第32卷第12期 中国有色金属学报 2022年 12月
Volume 32 Number 12 The Chinese Journal of Nonferrous Metals December 2022
DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42832

# 菱镁矿及其脉石矿物浮选化学研究进展

王纪镇，荆茂晨，赵博辉，翟武佳，蔡双琪

(西安科技大学 化学与化工学院，西安 710054)

**摘　要：**菱镁矿是我国优势矿产资源，常与白云石、方解石、绿泥石、滑石和石英等脉石矿物紧密伴生。矿物晶体结构、表面性质和溶液化学特性决定了菱镁矿浮选分离难度，同时，矿物分选效率还与浮选药剂性能密切相关。本文综述了菱镁矿及其共伴生脉石矿物晶体各向异性与表面性质，总结归纳了高效浮选药剂的设计合成、筛选、组合用药和构效关系，以及溶液化学因素(如难免金属离子和矿物交互作用)对矿物表面性质和浮选药剂吸附的影响、表面粗糙度与矿物浮选行为的关系。基于此，初步明确了菱镁矿浮选化学研究现状以及发展趋势，为菱镁矿高效分选提供理论依据与参考。

**关键词：**菱镁矿；浮选化学；表面性质；晶体化学；溶液化学；浮选药剂

**文章编号：**1004-0609(2022)-12-3823-20　　**中图分类号：**TD923　　**文献标志码：**A

**引文格式：**王纪镇, 荆茂晨, 赵博辉, 等. 菱镁矿及其脉石矿物浮选化学研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(12): 3823−3842. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42832

WANG Ji-zhen, JING Mao-chen, ZHAO Bo-hui, et al. Research progress of the flotation chemistry of magnesite and its gangue minerals[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(12): 3823−3842. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42832

菱镁矿是金属镁的重要来源，也是耐火材料的重要天然矿物原料，在建材、化工、农牧业、造纸、环保等行业中有广泛用途[1−2]。菱镁矿是我国优势矿产资源，但随着矿产资源开采利用，矿石中菱镁矿品位越来越低，亟需通过选矿技术提高菱镁矿精矿品质。

含镁热液交代沉积形成的碳酸盐地层可形成大量菱镁矿，富含镁的超基性岩浆岩经热液蚀变也能形成菱镁矿[3]。脉石矿物种类和性质决定了菱镁矿分选工艺及难度，综合实际矿石工艺矿物学研究发现[4−9]，菱镁矿矿石主要脉石矿物包括白云石、方解石等碳酸盐矿物，以及滑石、绿泥石、石英等含硅矿物。浮选是菱镁矿提质降杂的重要途径，目前，菱镁矿浮选脱硅研究已相对比较成熟，而工业生产中钙镁碳酸盐脉石矿物(白云石、方解石)的浮选分离仍存在技术难题[6]，其主要原因是菱镁矿与白云石、方解石的晶体结构、表面性质和浮选行为相近，且受到矿物交互影响、难免离子和药剂性能的影响。浮选本质是界面化学作用，其关键是浮选药剂在矿物表面选择性吸附，取决于矿物表面性质与浮选药剂结构的适配关系[10]。同时，矿物表面性质和药剂吸附迁移规律还受到溶液化学环境的影响，如矿浆pH值影响药剂组分分布、矿物表面电性和活性位点反应性，溶液中金属离子改变药剂存在形态或增加矿物表面活性位点数目、亲水/疏水性，以及矿物溶解引起矿物表面转化等。值得注意

**基金项目：**陕西省自然科学基础研究计划资助项目(2021JM394, 2017JQ5090)；陕西省大学生创新创业计划资助项目(S202110704086)

**收稿日期：**2021-12-27；**修订日期：**2022-03-02

**通信作者：**王纪镇，讲师，博士；电话：13201871689；E-mail：jizhenwang@126.com

的是，矿物表面亲水/疏水性还受表面粗糙度[11]、颗粒形貌等因素的影响。因此，菱镁矿浮选技术进步依赖于矿物表面性质、药剂构效关系和溶液化学性质等浮选化学机制的深入认识。近年来，选矿工作者深入研究了菱镁矿浮选化学，并取得了大量研究成果。本文从矿物晶体化学、浮选药剂、浮选溶液化学和磨矿因素等方面总结归纳了菱镁矿浮选理论和技术的研究成果，为菱镁矿高效分选研究提供理论依据与参考。

## 1 菱镁矿与脉石矿物的晶体化学特征及其表面特性研究

矿物表面化学组成、化学键、表面电性、表面极性、表面积和表面位点空间结构等表面性质差异是实现药剂选择性吸附的理论依据[12]。浮选中菱镁矿及其脉石矿物表面主要产生于碎磨过程，受控于磨矿介质、溶液化学环境、外加药剂等外部因素，然而，决定矿物表面性质的内在主导因素是其晶体化学特征。

### 1.1 含硅矿物晶体化学特征与表面特性研究

滑石($Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$)和绿泥石($(Mg, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al)_6[(Si, Al)_4O_{10}](OH)_8$)是菱镁矿最常见的层状含镁硅酸盐矿物。图1所示为滑石晶体结构、(001)面和(010)面结构示意图。由图1可以看出，滑石是典型的2∶1型层状硅酸盐矿物，Mg、Si配位数分别为6和4。滑石晶体中的O有两种配位数，其中与Mg相连的O配位数为3，层间O的配位数为2。滑石晶体中硅氧四面体连接成层，由一层氢氧镁石连接，层间通过范德华作用力相连，因此滑石硬度低，磨矿过程中极易发生泥化[13]。(001)面和(010)面是滑石常见暴露面，其中(001)面无化学键断裂，化学活性较低，理论上通过静电或氢键作用吸附浮选药剂；(010)面存在O—Si、O—Mg断裂键，为极性亲水性表面，化学活性较强，理论上能与浮选药剂发生化学作用[14]。

滑石(010)端面和(001)底面原子种类、配位数差异决定了滑石表面性质具有各向异性。研究表明，水介质中滑石等电点pH=2~3.5[14]或2.5~3.5[15]，其中底面带永久负电荷，端面电荷则与矿浆pH值密切相关[16](见图2)。(001)面疏水性明显强于(010)面[17]，且前者面积占比大，因此滑石具有天然可浮性。

绿泥石与滑石结构、工业用途相似[13]，但绿泥石晶格中存在多种类质同象置换，层间域为水镁石片(见图3)，上下结构单元层键力强于滑石[3]。绿泥石沿(001)方向完全解理，等电点pH约为3~6[18~20]。与滑石类似，绿泥石底面和端面电位也呈各向异性，其中，绿泥石底面等电点pH＜5.6，端面等电点pH=8.5[20]。SILVESTER等[19]认为绿泥石底面恒带负电，与pH值无关，端面电荷则取决于矿浆pH值。绿泥石颗粒整体电性取决于端面/底面比值、矿浆pH值和离子特性吸附等[13]。研究者对绿泥石表面性质和浮选行为进行了报道，FORNASIERO等[21]认为绿泥石表面具有天然亲水性，浮选过程中借助夹带、与硫化矿呈包裹体或金属离子活化等方式进入浮选精矿；冯博等[22]认为绿泥石具有一定的疏水性，仅在起泡剂MIBC作用下回收率就能达到50%左右，同样以MIBC为起泡剂，付亚峰等[23]通过试验发现绿泥石浮选回收率随粒度降低而增加。李明阳等[24]以十二胺为捕收剂，发现不同粒级绿泥石浮选回收率的大小顺序为中间粒级(−44+37 μm)＞细粒级(−37 μm)＞粗粒级(−74+44

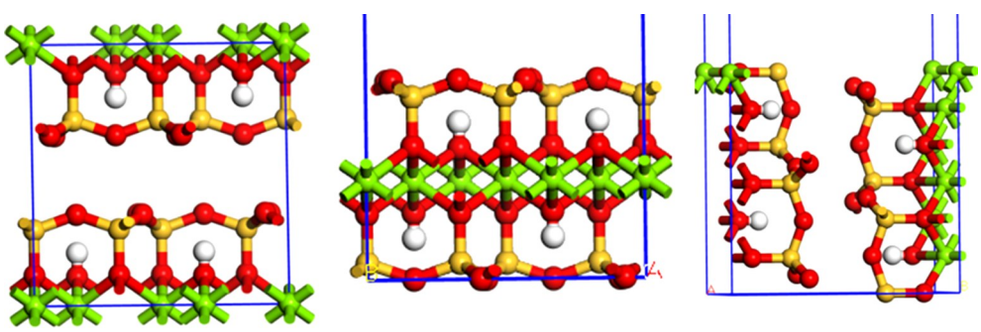

**图1** 滑石晶体结构、(001)面和(010)面结构示意图

**Fig. 1** Schematic diagram of talc crystal, (001) plane and (010) plane (Green—Mg; Yellow—Si; Red—O; White—H)

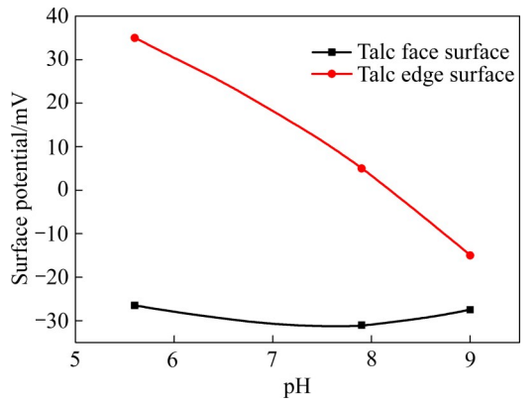


**图 2**　滑石底面和端面表面电位[16]

**Fig. 2**　Surface potentials of face and edge surfaces for talc[16]

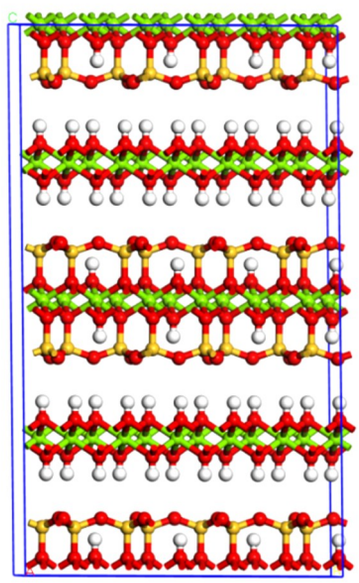

**图 3**　绿泥石晶体结构图

**Fig. 3**　Crystal structure of chlorite

μm)，与十二胺对绿泥石(100)面和(001)面润湿性调控能力不同相关。由此可见，研究者已初步建立了绿泥石表面性质与浮选行为的关系，为绿泥石浮选机制与调控研究提供了理论依据。

石英($SiO_2$)是菱镁矿最常见的含硅脉石矿物，结构相对简单。石英的等电点 pH=2~3，为亲水性矿物。石英无解理面，理论研究中常选取(101)、(100)、(001)面分析石英的表面性质和反应活性[25−30]。碎磨过程中石英晶体中 Si—O 键会发生断裂，表面存在═$Si^+$和═Si—$O^-$两种不同性质的位点，水溶液中会分别吸附 $OH^-$或 $H^+$而形成═Si—OH(见图 4)，在不同矿浆 pH 值条件下可进一步形成═Si—$O^-$或═Si—$OH_2^+$位点。

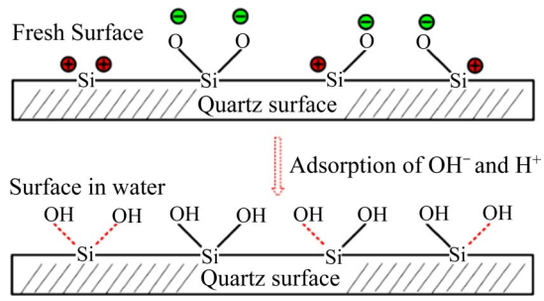


**图 4**　石英表面结构模型[30]

**Fig. 4**　Structure model of quartz surface[30]

### 1.2　菱镁矿与钙镁碳酸盐脉石矿物晶体化学特征与表面性质

菱镁矿($MgCO_3$)、白云石($Ca,Mg[CO_3]_2$)和方解石($CaCO_3$)均为岛状碳酸盐矿物，晶体结构相近，表面性质差异主要体现在 Ca、Mg 位点密度和断裂键性质。矿物不同晶面上位点密度、活性、空间构型等有所不同，因此，矿物表面性质差异还与颗粒晶面暴露比相关。理论研究中常以解理面分析矿物表面结构、反应性和浮选机制，解理面的选取是正确构建矿物表面结构模型的关键，也是决定分子模拟结果的准确性与合理性的重要环节[31−32]。基于系统的断裂键密度、表面能计算和仪器检测，研究者确定了方解石最稳定的晶面为(104)面[33−35]。然而，菱镁矿与白云石解理面或常见暴露面的报道存在差异，且同一晶面结构模型也有时不同。例如，LIU 等[36−37]、SUN 等[38]、程龙等[39]、韩聪等[40]以菱镁矿(101)面、白云石(101)面研究矿物表面性质或药剂吸附机制；WANG 等[41]、AZIZI 等[42]、付博等[43]、BAI 等[44]、YANG 等[45]选取(104)面研究菱镁矿和白云石的表面反应性；张多阳等[46]通过密度泛函理论计算得出菱镁矿(104)面、白云石(110)面是常见解理面；此外，TITILOYE 等[47]认为(100)和(110)是白云石最稳定晶面，马飞等[48]认为菱镁矿(211)面为解理面。上述不同晶面结构模型如图 5 所示。图 5 中，不同晶面上断裂键数目、空间结构以及活性位点密度均不相同，其反应活性和药剂吸附机制理论上也会存在差异。由此可见，菱镁矿和白云石常见暴露面或解理面的结构模型有待进一步研究并确定。

