

溶剂合成法强化硫氮丙腈酯低温捕收性能的机理研究

卜显忠, 陈帆帆, 张崇辉, 陈伟, 杨璐

(西安建筑科技大学 资源工程学院, 西安 710055)

摘要:针对低温条件下以酯-105为代表的硫氮丙腈酯类捕收剂浮选指标不理想的现状,以二甲基亚砜为溶剂,利用溶剂合成法合成了一种硫氮丙腈酯类捕收剂 BL。浮选试验表明温度对两种捕收剂的浮选指标都有影响,但对 BL 影响较小, BL 低温条件下的捕收性能明显优于酯-105。红外光谱分析表明, BL 在黄铜矿表面发生化学吸附, BL 与铜离子发生吸附的活性点主要是二硫代羧基。应用激光粒度分析仪对比分析 BL 和酯-105 在水中弥散性发现,在不同温度下, BL 在水中的粒径均小于酯-105,而这种差异在低温下尤其明显。说明溶剂合成法能够提高硫氮丙腈酯类捕收剂的低温弥散性,从而提高其低温捕收性能。

关键词: BL; 酯-105; 溶剂合成法; 弥散性; 低温

中图分类号: TD923.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-1744(2020)01-0069-07

Mechanism of Solvent Synthesis Method for Enhancing the Low-temperature Harvesting Performance of Thiazapropionitrile Ester

BU Xianzhong, CHEN Fanfan, ZHANG Chonghui, CHEN Wei, YANG Lu

(Xi'an University of Architecture and Technology, College of Resources Engineering, Xi'an 710055, China)

Abstract: In view of the unsatisfactory flotation index of thiazapropionitrile ester collectors represented by Ester-105 under low temperature conditions, a thiazapropionitrile Ester named BL was synthesized by solvent synthesis method using dimethyl sulfoxide as a solvent. The flotation experiments show that the temperature has an effect on the flotation indexes of both collectors, but has a small effect on BL. The collection performance of BL under low temperature conditions is significantly better than that of Ester-105. Infrared spectroscopy analysis shows that BL has chemical adsorption on the surface of chalcopyrite, and the active sites for BL and copper ions adsorption are mainly dithiocarboxyl groups. A laser particle size analyzer was used to compare the dispersion of BL and Ester-105 in water. It was found that the particle size of BL in water was smaller than that of Ester-105 at different temperatures, and this difference was especially obvious at low temperatures. It is indicated that the solvent synthesis method can improve the low-temperature dispersibility of thiazepine propionitrile ester collectors, thereby improving its low-temperature collection performance.

Key words: thiazapropionitrile ester (BL); Ester-105; solvent synthesis; dispersion; low temperature

酯-105, 学名硫氮腈酯, 分子式 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NCSSCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$, 常温下为褐棕色液体, 无毒, 难溶于水, 可溶于酒精、四氯化碳等有机溶

剂, 化学性质稳定。酯-105 是一种对黄铜矿有较强选择性捕收能力的硫化矿捕收剂, 兼具起泡性能, 使用成本低。酯-105 凝固点较高, 当温度低于 $15\text{ }^\circ\text{C}$

收稿日期: 2018-11-20

基金项目: 中国博士后科学基金(2018M640964); 陕西省教育厅自然科学专项(18JK0473, 028155386)

Fund: China Postdoctoral Science Foundation Funded Project (2018M640964); the Natural Science Basic Research Plan in Shaanxi Province of China (18JK0473, 028155386)

作者简介: 卜显忠(1977—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为复杂多金属矿分选及浮选药剂。

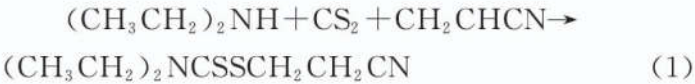
通信作者: 陈伟, 男, 博士, 主要从事矿物晶体界面化学、浮选矿浆与泡沫流变性等方面的应用基础研究。

引用格式: 卜显忠, 陈帆帆, 张崇辉, 等. 溶剂合成法强化硫氮丙腈酯低温捕收性能的机理研究[J]. 有色金属工程, 2020, 10(1): 69—75.

BU Xianzhong, CHEN Fanfan, ZHANG Chonghui, et al. Mechanism of Solvent Synthesis Method for Enhancing the Low-temperature Harvesting Performance of Thiazapropionitrile Ester [J]. Nonferrous Metals Engineering, 2020, 10(1): 69—75.

