

十二胺浮选分离菱锰矿与方解石及其机理

滕 青¹, 冯雅丽¹, 李浩然², 杨志超¹

(1. 北京科技大学 土木与环境工程学院, 北京 100083;

2. 中国科学院过程工程研究所 生化工程国家重点实验室, 北京 100190)

摘 要: 研究十二胺浮选分离菱锰矿与方解石的行为, 考察调整剂水玻璃、六偏磷酸钠和柠檬酸对菱锰矿和方解石浮选的影响。单矿物浮选结果表明: pH 为 7~8 时, 菱锰矿与方解石可浮性存在差异。人工混合矿浮选结果表明, 菱锰矿与方解石可浮性相当, 难以分离。红外分析结果显示, 十二胺以物理吸附方式存在于菱锰矿与方解石表面。矿物晶格能、溶液化学计算和 SEM-EDS 表明, 方解石的可浮性略大于菱锰矿的, 混合矿中方解石表面向菱锰矿转化, 导致两矿样表面性质相似而不可分离。

关键词: 菱锰矿; 方解石; 浮选; 十二胺; 水玻璃; 六偏磷酸钠

中图分类号: TG923

文献标志码: A

Dodecylamine flotation separation of rhodochrosite from calcite and its mechanism

TENG Qing¹, FENG Ya-li¹, LI Hao-ran², YANG Zhi-chao¹

(1. School of Civil and Environment Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. State Key Laboratory of Biochemical Engineering, Institute of Process Engineering,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: The flotation separation of rhodochrosite from calcite was studied, and the effects of sodium silicate, sodium hexametaphosphate and citric acid on the flotation separation of rhodochrosite from calcite were investigated through flotation tests. The flotation tests results of single mineral show that the floatability of rhodochrosite and calcite are different in pH range of 7–8. The flotation tests results of mixed mineral show that it is difficult to achieve the flotation separation of rhodochrosite from calcite. The FTIR measurements results indicate that dodecylamine can adsorb on the surfaces of rhodochrosite and calcite by physical adsorption. According to the lattice energy, solution chemistry calculation and SEM-EDS analysis, the flotability of calcite is stronger than that of rhodochrosite, the two minerals surface properties tend to be similar because the amount of Mn^{2+} dissolved from rhodochrosite is so great enough that it leads to the precipitation of $MnCO_3$ on calcite surface.

Key words: rhodochrosite; calcite; flotation; dodecylamine; sodium silicate; sodium hexametaphosphate

菱锰矿是我国的主要锰矿资源, 普遍品位较低, 需经选矿富集^[1]。目前, 主流工艺采用洗矿、重选、强磁选对锰矿进行富集利用, 但细粒级锰矿无法回收, 大量低品位锰矿资源无法利用。浮选是回收细粒级锰

矿的有效方法, 国内外学者做了大量相关工作, 研究侧重于油酸及其钠盐、氧化石蜡皂、塔尔油等阴离子捕收剂对菱锰矿的浮选^[2–6], 而阳离子捕收剂的研究鲜见报道。菱锰矿中常伴生方解石等含钙脉石矿物, 它

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21176026, 21176242); 中央高校基本科研业务费专项资金(FRT-TP-09-002B)

收稿日期: 2013-12-10; 修订日期: 2014-07-28

通信作者: 冯雅丽, 教授, 博士; 电话: 010-62311181; E-mail: ylfeng126@126.com

们含有完全相同的阴离子,具有相同的晶体结构、类似的表面特性和可浮性,两者很难进行浮选分离,选矿工作者对此进行了大量的研究工作。罗娜等^[7]研究表明菱锰矿溶解出的 Mn^{2+} 在方解石表面形成 MnCO_3 沉淀是菱锰矿方解石难以分离的主要原因。毛钜凡等^[8]研究了多价金属离子对菱锰矿可浮性的影响指出,溶液中的 Ca^{2+} 会吸附在菱锰矿表面上导致其被抑制。对于捕收剂和抑制剂对菱锰矿和方解石表面吸附和作用机理,选矿工作者也做了相应的研究^[9-10]。

十二胺是碳酸盐类矿物的良好捕收剂^[11-15],本文作者以菱锰矿与方解石为研究对象,采用阳离子捕收剂十二胺,以水玻璃、六偏磷酸钠、柠檬酸作调整剂,研究了单矿物和人工混合矿的浮选行为,揭示十二胺与菱锰矿、方解石的吸附机理和菱锰矿与方解石浮选分离困难的本质,以期为解决二者分离这一难题提供理论指导。

1 实验

1.1 实验材料

实验中所用菱锰矿取自安徽铜陵,方解石购于石家庄。两种矿物经手选除杂,用钢锤锤碎至 2 mm 以下,然后经氧化锆球磨机磨细至粒径小于 74 μm 。粒径大于 35 μm 矿样用于浮选试验,粒径小于 35 μm 矿样用于红外、吸附等机理分析试验。两种矿物经 X 射线衍射和化学分析,纯度均达到 95% 以上。

实验所用药剂碳酸钠、六偏磷酸钠、四水合氯化锰、无水氯化钙均为分析纯,十二胺、柠檬酸为化学纯,水玻璃模数为 2.3。实验用水为去离子水。

1.2 实验方法

单矿物与人工混合矿浮选试验在 XFG 型挂槽式浮选机中进行,浮选机转速 1750 r/min。称取矿物 3.0 g 放入 40 mL 的浮选槽内,加适量去离子水,然后按照试验要求加入调整剂和捕收剂,添加药剂后搅拌 3 min,浮选 5 min。所获得的泡沫产品和槽内矿物经过滤、烘干、称取质量,计算回收率。