矿物往往沿平行于面网层间距大、电性中和、同号离子组成的相邻面网以及由较强化学键连接的

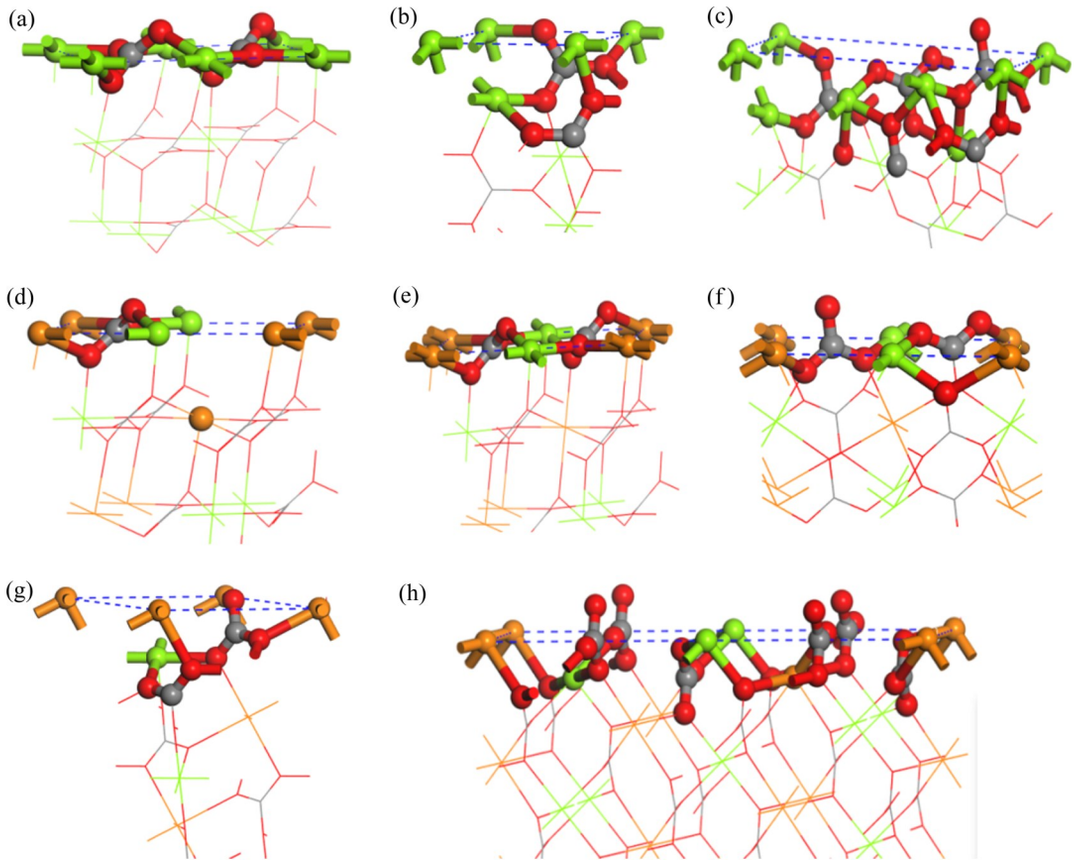


**图5** 菱镁矿和白云石晶体各向异性表面结构模型

**Fig. 5** Anisotropic surface structure models of magnesite and dolomite crystals (Green—Mg; Brown—Ca; Red—O; Gray—C): (a) Magnesite(104); (b) Magnesite(101); (c) Magnesite(211); (d) Dolomite$(104)_1$; (e) Dolomite$(104)_2$; (f) Dolomite(110); (g) Dolomite(101); (h) Dolomite(100)

面网方向解理[3]。能量最低原理、格里菲斯断裂理论和晶体生长机制表明表面能越低的晶面容易成为常见暴露面。高志勇等[49−51]提出了断裂键密度判据，通过系统研究得出断裂键密度低的晶面越容易成为解理面或常见暴露面。因此，针对菱镁矿和白云石解理面选取上存在的差异，有必要综合运用矿物解理规律、断裂键密度判据、表面能、仪器检测等多种方法，建立矿物表面结构稳定性与晶体化学的关系，从理论的角度确定菱镁矿和白云石解理面/常见解理面及其构型，进而为浮选机制研究和适配药剂的精准设计、筛选提供理论依据。

## 2 菱镁矿及其脉石矿物浮选药剂研究进展

菱镁矿与脉石矿物浮选分离药剂分为捕收剂和调整剂(如矿浆pH调整剂，抑制剂)。目前，菱镁矿浮选药剂研究的主要任务是提高矿物分选选择性，包括筛选、设计合成新型浮选药剂以及组合用药。

### 2.1 菱镁矿与脉石矿物分选捕收剂

菱镁矿矿石浮选捕收剂分为阳离子型捕收剂和阴离子型捕收剂。其中，阳离子型捕收剂研究集中于菱镁矿与石英反浮选分离，阴离子型捕收剂研究则集中于钙镁碳酸盐矿物正浮选分离。

#### 2.1.1 菱镁矿与含硅矿物分选捕收剂

菱镁矿共伴生硅酸盐类脉石矿物PZC一般低于3.0，菱镁矿和白云石的PZC一般在5~7之间[52−53]。钙镁碳酸盐矿物与含硅脉石矿物表面电性差异明显，为阳离子捕收剂选择性吸附提供了理论基础。

菱镁矿浮选阳离子捕收剂主要是胺类捕收剂，以十二胺(DDA)为主。DDA对石英的捕收能力强于菱镁矿和白云石[52](见图6)，因此可用于菱镁矿与石英反浮选分离。一般认为，DDA通过静电和氢

键作用吸附于石英表面。对于碳酸盐类矿物(以方解石为例)，DDA 离子组分主要通过—$NH_3^+$与碳酸盐矿物表面的$CO_3^{2-}$基团作用而吸附，DDA 分子组分则通过—$NH_2$基团与矿物表面的 Ca 位点形成 Ca—N 键或 Ca—H 键吸附[54](见图 7)。

含钙矿物[55−58]、铝土矿[59−61]和石英[62]浮选研究表明，阳离子捕收剂取代基结构与捕收性和选择性密切相关，引入不同种类和数量的取代基是提高阳离子型捕收剂性能的有效途径。对于菱镁矿浮选，LIU 等[52, 63−64]以不同基团取代十二胺极性基中的 H，研制了新型捕收剂 BHDA($C_{12}H_{25}N(CH_2CH_2OH)_2$)、NCDA($C_{12}H_{25}N(CH_2CHOHCH_2Cl)_2$) 和 DIPA($C_{12}H_{25}$-$NH(CH(OH)CH_3)$)，试验发现这些药剂对石英的捕

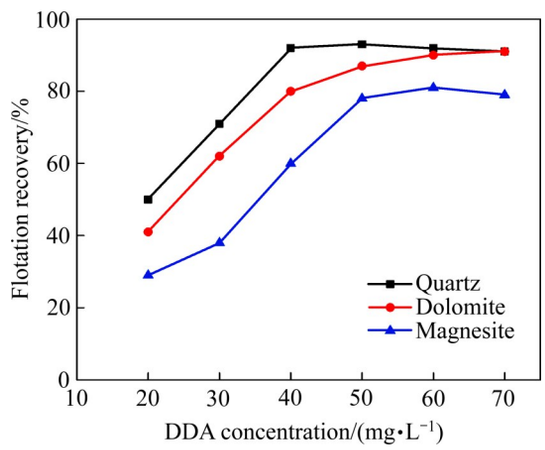


**图 6**　DDA 用量对菱镁矿、白云石和石英浮选回收率的影响[52]

**Fig. 6**　Effect of DDA dosage on flotation recovery of magnesite, dolomite and quartz[52]

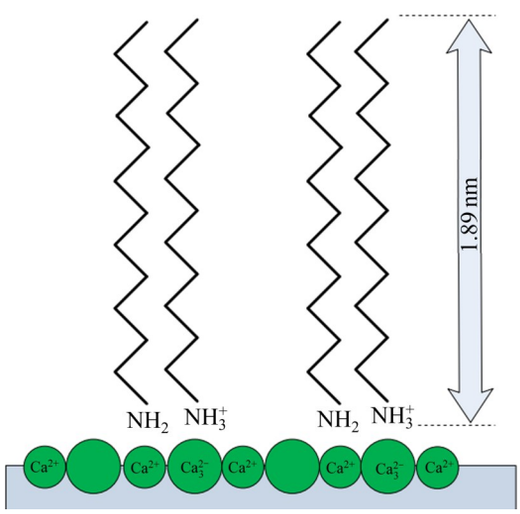


**图 7**　DDA 在方解石表面吸附示意图[54]

**Fig. 7**　Adsorption model of DDA on calcite surface[54]

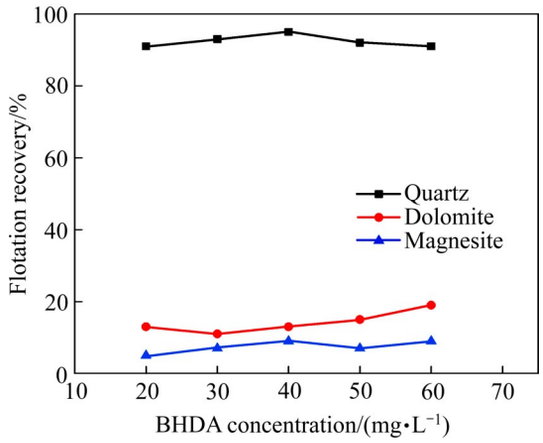


**图 8**　BHDA 用量对菱镁矿、白云石和石英浮选回收率的影响[64]

**Fig. 8**　Effect of BDHA dosage on the recovery of magnesite, dolomite and quartz[64]

收能力强于菱镁矿和白云石，选择性优于十二胺(见图 6 和 8)，为菱镁矿反浮选脱硅提供了条件。综合已有研究[52, 63−64]发现，BHDA、NCDA 和 DIPA 对石英和菱镁矿、白云石的选择性强弱顺序为：BHDA≈NCDA＞DIPA，可能与极性取代基数目相关。机理研究认为，新型阳离子捕收剂在石英、白云石和菱镁矿表面吸附性差异与静电和氢键作用相关，且受氢键影响更大。以 BHDA 为例(如图 9 所示)[64]，石英表面负电性强且含大量 O 位点，通过静电和氢键作用吸附 BHDA；菱镁矿和白云石表面负电性较弱，主要通过表面$CO_3^{2-}$位点与 BHDA 发生有限的静电作用。新型捕收剂电负性较弱且空间位阻较强，因而对石英的捕收能力强于菱镁矿、白云石。此外，醚胺类阳离子捕收剂也可用于菱镁矿反浮选[65]，研究发现醚胺类捕收剂在菱镁矿反浮选脱硅中的性能优于十二胺[66]。

滑石具有天然可浮性，梁永忠等[67]研究发现煤油会增强滑石浮选泡沫的稳定性，不利于滑石浮选，六偏磷酸钠和十二醇能一定程度上降低泡沫稳定性，利于滑石浮选过程进行。实践中主要采用抑制剂(如 CMC、水玻璃)优先抑制、混合浮选后酸浸脱除、中性油或起泡剂预先脱除等三种方式消除滑石对浮选的影响[68−69]。针对滑石、石英与菱镁矿的分离，卢慧民等[70]以醚胺为捕收剂，在弱碱性或弱酸性条件下通过反浮选工艺脱除石英和滑石，然后在高碱性条件下以石灰为抑制剂、醚胺为捕收剂，

