

# 碳酸锰矿浮选药剂研究进展\*

李少平<sup>1</sup>, 郭腾博<sup>1</sup>, 黄超军<sup>1</sup>, 何桂春<sup>1</sup>, 胡少奇<sup>2</sup>

(1. 江西理工大学 资源与环境工程学院, 江西 赣州 341000; 2. 江铜集团城门山铜矿, 江西 九江 332100)

**摘要:**综述了碳酸锰矿浮选药剂种类、作用机理及应用现状,指出了低品位碳酸锰矿在浮选理论研究时,可以得到很好的效果,但在实际应用中却无法突破碳酸锰矿浮选存在的技术难点。认为应查明难免离子和药剂选择性关键基团对碳酸锰矿浮选的影响,为改善浮选环境和开发选择性强的浮选药剂提供理论基础。

**关键词:**碳酸锰矿;浮选药剂;技术难点;浮选

中图分类号:TD951.2 文献标识码:A 文章编号:1001-0076(2018)01-0140-06

DOI:10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2018.01.025

## Research Progress of Flotation Reagents for Manganese Carbonate Ore

LI Shaoping<sup>1</sup>, GUO Tengbo<sup>1</sup>, HUANG Chaojun<sup>1</sup>, HE Guichun<sup>1</sup>, HU Shaoqi<sup>2</sup>

(1. School of Resource and Environmental Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China; 2. Chengmenshan Copper Mine, Jiangxi Copper Corporation, Jiujiang 332100, China)

**Abstract:** The types, mechanism and application of flotation reagents for manganese carbonate ore were reviewed, it is pointed out that low-grade manganese carbonate ore can get good results in the study of flotation theory, but it can not break through the technical difficulties of flotation of manganese carbonate ore. The authors believe that it is necessary to identify the inevitable ion and the mechanism of selective functional group on the flotation of manganese carbonate flotation to provide a theoretical basis for improving the flotation environment and the development of selective flotation reagents.

**Key words:** manganese carbonate ore; flotation reagents; technical difficulties; flotation

锰是一种重要的金属元素,全球约有90%~95%的锰作为脱氧剂、脱硫剂和合金元素用在钢铁冶炼中,在其他方面还可以用于湿法冶金氧化剂、锌-锰电池、电子磁性材料、瓷釉颜料和农业锰肥等<sup>[1-4]</sup>。根据USGS2016年发布的全球锰矿资源分布数据,中国锰矿资源储量占全球总量的6.23%,

以低品位(<20%)碳酸锰矿石为主<sup>[5]</sup>。随着我国所需锰矿石进口量逐年增大,加大碳酸锰矿资源利用对促进我国锰工业发展具有重要的意义。

## 1 碳酸锰矿浮选难点分析

我国碳酸锰矿多属于低品位细粒(微细粒)浸

\* 收稿日期:2017-11-29

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51774152);江西省“5511”科技创新人才项目(S2017RCCXB0002)

作者简介:李少平(1992-),男,江西景德镇人,硕士研究生,主要研究方向为矿物分选理论与工艺,E-mail:43430391@qq.com。

通信作者:何桂春(1973-),女,湖南邵东人,教授,主要研究方向为矿物分选理论与工艺、矿冶二次资源综合利用,E-mail:heguichun2006@163.com。

染难选矿石,传统的锰矿选矿方法(洗选、重选、强磁选)难以实现细粒(微细粒)碳酸锰的有效分离与富集;而化学选矿成本高、污染大。浮选技术已成为碳酸锰矿选别的有效方法。但依然存在以下问题<sup>[6-9]</sup>:

(1)碳酸锰矿石含锰品位低,有用矿物与脉石矿物呈细粒(微细粒)紧密共生,同时有用矿物菱锰矿具有较强的极性,对水分子具有较强的吸引力和偶极作用,表面易被润湿,天然可浮性差。磨矿产生大量的矿泥会罩盖有用矿物,并与捕收剂发生作用,恶化浮选效果。

(2)碳酸锰矿主要矿物成分为菱锰矿和钙镁碳酸盐等,它们具有相似的晶体结构和表面性质,矿物浮游性质相近。

(3)碳酸锰矿在磨矿和浮选体系中会产生 $Mn^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Al^{3+}$ 等难免离子,会活化/抑制有用矿物浮选、与浮选药剂作用生成络合物吸附在矿物表面、使矿物表面相互转化严重。