时会结晶,导致捕收效果变差,泡沫性质恶化,因此在使用时往往需要增加用量或加温^[1]。生产实践表明,酯-105 的使用效果严重依赖于环境温度,在温度较低的季节浮选指标显著变差^[2]。在我国西部某硫化铜矿浮选中,使用酯类捕收剂作为黄铜矿的捕收剂,在夏季铜回收率平均为 82% 左右,而在寒冷的冬季,指标仅为 72%~75%,远低于预期 88% 的设计指标,企业的经济效益严重下降^[3]。针对这一问题,罗廉明等认为酯类捕收剂在低温条件下捕收效果变差的原因是低温下,药剂的可溶性和分散性显著变差,影响了药剂分子与矿物表面活性位点的吸附过程^[4]。因此,有人通过使用溶剂合成法,制备可溶性和分散性更好的药剂。肖婷婷等通过研究发现溶剂合成法能够扩大组分间接触面而促进合成反应的进行,同时还发现溶剂合成产品在水溶液中的弥散性好于常规方法^[5]。

目前,工业生产所使用的酯-105 一般用二乙胺、二硫化碳、丙烯腈进行合成反应制成。其合成反应式为:



在该合成反应中,烷基仲胺与二硫化碳反应非常剧烈,因而对生产设备的要求较高^[6]。二甲基亚砷作为一种万能溶剂,广泛应用于化学合成反应中,陈秀仁等在酯的合成反应中,使用二甲基亚砷作为溶剂,显著降低了反应的剧烈程度,并且提高了产品的产率^[7]。该合成实践表明溶剂合成法具有潜在提高产品弥散性的效果,尤其酯类捕收剂的溶剂法合成过程而言,二甲基亚砷有可能是一种潜在、合适的溶剂。

因此本文尝试使用二甲基亚砷作为溶剂,进行酯-105 的溶剂合成,旨在降低硫氮腈酯合成过程的反应剧烈度,同时提高其在低温条件下的捕收、起泡性能。

1 试验部分

1.1 试验材料与仪器

试验材料:酯-105、松醇油为工业级。所用二乙胺、二硫化碳、丙烯腈、二甲基亚砷、氢氧化钠、亚硫酸钠、硫酸锌、六偏磷酸钠、石灰均为分析纯试剂。

试验所需的黄铜矿、铁闪锌矿纯矿物取自广西大厂某铜锌矿,为手捡分选样品。

主要仪器:FGC 型挂槽浮选机(吉林探矿机械厂);HI991002 型便携式 pH/ORP/温度测定仪计

(HANNA);XDQM-2L 型变频行星式球磨机(连云港市春龙实验仪器有限公司);D2 PHASER 型 X 射线衍射仪(德国布鲁克公司);Nicolet iN10 傅立叶变换红外光谱仪(美国);Mastersizer 3000 型激光粒度仪(英国)。

1.2 纯矿物样品制备

试验所需纯矿物样品经手选、破碎、三头研磨机磨细后,取-74 μm 样品进行浮选试验,其化学分析的结果如表 1、2 所示,XRD 结果如图 1、2 所示。

表 1 黄铜矿纯矿物化学分析结果
Table 1 Results of chemical analysis of pure minerals in chalcopyrite /%

Mineral	Cu	Fe	S	Purity
Chalcopyrite	34.31	30.25	34.58	99.15

表 2 铁闪锌矿纯矿物化学分析结果
Table 2 Chemical analysis results of pure minerals of marmatite /%

Mineral	Zn	Fe	S	Purity
Marmatite	49.57	14.20	32.69	95.36

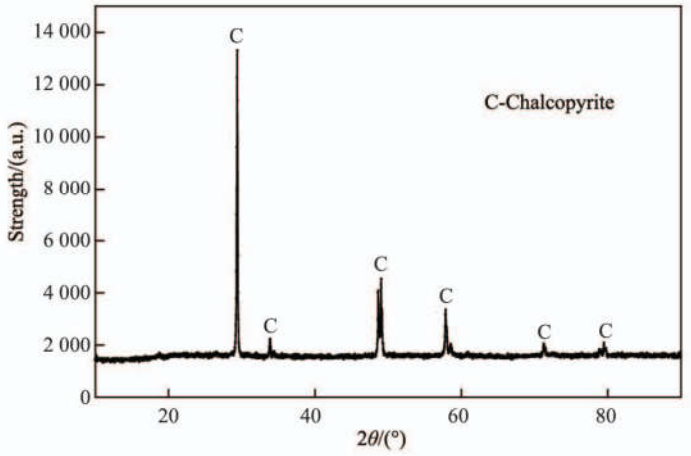


图 1 黄铜矿纯矿物 XRD 分析图谱
Fig. 1 XRD analysis of pure minerals in chalcopyrite

由表 1、图 1 可知,XRD 结果表明试样中 99.15% 为黄铜矿,该矿样达到了纯矿物试验的要求。

由表 2、图 2 可知,XRD 结果表明试样中 95.36% 为铁闪锌矿,该矿样达到了纯矿物试验的要求。

1.3 药剂合成与表征

分别取二甲基亚砷、二乙胺、二硫化碳各 0.5 mol,顺次加入带有冷凝回流管的三口烧瓶中,常温常压下搅拌 35 min,然后再加入 0.5 mol 的丙烯腈,升温至 60 ℃ 搅拌 120 min,得到酒红色液体,命名为 BL,合成路径如图 3 所示。