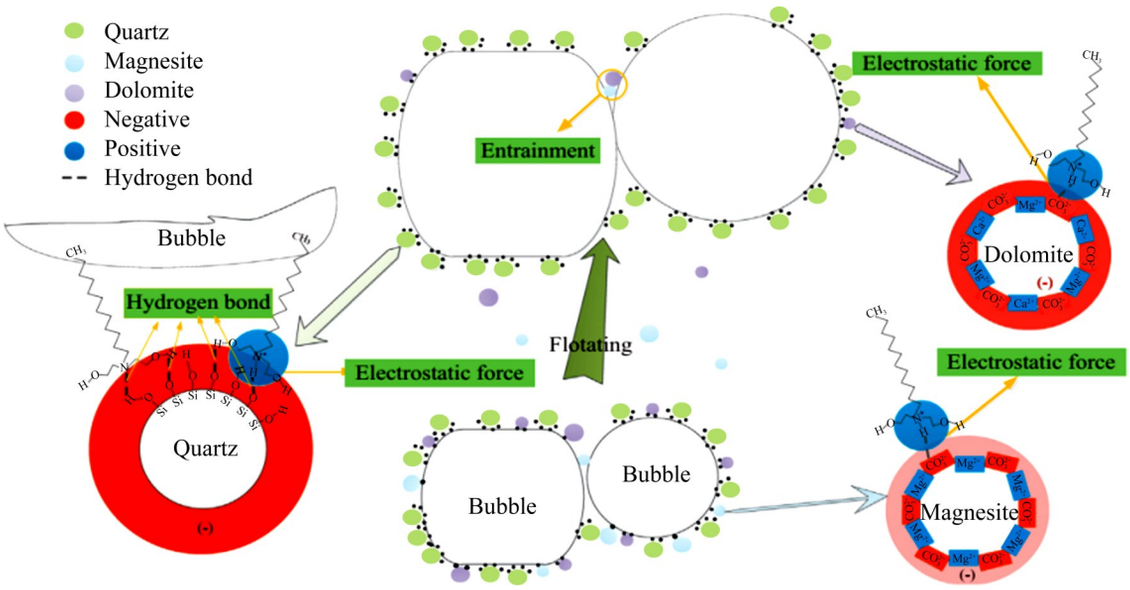


**图9** BHDA在菱镁矿、白云石和石英的选择性吸附模型[64]

**Fig. 9** Adsorption model of BHDA on surface of magnesite, dolomite and quartz[64]

实现了菱镁矿和石英、滑石正浮选分离。梁永忠等[71]发现滑石浮选中微细粒菱镁矿在无捕收剂条件下能够黏附于气泡表面而上浮，降低滑石浮选精矿品质，使用六偏磷酸钠能够抑制微细粒菱镁矿上浮。

绿泥石也具有一定天然可浮性，阳离子捕收剂和阴离子捕收剂均可用于浮选绿泥石，然而，关于菱镁矿与绿泥石分选捕收剂的研究相对较少。

综上所述，菱镁矿矿石浮选阳离子捕收剂研发集中于石英反浮选分离，仲胺类、叔胺类和醚胺类捕收剂对菱镁矿和石英的选择性优于十二胺，阳离子捕收剂取代基效应研究为开发菱镁矿反浮选高效捕收剂提供了依据。

2.1.2 菱镁矿与钙镁碳酸盐脉石矿物分选捕收剂

钙镁碳酸盐矿物分选捕收剂主要为阴离子型捕收剂。钙镁碳酸盐矿物主要通过表面Ca、Mg位点与阴离子型捕收剂作用，根据软硬酸碱理论，$Ca^{2+}$、$Mg^{2+}$离子属于硬酸，与之适配的捕收剂应属于较硬的碱，其极性基的基团电负性一般较大，如羧酸类捕收剂、磷酸酯类捕收剂及其组合药剂。

菱镁矿矿石浮选广泛使用脂肪酸类捕收剂，但该类捕收剂对菱镁矿与钙镁碳酸盐脉石矿物捕收性能相近，选择性较差。药剂分子改性或组合用药是提高羧酸类捕收剂性能的有效手段，有研究者基于油酸分子中$\alpha$-H的活性特点合成了$\alpha$-氯油酸，提高了菱镁矿和白云石分选效率[72]。组合药剂方面，SUN等[73−74]分别以吐温80和TX-100作为油酸钠辅助药剂扩大了菱镁矿和白云石的浮选特性差异。机理分析表明，吐温80和TX-100均可促进油酸钠溶解和分散，有利于促进油酸钠在菱镁矿表面吸附；对于白云石，吐温80分子中环氧乙烷基团能够络合白云石表面的Ca位点，与油酸钠发生竞争吸附，因此对白云石有特定的抑制作用，TX-100则通过竞争吸附或增加油酸钙生成所需的钙离子浓度而降低白云石浮选回收率。吐温80和TX-100作为油酸钠辅助药剂在白钨矿和铝土矿浮选中已有所报道，其主要目的是提高矿物浮选回收率或增强药剂对溶液环境的适应性(如低温环境、钙离子影响)[75−76]，对表面性质相近的矿物选择性促活或抑制的报道相对较少。作者认为，TX-100、吐温80、油酸钠与矿物表面活性位点的作用能力强弱顺序尚缺乏试验数据，TX-100与油酸钠组合使用时促进白钨矿浮选而不利于白云石上浮的机制还有待研究(白钨矿与白云石表面均含Ca和O活性位点)。

烷基磷酸酯类捕收剂是菱镁矿浮选捕收剂研究的另一个重点。CHEN等[77−79]和李晓安等[80]系统报道了十二烷基磷酸酯捕收剂的合成方法及性能，通过浮选试验和溶度积常数得出十二烷基磷酸酯对白云石的捕收能力强于菱镁矿。他们还发现，十二烷基磷酸酯体系中水玻璃对菱镁矿的抑制作用略强于

白云石，能够扩大菱镁矿和白云石的可浮性差异。同样以烷基磷酸酯类为捕收剂，TANG 等[81−82]研究发现，十六烷基磷酸酯对菱镁矿的捕收作用强于白云石、方解石，即使不加抑制剂，也可使菱镁矿的浮选回收率明显高于方解石、白云石(相同条件下菱镁矿回收率约 90%，白云石和方解石回收率不足 10%)。综上所述，钙镁碳酸盐矿物浮选分离中十二烷基磷酸酯和十六烷基磷酸酯的选择性均优于油酸钠，但两种不同碳链结构的磷酸酯类捕收剂对钙镁碳酸盐矿物的捕收能力强弱顺序截然相反。从药剂构效关系的角度分析，两种磷酸酯类捕收剂的碳链长度差异不足以显著影响极性基与 Ca、Mg 位点的键合能力强弱顺序，因此，碳链结构对烷基磷酸酯类捕收剂性能的影响规律及内在机制还有待进一步研究。

YAO 等[83]采用油酸—十二烷基磷酸酯组合药剂分离菱镁矿和白云石，研究结果表明，该混合捕收剂与矿物表面 Mg 位点的作用强于 Ca 位点，在六偏磷酸钠的选择性抑制作用下，有效提高了菱镁矿与白云石的分选效果。此外，油酸钠与十二烷基苯磺酸钠组合使用也有报道[84]，罗娜[85]研究发现十二烷基苯磺酸钠能够促进油酸钠在溶液中的分散性，两者组合使用时提高了菱镁矿和白云石的上浮率与分选效果。

菱镁矿与白云石浮选中阳离子型捕收剂与其他药剂组合使用也有报道。ZHANG 等[86]和 HAN[87]研究发现一元醇和十二胺(DDA)组合使用时改善了菱镁矿与白云石的分选效果。机理分析表明，添加一元醇促进了 DDA 在矿物表面吸附，降低了 DDA 用量以及药剂与矿物表面的作用距离，此外，醇与 DDA 共吸附还压缩了水化层和稀释了水化层中的水浓度。药剂分子构效关系研究表明，长碳链和异构醇改善菱镁矿和白云石的浮选效果更佳。

新型捕收剂和组合药剂丰富了菱镁矿浮选调控体系，研究者构建了水分子体系中捕收剂与钙镁碳酸盐矿物作用的分子动力学模型，为微观层次认识浮选药剂作用机制提供了条件。然而，水溶液中矿物表面性质(如水化膜结构、活性位点羟基化转变)对药剂吸附的影响报道较少，此外，菱镁矿浮选捕收剂研究相对孤立，缺少系统的构效关系研究，捕收剂结构演变对性能的影响规律认识还有待进一步完善，因此，矿物表面性质−药剂分子结构−性能的关系或将是菱镁矿浮选捕收剂研究的一个重要内容。

### 2.2　菱镁矿与脉石矿物分选抑制剂

滑石、绿泥石的抑制剂包括水玻璃、硅酸钠、六偏磷酸钠、氟硅酸钠、CMC 和淀粉等[13]。有研究指出[88]，高分子抑制剂(如淀粉)对绿泥石起抑制和絮凝双重作用，能够完全抑制绿泥石，而水玻璃则起分散和抑制作用，不能完全抑制绿泥石。总体而言，绿泥石和硫化矿分离抑制剂的研究相对较多，关于菱镁矿和绿泥石分选药剂的报道相对较少。

无机磷酸盐与 $Ca^{2+}$ 离子的结合能力一般强于 $Mg^{2+}$ 离子[89]，常作为白云石和方解石抑制剂用于菱镁矿浮选[90−92]。无机磷酸盐的结构复杂，BAI 等[44]研究发现，无机磷酸盐对钙镁碳酸盐矿物的分选性能随链长增加而增强，不同磷酸盐对菱镁矿与白云石的选择性强弱顺序为六偏磷酸钠＞四聚磷酸钠＞三聚磷酸钠>焦磷酸钠，对于同一抑制剂，矿浆 pH=9~11 时抑制效果最佳。YIN 等[45, 93]还研究了具有磷酸根基团的 5′-三磷酸二钠盐($Na_2ATP$)和羟基乙叉二膦酸(HEDP)(其结构如图 10 所示)，发现 $Na_2ATP$ 和 HEDP 对白云石的抑制作用强于菱镁矿，可实现菱镁矿和白云石混合矿分离。

毛钜凡等[94]对比了羧甲基纤维素(CMC)、水玻璃和六偏磷酸钠对菱镁矿与白云石浮选行为的影响，发现六偏磷酸钠对菱镁矿与白云石有选择性抑制作用，但容易受矿浆中钙镁离子的影响；CMC 对菱镁矿与白云石均有抑制作用，不能使两种矿物分离；水玻璃对两种矿物的选择性抑制作用不明显，但硫酸锌盐化的水玻璃可同步活化菱锌矿和抑制白云石，与六偏磷酸钠组合使用时对菱镁矿与白云石有极好的选择性。也有研究表明，十六烷基磷酸酯为捕收剂时硅酸钠对白云石有选择性抑制作用，能显著提高菱镁矿和白云石分选效率[95]。此外，水玻璃酸化处理后对白云石的抑制作用增强[96]。

基于钙镁碳酸盐矿物表面 Ca、Mg 活性位点与螯合剂形成配合物的稳定性差异，印万忠课题组[97−99]研究了乙二醇-双($\beta$-氨基乙基醚)-N, N, N', N'-四乙酸 (EGTA)、1, 2-双(邻氨基苯氧基)乙烷-N, N, N′, N′-四乙酸(BAPTA)以及乙二胺-N, N′-双(2-