FTIR 分析:在浮选槽内按照实验条件加入矿物和各种药剂,每次搅拌相应的时间后将矿样取出,真空抽滤,在室温下自然风干。测量时,取少量矿物与溴化钾混合均匀,用玛瑙研钵研磨。然后用磨具制作压片,进行测试。

SEM-EDS 分析:取 3 g 菱锰矿或方解石矿物于 40 mL 浮选槽中,加入 2 mL 0.025 mol/L 的 Ca^{2+} 或 Mn^{2+} ,

调整 pH 值为 10,搅拌 5 min 后,过滤并用相同 pH 的水清洗,滤饼烘干后采用带有 EDS 的扫描电镜测定矿物表面能谱。

2 结果与讨论

2.1 捕收剂用量及 pH 值对菱锰矿与方解石浮选的影响

以碳酸钠为 pH 调整剂,十二胺对菱锰矿的捕收性能与矿浆 pH 及其用量的关系如图 1 所示。

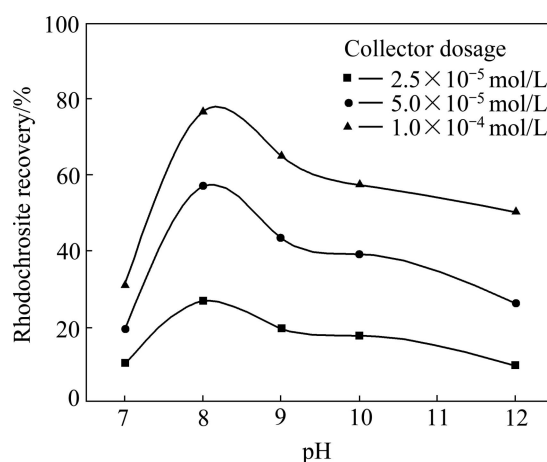


图1 菱锰矿回收率与捕收剂用量及 pH 的关系

Fig. 1 Relationships among rhodochrosite recovery and pH value, dosage of collector

从图 1 可知,在 pH=8 时,十二胺对菱锰矿捕收能力最强;当十二胺用量为 1×10^{-4} mol/L 时,菱锰矿回收率在 pH 为 7 时仅有 31.07%;pH>8 时,随着 pH 的升高回收率逐渐降低;菱锰矿浮选最佳 pH 值为 8,菱锰矿回收率随着十二胺用量加大上升明显,十二胺用量从 5×10^{-5} mol/L 加大到 1×10^{-4} mol/L 时,回收率增加 20% 以上。

以碳酸钠为 pH 调整剂,十二胺对方解石的捕收性能与矿浆 pH 值及其用量的关系如图 2 所示。

由图 2 可知,当十二胺用量 2.5×10^{-5} mol/L 时,方解石回收率随 pH 的增加而降低。增加十二胺用量,方解石回收率在 pH=8 时降至最低,之后,随 pH 的增大,回收率上升。pH=7 为方解石最适宜浮选 pH 值。当十二胺用量为 1×10^{-4} mol/L 时,pH=7,方解石上浮率超过 90%。

由图 1 和 2 可知,pH=7 时,十二胺对方解石的捕收性能较强;pH=8 时,十二胺对菱锰矿捕收能力略强;继续增大 pH 值二者回收率相当。十二胺用量

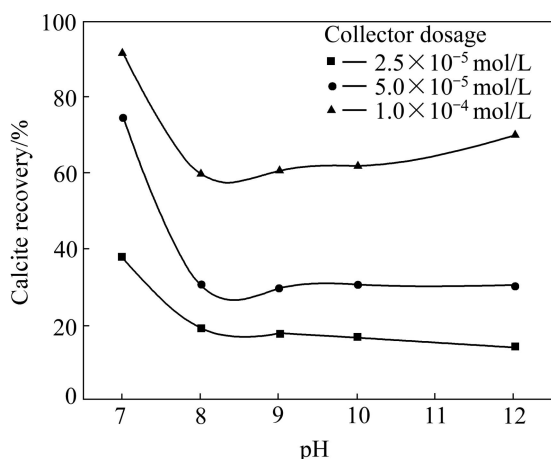


图2 方解石回收率与捕收剂用量及 pH 的关系

Fig. 2 Relationships among calcite recovery and pH value, dosage of collector

为 1×10^{-4} mol/L、pH=7 时，十二胺对方解石的捕收性能较强，回收率在 90% 以上，对菱锰矿捕收性能较弱，回收率为 31% 左右；当 pH=8 时，十二胺对两种矿物的捕收性能为菱锰矿的大于方解石，菱锰矿回收率为 74%，方解石回收率则为 60%；当 pH=10 时，菱锰矿和方解石回收率均在 60% 左右。由此可见，十二胺为捕收剂，两种矿物在 pH 为 7~12 区间内的可浮选性较好，在中性 pH 下，有望实现菱锰矿与方解石的浮选分离。