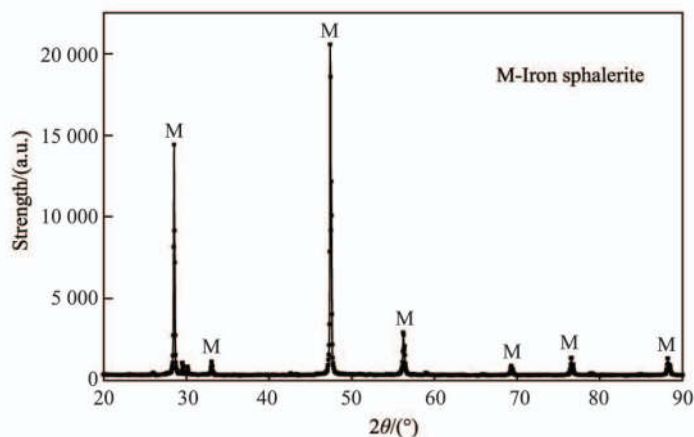


图 2 铁闪锌矿纯矿物 XRD 分析图谱

Fig. 2 XRD analysis of pure minerals of marmatite

1.4 纯矿物浮选试验

每次称取 10 g 纯矿物,加入 50 mL 去离子水至

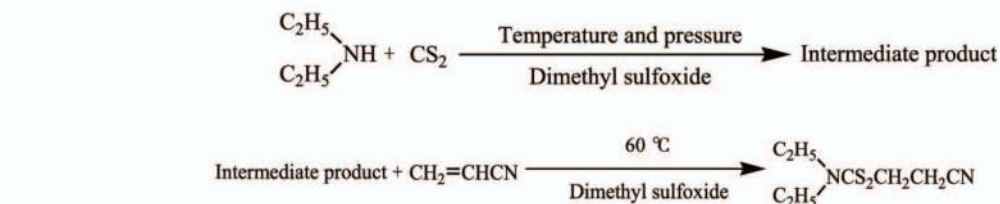


图 3 BL 的合成路径

Fig. 3 Synthetic path of BL

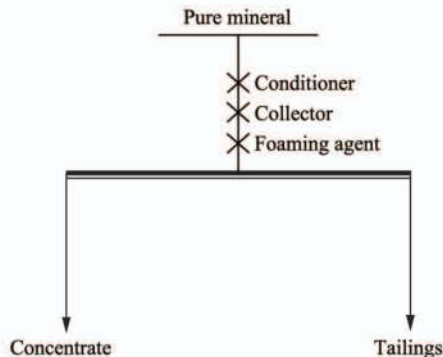


图 4 单矿物浮选流程图

Fig. 4 Single mineral flotation flow chart

1.5 红外光谱分析

将矿物细磨至 $-74\text{ }\mu\text{m}$,取适量矿样放入烧杯中,加入足量的捕收剂,使用磁力搅拌器搅拌使之与矿物充分作用,所得矿物经过滤、蒸馏水冲洗三次、真空干燥后进行红外检测。红外光谱在 Nicolet FTIR-740 型傅里叶变换红外光谱仪上采用溴化钾压片法进行红外测试,波数范围为 $4\text{ }000\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 。

1.6 捕收剂的分散性测定

加入 800 mL 水至样品处理器,加入捕收剂 1 mL,打开样品处理泵,泵速为 $2\text{ }000\text{ r/min}$,采用 Mastersizer 3000 型激光粒度仪测定捕收剂的粒度分布情况^[8]。测定低温弥散性时,将清水放入冰箱内冷

XFD/FGC 25 g 挂槽浮选机中,矿浆浓度为 20%,按试验条件添加不同试剂调节矿浆 pH 值至一定值,加入调整剂搅拌 2 min、捕收剂搅拌 3 min,加入起泡剂搅拌 3 min,充气 1 min,手动刮泡 5 min,泡沫产品和尾矿产品分别烘干称重并计算回收率。试验流程如图 4 所示。

纯矿物浮选试验以精矿的回收率作为评价浮选的指标。所以,单矿物浮选回收率计算公式如式(1)所示:

$$p = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \times 100\% \quad (1)$$

