

六偏磷酸钠对菱锰矿与方解石浮选分离的影响

罗 娜^{1,2}, 张国范¹, 朱阳戈¹, 崔萌萌¹

(1. 中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙 410083;

2. 朝阳师范高等专科学校 生化工程系, 朝阳 122000)

摘 要: 通过溶液化学计算、SEM-EDAX 分析、 ζ 电位测试并结合浮选实验, 以 Na_2CO_3 和六偏磷酸钠为调整剂, 研究 Ca^{2+} 存在体系中菱锰矿和方解石的浮选分离。结果表明: 六偏磷酸钠对菱锰矿与方解石单矿物的浮选具有良好的选择性抑制作用, 但在二者混合矿的浮选分离中, 方解石溶出的 Ca^{2+} 在调浆过程中可与 Na_2CO_3 反应生成 CaCO_3 吸附在菱锰矿表面, 使二者表面性质趋同, 难以实现浮选分离; 改变药剂添加方式, 优先加入六偏磷酸钠络合溶液中的 Ca^{2+} , 阻止其在菱锰矿表面吸附, 避免菱锰矿表面性质改变, 再加入 Na_2CO_3 调节矿浆 pH, 最终实现菱锰矿与方解石的浮选分离。

关键词: 菱锰矿; 方解石; 六偏磷酸钠; 钙离子; 浮选

中图分类号: TD951

文献标志码: A

Effect of sodium hexametaphosphate on flotation separation of rhodochrosite from calcite

LUO Na^{1,2}, ZHANG Guo-fan¹, ZHU Yang-ge¹, CUI Meng-meng¹

(1. School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Department of Biology and Chemical Engineering, Chaoyang Teachers College, Chaoyang 122000, China)

Abstract: The separation of rhodochrosite from calcite was studied by solution chemistry calculations, SEM-EDAX, ζ potential measurements and flotation tests in the presence of Ca^{2+} , using Na_2CO_3 and sodium hexametaphosphate (SHMP) as regulators. The results show that SHMP has good selective inhibition in the pure mineral flotation of rhodochrosite and calcite, while in the flotation separation of mixed mineral, Ca^{2+} dissolved from calcite during pulp conditioning reacts with Na_2CO_3 to produce CaCO_3 that adsorbs on the rhodochrosite surface. This situation makes the two minerals surface property similar and so it is difficult to achieve the flotation separation of rhodochrosite from calcite. When the method of chemicals addition is changed with SHMP added first, a complexation of Ca^{2+} can be made, which avoids the adsorption of Ca^{2+} on rhodochrosite surface and prevents rhodochrosite surface property from changing. Then by adding Na_2CO_3 to adjust solution pH, the flotation separation of rhodochrosite from calcite will be achieved finally.

Key words: rhodochrosite; calcite; sodium hexametaphosphate; Ca^{2+} ; flotation

我国锰矿资源丰富, 储量居世界前列。就矿石类型而言, 我国锰矿资源以菱锰矿为主, 约占总量的 65%, 其中 90% 为低品位矿。低品位菱锰矿一般需要经选矿富集后才能有效利用, 但目前采用的洗矿、重

选、强磁选以及浸出等工艺由于无法有效回收细粒级菱锰矿, 导致锰矿物的回收率低、大量低品位菱锰矿资源无法得到高效利用^[1-5]。浮选作为回收细粒级矿物的有效方法逐渐应用于菱锰矿选别流程中。菱锰矿的

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51174229); 教育部博士点基金资助项目(20090162110053); 湖南省研究生科研创新基金资助项目(CX2011B121)

收稿日期: 2011-10-27; 修订日期: 2012-04-01

通信作者: 张国范, 副教授, 博士; 电话: 0731-88830913; E-mail: zhangguofan2002@163.com

浮选虽然有许多研究报道^[6-7],但在工业上一直未能实现稳定运行,这主要有以下 3 方面原因:1) 石英、粘土等硅质脉石矿物虽然与菱锰矿可浮性差异较大,但容易与菱锰矿产生异相凝聚,影响菱锰矿的浮选;2) 方解石和磷灰石等钙质脉石矿物的可浮性与菱锰矿的相近,难以有效分离;3) 由于矿物嵌布粒度细,大部分在 20 μm 以下,方解石和菱锰矿等碳酸盐脉石矿物的溶解导致矿浆中钙、镁、铁和铝离子等难免离子含量较高,在一定条件下会导致碳酸锰与碳酸钙及碳酸镁等发生表面转化,使本来就难以分离的矿物表面性质更加趋于一致,分离难度变大^[8-11]。因此,在矿石有效分散的前提下,对矿石中方解石等含钙镁碳酸盐脉石矿物的选择性抑制及消除表面转化对浮选分离的影响,是研究低品位碳酸锰矿石浮选富集的重点和难点^[12]。

