

硅酸钠对含钙矿物浮选行为的影响及作用机理

张 英^{1,2}, 胡岳华³, 王毓华³, 文书明^{1,2}

(1. 昆明理工大学 省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 昆明 650093;

2. 昆明理工大学 国土资源工程学院, 昆明 650093;

3. 中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙 410083)

摘 要:以白钨矿、萤石和方解石为研究对象,通过单矿物浮选试验、动电位测试及XPS能谱分析,研究硅酸钠对含钙矿物浮选行为的影响及作用机理。浮选实验结果表明:在捕收剂731的作用下,pH值为9.7~10.3、硅酸钠浓度高于2.5 g/L时,白钨矿的回收率大于80%,而萤石和方解石的回收率分别低于10%和26%。Zeta电位检测结果表明:硅酸钠与矿物作用后,萤石和方解石的Zeta电位明显负移,而白钨矿的Zeta电位改变较小,说明硅酸钠更容易在萤石和方解石表面发生吸附。XPS能谱分析显示:硅酸钠与矿物作用后,在萤石和方解石表面出现了Si 2p特征峰,并且其相对含量分别为6.81%和4.72%,而Si在白钨矿表面的相对浓度仅为0.35%;同时,白钨矿、萤石和方解石表面的Ca 2p_{3/2}结合能偏移量分别为0.26、0.41和0.55 eV,说明硅酸钠在白钨矿表面可能发生了物理吸附,而在萤石和方解石表面发生了强烈的化学吸附。因此,硅酸钠能选择性抑制萤石和方解石,有效地分离白钨矿与萤石和方解石。

关键词:白钨矿;萤石;方解石;硅酸钠;浮选;吸附

中图分类号:TD913

文献标志码:A

Effects of sodium silicate on flotation behavior of calcium-bearing minerals and its mechanism

ZHANG Ying^{1,2}, HU Yue-hua³, WANG Yu-hua³, WEN Shu-ming^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization,

Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

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

Abstract: The flotation behavior and mechanism of sodium silicate on scheelite, fluorite and calcite were investigated by flotation tests, Zeta potential and XPS. The flotation experiment results show that the recovery of scheelite is higher than 80%, but the recoveries of fluorite and calcite are less than 10% and 26%, respectively, when Na₂SiO₃ dosage is greater than 2.5 g/L with collector 731 in the pH range of 9.7–10.3. The results of Zeta potential measurement show that Zeta potentials of scheelite shift negatively a little, however, the Zeta potentials of fluorite and calcite shift to more negative values in presence of sodium silicate, which indicates that sodium silicate is more easily adsorbed on the surface of fluorite and calcite. The results of XPS show that the Si 2p peaks are found on the surface of fluorite and calcite in presence of sodium silicate, and Si relative contents are 6.81% and 4.72%, respectively, but the Si relative concentration on the scheelite surface is only 0.35%, and Ca 2p_{3/2} binding energy shifts of scheelite, fluorite and calcite are 0.26, 0.41 and 0.55 eV, respectively. According to the results of XPS, it can be concluded that sodium silicate is adsorbed on the scheelite surface by physical adsorption, but it is absorbed on the fluorite and calcite surface by chemical adsorption. Therefore, sodium silicate can be used to separate scheelite from fluorite and calcite for selective depression fluorite and calcite.

Key words: scheelite; fluorite; calcite; sodium silicate; flotation; adsorption

基金项目: 国家“十二五”科技支撑计划资助项目(2012BAB10B05); 昆明理工大学2013年度校人才培养项目(KKSY201321123); 昆明理工大学分析测试基金资助项目(20140910)

收稿日期: 2014-01-03; **修订日期:** 2014-04-28

通信作者: 王毓华, 教授, 博士; 电话: 0731-88830545; E-mail: wangyh@mail.csu.edu.cn

白钨矿-含钙脉石矿物型矿物的浮选分离是典型的含钙矿物浮选分离体系,目前,人们针对该类型的矿石进行了大量的研究工作^[1-2]。由于该类白钨矿浮选的技术难点是嵌布粒度细、品位低、伴生矿物复杂^[3-5],其中主要难题是白钨矿与萤石、方解石等含钙脉石矿物的分离,它们的表面化学性质相近,晶格中存在同质阳离子(Ca^{2+}),与浮选药剂间有很高的反应活性,因此,药剂对矿物的选择性较低。高效使用调整剂和捕收剂成为解决该类型含钙矿物浮选分离的一种主要方法^[6-9]。水玻璃是浮选非硫化矿或某些硫化矿常用的抑制剂,对石英、硅酸盐等脉石矿物有良好的抑制作用^[10-13];当用脂肪酸作为捕收剂时,水玻璃常用作萤石、方解石等脉石矿物的选择性抑制剂^[14-17],其主要有效成分是硅酸钠,因此,研究水玻璃的有效成分硅酸钠与矿物间的作用机理对解决含钙矿物浮选分离的难题具有重要意义。

