锡石浮选分离药剂研究进展*

李自刚[1],刘丹丹[2,3],申畅[2,3],柏忠兑[1],甘云霄[1],李辉[1],宋强[2,3]

(1.云南华联锌铟股份有限公司, 云南 马关县 663701;
2.昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南 昆明 650093;
3.金属矿尾矿资源绿色综合利用国家地方联合工程研究中心, 云南 昆明 650093)

摘要:锡石浮选是实现复杂矿产资源高效利用的关键环节。基于国内外研究,系统综述了锡石浮选药剂开发与界面作用机理的研究进展。基于锡石晶体表面各向异性,重点分析了(110)面、(100)面和(101)面三类晶面的活性位点分布,阐述了多晶面间的协同吸附机制,揭示了金属离子(如Pb^{2+}、Fe^{3+})在界面活化中的配位化学作用。在药剂体系方面,综述了新型羟肟酸衍生物、苯基膦酸类及环境友好型氨基酸类捕收剂的分子设计策略,指出通过官能团定向修饰可有效增强与Sn位点的螯合选择性。在作用机理方面,组合药剂通过螯合与协同吸附显著提升界面吸附密度,如羟肟酸-脂肪酸复配形成多层吸附结构,阴阳离子组合捕收剂则强化静电与配位双重作用;聚丙烯酸-木质素磺酸盐等复合抑制剂通过空间位阻与特性吸附实现钙镁脉石矿物的精准抑制。未来研究应聚焦于建立"分子结构—吸附构型—浮选性能"的量化关联,结合计算化学手段推动绿色高效药剂的理性设计与工业应用。

关键词:锡石浮选;捕收剂;抑制剂;活化剂;协同效应

中图分类号:$TD923^{+}.1$ **文献标识码**:A **文章编号**:1005-2763(2026)05-0217-12

Research Progress on Flotation Separation Reagents of Cassiterite

Li Zigang[1], *Liu Dandan*[2,3], *Shen Chang*[2,3], *Bai Zhongdui*[1], *Gan Yunxiao*[1], *Li Hui*[1], *Song Qiang*[2,3]

(1.Yunnan Hualian Zinc and Indium Co., Ltd., Maguan County, Yunnan 663701, China;
2.Faculty of Land Resources Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan 650093, China;
3.National Local Joint Engineering Research Center for Green Comprehensive Utilization of Metal Mine Tailings Resources, Kunming, Yunnan 650093, China)

Abstract: Flotation of cassiterite is a critical step for the efficient utilization of complex mineral resources. Based on domestic and international research, a systematic review of the research progress in the development of cassiterite flotation reagents and the mechanisms of interfacial interactions was conducted. Based on the surface anisotropy of cassiterite crystals, the distribution of active sites on the (110) (100) and (101) crystal planes was analyzed in detail. The synergistic adsorption mechanism among multiple crystal planes was elucidated, and the coordination chemistry of metal ions (such as Pb^{2+} and Fe^{3+}) in surface activation was revealed. In terms of the pharmaceutical system, molecular design strategies for novel hydroxamic acid derivatives, phenylphosphonic acid derivatives, and environmentally friendly amino acid-based collectors were reviewed, noting that targeted functional group modification can effectively enhance chelation selectivity toward Sn sites. In terms of mechanism of action, composite agents significantly enhanced interfacial adsorption density through chelation and synergistic adsorption. For example, the combination of hydroxamic acid and fatty acids formed a multilayer adsorption structure, while cationic-anionic composite collectors reinforced both electrostatic and coordination interactions. Composite inhibitors such as polyacrylic acid-lignosulfonate achieved precise inhibition of calcium and magnesium gangue minerals through steric hindrance and selective adsorption. Future research should focus on establishing a quantitative relationship among "molecular structure, adsorption configuration and flotation performance", and combining with computational chemistry methods to advance the rational design and industrial application of green, high-efficiency reagents.

Key words: Cassiterite flotation, Collector, Inhibitor, Activator, Synergistic effect

---

* **收稿日期**:2025-09-22

基金项目:云南省基础研究计划项目(202601BE070001-057);云南锡铟实验室开放课题(202405AR340002-25EA01);有色金属强化冶金新技术全国重点实验室开放基金项目(YSQH-ZD-25008);深地国家科技重大专项项目(2024ZD1004006)

作者简介:李自刚(1992—),男,云南马关人,工程师,主要研究方向为选矿工程。E-mail:191886347@qq.com

通信作者:宋强(1992—),男,山西孝义人,博士,副教授,主要从事浮选理论与工艺的研究。E-mail:song8023qiang@163.com

0 引言

金属锡广泛应用于原子能和航天工业等领域,锡矿资源具有重要的战略价值。全球锡矿资源探明储量相对较低,且分布不均[1-3]。锡石(SnO_2)作为最重要的锡金属来源,广泛分布于花岗岩热液矿床、砂矿及多金属共生矿床中[4]。然而,锡石天然疏水性差,常与白钨矿、方解石、石英、萤石等矿物紧密共生,在浮选分离过程中,常面临选择性低、回收率不稳定等挑战[5]。传统的羟肟酸类、脂肪酸类、胂酸类和膦酸类捕收剂虽在一定程度上可以实现锡石的回收,但仍存在选择性差、毒性高、成本高或低温适应性差等局限[6]。

近年来,为应对矿产资源日趋贫细化、复杂化,以及环保要求提高的挑战,开发高效、绿色且适应性强的浮选药剂体系已成为锡石分选领域的核心研究方向。国内外研究已从传统的药剂筛选逐步深入到“晶体结构—表面性质—药剂设计”协同调控的层面,并取得了一系列显著进展。在基础理论方面,研究聚焦于锡石不同解理面(如(110)面、(101)面)的活性差异及溶液化学环境调控,通过优化 pH 和活化金属离子实现目标晶面的选择性疏水化。在药剂设计上,国内研究学者致力于开发绿色高性能衍生物(如低毒苯基膦酸、环境友好型氨基酸类捕收剂),并对羟肟酸、膦酸等进行分子剪裁,以增强其与 Sn 位点的选择性螯合能力[7-8];国外研究则高度关注药剂的分子工程,通过对羟肟酸分子引入芳香基团以增强其疏水性及与锡石的吸附强度,系统研究不同链长、支链结构的膦酸类捕收剂对锡石的螯合机理与浮选性能影响,并探索新型两性离子捕收剂在复杂矿浆体系中的应用潜力[9-11];在应用方面,通过复配金属离子活化的脂肪酸与羟肟酸、阴阳离子捕收剂等不同作用机理的药剂,利用协同效应形成致密疏水层,显著提升了捕收效率与选择性[12];同时,针对复杂共生体系,研发了聚丙烯酸-木质素磺酸盐等复合抑制剂以实现对钙镁脉石的高效抑制,并借助分子动力学模拟与密度泛函理论等计算手段,为药剂的理性设计与作用机制解析提供了前瞻性指导。

基于国内外现有研究,本文综述了锡石浮选药剂的研究进展,重点讨论了各类药剂的作用机制、协同效应及实际应用效果,以期为锡石浮选技术的进步和工业应用提供参考。

1 锡石表面性质与药剂作用机理

1.1 锡石晶体结构与表面特性

锡石作为典型的金红石型四方晶系矿物,其晶体结构由[SnO_6]八面体构成,如图 1 所示。在磨矿过程中,其主要暴露出(110)面、(100)面和(101)面三类晶面[13]。这些晶面的表面原子排列方式、Sn^{4+} 配位状态及活性位点密度存在显著差异,共同决定了锡石的表面化学性质和浮选行为。

