doi: 10. 20239/j. issn. 1671-9492. 2026. 08. 015

捕收剂与调整剂加药顺序对矿物浮选影响研究进展

谭 欣[1,2],崔伟勇[1,2]

(1. 矿冶科技集团有限公司,北京 100160;
2. 矿物加工科学与技术全国重点实验室,北京 102628)

摘 要:作为浮选矿浆复杂调控体系的核心要素,浮选药剂在矿物表界面选择性地团聚-疏散、吸附-解吸附行为对于平衡矿物表面亲水与疏水性能,以及提升矿石利用率、优化浮选分选效率有着重要的作用。浮选药剂在矿物表面的选择性吸附被认为是直接决定矿物分离效果的关键,也是长期以来浮选过程研究的核心机制之一。通常的观点认为,浮选药剂对矿物表面的作用分为调整剂表界面调控与捕收剂表面疏水性吸附。正因为如此,行业内普遍遵循“先调整剂、后捕收剂”的给药原则:首先借助调整剂完成矿物表面改性,抑制脉石矿物活性、活化目标矿物;进而再加入捕收剂,定向强化目的矿物疏水性,使其能够附着于气泡实现组分高效分离。然而,近几十年的工业实践和科学研究过程中常发现捕收剂优先添加于调整剂可以获得更好的浮选效果。基于此,本文系统梳理近年来国内外相关研究成果,聚焦不同给药顺序对矿物表面电位、吸附容量、润湿性等理化性质的影响规律,深入剖析给药顺序在煤泥浮选、氧化矿浮选、硫化矿浮选及硫化矿与脉石矿物分离过程中的作用机制。研究旨在完善浮选药剂协同作用理论,为难处理复杂矿物的强化分离、浮选药剂配方体系优化以及新型高效浮选药剂的结构设计提供理论参考与实践支撑。

关键词:矿物浮选;加药顺序;选择性分离;捕收剂;调整剂

中图分类号:TD923 **文献标志码**:A **文章编号**:1671-9492(2026)08-0167-12

Advances in Addition Sequence of Collector and Regulator on the Mineral Flotation

Tan Xin[1,2], Cui Weiyong[1,2]

(1. BGRIMM Technology Group, Beijing 100160, China;
2. State Key Laboratory of Mineral Processing, Beijing 102628, China)

Abstract: As the key component of the complex regulation system for flotation pulp, flotation reagents undergo selective agglomeration-dispersion and adsorption-desorption behaviors at mineral interfaces. These behaviors regulate the hydrophilicity and hydrophobicity of mineral surfaces, and play an important role in improving ore utilization and flotation separation efficiency. Accordingly, the selective adsorption of flotation reagents on mineral surfaces is recognized as a decisive factor for mineral separation, and has long been an important direction for flotation research. Traditionally, the interactions between flotation reagents and mineral surfaces are categorized into two types: interfacial regulation by modifiers and hydrophobic adsorption induced by collectors. On this basis, the industrial community generally adopts the reagent addition sequence of modifiers first, followed by collectors. Specifically, modifiers are applied to modify mineral surfaces, such as depress gangue minerals and activate target minerals. Collectors are then added to selectively enhance the hydrophobicity of target minerals, enabling their attachment to air bubbles and achieving efficient mineral separation. Nevertheless, decades of industrial practice and scientific investigations have proven that adding collectors prior to modifiers can yield superior flotation performance. Base on this, this paper systematically reviewed recent domestic and international advances regarding the effects of reagent dosing sequences on mineral surface characteristics and flotation responses. The influence and underlying

收稿日期:2026-05-30
基金项目:国家重点研发计划项目(2022YFC2904602);内蒙古自治区科技计划项目(2026YFDZ0006)
作者简介:谭 欣(1968—),男,湖南长沙人,博士,正高级工程师,主要从事矿物加工新工艺、新技术研究工作。

mechanisms of dosing sequences in coal slime flotation, oxide ore flotation, sulfide ore flotation, and sulfide ore-gangue separation were comprehensively elaborated. This study aims to provide theoretical support and technical references for the optimization of innovative flotation reagent systems, the efficient separation of refractory minerals, and the structural design of novel flotation reagents.

Key words: mineral flotation; adding order of reagents; selective separation; collector; regulator

0 引言

传统浮选通常遵循“先加调整剂(如抑制剂、活化剂),后加捕收剂”的加药模式,旨在强化不同矿物表面亲疏水性,进而选择性富集目的矿物。然而,实践与研究[1-2]发现,在矿物分选过程中,有时优先加捕收剂可以获得更好的浮选指标。中国工程院院士孙传尧曾在新疆可可托海锂铍矿石的浮选实践中发现不同加药顺序对浮选结果存在显著影响,其中“先捕收剂、后调整剂”的给药方案获得的铍精矿品位和回收率均优于“先调整剂、后捕收剂”的给药制度。此外,针对南非Merensky Reef含铂族贵金属硫化矿的研究[3-5]也表明,药剂制度(药剂种类、投加次序、药剂用量等)可显著影响泡沫稳定性,进而引起精矿品位及回收率的波动。由此可见,捕收剂与调整剂的添加次序并无固定范式,但加药顺序的改变,会造成药剂在矿物-溶液界面产生差异化的竞争吸附、分子组装及界面反应产物,进而显著影响浮选分选效果。因此,明晰并合理运用该规律,是优化浮选工艺、提升矿产资源回收利用率的重要手段。基于此,本文系统性综述了煤泥浮选、氧化矿浮选、硫化矿浮选及硫化矿与脉石浮选分离过程中加药顺序效应影响,以期为新型浮选药剂体系优化、新型难处理矿物强化分离以及新型浮选药剂结构设计等提供依据与参考。

1 加药顺序对煤泥浮选的影响

煤泥是煤炭加工过程中不可避免的副产物,其典型的特点是产量大、灰分高且成分复杂。针对粒度大于0.5 mm的粗粒级煤泥,常规跳汰、重介质离心机等重力分选设备即可实现有效富集;然而,重力分选存在固有粒度下限,几乎无法处理粒级小于0.5 mm的细粒煤泥[6]。浮选是当前细粒及微细粒煤泥最具竞争力的富集工艺。近年来,随着煤炭集约化加工技术的推进,微细粒煤泥尤其是粒级小于0.045 mm的极细煤泥产量越来越大,常规浮选工艺挑战也愈发严峻。

微细粒煤泥浮选体系中,蒙脱石、高岭石、方解石等典型黏土质脉石矿物会显著干扰浮选过程。该类矿物表面富含Ca^{2+}、Mg^{2+}等硬路易斯酸结构,具有较强的亲水性。此外,黏土类矿物表面的强水化作用导致表面更易发生泥化崩解,进而通过异相凝聚的方式在煤炭颗粒表面罩覆,降低煤的可浮性,最终恶化煤与脉石的浮选分离效果[7-8]。在细粒煤泥浮选过程中,常通过添加抑制剂或絮凝剂(如聚丙烯酰胺)来改善分选或脱水效果。徐东方等[9]采用六偏磷酸钠、氟硅酸钠、水玻璃作抑制剂浮选赵各庄选煤厂高灰细粒煤泥,结果表明,水玻璃用量为500 g/t时对蒙脱石等矿物抑制效果较好。但采用硅酸钠作抑制剂浮选煤时,硅酸钠会同时吸附在煤和黏土矿物颗粒表面,不仅会抑制黏土矿物的上浮,也会降低煤颗粒表面疏水性,降低精煤产率[10]。李大虎等[11]在对东庞矿选煤厂高黏土矿含量原生煤泥进行浮选试验时,以硅酸钠作抑制剂、煤油作捕收剂,通过改变加药顺序改善煤与蒙脱石的浮选分离。结果表明:采用先加捕收剂、再加抑制剂的药剂调控方式,可增强硅酸钠在煤和蒙脱石表面吸附的选择性,强化煤和蒙脱石颗粒表面润湿性的差异,促进煤与蒙脱石的浮选分离;通过预先强机械搅拌强化矿浆分散以及先加捕收剂、再加抑制剂的药剂调控方式进行煤泥浮选时,精煤产率和灰分分别为47.03%和14.21%,浮选完善度达到30.83%,在精煤产率相当的情况下,精煤灰分显著降低。