本文作者研究含钙矿物为白钨矿、萤石和方解石这3种矿物,通过单矿物浮选试验研究硅酸钠对3种矿物浮选行为的影响,基于动电位测试及X射线光电子能谱分析研究硅酸钠与矿物的作用机理。

1 实验

1.1 矿样和试剂

白钨矿取自青海省同德县克穆达矿业有限公司,方解石和萤石取自长沙矿石粉厂。矿石经手选除杂、陶瓷颚式破碎机破碎和陶瓷球磨机磨矿后,筛分制得粒径小于0.074 mm样品进行单矿物试验。白钨矿、萤石和方解石的纯度分别为93.6%、97.37%和98.6%,均满足纯矿物浮选实验要求,白钨矿和萤石中含有的其他矿物主要为石英,方解石中含有的其他矿物为白云石。当白钨矿、萤石和方解石以质量比1:1:1混合时,混合矿中 WO_3 的含量为19.77%(质量分数)。

实验所用捕收剂731为工业纯,硅酸钠(模数为1)、盐酸和碳酸钠均为化学纯试剂。

1.2 浮选实验

纯矿物浮选实验在XFG挂槽式浮选机中进行,主轴转速为1890 r/min。每次称取3.0 g单矿物放入40 mL浮选槽中,加35 mL蒸馏水,调浆1 min,用HCl或 Na_2CO_3 调节pH值至所需条件,再加入抑制剂搅拌3 min,最后加入捕收剂731搅拌3 min,浮选3 min。泡沫产品和槽内产品分别烘干称量,并计算回收率。

1.3 矿物表面电位测量与XPS能谱分析

采用去离子水将粒度小于2 μm 的白钨矿、萤石和方解石纯矿物样品配成固体含量为0.01%、体积为40 mL的矿浆,用盐酸或碳酸钠调节pH值,加入相应药剂,用磁力搅拌器搅拌8 min,使矿浆充分分散,然后用注射器将分散好的矿浆注入测试管进行测试。测量所用的仪器是美国贝克曼库尔特公司生产的Delsa-440sx Zeta电位仪,测量使用频率为500 Hz,温度为 $(25.0 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 。对每个条件的样品测量3次,取平均值作为测量结果,误差范围在5%以内。

将1 g粒度小于2 μm 的白钨矿、萤石和方解石纯矿物样品加入含有相应药剂的40 mL去离子水溶液中,搅拌30 min,静置30 min,经滴滤(用去离子水冲洗2~3次)、真空干燥后送样进行XPS测试。测试所用仪器为Thermo Fisher Scientific生产的 K_α 1063 X射线光电子能谱仪,X射线源为铝 K_α 微聚集单色器,分析器为180°双聚集半球分析器-128通道检测器,光斑直径为400 μm ,真空度为 1×10^{-7} Pa,分辨率为0.5 eV,仪器误差值为0.3 eV。

2 结果与讨论

2.1 浮选实验结果

当捕收剂731的浓度为75 mg/L时,矿浆pH值对3种矿物浮选回收率的影响如图1(a)所示;添加0.5 g/L抑制剂硅酸钠时,矿浆pH值对3种矿物可浮性的影响如图1(b)所示。

不加硅酸钠时,随着pH值的增加,白钨矿和萤石的回收率基本保持在90%,方解石的回收率为95%左右。对比图1(a)和(b)的可知,当捕收剂为731时,添加浓度为0.5 g/L的硅酸钠对白钨矿和方解石的浮选基本没有抑制作用;而使得萤石在一定程度上受到抑制,特别是中性($\text{pH}=7.5$)及 $\text{pH}>9$ 的碱性条件下萤石的回收率显著降低;在整个实验pH范围内,3种矿物的回收率均大于70%;当pH值为10时,萤石的回收率达到最低值,为75%,故选择 $\text{pH} \approx 10$ 作为硅酸钠浓度实验的pH值。

当pH值为9.7~10.3、捕收剂为731时,硅酸钠浓度对白钨矿、萤石和方解石可浮性的影响如图2所示。

从图2可以看出:当硅酸钠浓度为1.25 g/L时,萤石的回收率达到最低,为10%左右;当硅酸钠浓度增加至2.5 g/L时,方解石的回收率降低至26%,而此时白钨矿的回收率仍然保持在80%以上。由此可见,731作捕收剂、pH值为9.7~10.3、硅酸钠浓度为1.25