方解石是菱锰矿中最常见的碳酸盐脉石矿物之一,由于其矿石性质与菱锰矿相近以及在浮选过程中溶解出的 Ca^{2+} 易在矿物表面吸附作用,所以方解石的存在直接影响菱锰矿的浮选。

此前研究主要集中在菱锰矿富矿选别方面,对菱锰矿与碳酸盐脉石矿物浮选分离研究不多,并且未取得很好的效果。本文作者以菱锰矿与方解石为研究对象,研究 Ca^{2+} 存在下六偏磷酸钠对二者浮选分离的影响,并通过改变加药顺序优先加入六偏磷酸钠消除 Ca^{2+} 在菱锰矿表面的吸附抑制作用,实现了菱锰矿与方解石人工混合矿的浮选分离,以期工业上实现二者的有效浮选分离提供借鉴。

1 实验

1.1 矿样与试剂

菱锰矿购于湖南长沙矿物宝石市场,方解石取自长沙矿石粉厂。块矿经手碎手选后用瓷球磨细并筛分至粒径小于 0.15 mm,化学分析与 X 射线衍射分析均表明其纯度在 95% 以上。

试验所用碳酸钠、无水氯化钙和六偏磷酸钠为分析纯,油酸钠(NaOL)为化学纯,实验用水为一次蒸馏水。

1.2 浮选试验

浮选试验在 XFG 型挂槽式浮选机中进行,浮选机转速为 1 650 r/min。称取单矿物 2.0 g(人工混合矿 3.0 g)放入 40 mL 的浮选槽内,加适量蒸馏水,按照实验要求顺序添加调整剂和捕收剂,添加药剂后搅拌 3

min,浮选 3 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。

1.3 动电位(ζ 电位)测定

ζ 电位用 Coulter Delsa 440SX 精密电位测定仪进行测定。具体测定步骤如下:将单矿物矿样用玛瑙研钵磨至小于 5 μm ,每次称取 20 mg 放入烧杯中,加 40 mL 去离子水,用 Na_2CO_3 或 HCl 调节矿浆 pH 值 2 min。加入药剂后,用超声波超声搅拌 1 min 使矿浆充分分散,然后用注射器吸取少量矿浆悬浮液注入测试电泳管进行 ζ 电位测试。测量仪器使用频率为 500 Hz,持续时间为 70 s,测量温度控制在 $(25.0 \pm 0.5)^\circ\text{C}$,测量 3 次求平均值。

1.4 SEM-EDAX 分析

采用带有 EDAX 能谱的 JSM-6360LV 型扫描电子显微镜进行 SEM-EDAX 分析。取 1 g 粒度小于 0.106 mm 的菱锰矿矿样放入浮选槽,按相应单矿物浮选相同的药剂制度加入调整剂,并用与体系相同 pH 值的蒸馏水进行反复洗涤,0.055 mm 筛子筛分,取筛上产物真空干燥后进行扫描电子显微镜检测。

2 结果与讨论

2.1 单矿物浮选试验

图 1 所示为 pH 值对矿物可浮性的影响;图 2 所示为六偏磷酸钠用量对矿物可浮性影响。由图 1 可以看出,当 pH 值为 6~12 时,菱锰矿和方解石可浮性非常

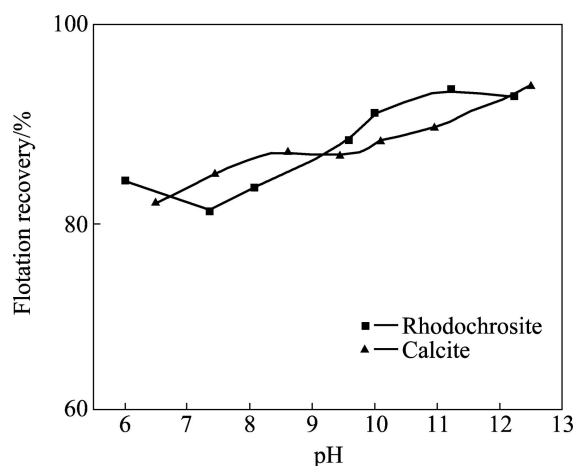


图 1 NaOL 浓度为 1.4×10^{-4} mol/L 时 pH 值对矿物可浮性的影响

Fig. 1 Effect of pH on flotation recovery of minerals at $c(\text{NaOL}) = 1.4 \times 10^{-4}$ mol/L