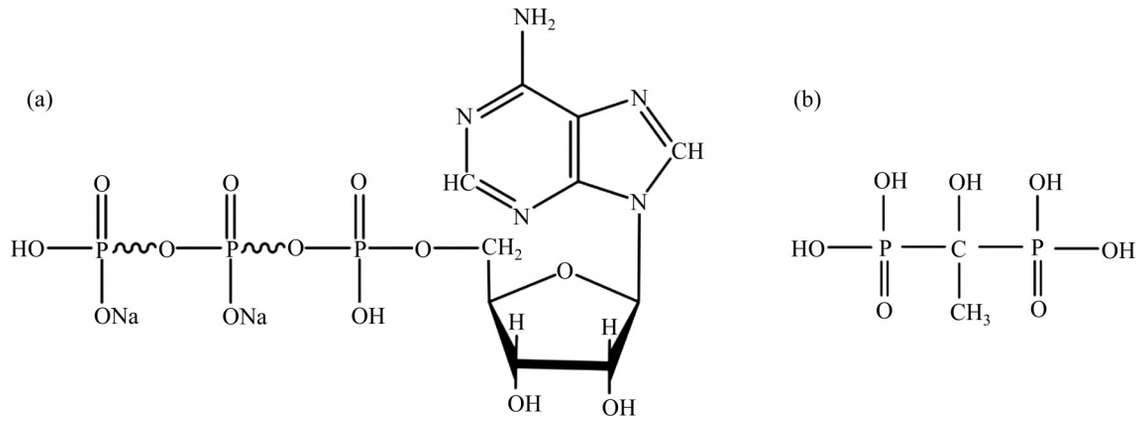


**图10** $Na_2ATP$与HEDP的分子结构图

**Fig. 10** Molecular structures of $Na_2ATP$(a) and HEDP(b)

羟基苯乙酸) (EDDHA)对菱镁矿与白云石的分选性能。图11所示为EGTA、BATPA和EDDHA结构图。由图11可知，三种药剂均含-N-$CH_2$-COOH结构单元，与分析化学中应用较广的乙二胺四乙酸(EDTA)有相同的组成单元，研究结果表明，EGTA

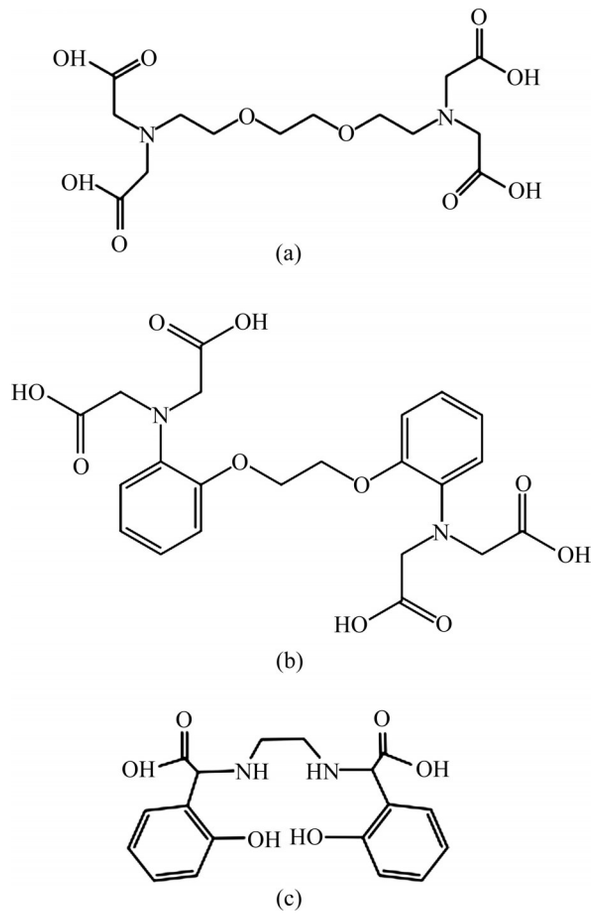


**图11** EGTA、BATPA和EDDHA的结构示意图

**Fig. 11** Molecular structure of EGTA(a), BATPA(b) and EDDHA(c)

和BATPA与$Ca^{2+}$离子的亲和力大于$Mg^{2+}$离子，可用于菱镁矿与白云石正浮选分离，EDDHA与$Mg^{2+}$离子作用能力强于$Ca^{2+}$离子，对菱镁矿的抑制作用强于白云石，可用于菱镁矿反浮选脱钙。

也有研究者报道了抑制菱镁矿的浮选药剂。王金良等[66]研究发现苛化玉米淀粉能够有效抑制微细粒菱镁矿，有利于菱镁矿与石英反浮选分离。程龙等[39]应用分子动力学和浮选试验得出小分子有机抑制剂对菱镁矿的抑制能力强弱顺序为EDTA＞柠檬酸、单宁酸＞水玻璃>酒石酸。

尽管菱镁矿与白云石、方解石的晶体结构和表面性质相近，但三种矿物表面位点化学性质仍存在明显差异，将$Ca^{2+}$、$Mg^{2+}$离子亲和性差异明显的常规抑制剂，或分析化学领域$Ca^{2+}$、$Mg^{2+}$离子选择性试剂引入菱镁矿浮选中，可实现菱镁矿与白云石、方解石的高效浮选分离，为菱镁矿浮选高效抑制剂设计或筛选提供了思路。目前，菱镁矿实际矿石分选仍以无机抑制剂为主，有机抑制剂多见于纯矿物或人工混合矿研究，有机抑制剂的经济成本以及对实际矿石复杂溶液环境的适应性或是其推广使用的重要考虑因素。

## 3 溶液中难免金属离子对菱镁矿及其脉石矿物浮选的影响

由于磨矿、水质、矿物溶解和外加浮选药剂等因素，菱镁矿浮选矿浆中存在$Ca^{2+}$、$Mg^{2+}$、$Fe^{2+}$、$Fe^{3+}$等金属离子。金属离子在矿物表面的吸附规律及对浮选的影响规律复杂[100]。金属离子对石英浮

选的影响已有系统报道[101]，本文不再赘述，下面主要综述金属离子对菱镁矿、白云石、方解石、滑石和绿泥石等矿物浮选的影响。

FORNASIERO 等[21]、FENG 等[102]研究发现，$Cu^{2+}$离子和$Ni^{2+}$离子以羟基络合物或氢氧化物沉淀的形式在绿泥石表面吸附，进而增加绿泥石亲水性或促进黄药、羧甲基纤维素和油酸钠等药剂吸附。$Ca^{2+}$离子不能在绿泥石表面吸附，但可与溶液中的CMC反应，降低绿泥石与CMC静电斥力，促进CMC在绿泥石表面吸附。

冯其明等[103]、张其东等[104]研究了MIBC体系中$Ca^{2+}$、$Mg^{2+}$、$Cu^{2+}$、$Fe^{2+}$、$Ni^{2+}$、$Fe^{3+}$对滑石浮选的影响，发现这些金属离子均可在滑石表面吸附，除$Ca^{2+}$离子外，其余几种金属离子均会降低滑石浮选回收率。机理分析表明，金属氢氧化物沉淀组分吸附是降低滑石浮选回收率的主要原因。也有研究发现[105−107]，$Ca^{2+}$离子促进了羧甲基纤维素和羧化壳聚糖在滑石表面的吸附，其作用机制分为两类：一类是$CaOH^{+}$组分在滑石表面吸附后为抑制剂后续吸附提供了活性位点，同时降低了抑制剂与滑石间的静电斥力；另一类作用机制是$Ca^{2+}$离子增加了溶液中CMC的卷曲度，促使CMC在滑石表面发生更密集的吸附。李长斌等[108]还发现$Cu^{2+}$离子可强化CMC对滑石的抑制作用，且$Cu^{2+}$离子与CMC的相对加药顺序不影响滑石的抑制。

刘文刚等[109]研究了十二胺体系中金属离子对菱镁矿和白云石浮选的影响，研究结果表明，$Ca^{2+}$、$Mg^{2+}$离子会抑制菱镁矿和白云石浮选，不利于两种矿物分离，然而，$Fe^{3+}$离子对菱镁矿和白云石具有活化作用，添加合适浓度的$Fe^{3+}$离子可提高白云石回收率，有助于强化菱镁矿和白云石浮选分离。

郗悦等[110]、张孟等[111]和孙昊等[112]以羧酸类捕收剂浮选菱镁矿和白云石，发现$Ca^{2+}$、$Mg^{2+}$离子对菱镁矿和白云石有抑制作用。宋振国[113]的研究结果表明，$Ca^{2+}$离子对菱镁矿有活化作用，对方解石浮选影响较小，$Mg^{2+}$离子可微弱地活化菱镁矿和抑制方解石。白俊智等[114]研究也发现$Ca^{2+}$离子对方解石浮选的影响较小，其主要原因是溶液中钙离子与油酸钠反应生成的Ca-油酸钠复合物对方解石有捕收作用[115]，油酸钠不会由于生成钙盐沉淀而降低对方解石的捕收效果。宋振国[113]还发现$Fe^{2+}$、$Fe^{3+}$离子会明显抑制菱镁矿和方解石浮选，$Cu^{2+}$离子可活化菱镁矿，对方解石浮选影响较小。

还有研究表明，$Ca^{2+}$、$Mg^{2+}$离子影响六偏磷酸钠对菱镁矿和白云石的抑制作用[94, 111]。此外，$Ca^{2+}$离子还会强化CMC对方解石的抑制作用，其主要原因是$Ca^{2+}$离子与溶液中的CMC反应后增加了后者的卷曲度，基于此提出了应用碳酸钠消除$Ca^{2+}$离子对方解石浮选的影响[114]。

综上所述，金属离子对菱镁矿及其脉石矿物浮选的影响复杂，作用机制可分为两类，一类是金属离子在矿物表面吸附后改变矿物表面性质，如矿物表面电性、表面亲水性、药剂吸附位点种类和密度；另一类机制是未吸附的金属离子改变药剂在溶液中的存在形态(如增加CMC卷曲度、沉淀捕收剂、盐析/盐溶效应[116]等)，通过改变药剂的吸附迁移规律而间接影响矿物浮选行为。

## 4　矿物交互作用对菱镁矿浮选的影响及其调控研究

矿物交互影响是指复杂矿石溶液体系中两种或两种以上矿物间相互罩盖、表面转化等对分选产生的影响[117]，既可促进矿物浮选(如载体浮选)，又可恶化矿物分选过程(如表面转化同化矿物表面性质)。矿物交互影响还是制约高效浮选药剂由实验室研究推广至实际矿石浮选应用的重要因素。

矿物交互作用分为直接作用方式和间接作用方式[118](见图12)，涉及浮选溶液化学特性、矿物表面转化、矿浆流变学、泡沫稳定性和颗粒间相互作用等多种因素。菱镁矿、白云石和方解石均为盐类矿物，其溶解产生的$Ca^{2+}$、$Mg^{2+}$和$CO_3^{2-}$离子可同化矿物表面性质和影响药剂吸附迁移规律。诸多研究表明，盐类矿物间交互影响机制复杂，如方解石与有用矿物的交互影响可分为表面转化[119]、钙离子溶解释放迁移[120]、Ca-抑制剂复合物解吸迁移[121]等多种机制。此外，矿物交互作用机制还与浮选药剂作用机制有关，例如，六偏磷酸钠和水玻璃均能抑制方解石，前者抑制机制为解吸矿物表面钙离子，生成的Ca−六偏磷酸钠复合物解吸至溶液后影响药剂的吸附迁移规律[121−122]，导致矿物间产生间接的交互影响，而水玻璃则通过表面吸附的方式抑制方解石[123]，矿物间不会由于水玻璃解吸而产生交互

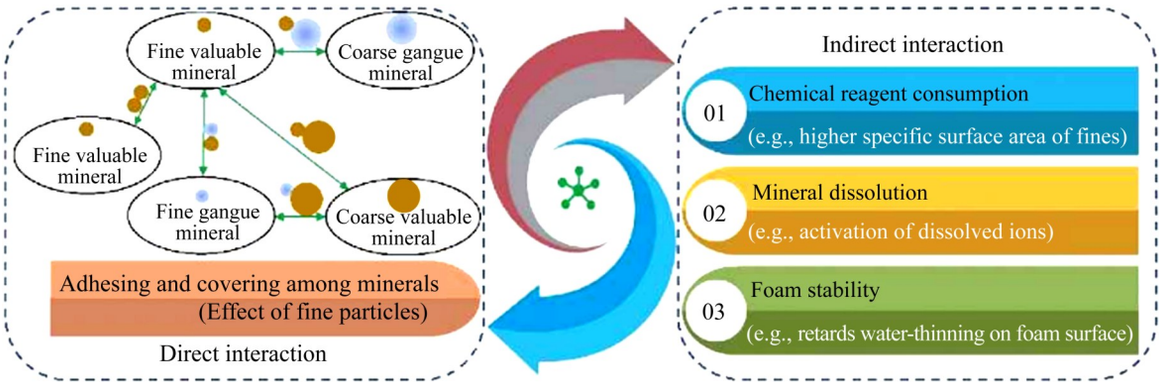


**图 12** 矿物交互影响的作用方式[118]

**Fig. 12** Models of interaction among minerals[118]

影响。还有研究表明[124−125]，含钙盐类矿物交互影响机制与捕收剂种类相关。

姚金等[126]研究了白云石、石英和菱镁矿的交互作用机制，提出菱镁矿会由于矿物罩盖而随白云石和石英进入尾矿，回收率降低，另一方面，白云石溶解产生的$Ca^{2+}$、$Mg^{2+}$离子浓度高于菱镁矿，通过消耗捕收剂降低菱镁矿回收率。姚金等[126]还研究了蛇纹石与菱镁矿的交互影响，发现蛇纹石对菱镁矿有抑制作用，其主要原因是蛇纹石溶解离子具有较强亲水性，与菱镁矿表面$Mg^{2+}$、$O^{2-}$结合后增强亲水性，同时阻碍油酸钠吸附。罗娜等[127]以六偏磷酸钠为抑制剂、油酸钠为捕收剂，发现六偏磷酸钠可强烈抑制白云石，且对菱镁矿抑制作用不明显，然而，混合矿体系中白云石溶解产生的$Ca^{2+}$离子在菱镁矿表面吸附后形成$CaCO_3$，导致菱镁矿被强烈抑制。综上所述，菱镁矿浮选体系中矿物交互影响机制可概括为矿物罩盖、矿物溶解组分消耗捕收剂和矿物表面转化等。