为改善−0.045 mm煤泥的分选效果,有研究者采用选择性絮凝分选方法对极细难浮煤泥进行分选。该法是通过加入具有良好选择性的絮凝剂,利用煤粉和成灰矿物表面性质的差异,将煤粉和矿物颗粒通过絮凝剂的选择性吸附和桥联作用分别絮凝成团,实现细粒煤与细粒矿物的高效分离[12]。近年来,许多学者发现聚丙烯酰胺(PAM)在处理微细粒煤泥方面具有较好的试验效果,能够很好地改善煤泥的浮选指标。研究表明,絮凝剂在捕收剂之后添加通常分选效果更优。如沙杰等[13]以阳离子聚丙烯酰胺CPAM300(相对分子质量300万)为絮凝剂、煤油为捕收剂、仲辛醇作起泡剂,对某富含高灰细泥的煤泥(−0.045 mm粒级占67.88%、灰分36.97%)进行选择性絮凝浮选时发现,与絮凝剂CPAM300先于煤油加入相比,后于煤油加入的分选效果更优,精煤产率增加4.08个

百分点，且对精煤灰分的不利影响很小。田晓鹏[14]以煤油作捕收剂、仲辛醇作起泡剂，研究了几种型号的非离子型和阴离子型聚丙烯酰胺对西铭煤泥浮选和过滤的影响，结果发现，非离子型和阴离子型聚丙烯酰胺均能提升贫煤的浮选效果，并改善滤饼的脱水效率。此外，在浮选过程中先添加煤油后添加聚丙烯酰胺的分选效果更加优异，可获得更高的精煤产率、尾煤灰分，还可以提高煤泥水澄清度，显著加快过滤速度，降低滤饼水分。Ren等[15]对混合捕收剂的研究也表明，特定的混合加药顺序能改善药剂在煤表面的吸附与分散，其机理在于捕收剂优先吸附可增强煤粒的疏水性，后续添加的絮凝剂更易在煤粒间通过“架桥”作用形成疏水性絮团，提升浮选回收率与选择性。

通过以上研究可以发现，在煤泥浮选中，采用“先捕收剂，后调整剂(抑制剂、絮凝剂)”的顺序，有利于先强化煤粒表面的疏水性，再通过调整剂实现选择性聚集，从而提高细粒煤的浮选效率与过滤性能。

2　加药顺序对氧化矿浮选的影响

自然界中多数氧化矿为硬路易斯酸碱或者交界酸碱的结合体，矿物表面易发生水化、羟基化，缺乏天然疏水性。与此同时，氧化矿石伴生脉石种类多，大量可溶性金属离子溶入矿浆，会无选择性活化或抑制目标矿物与脉石矿物，严重降低浮选选择性。此外，氧化矿易风化崩解产生大量微细粒，颗粒间异相凝聚现象突出，进一步增大分选难度，致使氧化矿浮选药剂作用机制、工艺调控体系更为复杂。

2.1　无机调整剂加药顺序的影响

2.1.1　活化剂的影响

作为氧化矿浮选过程中的主要硫化剂，硫化钠可以与一些有色金属氧化矿物(如白铅矿、孔雀石、氧化铜等)表面金属离子发生反应，生成金属硫化物薄膜从而被黄药等硫化矿捕收剂吸附进而实现其浮选回收。陈经华[16]在研究会泽氧化铅锌矿物浮选时发现，硫化钠对白铅矿和锌含氧盐矿物(菱锌矿和异极矿的混合物)的活化机理不同：硫化钠使白铅矿表面具有了方铅矿形态的薄膜，有利于乙基黄药的吸附，增强了白铅矿的浮游性；而硫化钠未在锌含氧盐矿物表面生成硫化锌相，但使其表面的电负性增加，从而增强了月桂胺的吸附量，进而提高了锌含氧盐矿物的浮游性。此外，陈经华等[17]还进一步研究了月桂胺体系中硫化钠加药方式对菱锌矿和异极矿浮游性的影响，结果表明，在硫化钠和十二胺用量相同条件下，氧化锌矿的浮游性由强至弱的顺序依次：同时加药(硫化钠和月桂胺不经预先混合而同时加入浮选槽中)＞依次加药(先加硫化钠后加十二胺)＞混合加药(硫化钠和月桂胺按一定摩尔比混合后加入浮选槽中)。

在钨锡氧化矿浮选中，常用硝酸铅作活化剂、脂肪酸和螯合捕收剂等阴离子捕收剂作捕收剂，通常采用先加硝酸铅后加捕收剂的加药顺序浮选回收钨锡。胡岳华等[18-22]将硝酸铅和苯甲羟肟酸(BHA)预先混合作为一种捕收剂应用于湖南柿竹园黑钨矿和白钨矿混合浮选。试验结果表明：相对于在矿浆中顺序加入硝酸铅和BHA捕收剂，在相同药剂用量条件下，硝酸铅和BHA的预先混合在白钨矿(锡石)与方解石浮选分离中具有更强的捕收能力和选择性，大幅提高了钨、锡综合回收率。并提出了Pb-BHA金属有机配合物配位调控分子组装模型(图1)，通过金属离子—有机配合物结构的定向调控，改善捕收剂的捕收能力和选择性。柿竹园工业试验结果验证了该方法的有效性。同样，罗红莹等[23]研究结果表明：硝酸铅和水杨羟肟酸预先混合作捕收剂浮选锡石，得到的浮选指标比顺序添加硝酸铅和水杨羟肟酸得到的浮选指标更好，在同等药剂用量下，锡回收率提高了6个百分点。

谢紫旋[24]研究了苯甲羟肟酸(BHA)与Pb^{2+}预混合添加和顺序添加两种添加方式对白钨矿浮选效果的影响。发现预混合添加方式的浮选效果更佳，认为与顺序添加方式相比，预混合添加方式增加了白钨矿表面的可吸附位置和矿物表面BHA的吸附量。白钨矿、萤石、方解石等含钙矿物表面钙活性位点相似，矿物表面间的溶解-转化行为复杂，导致其浮选分离十分困难。孙文娟[25]以氯化钙与油酸钠(NaOL)预先制备的钙-油酸胶体(COC)作捕收剂分选含钙矿物白钨矿、萤石和方解石，证实其较传统NaOL对白钨矿、萤石和方解石具有更优的浮选选择性。机理分析表明，COC在白钨矿和萤石表面吸附量更大、吸附力更强，且能与表面预吸附的油酸钙层通过疏水缔合发生二次吸附；而在方解石表面则表现为斥力，吸附受限。对哈萨克斯坦VK矿石和黄沙坪尾矿中的低品位白钨矿的浮选研究结果验证了钙-脂肪酸胶体捕收剂的有效性。

2.1.2　抑制剂的影响

早在20世纪80年代，唐丕等[26]研究发现，水玻璃是软锰矿与赤铁矿浮选分离的有效抑制剂，能较好地实现软锰矿与赤铁矿的浮选分离。此外，与水玻璃先于油酸钾添加相比，相同条件下，水玻璃后加的浮