2.2 调整剂种类及用量对菱锰矿和方解石浮选的影响

十二胺是碳酸盐矿物的有效捕收剂，对方解石和菱锰矿都具有良好的捕收性能，要想实现两者的分离，必须添加选择性抑制的调整剂。水玻璃常用作非硫化矿的调整剂，同时水玻璃还具有良好的分散性；六偏磷酸钠是实际用于浮选中最多的聚磷酸盐，与碱土金属有较强的络合能力；柠檬酸是一种小分子有机调整剂，此多羟基羧酸是含锰矿物的有效抑制剂。主要以水玻璃、六偏磷酸钠和柠檬酸为调整剂，研究调整剂存在时十二胺对两种矿物的浮选性能，筛选出选择性抑制性较强的调整剂。

实验固定十二胺用量 5×10^{-5} mol/L，通过调节调整剂用量与矿浆 pH 考察调整剂对菱锰矿、方解石浮选的影响。图 3 所示为 pH=7 时调整剂用量实验结果。调整剂用量为 10 mg/L 矿浆时 pH 对浮选影响实验结果如图 4 所示。

由图 3 可知，方解石回收率随着水玻璃用量的增加而降低，从 74.4% 降至 40% 左右；菱锰矿回收率先降低后升高，回收率从 19.57% 减少到 14.02% 后

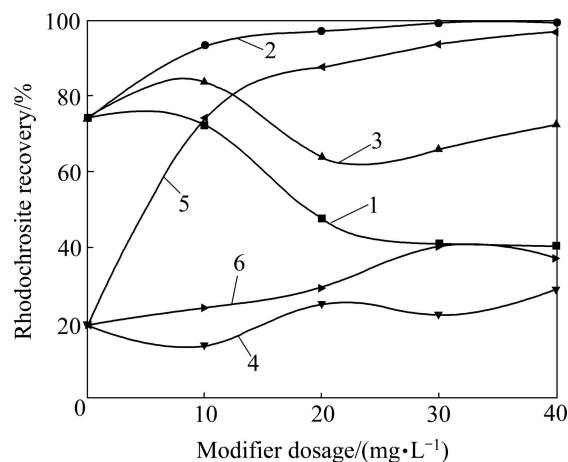


图3 调整剂用量对矿物可浮性的影响

Fig. 3 Effect of modifier dosage on flotation recovery of minerals: 1—Sodium silicate-calcite; 2—Sodium hexametaphosphate-calcite; 3—Citric acid-calcite; 4—Sodium silicate-rhodochrosite; 5—Sodium hexametaphosphate-rhodochrosite; 6—Citric acid-rhodochrosite

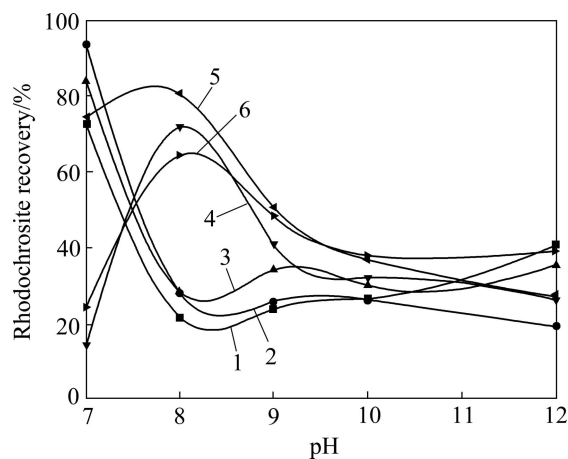


图4 矿物回收率与 pH 的关系

Fig. 4 Relationships between recovery of minerals and pH value: 1—Sodium silicate-calcite; 2—Sodium hexametaphosphate-calcite; 3—Citric acid-calcite; 4—Sodium silicate-rhodochrosite; 5—Sodium hexametaphosphate-rhodochrosite; 6—Citric acid-rhodochrosite

又增加到 28.9%。水玻璃对方解石产生抑制作用，随着水玻璃用量的增加，抑制性增强；水玻璃用量超过 20 mg/L 时，抑制作用不再增强；水玻璃用量 10 mg/L 时，水玻璃可以抑制菱锰矿，随着其用量的增加，逐渐表现出活化作用。六偏磷酸钠对方解石和菱锰矿活化作用显著，六偏磷酸钠用量为 40 mg/L 时，两种矿物回收率均达到 97% 以上。柠檬酸可活化菱锰矿，随柠檬酸用量的增加，菱锰矿回收率从 19.57% 增加

到 40%。柠檬酸用量为 10 mg/L 时, 柠檬酸可活化方解石; 而当柠檬酸的用量大于 20 mg/L 时, 柠檬酸可抑制方解石的浮选。

由图 4 可知, 水玻璃和柠檬酸系统中, pH=7, 菱锰矿与方解石可浮性相差较大, 方解石回收率为 74% 以上时, 菱锰矿回收率小于 24%; pH=8, 菱锰矿与方解石可浮性、存在一定差异, 方解石回收率小于 28%, 菱锰矿回收率大于 64%; pH≥9, 方解石与菱锰矿可浮选性差异较小。因此, 水玻璃和六偏磷酸钠为调整剂, 在 pH=7 或 pH=8 时有望实现菱锰矿与方解石的分离。

2.3 人工混合矿浮选实验

单矿物浮选实验表明, 以十二胺为捕收剂, 在 pH=7 或 pH = 8 时有望实现菱锰矿与方解石的分离, 故进行人工混合矿实验加以验证, 调整剂用量为 10 mg/L, 捕收剂用量为 5×10^{-5} mol/L。菱锰矿与方解石按质量比 1: 1 混合, 混合矿样锰含量为 23.90%。人工混合矿浮选结果如表 1 所列。