基于碳酸盐矿物交互影响调控的研究，罗娜等[128−129]提出了通过改变调整剂添加顺序消除碳酸盐类矿物交互影响，即优先加入六偏磷酸钠络合溶液中的$Ca^{2+}$离子阻止菱镁矿表面生成$CaCO_3$组分，然后通过碳酸钠调节矿浆pH值，成功实现了菱镁矿与白云石混合矿浮选分离。同样以六偏磷酸钠为抑制剂，SUN等[97]配合使用EGTA降低白云石溶解性，消除了白云石对菱镁矿浮选的不利影响。YIN等[98]采用BATPA为抑制剂，在矿浆搅拌之前预先加入BATPA，消除了白云石溶解产生的钙离子对菱镁矿浮选的影响。此外，也有研究发现[95]，白云石会降低十六烷基磷酸酯对菱镁矿的捕收作用，硅酸钠可用于消除白云石对菱镁矿浮选的不利影响。

研究者对菱镁矿与脉石矿物交互影响机制及其调控进行了较系统研究，为菱镁矿高效分选和高效药剂推广应用提供了理论依据。目前，菱镁矿浮选体系矿物交互影响研究主要针对某种特定药剂体系，还未充分考虑浮选药剂复杂的作用机制。鉴于矿物交互影响因素复杂性、多样性，有必要建立混合矿体系溶液化学计算模型与检测机制，系统探究混合矿体系中的固/液界面性质与溶液化学特性，分析多元矿物体系中浮选药剂形态转变规律及其与迁移吸附的关系，进而深入、全面地认清菱镁矿浮选体系矿物交互影响。

## 5 菱镁矿及其脉石矿物颗粒物理性质对浮选行为的影响

矿物的表面化学性质决定浮选行为。然而，矿物颗粒物理性质(如颗粒形状、比表面积、粗糙度)对浮选行为的影响也不容忽视。

固体材料表面润湿性由化学组成和微观几何结构(如粗糙度)共同决定，因此，可通过改变表面化学性质或微观几何结构调控矿物表面润湿性与浮选行为。研究者相继提出了Wenzel模型、Cassie模型及其过渡模型，一定程度上解释了粗糙度对表面润湿性的影响机制，然而这些模型各有适用性与局限性，目前尚未找到合适的理论予以代替[130]。总之，

固体材料表面粗糙度既可提高表面疏水性，也可增加其亲水性，与材料本身的亲水/疏水程度相关[11]。

ULUSOY 等[131−132]、RAHIMI 等[133−134]研究了棒磨和球磨方式对石英表面粗糙度的影响。其中，ULUSOY 等[131−132]使用 Surtronic3$^{+}$粗糙度测试仪得出球磨产物的粗糙度高于棒磨，认为更圆和更粗糙的颗粒表面润湿性更强。而 RAHIMI 等[133−134]借助 BET 法和 AFM 分析颗粒表面粗糙度，发现棒磨产品的表面粗糙度高于球磨，粗糙度有利于矿物浮选且影响程度大于颗粒形状参数。

WANG 等[135−136]应用 BET 法得出方解石棒磨产物的表面粗糙度大于球磨，无捕收剂作用时亲水性方解石润湿性随表面粗糙度的增加而增强，捕收剂作用后表面粗糙度增加有利于提高方解石和白云石疏水性，与 Wenzel 模型和 Cassie 模型相符。

付亚峰[5]、LI 等[137]研究发现磨矿方式可优化菱镁矿实际矿石浮选指标。他们认为立式辊磨机磨矿产物的中间粒级含量高、铁离子浓度低，且比表面积和粗糙度高于球磨机，因此浮选指标优于球磨机。

ZHU 等[138−140]以 BET 法和 AFM 定量分析颗粒表面粗糙度，应用陶瓷球磨和不锈钢盘磨机获得颗粒形状因子相似而粗糙度不同的石英、菱镁矿颗粒，得出钙离子活化后的石英回收率随粗糙度的增加而提高，油酸钠为捕收剂时增加菱镁矿表面粗糙度有利于提高浮选回收率和浮选速率，当油酸钠用量较高时粗糙度对回收率的影响程度降低。

GAO 等[141−142]、ZHU 等[143]、XU 等[144−145]从颗粒形状因子和晶体各向异性的角度分析了不同磨矿方式对矿物浮选回收率的影响。GAO 等[141−142]认为矿物颗粒形状参数取决于磨矿方式，而非矿物晶体结构。他们发现不同磨矿产物的晶面暴露比例不同，导致矿物表面位点密度和活性差异，进而影响矿物颗粒回收率。值得注意的是，GAO 等[141−142]和 ZHU 等[143]的试验结果发现比表面积大的物料回收率低。根据粗糙度的 BET 法计算公式[139]、Wenzel 模型和文献结论[137−140]，同粒级物料的比表面积大则粗糙度大，捕收剂作用后应有利于提高矿物浮选回收率，然而与浮选试验结果不符，说明颗粒表面粗糙度对矿物浮选的影响也可能弱于颗粒形状。

综上所述，菱镁矿及其脉石矿物表面粗糙度对润湿性的影响可采用 Wenzel 模型、Cassie 模型解释，一定程度上解释了磨矿方式对矿物浮选的影响机制。目前，菱镁矿及其脉石矿物颗粒形状因子对矿物浮选行为的影响及其与粗糙度的关系还不清晰，弄清颗粒表面粗糙度与形状因子的主次或协同关系，继而耦合颗粒形状因子与粗糙度调控矿物浮选行为，将有助于提高菱镁矿浮选效率和全面认识磨矿对矿物浮选的影响机制。

## 6　结论与展望

1) 菱镁矿矿石主要脉石矿物包括白云石、方解石、绿泥石、滑石和石英。绿泥石、滑石属于层状硅酸盐矿物，底面和端面的表面电性、润湿性、断裂键性质和活性位点反应性具有各向异性。菱镁矿和白云石、方解石表面差异主要体现在 Ca、Mg 位点密度、断裂键性质和化学性质。

2) 叔胺类、仲胺类和醚胺类捕收剂比十二胺更适用于菱镁矿与石英反浮选分离，与阳离子捕收剂取代基效应相关；钙镁碳酸盐矿物分选中烷基磷酸酯类捕收剂、改性油酸、组合药剂的选择性优于油酸钠。含磷酸根的药剂、改性水玻璃、钙镁离子选择性螯合剂可用于选择性抑制菱镁矿与钙镁碳酸盐脉石矿物。

3) 金属离子主要通过改变矿物表面性质和药剂存在形态两种方式影响菱镁矿及其脉石矿物浮选行为。菱镁矿浮选体系矿物交互作用方式包括黏附罩盖、表面转化和消耗药剂，可通过改变药剂添加方式、调节矿物溶解性和优化溶液化学环境等途径消除矿物交互作用对浮选的不利影响。

4) 表面粗糙度影响矿物浮选行为，对菱镁矿及脉石矿物表面润湿性的影响规律符合 Wenzel 模型、Cassie 模型，一定程度上解释了磨矿方式对矿物浮选的影响机制，为矿物浮选调控提供了新思路。

现代先进检测技术和计算机模拟软件为微观层次认识矿物表面性质和药剂吸附机制提供了新思路和手段，为了更深入认识菱镁矿浮选本质和机理，有必要完善以下几方面。1) 研究菱镁矿、白云石晶

体各向异性，建立矿物表面性质与晶体结构的关系，确定常见解理面/断裂面结构模型；2) 研究菱镁矿浮选阴离子型捕收剂构效关系、组合药剂协同机制，完善矿物交互影响与药剂作用机制的关联；3) 研究颗粒形状因子与表面粗糙度在菱镁矿浮选中的关系(包括主次关系、协同关系)。

## REFERENCES


[1] 李彩霞, 庞 鹤, 满 东, 等. 低品位菱镁矿选矿工艺研究[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(5):1189−1192.
LI Cai-xia, PANG He, MAN Dong, et al. Research on mineral processing technology of low-grade magnesite[J]. Bulletin of The Chinese Ceramic Society, 2014, 33(5): 1189−1192.

[2] 祁 欣, 罗旭东, 李 振, 等. 高硅菱镁矿的选矿提纯与应用研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2021, 40(2): 485−492.
QI Xin, LUO Xu-dong, LI Zhen, et al. Research progress on purification and application of high-silicon magnesite[J]. Bulletin of The Chinese Ceramic Society, 2021, 40(2): 485−492.

[3] 李胜荣. 结晶学与矿物学[M]. 北京: 地质出版社, 2008.
LI Sheng-rong. Crystallography and mineralogy[M]. Beijing: Geological publishing house, 2008.

[4] 胡晓星, 朱阳戈, 郑桂兵, 等. BK434 在某低品位菱镁矿正浮选降钙中的应用[J]. 矿业研究与开发, 2016, 36(9): 24−26.
HU Xiao-xing, ZHU Yang-ge, ZHENG Gui-bing, et al. Application of novel collector BK434 to remove dolomite from low-grade magnesite ore by flotation[J]. Mining Research and Development, 2016, 36(9): 24−26.

[5] 付亚峰. 低品级菱镁矿立式辊终粉磨−浮选技术研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2015.
FU Ya-feng. Research on finishing grinding of vertical roller mill and flotation technology of low-grade magnesite ore[D]. Shenyang: Northeastern University, 2015.

[6] 朱阳戈, 谭 欣, 闫志刚, 等. 低品位菱镁矿浮选试验研究[J]. 轻金属, 2014(2): 1−4.
ZHU Yang-ge, TAN Xin, YAN Zhi-gang, et al. Experimental research on flotation technology for the low grade magnesite[J]. Light Metals, 2014(2): 1−4.

[7] 李鹏程, 代淑娟, 印万忠, 等. 海城某低品位菱镁矿石浮选试验研究[J]. 化工矿物与加工, 2017, 46(5): 21−23.
LI Peng-cheng, DAI Shu-juan, YIN Wan-zhong, et al. Experimental study on a low-grade magnesite ore in Haicheng[J]. Industrial Minerals & Processing, 2017, 46(5): 21−23.

[8] 郗 悦, 代淑娟, 郭小飞. 海城某菱镁矿石反浮选试验研究[J]. 非金属矿, 2018, 41(3): 76−78.
XI Yue, DAI Shu-juan, GUO Xiao-fei. Experimental study on reverse flotation of magnesite ores in Haicheng[J]. Non-Metallic Mines, 2018, 41(3): 76−78.

[9] 孙良全. 庙沟菱镁矿矿物学特征研究及工艺推荐[J]. 现代矿业, 2018, 34(5): 196−198, 207.
SUN Liang-quan. Research of Miaogou magnesite mineralogical characteristics and technology recommendation [J]. Modern Mining, 2018, 34(5): 196−198, 207.

[10] 孙 伟, 卫 召, 韩海生, 等. 钨矿浮选化学及其实践[J]. 金属矿山, 2021(1): 24−41.
SUN Wei, WEI Zhao, HAN Hai-sheng, et al. Flotation chemistry of tungsten ore and its Practice[J]. Metal Mine, 2021(1):24-41.

[11] 朱 亮, 冯焱颖, 叶雄英, 等. 粗糙表面的可控润湿性研究[J]. 传感技术学报, 2006(5): 1709−1712.
ZHU Liang, FENG Yan-ying, YE Xiong-ying, et al. Study on controllable wettability of roughness surfaces[J]. Chinese Journal of Sensors and Actuators, 2006(5): 1709−1712.