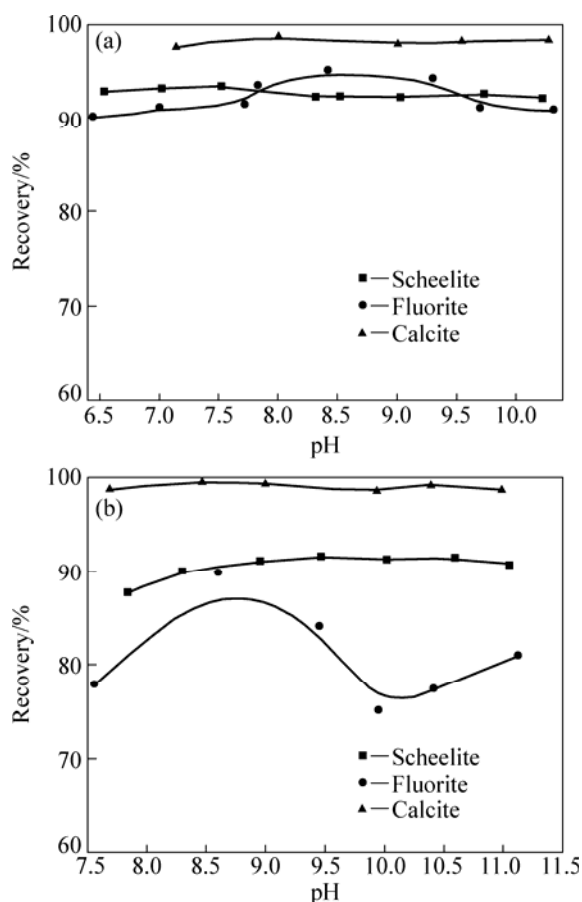


图 1 731 为捕收剂时添加硅酸钠前后矿浆 pH 值对含钙矿物回收率的影响

Fig. 1 Recovery of calcium minerals as function of pH value in presence of collector 731: (a) $\rho(731)=75 \text{ mg/L}$, without Na_2SiO_3 ; (b) $\rho(731)=75 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{Na}_2\text{SiO}_3)=0.5 \text{ g/L}$

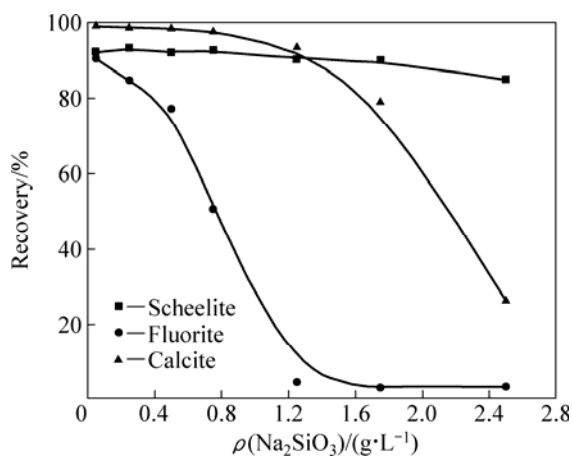


图 2 $\rho(731)=75 \text{ mg/L}$ 、pH 值为 9.7~10.3、731 作捕收剂时硅酸钠浓度对白钨矿、萤石及方解石回收率的影响

Fig. 2 Recoveries of scheelite (a), fluorite (b) and calcite (c) as function of Na_2SiO_3 concentration in presence of collector 731 at $\rho(731)=75 \text{ mg/L}$ and pH value of 9.7~10.3