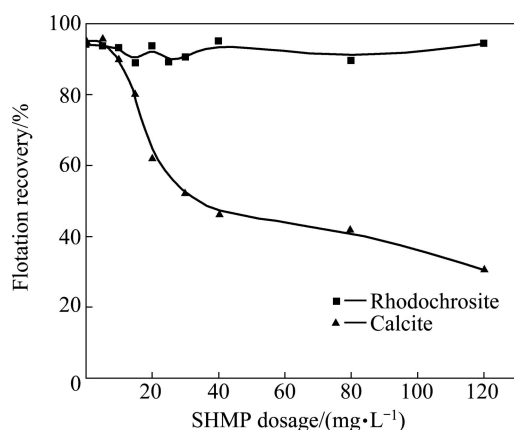


图2 pH=11 NaOL浓度为 1.4×10^{-4} mol/L时六偏磷酸钠用量对矿物可浮性的影响

Fig. 2 Effect of SHMP dosage on flotation recovery of minerals at pH=11 and $c(\text{NaOL})=1.4 \times 10^{-4}$ mol/L

接近, 两种矿物均具有良好的可浮性。由图2可以看出, 当pH值为11时, 随着六偏磷酸钠用量的增加, 方解石的回收率不断下降, 而菱锰矿回收率没有明显变化, 说明六偏磷酸钠对两种矿物具有选择性抑制作用。

六偏磷酸钠是浮选过程中应用广泛的调整剂^[13-15], 常用来抑制方解石等碳酸盐脉石矿物。对于六偏磷酸钠抑制方解石机理有很多研究^[16-19], 一般认为六偏磷酸钠吸附在矿物的表面, 改变矿物表面的性质, 增强其亲水性, 从而使捕收剂无法作用在矿物表面, 达到抑制的效果。

在菱锰矿与方解石浮选分离体系中, 由于矿物溶解作用往往存在大量 Ca^{2+} , 对浮选过程的影响不容忽视。由化学分析得菱锰矿与方解石混合矿在pH=11时溶解出的 Ca^{2+} 浓度为20 mg/L左右, 故以下试验 Ca^{2+} 用量均取20 mg/L。图3所示为 Ca^{2+} 存在时六偏磷酸钠用量对两种矿物可浮性的影响。从图3可知, Ca^{2+} 存在时六偏磷酸钠对菱锰矿的抑制作用增强, 两种矿物均受到强烈抑制, 不利于两者分离。产生这种现象的原因可能是 Ca^{2+} 在菱锰矿表面作用导致菱锰矿受到抑制。据文献^[20-22]报道, 六偏磷酸钠是一种络合剂, 能与 Ca^{2+} 强烈作用, 形成的络合物具有极高的稳定性和水溶性。故考虑可以用优先加入六偏磷酸钠络合 Ca^{2+} 到溶液中的方法来消除 Ca^{2+} 对菱锰矿的影响。图4所示为改变加药顺序, 六偏磷酸钠先于 Na_2CO_3 加入时其用量对两种矿物可浮性的影响。由图4可见, 随六偏磷酸钠用量的增加菱锰矿保持了较好的可浮性, 而方解石的回收率随着六偏磷酸钠用量的增加显著降低, 表明优先添加六偏磷酸钠可以消除 Ca^{2+} 对

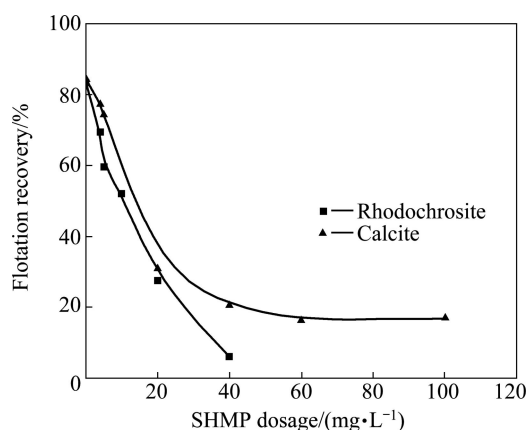


图3 NaOL浓度为 1.4×10^{-4} mol/L、pH=11和 Ca^{2+} 用量20 mg/L时钙离子存在下六偏磷酸钠用量对矿物可浮性的影响

Fig. 3 Effect of SHMP dosage on minerals flotation in presence of Ca^{2+} at $c(\text{NaOL})=1.4 \times 10^{-4}$ mol/L, pH=11 and $\rho(\text{Ca}^{2+})=20$ mg/L

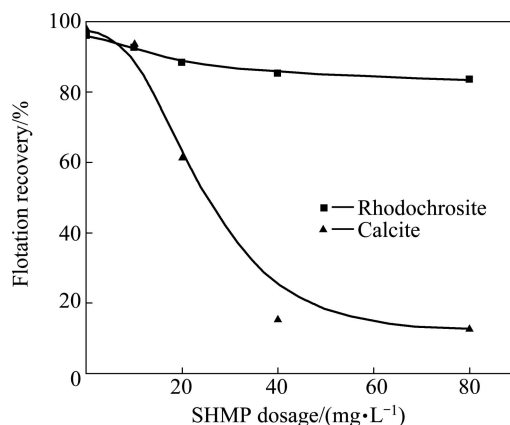


图4 NaOL浓度为 1.4×10^{-4} mol/L、pH=11和 Ca^{2+} 用量20 mg/L时钙离子存在下优先加入六偏磷酸钠其用量对矿物可浮性的影响