其中: p —回收率,%;

m_1 —泡沫产品质量;

m_2 —槽内产品质量。

藏至 $10\text{ }^\circ\text{C}$,取出放入样品处理器,加入捕收剂测定。

2 结果与讨论

2.1 矿浆环境对 BL 与酯-105 捕收性能的影响

采用 NaOH 调节矿浆 pH 值,浮选闪锌矿时,使用硫酸铜作为活化剂,用量为 8 mg/L ,浮选黄铜矿时,不加硫酸铜。捕收剂用量为 13.5 mg/L ,松醇油用量 3.6 mg/L ,试验流程如图 4,试验结果如图 5 所示。

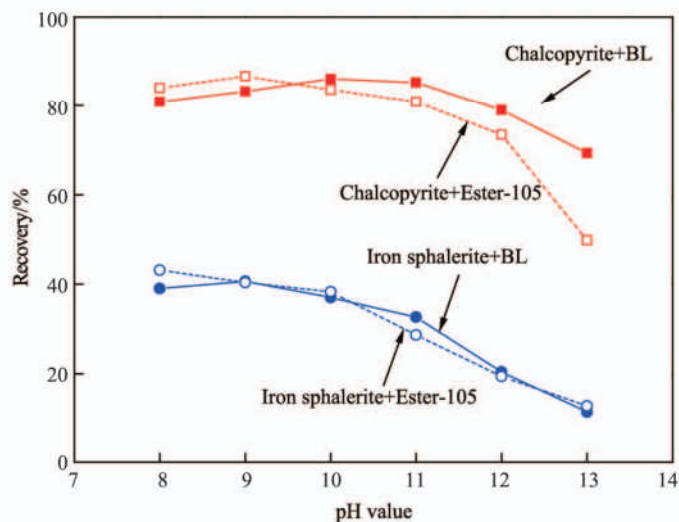


图 5 pH 值对黄铜矿、活化后铁闪锌矿浮选行为的影响

Fig. 5 Effect of pH value on the flotation behavior of chalcopyrite and activated marmatite

从图5可以看出,使用BL作为捕收剂时,随着pH值从8升高到13,黄铜矿的回收率从80.9%降低到69.3%,铁闪锌矿的回收率从41.2%降低到19.1%。使用酯-105做捕收剂时,黄铜矿的回收率从77.2%降低到49.8%,铁闪锌矿的回收率从44.5%降低到20.2%。从而可以看出,随着pH值的提高,铁闪锌矿的回收率均有所下降,pH值小于10时,降幅较小,pH值大于10时,降幅明显增大,两者的回收率较为接近,说明在不同pH值条件下,BL捕收剂与酯-105捕收剂对铁闪锌矿的捕收能力相当;随着pH值的提高,黄铜矿的回收率均呈现先上升后下降趋势,BL的最佳使用pH值为10,酯-105的最佳使用pH值为9,在不同pH值条件下,采用BL捕收剂所得黄铜矿指标均大于采用酯-105的,而且随着pH值的提高,两者的差距进一步增大,说明BL捕收剂能够在较宽的pH值范围内作用,适应性比酯-105更广。

采用BL作为捕收剂的试验条件为:最佳的捕收pH值为10,硫酸铜用量为8 mg/L,硫酸锌+亚硫酸钠用量为36 mg/L,BL用量18 mg/L,松醇油用量3.6 mg/L,矿浆温度分别为5、10、15、20、25℃。采用酯-105作为捕收剂的试验条件为:最佳的捕收pH值为9,硫酸铜用量为8 mg/L,硫酸锌+亚硫酸钠用量为36 mg/L,酯-105用量27 mg/L,松醇油用量3.6 mg/L,矿浆温度分别为5、10、15、20、25℃。试验结果见图6。

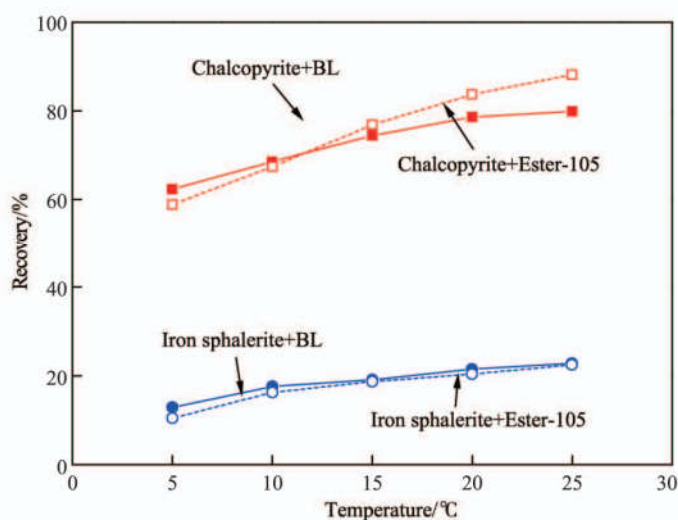


图6 温度变化对捕收剂捕收性能的影响

Fig. 6 Effect of temperature change on collector collection performance

从图6可以看出,以BL作为捕收剂进行黄铜矿和铁闪锌矿单矿物浮选时,随着温度从5℃升高至25℃,黄铜矿的回收率从62.3%提高到79.9%,铁闪锌矿的回收率从11.6%提高到20.5%。以酯-