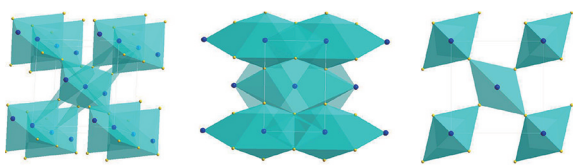


图 1 锡石晶体结构

Fig.1 Crystal structure of cassiterite

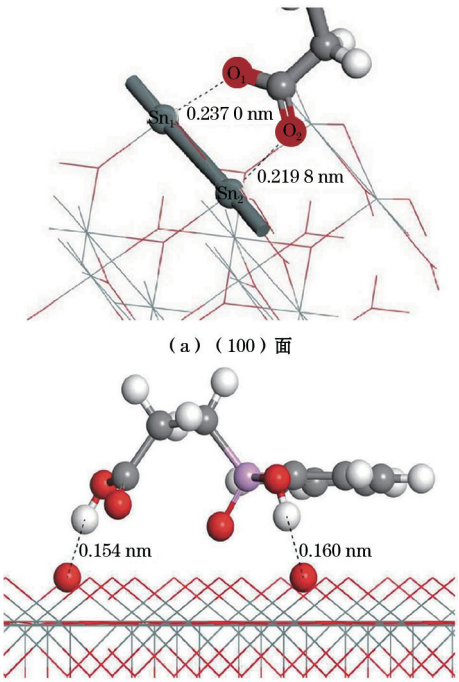
(110)面作为最稳定且暴露最充分的表面,是浮选回收的主要对象。该面由平行的原子行列构成,五配位的 Sn^{4+} 离子与配位不饱和的 O^{2-} 离子交替排列[14]。体相中六配位的 Sn^{4+} 在失去一个配位键后,转化为高活性的五配位状态,成为捕获捕收剂分子的核心位点。得益于(110)面极高的表面丰度和大量的活性位点,绝大多数浮选药剂(如膦酸、羟肟酸)的化学吸附发生于此(捕收剂在锡石(110)面的吸附构型如图 2(b)所示),其可浮性直接决定了整体回收率的高低。

相比之下,(100)面虽暴露面积较小,但表现出极高的化学反应活性,表面结构存在明显的纵向起伏,高活性的 Sn^{4+} 离子在凸起的原子列上高度暴露,而 O^{2-} 离子则位于相对凹陷的区域。该表面的 Sn^{4+} 配位更为不饱和,能级活跃,对捕收剂吸附能力极强(捕收剂在锡石(100)面的吸附构型如图 2(a)所示),是提升总回收率的关键活性贡献面[15]。

(101)面结构致密、热力学稳定性高。该面原子排列密度高,同样暴露 Sn^{4+} 和 O^{2-},但原子排布方式与(110)面和(100)面存在本质区别,表面能略低于(110)面,表现出更高的稳定性。尽管单位吸附活性相对较低,但其不可忽视的吸附容量和协同作用对总回收率形成有效补充,是浮选过程中重要的协同参与者。

综上,锡石的可浮性源于多晶面的协同吸附:(110)面作为主体吸附载体提供基础回收量;(100)面凭借高反应活性显著提升捕收效率;(101)面则以

稳定结构提供补充吸附作用。三者共同构成了锡石浮选分离的表面化学基础，也为高效捕收剂的分子设计提供了晶面吸附特性依据。



（a）（100）面

（b）（110）面

图 2　捕收剂在锡石(100)面与(110)面的吸附构型

Fig.2　Adsorption configuration of the collector on the (100) plane and (110) plane of cassiterite

1.2　吸附机理

锡石的天然疏水性很差，必须依靠捕收剂吸附才能实现有效浮选。药剂与矿物表面的作用通常以多种机制并存，其中化学吸附是膦酸类、羟肟酸类等捕收剂与锡石相互作用的主导机制。

在浮选体系中，溶液 pH 通过静电作用显著影响捕收剂的吸附行为。当 pH 低于锡石零电点（PZC≈4～6）时，矿物表面带正电荷，有利于阴离子型捕收剂（如膦酸、磺酸盐）通过静电引力发生吸附，但这种作用选择性较差，易受矿浆中其他反离子干扰[16]。当 pH 超过锡石零电点时，矿物表面负电性将强烈排斥阴离子捕收剂，导致静电吸附作用减弱。与此同时，氢键作用发生在锡石表面羟基（Sn—OH）与捕收剂电负性原子（如 O、N）之间，其强度介于物理吸附与化学键之间，具有一定的方向性和选择性，较单纯静电吸附更为专一[17]。物理吸附作为作用力最弱的机制，通常为化学吸附提供初始接触条件，起到辅助作用。

化学吸附作为最关键的作用机制，主要通过两种途径实现。一方面，捕收剂通过与矿物表面锡离子（Sn^{4+}）形成螯合物实现稳定吸附。捕收剂分子中富含孤对电子的官能团（如膦酸基—$PO(OH)_2$、羟肟酸基—RC(NOH)OH）作为电子供体，与表面配位不饱和的 Sn^{4+} 发生配位反应，形成稳定的五元或六元环螯合结构[18]。例如，苯乙烯膦酸通过氧原子与 Sn^{4+} 配位形成牢固的 O—Sn 共价键，而羟肟酸类捕收剂则以其两个氧原子为配位点，形成刚性稳定的五元环螯合物。另一方面，捕收剂也可与锡石表面的羟基化位点发生作用，其极性基团与表面 Sn—OH 形成氢键，在某些条件下也可发生类似酯化的缩合反应，生成疏水产物。

综上所述，锡石浮选是一个多机制协同的过程：物理吸附提供初始接触条件，静电作用和氢键辅助捕收剂定向靠近矿物表面，而化学吸附则通过形成螯合键或表面化合物最终实现选择性强吸附。这种多层次的作用机制共同决定了锡石浮选的效率与选择性。

2　锡石浮选药剂

2.1　锡石捕收剂

2.1.1　传统捕收剂

锡石浮选技术的发展，得益于一系列传统捕收剂奠定的基础。油酸钠凭借其广泛的工业可得性与良好的捕收能力，成为应用最广泛的药剂之一[19]；苄基胂酸与甲苯胂酸对锡石展现了卓越的选择性吸附优势[20]；环境相容性更佳的苯甲羟肟酸，在特定条件下表现出高效性能[21]；此外，膦酸类与烷基磺化琥珀酸等药剂也为工艺实现提供了可靠选项[22-23]。这些传统捕收剂的优势与应用经验，为锡石浮选领域深入研究与创新奠定了良好基础。

在锡石浮选领域，传统捕收剂具有成本可控、工艺成熟且能有效适配不同矿石性质等优势，其工业应用与学术研究历史悠久，覆盖广泛。例如，Xu 等[24]采用油酸钠进行一段浮选处理锡石纯矿物，并通过系统的吸附试验、Zeta 电位分析等分析检测验证吸附机理，结果表明，在 pH 为 7.8 的条件下，锡石回收率最高可达 91%。朱建光等[25]利用甲苯胂酸的同分异构体苄基胂酸为捕收剂对锡石进行浮选研究，发现在 pH＝4、胂酸质量浓度为 300 mg/L、搅拌时间为 5 min 的适宜条件下，精矿回收率为 97.23%。胡岳华等[26]采用苯甲羟肟酸（BHA）作为捕收剂，在湖南柿竹园多金属选厂的试验中验证了