Fig. 4 Effect of dosage of SHMP added first on minerals flotation in presence of Ca^{2+} at $c(\text{NaOL})=1.4 \times 10^{-4}$ mol/L, pH=11 and $\rho(\text{Ca}^{2+})=20$ mg/L

菱锰矿的抑制作用, 有利于实现两种矿物的浮选分离。

2.2 人工混合矿试验

单矿物试验表明: Ca^{2+} 存在时采用常规加药顺序, 菱锰矿与方解石都受到六偏磷酸钠的强烈抑制; 采用新加药顺序, 先加入六偏磷酸钠再加入 Na_2CO_3 调浆有利于实现两种矿物的分离。本研究分别采用两种加药顺序进行人工混合矿浮选试验, 验证单矿物试验结果。菱锰矿与方解石按照质量比1:1形成的混合矿浮选分离试验结果列于表1。

由表1可以看出, 不加六偏磷酸钠, 两种矿物上

表 1 菱锰矿与方解石浮选的分离结果

Table 1 Flotation separation results of rhodochrosite from calcite

SHMP dosage/(mg·L ⁻¹)	Order of adding	Product	Productivity/%	Mn grade/%	Ca grade/%	Mn recovery/%	Ca recovery/%
0		Concentrate	98.66	24.03	20.06	98.68	98.71
		Tailing	1.34	23.71	19.83	1.32	1.29
		Raw ore	100	24.02	20.05	100	100
20	Common order	Concentrate	80.33	25.78	19.46	87.53	75.52
		Tailing	19.67	14.98	25.76	12.47	24.48
		Raw ore	100	23.66	20.70	100	100
20	New order	Concentrate	42.98	42.53	4.44	77.23	9.44
		Tailing	57.02	9.46	32.1	22.77	90.56
		Raw ore	100	23.67	20.21	100	100

浮率都很高, 无法实现分离; 采用先加入 Na_2CO_3 调节 pH, 再加入六偏磷酸钠的常规加药顺序, 菱锰矿精矿品位未见明显提高, 方解石上浮率仍然较高, 分离效果很差; 调整加药顺序, 优先添加六偏磷酸钠, 再用 Na_2CO_3 调节矿浆 pH 值, 当六偏磷酸钠用量达到 20 mg/L 时, 精矿 Mn 品位达到 42.53%(精矿中菱锰矿含量 88.91%), 而 Ca 品位为 4.44%, 较好地实现了菱锰矿和方解石的浮选分离。

2.3 六偏磷酸钠对菱锰矿的抑制机理

由浮选试验结果可知, Ca^{2+} 的存在影响六偏磷酸钠对菱锰矿的作用效果, 表明在 Na_2CO_3 调浆体系下, Ca^{2+} 对菱锰矿表面性质产生了影响。为了研究 Ca^{2+} 存在时六偏磷酸钠对菱锰矿的作用机理, 首先通过溶液化学计算研究 Ca^{2+} 在溶液中的存在形式。图 5 所示为 Na_2CO_3 体系下 Ca^{2+} 水解组分的浓度对数图。由图 5 可知, 在 pH=11 时 Ca^{2+} 主要以 CaCO_3 形式存在, 可见 Ca^{2+} 与 Na_2CO_3 生成的 CaCO_3 可能吸附在菱锰矿表面, 从而影响菱锰矿表面性质。

利用 SEM-EDAX 可以直观地观测矿物表面形态, 为验证 CaCO_3 能否在菱锰矿表面吸附, 本文作者采用 SEM-EDAX 考察试验条件下菱锰矿表面状态。根据实验需要制备 3 个样品, 加药情况如下: 样品 A, 菱锰矿+ Ca^{2+} + Na_2CO_3 ; 样品 B, 菱锰矿+ Ca^{2+} + Na_2CO_3 +SHMP; 样品 C, 菱锰矿+ Ca^{2+} +SHMP+ Na_2CO_3 。 Ca^{2+} 用量为 20 mg/L, 六偏磷酸钠用量 20 mg/L, pH=11, 结果分别如图 6~8 所示, EDAX 测试元素含量结果见表 2。

结合表 2, 图 6 结果显示样品 A(菱锰矿+ Ca^{2+} + Na_2CO_3) 的菱锰矿表面有 Ca 存在, 结合溶液化学计算结果, 说明 Ca^{2+} 与 Na_2CO_3 反应生成 CaCO_3 吸附在菱