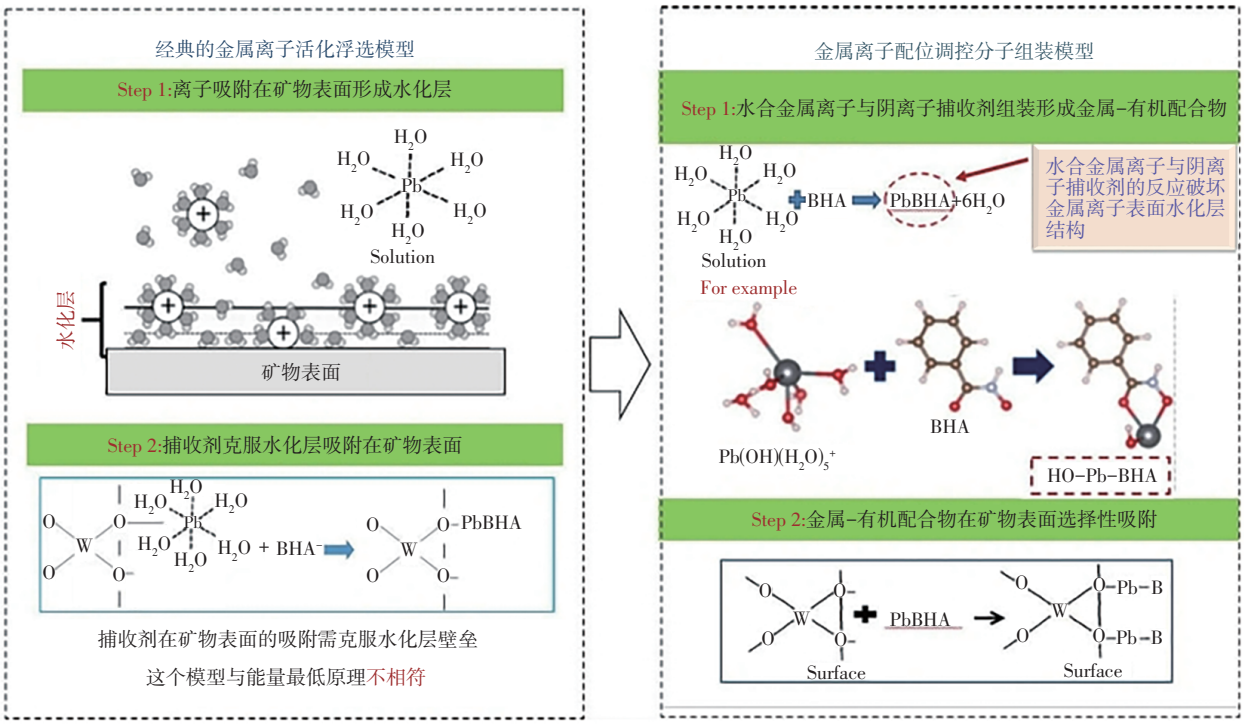


图 1 经典的金属离子活化浮选模型和金属离子配位调控分子组装模型[18]

Fig. 1 Classical metal ion activation flotation model and metal ion coordination regulation molecular assembly model[18]

选效果更优，软锰矿的回收率增加 2.38 个百分点，而赤铁矿基本被抑制(回收率＜3%)。研究指出，硅酸钠和油酸钠在软锰矿与赤铁矿表面的吸附行为存在显著差异，其在两者表面形成的吸附产物明显不同。在软锰矿吸附体系中，硅酸钠络合物的稳定性低于油酸钠络合物。因此，当先加入硅酸钠时，它几乎不会影响后续油酸钠的再吸附。相比之下，硅酸钠与赤铁矿表面的相互作用更强，一旦硅酸根离子吸附到赤铁矿表面，后续油酸根离子的吸附就会受到极大抑制。即使油酸根离子预先吸附在赤铁矿上，硅酸根离子仍然可以置换它们，从而产生强烈的抑制作用。

杜岩[27]研究表明，以十二胺双甲基膦酸为捕收剂，氟硅酸钠为抑制剂，不论何种加药顺序，均能够实现金红石与柘榴石的分离。这是由于十二胺双甲基膦酸和氟硅酸钠在金红石与柘榴石表面形成的吸附产物稳定性存在显著差异。具体而言，十二胺双甲基膦酸与金红石表面 Ti 活性位点之间的键合稳定性高于其与柘榴石表面 Al 活性位点的键合。相比之下，氟硅酸钠与金红石表面 Ti 位点的结合稳定性低于其与柘榴石表面 Al 位点的结合。因此，氟硅酸钠对金红石和柘榴石表现出显著的选择性抑制效果。即使预先吸附在金红石表面，它也不会干扰金红石对十二胺双甲基膦酸的吸附，从而保持足够的可浮性。相反，氟硅酸钠的存在会显著降低柘榴石对十二胺双甲基膦酸的吸附能力，从而强烈抑制其活性。

王青等[28]以硅酸钠作抑制剂、OP-15(由氧化石蜡皂和石油磺酸钠组成)作捕收剂，对菱锰矿-菱铁矿的人工混合矿(含锰 20% 左右、含铁 10% 左右)进行浮选分离发现，硅酸钠先于捕收剂 OP-15 添加更有利于菱锰矿与菱铁矿的分离。进一步的机理研究表明，硅酸钠仅物理吸附在水锰矿表面。相比之下，捕收剂 OP-15 中的羧基和磺酸基能与水锰矿表面的活性 Mn^{2+} 位点形成化学键。然而，在菱铁矿表面，硅酸钠不仅以 $SiO(OH)_3^-$ 和 $Si(OH)_4$ 形式发生物理吸附，还能通过 $SiO(OH)_3^-$ 与表面 Fe^{2+} 发生化学键合。因此，OP-15 能有效置换水锰矿表面预吸附的硅酸钠。相比之下，OP-15 难以与菱铁矿表面的活性 Fe^{2+} 位点相互作用，从而无法使其表面疏水以实现浮选。

刘方等[29-31]以油酸钠作捕收剂、$FeCl_3$ 和 Na_2S 作调整剂，浮选分离绿柱石和锂辉石的人工混合矿，结果表明，$FeCl_3$ 和 Na_2S 在油酸钠之后添加实现了绿柱石与锂辉石的选择性分离，分离指数最大达到 15.34；而在油酸钠之前添加降低了油酸钠在两种矿物表面的吸附，锂辉石表面油酸钠吸附量降低的程度大于绿柱石。$FeCl_3$ 和 Na_2S 在油酸钠之后添加能使油酸钠选择性地吸附在绿柱石表面，增加油酸钠在绿柱石表

面的吸附，而锂辉石表面油酸钠吸附量基本不变，从而实现绿柱石和锂辉石分离。

工业实践中，油酸钠体系下的高温精选工艺仍是白钨矿与萤石分离的主流技术。该工艺区别于常规浮选流程的核心特征在于：首先通过油酸钠捕收剂在常温条件下实现白钨矿及其伴生含钙脉石矿物的同步上浮，形成白钨粗精矿；随后加入典型钙质矿物抑制剂硅酸钠并对混合粗精矿实施加温处理，高温环境下硅酸钠通过选择性解吸作用显著削弱油酸钠在萤石表面的吸附稳定性，而对白钨矿表面吸附层的影响相对有限，利用温度调控实现目标矿物白钨矿与脉石矿物萤石的选择性分离，最终获得高品位白钨精矿。徐诗佟[32]研究了油酸钠和硅酸钠的加药顺序对白钨矿与萤石在常温和加温体系中浮选分离的影响，结果表明，无论是在常温还是加温体系，与先加硅酸钠后加油酸钠相比，先加油酸钠后加硅酸钠时白钨矿的浮选分离指标均更好。认为加药顺序对矿物表面药剂脱附行为有决定性影响。加温作用仅通过增强分子热运动加速固有物质迁移与反应进程，并不改变体系本来的竞争吸附-解吸平衡路径。在适宜药剂作用顺序的保障下，即便不施加热力学驱动力，矿物表面药剂的竞争吸附-解吸平衡仍会随时间推移发生定向偏移。“先捕收剂后抑制剂”的加药顺序才是调控矿物选择性脱药的本质要素，而温度仅作为影响动力学进程的辅助参数存在。

2.1.3　pH调整剂的影响

Du等[33]研究了硫酸和油酸钠捕收剂添加顺序对钛铁矿与钛辉石浮选行为的影响，结果表明，优先添加油酸钠可在减少一半硫酸用量的同时提高钛铁矿回收率、降低钛辉石回收率。硫酸溶解产生的矿浆总离子抑制了油酸钠在钛铁矿表面的吸附，但对钛辉石影响甚微。而优先添加油酸钠时，其在钛铁矿表面的预吸附减弱了硫酸的溶蚀作用，但在钛辉石表面较弱的预吸附层则被硫酸溶蚀破坏。