从实验结果可看出, 在中性条件下, 方解石上浮

率略高于菱锰矿的, pH=8 时, 菱锰矿与方解石的上浮率相当, 与单矿物实验结果不一致, 两种矿分离比较困难。造成这种结果的原因可能是由于混合矿中溶出的 Mn^{2+} 和 Ca^{2+} 在矿物表面相互转化趋同。中性 pH 时, 水玻璃和柠檬酸的加入在一定程度上改善了浮选效果; pH 为 8 时, 六偏磷酸钠为调整剂的效果优于水玻璃和柠檬酸的。

2.4 浮选机理

2.4.1 FTIR 分析

红外光谱分析是药剂在矿物表面吸附形式和吸附机理分析的重要手段。图 5~7 所示分别为十二胺、菱锰矿和方解石与十二胺作用前后的红外光谱图。

从图 5 可看出, 十二胺红外谱线上 3334 cm^{-1} 处为胺分子的 N—H 基的伸缩振动吸收峰, 2849 和 2917 cm^{-1} 分别为—CH₂ 的对称与非对称伸缩振动吸收峰。1487、1571、1648 cm^{-1} 处为—NH₂ 的弯曲振动吸收峰, 由于实验中十二胺由醋酸溶解, 所以红外光谱上的一 NH₂ 弯曲振动吸收峰位置有所漂移, 从 1487 和 1571 cm^{-1} 处分别漂移至 1405 和 1520 cm^{-1} 处。

表 1 菱锰矿与方解石分离实验结果

Table 1 Results of separation of rhodochrosite and calcite

pH	Modifier	Product	Productivity/%	Manganese grade/%	Manganese recovery/%	Calcium grade/%	Calcium recovery/%
7	Control condition	Concentrate	66.79	18.17	55.08	24.79	76.81
		Tail	33.21	29.81	44.92	15.05	23.19
		Raw ore	100.00	22.04	100.00	21.55	100.00
7	Sodium silicate (10 mg/L)	Concentrate	67.64	17.99	55.40	24.94	78.05
		Tail	32.36	30.28	44.60	14.66	21.95
		Raw ore	100.00	21.97	100.00	21.62	100.00
7	Citric acid (10 mg/L)	Concentrate	67.89	16.77	52.56	25.97	80.46
		Tail	32.11	31.87	47.44	13.33	19.54
		Raw ore	100.00	21.62	100.00	21.91	100.00
8	Sodium silicate (10 mg/L)	Concentrate	63.31	20.71	60.89	22.67	65.28
		Tail	36.69	22.94	39.11	20.80	34.72
		Raw ore	100.00	22.46	100.00	21.20	100.00
8	Sodium hexameta-phosphate (10 mg/L)	Concentrate	62.42	20.33	56.93	22.99	67.21
		Tail	37.58	25.54	43.07	18.62	32.79
		Raw ore	100.00	22.29	100.00	21.35	100.00
8	Citric acid (10 mg/L)	Concentrate	58.75	22.41	58.30	21.25	59.15
		Tail	41.25	22.83	41.70	20.89	40.85
		Raw ore	100.00	22.58	100.00	21.10	100.00

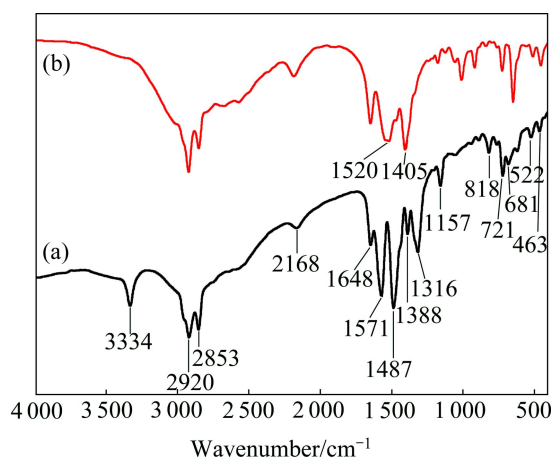


图5 十二胺的红外光谱图

Fig. 5 FTIR spectra of dodecylamine: (a) Dodecylamine; (b) Dodecylamine acetate

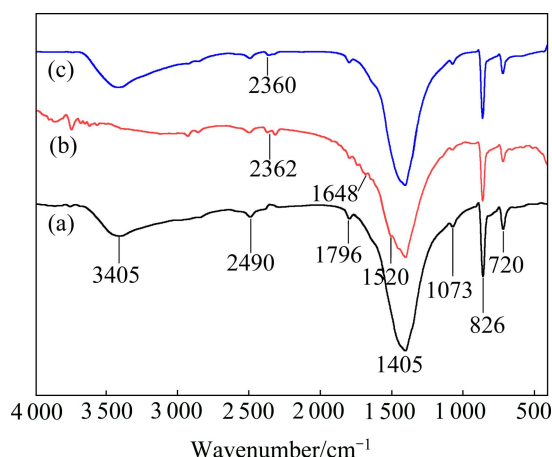


图6 菱锰矿和十二胺作用前后的红外光谱图

Fig. 6 FTIR spectra of rhodochrosite before and after interaction with dodecylamine: (a) Rhodochrosite; (b) Rhodochrosite+dodecylamine; (c) Wash three times