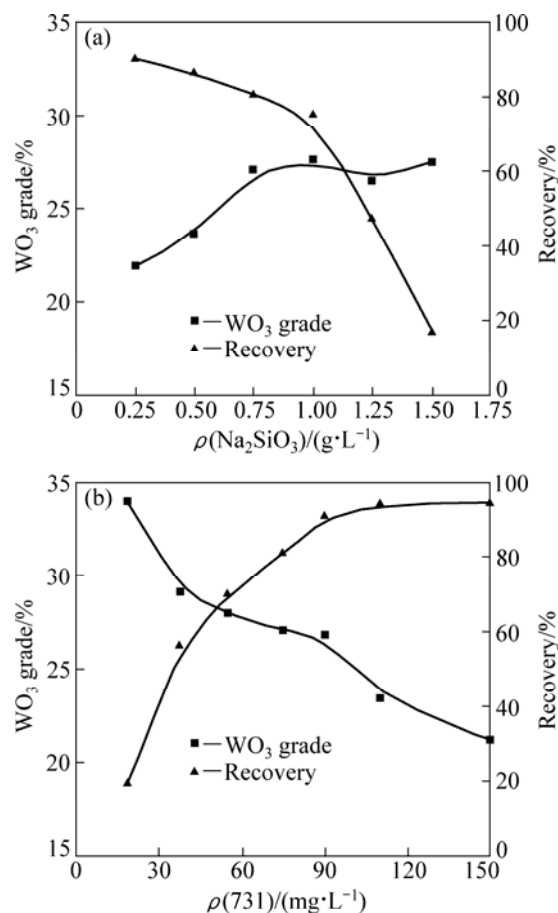


图 3 pH 值为 9.7~10.3 时硅酸钠和 731 浓度对白钨矿、萤石和方解石混合矿(质量比为 1:1:1)分选效果的影响

Fig. 3 Results of flotation separation of scheelite, fluorite and calcite mixture mineral (mass ratio of 1:1:1) as function of concentrations of Na_2SiO_3 or collector 731 and pH value of 9.7~10.3: (a) $\rho(731)=75 \text{ mg/L}$; (b) $\rho(\text{Na}_2\text{SiO}_3)=0.75 \text{ g/L}$

g/L 时, 可能实现白钨矿与萤石的浮选分离; 当硅酸钠浓度增加至 2.5 g/L 时, 可能实现白钨矿与萤石、方解石的浮选分离。

在上述单矿物实验的基础上, 进一步考察了硅酸钠和捕收剂 731 用量对白钨矿、萤石和方解石混合矿(质量比为 1:1:1)浮选分离指标的影响, 结果见图 3。

从图 3(a)可以看出: 对于质量比为 1:1:1 的白钨矿、萤石和方解石混合矿, 当捕收剂 731 浓度为 75 mg/L、pH 值为 9.7~10.3 时, 随着硅酸钠浓度的增加, 精矿中 WO_3 的品位逐渐增加至 27% 后趋于平稳; 回收率先基本保持不变, 但硅酸钠用量大于 0.75 g/L 时回收率急剧下降; 因此, 硅酸钠的最佳用量应为 0.75 g/L, 此时精矿中 WO_3 的品位为 27%, 回收率为 80.78%。图 3(b)中捕收剂 731 用量实验表明, 当硅酸钠用量为 0.75 g/L、pH 值为 9.7~10.3 时, 随着 731 浓

度的增加,精矿中 WO_3 的品位逐渐降低,回收率逐步增加。综合考虑,当 731 用量为 90 mg/L 时,三元混合矿浮选分离的指标最优,精矿中 WO_3 的品位为 26.75%,回收率为 90.7%。由此进一步说明硅酸钠能有效地分离白钨矿与萤石和方解石。

2.2 理论分析与讨论

2.2.1 矿物的表面电性

为了探讨硅酸钠对萤石和方解石的选择性抑制机理,分别测定了白钨矿、萤石和方解石在去离子水、硅酸钠体系中矿物表面动电位与 pH 值的关系,结果分别如图 4(a)、(b)和(c)所示。

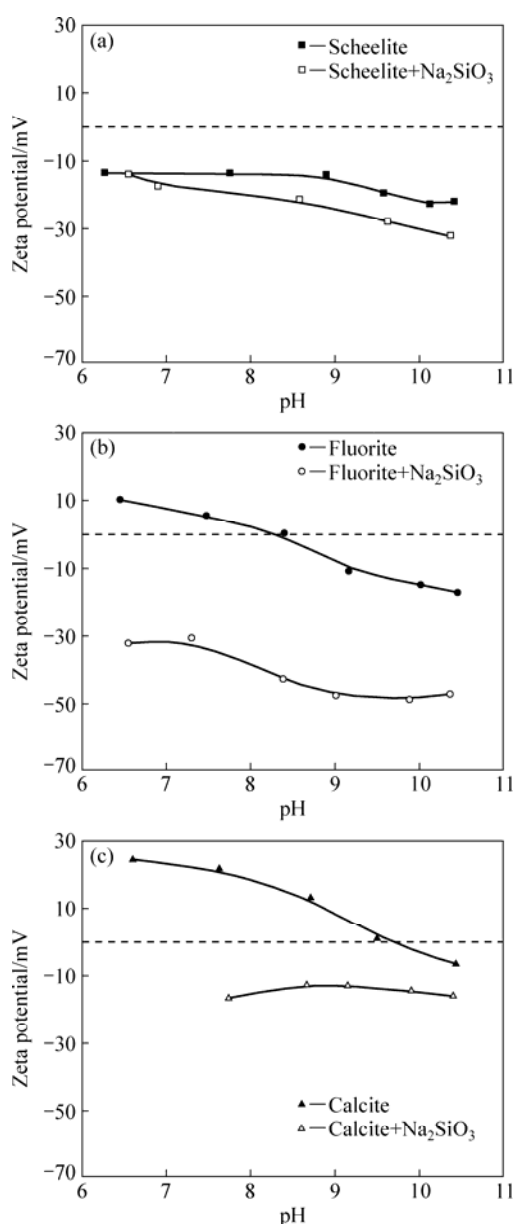


图4 pH值对白钨矿、萤石和方解石表面动电位的影响

Fig. 4 Zeta potentials of scheelite (a), fluorite (b) and calcite (c) as function of pH value