BHA 对锡石的选择性捕收能力,结果表明,在优化条件下锡石回收率提升至 87.7%,工业应用中锡石回收率超过 30%。

传统捕收剂在锡石浮选领域中长期占据主导地位,但也存在明显局限。脂肪酸类捕收剂如油酸钠,凭借其强捕收能力广泛应用于工业生产,但选择性较差,易与萤石、石英等脉石矿物发生共吸附,导致精矿品位降低;肿酸类捕收剂如甲苯肿酸,虽具有高选择性和良好的浮选效果,却因毒性强、环境风险大而逐渐被限制使用;膦酸类捕收剂如苯乙烯膦酸,在特定 pH 条件下表现优异,但其浮选效率易受矿浆中 Ca^{2+}、Cu^{2+} 等金属离子干扰,适应性不足,且成本较高、稳定性欠佳,在复杂矿浆中易分解或失效[27]。这些传统药剂的缺陷凸显了开发新型捕收剂的必要性。

2.1.2 新型捕收剂

锡石浮选技术的演化推进与捕收剂的创新密切相关,传统捕收剂在长期工业实践中积累了丰富的应用经验,为浮选工艺奠定了坚实基础。然而,传统药剂普遍存在选择性不足、环境相容性差或矿浆适应性弱等局限,难以满足复杂矿石体系和高标准环保要求。为此,研究者转向新型捕收剂的分子设计,通过优化亲固基团与疏水链结构,显著提升了药剂的吸附特异性与稳定性,从而推动锡石浮选向高效、绿色方向转型,为资源综合利用开辟了新路径。

近年来,为克服传统捕收剂在选择性、毒性与成本上的不足,研究人员开发了多种新型捕收剂,主要分为单一组分与组合型捕收剂两大类。

单一组分捕收剂的发展聚焦于官能团与分子结构优化。针对传统脂肪酸类捕收剂选择性较差的问题,通过分子结构改造,其研发已从早期脂肪酸皂类逐步拓展至结构可调性更强的氨基酸类绿色捕收剂,并在高选择性分离领域取得重要进展。Peng 等[28]设计的氨基酸类捕收剂月桂酰谷氨酸钠(SLG)同时具备羧基和酰胺基双官能团,能与锡石表面 Sn 离子形成稳定的五元环螯合结构,XPS 和 FTIR 分析证实了该吸附构型(见图 3),锡石回收率最高达 93.2%,同时对石英保持高选择性(回收率<8%)。在羟肟酸类改性方面,Zhang 等[29]通过在 BHA 分子中引入乙基合成苯丙基羟肟酸(PHA),在保留羟肟基的同时增强疏水性,该药剂与锡石表面通过 Sn—O 键形成稳定五元螯合环,SEM-EDS、XPS 等分析证实了这一吸附机制,该捕收剂对细粒锡石的回收性能显著优于传统 BHA 和 SHA。Ren 等[30]开发的 4-丁氧基-N-羟基苯甲酰胺(BHBA)捕收剂通过引入丁氧基增强了 N-羟基酰胺基团的反应性,与锡石表面 Sn^{4+} 发生更强配位作用,在 pH=7 时,BHBA 对锡石的回收率近 90%(BHA 低于 60%),且能有效抑制方解石。

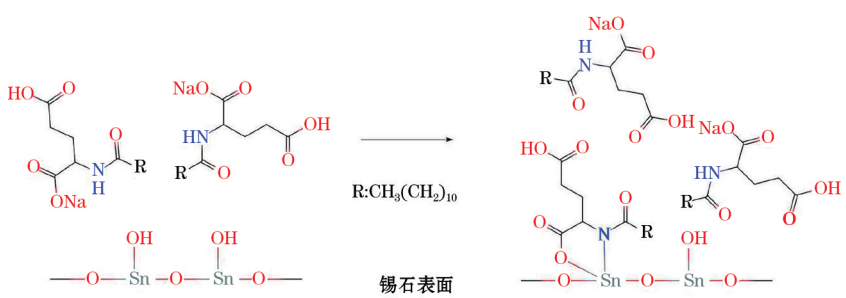


图 3 SLG 在锡石表面的吸附构型

Fig.3 Adsorption configuration of SLG on the surface of cassiterite

当单一捕收剂难以兼顾浮选性能时,组合捕收剂通过组分间的协同效应提供了有效的解决方案。在这一研究方向中,Miao 等[31-32]开发了十二烷基磺酸钠(SDS)与辛基羟肟酸(OHA)组成的混合捕收剂体系,研究表明,阴、阳离子在锡石表面发生共吸附,形成稳定的疏水层,使锡石回收率较单一 OHA 体系提高 15~20 个百分点;AFM 与分子动力学模拟结果显示,该体系存在“斑点”与“层状”两类吸附构型,如图 4 所示,有效削弱了水化膜作用,从而显著提升了细粒锡石的浮选效率。此外,该团队构建的 SPA/DBIA 组合捕收剂亦基于阴阳离子共吸附机制(见图 5),可在矿物表面形成致密疏水层,分子动力学模拟进一步表明,其协同效应源于共吸附结构及胶束的形成,可使锡石回收率提升至80.88%,显著高于单一组分的回收效果。其他研究进一步验证了组合捕收剂的协同优势,Huang 等[33]采用油酸钠(NaOL)与水杨醛肟(SAOX)混合,在优化配比下使锡石回收率达到 92%,并通过 Zeta 电位等手段证实二者官能团共同参与吸附,实现了锡石与白云石的高效分离。类似地,Zhang 等[34]将苯并羟肟酸

(BHA)与丁基黄原酸钠(SBX)复合，使锡石回收率相比单一 BHA 提高约 20%。Xu 等[35]构建的 PTPA/$FeCl_3$ 复合体系如图 6 所示，借助不同组分在界面的共吸附或自组装，在最佳条件下锡石回收率可达 94.92%，方解石回收率为 20.98%，显著提升了浮选选择性与回收率。综上所述，相较于单一组分的捕收剂，组合捕收剂在浮选性能上存在显著优势，具体性能对比见表 1。

表 1　单一组分捕收剂和组合捕收剂浮选性能对比

Table 1　Comparison of flotation performance of single component and combined component collectors

捕收剂及其类型	矿石组分	回收率/%	参考文献
BHA(单一)	SnO_2，SiO_2	SnO_2：15.83 SiO_2：11.23	[36]
OHA(单一)	SnO_2，$CaCO_3$	SnO_2：39.87 $CaCO_3$：36.34	[6]
SHA(单一)	SnO_2，$CaCO_3$	SnO_2：71.23 $CaCO_3$：24.23	[37]
SAOX ＋NaOL(组合)	SnO_2	SnO_2：93.22	[33]
SPA＋DBIA(组合)	SnO_2	SnO_2：89.23	[32]