[12] 陈建华, 朱阳戈. 浮选体系矿物表面金属离子的半约束性质研究[J]. 中国矿业大学学报, 2021, 50(6): 1−8.
CHEN Jian-hua, ZHU Yang-ge. Study of semi-constrained properties of metal ions on mineral surface of flotation system[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2021, 50(6): 1−8.

[13] 赵玉卿, 黄秉雄, 刘 磊, 等. 蛇纹石、绿泥石、滑石的可浮性及抑制方法综述[J]. 矿产综合利用, 2018(2): 7−11.
ZHAO Yu-qing, HUANG BING-xiong, LIU Lei, et al. Summary of serpentine, chlorite, talc floatability and rejecting[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2018(2): 7−11.

[14] 戴子林, 高丽霞, 李桂英, 等. 滑石的矿物结构与浮选性能[J]. 金属矿山, 2018(2): 1−6.
DAI Zi-lin, GAO Li-xia, LI Gui-ying, et al. Mineral structure and flotation performance of talc[J]. Metal Mine, 2018(2): 1−6.

[15] 卢烁十. 滑石的晶体化学研究及其在有色金属硫化矿选矿中的浮选现状和实践[J]. 矿冶, 2010, 194(3): 8−11.
LU Shuo-shi. Research on crystal chemistry of talc and review and application of talc flotation in mineral processing of nonferrous sulphide ores[J]. Mining and Metallurgy, 2010, 194(3): 8−11.

[16] YIN X, GUPTA V, DU H, et al. Surface charge and wetting

characteristics of layered silicate minerals[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2012, 179/182: 43−50.

[17] XU L, TIAN J, WU H, et al. Anisotropic surface chemistry properties and adsorption behavior of silicate mineral crystals[J]. Adv Colloid Interface, 2018, 256: 340−351.

[18] 冯 博, 冯其明, 卢毅屏. 绿泥石与黄铁矿的异相凝聚机理[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2015, 46(1): 14−19.
FENG Bo, FENG Qi-ming, LU Yi-ping. Mechanism of hetero-aggregation of chlorite and pyrite[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2015, 46(1): 14−19.

[19] SILVESTER E J, BRUCKARD W J, WOODCOCK J T. Surface and chemical properties of chlorite in relation to its flotation and depression[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 2011, 120(2): 65−70.

[20] YIN X, YAN L, LIU J, et al. Anisotropic surface charging of chlorite surfaces[J]. Clays and Clay Minerals, 2013, 61(1): 152−164.

[21] FORNASIERO D, RALSTON J. Cu(II) and Ni(II) activation in the flotation of quartz, lizardite and chlorite[J]. International Journal of Mineral Processing, 2005, 76(1/2): 75−81.

[22] 冯 博, 汪惠惠, 王鹏程. 铜离子和镍离子对绿泥石的抑制作用及机理[J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(5): 1237−1240, 1245.
FENG Bo, WANG Hui-hui, WANG Peng-cheng. Depression effect and mechanism of copper ions and nickel ions on chlorite flotation[J]. Bulletin of The Chinese Ceramic Society, 2015, 34(5): 1237−1240, 1245.

[23] 付亚峰, 印万忠, 姚 金, 等. 绿泥石颗粒效应对泡沫稳定性的影响[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2018, 49(8): 1857−1862.
FU Ya-feng, YIN Wan-zhong, YAO Jin, et al. Study on stability of flotation foam influenced by particle effect of chlorite[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2018, 49(8): 1857−1862.

[24] 李明阳, 廉 德, 李 昊, 等. 绿泥石晶体各向异性及与其可浮性关系研究[J]. 金属矿山, 2020(6): 56−61.
LI Ming-yang, LIAN De, LI Hao, et al. Research on anisotropy of chlorite and its relationship with floatability[J]. Metal Mine, 2020(6): 56−61.

[25] WANG X, LIU W, DUAN H, et al. The adsorption mechanism of calcium ion on quartz (101) surface: A DFT study[J]. Powder Technology, 2018, 329: 158−166.

[26] WANG Y, SULTAN A K, LUO X, et al. Understanding the depression mechanism of citric acid in sodium oleate flotation of $Ca^{2+}$-activated quartz: Experimental and DFT study[J]. Minerals Engineering, 2019, 140: 105878.

[27] 王 丽. 云母类矿物和石英的浮选分离及吸附机理研究[D]. 长沙: 中南大学, 2012.
WANG Li. Study on the mechanism and flotation separation of quartz[D]. Changsha: Central South University, 2012.

[28] 孙 伟, 王 丽, 曹学锋, 等. 石煤提钒的浮选工艺及吸附机理[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(7): 2069−2074.
SUN Wei, WANG Li, CAO Xue-feng, et al. Flotation technology and adsorption mechanism of vanadium extraction from stone coal[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(7): 2069−2074.

[29] 刘 安, 樊民强. 水相环境中十二胺在石英及磁铁矿表面吸附的分子动力学模拟[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(8): 2226−2235.
LIU An, FAN Min-qiang. Molecular dynamics simulations of dodecylamine adsorption on quartz and magnetite surfaces in aqueous solution[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(8): 2226−2235.

[30] GUO W, ZHU Y, HAN Y, et al. Flotation performance and adsorption mechanism of a new collector 2-(carbamoylamino) lauric acid on quartz surface[J]. Minerals Engineering, 2020,153: 106398.

[31] 王纪镇, 孙兆辉, 白俊智. 菱锌矿晶体各向异性与表面性质研究[J]. 矿产保护与利用, 2021, 41(2): 1−6.
WANG Ji-zhen, SUN Zhao-hui, BAI Jun-zhi. Research on crystal anisotropy and surface properties of smithsonite[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2021, 41(2): 1−6.

[32] ZHAO W, LIU D, FENG Q, et al. DFT Insights into the electronic properties and adsorption mechanism of $HS^-$ on smithsonite (1 0 1) surface[J]. Minerals Engineering, 2019, 141: 105846.

[33] GAO Z, LI C, SUN W, et al. Anisotropic surface properties of calcite: A consideration of surface broken bonds[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2017, 520: 53−61.

[34] HOU J, DONG F, HU S, et al. Adsorption and dissociation behavior of water on pristine and defected calcite {1 0 4} surfaces: A DFT study[J]. Applied Surface Science, 2021, 556: 149777.

[35] CHAI R, LIU Y, LIU Q, et al. Interaction mechanism of calcite and four representative organic molecules: Experiments and DFT study[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 612: 125822.

[36] LIU W, LIU W, WANG B, et al. Molecular-level insights

into the adsorption of a hydroxy-containing tertiary amine collector on the surface of magnesite ore[J]. Powder Technology, 2019, 355:700−707.

[37] LIU W, LIU W, ZHAO B, et al. Novel insights into the adsorption mechanism of the isopropanol amine collector on magnesite ore: A combined experimental and theoretical computational study[J]. Powder Technology, 2018, 343: 366−374.

[38] SUN H, YANG B, ZHU Z, et al. New insights into selective-depression mechanism of novel depressant EDTMPS on magnesite and quartz surfaces: Adsorption mechanism, DFT calculations, and adsorption model[J]. Minerals Engineering, 2021, 160: 106660.

[39] 程 龙, 魏明安. 油酸钠浮选体系中菱镁矿有效抑制剂的研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2012(6): 75−78.
CHENG Long, WEI Ming-an. Study on the effective depressant of magnesite in sodium oleate flotation system[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2012(6): 75−78.

[40] 韩 聪, 魏德洲, 高淑玲, 等. 菱镁矿和白云石的表面性质及浮游性的密度泛函理论研究[J]. 中国矿业, 2020, 29(12): 170−175.
HAN Cong, WEI De-zhou, GAO Shu-ling, et al. Density functional theory study on surface properties and floatability of magnesite and dolomite[J]. China Mining, 2020, 29(12): 170−175.

[41] WANG J, ZHANG W, WU Q, et al. The electronic and optical properties of Au decorated $(10\bar{1}4)$ dolomite surface: A first principles calculations[J]. Results in Physics, 2021, 21: 103827.

[42] AZIZI D, LARACHI F. Surface interactions and flotation behavior of calcite, dolomite and ankerite with alkyl hydroxamic acid bearing collector and sodium silicate[J]. Colloids and Surfaces A, 2018, 537: 127−138.

[43] 付 博, 李龙江, 张 覃, 等. 白云石电子结构及油酸钠在白云石(104)面吸附作用的分子模拟研究[J]. 矿冶工程, 2019, 39(5): 69−73.
FU Bo, LI Long-jiang, ZHANG Qin, et al. Electronic Structure of dolomite and molecular simulation for adsorption of sodium oleate onto dolomite (104) surface[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2019, 39(5): 69−73.

[44] BAI J, WANG J, YIN W, et al. Influence of sodium phosphate salts with different chain length on the flotation behavior of magnesite and dolomite[J]. Minerals , 2021, 10(11): 1031.

[45] YANG B, SUN H, WANG D, et al. Selective adsorption of a new depressant $Na_2ATP$ on dolomite: Implications for effective separation of magnesite from dolomite via froth flotation[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 250: 11727.

[46] 张多阳, 印万忠, 马英强, 等. 菱镁矿、白云石和方解石的浮选第一性原理研究[J]. 金属矿山, 2019(5): 62−68.
ZHANG Duo-yang, YIN Wan-zhong, MA Ying-qiang, et al. First-principles study on flotation of magnesite, dolomite and calcite[J]. Metal Mine, 2019(5): 62−68.

[47] TITILOYE J, LEEUW N, PARKER S. Atomistic simulation of the differences between calcite and dolomite surfaces[J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 1998, 62(15): 2637−2641.

[48] 马 飞, 曹云霄, 王志强, 等. 羟基自由基在菱镁矿界面的吸附特性模拟[J]. 有色金属(选矿部分), 2020(4): 70−75.
MA Fei, CAO Yun-xiao, WANG Zhi-qiang, et al. Simulation of adsorption characteristics of hydroxyl radical on magnesite interface[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2020(4): 70−75.

[49] GAO Z, SUN W, HU Y. Mineral cleavage nature and surface energy: Anisotropic surface broken bonds consideration[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(9): 2930−2937.

[50] GAO Z, WANG C, SUN W, et al. Froth flotation of fluorite: A review[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2021, 290: 102382.

[51] HU Y, GAO Z, SUN W, et al. Anisotropic surface energies and adsorption behaviors of scheelite crystal[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2012, 415: 439−448.

[52] 刘文宝, 刘文刚, 张乃旭, 等. N, N-二(3-氯-2-羟丙基)十二胺对菱镁矿浮选脱硅性能的影响[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2018, 39(8): 1192−1195, 1210.
LIU Wen-bao, LIU Wen-gang, ZHANG Nai-xu, et al. Effect of N, N-2(3-chloride, 2hydroxypropyl) dodecylamine on flotation desilicication of magnesite ore[J]. Journal of Northeast University (Natural Science Edition), 2018, 39(8): 1192−1195, 1210.

[53] YAO J, YIN W, GONG E. Depressing effect of fine hydrophilic particles on magnesite reverse flotation[J]. International Journal of Mineral Processing, 2016, 149: 84−93.

[54] GAO Z, SUN W, HU Y. New insights into the dodecylamine adsorption on scheelite and calcite: An adsorption model[J]. Minerals Engineering, 2015, 79: 54−61

[55] 李仕亮. 阳离子捕收剂浮选分离白钨矿与含钙脉石矿物的试验研究[D]. 长沙: 中南大学, 2010.

LI Shi-liang. Research on the separation of scheelite from calcareous gangue minerals by flotation with cationic collectors[D]. Changsha: Central South University, 2010.

[56] HU Y, YANG F, SUN W. The flotation separation of scheelite from calcite using a quaternary ammonium salt as collector[J]. Minerals Engineering, 2011, 24(1): 82−84.

[57] 杨 帆, 杨耀辉, 刘红尾, 等. 新型季铵盐捕收剂对白钨矿和方解石的常温浮选分离[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(5): 1448−1454.
YANG Fan, YANG Yao-hui, LIU Hong-wei, et al. Flotation separation of scheelite and calcite at ambient temperature using new quaternary ammonium salt as collector[J]. Chinese Journal of nonferrous metals, 2012, 22(5): 1448−1454.

[58] YANG X. Beneficiation studies of tungsten ores－A review[J]. Minerals Engineering, 2018, 125: 111−119.