(4)碳酸锰矿常用的捕收剂选择性差、不耐低温和酸性浮选环境;同时缺少有效的抑制剂,在抑制脉石矿物的同时,会一定程度的影响菱锰矿的上浮。

## 2 碳酸锰矿捕收剂的研究现状

依照作用离子性质划分,常规的碳酸锰矿捕收剂有:阴离子捕收剂、阳离子捕收剂和非极性捕收剂。查阅大量文献,目前国内外普遍采用碳酸锰矿阴离子正浮选;阳离子反浮选过程中存在选择性差、矿泥影响大等约束,处于研究阶段;非极性捕收剂主要作为辅助捕收剂。由于常规捕收剂存在着用量大和选择性差等缺陷,大量新型碳酸锰捕收剂被开发和利用,取得了不错的进展。

### 2.1 阴离子捕收剂

#### 2.1.1 脂肪酸类

脂肪酸类捕收剂含有化学性质活泼的羧基,能与多种金属生成脂肪盐沉淀在矿物表面,形成疏水薄膜,有利于捕收金属氧化矿和盐类矿。脂肪酸类捕收剂捕收能力不仅取决于羧基官能团数量,还与碳原子数和饱和程度有关,随着碳原子数和不饱和程度增加会提高脂肪酸类捕收剂捕收性能,但水溶性会下降,一般选用 $C_{12} \sim C_{20}$ <sup>[10]</sup>。常见浮选碳酸锰矿的脂肪酸类捕收剂有油酸及其钠盐、氧化石蜡皂、妥尔油、酸渣和碱渣。

油酸及其钠盐是碳酸锰浮选最有效的阴离子捕收剂,易在碱性条件下电离出油酸根离子。油酸能有效浮选菱锰矿,大量研究得出相似的解释<sup>[11-14]</sup>:在pH小于7.8时,菱锰矿表面 $Mn^{2+}$ 溶解加速,矿物表面活性质点 $Mn^{2+}$ 减少,矿浆中大量的油酸分子和油酸根共吸附在矿物表面,浮选回收率差;随着pH增大,菱锰矿表面 $Mn^{2+}$ 溶解较少,表面活性质点增加,矿浆中存在大量的油酸根离子化学吸附在矿物表面晶格空穴中,形成稳定的疏水层利于向气泡黏附,浮选回收达最佳区间;pH增加到11之后,矿浆中 $OH^-$ 在表面活性区域与油酸根发生竞争吸附,形成 $Mn(OH)^+$ ,不利于回收菱锰矿。刘承宪等<sup>[15]</sup>采用选择性絮凝浮选法,在不添加抑制剂的情况下,以油酸钠作为捕收剂,单矿物试验菱锰矿回收率90%,脉石矿物回收率 $<10\%$ ,人工混合矿物试验获得锰精矿品位21%、回收率66%。实际碳酸锰矿浮选时,方解石和白云石等脉石矿物与油酸作用机理类似,而且复杂的矿浆体系中难免离子易与油酸根生成沉淀吸附在目的矿物表面阻碍油酸根吸附,目前很多研究者使用增效剂削弱矿浆溶液中难免离子的影响<sup>[16-19]</sup>。

氧化石蜡皂作为常用的氧化矿捕收剂,在捕收碳酸锰矿效果没有油酸好,但因其强选择性和低价格使得生产中应用较多。氧化石蜡皂主要缺点是分散性差,常需配合磺酸类表面活性剂使用。刘承宪等<sup>[20]</sup>用石油磺酸钠与氧化石蜡皂混合的“OP”合剂浮选菱锰矿发现捕收剂分散度高、用量少,选择性增强,其认为氧化石蜡皂中的羧酸根可以置换矿物表面晶格中的碳酸根,然后磺酸基和部分的中性油穿插吸附,然后大量的烃类油以范德华力吸附在羧基和磺酸基的非极性端,作用类似于延长捕收剂烃链长度而改善了捕收剂的性能。遵义某低品位碳酸锰矿<sup>[21]</sup>曾用氧化石蜡皂和石油磺酸钠(质量比10:1)的混合捕收剂用于浮选工业生产,可得锰精矿品位为28.41%、回收率为74.09%的优良指标。

妥尔油是从松木浆废液经精馏酸化得到的,由不饱和的脂肪酸和松香酸组成的混合物。脂肪酸和松香酸中都含有羧基官能团,妥尔油可用通式 $R-COOH$ 表示。国内外常用作氧化矿的捕收剂,其起泡性好,价格便宜,但选择性差。目前国内浮选碳酸锰矿的妥尔油主要与氧化石蜡皂或烷基磺酸钠混合使用,利用协同效应改善气泡性能;苏联恰图拉锰矿<sup>[22]</sup>的浮选就是采用蒸馏妥尔油(93%)和烷基磺