基于以上研究，在氧化矿浮选中，无机调整剂（如氟硅酸钠、硅酸钠、金属离子）的加药顺序效应取决于其与矿物表面及捕收剂相互作用的竞争关系：1）强化抑制：当无机调整剂在非目的矿物表面的吸附比捕收剂更稳定时（如硅酸钠对菱铁矿），采用“调整剂先加”可有效“屏蔽”非目的矿物，阻止捕收剂吸附；2）强化活化/捕收：当捕收剂与矿物作用力强，或能与金属离子形成更强配合物时，采用“捕收剂先加”或“预先混合”可优先占据目的矿物表面活性位点，减弱后续调整剂的不利影响，或形成更具选择性的表面疏水产物。

2.2　有机调整剂加药顺序的影响

大分子浮选剂与表面活性剂在矿物表面的吸附，对矿物浮选行为及细粒矿物的选择性絮凝有重要影响[34]。大分子浮选剂——表面活性剂相互作用对矿物浮选影响的一般规律是：阴离子聚合物可抑制阴离子捕收剂浮选矿物，而活化阳离子捕收剂浮选矿物；阳离子型聚合物可抑制阳离子捕收剂浮选矿物，而活化阴离子捕收剂浮选矿物。有机大分子调整剂（如聚合物、植酸衍生物）与捕收剂的作用顺序影响其在矿物表面的竞争吸附与构型。Moudgil等[35]研究了十二烷基磺酸钠（DDS）和十二胺（DDA）对阴离子型聚合物磺化聚丙烯酰胺（PAMS）在赤铁矿上吸附的影响。结果表明，在pH值为7.1左右，不论DDS的添加顺序先后，均会降低PAMS在赤铁矿上的吸附量，而且先加DDS或DDS与PAMS同时添加，比先加PAMS后加DDS，PAMS在赤铁矿上的吸附量下降更多，DDS对PAMS吸附的影响主要归因于竞争吸附及静电斥力。在pH值为2.4左右，先加DDA或DDA与PAMS同时添加，可使PAMS在赤铁矿上的吸附量增加。但PAMS吸附后，再加DDA可使PAMS吸附量降低，使PAMS发生脱附。张艺扬等[36]研究植酸十二钠（SP）与油酸钠（NaOL）对萤石与方解石分离的影响，发现“NaOL＋SP”顺序优于“SP＋NaOL”。其机理在于NaOL在萤石表面的预吸附可削弱后续SP的抑制作用，而SP在方解石表面的强吸附不受顺序影响，并能阻碍或脱附NaOL，从而扩大了两者的可浮性差异。铝土矿反浮选过程中十二胺（DDA）与淀粉的交互作用研究[37]表明，先加入可溶性淀粉，后加入DDA对一水硬铝石反浮选更有利。机理分析显示，DDA主要通过静电力和氢键吸附，淀粉则兼具氢键与化学吸附。光谱表征证实，先加淀粉时药剂交互作用更强，交互产物虽会吸附于矿物表面并略微削弱淀粉抑制力，但整体仍优于先加DDA的工艺。分子模拟进一步揭示，先加淀粉时DDA进入其螺旋结构形成复合物，其在矿物表面的吸附强度弱于单纯DDA，从而保证了抑制效果的稳定性。不同加药顺序对一水硬铝石回收率有明显影响，在先加入淀粉时一水硬铝石完全被抑制，在先加入DDA时，淀粉对一水硬铝石的抑制作用减弱，两种药剂之间存在交互作用。但在不同加药顺序情况下，高岭石和伊利石可浮性变化较小。部分典型氧化矿浮选体系的研究总结见表1。

在氧化矿浮选中，加药顺序是调控矿物表面亲/疏水平衡的关键“开关”。最优顺序取决于矿物-捕收剂-调整剂三者间相互作用的强弱与竞争关系，核心在于

表1 无机/有机调整剂加药顺序在部分氧化矿浮选体系中的影响

Table 1 Effects of inorganic/organic modifiers dosing sequence in partial oxide ore flotation system

浮选体系	捕收剂	调整剂	更优加药顺序	关键机制/效果	文献
锡石浮选	苯甲羟肟酸或水杨羟肟酸	硝酸铅	预先混合	Pb^{2+}与捕收剂形成金属有机配合物,捕收能力与选择性增强	[18-22]
白钨矿浮选	脂肪酸	氯化钙	预先混合	Ca^{2+}与脂肪酸形成钙-脂肪酸胶体,捕收能力与选择性增强	[25]
白钨矿粗精矿加温精选	油酸钠	硅酸钠	调整剂后加	加药顺序调控矿物选择性脱药	[32]
金红石/柘榴石	十二胺双甲基膦酸	氟硅酸钠	顺序影响不大	两者吸附产物稳定性差异大,选择性抑制强	[26]
软锰矿/赤铁矿	油酸钾	水玻璃	调整剂后加略优	油酸可部分排挤软锰矿表面的硅酸离子,但难以排挤赤铁矿表面的硅酸离子	[27]
菱锰矿/菱铁矿	OP-15	硅酸钠	调整剂先加	硅酸钠在菱铁矿表面化学吸附强,可抑制捕收剂吸附	[28]
绿柱石/锂辉石	油酸钠	$FeCl_3$, Na_2S	调整剂后加	后加可选择性增加油酸钠在绿柱石表面的吸附,实现分离	[29-31]
钛铁矿/钛辉石	油酸钠	硫酸	调整剂后加	油酸钠预吸附可减弱硫酸对钛铁矿的溶蚀,强化吸附差异	[33]
萤石/方解石	油酸钠	植酸十二钠(SP)	调整剂后加	油酸钠预吸附削弱SP对萤石的抑制,而SP能阻碍或脱附方解石表面的油酸钠,扩大两者可浮性差异	[36]
一水硬铝石/高岭石(或伊利石)	十二胺	可溶性淀粉	调整剂先加	淀粉抑制一水硬铝石,对高岭石和伊利石的可浮性影响小	[37]

利用顺序调控,最大化目的矿物与脉石矿物表面疏水化程度的差异。

3 加药顺序对硫化矿浮选的影响

在硫化矿浮选分离中,加药顺序对抑制或活化特定矿物至关重要。

3.1 无机调整剂加药顺序的影响

在硫化锌浮选中,硫酸铜($CuSO_4$)是闪锌矿的经典活化剂。硫酸铜中的Cu^{2+}会取代闪锌矿(ZnS)表面的Zn^{2+},生成一层硫化铜(CuS)薄膜。这层薄膜具有更强的疏水性,且更易与黄药类(如乙基黄药)或黑药类捕收剂结合,从而显著提高闪锌矿的可浮性。有研究者[38]通过改变硫酸铜的加药顺序,即先加丁基黄药和松醇油后加硫酸铜,锌精矿的锌品位和锌回收率分别提高了1.68和1.49个百分点。

硫酸锌是闪锌矿的经典抑制剂。谭欣等[39-41]系统研究了乙硫氮(DTC)体系中硫酸锌的加药顺序,发现硫酸锌后于DTC添加更有利于方铅矿与闪锌矿的分离。在方铅矿-闪锌矿浮选体系中,硫酸锌在DTC之后添加,比在其之前添加,铅锌分离的选择性指数提高了6.18。不同药剂添加顺序处理后的矿物表面XPS分析结果表明,当$ZnSO_4$在DTC之前先添加时,闪锌矿表面的C、N、O和Zn浓度分别为18.55%、1.13%、2.44%和23.59%。相反,当先添加DTC再添加$ZnSO_4$时,Zn和O的浓度分别增加了3.41和0.20个百分点,而C的浓度则降低了7.8个百分点。与先添加$ZnSO_4$再添加DTC时相比,方铅矿表面的N和S浓度分别增加了0.21和5.17个百分点,表明方铅矿表面吸附了更高浓度的DTC。此外,飞行时间二次离子质谱(TOF-SIMS)分析显示,当先添加DTC再添加$ZnSO_4$时,吸附在方铅矿表面的亲水性氢氧化锌胶体更少。机理在于DTC能强吸附于方铅矿,后加的硫酸锌对其影响小;而DTC在闪锌矿表面吸附弱,后加的硫酸锌能有效吸附并进一步"清洗"其表面残留的DTC,从而扩大二者可浮性差异。