[59] 刘长淼. 铝硅矿物的叔胺类捕收剂的合成、性能及作用机理研究[D]. 长沙: 中南大学, 2009.
LIU Chang-miao. Synthesis of tertiary amine collectors on diaspore and kaoliniteand investigation on their flotation performances and interaction mechanism[D]. Changsha: Central South University, 2009.

[60] 夏柳荫, 钟 宏, 刘广义. 取代基对十二烷基阳离子表面活性剂捕收铝硅酸盐矿物的影响[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2010, 41(1): 83−89.
XIA Liu-yin, ZHONG Hong, LIU Guang-yi. Effect of substitution in dodecyl-cationic collectors on flotation of aluminosilicates[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2010, 41(1): 83−89.

[61] 夏柳荫. 双季铵盐型 Gemini 捕收剂 对铝硅酸盐矿物的浮选特性与机理研究[D]. 天津: 天津大学, 2009.
XIA Liu-yin. Flotation characteristics and adsorption mechanism of the aluminosilicate minerals by a class of bis-quaternary ammonium salt Gemini collector[D]. Tianjin: Tianjin University, 2009.

[62] LIU W, LIU W, WEI D, et al. Synthesis of N, N-Bis(2-hydroxypropyl) laurylamine and its flotation on quartz[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 309: 63−69.

[63] LIU W, LIU W, ZHAO B, et al. Novel insights into the adsorption mechanism of the isopropanol amine collector on magnesite ore: A combined experimental and theoretical computational study[J]. Powder Technology, 2019, 343: 3660374.

[64] LIU W, LIU W, DAI S, et al. Enhancing the purity of magnesite ore powder using an ethanolamine-based collector: Insights from experiment and theory[J]. Journal of Molecular Liquids, 2018, 268: 215−222.

[65] 王恩雷, 李晓安, 姜效军, 等. 辽宁海城某菱镁矿难选原因分析及浮选研究[J]. 矿产综合利用, 2021(2): 13−16, 7.
WANG En-lei, LI Xiao-an, JIANG Xiao-jun, et al. Study on the analysis of refractory separation cause and flotation of Haicheng magnesite in Liaoning Province[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(2): 13−16, 7.

[66] 王金良, 孙体昌. 粒度和调整剂对石英与菱镁矿浮选分离的影响[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(11): 2082−2086.
WANG Jin-liang, SUN Ti-chang. Effect of granularity and adjuster on flotation separation of quartz and magnesia ore[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(11): 2082−2086.

[67] 梁永忠, 薛问亚. 滑石浮选泡沫稳定性及浮选行为研究[J]. 非金属矿, 1994(4): 21−23.
LIANG Yong-zhong, XUE Wen-ya. Study on the stability and flotation behavior of talc flotation foam[J]. Non-gold mines,1994(4): 21−23.

[68] 吴熙群, 李成必, 罗 琳, 等. 开发冬瓜山铜矿资源选矿原则方案探讨[J]. 有色金属(选矿部分), 2003(5): 1−6.
WU Xi-qun, LI Cheng-bi, LUO Lin, et al. Study on principle of sulphide copper ore at Dongguashan copper mine[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2003(5): 1−6.

[69] 李安全. 冬瓜山难选铜矿石分选的原则方案初探[J]. 有色金属(选矿部分), 1998(1): 6−9.
LI An-quan. Preliminary study on the principle scheme of separation of dongguashan refractory copper mine[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 1998(1) : 6−9.

[70] 卢惠民, 薛问亚. 醚胺浮选菱镁矿新工艺的研究[J]. 有色金属(选矿部分), 1993(1): 9−12, 32.
LU Hui-min, XUE Wen-ya. Study on the new process of magnesite flotation using etheramine[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 1993(1): 9−12, 32.

[71] 梁永忠, 薛问亚. 无捕收剂条件下亲水性菱镁矿微细粒的浮选行为[J]. 矿产综合利用, 1994(4): 1−4.
LIANG Yong-zhong, XUE Wen-ya. Flotation behavior of hydrophilic magnesia ore particles without catcher[J]. Comprehensive Utilization of Minerals, 1994(4): 1−4.

[72] ZHONG W, YIN W, WANG Y, et al. Selective flotation of magnesite from dolomite using $\alpha$-chloro-oleate acid as collector[J]. Powder Technology, 2020, 373: 147−151.

[73] SUN W, LIU W, DAI S, et al. Effect of Tween 80 on flotation separation of magnesite and dolomite using NaOL as the collector[J]. Journal of Molecular Liquids, 2020, 315:

113712.

[74] 孙文瀚, 刘文刚, 杨 婷, 等. TX-100对油酸钠体系下菱镁矿与白云石浮选分离的影响[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2021, 42(2): 226−231.
SUN Wen-han, LIU Wen-gang, YANG Ting, et al. Effect of TX-100 on flotation of magnesite and dolomite using NaOL as collector[J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2021, 42(2): 226−231.

[75] 王纪镇, 程雅芝, 肖雨辰, 等. 油酸钠/TX-100组合药剂对白钨矿的捕收性能及机理研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2019(1): 100−104.
WANG Ji-zhen, CHENG Ya-zhi, XIAO Yu-chen, et al. Collecting performance of mixed NaOL/TX-100 for scheelite flotation and its mechanism[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2019(1): 100−104.

[76] 冯其明, 张 晶, 卢毅屏, 等. Tween80在一水硬铝石浮选中的作用[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(11): 2228−2232.
FENG Qi-ming, ZHANG Jing, LU Yi-ping, et al. Effect of Tween80 on flotation of diaspore[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(11): 2228−2232.

[77] CHEN G, TAO D. Effect of solution chemistry on flotability of magnesite and dolomite[J]. International Journal of Mineral Processing, 2004, 74(1): 343−357.

[78] CHEN G, TAO D. Reverse Flotation of magnesite by dodecyl phosphate from dolomite in the presence of sodium silicate[J]. Separation Science and Technology, 2005, 39(2): 377−390.

[79] 陈公伦, 李晓安. 十二烷基磷酸酯浮选分离菱镁矿与白云石的作用机理研究[J]. 金属矿山, 2000(5): 36−37.
CHEN Gong-lun, LI Xiao-an. Study on the mechanism of dodecyl phosphate ester in flotation separation of magnesite from dolomite[J]. Metal Mine, 2000(5): 36−37.

[80] 李晓安, 陈公伦, 王绍艳, 等. 十二烷基磷酸酯作为捕收剂浮选分离菱镁矿与白云石的探索[J]. 中国矿业, 1997(3): 78−81.
LI Xiao-an, CHEN Gong-lun, WANG Shao-yan, et al. Exploration of the flotation separation of magnesia ore and dolomite as a catcher[J]. China Mining, 1997(3): 78−81.

[81] TANG Y, YIN W, SADAN K. Molecular dynamics simulation of magnesite and dolomite in relation to flotation with cetyl phosphate[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 610: 125928.

[82] TANG Y, SADAN K, YIN W. Surface chemistry of magnesite and calcite flotation and molecular dynamics simulation of their cetyl phosphate adsorption[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 603: 125246.

[83] YAO J, SUN H, YANG B, et al. Selective co-adsorption of a novel mixed collector onto magnesite surface to improve the flotation separation of magnesite from dolomite[J]. Powder Technology, 2020, 371: 180−189.

[84] 王纪镇, 印万忠, 张宇轩, 等. 油酸钠与十二烷基苯磺酸钠复配对白钨矿浮选的强化及机理研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2018(1): 106−110.
WANG Ji-zhen, YIN Wan-zhong, ZHANG Yu-xuan, et al. Mechanism and effect of mixed sodium oleate and sodium dodecyl benzene sulfonate on the scheelite flotation[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2018(1): 106−110.

[85] 罗 娜. 菱镁矿与白云石的浮选分离强化研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2018.
LUO Na. Study on Intensifying flotation separation of magnestie and dolomite[D]. Shenyang: Northeastern University, 2018.

[86] ZHANG H, LIU W, HAN C, et al. Intensify dodecylamine adsorption on magnesite and dolomite surfaces by monohydric alcohols[J]. Applied Surface Science, 2018, 444: 729−738.

[87] HAN C, ZHANG H, TAN R, et al. Effects of monohydric alcohols of varying chain lengths and isomeric structures on magnesite and dolomite flotation by dodecylamine[J]. Powder Technology, 2020, 374: 233−240.

[88] 冯 博, 朱贤文, 王金庆, 等. 高分子抑制剂在绿泥石浮选中的双重作用[J]. 矿物学报, 2016, 36(1): 115−118.
FENG Bo, ZHU Xian-wen, WANG Jin-qing, et al. The dual role of polymeric depressant in chlorite flotation[J]. Acta Mineralogicasinica, 2016, 36(1): 115−118.

[89] 卢毅屏, 丁 鹏, 冯其明, 等. 不同结构的磷酸盐对蛇纹石的分散作用[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2011, 42(12): 3599−3604.
LU Yi-ping, DING Peng, FENG Qi-ming, et al. Dispersion effect of different structural phosphates on serpentine[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2011, 42(12): 3599−3604.

[90] 胡晓星, 朱阳戈, 吕建业, 等. 六偏磷酸钠对菱镁矿与白云石浮选分离动力学的影响[J]. 有色金属工程, 2020, 10(9): 72−78.
HU Xiao-xing, ZHU Yang-ge, LU Jian-ye, et al. Effect of sodium hexaphosphate on the separation dynamics of magnesia ore and dolomite flotation[J]. Non-ferrous Metal Engineering, 2020, 10(9): 72−78.

[91] 谭 欣, 苏建芳, 朱阳戈, 等. 辽宁某低品位菱镁矿提质降杂试验研究与工业实践[J]. 矿产保护与利用, 2018(1): 54−60.
TAN Xin, SU Jian-fang, ZHU Yang-ge, et al. The Experimental research and industrial practice on improving quality and reducing impurities by flotation from a low grade magnesite ore in Liaoning[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2018(1): 54−60.

[92] 李晓安. 磷酸盐对菱镁矿和白云石表面作用机理的研究[J]. 鞍山钢铁学院学报, 1988(4): 16−23.
LI Xiao-an. Study on the mechanism of phosphate on the surface of magniste and dolomite[J]. Journal of Anshan Iron and Steel College, 1988(4): 16−23.

[93] YANG B, WANG D, CAO S, et al. Selective adsorption of a high-performance depressant onto dolomite causing effective flotation separation of magnesite from dolomite[J]. Journal of Colloid And Interface Science, 2020, 578: 290−303.

[94] 毛钜凡, 张志京. 菱镁矿与白云石的浮选分离研究[J]. 有色金属工程, 1993(2): 4−8.
MAO Ju-fan, ZHANG Zhi-jing. Study on the flotation separation of magnesite and dolomite[J]. Nonferrous metals engineering, 1993(2): 4−8.

[95] TANG Y, YIN W, SADAN K. Magnesite-dolomite separation using potassium cetyl phosphate as a novel flotation collector and related surface chemistry[J]. Applied Surface Science, 2020, 508: 145191.

[96] 杨开陆. 萤石/白云石浮选分离及机理研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2018.
YANG Kai-lu. Study on flotation separation and mechanism of fluorite/dolomite[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2018.

[97] SUN H, HAN F, YIN W, et al. Modification of selectivity in the flotation separation of magnesite from dolomite[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 606: 125460.

[98] YIN W, SUN H, HONG J, et al. Effect of Ca selective chelator BAPTA as depressant on flotation separation of magnesite from dolomite[J]. Minerals Engineering, 2019, 144: 106050.

[99] YAO J, SUN H, HAN F, et al. Enhancing selectivity of modifier on magnesite and dolomite surfaces by pH control[J]. Powder Technology, 2020, 362: 698−706.

[100] 高跃升, 高志勇, 孙 伟. 金属离子对矿物浮选行为的影响及机理研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(4): 859−868.
GAO Yue-sheng, GAO Zhi-yong, SUN Wei. Research progress of influence of metal ions on mineral flotation behavior and underlying mechanism[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27(4): 859−868.

[101] 孙传尧, 印万忠. 硅酸盐矿物浮选原理[M]. 北京: 科学出版社, 2001.
SUN Chuan-yao, YIN Wan-zhong. Flotation principle of silicate minerals[M]. Beijing: Science Press, 2001.

[102] FENG Q, FENG B, LU Y. Influence of copper ions and calcium ions on adsorption of CMC on chlorite[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(1): 237−242.

[103] 冯其明, 刘谷山, 喻正军, 等. 铁离子和亚铁离子对滑石浮选的影响及作用机理[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2006, 37(3): 476−480.
FENG Qi-ming, LIU Gu-shan, YU Zheng-jun, et al. Influence and mechanism of ferric and ferrous ions on flotation of talc[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2006, 37(3): 476−480.