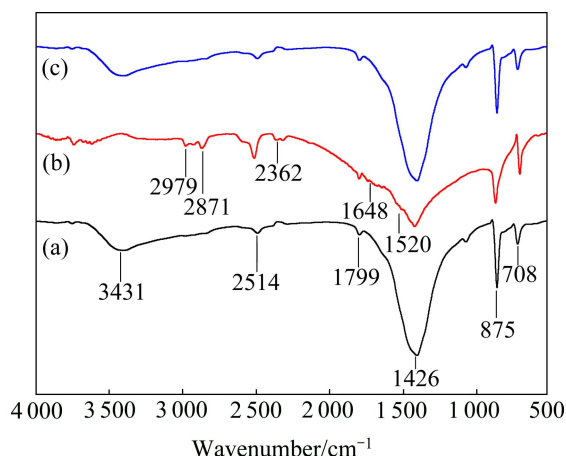


图7 方解石和十二胺作用前后的红外光谱图

Fig. 7 FTIR spectra of calcite before and after interaction with dodecylamine: (a) Calcite; (b) Calcite+dodecylamine; (c) Wash three times

从图6可看出, 720、826和1405 cm^{-1} 处的峰为菱锰矿的特征峰, 其中720 cm^{-1} 处为 CO_3^{2-} 的面内弯曲振动峰, 826 cm^{-1} 处为 CO_3^{2-} 面外弯曲振动峰中, 1405 cm^{-1} 处为 CO_3^{2-} 非对称伸缩振动峰, 3405 cm^{-1} 处为羟基的伸缩振动峰。图6中经十二胺作用后的菱锰矿红外曲线b与曲线a相比增加了新峰2362、1648和1520 cm^{-1} , 由于1405 cm^{-1} 处为 CO_3^{2-} 非对称伸缩振动峰(宽而强), 新峰1648和1520 cm^{-1} 不明显。对比十二胺红外谱图可知, 新峰1648和1520 cm^{-1} 是由于十二胺的 $-\text{NH}_2$ 吸附造成的; 2362 cm^{-1} 可能是一 $\text{C}=\text{N}=\text{O}$ 累积双键伸缩振动或者空气中 CO_2 , 由于十二胺中无 $-\text{C}=\text{N}=\text{O}$ 基团, 可见, 此峰是由于背景空气中的 CO_2 造成的。经过蒸馏水多次洗涤后新峰1648和1520 cm^{-1} 消失(图6(c)), 与曲线a无差别, 因此, 可以判断十二胺只在菱锰矿表面发生了物理吸附。

菱锰矿与方解石内部 CO_3^{2-} 中 $\text{C}-\text{O}$ 共价键链结成稳固的基团, CO_3^{2-} 彼此与 Mn^{2+} 、 Ca^{2+} 以离子键连接。其红外光波谱由 CO_3^{2-} 振动模式及晶格振动模式构成, CO_3^{2-} 的内振动模式决定了其红外光谱的基本轮廓。由图7可知, 方解石特征峰位与菱锰矿极为相似, 与十二胺作用机理也与菱锰矿类似, 方解石表面与十二胺发生了微弱的物理吸附。

由红外分析可知, 十二胺与方解石、菱锰矿吸附性质相同, 且据文献[16]报道方解石与菱锰矿零电点pH分别约为9和10, 十分接近, 因此, 在药剂吸附量上不可能有较大的差异, 故pH=7、十二胺用量为 $5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 时, 单矿物菱锰矿与方解石回收率相差近60%, 而人工混合矿两者回收率相差只有20%, 可见相同的吸附性质是十二胺浮选分离菱锰矿与方解石难度较大的原因之一。

2.4.2 矿物晶格能计算

晶格能是破坏1 mol晶体使之变成完全分离的自由离子所需要消耗的能量。晶格能越大, 表示离子键越强, 晶体越稳定。比较晶格能可知菱锰矿与方解石可浮性的内在原因。

根据A·E·费尔斯曼晶格能计算公式^[17]:

$$U = 256.1 \times (a\alpha k_1 + b\alpha k_2 + c\alpha k_3 + d\alpha k_4 + \dots) \quad (1)$$

式中: U 为晶格能; a 、 b 、 c 、 d 为分子中的离子数目;

$\alpha k = \frac{W^2}{2R}$, W 为化合物中各离子的电价, R 为离子半径。查表可知, Mn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 C^{4+} 和 O^{2-} 半径分别为0.91、1.08、0.16和1.35 Å, 菱锰矿与方解石晶格能的计算公式如下:

$$U_{\text{MnCO}_3} = 256.1 \times$$

$$\left[1 \times \frac{2^2}{2 \times 0.91} + 1 \times \frac{4^2}{2 \times 0.16} + 3 \times \frac{(-2)^2}{2 \times 1.35} \right] = 14417 \text{ kJ/mol} \quad (2)$$

$$U_{\text{CaCO}_3} = 256.1 \times$$

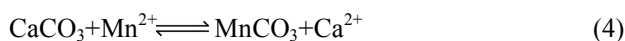
$$\left[1 \times \frac{2^2}{2 \times 1.08} + 1 \times \frac{4^2}{2 \times 0.16} + 3 \times \frac{(-2)^2}{2 \times 1.35} \right] = 14056 \text{ kJ/mol} \quad (3)$$