105作为捕收剂进行黄铜矿和铁闪锌矿单矿物浮选时,黄铜矿的回收率从52.9%提高到79.3%,铁闪锌矿的回收率从9.4%提高到20.2%。黄铜矿的增幅大于铁闪锌矿的增幅,说明温度变化对黄铜矿的浮选影响大于铁闪锌矿的影响;在低温条件下进行浮选时,采用BL作为捕收剂时,黄铜矿的浮选回收率高于酯-105,而铁闪锌矿的浮选回收率与酯-105相当,说明BL较酯-105能够在低温条件下很好的实现对黄铜矿的选择性捕收。

2.2 红外光谱研究

采用KBr压片法对产品进行红外光谱测定,结果如图7所示。

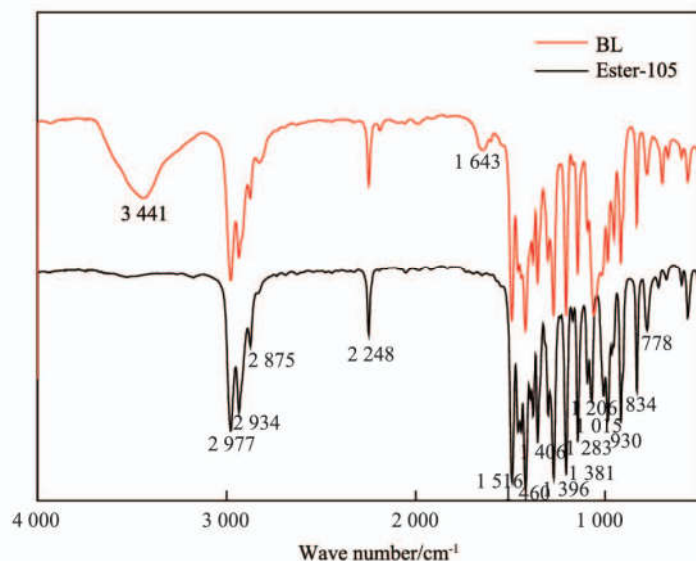


图7 酯-105与BL的红外光谱图

Fig. 7 Infrared spectrum of Ester-105 and BL

由图7的红外光谱结果表明,其中3441 cm⁻¹是试样中水的红外吸收峰,2977 cm⁻¹是甲基中—CH不对称伸缩振动引起的红外吸收,2934 cm⁻¹是亚甲基的—CH不对称伸缩振动引起的红外吸收^[3],2874 cm⁻¹处的吸收峰是甲基中—CH对称伸缩振动所造成的红外吸收,1460 cm⁻¹处出现的峰为—CN伸缩振动引起的红外吸收,1380 cm⁻¹处出现的是甲基的对称弯曲振动吸收造成的红外吸收峰^[9],由于C=S的吸收范围很宽,它与原子N相连时,在1570~1395 cm⁻¹、1420~1260 cm⁻¹和1140~940 cm⁻¹范围内有很多很强的反射峰。根据相关文献,1491、1396、1283、1015 cm⁻¹和778

cm⁻¹是 $\begin{matrix} S \\ | \\ -N-C- \end{matrix}$ 的特征吸收峰,由于吸附振动的叠加,所以表现出的反射峰往往几个吸附振动形成的结果^[9-11];930 cm⁻¹是C—S伸缩振动引起的红外吸收;834 cm⁻¹是C—C伸缩振动引起的红外吸收。对比两者的红外光谱图,可以发现两者具有相同的