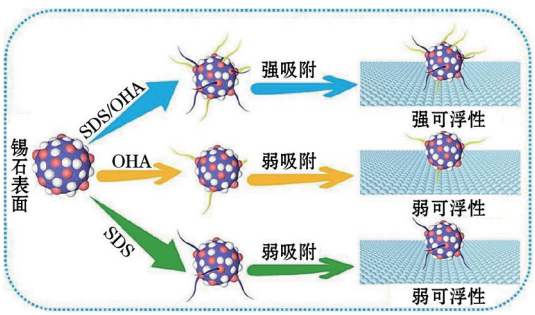
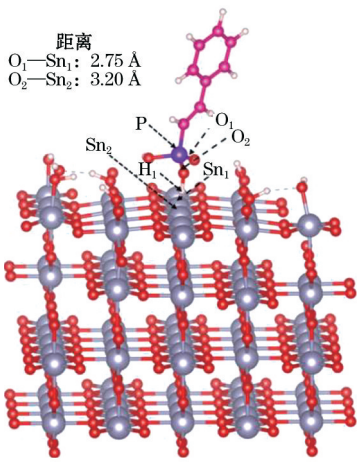
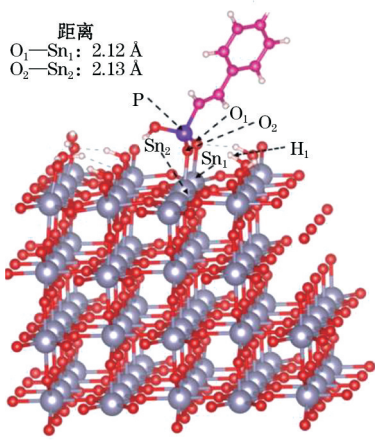


图 4　单一捕收剂(SDS/OHA)、组合捕收剂(SDS 与 OHA)与锡石的吸附构型

Fig.4　Adsorption configurations of single collectors (SDS/OHA) and combined collectors (SDS and OHA) on cassiterite



(a) 吸附前



(b) 吸附后

图 5　锡石表面吸附前后的 SPA 模型

Fig.5　SPA models of cassiterite surface before and after adsorption

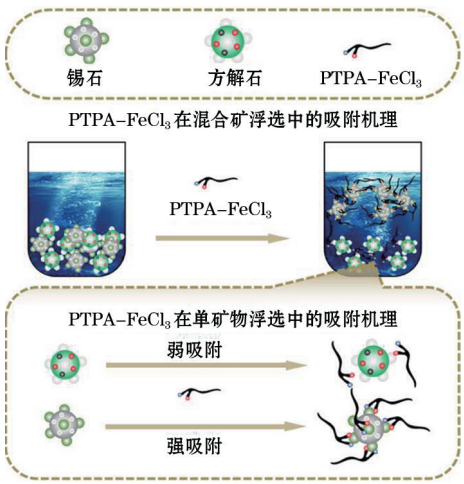


图 6　PTPA-$FeCl_3$ 对锡石与方解石的吸附机理模型

Fig.6　Model of adsorption mechanism of PTPA-$FeCl_3$ for cassiterite and calcite

锡石浮选捕收剂的发展已从传统药剂的性能权衡，转向基于分子设计与协同组合的理论突破。新型单一捕收剂通过精准优化官能团结构，与锡石表面形成稳定吸附构型，实现了高选择性与高回收率的统一；组合捕收剂则利用阴阳离子共吸附或界面自组装等协同机制，在矿物表面构建致密疏水层，显著提升细粒锡石的浮选效率。在工业应用潜力方面，新型捕收剂需综合评估其成本效益、稳定性、矿浆适应性与环境影响。尽管合成成本可能较高，但其高选择性有助于降低后续分离成本；药剂稳定性受矿浆 pH、金属离子等因素影响；矿浆适应性则要求其能应对多样化的矿石组分与工艺条件；环境影响方面需关注其绿色相容性，避免毒性残留与二次

污染。当前,新型捕收剂仍面临实际适应性不足、协同机制不明确及工业化成本较高等挑战。未来研究应致力于通过官能团与碳链结构优化提高经济性,结合多尺度模拟深入揭示吸附机理,并加强环境风险评估,推动锡石浮选向高效、绿色工业化方向演进。

2.2 锡石抑制剂

近年来,白钨矿与锡石的高效浮选分离取得重要进展,选择性抑制剂的应用成为实现二者分离的关键。Zheng 等[38-39]研究发现可溶性淀粉(SS)通过大量羟基与锡石表面 Sn 位点形成稳定的 Sn—OH 键(见图 7),选择性抑制锡石上浮,而对白钨矿影响微弱;随后,研究发现采用没食子酸(GA)作为抑制剂,其分子中的—COOH 和—OH 官能团与锡石 Sn 位点发生配位反应,AFM 成像显示 GA 在锡石表面可形成高强度吸附层(见图 8),有效阻碍捕收剂吸附。Miao 等[40]开发了一种环保型抑制剂——乙二胺四亚甲基膦酸(EDTMPA),其磷酸基团与方解石表面 Ca^{2+} 形成多个稳定化学键(如 O_1—Ca_1,键级 0.26),而在锡石表面仅形成较弱吸附(O_1—Sn_1,键级 0.21)(吸附构型如图 9 所示),实现了锡石与方解石的高效分离。Zheng 等[41]研发的抑制剂亚氨基二琥珀酸四钠(TI)通过与萤石表面 Ca 位点强配位生成亲水层,使锡品位和回收率分别达 66.99% 和 85.41%,同时将萤石回收率抑制至 17.42%。

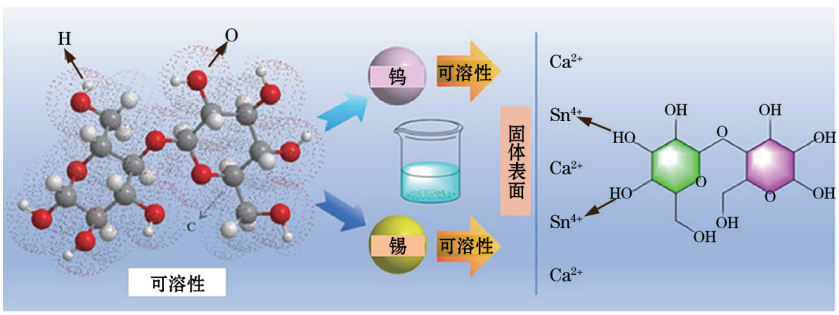


图 7 SS 抑制剂对白钨矿和锡石的选择性分离过程及作用机理

Fig.7 Selective separation process and mechanism of SS inhibitor on scheelite and cassiterite

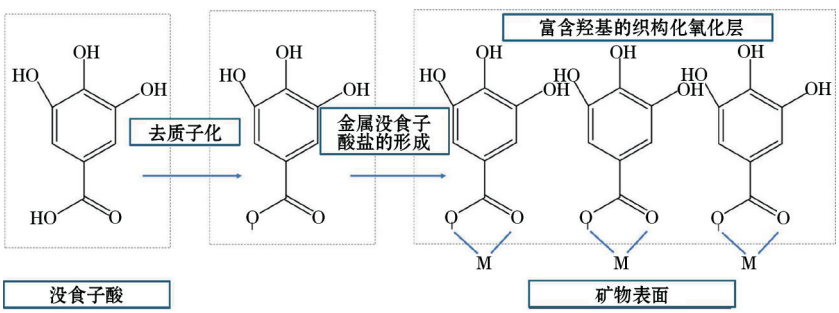
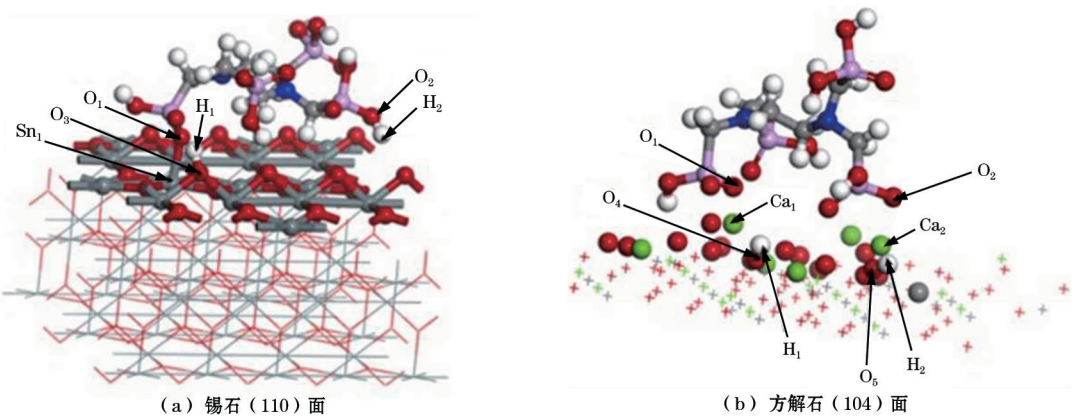