图4的测试结果表明:在去离子水中,白钨矿表面在所研究的pH范围内荷负电,随着pH值的增加而不断负移,未出现零电点。随着pH值的增加,萤石表面的动电位逐渐向负方向移动,当 $\text{pH}=8.5$ 时,萤石表面的动电位为零,当 $\text{pH}<8.5$ 时,萤石表面荷正电, $\text{pH}>8.5$ 时,萤石表面荷负电。方解石的零电点 $\text{pH}_{\text{PZC}}=9.5$,当 $\text{pH}<9.5$ 时,方解石表面荷正电; $\text{pH}>9.5$ 时,方解石表面荷负电。

动电位测试结果表明:硅酸钠在带负电的白钨矿表面吸附并使其Zeta电位略微负移,显著改变萤石和方解石的Zeta电位,使得两种矿物表面带负电,这说明硅酸钠在萤石和方解石表面发生了强烈的化学吸附。加入硅酸钠后萤石和方解石电位负移的程度远大于白钨矿的,根据硅酸钠在溶液中的化学行为分析,矿物表面吸附了大量带负电荷的 $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ 离子, $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ 在矿物表面吸附后,使矿物强烈亲水,从而起到抑制作用^[18-19]。 $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ 在萤石和方解石表面的吸附量大于在白钨矿表面的吸附量,从而使得硅酸钠对萤石和方解石的抑制作用远远强于对白钨矿的抑制作用,达到白钨矿与萤石、方解石有效分离的效果。

2.2.2 矿物与硅酸钠作用前后XPS能谱的变化规律

XPS即为X射线光电子能谱,也被称为化学分析用电子能谱(ESCA),是通过测量内层电子结合能的位移来确定元素的化学状态,主要应用于对化学元素的定性分析、表面元素定性或半定量分析及元素化学价态分析等方面,是一种最主要的表面分析方法,广泛应用于化学化工、材料、机械及电子材料等领域。

为了进一步分析硅酸钠与矿物的作用情况,考察了当抑制剂为硅酸钠时,硅酸钠与白钨矿、萤石和方解石反应前后3种矿物XPS能谱的变化情况。

图5所示为经硅酸钠处理前后白钨矿的XPS全谱图;表1所列为白钨矿与硅酸钠作用前后元素的原子轨道结合能。由图5可以看出:白钨矿与硅酸钠作用后未产生新峰,但是各元素的结合能和峰的强度有所变化。表1结果表明,与白钨矿原矿相比,白钨矿与硅酸钠作用后 $\text{Ca } 2\text{p}_{3/2}$ 结合能的化学位移为0.26 eV, $\text{W } 4\text{f}$ 结合能的化学位移为0.1 eV, $\text{O } 1\text{s}$ 结合能的化学位移为0.3 eV,位移值均在仪器误差(0.3 eV)范围之内,说明硅酸钠对白钨矿内层电子的结合能影响很低,由此推测硅酸钠在白钨矿表面的吸附有可能为物理吸附;另外,与硅酸钠作用后,光电子能谱检测到白钨矿表面 $\text{Si } 2\text{p}$ 的相对含量为0.35%,表明硅酸钠在白钨矿表面存在很弱的吸附。

图6所示为萤石经硅酸钠处理前后的XPS全谱图;表2所列为萤石与硅酸钠作用前后元素的原子轨

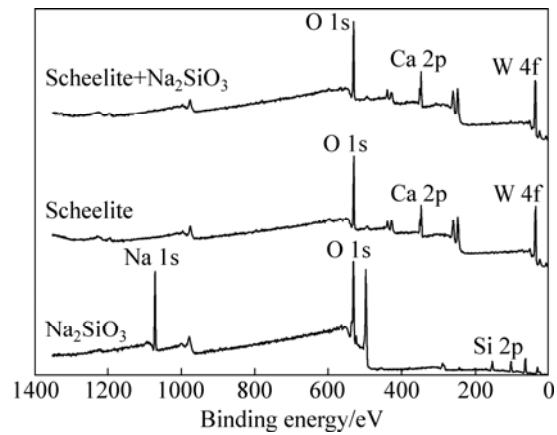


图 5 经硅酸钠处理前后白钨矿的 XPS 全谱图

Fig. 5 XPS patterns of scheelite before and after reacting with Na_2SiO_3

表 1 白钨矿与硅酸钠作用前后元素的原子轨道结合能

Table 1 Binding energy of elements in scheelite before and after reacting with Na_2SiO_3