官能团结构,由此可以判定,合成的产物 BL 应为硫氮丙腈酯类捕收剂。

利用红外光谱技术能直观揭示浮选药剂在矿物表面的吸附状态、反应产物等^[12],因此对 BL 与黄铜矿表面作用前后分别进行红外光谱扫描,结果如图 8 所示。

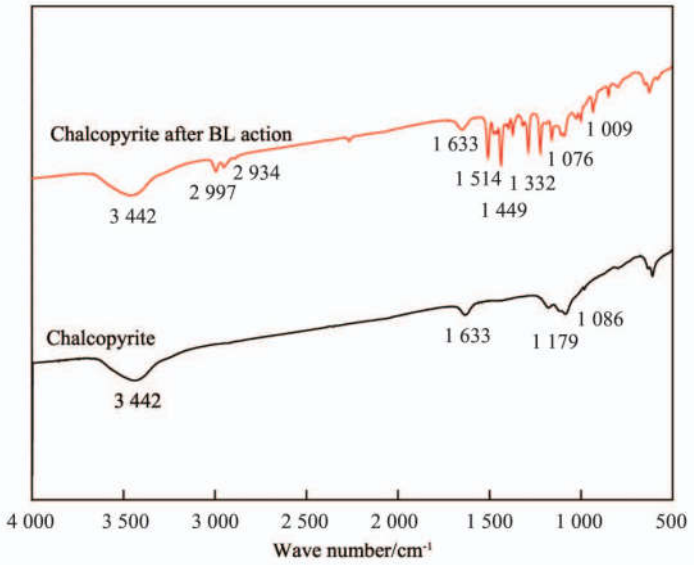


图 8 BL 与黄铜矿表面作用前后的红外光谱
Fig. 8 Infrared spectra before and after the interaction of BL and chalcopyrite

由图 8,黄铜矿中 $3\,442\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,633\text{ cm}^{-1}$ 的特征峰为分子间—OH 伸缩振动峰,以上特征峰的产生是空气中的自由水与黄铜矿表面作用的结果, $2\,977$ 、 $2\,934\text{ cm}^{-1}$ 为饱和烃基的 C—H 伸缩振动吸收峰; $1\,514\text{ cm}^{-1}$ 为 C=S 伸缩振动吸收峰; $1\,449\text{ cm}^{-1}$ 为饱和烃基的 C—H 不对称弯曲振吸收峰; $1\,332\text{ cm}^{-1}$ 为 C—N 伸缩振动吸收峰。由图 8 可知,黄铜矿与捕收剂 BL 作用前后的红外光谱图明显不同。在黄铜矿与药剂作用后的图,出现了波

数为 $1\,076$ 、 $1\,009\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰,这个吸收峰的波数即为药剂的二硫代羧基伸缩振动吸收峰的波数与矿物表面作用后产生的波数位移。吸收波数产生位移的主要原因是药剂和矿物表面离子相互作用方式不一样。由图 8,黄铜矿的一些特征峰在与作用后也发生了一定的位移,所以结果表明黄铜矿与 BL 产生了化学吸附^[7-8]。二硫代羧基的特征峰出现在与药剂作用过的黄铜矿表面,并产生位移,而药剂的甲基峰等也出现在与药剂作用过的黄铜矿表面,但并没有产生位移,由此可以确定,捕收剂 BL 与黄铜矿表面的铜离子产生了化学吸附。捕收剂 BL 与铜离子发生吸附的活性点主要是二硫代羧基。

2.3 BL 的弥散性能研究

本文为测定捕收剂的弥散性,通过 Master sizer 3000 激光粒度分析仪测试捕收剂的粒径,分别测定了 10 、 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下 BL、酯-105 的粒径分布情况(图 9 和表 3)。

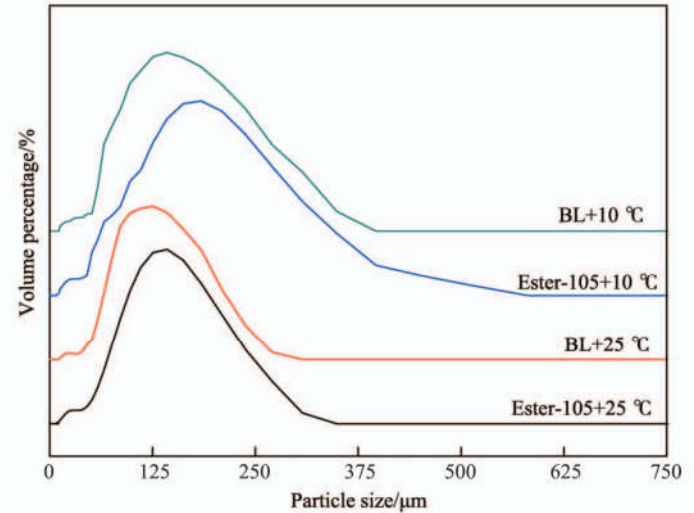


图 9 BL 和酯-105 的粒径分布图

Fig. 9 Particle size distribution of BL and Ester-105

表 3 BL 和酯-105 的粒径分布

Table 3 Particle size distribution table of BL and Ester-105

Particle size distribution/ μm	Collector particle size/ μm			
	10 $^{\circ}\text{C}$		25 $^{\circ}\text{C}$	
	BL	Ester-105	BL	Ester-105
$D(10)$	105.323	138.590	68.797	59.972
$D(50)$	154.745	180.153	124.412	134.853
$D(90)$	252.120	294.609	203.490	230.840
Volume average particle sized [3,4]	162.742	190.831	130.305	140.542