$KMnO_4$、H_2O_2等氧化剂对表面预吸附捕收剂的铜铅锌矿浮选分离研究结果[42]表明,在pH值为7~12的中碱性条件下,$KMnO_4$可以实现闪锌矿、方铅矿与黄铜矿的高选择性分离。pH值为6~12时,以H_2O_2作氧化剂,25号黑药或Z-200作捕收剂,可实现黄铜矿、闪锌矿与方铅矿的浮选分离。$KMnO_4$氧化表面预吸附Z-200、戊基黄药的闪锌矿和方铅矿后会产生氧化物和氢氧化物,并且解吸表面吸附的捕收剂,使得闪锌矿和方铅矿表面亲水而被抑制。预吸附乙硫氮或25号黑药的黄铜矿不易被H_2O_2或NaClO氧化出铜、铁离子,难以生成氧化物和氢氧化物,因此氧化调控可以实现铜铅锌浮选分离。Chen等[43]在探讨丁基黄药(PBX)、H_2O_2添加顺序对黄铜矿与闪锌矿浮选分离的作用及机理时发现,在"矿物+H_2O_2+PBX"的药剂制度下,黄铜矿与闪锌矿均受到抑制,难以实现分离;而在"矿物+PBX+H_2O_2"的药剂制度下,闪锌矿被选择性抑制。采用"矿物+PBX+H_2O_2"的顺序,H_2O_2能选择性氧化并脱附闪锌矿表面的丁基黄药(PBX),实现选择性抑制。

3.2　有机调整剂加药顺序的影响

与传统的无机调整剂不同，大多数有机调整剂具有胶体性质，这意味着在矿物浮选过程中，它们与各种捕收剂之间的相互作用更为复杂。有机抑制剂的加药顺序效应更为显著。Subramanian等[44]在研究古尔胶对被铜离子活化闪锌矿和方铅矿浮选的影响时发现，在pH=12.1时，古尔胶与乙基钾黄药的添加顺序基本不影响被铜离子活化闪锌矿的浮选，而古尔胶先于乙基钾黄药添加，特别是在古尔胶浓度低于10 mg/L时，方铅矿被更好地抑制。Allison等[45]研究发现，硫酸铜及古尔胶等药剂的加药顺序对磁黄铁矿的浮选具有重要的影响，先加硫酸铜再加异丁基黄原酸钠(SIBX)最后加古尔胶时对磁黄铁矿的浮选基本没有影响；先加SIBX后加古尔胶，或先加SIBX与硫酸铜的预先混合溶液后加古尔胶，或先加SIBX再加硫酸铜最后加古尔胶时，均明显降低磁黄铁矿的回收率。

多项研究表明，有机大分子抑制剂后于捕收剂添加，往往能减弱其对硫化矿物的非选择性抑制。例如，瓜尔胶、鞣酸等若先于黄药添加，会通过氢键、化学作用等吸附于多种矿物表面，产生较强抑制；若在黄药之后添加，捕收剂已在目的矿物(如方铅矿、黄铜矿)表面形成稳定的疏水层，有机抑制剂的竞争吸附作用被削弱，从而提高了分离选择性。Boulton等[46]在锌硫分离时发现，聚合物抑制剂PAM后于捕收剂异丙基黄原酸钠(SIPX)添加所获锌精矿品位比先于捕收剂添加时的高。邱仙辉等[47-48]研究了多糖类大分子有机抑制剂(羧甲基纤维素、可溶性淀粉、磷酸酯淀粉、古尔胶)、含苯环大分子有机抑制剂(木质素磺酸钠、鞣酸、腐殖酸钠)和小分子有机抑制剂(焦性没食子酸和巯基乙酸)与乙基黄药的加药顺序对黄铜矿、方铅矿、黄铁矿及铜离子活化的闪锌矿浮选的影响。结果表明，先加入多糖类大分子有机抑制剂对四种硫化矿物具有不同程度的抑制作用，但多糖类大分子有机抑制剂对已吸附了乙基黄药的硫化矿物基本没有抑制作用；含苯环大分子有机抑制剂以及小分子有机抑制剂不论先于乙基黄药加入还是后于乙基黄药加入，都对四种硫化矿物具有不同的抑制作用。谭欣等[49-50]研究发现，在以乙硫氮(DTC)作捕收剂、阳离子瓜尔胶(CGG)作调整剂的方铅矿与闪锌矿浮选体系中，CGG后于DTC添加更有利于铅锌浮选分离。如图2所示，DTC在方铅矿表面表现出强吸附，而在闪锌矿表面吸附较弱。相比之下，CGG在方铅矿和闪锌矿表面均有吸附，且在闪锌矿表面的吸附密度更高。同时，预先添加CGG对DTC在方铅矿表面的吸附有轻微的抑制作用；而当CGG在DTC之后添加时，这种抑制作用减弱。因此，在使用DTC进行方铅矿和闪锌矿的浮选分离时，先加入捕收剂DTC、后加入抑制剂CGG，有利于铅锌的高效浮选分离。相应地，DTC先于CGG的顺序添加显著提高了铅锌

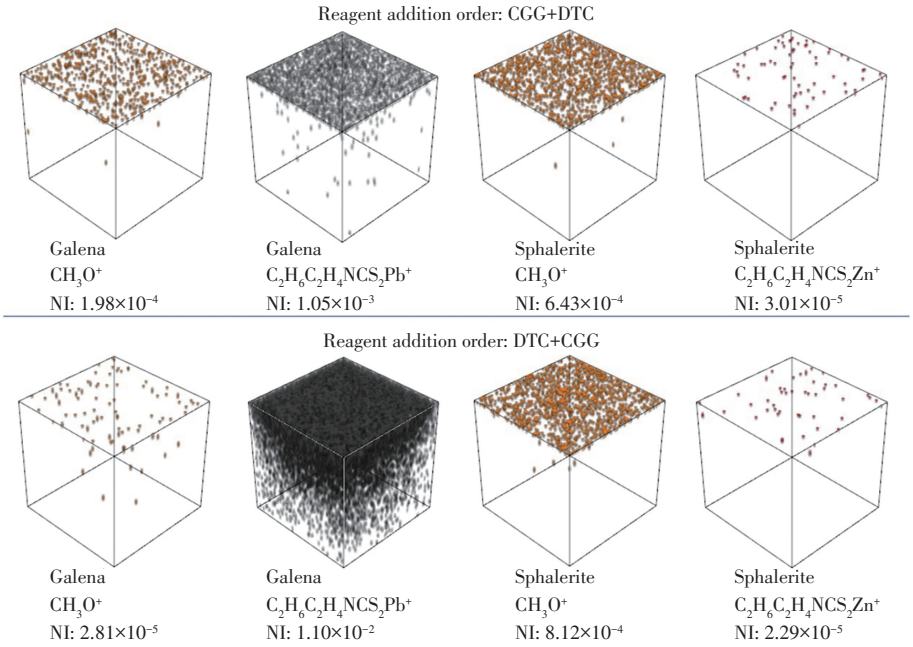


图2　不同加药顺序处理后矿物表面ToF-SIMS刻蚀分析三维图谱[50]

Fig. 2　3D images of fragment ions obtained from ToF-SIMS etching analysis on mineral surface treated by different reagent addition order[50]

分离效率。在方铅矿-闪锌矿浮选体系中，CGG在DTC之后添加，比在其之前添加，铅锌分离的选择性指数提高了3.07。作者进一步指出，捕收剂DTC在方铅矿表面的吸附受CGG的影响而减弱，从而进一步增大了方铅矿与闪锌矿之间可浮性的差异。