Mineral	Atomic orbital	Binding energy/eV	Offset/eV
Scheelite	Ca $2p_{3/2}$	346.82	
	W 4f	35.28	
	O 1s	530.28	
Na_2SiO_3	Si 2p	101.7	
	O 1s	531.1	
	Na 1s	1071.19	
Scheelite+ Na_2SiO_3	Ca $2p_{3/2}$	347.08	0.26
	W 4f	35.38	0.1
	O 1s	530.58	0.3
	Si 2p	102.01	0.31
	Na 1s	1071.52	0.33

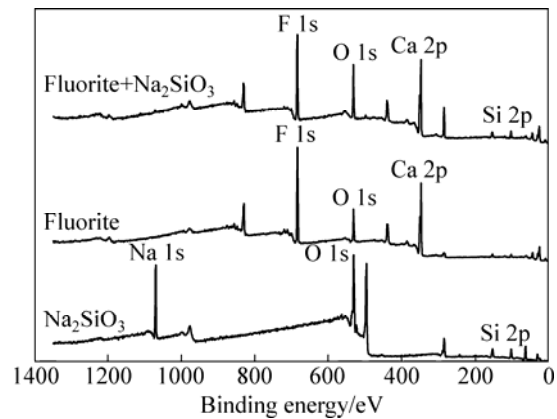


图 6 经硅酸钠处理前后萤石的 XPS 全谱图

Fig. 6 XPS patterns of fluorite before and after reacting with Na_2SiO_3

道结合能。表 2 所列为萤石与硅酸钠作用前后元素的原子轨道结合能。由图 6 可知, 萤石与硅酸钠作用后出现了 Si 2p 的特征峰, 表明萤石表面存在 Si。表 2 结果表明, 萤石与硅酸钠作用后, 萤石表面的 Ca $2p_{3/2}$ 结合能偏移了 0.41 eV, 与硅酸钠相比, O 1s 的结合能偏移了 1.15 eV, Si 2p 的结合能偏移了 1.21 eV, 这说明硅酸钠已化学吸附在萤石表面上; 另外, 在硅酸钠作用后的萤石表面检测到了 Si 元素, 其相对浓度为 6.81%, 由此可见, 硅酸钠在萤石表面发生了化学吸附, 且作用较强。

表 2 萤石与硅酸钠作用前后元素的原子轨道结合能

Table 2 Binding energies of elements in fluorite before and after reacting with Na_2SiO_3

Mineral	Atomic orbital	Binding energy/eV	Offset/eV
Fluorite	Ca $2p_{3/2}$	348.07	
	F 1s	685.08	
Na_2SiO_3	Si 2p	101.7	
	O 1s	531.1	
	Na 1s	1071.19	
Fluorite+ Na_2SiO_3	Ca $2p_{3/2}$	348.48	0.41
	F 1s	685.44	0.36
	O 1s	532.25	1.15
	Si 2p	102.91	1.21
	Na 1s	1072.47	1.28

图 7 所示为方解石经硅酸钠处理前后的 XPS 全谱图; 表 3 所列为方解石与硅酸钠作用前后元素的原子轨道结合能。由图 7 可知, 方解石与硅酸钠作用后出现了 Si 2p 的特征峰, 表明方解石表面存在 Si。表 3

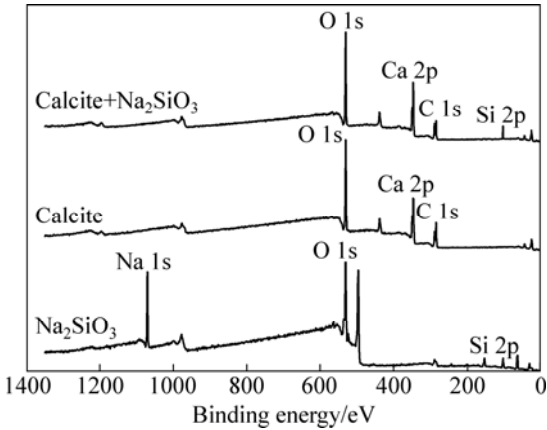


图 7 方解石经硅酸钠处理前后的 XPS 全谱图

Fig. 7 XPS patterns of calcite before and after reacting with Na_2SiO_3

表 3 方解石与硅酸钠作用前后元素的原子轨道结合能

Table 3 Binding energy of elements in calcite before and after reacting with Na₂SiO₃