图 8 白钨矿和锡石分离过程中 GA 的浮选行为和选择性抑制机制

Fig.8 Flotation behavior and selective inhibition mechanism of GA in the separation process of scheelite and cassiterite



(a) 锡石(110)面 (b) 方解石(104)面

图 9 EDTMPA 分子吸附模型

Fig.9 Adsorption models of EDTMPA molecular

上述研究表明,虽然 SS、GA、EDTMPA 和 TI 的分子结构不同,但均能通过活性官能团(羟基、羧基、膦酸基)与矿物表面金属位点(Sn^{4+}、Ca^{2+})发生特异性化学吸附。其中,SS 和 GA 优先与锡石表面 Sn 位点形成稳定 Sn—O 键,而 EDTMPA 则与方解石表面 Ca^{2+} 产生更强的键合。这种吸附选择性差异源于官能团与金属离子的配位能力不同,并通过 Zeta 电位、XPS、AFM 及 DFT 计算等手段得到系统验证,为复杂钨锡共生资源的绿色分选提供了新途径。从工艺角度考量,抑制剂的选择与优化需兼顾分离效果与流程的实用性。尽管上述抑制剂在特定分选阶段效果显著,但其在矿物表面的残留可能对后续浮选或水处理环节带来不利影响。例如,强亲水性抑制剂的残留会增强矿物表面水化膜稳定性,干扰后续精选作业或伴生有价金属的回收;同时,残留药剂进入回水系统后,将增加水处理负荷与复杂度,可能影响全流程水平衡与药剂制度稳定性。因此,未来研究需系统评估抑制剂的解吸行为与矿浆残留影响,探索针对吸附残留的有效解吸或清洗工艺,如调控 pH、引入竞争性解吸剂或采用物理清洗手段,以降低其在矿物表面的滞留。同时,应加强多段浮选工艺衔接性研究,并发展组合抑制剂或可逆抑制体系,在保障分选效率的前提下,最大限度地减轻抑制剂对整体选矿流程的干扰。

2.3 锡石活化剂

在锡石浮选领域,苯甲羟肟酸(BHA)作为一类经典的螯合捕收剂,凭借其与锡石表面 Sn^{4+} 较强的配位能力而获得广泛应用,但受矿浆 pH 条件制约,且在矿物表面吸附的动力学过程缓慢、覆盖率有限,导致实际工业中需投加较高用量[42]。为突破此瓶颈,当前研究正转向更为精细、环保的“药剂协同活化”策略,核心是设计、开发能与 BHA 发生分子间协同作用的新型有机助剂。这类助剂在强化 BHA 对锡石吸附与选择性的同时,能够有效降低主捕收剂用量,从而显著提升浮选效率。

Sun 等[43]系统研究了辛醇对 BHA 浮选锡石的协同效应,浮选试验结果表明,在宽 pH 范围内,辛醇自身对锡石无捕收能力,但作为辅助捕收剂可使 BHA 用量显著降低的同时提升锡石回收率;红外光谱和吸附量测试揭示,辛醇单独存在时,不能在锡石表面吸附,与 BHA 共存时,二者通过分子间作用形成吸附组合体,能够共同吸附于矿物表面。该组合体不仅增强了锡石表面疏水性,更促进了 BHA 在界面的吸附密度,实现了“减量增效”的作用。曹杨等[44]针对 BHA 在实际应用中对矿浆 pH 敏感、吸附效率低导致用量大的问题,创新性地引入了非离子表面活性剂仲辛醇,通过 XPS、接触角测定和吸附量分析等多维度表征,发现仲辛醇与 BHA 通过氢键发生分子缔合,共同吸附于锡石表面。这种共吸附模式一方面增强了 BHA 吸附层的稳定性,另一方面利用仲辛醇长碳链的强疏水性显著改善了锡石表面的可浮性。该研究在湖南郴州某锡尾矿工业试验中取得突破性进展,添加少量仲辛醇后,锡回收率提升 12%,充分验证了其工业应用价值。

综上所述,辛醇及仲辛醇作为 BHA 的辅助捕收剂,通过氢键缔合实现共吸附,有效增强了锡石表面疏水性并提升了 BHA 的吸附效率。工业实践表明,该协同体系可降低 BHA 用量并提升锡回收率,在成本效益(助剂成本低且综合收益显著)、药剂稳定性以及对矿浆 pH 与难免离子的适应性方面均展现出显著优势,同时减少了药耗,环境友好性更佳。然而,辅助捕收剂工业表现受矿浆环境因素影响较大,且在复杂矿物表面的微观作用机理尚不完全明确。通过理性设计协同用药体系以优化传统药剂的界面作用,是同步提升锡石浮选经济性、效率与环境效益的有效途径。

3 金属离子对锡石药剂体系的影响

3.1 金属离子的活化作用及复杂机制

在锡石浮选体系中,多种金属离子作为活化剂通过不同机制可显著影响浮选效率。研究表明,Pb^{2+}、Cu^{2+}、Ag^{+} 等金属离子通过在矿物表面形成活性位点、生成金属-捕收剂复合物或改变表面电性等方式,有效增强了羟肟酸类捕收剂在锡石表面的吸附[45-46]。然而,金属离子的作用并非总是正向的,其效果强烈依赖于矿浆化学环境(如 pH、离子组成、共存矿物等),在不同研究或实际体系中的表现甚至存在争议。

在锡石-白钨矿分离体系中,Fe^{3+} 通常被视为潜在的活化剂,但 Zheng 等[47]研究表明,当 Fe^{3+} 与柠檬酸(CA)结合时,可在锡石表面形成 FeOOH 亲水抑制层(见图 10),选择性抑制锡石,从而实现白钨矿的高效浮选回收。这揭示了同一金属离子在不同药剂配伍和分离目标下,角色可从“活化剂”转变为“抑制剂”。对于经典的活化剂 Pb^{2+},其作用机制和效果也呈现出复杂性。Nie 等[48]证实 Pb^{2+} 能增