DP115是一种改性聚丙烯酰胺基有机高分子抑制剂，其结构中富含亲水基-酰胺基团和亲固基团-硫脲基团。谭欣等[39,51]系统性研究了DP115与Z-200在黄铜矿与闪锌矿(或方铅矿)浮选体系作用机制。结果表明，Z-200在黄铜矿表面表现出强吸附，在方铅矿或闪锌矿表面吸附较弱；而DP115在方铅矿或闪锌矿表面吸附较强，在黄铜矿表面吸附较弱。因此，DP115和Z-200在黄铜矿、方铅矿和闪锌矿表面的吸附行为，会因加药顺序的不同而产生显著差异。在Z-200之后加入DP115，会增强Z-200在黄铜矿表面的优先吸附，同时减少其在方铅矿和闪锌矿表面的吸附。因此，捕收剂Z-200在黄铜矿表面的吸附受DP115的影响而减弱，从而进一步增大了黄铜矿与闪锌矿(或方铅矿)之间的可浮性差异，实现了有效的浮选分离。在黄铜矿-闪锌矿、黄铜矿-方铅矿浮选体系中，DP115在Z-200之后添加，比在其之前添加，铜锌、铜铅分离的选择性指数分别提高了10.09、4.88。

从以上研究发现，对于硫化矿分离，特别是涉及有机抑制剂时，“先捕收剂，后抑制剂”的顺序通常是更优的选择。该顺序允许捕收剂优先、稳定地吸附在目的矿物表面，后续添加的抑制剂则主要作用于未受捕收剂有效保护的非目的矿物表面，或“清洗”其弱吸附的捕收剂，从而实现高选择性分离。

4 加药顺序对硫化矿与脉石分离的影响

邱仙辉[47]研究了古尔胶与乙基黄药的添加顺序对三种硫化矿物(黄铜矿、方铅矿和黄铁矿)与方解石的分离影响。结果表明，先加入乙基黄药再加入古尔胶，能够在不影响精矿品位的情况下减小古尔胶对三种硫化矿物的抑制作用。硫化铜镍矿中常伴生易浮的滑石、蛇纹石等镁硅酸盐脉石。蛇纹石、滑石等镁硅酸盐矿物天然可浮性强且吸附能力强，传统“先抑制剂后捕收剂”的加药方式常导致硫化矿与脉石一同被抑制，会严重干扰铜镍硫化矿物的浮选，并使精矿中MgO含量升高，对后续的冶炼过程产生不利影响。龙涛等[52-53]发现，在戊基黄原酸钾(PAX)之后加入瓜尔胶，能够显著改善铜镍硫化矿物的浮选效果，并降低蛇纹石、滑石等含镁脉石矿物的回收率。在PAX发生分子间组装后，瓜尔胶在黄铁矿表面的吸附明显减少；而在滑石表面，瓜尔胶在浮选剂分子间组装前后的吸附变化不显著。因此，PAX与瓜尔胶在矿物表面的分子间组装，增强了PAX在目标矿物上的吸附，同时提高了瓜尔胶对脉石矿物的选择性。与此同时，邓杰[54]研究证实，采用戊基黄药、羧甲基纤维素与瓜尔胶依次投加的强化浮选工艺，处理镍品位0.53%、铜品位0.27%的低品位镍硫化矿可取得良好成效。最终所得精矿镍品位达5.68%、铜品位3.14%，镍、铜回收率分别为80.23%与88.05%。相较哈密天龙镍业原有生产工艺，两项指标分别提升3.04%和9.92%。羧甲基纤维素(CMC)是一种常用的抑制剂，广泛应用于促进硫化矿物与脉石的浮选分离。然而，工业实践表明，传统的CMC在戊基黄药(PAX)之前添加的加药顺序，无法有效实现硫化物矿物与层状镁硅酸盐脉石的分离。冯博等[55]发现，CMC能同时吸附在黄铁矿和绿泥石表面，而捕收剂PAX则主要吸附在黄铁矿表面。因此，预先添加CMC必然会干扰后续PAX的吸附。戊基黄药(PAX)与羧甲基纤维素(CMC)的添加顺序对戊基黄药在黄铁矿表面的吸附量有显著影响。当CMC在PAX之前添加时，PAX的吸附量低于先加PAX时的吸附量。相比之下，PAX在绿泥石表面无吸附，而CMC对PAX在绿泥石上的吸附影响很小。上述研究表明，在硫化矿与易浮脉石分选作业中，基于先添加捕收剂、后添加羧甲基纤维素、瓜尔胶等高分子有机抑制剂，可显著提升分离效果，进而有效抑制脉石上浮并降低精矿氧化镁含量。

5 结论与展望

5.1 结论

加药顺序是影响浮选选择性的关键操作变量，其效果取决于特定“矿物-捕收剂-调整剂”三元体系中界面相互作用的竞争与协同关系。

在多数涉及有机大分子抑制剂或需要强化有用矿物捕收的体系中(如硫化矿分离、硫化矿与脉石分离、部分氧化矿分离)，“先捕收剂，后调整剂”的顺序往往能获得更好的选择性指标。其核心机理在于保障目的矿物优先疏水化，减弱后续调整剂对其的不利影响，同时使调整剂更选择性地作用于脉石矿物。

当调整剂在脉石矿物表面的吸附极为牢固且能完全阻止捕收剂吸附时(如硅酸钠对菱铁矿)，“先调整剂，后捕收剂”的顺序依然有效。此外，金属离子与捕收剂预先混合形成金属有机配合物，是提高氧化矿捕收选择性的有效手段。

5.2　展望

机理研究的深入：未来需借助更多原位、实时的表面分析技术(如原位AFM、SFG、在线光谱等)，在分子层面揭示加药顺序动态改变过程中，药剂在矿物/溶液界面的吸附动力学、构型演变及竞争置换过程。

药剂的分子设计：基于“顺序效应”机理，可定向设计新型调整剂或捕收剂分子。例如，设计对加药顺序响应更敏感的高分子抑制剂，或开发能与特定调整剂产生“时序协同效应”的捕收剂。

智能浮选与过程控制：将加药顺序作为一个动态优化变量，结合在线监测与反馈系统，发展自适应加药策略。针对矿石性质波动，实时优化不同浮选回路或作业段的加药顺序，实现浮选过程的智能调控与高效稳定运行。

体系扩展与应用：当前研究多集中于二元混合矿物或简单混合矿，未来应加强对实际复杂多金属矿石体系的研究，考察多药剂、多段加药顺序的交互影响，推动该研究成果从实验室走向工业应用。

参考文献

[1] 姜广大，王常任，李艳军. 石油磺酸钠浮选铁矿工业试验中的几个问题分析[J]. 金属矿山，2004，33(增刊1)：364-367.
Jiang Guangda，Wang Changren，Li Yanjun. Analysis of several problems in industrial test on iron ore flotation using petrolemn sodium sulfonate[J]. Metal Mine，2004，33(Sl)：364-367.

[2] Liu Qi，Laskowski J S. The role of metal hydroxides at mineral surfaces in dextrin adsorption，Ⅱ：chalcopyrite-galena separations in the presence of dextrin[J]. International Journal of Mineral Processing，1989，27(1/2)：147-155.

[3] Wiese J，Harris P，Bradshaw D. Investigation of the role and interactions of a dithiophosphate collector in the flotation of sulphides from the Merensky reef[J]. Minerals Engineering，2005，18(8)：791-800.

[4] Wiese J，Harris P，Bradshaw D. The influence of the reagent suite on the flotation of ores from the Merensky reef[J]. Minerals Engineering，2005，18(2)：189-198.

[5] Wiese J，Harris P，Bradshaw D. The effect of the reagent suite on froth stability in laboratory scale batch flotation tests[J]. Minerals Engineering，2011，24(9)：995-1003.

[6] 谢广元. 选矿学[M]. 徐州：中国矿业大学出版社，2001：388-514.
Xie Guangyuan. Mineral processing[M]. Xuzhou：China University of Mining & Technology Press，2001：388-514.

[7] 孟进. 选煤厂高泥化煤泥水絮凝沉降试验及应用研究[J]. 山东煤炭科技，2026，44(2)：182-186.
Meng Jin. Flocculation sedimentation experiment of highly muddy slime water and its application research in coal preparation plant[J]. Shandong Coal Science and Technology，2026，44(2)：182-186.

[8] 刘炯天，张明青，曾艳. 不同类型黏土对煤泥水中颗粒分散行为的影响[J]. 中国矿业大学学报，2010，39(1)：59-63.
Liu Jiongtian，Zhang Mingqing，Zeng Yan. Effects of different type clays on the dispersion of fine particles in coal slurry[J]. Journal of China University of Mining & Technology，2010，39(1)：59-63.