[104] 张其东, 袁致涛, 刘炯天, 等. 金属离子对滑石浮选行为的影响及机理研究[J]. 金属矿山, 2016(4): 67−71.
ZHANG Qi-dong, YUAN Zhi-tao, LIU Jiong-tian, et al. Influence and mechanism of metal ions on flotation behavior of talc[J]. Metal Mine, 2016(4): 67−71.

[105] JIN S, SHI Q, FENG Q, et al. The role of calcium and carbonate ions in the separation of pyrite and talc[J]. Minerals Engineering, 2018, 119: 205−211.

[106] BURDUKOVA E, van LEERDAM G C, PRINS F et al. Effect of calcium ions on the adsorption of CMC onto the basal planes of New York talc－A ToF-SIMS study[J]. Minerals Engineering, 2008, 21: 1020−1025.

[107] 冯其明, 张 程, 张国范, 等. 钙离子体系下羧化壳聚糖对滑石浮选行为影响[J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(6): 1191−1195.
FENG Qi-ming, ZHANG Cheng, ZHANG Guo-fan, et al. Effect of carboxylation chitosan on flotation behaviors of talc in presence of calcium ions[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2018, 28(6): 1191−1195.

[108] 李长斌, 张国范, 刘洪江, 等. 铜离子对CMC浮选分离滑石和黄铁矿的影响[J]. 有色金属工程, 2020, 10(6): 65−69.
LI Chang-bin, ZHANG Guo-fan, LIU Hong-jiang, et al. Effects of copper ions on the flotation separation of talc and pyrite by CMC[J]. Nonferrous Metal Engineering, 2020, 10(6): 65−69.

[109] 刘文刚, 姚广铮, 卢 位, 等. 十二胺体系中金属离子对菱镁矿和白云石浮选行为的影响[J]. 矿产保护与利用, 2018(3): 67−70, 76.
LIU Wen-gang, YAO Guang-zheng, LU Wei, et al. Metal ion

effect on flotation of magnesite and dolomite in dodecylamine system[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2018(3): 67−70, 76.

[110] 郗 悦, 代淑娟, 张作金. $Ca^{2+}$对菱镁矿浮选行为的影响[J]. 金属矿山, 2019(9): 98−101.
XI Yue, DAI Shu-juan, ZHANG Zuo-jin. Effect of $Ca^{2+}$ on flotation behavior of magnesite[J]. Metal Mine, 2019(9): 98−101.

[111] 张 孟, 代淑娟, 马芳源, 等. 钙、镁离子对菱镁矿与白云石浮选行为的影响[J]. 非金属矿, 2015, 38(5): 50−53.
ZHANG Meng, DAI Shu-jun, MA Fang-yuan, et al. The influence of calcium and magnesium ion on the flotation of magnesite and dolomite[J]. Non-Metallic Mines, 2015, 38(5): 50−53.

[112] 孙 昊, 孙体昌, 朱阳戈, 等. 水质对十二酸浮选分离菱镁矿与白云石的影响研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2017(5): 89−92.
SUN Hao, SUN Ti-chang, ZHU Yang-ge, et al. Study on the effect of water quality on flotation separation of magnesite and dolomite[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2017(5): 89−92.

[113] 宋振国. 几种金属阳离子对方解石与菱镁矿浮选的影响[J]. 矿产保护与利用, 2014(6): 15−18.
SONG Zhen-guo. Effect of metal ions on calcite and magnesite flotation behavior[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2014(6): 15−18.

[114] 白俊智, 王纪镇, 印万忠, 等. 氯化钙和碳酸钠对方解石浮选的影响及其机理研究[J]. 矿产综合利用, 2021(3): 64−70.
BAI Jun-zhi, WANG Ji-zhen, YIN Wan-zhong, et al. Effects and mechanism of calcium chloride and sodium carbonate on the calcite flotation[J]. Comprehensive Utilization of Minerals, 2021(3): 64−70.

[115] FA K, NGUYEN A, JAN D. Interaction of calcium dioleate collector colloids with calcite and fluorite surfaces as revealed by AFM force measurements and molecular dynamics simulation[J]. International Journal of Mineral Processing, 2006, 81(3): 166−177.

[116] 吴志坚, 刘海宁, 张慧芳. 离子强度对吸附影响机理的研究进展[J]. 环境化学, 2010, 29(6): 997−1003.
WU Zhi-jian, LIU Hai-ning, ZHANG Hui-fang. Research progress on mechanisms about the effect of ionic strength on adsorption[J]. Environmental Chemistry, 2010, 29(6): 997−1003.

[117] 罗溪梅, 马鸣泽, 孙传尧, 等. 铁矿石浮选体系中矿物交互影响的作用形式[J]. 中国矿业大学学报, 2018, 47(3): 645−651.
LUO Xi-mei, MA ming-ze, SUN Chuan-yao, et al. Interaction forms among minerals in iron ore flotation systerm[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2018, 47(3): 645−651.

[118] YIN W, TANG Y. Interactive effect of minerals on complex ore flotation: A brief review[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2020, 27(5): 571−583.

[119] 滕 青, 冯雅丽, 李浩然, 等. 十二胺浮选分离菱锰矿与方解石及其机理[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(10): 2676−2683.
TENG Qing, FENG Ya-li, LI Hao-ran, et al. Dodecylamine flotation separation of rhodochrosite from calcite and its mechanism[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(10): 2676−2683.

[120] ZHANG W, RICK Q, HONAKER. Flotation of monazite in the presence of calcite part I: Calcium ion effects on the adsorption of hydroxamic acid [J]. Minerals Engineering, 2017, 100: 40−48.

[121] 朱玉霜, 朱建光. 浮选药剂的化学原理[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1996.
ZHU Yu-shuang, ZHU Jian-guang. Chemical principle of flotation reagent[M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1996.

[122] 冯其明, 周清波, 张国范, 等. 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, et al. Inhibition mechanism of sodium hexametaphosphate on calcite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(2): 436−441.

[123] 张 英, 胡岳华, 王毓华, 等. 硅酸钠对含钙矿物浮选行为的影响及作用机理[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(9): 2366−2372.
ZHANG Ying, HU Yue-hua, WANG Yu-hua, et al. Effects of sodium silicate on flotation behavior of calcium-bearing minerals and its mechanism[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(9): 2366−2372.

[124] WANG J, BAI J, YIN W, et al. Flotation separation of scheelite from calcite using carboxyl methyl cellulose as depressant[J]. Minerals Engineering, 2018, 27: 329−333.

[125] WANG R, WEI Z, HAN H, et al. Fluorite particles as a novel calcite recovery depressant in scheelite flotation using Pb-BHA complexes as collectors[J]. Minerals Engineering, 2019, 132: 84−91.

[126] 姚 金. 含镁矿物浮选体系中矿物的交互影响研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2014.
YAO Jin. Research on the reciprocal influences among

magnesium-containing ores in flotation[D]. Shenyang: Northeastern University, 2014.

[127] 罗 娜, 魏德洲, 李明阳, 等. 白云石对菱镁矿浮选行为的影响[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2017, 38(7): 1007−1011.
LUO Na, WEI De-zhou, LI Ming-yang, et al. Influence of dolomite on flotation behavior of magnesite[J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2017, 38(7): 1007−1011.

[128] 罗 娜, 张国范, 朱阳戈, 等. 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, et al. Effect of sodium hexametaphosphate on flotation separation of rhodochrosite from calcite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(11): 3214−3220.

[129] LUO N, WEI D, SHEN Y, et al, Elimination of the adverse effect of calcium ion on the flotation separation of magnesite from dolomite[J]. Minerals, 2017, 7(8): 150.

[130] 郭树虎, 于志家, 罗明宝, 等. 超疏水表面润湿理论研究进展[J]. 材料导报, 2012, 26(5): 74−78.
GUO Shu-hu, YU Zhi-jia, LUO Ming-bao, et al. Research progress in wetting theory of super hydrophobic surface[J]. Materials Reports, 2012, 26(5): 74−78.

[131] ULUSOY U, YEKELER M. Correlation of the surface roughness of some industrial minerals with their wettability parameters[J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2005, 44(5): 555−563.

[132] ULUSOY U, YEKELER M, HICYLMAZ C. Determination of the shape, morphological and wettability properties of quartz and their correlations[J]. Minerals Engineering, 2003, 16(10): 951−964.

[133] RAHIMI M, ASLANI M, REZAI B. Influence of surface roughness on flotation kinetics of quartz[J]. Journal of Central South University, 2012, 19(5): 1206−1211.

[134] RAHIMI M, DEHGHANI F, REZAI B, et al. Influence of the roughness and shape of quartz particles on their flotation kinetics[J]. International Journal of Mining, Materials, and Metallurgical Engineering, 2012, 19(4): 284−289.

[135] WANG X, ZHANG Q. Role of surface roughness in the wettability, surface energy and flotation kinetics of calcite[J]. Powder Technology, 2020, 371: 55−63.

[136] WANG X, ZHANG Q. Insight into the influence of surface roughness on the wettability of apatite and dolomite[J]. Minerals, 2020, 10(2): 114.

[137] LI C, SUN C, WANG Y, et al. Research on new beneficiation process of low-grade magnesite using vertical roller mill[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2020, 27(4): 432−442.

[138] ZHU Z, YIN W, WANG D, et al. The role of surface roughness in the wettability and floatability of quartz particles[J]. Applied Surface Science, 2020, 527: 146799.

[139] ZHU Z, WANG D, YANG B, et al. Effect of nano-sized roughness on the flotation of magnesite particles and particle-bubble interactions[J]. Minerals Engineering, 2020, 151: 106340.

[140] ZHU Z, WANG D, YANG B, et al. Water droplets and air bubbles at magnesite nano-rough surfaces: Analysis of induction time, adhesion and detachment using a dynamic microbalance[J]. Minerals Engineering, 2020, 155: 106449.

[141] LI C, GAO Z. Tune surface physicochemical property of fluorite particles by regulating the exposure degree of crystal surfaces[J]. Minerals Engineering, 2018, 128: 123−132.

[142] LI C, GAO Z. Effect of grinding media on the surface property and flotation behavior of scheelite particles[J]. Powder Technology, 2017, 322: 386−392.

[143] ZHU G, WANG Y, LIU X, et al. The cleavage and surface properties of wet and dry ground spodumene and their flotation behavior[J]. Applied Surface Science, 2015, 357: 333−339.

[144] MENG J, XU L, LUO L, et al. Effects of grinding media on the flotation behavior of spodumene in mixed anionic/cationic collectors system[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 67: 127213.

[145] LUO L, XU L, SHI X, et al. Microscale insights into the influence of grinding media on spodumene micro-flotation using mixed anionic/cationic collectors[J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2022, 32(1): 171−179.

# Research progress of the flotation chemistry of magnesite and its gangue minerals

WANG Ji-zhen, JING Mao-chen, ZHAO Bo-hui, ZHAI Wu-jia, CAI Shuang-qi

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

**Abstract:** Magnesite is a dominant mineral resource in China. It is often closely associated with gangue minerals such as dolomite, calcite, chlorite, talc, and quartz. The difficulty of flotation separation of magnesite is mainly determined by the crystal structure, surface properties and solution chemical properties. Meanwhile, the efficiency of magnesite separation is also closely related to the performance of flotation reagents. The crystal anisotropy and surface properties of magnesite and its associated gangue minerals were summarized in this paper. The design, synthesis, screening, combination and structure-activity relationship of high-efficiency flotation reagents were reviewed. In addition, the influence of solution chemical factors (such as unavoidable metal ions and minerals interactions) on mineral surface properties and adsorption of flotation reagents, as well as the relationship between surface roughness and mineral flotation were also reviewed. Based on the above mentioned, the research status and development prospect of magnesite flotation chemistry were preliminary cleared, which would provide a theoretical basis and reference for efficient flotation separation of magnesite.

**Key words:** magnesite; flotation chemistry; surface property; crystal chemistry; solution chemistry; flotation reagents

---

**Foundation item:** Projects(2021JM394, 2017JQ5090) supported by the Natural Science Process Research Program of Shaanxi Province, China; Project(S202110704086) supported by the Innovation and Entrepreneurship Program of Shaanxi University Students, China

**Received date:** 2021-12-27; **Accepted date:** 2022-03-02

**Corresponding author:** WANG Ji-zhen; Tel: +86-13201871689; Email: jizhenwang@126.com

**(编辑　龙怀中)**