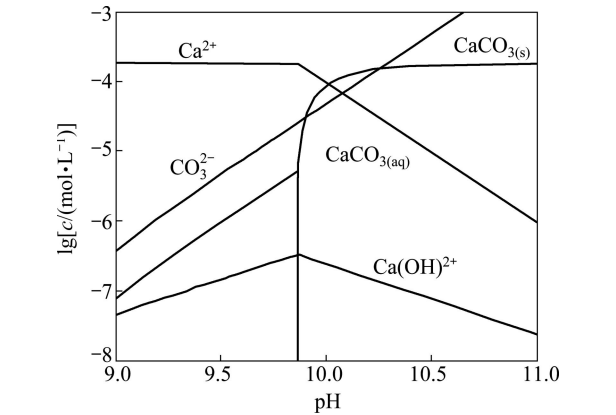


图 5 Na_2CO_3 体系下 pH 值对 Ca^{2+} 水解组分分布的影响 ($\rho(\text{Ca})=20 \text{ mg/L}$)

Fig. 5 Effect of pH on hydrolysis species distribution of Ca^{2+} in system of Na_2CO_3 at $\rho(\text{Ca})=20 \text{ mg/L}$

锰矿表面; 由图 7 可知, 样品 B(菱锰矿+ Ca^{2+} + Na_2CO_3 +SHMP) 的菱锰矿表面也有 Ca 存在, 可见常规的加药顺序中六偏磷酸钠无法阻止 CaCO_3 在菱锰矿表面吸附。

通过 SEM-EDAX 检测可知 CaCO_3 会在菱锰矿表面发生吸附, 下面通过对 Ca^{2+} 存在下菱锰矿表面电性的测定来研究 CaCO_3 的吸附对菱锰矿表面性质影响, 结果如图 9 所示。由图 9 可知, 菱锰矿等电点在 pH=9.8 左右, 方解石等电点在 pH=8.7 左右, 与文献报道一致^[12]。有 Ca^{2+} 存在时, 菱锰矿的等电点降低为 pH=9 左右, 其动电行为向方解石动电行为变化, 说明 CaCO_3 的吸附使菱锰矿表面性质向方解石转化。以上溶液化学计算、动电位测定以及 SEM-EDAX 分析结果表明: 六偏磷酸钠抑制菱锰矿的原因是 Ca^{2+} 与 Na_2CO_3 反应生成 CaCO_3 吸附在菱锰矿表面, 使得菱锰矿表面与方解石趋同, 导致菱锰矿与方解石均被六偏磷酸钠抑制, 无法实现分离。

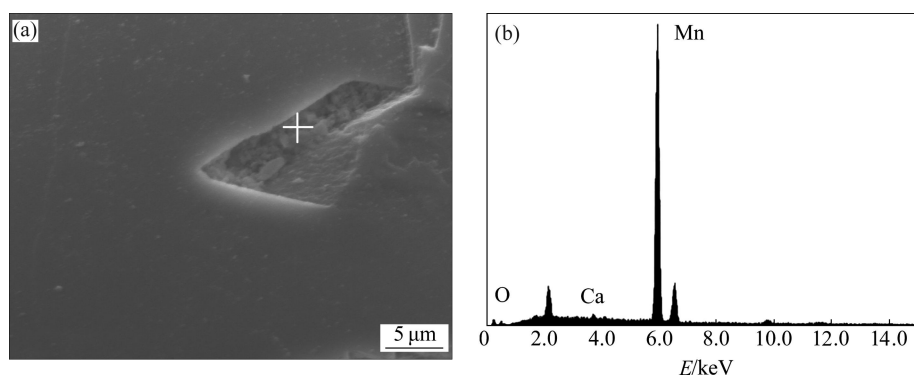


图6 样品A(菱锰矿+ Ca^{2+} + Na_2CO_3)的SEM像及EDAX谱

Fig. 6 SEM image (a) and EDAX pattern (b) of sample A(rhodochrosite+ Ca^{2+} + Na_2CO_3)

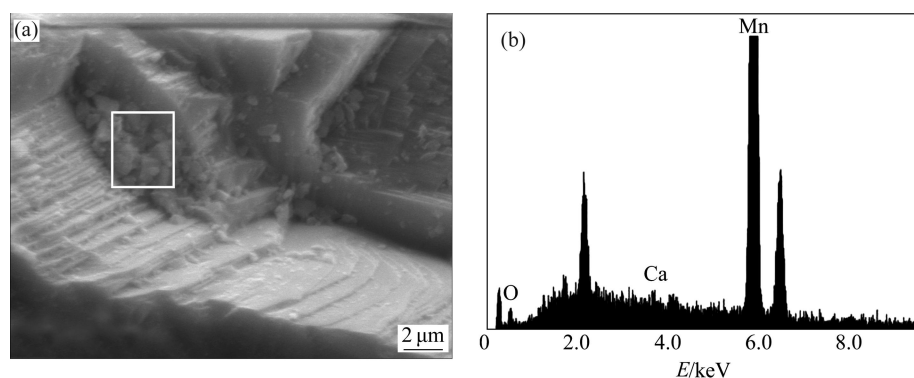


图7 样品B(菱锰矿+ Ca^{2+} + Na_2CO_3 +SHMP)的SEM像及EDAX谱

Fig. 7 SEM image (a) EDAX pattern (b) of sample B(rhodochrosite+ Ca^{2+} + Na_2CO_3 +SHMP)