从图 9 测量结果可以看出,BL 和酯-105 在低温时的粒径均大于在高温时的粒径,说明温度的提高有助于 BL 和酯-105 在水中的分散;高温和低温时,BL 的粒径均小于酯-105 的粒径,说明 BL 较酯-105 在水中有更好的弥散性,且随着温度的降低这

种差距更明显;以表 3 中 $D(50)$ 数据为例, $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时 BL 粒径较 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时增大了 24.38% , $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时酯-105 粒径较 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时增大了 33.59% ,说明随着温度的降低,水中 BL 的粒径增幅明显低于酯-105 的增幅,BL 在水中弥散性的抗温性较酯-105 强。对于酯类

和油类浮选药剂来说,要想达到好的浮选效果,首先要保证其在水中能够很好地分散,这样才能够提高有用矿物与浮选药剂的碰撞机率,从而提高分选效果^[9]。因此,从弥散性考虑,BL的浮选效果应该较酯-105好。

2.4 机理分析

BL相较于酯-105,其低温弥散性较好,即BL可以在矿浆中较好的分散成为小油滴,溶解度好,捕收剂粒径越小,在矿浆中与矿物碰撞的概率变大,且更容易附着在矿物表面,BL分子中二硫代羧基上的S原子电负性强,能够与黄铜矿表面的铜原子发生化学吸附,BL在黄铜矿表面可能生成了某种疏水性物质,使得黄铜矿表面接触角变大,可浮性增强。酯-105、BL在黄铜矿表面吸附示意图如图10所示。

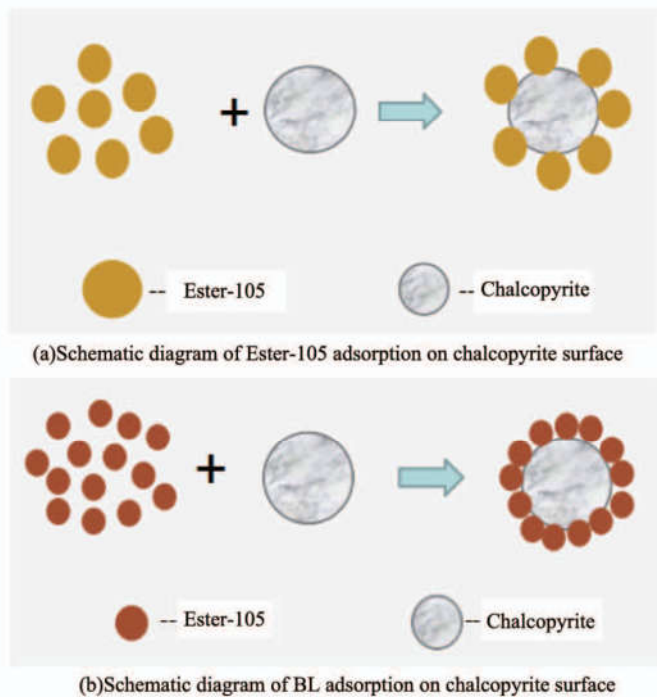


图10 酯-105、BL在黄铜矿表面吸附示意图

Fig. 10 Schematic diagrams of the adsorption of Ester-105 and BL on the surface of chalcopyrite

当捕收剂颗粒较小时,捕收剂与矿物表面作用容易发生,黄铜矿容易得到较大的覆盖密度,如果捕收剂颗粒较大,则捕收剂分子不能在黄铜矿表面形成紧密的排列关系,只能以疏松的排列覆盖在黄铜矿表面,而使得捕收剂同矿物的作用和捕收剂分子之间的作用都受到削弱。当捕收剂以化学吸附或者表面化学反应的方式作用于黄铜矿表面时,几何因素的影响更为重要^[13]。

3 结论

针对酯-105在冬季浮选指标不理想的现状,对

其进行改性。改变原有合成方式,采用溶剂合成法,以二甲基亚砜为溶剂合成硫氮丙腈酯类捕收剂BL。

1)在低温情况下BL捕收剂对黄铜矿的浮选效果明显优于酯-105的,对铁闪锌矿的浮选效果与酯-105的相当。BL捕收剂对黄铜矿的最佳使用pH值为10,pH值为11时,选别指标只有小幅下降,由于抑制闪锌矿及铁闪锌矿等含锌硫化矿时往往需在较高的pH值条件下进行,因此在进行单一铜矿及铜锌矿浮选时,BL捕收剂完全可以替代酯-105,且用量较酯-105小,生产成本有一定降低。