酸钠(7%)组合药剂作为碳酸锰捕收剂,以水玻璃和苏打灰作为脉石抑制剂,得到碳酸锰精矿品位31.4%、回收率73.6%,再用塔尔油处理矿泥,减少了锰金属量的损失。

酸渣和碱渣是指石油产品在酸碱精制时产生的废渣,主要成分为有机酸和中性油,具有良好的选择性和起泡性,常作为碳酸锰矿单一捕收剂或辅助捕收剂使用。遵义铜罗井锰<sup>[23]</sup>矿采用酸渣作捕收剂,在不预先选碳、硫的情况下,获得锰精矿品位28%、回收率66%,精矿产量增加400 t/a;石油磺酸钠的捕收性和起泡性差,使得药剂用量大,某矿山<sup>[24]</sup>用石油磺酸钠捕收菱锰矿时选择加入少量的碱渣,使捕收剂的用量由4 000 g/t下降至1 000 g/t,减少了药剂的用量同时提高了浮选指标。马鞍山矿山研究院<sup>[25]</sup>用碱渣与石油磺酸钠(质量比1:6)组合药剂投入广西大新碳酸锰矿浮选试验,采用“一粗一精”工艺,可以得到精矿Ⅰ锰品位25.60%、回收率41.42%,精矿Ⅱ锰品位23.27%、回收率25.57%。

### 2.1.2 磺酸类

磺酸类捕收剂主要为烷基磺酸钠和石油磺酸钠,磺酸类捕收剂选择性强,低温水溶解性好,电离出磺酸基,呈化学吸附在碳酸锰矿表面: $\text{MnCO}_3 + 2\text{RSO}_3^- = \text{Mn}(\text{RSO}_3)_2 + \text{CO}_3^{2-}$ ,作用与脂肪酸类捕收剂类似。其捕收性和起泡性差,使用单一药剂时,药剂用量大,而且易受难免离子的影响,在实际生产常与氧化石蜡皂混合使用。王青<sup>[26]</sup>通过XPS和IR检测发现羧酸基亲固能力强于磺酸基,羧酸基会优先在菱锰矿表面吸附,然后在引起石磺酸基吸附,但磺酸基的断面面积比羧酸基大,所以磺酸基选择性比羧酸基强,认为适当配比脂肪酸类捕收剂和磺酸类捕收剂,可使羧酸基和磺酸基在菱锰矿的吸附量达到最佳,减少了药剂的消耗量;曹学峰等<sup>[27]</sup>用SDBS和油酸(质量比3:1)混合捕收剂浮选低品位碳酸锰矿石,获得锰精矿品位17.10%、回收率87.65%。SDBS改善了油酸水溶性,泡沫产品变脆。

## 2.2 阳离子捕收剂

反浮选技术多数用胺类阳离子捕收剂捕收硅酸盐、碳酸盐等脉石矿物。随着铁矿石反浮选脱硅成功应用,反浮选技术应用逐渐加大。目前碳酸锰矿反浮选处于试验研究阶段,实际应用较少。滕青等<sup>[28]</sup>用十二胺作菱锰矿反浮选捕收剂对其机理进行研究,在pH=7时,单矿物可浮性差异较大,方解

石回收率>90%,菱锰矿回收率约31%,随着pH增大,回收率接近,分离变得困难;在pH=7时,混合矿浮选回收率接近,达不到浮选分离。通过红外光谱分析,两者的吸附特征峰相似,十二胺以相同的吸附性质吸附在矿物表面,再通过溶液化学计算和SEM-EDS分析,方解石溶解的 $\text{Ca}^{2+}$ 不会在菱锰矿表面转化,而菱锰矿溶解的 $\text{Mn}^{2+}$ 会在方解石表面与 $\text{CO}_3^{2-}$ 生成 $\text{MnCO}_3$ ,使得两者表面性质趋同,造成浮选难分离。广西大新某难选锰矿主要伴生脉石矿物为石英、绿泥石和方解石,王姗等<sup>[29]</sup>采用磁-浮联合工艺,强磁选得到品位为19.18%的锰精矿,浮选采用菱锰矿捕收能力相对较弱的十八胺作为反浮选捕收剂,最终得到锰精矿品位为21.22%、回收率为77.64%的优良指标。烷基胺类在碳酸锰矿反浮选常用捕收剂浮选石英、方解石等脉石矿物,但 $\text{C}_{12}$ 以上的混合胺在常温下以固体形态存在,水中难溶,不能充分发挥其捕收能力。利用基团取代或成盐的方法使胺类捕收剂的种类和性能增加,酰胺、醚胺、季铵盐等阳离子胺类捕收剂<sup>[30]</sup>在碳酸锰矿反浮选中将成为重点研究方向。