加锡石表面活性位点,并形成 Pb-CHA 络合物,从而促进吸附。Zhu 等[49]研究进一步指出,Pb^{2+} 的水解行为是导致其作用具有“双重性”的关键:在适宜条件下,其生成促进吸附的 $Pb(OH)^{2-n}$($n<2$);但在特定 pH 下,则会形成具有抑制性的 $Pb(OH)^{2-n}$($n\geqslant2$)产物,阻碍捕收剂吸附。因此,研究提出将 Pb^{2+} 与 BHA 捕收剂预混合,可优先形成活性络合物,减少不利水解产物的生成,这一“预络合”策略优化了其活化效果。类似地,Cu^{2+} 和 Ag^{+} 的活化作用也得到了具体验证。汪泰等[21]研究证明,Cu^{2+} 通过形成表面活性位点并促进生成稳定的 Cu-SHA 螯合物,使锡石回收率显著提高。Zheng 等[50]研究发现 Ag^{+} 能优先吸附于锡石表面氧位点,形成 Ag-SHA 复合物,并大幅增加表面粗糙度,从而强化吸附,其作用机理如图 11 所示。

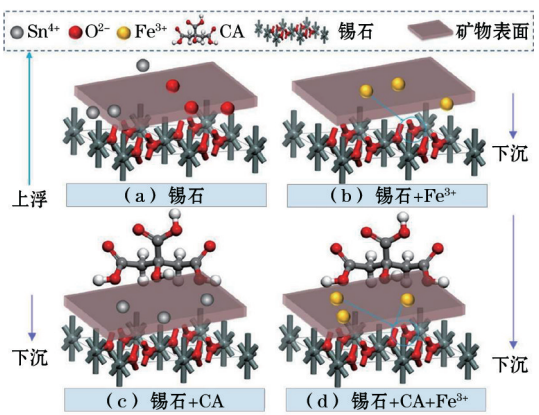


图 10 Fe^{3+}/CA 在浮选分离白钨矿与锡石中的协同抑制作用

Fig.10 Synergistic inhibitory effect of Fe^{3+}/CA in the flotation separation of scheelite and cassiterite

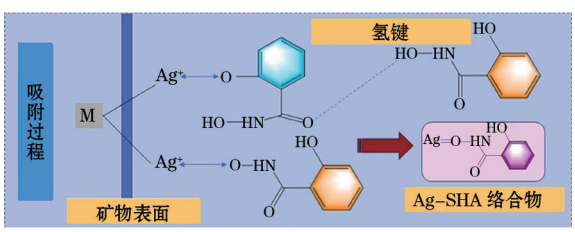


图 11 锡石表面 Ag^{+} 和 SHA 的协同机理

Fig.11 Synergistic mechanism of Ag^{+} and SHA on the surface of cassiterite

综上所述,金属离子在锡石浮选中的作用并非简单的促进,而是受到矿浆 pH、离子水解形态、加药顺序以及共存脉石矿物的影响,这一复杂性直接决定了其工业应用价值。从工业应用角度来看,金属离子活化剂通常具有成本效益优势,但其药剂稳定性受溶液化学环境制约,易水解沉淀导致实际有效浓度波动;在矿浆适应性方面,金属离子的活化效果对 pH 窗口、水质硬度及矿石矿物学组成极为敏感,适应性范围相对狭窄;而在环境影响上,过量或残留的金属离子可能增加废水处理难度与环境负担[48]。因此,未来的研究需重点关注金属离子-捕收剂复配体系的配伍设计与加药顺序的精细化调控,致力于发展预络合等定向活化技术以提升浮选效率与选择性。同时,应深入探究复杂多金属矿浆体系中,多种离子间的竞争、协同作用及其对界面微观过程的调控机制,从而为开发更稳定、高效且环境友好的工业化浮选药剂体系奠定理论基础。

3.2 难免离子抑制行为与体系影响

在锡石浮选体系中,镁、钙等碱土金属离子作为典型的“难免离子”,其界面行为复杂且影响显著,呈现出强烈的 pH 依赖性与体系选择性[51]。不同研究对难免离子作用效果的结论存在差异,其影响机制的核心在于这些离子对矿物界面吸附位点的竞争性调控。

在锡石-石英二元模型体系中,碱土金属离子的行为规律较为明确。Feng 等[52]研究表明,Mg^{2+} 在酸性条件下几乎不吸附,不影响浮选;在 pH=8.1 时,其少量吸附及生成的羟基化合物会对锡石产生轻微抑制,反常地促进油酸酯在石英表面的吸附;在强碱性条件下,大量生成的 $Mg(OH)_2$ 会通过特异性吸附覆盖矿物表面,严重阻碍锡石对捕收剂的吸附,同时进一步增强石英的可浮性,导致二者难以分离。Feng 等[53]对 Ca^{2+} 的研究揭示了极为相似的规律,从酸性条件下的无影响到碱性条件下 $Ca(OH)_2$ 的广泛吸附,Ca^{2+} 作用模式与 Mg^{2+} 高度一致。上述研究表明,在锡石-石英简单体系中,碱土金属离子在碱性环境下的羟基化合物通过占据表面位点,逆转了两种矿物对捕收剂的吸附竞争力,对锡石浮选产生强烈抑制。若体系中存在其他对 Ca^{2+}/Mg^{2+} 更敏感或相互作用更强的矿物(如方解石、萤石等)时,这些离子可能优先对该类矿物产生作用,从而改变其在锡石表面的吸附量及最终影响。此外,不同的捕收剂体系(如羟肟酸类、脂肪酸类)与这些金属羟基化合物作用的机理和强度也不同,可能导致抑制效应的显著差异。目前,针对复杂多矿物体系,难免离子如何重新分布并差异化影响目标矿物与脉石矿物的研究尚不充分,是导致部分结论出现争议或

外推受限的主要原因。

因此,碱土金属离子的抑制机制核心在于水解产物在矿物表面特定位点(如含氧位点)的特异性吸附,从而竞争性地改变了矿物表面性质与捕收剂的吸附行为[54-55]。从工业应用性视角评估,这类难免离子在成本效益上具有"零"外购成本(常随矿石或硬水带入)的双重性,既无需额外投入,又因其干扰而可能大幅增加后续精选药剂消耗;药剂稳定性高度依赖于矿浆 pH,不同水解形态的抑制效能差异显著,给流程稳定控制带来挑战。在矿浆适应性方面,难免离子对高硬度水质及富含碱土金属脉石的矿石适应性强,但普遍会削弱浮选选择性。在环境影响上,虽属天然组分,但过量离子积累可能加剧矿石泥化、恶化分选并增加回水利用难度[56]。未来的研究应侧重于复杂多矿物共生体系中,各类难免离子在界面的竞争分配规律及其对浮选选择性的定量影响,并致力于开发能抵抗或特异性消除此类离子不利界面吸附的新型高效选择性捕收剂与调整剂,这对提升实际矿石分选效率与经济性具有迫切的工业意义。

4 结论

基于国内外研究,本文系统综述了锡石浮选药剂开发与界面作用机理的研究进展,取得以下主要结论。

(1) 锡石浮选分离的效率取决于晶体表面的各向异性与药剂的分子结构匹配程度。(110)面、(100)面和(101)面三个主要晶面因 Sn^{4+} 配位状态与活性位点密度的差异,呈现出不同的吸附特性,其中(110)面为主要吸附载体,(100)面反应活性最高,(101)面提供稳定补充,三者的协同吸附构成了锡石浮选的表面化学基础。

(2) 新型捕收剂通过五元环螯合、Sn—O 键合等特异性吸附构型,显著提升了其对锡石的选择性捕收能力。组合捕收剂利用协同共吸附与界面自组装,可在矿物表面形成致密疏水层,有效弥补单一药剂的性能局限,进一步提高了细粒锡石的浮选回收率。