由结果可知, $U_{\text{MnCO}_3} > U_{\text{CaCO}_3}$, 表明方解石的浮选效果较菱锰矿的好, 与实验结果相符。具有相同晶体结构的矿物, 除矿物晶格能因素外, 矿物表面金属离子半径大小也是影响可浮性的一个重要因素, 两种金属离子半径大小关系为 $r_{\text{Mn}^{2+}} = 0.91 \text{ \AA} < r_{\text{Ca}^{2+}} = 1.08 \text{ \AA}$, 离子半径越大, 可浮性越好, 因此, 方解石的可浮性比菱锰矿的好。但二者相差不大, 可浮性接近, 与浮选实验结果一致, 进一步证明吸附性质相同的两种矿物在药剂吸附量上差异不大。

2.4.3 溶液化学计算

上述浮选实验结果表明, 菱锰矿与方解石混合矿不易分离, 可能是矿浆中溶解出的 Mn^{2+} 、 Ca^{2+} 在矿样表面吸附, 两种矿物表面相互转化, 导致浮选性质接近而难以浮选分离。下面通过溶液化学计算解释这种现象。

在菱锰矿或方解石澄清液中, 可发生以下反应



$$K = \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{[\text{Mn}^{2+}]} = \frac{K_{\text{sp, CaCO}_3}}{K_{\text{sp, MnCO}_3}} = \frac{1 \times 10^{-8.35}}{1 \times 10^{-9.3}} = 1 \times 10^{0.95} \quad (5)$$

式中: $[\text{Ca}^{2+}]$ 、 $[\text{Mn}^{2+}]$ 分别为 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 的平衡浓度; $K_{\text{sp, CaCO}_3}$ 、 $K_{\text{sp, MnCO}_3}$ 分别是方解石和菱锰矿的溶度积。反应式(4)的自由能变化为

$$\Delta G = -RT \ln K + RT \ln \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{[\text{Mn}^{2+}]} \quad (6)$$

若 $\Delta G < 0$, 则反应式(4)向右进行, 即菱锰矿澄清液中溶解的 Mn^{2+} 将在方解石表面发生化学反应, 产生 MnCO_3 沉淀, 其条件为

$$\lg[\text{Mn}^{2+}] > -0.95 + \frac{1}{2} \lg K_{\text{sp, CaCO}_3} \cdot \alpha_{\text{Ca}^{2+}} \cdot \alpha_{\text{Mn}^{2+}} \quad (7)$$

式中: $\alpha_{\text{Ca}^{2+}} = 1 + K_1[\text{OH}^-] + K_2[\text{OH}^-]^2$; $\alpha_{\text{CO}_3^{2-}} = 1 + K_1^{\text{H}}[\text{H}^+] + K_1^{\text{H}}K_2^{\text{H}}[\text{H}^+]^2$; $K_1 = 1 \times 10^{1.44}$; $K_2 = 1 \times 10^{2.77}$; $K_1^{\text{H}} = 1 \times 10^{10.33}$; $K_2^{\text{H}} = 1 \times 10^{6.35}$ 。

由以上各式可求得方解石向菱锰矿转化曲线如图

8 中的曲线 a。同理求得菱锰矿向方解石转化的临界条件如下:

$$\lg[\text{Ca}^{2+}] > 0.95 + \frac{1}{2} \lg K_{\text{sp, MnCO}_3} \cdot \alpha_{\text{Ca}^{2+}} \cdot \alpha_{\text{Mn}^{2+}} \quad (8)$$

式中: $\alpha_{\text{Mn}^{2+}} = 1 + K_1'[\text{OH}^-] + K_2'[\text{OH}^-]^2$; $K_1' = 1 \times 10^{3.54}$; $K_2' = 1 \times 10^{5.8}$ 。求得菱锰矿向方解石转化曲线如图 8 中的曲线 d 所示。

菱锰矿与方解石饱和水溶液中 Mn^{2+} 和 Ca^{2+} 离子浓度可由下式求得:

$$\lg[\text{Mn}^{2+}] = \lg \sqrt{\alpha_{\text{Mn}^{2+}} \cdot \alpha_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot K_{\text{sp, MnCO}_3}} \quad (9)$$

$$\lg[\text{Ca}^{2+}] = \lg \sqrt{\alpha_{\text{Mn}^{2+}} \cdot \alpha_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot K_{\text{sp, CaCO}_3}} \quad (10)$$

图 8 中曲线 b、c 分别为方解石和菱锰矿饱和水溶液中 Ca^{2+} 和 Mn^{2+} 浓度与 pH 的关系曲线。

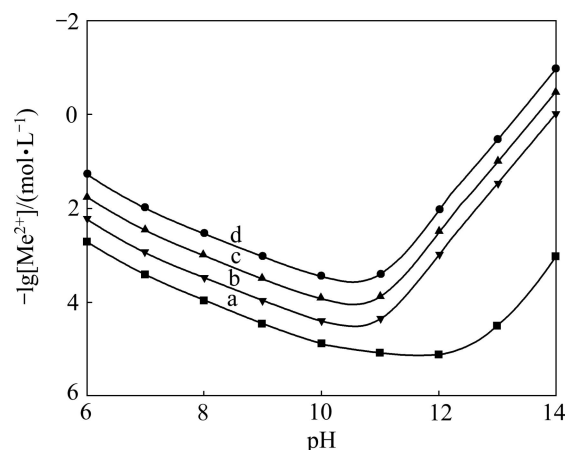


图 8 MnCO_3 和 CaCO_3 表面相互转化关系图

Fig. 8 Transformation of MnCO_3 and CaCO_3 in surface

由图 8 可知, 式(7)成立时, Mn^{2+} 浓度负对数应在曲线 a 上方, 此时曲线 c 所示的 Mn^{2+} 浓度负对数正位于曲线 a 上方, 故菱锰矿澄清液中的 Mn^{2+} 足以在方解石表面产生碳酸锰沉淀, 使方解石表面向菱锰矿转化。同理, 式(8)成立时, Ca^{2+} 浓度负对数应在曲线 d 上方, 计算得到 Ca^{2+} 浓度负对数曲线 b 位于曲线 d 下方, 因此, 菱锰矿在方解石澄清液中不发生 MnCO_3 向 CaCO_3 的转化。