[9] 徐东方，程敢，李大虎，等. 抑制剂在赵各庄矿业分公司选煤厂浮选中的应用研究[J]. 选煤技术，2013(1)：35-38，41.
Xu Dongfang，Cheng Gan，Li Dahu，et al. The application of depressing agent in coal flotation in Zhaogezhuang colliery coal preparation plant[J]. Coal Preparation Technology，2013(1)：35-38，41.

[10] 朱志波. 硅酸钠对高灰煤泥浮选影响研究[J]. 中国煤炭，2017，43(5)：94-98.
Zhu Zhibo. Influence of sodium silicate on high-ash coal slime flotation[J]. China Coal，2017，43(5)：94-98.

[11] 李大虎，王建忠，荣令坤，等. 硅酸钠强化煤和蒙脱石浮选分离效果的试验研究[J]. 选煤技术，2019(6)：10-15.
Li Dahu，Wang Jianzhong，Rong Lingkun，et al. Experimental study of the effect of sodium silicate on separation of montmorillonite in flotation of coal[J]. Coal Preparation Technology，2019(6)：10-15.

[12] 李红名，邓小伟，赵泽亚，等. 煤炭深度脱灰技术研究进展[J]. 选煤技术，2022，50(4)：6-10.
Li Hongming，Deng Xiaowei，Zhao Zeya，et al. Research progress of in-depth coal deashing technologies[J]. Coal Preparation Technology，2022，50(4)：6-10.

[13] 沙杰，谢广元，李晓英，等. 细粒煤选择性絮凝分选试验研究[J]. 煤炭科学技术，2012，40(3)：118-121.
Sha Jie，Xie Guangyuan，Li Xiaoying，et al. Experiment study on selective flocculation separation of fine particle coal[J]. Coal Science and Technology，2012，40(3)：118-121.

[14] 田小鹏. 聚丙烯酰胺对细粒煤泥浮选和过滤的影响[J]. 洁净煤技术，2006，12(1)：28-31.
Tian Xiaopeng. Influence of PAM on flotation and filtration of fine slime coal[J]. Clean Coal Technology，2006，12(1)：28-31.

[15] Ren Yaxin，Zhang Zhijun. Effect of different addition

orders of petrochemical by-product-based mixed collectors on coal flotation[J]. Separation Science and Technology, 2025, 60(6): 700-710.

[16] 陈经华. 会泽铅锌矿硫化矿等可浮异步浮选及氧化矿浮选基础研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2006.
Chen Jinghua. Basic research on floatable asynchronous flotation of sulfide ore and oxide ore in Huize lead-zinc mine[D]. Shenyang: Northeastern University, 2006.

[17] 陈经华, 孙传尧. 月桂胺浮选体系中菱锌矿和异极矿的浮游性研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2006(2): 45-47.
Chen Jinghua, Sun Chuanyao. The research on floatability of mithsonite and hemimorphite in the flotation system of laurylamine[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2006(2): 45-47.

[18] 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, 38(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, 38(1): 42-47, 53.

[19] Han Haisheng, Liu Wenli, Hu Yuehua, et al. A novel flotation scheme: selective flotation of tungsten minerals from calcium minerals using Pb-BHA complexes in Shizhuyuan[J]. Rare Metals, 2017, 36(6): 533-540.

[20] Yue Tong, Han Haisheng, Hu Yuehua, et al. New insights into the role of Pb-BHA complexes in the flotation of tungsten minerals[J]. JOM, 2017, 69(11): 2345-2351.

[21] Han Haisheng, Hu Yuehua, Sun Wei, et al. Novel catalysis mechanisms of benzohydroxamic acid adsorption by lead ions and changes in the surface of scheelite particles[J]. Minerals Engineering, 2018, 119: 11-22.

[22] Han Haisheng, Hu Yuehua, Sun Wei, et al. Fatty acid flotation versus BHA flotation of tungsten minerals and their performance in flotation practice[J]. International Journal of Mineral Processing, 2017, 159: 22-29.

[23] 罗红莹, 张英, 蔡教忠, 等. 硝酸铅对水杨羟肟酸浮选锡石性能的影响[J]. 矿产综合利用, 2021, 42(2): 27-32.
Luo Hongying, Zhang Ying, Cai Jiaozhong, et al. Effect of lead on the flotation performance of cassiterite by salicylhydroxamic acid[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021, 42(2): 27-32.

[24] 谢紫旋. 苯甲羟肟酸与Pb^{2+}预混合/顺序添加对白钨矿浮选效果差异的界面机制[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2025.
Xie Zixuan. The interfacial mechanism of the difference in the flotation effect of scheelite by pre-mixing/sequential addition of benzohydroxamic acid and Pb^{2+}[D]. Changsha: Central South University of Forestry & Technology, 2025.

[25] 孙文娟. 钙-脂肪酸胶体捕收剂强化含钙矿物浮选分离基础研究[D]. 长沙: 中南大学, 2025.
Sun Wenjuan. Basic study on strengthening flotation separation of calcium-containing minerals with calcium-fatty acid colloidal collector[D]. Changsha: Central South University, 2025.

[26] 唐丕, 冯起贵, 沈建民. 软锰矿和赤铁矿的浮选分离[J]. 金属矿山, 1987, 16(10): 23-27.
Tang Pi, Feng Qigui, Shen Jianmin. Flotation separation of pyrolusite and hematite[J]. Metal Mine, 1987, 16(10): 23-27.

[27] 杜岩. 烷胺双甲基膦酸浮选金红石的研究[J]. 矿冶工程, 1993, 13(2): 34-37, 72.
Du Yan. Flotation separation of rutile using alkyl amine dimethyl phosphonic acid[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 1993, 13(2): 34-37, 72.

[28] 王青, 刘承宪. 菱锰矿与菱铁矿的浮选分离及其作用机理研究[J]. 金属矿山, 1993, 22(6): 39-43.
Wang Qing, Liu Chengxian. Study on the separation of rhodochrosite from siderite by flotation and its mechaniism[J]. Metal Mine, 1993, 22(6): 39-43.

[29] 刘方, 孙传尧. 调整剂和油酸钠添加顺序对硅酸盐矿物浮选的影响[J]. 金属矿山, 2011, 40(3): 90-94.
Liu Fang, Sun Chuanyao. Influence of regulator and the adding order of sodium oleate to the flotation of silicate minerals[J]. Metal Mine, 2011, 40(3): 90-94.

[30] 刘方, 孙传尧. 无机阴离子与十二胺捕收剂添加顺序对硅酸盐矿物浮选的影响[J]. 中国矿业, 2011, 20(5): 71-74.
Liu Fang, Sun Chuanyao. The effects of inorganic anions and collector's different addition orders for the flotation of silicate minerals with dode-canamine as collector[J]. China Mining Magazine, 2011, 20(5): 71-74.

[31] 刘方, 孙传尧. 金属阳离子与十二胺添加顺序对硅酸盐矿物浮选的影响[J]. 有色金属(选矿部分), 2011(4): 58-60, 63.
Liu Fang, Sun Chuanyao. Effects of different adding sequences of metal cations and collectors on flotation of silicate minerals[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2011(4): 58-60, 63.

[32] 徐诗佟. 白钨矿与方解石、萤石常温浮选分离工艺及机理研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2025.
Xu Shitong. Study on flotation separation process and

mechanism of scheelite from calcite and fluorite at room temperature[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2025.

[33] Du Yusheng, Meng Qingyou, Yuan Zhitao, et al. Effect of the adding order of sulfuric acid on the flotation behaviors of ilmenite and titanaugite and its functional mechanism[J]. Minerals Engineering, 2023, 199: 108116. DOI: 10.1016/j.mineng.2023.108116.

[34] 刘世伟，刘慧纳，张洪恩. 用水解聚丙烯酰胺与表面活性剂提高赤铁矿絮凝选择性的研究[J]. 金属矿山，1985，14(7)：29-33，55.
Liu Shiwei, Liu Huina, Zhang Hongen. Study on improving flocculation selectivity of hematite by using hydrolyzed polyacrylamide and surfactant[J]. Metal Mine, 1985, 14(7): 29-33, 55.