(3) 抑制剂如可溶性淀粉、没食子酸、乙二胺四亚甲基膦酸等,通过羟基、羧基或膦酸基团与锡石表面 Sn 位点或脉石表面 Ca 位点发生选择性化学吸附,实现对钙镁脉石矿物的精准抑制。活化剂方面,Pb^{2+}、Cu^{2+}、Ag^{+} 等金属离子可通过形成表面活性位点或金属-捕收剂络合物增强羟肟酸类药剂的吸附效果,但其作用具有 pH 依赖性与水解形态双重性,特定条件下可能转变为抑制效应。

(4) Mg^{2+}、Ca^{2+} 等碱土金属离子在碱性矿浆中易生成羟基化合物,通过特异性吸附占据矿物表面活性位点,竞争性抑制锡石对捕收剂的吸附,是影响浮选选择性的关键难免离子。

(5) 当前锡石浮选药剂研究已从传统经验筛选转向"晶体结构—表面性质—药剂设计"的协同调控,但与工业化高效稳定运行仍有差距。未来应重点发展药剂分子设计的量化方法(密度泛函理论、分子动力学模拟),优化组合药剂的配伍与加药工艺,并系统评估药剂的绿色相容性与工业适应性,构建高效、清洁的锡石浮选技术体系。

参考文献(References):

[1] 刘洋,童雄,吕晋芳,等.锡石浮选分离中药剂作用机理研究进展[J].矿物学报,2023,43(4):441-452.
Liu Yang, Tong Xiong, Lyu Jinfang, et al. Research progresses on the mechanism of agents in the flotation separation of cassiterite[J]. Acta Mineralogica Sinica,2023,43(4):441-452.

[2] Yang Congren, Zhang Rui, Tang Limin, et al. Kinetics and influencing factors of fine particle cassiterite flotation with salicylhydroxamic acid [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2025, 725(Part 2):137615.

[3] Zhou Jianhan, Huang Lingyun, Zhang Mei, et al. Molecular design and screening of hydroxamic acid collectors for cassiterite flotation [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2025, 717:136809.

[4] Han Liang, Wang Guoguang, Ni Pei, et al. Crystal-scale heterogeneity of Sn isotopes in Cassiterite: implications for reconstructing ore-forming processes in magmatic-hydrothermal systems [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,2025,409:147-162.

[5] Li Ying, Wu Weiming, Liu Jiajun, et al. Unraveling the interfacial desulfurization mechanism of hydrolysed polymaleic anhydride in fine-particle cassiterite beneficiation: insights from adsorption kinetics and surface chemistry analysis [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2025, 726(Part 3):137940.

[6] Fan Hongli, Yang Dongyu, Gao Yuesheng, et al. A novel surfactant S-[(2-hydroxyamino)-2-oxoethyl]-N, N-dibutyldithiocarbamate with flotation performance and hydrophobicity to cassiterite[J]. Separation and Purification Technology,2025,374:133592.

[7] Yang Ying, Wang Xun, Li Bo, et al. Novel dodecylphosphonic acid collectors for the selective flotation of cassiterite from quartz: flotation performance and DFT study[J]. Applied Surface Science,2025,719:165091.

[8] Yang Renjie, Wang Xun, Xie Ruiqi, et al. Flotation separation of cassiterite from calcite and quartz via novel collector sodium monododecyl phosphate [J]. Minerals Engineering,2026,235(Part 1):109865.

[9] Amosah M E, Yvon M, Zhou J, et al. The role of enhanced desliming and gravity separation as a precursor to flotation in the upgrading of cassiterite from tailings[J]. Minerals Engineering,2024,208:108581.

[10] Khangaonkar P R, Kamarudin H. Studies on the cassiterite-sulphosuccinamate flotation system [J]. International Journal of Mineral Processing,1994,42(1/2):99-110.

[11] 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.

[12] Gong Guichen, Liu Jie, Han Yuexin, et al. Experimental and density functional theory studies of the effects and mechanisms of Cu^{2+} on flotation separation of cassiterite from fluorite [J]. Journal of Molecular Liquids, 2021, 322:114907.

[13] 章荣清,齐振楠,周明召,等.锡石:锡钨稀有金属成矿作用研究的多面手[C]//中国矿物岩石地球化学学会.中国矿物岩石地球化学学会第19届学术年会论文摘要集,2025.
Zhang Rongqing, Qi Zhennan, Zhou Mingzhao, et al. Cassiteiter: a versatile expert in the study of tin-tungsten rare metal mineralization [C]// Chinese Society of Mineralogy Petrology and Geochemistry. Abstracts of the 19th Academic Annual Conference of the Chinese Society of Mineralogy Petrology and Geochemistry,2025.

[14] Gong Guichen, Liu Jie, Han Yuexin. Comprehensive investigation of the adsorption of 2-carboxyethylphenylphosphinic acid on cassiterite[J]. Separation Science and Technology,2021,56(13):2194-2203.

[15] 宫贵臣,刘杰,韩跃新,等.油酸在锡石(100)表面吸附机理的密度泛函理论研究[J].中国矿业大学学报,2018,47(3):639-644.
Gong Guichen, Liu Jie, Han Yuexin, et al. Adsorption mechanism of oleate on cassiterite (100) surface: a density functional study [J]. Journal of China University of Mining & Technology,2018,47(3):639-644.

[16] Qin Longwei, Lyu Jinfang, Qi Jing, et al. Separation between cassiterite and quartz by a synthesized collector 2-(2-(hydroxycarbamoyl) phenoxy) acetic acid[J]. Separation and Purification Technology,2025,380(Part 1):135294.

[17] Xu Yonghong, Huang Lingyun, Zhou Jianhan, et al. Application of poly aluminum chloride in cassiterite flocculation flotation [J]. Applied Surface Science, 2025, 710:163875.

[18] 李亚超,张怀瑶,贾凯,等.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, et al. Research development of cassiterite flotation reagents [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources,2023,43(5):62-70.

[19] 王晓,童雄,周永诚.锡石工艺矿物学与选矿工艺[J].矿冶,2011,20(4):15-19.
Wang Xiao, Tong Xiong, Zhou Yongcheng. Process mineralogy and ore-dressing process of cassiterite [J]. Mining and Metallurgy,2011,20(4):15-19.

[20] 孙德瑶.苄基胂酸成功地应用于澳大利亚雷尼松选厂[J].有色金属(选矿部分),1984(3):57.
Sun Deyao. Benzylarsine acid has been successfully applied in the Renisonne concentrator in Australia [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section),1984(3):57.

[21] 汪泰,刘殿文,王成行,等.水杨羟肟酸体系中铜离子活化浮选锡石作用机制[J].中国有色金属学报,2023,33(9):3013-3022.
Wang Tai, Liu Dianwen, Wang Chenghang, et al. Effect mechanism of copper ion on cassiterite flotation behavior in salicylic hydroxamic acid system[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals,2023,33(9):3013-3022.

[22] 杨波,王晓,谢贤,等.云南某含锡多金属矿尾矿回收微细粒锡石试验[J].矿物学报,2023,43(4):433-440.
Yang Bo, Wang Xiao, Xie Xian, et al. An experimental study on the recovery of the microparticle sized cassiterite from tailings of polymetallic ores in Yunnan Province, China [J]. Acta Mineralogica Sinica,2023,43(4):433-440.