在菱锰矿与方解石混合体系中将发生方解石向菱锰矿转化, 而不发生菱锰矿向方解石转化, 这种转化导致两种矿物表面可浮性相似, 给浮选分离造成困难。

2.4.4 SEM-EDS 分析

图 9 所示为 pH=10 时与 Ca^{2+} 作用后的菱锰矿和与 Mn^{2+} 作用后的方解石 SEM-EDS 分析。由图 9 可看出, 菱锰矿表面未发现有 Ca^{2+} 吸附, 而方解石表面则有

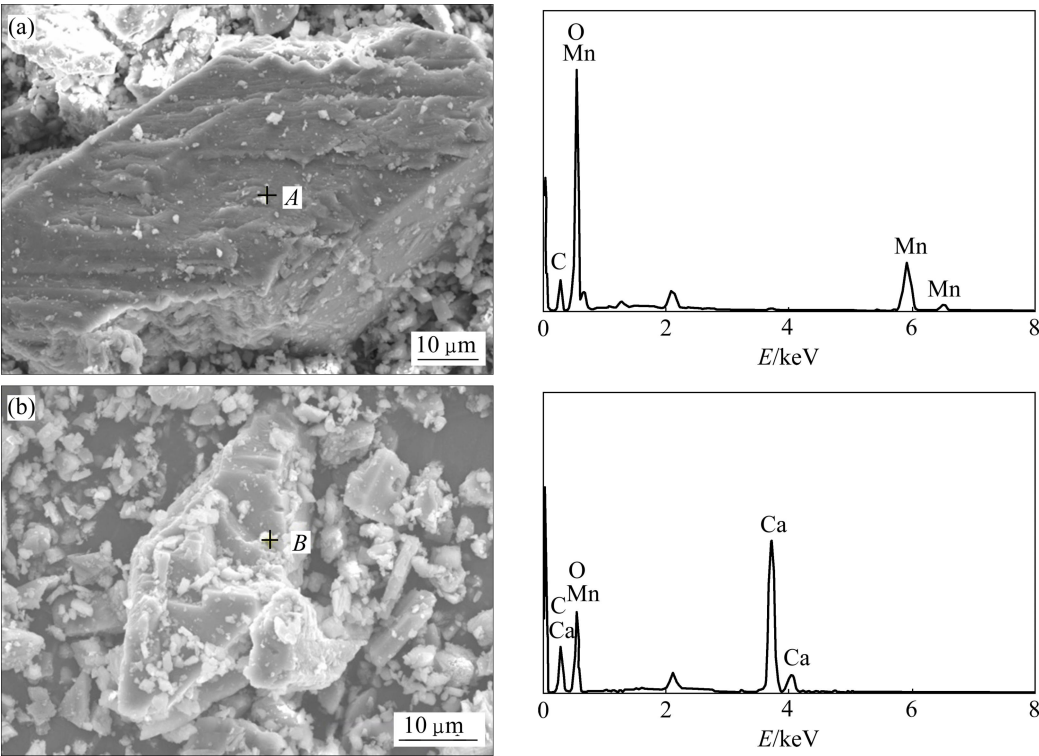


图 9 样品的 SEM 像与 EDS 谱
Fig. 9 SEM image and EDS spectra of sample: (a) Ca^{2+} -rhodochrosite; (b) Mn^{2+} -calcite

Mn^{2+} 吸附。此结果与溶液化学计算结果一致。表 2 所列 EDS 分析区域的元素含量表。从表 2 中可看出，方解石表面所分析区域有 0.42% 的 Mn 沉淀吸附于方解石表面。

表 2 EDS 分析区域元素含量

Table 2 EDS results of analysis areas marked in Fig. 9

Element	Mass fraction/%	
	A	B
C	12.87	15.32
O	46.79	50.62
Mn	40.33	0.42
Ca	0	33.63

3 结论

- 1) 单矿物实验中，十二胺为捕收剂，水玻璃和六偏磷酸钠为调整剂，在 pH=7 或 pH=8 时，菱锰矿与方解石有一定的可分选性。
- 2) 人工混合矿中两种矿样分离效果较差，最佳结果为在中性 pH 条件下，以柠檬酸为调整剂混合矿上

浮率为 67.64%，碳酸锰与碳酸钙回收率分别为 55.40% 和 80.46%。

- 3) 菱锰矿与方解石难以浮选分离的原因是十二胺在二者表面吸附性能相同且二者的晶格能相近。
- 4) 菱锰矿与方解石混合矿难以分离的主要原因是菱锰矿溶解的 Mn^{2+} 在方解石表面生成沉淀，使得两矿物表面性质相似。

REFERENCES

[1] 张径生, 周光华. 我国锰矿资源及选矿进展评述[J]. 中国锰业, 2006, 24(1): 1-5.
ZHANG Jing-sheng, ZHOU Guang-hua. A review of manganese ore resources in China and its processing technology progress[J]. China's Manganese Industry, 2006, 24(1): 1-5.