Mineral	Atomic orbital	Binding energy/eV	Offset/eV
Calcite	Ca 2p _{3/2}	346.47	
	C 1s	284.43	
	O 1s	530.91	
Na ₂ SiO ₃	Si 2p	101.7	
	O 1s	531.1	
	Na 1s	1071.19	
Calcite+ Na ₂ SiO ₃	Ca 2p _{3/2}	347.02	0.55
	C 1s	284.84	0.41
	O 1s	531.42	0.51
	Si 2p	102.6	0.9
	Na 1s	1071.99	0.8

结果表明, 方解石与硅酸钠作用后, Ca 2p_{3/2}、C 1s 和 O 1s 的结合能均向高能量方向发生了移动, 分别为 0.55、0.41 和 0.51 eV, 均发生了化学位移; 另外, 与硅酸钠作用后, 光电子能谱检测到方解石表面 Si 2p 的相对含量为 4.72%, 说明硅酸钠在方解石表面发生了化学吸附, 且作用较强。

综上所述, 硅酸钠在萤石和方解石表面发生了较强的化学吸附, 而在白钨矿表面的吸附很弱, 吸附的差异说明硅酸钠可以选择性地吸附萤石和方解石; Si 2p 在白钨矿、萤石和方解石表面的相对含量分别为 0.35%、6.81%和 4.72%, 说明硅酸钠在矿物表面的吸附能力由强到弱的顺序为萤石、方解石、白钨矿, 与浮选实验结果相符, 可达到白钨矿与萤石、方解石有效分离的目的。

3 结论

1) 浮选实验结果表明, 当以 731 为捕收剂时, 在 pH 为 9.7~10.3 范围内, 硅酸钠在高浓度时可能实现白钨矿与萤石、方解石的有效分离。当硅酸钠浓度范围为 1.25~2.5 g/L 时对 3 种矿物的抑制能力由强到弱的顺序为萤石、方解石、白钨矿。当 731 用量为 90 mg/L 时, 三元混合矿浮选分离的指标最优, 精矿中 WO₃ 的品位为 26.75%, 回收率为 90.7%。

2) 硅酸钠与矿物作用后, 矿物表面的电位负移程度由强到弱的顺序为萤石、方解石、白钨矿, 与硅酸钠对矿物浮选时的抑制效果基本一致。

3) 硅酸钠与矿物作用后, 矿物表面的 Ca 2p 结合能向高能方向移动趋势由强到弱的顺序为方解石、萤石、白钨矿, 其值分别为 0.55、0.41 和 0.26 eV, 白钨矿的位移小于仪器误差 0.3 eV, 可以认为基本没变化, 由此推测硅酸钠在白钨矿表面的吸附有可能为物理吸附, 而萤石和方解石的 Ca 2p_{3/2} 均发生了化学位移; 萤石和方解石与硅酸钠作用后均出现了 Si 2p 的特征峰, Si 2p 在矿物表面的相对含量由高到低的顺序为萤石、方解石、白钨矿, 其值分别为 6.81%、4.72%和 0.35%; 说明硅酸钠可选择性地吸附在萤石和方解石表面, 达到选择性抑制萤石和方解石, 有效分离白钨矿与萤石、方解石的目的。

REFERENCES

[1] 周 源, 吴燕玲. 白钨矿浮选的研究现状[J]. 中国钨业, 2013, 28(1): 19–24.
ZHOU Yuan, WU Yan-ling. The current research situation and countermeasures of scheelite flotation[J]. China Tungsten Industry, 2013, 28(1): 19–24.

[2] 李 振, 周长春, 刘炯天, 王志会. 钨矿浮选药剂的研究[J]. 矿山机械, 2008, 36(1): 77–80.
LI Zhen, ZHOU Chang-chun, LIU Jiong-tian, WANG Zhi-hui. Research on the flotation reagents of wolfram[J]. Mining & Processing Equipment, 2008, 36(1): 77–80.

[3] 刘 旭. 微细粒白钨矿浮选行为研究[D]. 长沙: 中南大学, 2010: 14–15.
LIU Xu. Study on the flotation of micro-grained scheelite[D]. Changsha: Central South University, 2010: 14–15.

[4] 温德新, 伍红强, 夏 青. 某低品位难选白钨矿常温浮选试验研究[J]. 有色金属科学与工程, 2011, 2(3): 51–54.
WEN De-xin, WU Hong-qiang, XIA Qing. The flotation of a low-grade and refractory scheelite at room temperature[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2011, 2(3): 51–54.

[5] 邱廷省, 陈 向, 温德新, 廖德华. 某难选白钨矿浮选工艺及流程试验研究[J]. 有色金属科学与工程, 2013, 4(5): 48–53.
QIU Ting-sheng, CHEN Xiang, WEN De-xin, LIAO De-hua. Flotation process and flow tests of a refractory scheelite[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2013, 4(5): 48–53.