2)捕收剂BL与黄铜矿表面的铜离子产生了化学吸附。捕收剂BL与铜离子发生吸附的活性点主要是二硫代羧基。

3)结合红外光谱分析与粒径分析发现,BL与酯-105具有相同的分子结构,在不同温度下,BL捕收剂在水中的粒径均小于酯-105的,说明BL在水中的弥散性更好,在较宽温度范围内仍能较好地分散在水中,取得较好的选别指标。

参考文献:

- [1]白银有色金属公司矿冶研究所. 新型捕收起泡剂酯-105的试制与应用[J]. 有色金属(冶炼部分), 1977(1): 22-25.
Silver Nonferrous Metals Corporation Mining and Metallurgy Research Institute. Trial production and application of a new type of capture foaming agent ester-105[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 1977(1): 22-25.
- [2]翁孝卿. 新型季铵盐脱硅浮选阳离子捕收剂的定向合成与定量构效关系研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2014.
WENG Xiaoqing. Study on the directional synthesis and quantitative structure-activity relationship of a new quaternary ammonium salt desilicization flotation cation collector[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2014.
- [3]李文风,陈雯. 一种新型硫化矿捕收剂——二甲基二硫代氨基甲酸丙烯腈酯的合成及应用[J]. 金属矿山, 2010(7): 55-56.
LI Wenfeng, CHEN Wen. Synthesis and application of a new type of sulfide ore collector, acrylonitrile dimethyl dithiocarbamate [J]. Metal Mines, 2010(7): 55-56.
- [4]罗廉明,乐华斌,刘鑫. 一种新型磷矿低温浮选捕收剂[J]. 化工矿物与加工, 2005, 34(12): 3-4.
LUO Lianming, LE Huabin, LIU Xin. A new type of phosphate rock low temperature flotation collector[J]. Chemical Minerals and Processing, 2005, 34(12): 3-4.

- [5]肖婷婷,伍 钦,林晓琼. 溶剂法合成抗氧化剂 2,2-硫代双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸甲酯][J]. 2012, 31(12):2766-2770.
XIAO Tingting, WU Qin, LIN Xiaoqiong. Solvent synthesis of antioxidant 2,2-thiobis[3-(3,5-ditertbutyl-4-hydroxyphenyl) propionate methyl ester][J]. 2012, 31(12): 2766-2770.
- [6]李 刚,李华昌,栾和林. 选矿药剂酯-105 二次污染研究[J]. 矿冶, 2009, 18(2):93-97.
LI Gang, LI Huachang, QI Helin. Study on secondary pollution of mineral processing agent ester-105 [J]. Mining and Metallurgy: 2009, 18(2): 93-97.
- [7]陈秀仁,张怀有,田锡义. 二甲基亚砷的性质和应用[J]. 辽宁化工, 2000(1):31-35.
CHEN Xiuren, ZHANG Huaiyou, TIAN Xiyi. Properties and application of dimethyl sulfoxide [J]. Liaoning Chemical Industry, 2000(1): 31-35.
- [8]余侃萍. 高磷铁矿反浮选降磷捕收剂的研究与应用[D]. 长沙:中南大学, 2013.
YU Yuping. Research and application of anti-flotation phosphorus-reducing collector for high-phosphorus iron ore [D]. Changsha: Central South University, 2013.
- [9]周海欢. 青海某难选铜矿浮选试验研究[D]. 武汉:武汉理工大学, 2012.
ZHOU Haihuan. Experimental study on flotation of a refractory copper mine in Qinghai [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2012.
- [10]李 宁. 铜锌硫化矿浮选分离研究[D]. 长沙:中南大学, 2012.
LI Ning. Study on flotation separation of copper-zinc sulfide ore [D]. Changsha: Central South University, 2012.
- [11]彭 然. 硫化矿浮选废水中典型有机药剂臭氧催化氧化去除研究[D]. 武汉:武汉工程大学, 2012.
PENG Ran. Ozone catalytic oxidation removal of typical organic agents in flotation wastewater from sulfide ore [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2012.
- [12]李思拓. 武山铜矿浮选新药剂应用研究[D]. 武汉:武汉理工大学, 2013.
LI Situo. Application research of new flotation of Wushan copper mine [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2013.
- [13]胡岳华. 矿物浮选[M]. 长沙:中南大学出版社, 2014.
HU Yuehua. Mineral Flotation [M]. Changsha: Central South University Press, 2014.