[2] 张刚. 碳酸锰矿浮选的界面化学研究[D]. 长沙: 中南大学, 2011: 11-12.
ZHANG Gang. Research on surface chemistry of manganese carbonate ore[D]. Changsha: Central South University, 2011: 11-12.

[3] 覃文庆, 邱冠周, 龙怀中. 菱锰矿-石英疏水絮凝浮选的研究[J]. 金属矿山, 1996(9): 19-22.
QIN Wen-qing, QIU Guan-zhou, LONG Hui-zhong. Study on

- hydrophobic flocculation flotation of fine rhodochrosite and quartz[J]. *Metal Ming*, 1996(9): 19–22.
- [4] ANDRADE E M, COSTA B L C M, ALCANTARA G A G, LIMA R M F. Flotation of manganese minerals and quartz by sodium oleate and water glass[J]. *Latin American Applied Research*, 2012, 42(1): 39–43.
- [5] LIMA R M F, VASCONCELOS J A, da SILVA G R. Anionic flotation of tailings of manganese ore[J]. *Rem- revista Escolade Minas*, 2008, 61(3): 337–342.
- [6] 刘承宪, 岳子明. 疏水选择性絮凝分离微细粒菱锰矿的机理探讨[J]. *中国锰业*, 1995, 15(5): 14–16.
LIU Chen-xian, YUE Zi-ming. Mechanism of selective flocculation separation of fine particle rhodochrosite[J]. *China's Manganese Industry*, 1995, 15(5): 14–16.
- [7] 罗娜, 张国范, 朱阳戈, 崔萌萌. 六偏磷酸钠对菱锰矿与方解石浮选分离的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2012, 22(11): 3214–3220.
LUO Na, ZHANG Guo-fan, ZHU Yang-ge, CUI Meng-meng. Effect of sodium hexametaphosphate on flotation separation of rhodochrosite from calcite[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2012, 22(11): 3214–3220.
- [8] 毛钜凡, 张勇. 多价金属离子对菱锰矿可浮性影响[J]. *中国锰业*, 1994, 12(6): 23–28.
MAO Ju-fan, ZHANG Yong. Effects of multivalent metal ions on floatability of rhodochrosite[J]. *China's Manganese Industry*, 1994, 12(6): 23–28.
- [9] 冯其明, 周清波, 张国范, 卢毅屏, 杨少燕. 六偏磷酸钠对方解石的抑制机理[J]. *中国有色金属学报*, 2011, 21(2): 436–441.
FENG Qi-ming, ZHOU Qing-bo, ZHANG Guo-fan, LU Yi-ping, YANG Shao-yan. Inhibition mechanism of sodium hexametaphosphate on calcite[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2011, 21(2): 436–441.
- [10] 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(6): 39–43.
WANG Qing, LIU Chen-xian. Study on the separation of rhodochrosite from siderite by flotation and its mechanism[J]. *Metal Ming*, 1993(6): 39–43.
- [11] 胡岳华, 徐竞, 罗超奇, 袁诚. 菱锌矿/方解石胺浮选溶液化学研究[J]. *中南工业大学学报: 自然科学版*, 1995, 26(5): 589–594.
HU Yue-hua, XU Jin, LUO Chao-qi, YUAN Cheng. Solution chemistry studies on dodecylamine flotation of smithsonite/calcite[J]. *J Cent South Unit Technol*, 1995, 26(5): 589–594.
- [12] 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 Jing-hua, SUN Chuan-yao. The research on floatability of mithsonite and hemimorphite in the flotation system of laurylamine[J]. *Nonferrous Metals: Mineral Processing Section*, 2006(2): 45–47.
- [13] 宋振国, 孙传尧. 磨矿介质对十二胺浮选方解石的影响[J]. *金属矿山*, 2009(2): 91–93.
SONG Zheng-guo, SUN Chuan-yao. Effect of grinding medium on the flotation of calcite with laurylamine[J]. *Metal Ming*, 2009(2): 91–93.
- [14] HOSSEINI S H, FORSSBERG E. Adsorption studies of smithsonite flotation using dodecylamine and oleic acid[J]. *Minerals & Metallurgical processing*, 2006, 23(2): 87–96.
- [15] MISHRA S K. Electrokinetic properties and flotation behavior of apatite and calcite in the presence of dodecylamine chloride[J]. *International journal of mineral processing*, 1979, 6(2): 119–132.
- [16] 罗娜, 张国范, 冯其明, 卢毅屏, 欧乐明. 菱锰矿与方解石浮选行为及其机理研究[J]. *有色金属: 选矿部分*, 2012(4): 41–45.
LUO Na, ZHANG Guo-fan, FENG Qi-ming, LU Yi-ping, OU Le-ming. Study on the flotation behavior and mechanism of rhodochrosite and calcite[J]. *Nonferrous Metals: Mineral Processing Section*, 2012(4): 41–45.
- [17] 何发钰, 张文彬. 硫化矿物浮选研究—氧化反应速度的确定[J]. *昆明工学院学报: 自然科学版*, 1995, 20(5): 20–25.
HE Fa-yu, ZHANG Wen-bin. A fundamental study on sulphide mineral flotation determination of oxidization rate[J]. *Journal of Kunming University of Science and Technology: Natural Science Edition*, 1995, 20(5): 20–25.

(编辑 李艳红)