[6] HU Yue-hua, YANG Fan, SUN Wei. The flotation separation of scheelite from calcite using a quaternary ammonium salt as collector[J]. Minerals Engineering, 2011, 24(1): 82–84.

[7] ZHANG Ying, WANG Yu-hua, LI Shi-liang. Flotation separation of calcareous minerals using didodecyldimethylammonium chloride as a collector[J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2012, 22(2): 285–288.

[8] 卜显忠, 刘振辉, 张崇辉. 应用组合药剂常温浮选云南某白钨矿的研究[J]. 武汉理工大学学报, 2012, 34(7): 78–81.

- BU Xian-zhong, LIU Zhen-hui, ZHANG Chong-hui. Room temperature processing technology through combination collectors of scheelite in Yunnan[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2012, 34(7): 78–81.
- [9] SUN Wei, MA Liang, HU Yue-hua, DONG Yan-hong, ZHANG Gang. Hydrogen bubble flotation of fine minerals containing calcium[J]. Mining Science and Technology (China), 2011, 21(4): 591–597.
- [10] 蔡秉洋, 王 华, 王渝红, 张 鄞. 不同模数水玻璃在胶磷矿正反浮选的应用[J]. 云南化工, 2010, 37(1): 37–41.
- CAI Bing-yang, WANG Hua, WANG Yu-hong, ZHANG Yin. Application of sodium silicate with different modulus in colophonite's direct-reverse flotation process[J]. Yunnan Chemical Technology, 2010, 37(1): 37–41.
- [11] 余胜利, 王毓华, 张 英, 王进明, 余世磊. 某难选低品位金矿的选矿试验研究[J]. 有色金属: 选矿部分, 2013(2): 17–21.
- YU Sheng-li, WANG Yu-hua, ZHANG Ying, WANG Jin-ming, YU Shi-lei. Beneficiation experimental study on a low-grade refractory gold ore[J]. Nonferrous Metals: Mineral Processing Section, 2013(2): 17–21.
- [12] 张国范, 崔萌萌, 朱阳戈, 石 晴, 罗 娜. 水玻璃对菱锌矿与石英浮选分离的影响[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(12): 3535–3541.
- ZHANG Guo-fan, CUI Meng-meng, ZHU Yang-ge, SHI Qing, LUO Na. Effect of water glass on flotation separation of smithsonite and quartz[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(12): 3535–3541.
- [13] 邓传宏, 马军二, 张国范, 冯其明, 朱阳戈. 水玻璃在钛铁矿浮选中的作用[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(3): 551–556.
- DENG Chuan-hong, MA Jun-er, ZHANG Guo-fan, FENG Qi-ming, ZHU Yang-ge. Effect of water glass on flotation of ilmenite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(3): 551–556.
- [14] 曹学锋, 白 丁, 陈 臣. 水玻璃对3种典型含钙盐类矿物的浮选性能影响[J]. 有色金属科学与工程, 2013, 4(5): 64–69.
- CAO Xue-feng, BAI Deng, CHEN Chen. Influences of water glass on the flotation properties of three typical calcium minerals[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2013, 4(5): 64–69.
- [15] 孙 伟, 宋韶博. 水玻璃及其在白钨矿浮选中的应用和分析[J]. 中国钨业, 2013, 28(4): 22–25.
- SUN Wei, SONG Shao-bo. The application and analysis of water glass in the scheelite flotation[J]. China Tungsten Industry, 2013, 28(4): 22–25.
- [16] ARANTES R S, LIMA R M F. Influence of sodium silicate modulus on iron ore flotation with sodium oleate[J]. International Journal of Mineral Processing, 2013, 125(10): 157–160.
- [17] ZHOU W B, MORENO J, TORRES R, VALLE H, SONG S X. Flotation of fluorite from ores by using acidized water glass as depressant[J]. Minerals Engineering, 2013, 45(5): 142–145.
- [18] 刘红尾. 难处理白钨矿常温浮选新工艺研究[D]. 长沙: 中南大学, 2010: 52–53.
- LIU Hong-wei. Study on a new technology of refractory scheelite flotation at room temperature[D]. Changsha: Central South University, 2010: 52–53.
- [19] 孙 伟, 唐鸿鹄, 陈 臣. 萤石-白钨矿浮选分离体系中硅酸钠的溶液化学行为[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(8): 2274–2283.
- SUN Wei, TANG Hong-hu, CHEN Chen. Solution chemistry behavior of sodium silicate in flotation of fluorite and scheelite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(8): 2274–2283.

(编辑 陈卫萍)