[35] Moudgil B M, Somasundaran P. Effect of interactions between sulfonated polyacrylamide and sodium dodecylsulfonate-dodecylamine hydrochloride on adsorption[J]. Colloids and Surfaces, 1985, 13: 87-101.

[36] 张艺扬，周伟光，孙伯柠，等. 植酸十二钠对萤石与方解石浮选的影响[J]. 中南大学学报(自然科学版)，2025，56(5)：1738-1748.
Zhang Yiyang, Zhou Weiguang, Sun Boning, et al. Effects of sodium phytate on flotation of fluorite and calcite[J]. Journal of Central South University(Science and Technology), 2025, 56(5): 1738-1748.

[37] 郑英杰. 铝土矿反浮选过程中十二胺与淀粉的交互作用研究[D]. 郑州：郑州大学，2025.
Zheng Yingjie. Study on interaction between dodecylamine and starch in reverse flotation of bauxite[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2025.

[38] 沈卫卫，万玲，刘晓玮. 乌拉根硫化铅锌矿提高锌回收率的试验研究[J]. 有色金属(选矿部分)，2014(2)：12-15.
Shen Weiwei, Wan Ling, Liu Xiaowei. Research on the improving the zinc recovery from wulagen Pb-Zn sulphide ore[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2014(2): 12-15.

[39] 谭欣. 调整剂与捕收剂加药顺序对典型硫化矿物浮选分离的影响[D]. 北京：北京科技大学，2020.
Tan Xin. Study on effect of addition order of regulators and collectors on flotation separation of typical sulfide minerals[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2020.

[40] 谭欣，孙传尧. 乙硫氮作捕收剂时无机调整剂加药顺序对典型硫化矿物浮选的影响[J]. 有色金属(选矿部分)，2021(5)：150-158.
Tan Xin, Sun Chuanyao. Effect of inorganic regulators adding order on flotation of typical sulfide minerals with diethyldithiocarbamate as collector[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2021(5): 150-158.

[41] 谭欣，朱阳戈，孙传尧，等. 硫酸锌添加顺序对乙硫氮在方铅矿和闪锌矿表面吸附的影响[J]. 有色金属工程，2022，12(12)：76-86.
Tan Xin, Zhu Yangge, Sun Chuanyao, et al. Influence of the addition orders of zinc sulfate on adsorption of diethyldithiocarbamate in the surfaces of galena & sphalerite[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2022, 12(12): 76-86.

[42] 刘建英. 捕收剂预吸附对铜铅锌硫化矿氧化-分离的影响研究[D]. 赣州：江西理工大学，2024.
Liu Jianying. Study on the effect of preadsorption of collectors on the oxidation separation of copper lead zinc sulfide ores[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2024.

[43] Chen Yuangan, Feng Bo, Zhong Chunhui, et al. Effect and mechanism of the xanthate/H_2O_2 addition order on flotation separation of chalcopyrite and sphalerite[J]. Minerals Engineering, 2022, 188: 107851. DOI: 10.1016/j.mineng.2022.107851.

[44] Subramanian R K R. Effect of guar gum on selective separation of sphalerite from galena by flotation[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy IMM Transactions section C, 1999, 108: C1-C7.

[45] Allison S A, O′Connor C T. An investigation into the flotation behaviour of pyrrhotite[J]. International Journal of Mineral Processing, 2011, 98(3/4): 202-207.

[46] Boulton A, Fornasiero D, Ralston J. Depression of iron sulphide flotation in zinc roughers[J]. Minerals Engineering, 2001, 14(9): 1067-1079.

[47] 邱仙辉. 典型有机抑制剂在硫化矿浮选中的作用机理与应用研究[D]. 北京：北京科技大学，2014.
Qiu Xianhui. Research on the Mechanism and application of typical organic depressants in sulfides flotation[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2014.

[48] 邱仙辉，孙传尧. 古尔胶和鞣酸添加方式对硫化矿浮选的影响[J]. 北京科技大学学报，2014，36(3)：283-288.
Qiu Xianhui, Sun Chuanyao. Influence of the addition orders of guar gum and tannic acid on sulfide flotation[J]. Chinese Journal of Engineering, 2014, 36(3): 283-288.

[49] 谭欣，孙传尧. 乙硫氮作捕收剂时有机调整剂加药顺序对典型硫化矿物浮选的影响[J]. 有色金属(选矿部分)，2023(3)：83-93.
Tan Xin, Sun Chuanyao. Effect of adding order of organic regulators on flotation of typical sulfide minerals

using diethyldithiocarbamate as collector[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2023(3): 83-93.

[50] Tan Xin, Zhu Yangge, Sun Chuanyao, et al. Adding cationic guar gum after collector: a novel investigation in flotation separation of galena from sphalerite[J]. Minerals Engineering, 2020, 157: 106542. DOI: 10.1016/j.mineng.2020.106542.

[51] 谭欣, 孙传尧. 有机调整剂DP115添加顺序对Z-200在黄铜矿和闪锌矿表面吸附的影响[J]. 有色金属工程, 2024, 14(7): 101-108.
Tan Xin, Sun Chuanyao. Influence of the adding orders of organic regulator DP115 on adsorption of Z-200 on the surfaces of chalcopyrite & sphalerite[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2024, 14(7): 101-108.

[52] 龙涛. 硫化铜镍矿浮选中镁硅酸盐矿物强化分散-同步抑制的理论及技术研究[D]. 长沙: 中南大学, 2011.
Long Tao. Theoretical and technical study on enhanced dispersion-synchronous inhibition of magnesium silicate minerals by copper-nickel sulfide ore flotation[D]. Changsha: Central South University, 2011.

[53] Long Tao, Xiao Wei, Yang Wei. The effect of molecular assembly between collectors and inhibitors on the flotation of pyrite and talc[J]. Royal Society Open Science, 2019, 6(10): 191133. DOI: 10.1098/rsos.191133.

[54] 邓杰. 低品位硫化镍矿中含镍硫化矿物同步疏水的理论与技术研究[D]. 长沙: 中南大学, 2012.
Deng Jie. The synchronous hydrophobic theory and technology of nickel-bearing sulfide minerals in low-grade nickel sulfide ore[D]. Changsha: Central South University, 2012.

[55] 冯博, 冯其明, 卢毅屏. 捕收剂预吸附对硫化矿与硅酸盐分离的影响[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(11): 2879-2884.
Feng Bo, Feng Qiming, Lu Yiping. Influence mechanism of collector pre-adsorption on separation of sulphide from silicate[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(11): 2879-2884.

(本文编辑 汪东芳)

【缅怀寄语】

惊闻恩师孙传尧院士仙逝，悲痛难抑。作为您的学生，此刻提笔，满纸皆是回忆与不舍。

关于您的记忆，最多的是博士论文的探讨与交流。学生的论文进展和毕业，始终是您最牵挂的事。您常说："读博士三分之一为自己，三分之一为单位，三分之一为国家。"您治学的严谨近乎苛刻，论文中一个数据的出处、一处引用的规范，乃至标点符号的使用，您都会逐条核对、细致批注，从未有过半分不耐烦。每篇论文初稿，您都会在每一页用您特有的字迹密密麻麻地批注修改；每次进展汇报，您都会对每个学术观点仔细推敲。您说："我的学生论文水平起码要达到中上水平。"从您身上看到的严谨求实的治学态度，谦逊宽容的胸怀，全情投入的敬业精神，诸多高贵品格，值得我们终生学习。最令我感念的，是您身上那份纯粹。身为工程院院士，您始终以一名普通选矿人的标准要求自己，经常深入矿山一线，言谈间没有半点架子。您一生热爱矿冶事业，也确实将一生奉献给了矿冶事业。您是业界公认的学术泰斗，更是几代选矿人心中不灭的灯塔。您用一生诠释了什么叫"把论文写在祖国大地上"。而今先生远行，但您留下的学术积淀和精神火种，早已在无数选矿人心中生根发芽。

学生定当谨记教诲，以您为镜，在选矿这条路上沉心笃行，不负师恩，不负此生。

——谭 欣