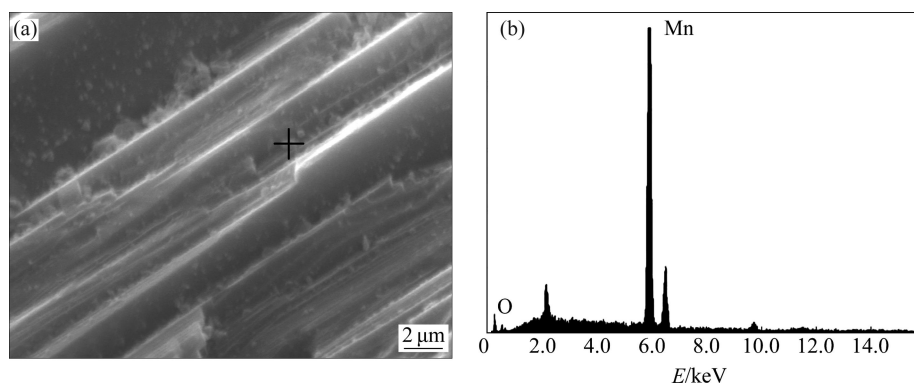


图8 样品C(菱锰矿+ Ca^{2+} +SHMP+ Na_2CO_3)的SEM像及EDAX谱

Fig. 8 SEM image (a) and EDAX pattern (b) of sample C(rhodochrosite+ Ca^{2+} +SHMP+ Na_2CO_3)

表2 样品A、B和C的EDAX测试结果

Table 2 EDAX results of samples A, B and C

Sample	Mass fraction/%		
	Mn	Ca	O
A	92.98	2.30	4.72
B	94.96	1.03	4.01
C	95.87	0	4.13

2.4 六偏磷酸钠对 Ca^{2+} 的络合作用

单矿物以及人工混合矿浮选试验结果表明, 改变加药顺序, 优先添加六偏磷酸钠可以消除 Ca^{2+} 对菱锰矿浮选影响。据文献[18-19], 六偏磷酸钠与 Ca^{2+} 形成的螯合物 $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{PO}_3)_6$ 具有极高的稳定性和水溶性, 可以推断新加药顺序能实现菱锰矿和方解石分离的原理如下: 优先添加的六偏磷酸钠与 Ca^{2+} 形成稳定的络合物溶解在溶液中, 阻止 Ca^{2+} 与 Na_2CO_3 生成 CaCO_3

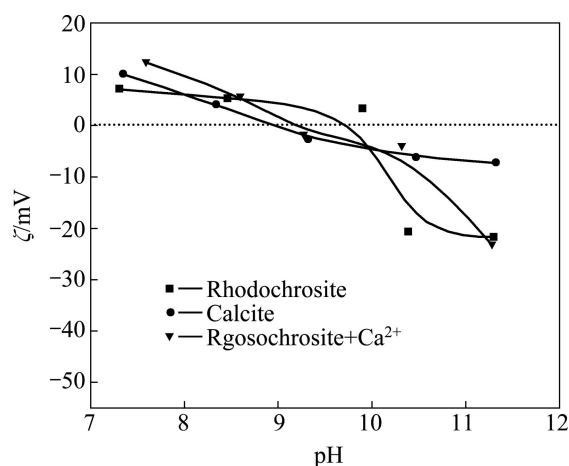


图9 NaOL用量为 1.4×10^{-4} mol/L及 Ca^{2+} 用量20 mg/L时矿物 ζ 电位与pH关系

Fig. 9 Relationship between mineral ζ potential and pH at $c(\text{NaOL})=1.4 \times 10^{-4}$ mol/L and $\rho(\text{Ca}^{2+})=20$ mg/L

影响菱锰矿上浮。本研究通过 SEM-EDAX 测试和动电位测试来验证这一原理。

图8所示为采用新加药顺序菱锰矿 SEM-EDAX 测试结果,结合表2可知,样品C(菱锰矿+ Ca^{2+} +SHMP+ Na_2CO_3)菱锰矿表面没有Ca存在,由此证明六偏磷酸钠将 Ca^{2+} 络合到溶液中,使 Ca^{2+} 无法与 Na_2CO_3 生成 CaCO_3 并在菱锰矿表面吸附,避免了两种矿物的表面转化,为菱锰矿和方解石分离创造条件。

