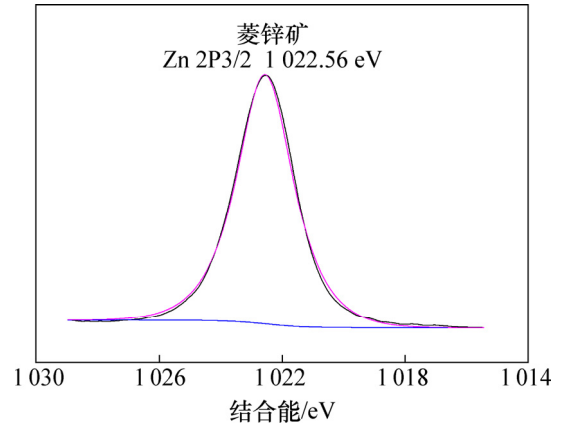


图 6 菱锌矿原矿表面 Zn 元素窄区扫描图

Fig. 6 XPS spectra from Zn 2p3/2 core electrons of smithsonite ore

表 1 菱锌矿表面原子质量分数 XPS 测试结果

Table 1 Atomic concentration of elements on the surface of smithsonite determined by XPS %

原子	菱锌矿	菱锌矿+ 十二烷基磷酸酯钾	Δ^a
C	35.37	55.36	19.99
O	49.06	35.44	-13.62
Zn	15.57	7.72	-7.85
P	—	1.48	1.48

注： Δ^a 为菱锌矿与十二烷基磷酸酯钾作用后各原子质量分数变化。

表 2 所示为菱锌矿表面电子结合能的变化，菱锌矿表面锌元素窄扫描图谱分峰拟合结果如图 7 所示。由表 2 可知：与十二烷基磷酸酯钾作用前，菱锌矿表面 C 1s 特征峰电位为 284.80 eV，这是对 XPS 数据进行校准的标准峰；O 1s 特征峰电位为 532.22 eV；Zn 2p3/2 的特征峰电位为 1 022.56 eV，这与数据

表 2 菱锌矿表面电子结合能变化

Table 2 Change of electron binding energy on the surface of smithsonite

菱锌矿 表面各电子	与十二烷基 磷酸酯钾作用前 结合能/eV	与十二烷基 磷酸酯钾作用后 结合能/eV	偏移 $\Delta E/eV$
C 1s	284.80	284.80	0
O 1s	532.22	532.09	-0.13
Zn 2p3/2	1 022.56	1 022.39	-0.17

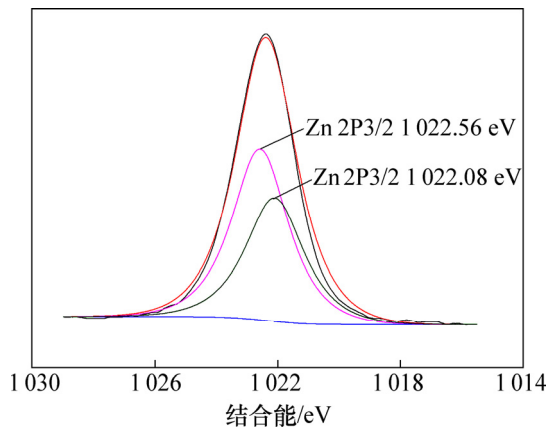


图 7 菱锌矿与十二烷基磷酸酯钾作用后表面 Zn 元素窄区扫描图

Fig. 7 XPS spectra from the Zn 2p3/2 core electrons of smithsonite reacted with dodecyl phosphate ester potassium

库中的 1022.50 eV 偏差不大^[13]。对比加入十二烷基磷酸酯钾后各个特征峰的变化可知: C 1s 峰没发生偏移。O 1s 的特征峰电位为 532.09 eV, 发生 -0.13 eV 的偏移。因此, 当加入十二烷基磷酸酯钾后, 药剂与菱锌矿发生反应, 使得 O 1s 的结合能发生改变。Zn 2p3/2 的特征峰电位为 1022.39 eV, 发生 -0.17 eV 的偏移, 因此, 可认为 Zn 化学状态发生了变化。结合图 6 和图 7 可知: 加入十二烷基磷酸酯钾后, 菱锌矿表面 Zn 元素窄区扫描产生新的结合能, 对应新的 Zn—O 键, 因此, 可推断十二烷基磷酸酯钾通过化学吸附在菱锌矿表面。