[23] 宫贵臣.锡石膦酸捕收剂分子结构设计及作用机理研究[D].沈阳:东北大学,2019.
Gong Guichen. Molecular design and interacting mechanisms of phosphonic acid collectors for cassiterite[D]. Shenyang: Northeastern University,2019.

[24] Xu Yangbao, Qin Wenqing. Surface analysis of cassiterite with sodium oleate in aqueous solution [J]. Separation science and Technology,2012,47(3):502-506.

[25] 朱建光,孙巧根.苄基胂酸对锡石的捕收性能[J].有色金属,1980(3):36-40.
Zhu Jianguang, Sun Qiaogen. Benzyl arsenic acid (α-toluene arsenic acid) as collector in the flotation of cassiterite[J]. Nonferrous Metals,1980(3):36-40.

[26] 胡岳华,韩海生,田孟杰,等.苯甲羟肟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+53.
Hu Yuehua, Han Haisheng, Tian Mengjie, et al. The application of metal-coordinated complexes in the flotation of oxide minerals and fundamental research of the adsorption mechanism [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources,2018(1):42-47+53.

[27] 宫贵臣,刘杰,韩跃新,等.铜离子对锡石浮选的影响及其机理研究[J].金属矿山,2019(2):102-105.
Gong Guichen, Liu Jie, Han Yuexin, et al. Study on the effect and mechanism of Cu^{2+} on cassiterite flotation[J]. Metal mine,2019(2):102-105.

[28] Peng Zaihua, Sun Lei, Cao Yang, et al. Sodium lauroyl glutamate as a collector in cassiterite flotation[J]. Minerals, 2022,13(1):61.

[29] Zhang Mei, Huang Lingyun, Hu Bo, et al. An insight into fine cassiterite recovery: a novel surfactant-phenylpropylhydroxamic acid and its adsorption mechanism[J]. Chemical Physics, 2024,579:112168.

[30] Ren Qilong, Liu Peng, Yu Chunfang, et al. The application and adsorption selectivity of a novel collector 4-butoxy-N-hydroxybenzamide in cassiterite flotation [J]. Applied Surface Science,2025,679:161272.

[31] Miao Yongchao, Feng Qicheng, Wen Shuming. Experimental and MD study on the effect of SDS/OHA mixed collector co-adsorption on cassiterite flotation[J]. Separation and Purification Technology,2024,339:126635.

[32] Miao Yongchao, Feng Qicheng, Wen Shuming. A novel combined collector for high-performance flotation of cassiterite: experimental insights and MD simulations[J]. Separation and Purification Technology, 2025, 354 (Part 4):129034.

[33] Huang Shan, Huang Lingyun, Li Qiaolei, et al. Study on the synergistic effect of sodium oleate/salicylaldoxime mixed collector co-adsorption on cassiterite flotation[J]. Advanced Powder Technology,2024,35(10):104634.

[34] Zhang Chenyang, Zhou Qiqi, An Bingxuan, et al. Flotation behavior and synergistic mechanism of benzohydroxamic acid and sodium butyl-xanthate as combined collectors for malachite beneficiation[J]. Minerals,2021,11(1):59.

[35] Xu Yonghong, Huang Lingyun, Zhang Mei, et al. Mechanism of a new combined collector for efficient flotation separation of cassiterite and calcite[J]. Advanced Powder Technology,2025,36(7):104942.

[36] Shen Chang, Tong Xiong, Qi Jing, et al. Selective separation of cassiterite from quartz using (2-ethylhexyl) phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester [J]. Applied Surface Science,2025,720(Part C):165398.

[37] Li Jinwen, Lyu Jinfang, Kong Lingyu, et al. Enhancing flotation separation of fine-grained cassiterite and calcite with cetylpyridine bromide as a dispersant[J]. Advanced Powder Technology,2024,35(9):104606.

[38] Zheng Qifang, Zhou Yun, Qiao Lidong, et al. Selective adsorption of soluble starch on the cassiterite surface for effective flotation separation of scheelite from cassiterite[J]. Surfaces and Interfaces,2024,48:104238.

[39] Zheng Qifang, Dong Liuyang, Shen Peilun, et al. Surface pretreatment of scheelite and cassiterite by gallic acid to achieve high efficiency flotation separation [J]. Applied Surface Science,2024,667:160428.

[40] Miao Yongchao, Wen Shuming, Guan Zhenhao, 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,2023,674:131933.

[41] Zheng Qifang, Dong Liuyang, Shen Peilun, et al. Efficient flotation separation of cassiterite from fluorite using a novel depressant tetrasodium iminodisuccinate[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2025,721:137264.

[42] Fan Xiangbo, Cao Yijun, Li Peng, et al. A bis-hydroxamic acid collector with double chelation for enhanced cassiterite flotation: synthesis and adsorption mechanism [J]. Separation and Purification Technology, 2025, 382 (Part 5):136106.

[43] Sun Lei, Hu Yuehua, 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.

[44] 曹杨,孙磊,汪清清,等.仲辛醇对苯甲羟肟酸浮选锡石的促进作用及其机理[J].中国有色金属学报,2023,33(12):4227-4236.
Cao Yang, Sun Lei, Wang Qingqing, et al. Promoting effect and mechanism of 2-octanol on cassiterite flotation with benzohydroxamic acid [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals,2023,33(12):4227-4236.

[45] He Juan, Huang Caoxing, Lai Chenhuan, et al. Elucidation of structure-inhibition relationship of monosaccharides derived pseudo-lignin in enzymatic hydrolysis[J]. Industrial Crops and Products,2018,113:368-375.

[46] Tian Mengjie, Gao Zhiyong, Han Haisheng, 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.

[47] Zheng Qifang, Dong Liuyang, Shen Peilun, et al. Synergistic effect and mechanism of ferric ion modified citric acid depressant in the flotation separation of scheelite from cassiterite[J]. Separation and Purification Technology, 2025,353(Part A):128423.

[48] Nie Siyue, Guo Zhihao, Tian Mengjie, 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,2023,666:131262.

[49] Zhu Lunyu, Zhang Weidi, Tian Huadong, et al. Study on the mechanism of the inhibition effect of Pb^{2+} ion activator concealed beneath its activation action in flotation[J]. Surfaces and Interfaces,2025,72:107332.

[50] Zheng Qifang, Dong Liuyang, Shen Peilun, et al. A novel activation scheme for fine cassiterite flotation by using a metal ion modified collector[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2025, 710:136310.

[51] Tian Mengjie, Liu Runqing, Gao Zhiyong, et al. Activation mechanism of Fe (Ⅲ) ions in cassiterite flotation with benzohydroxamic acid collector[J]. Minerals Engineering, 2018,119:31-37.

[52] Feng Qicheng, Wen Shuming, Zhao Wenjuan, 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.

[53] Feng Qicheng, Wen Shuming, Zhao Wenjuan, 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.

[54] Meng Qingyou, Yuan Zhitao, Li Lixia, et al. Modification mechanism of lead ions and its response to wolframite flotation using salicylhydroxamic acid [J]. Powder Technology,2020,366:477-487.

[55] Ren Liuyi, Qiu Hang, Qin Wenqing, 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.

[56] Feng Yao, Li Zhuofan, Chen Jianhua, et al. Effect of content and spin state of iron on electronic properties and floatability of iron-bearing sphalerite: a DFT+U study[J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2023,33(12):1563-1571.