不同加药顺序对菱锰矿动电位影响如图10所示。由图10可见,曲线1比曲线3负移程度大,证明常规加药顺序中在菱锰矿表面生成的 CaCO_3 会吸附六偏磷酸钠,从而抑制菱锰矿上浮,而新加药顺序中六偏磷酸钠络合 Ca^{2+} 到溶液中,不会吸附在菱锰矿表面。加入油酸钠后,曲线4与曲线3相比明显负移,且碱性越强负移程度越高,表明采用新加药顺序,油酸钠可以吸附在菱锰矿表面,使其上浮,且pH值越大,上浮率越高;而对于常规加药顺序试验来说曲线2与曲线3相比动电位几乎没有变化,说明没有油酸钠在菱锰矿表面吸附,因此菱锰矿无法上浮。

3 结论

1) 无 Ca^{2+} 存在时,六偏磷酸钠对方解石具有选择性抑制作用,因而对菱锰矿可浮性影响不大; Ca^{2+} 的存在使六偏磷酸钠抑制作用的选择性丧失,对两种矿物均产生强烈的抑制作用。

2) 人工混合矿试验结果表明,优先加入六偏磷酸

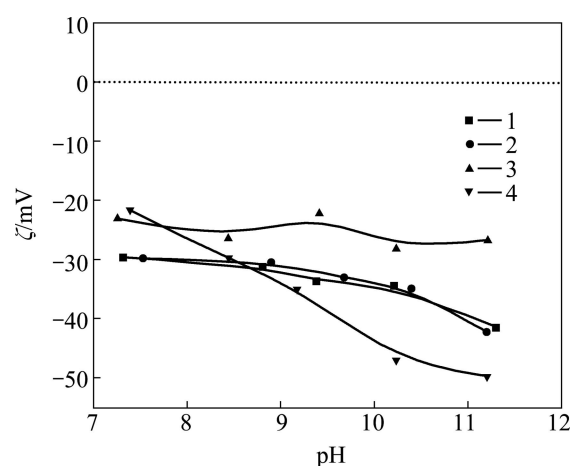


图10 NaOL用量为 1.4×10^{-4} mol/L、 Ca^{2+} 用量为20 mg/L、六偏磷酸钠用量为20 mg/L时加药顺序对矿物表面电性的影响

Fig. 10 Effect of different adding orders on zeta potential of rhodochrosite at $c(\text{NaOL})=1.4 \times 10^{-4}$ mol/L, $\rho(\text{Ca}^{2+})=20$ mg/L and $\rho(\text{SHMP})=20$ mg/L: 1—Rhodochrosite+ Ca^{2+} + Na_2CO_3 +SHMP; 2—Rhodochrosite+ Ca^{2+} + Na_2CO_3 +SHMP+NaOL; 3—Rhodochrosite+ Ca^{2+} +SHMP+ Na_2CO_3 ; 4—Rhodochrosite+ Ca^{2+} +SHMP+ Na_2CO_3 +NaOL

钠,再加入 Na_2CO_3 调节pH值,可以消除 Ca^{2+} 的影响,实现菱锰矿与方解石的浮选分离。

3) 溶液化学计算、SEM-EDAX 分析及动电位测试结果表明,在菱锰矿表面 CaCO_3 的吸附是导致菱锰矿与方解石两种矿物难以分离的根本原因。在 Ca^{2+} 存在条件下优先添加六偏磷酸钠可以阻止 CaCO_3 在菱锰矿表面的吸附,从而消除菱锰矿与方解石两种矿物表面性质趋同现象,实现两者浮选分离。

REFERENCES

- [1] 毛钜凡, 张勇. 水玻璃等调整剂在菱锰矿浮选中作用研究[J]. 中国锰业, 1988(2): 18-23.
MAO Ju-fan, ZHANG Yong. The research of using water glass as one of regulators in rhodochrosite flotation[J]. China's Manganese Industry, 1988(2): 18-23.
- [2] 朱昌洛, 沈明伟. 碳酸锰矿的利用现状及展望[J]. 矿产保护与利用, 2011(3): 50-53.
ZHU Chang-luo, SHEN Ming-wei. Present situation of utilization of manganese carbonate and its prospects[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2011(3): 50-53.
- [3] 朱茂兰, 袁水平, 梁杰. 菱锰矿浸出工艺研究[J]. 有色金属: 冶炼部分, 2006(5): 13-14.