当矿浆 pH 在弱碱性范围内, 菱锌矿表面主要组分为 $Zn(OH)_3$ 和 $Zn(OH)_4^{2-}$ ^[14], 十二烷基磷酸酯钾主要以 $C_{12}H_{25}OPO_3^{2-}$ 形式存在^[15]。通过对菱锌矿的表面电性分析可知, 十二烷基磷酸酯钾吸附在菱锌矿表面; 通过红外光谱测试和 X 线光子能谱(XPS)测试结果进一步可知, 十二烷基磷酸酯钾通过释放—OH 中的 H^+ , 形成 Zn—O 键而发生化学吸附反应。基于以上发现, 并参考文献[16–18], 本文作者提出关于十二烷基磷酸酯钾与菱锌矿的可能吸附模型如图 8 所示。

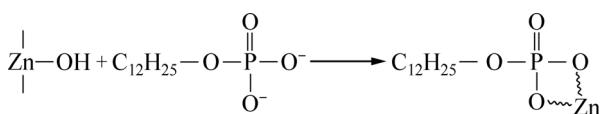


图 8 十二烷基磷酸酯钾在菱锌矿表面吸附模型

Fig. 8 Model of dodecyl phosphate ester potassium adsorbed on the surface of smithsonite

3 结论

1) 十二烷基磷酸酯钾对菱锌矿具有良好的捕收性能, 其在弱碱性范围内(pH=8.0~10.0)均具有较好可浮性。当十二烷基磷酸酯钾浓度为 2.0×10^{-4} mol/L, pH=9.0 时, 浮选回收率可达到 90% 以上。

2) 加入十二烷基磷酸酯钾使相同 pH 下的菱锌矿表面电位发生负移, 特别是在菱锌矿可浮性较好的 pH 区间内(pH=8.0~10.0), 电位降低幅度最大, 因此, 可推断在此范围内十二烷基磷酸酯钾在菱锌矿表面吸附。

3) 当 pH=9.0 时, 菱锌矿与十二烷基磷酸酯钾作用后, 与菱锌矿自身图谱相比, 出现了 P—O 和 P=O 的药剂特征峰, 十二烷基磷酸酯钾通过释放—OH 中的 H^+ , 而与菱锌矿表面的 Zn 相互作用; 十二烷基磷酸酯钾作用后形成了新的 Zn—O 键, 因此, 可推断十二烷基磷酸酯钾能够以化学吸附的方式附着在菱锌矿表面, 改变矿物表面性质, 并促进颗粒疏水上浮。

参考文献:

- [1] OBER J A. Mineral commodity summaries 2016[R]. Virginia: United States Geological Survey, 2016: 192–193.
- [2] 周清波. 菱锌矿与方解石浮选分离的研究[D]. 长沙: 中南大学资源加工与生物工程学院, 2010: 3–6.
ZHOU Qingbo. Selective Flotation between smithsonite and calcite[D]. Changsha: Central South University. School of Mineral Processing and Bioengineering, 2010: 3–6.
- [3] HOSSEINI S H, FORSSBERG E. Smithsonite flotation using potassium amyl xanthate and hexylmercaptan[J]. Mineral Processing & Extractive Metallurgy Imm Transactions, 2016, 115(2): 107–112.
- [4] 章丽娜. 十二烷基磷酸单酯的合成与性能表征[D]. 昆明: 昆明理工大学化学化工学院, 2007: 1–2.
ZHANG Lina. Synthesis and properties of dodecyl alkyl phosphate[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology. Faculty of Chemical Engineering, 2007: 1–2.
- [5] 王姗姗. 长碳链磷酸酯表面活性剂的制备与性能研究[D]. 衡阳: 南华大学化学化工学院, 2014: 1–2.
WANG Shanshan. Synthesis process and application performance of long carbon chain phosphate surfactants[D]. Hengyang: University of South China. Faculty of Chemical Engineering, 2014: 1–2.
- [6] 魏玉娟, 师伟力. 磷酸酯类表面活性剂的现状及发展[J]. 煤炭与化工, 2004, 27(1): 1–5.