- ZHU Mao-lan, ZHONG Shui-ping, LIANG Jie. Study on the leaching of rhodochrosite[J]. *Nonferrous Metals: Melting*, 2006 (5): 13–14.
- [4] 刘有才, 李丽峰, 王 晖, 符剑刚. 碳酸锰矿化学浸出过程研究[J]. *广东化工*, 2008, 35(9): 26–29.
- LIU You-cai, LI Li-feng, WANG Hui, FU Jian-gang. Study on the chemical leaching process of manganese from rhodochrosite[J]. *Guangdong Chemical Engineering*, 2008, 35(9): 26–29.
- [5] 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.
- [6] 王 资. 浮游选矿技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006: 151–152.
- WANG Zi. Froth flotation technology[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2006: 151–152.
- [7] 潘其经, 周永生. 我国锰矿选矿的回顾与展望[J]. *中国锰业*, 2000, 18(4): 1–10.
- PAN Qi-jing, ZHOU Yong-sheng. Retrospect and prospect of Mn ore dressing in China[J]. *China's Manganese Industry*, 2000, 18(4): 1–10.
- [8] 许宜蔚. 我国碳酸锰矿选矿进展[J]. *中国锰业*, 1987(3): 26–31.
- XU Yi-wei. The processing of manganese carbonate ore dressing in China[J]. *China's Manganese Industry*, 1987(3): 26–31.
- [9] 宋少先, 卢寿慈. 微粒菱锰矿与脉石矿物互凝及分散作用的研究[J]. *矿冶工程*, 1988, 8(2): 16–20.
- SONG Shao-xian, LU Shou-ci. A study on interflocculation and chemical dispersibility of extremely fine rhodochrosite with quartz and calcite[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 1988, 8(2): 16–20.
- [10] VUČINIĆ D R, RADULOVIĆ D S, DEUŠIĆ S D. Electrokinetic properties of hydroxyapatite under flotation conditions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 343: 239–245.
- [11] NANTHAKUMAR B, GRIMM D, PAWLIK M. Anionic flotation of high-iron phosphate ores—Control of process water chemistry and depression of iron minerals by starch and guar gum[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2009, 92: 49–57.
- [12] 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.
- [13] 陈建华, 龙秋容, 金 锐, 王景双. 云南兰坪氧化铅矿强化分散浮选试验研究[J]. *金属矿山*, 2008(9): 51–53.
- CHEN Jian-hua, LONG Qiu-rong, JIN Rui, WANG Jing-shuang. Tests on flotation of oxidized lead ore from Lanping, Yunnan with enhanced dispersion[J]. *Metal Mine*, 2008(9): 51–53.
- [14] 王毓华, 陈兴华, 胡业民, 兰 叶. 磷酸盐对细粒铝硅酸盐矿物分散行为的影响[J]. *中南大学学报: 自然科学版*, 2007, 38(2): 238–244.
- WANG Yu-hua, CHEN Xin-hua, HU Ye-ming, LAN Ye. Influences of phosphates on dispersion of fine alumin-silicateminerals[J]. *Journal of Central South University: Science and Technology*, 2007, 38(2): 238–244.
- [15] LU Yi-ping, ZHANG Ming-qiang, FENG Qi-ming, LONG Tao, OU Le-ming, ZHANG Guo-fan. Effect of sodium hexametaphosphate on separation of serpentine from pyrite[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, 21: 208–213.
- [16] HU Yue-hua. Solution chemistry study of salt-type mineral flotation systems: Role of inorganic dispersants[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2003, 42: 1641–1647.
- [17] 张国范, 冯其明, 卢毅屏, 刘广义, 欧乐明. 六偏磷酸钠在铝土矿浮选中的作用[J]. *中南工业大学学报: 自然科学版*, 2001, 32(2): 127–130.
- ZHANG Guo-fan, FENG Qi-ming, LU Yi-ping, LIU Guang-yi, OU Le-ming. The effects of sodium hexametaphosphate on the bauxite flotation[J]. *Journal of Central South University of Technology: Nature Science*, 2001, 32(2): 127–130.
- [18] 罗家珂, 杨久流. $(\text{NaPO}_3)_6$ 对方解石的分散作用机理[J]. *有色金属*, 1999, 51(2): 15–18.
- LUO Jia-ke, YANG Jiu-liu. Dispersion mechanism between SHMP and calcite[J]. *Nonferrous Metals*, 1999, 51(2): 15–18.
- [19] 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.
- [20] 丁 浩. 六偏磷酸钠在金红石浮选中对磷灰石的抑制作用[J]. *建材地质*, 1992(1): 31–34.
- DING Hao. Inhibiting effect mechanism between SHMP and apatite in rutile flotation[J]. *Geological Materials*, 1992(1): 31–34.
- [21] 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.
- [22] 卢寿慈. 矿物浮选原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1988: 135–137.
- LU Shou-ci. Principles of mineral flotation[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1988: 135–137.

(编辑 陈卫萍)