- WEI Yujuan, SHI Weili. The development and statusquo of phosphate ester surface activated reagent[J]. Coal and Chemical Industry, 2004, 27(1): 1-5.
- [7] 周高云, 罗家珂. 单烷基磷酸酯浮选稀土矿物及机理研究[J]. 中国稀土学报, 1990, 8(3): 261-264.
- ZHOU Gaoyun, LUO Jiake. Study on rare earths minerals flotation with monoalkyl phosphate and mechanism[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 1990, 8(3): 261-264.
- [8] 陈公伦, 李晓安. 十二烷基磷酸酯浮选分离菱镁矿与白云石的作用机理研究[J]. 金属矿山, 2000, 29(5): 36-37.
- CHEN Gonglun, LI Xiaolan. Study on the mechanism of dodecyl phosphate ester in flotation separation of magnesite from dolomite[J]. Metal Mine, 2000, 29(5): 36-37.
- [9] LIU Weiping, WANG Xuming, WANG Zhixing, et al. Flotation chemistry features in bastnaesite flotation with potassium lauryl phosphate[J]. Minerals Engineering, 2016, 85: 17-22.
- [10] 张国范, 张佰发, 石晴. 油酸钠在闪锌矿表面的吸附机理[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2017, 48(1): 16-24.
- ZHANG Guofan, ZHANG Baifa, SHI Qing. Adsorption mechanism of sphalerite by sodium oleate[J]. Journal of Central South University(Science and Technology), 2017, 48(1): 16-24.
- [11] 胡岳华, 徐竞, 罗超奇, 等. 菱锌矿/方解石胺浮选溶液化学研究[J]. 中南工业大学学报, 1995, 26(5): 589-594.
- HU Yuehua, XU Jing, LUO Chaoqi, et al. Study on solution chemistry of smithsonite /calcite flotation with amine[J]. Journal of Central South University of Technology, 1995, 26(5): 589-594.
- [12] 彭文世. 矿物红外光谱图集[M]. 北京: 科学出版社, 1982: 114.
- PENG Wenshi. Infrared spectra collection of minerals[M]. Beijing: Science Press, 1982: 114.
- [13] Material Measurement Laboratory (MML) of the National Institute of Standards and Technology (NIST). NIST X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) database main search menu[EB/OL]. [2012-09-15]. https://srdata.nist.gov/xps/EngElmSrchQuery.aspx?EType=PE&CSOpt=Retri_ex_dat&Elm=Zn
- [14] 曾维伟. 菱锌矿和石英的浮选分离研究[D]. 长沙: 中南大学资源加工与生物工程学院, 2011: 18-20.
- ZENG Weiwei. Selective flotation between smithsonite and quartz[D]. Changsha: Central South University. School of Mineral Processing and Bioengineering, 2011: 18-20.
- [15] WANG Xuming, MILLER J D, WANG Zhixing, et al. Flotation of zinc oxide minerals with potassium lauryl phosphate[C]/XXVIII International Mineral Processing Congress Proceedings. Montreal, Canada: The Canadian Institute of Mining Metallurgy and Petroleum, 2016: 1-9.
- [16] LI Fangxu, ZHONG Hong, XU Haifeng, et al. Flotation behavior and adsorption mechanism of a-hydroxyoctyl phosphinic acid to malachite[J]. Minerals Engineering, 2015, 71: 188-193.
- [17] LI Fangxu, ZHONG Hong, ZHAO Gang, et al. Flotation performances and adsorption mechanism of a-hydroxyoctyl phosphinic acid to cassiterite[J]. Applied Surface Science, 2015, 353: 856-864.
- [18] TAN Xin, HE Fayu, SHANG Yanbo, 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.

(编辑 伍锦花)