## 2.3 非极性捕收剂

非极性捕收剂如燃料油、柴油、煤油等化学通式为R-H,这类分子不含极性基团,碳氢原子通过共价键形成饱和化合物,不与偶极水分子作用呈疏水性和难溶性,常作为离子型捕收剂的辅助捕收剂。大量浮选实践表明,离子型捕收剂与烃油混合使用可增强离子型捕收剂的捕收能力,提高浮选粒度上限,降低捕收剂的用量,改善泡沫性能,增强矿物疏水性。

## 2.4 新型捕收剂

常规的碳酸锰捕收剂存在着用量大、选择性差和泡沫发黏的缺陷,不能有效的回收目的矿物,并加大后续作业难度。近些年国内诸多学者加大对新型碳酸锰捕收剂的研究,着力克服上述缺陷和提高锰精矿的质量,取得了不错的效果。

肖红艳等<sup>[31]</sup>用塔尔油经氯化-氧化反应制取的RA-92新型捕收剂,针对湖南凤凰-花垣地区低品位碳酸锰矿浮选进行了系统的研究,在最佳浮选条件下,采用“一粗一精一扫”的浮选闭路试验精矿品位提升至17.4%,回收率达到80.2%。

石朝军等<sup>[32]</sup>对某地区低品位碳酸锰矿石浮选技术进行改进时,药剂采用自主研发的QH015型组

合捕收剂和 HJ-01 矿泥调整剂,并选用“一粗三精六扫”的浮选流程进行碳酸锰矿工业化生产,经过 6 个班试产获得的工业指标为:碳酸锰精矿平均品位提高了 10%,回收率达 86% 以上。

邹松等<sup>[33]</sup>在大量条件试验基础上,确定某品位为 12.35% 的碳酸锰矿经一段磨矿至 -200 目占 91.65%,用碳酸钠调矿浆 pH 值至 10 左右, QY 作为菱锰矿的捕收剂,抑制剂水玻璃和六偏磷酸钠,经“一粗三精二扫”,最终得到了 Mn 品位 16.92%、回收率 85.13% 的锰精矿。

陈涛等<sup>[34]</sup>研制选择性强的改性脂肪酸捕收剂 Dd-21,用于原矿品位 8%~12% 的碳酸锰矿浮选。采用“一粗一精一扫”闭路浮选流程,在不添加抑制剂的条件下,可获得的精矿品位 >20%,锰回收率 >85%。

钟宏等<sup>[35]</sup>以羟肟酸、SDS 和油酸钠为原料混合反应制得粘稠状碳酸锰 MC 系列组合捕收剂应用低品位炭质菱锰矿选矿,采用先脱炭再回收碳酸锰浮选工艺,贵州低品位炭质菱锰矿获得了精矿品位为 20.14%,回收率为 83.49%;湖南低品位炭质菱锰矿获得了精矿品位为 21.21%,回收率为 81.95%。

### 3 碳酸锰矿调整剂的研究现状

如前面所述碳酸锰矿捕收剂适合在碱性浮选体系下捕收碳酸锰,一般采用 NaOH 和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  调节矿浆 pH。碳酸锰浮选的抑制剂可分为无机和有机两大类,实际生产中水玻璃和磷酸盐类等无机抑制剂应用较多,相关研究比较充分;有机抑制剂对于无机抑制剂选择性强,近些年有机抑制剂研究较热,但抑制机理相对缺乏,工业上还未得到更好的应用。

#### 3.1 pH 调整剂

NaOH 和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  是常用的碱性 pH 调整剂,NaOH 为强碱,矿浆 pH 调节范围大; $\text{Na}_2\text{CO}_3$  为中强碱,矿浆 pH 调节范围 8~11,对矿浆 pH 有一定的缓冲的作用。 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  在矿浆中电离出的  $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{OH}^-$  等阴离子对金属离子有沉淀作用,而且会吸附在矿泥的表面,使矿泥表面均带负电荷而处于相互排斥的状态,可以起到矿泥分散作用。<sup>[36-38]</sup>

张刚<sup>[39]</sup>通过溶液化学计算  $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  在 NaOH 和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的体系下组分浓度。在 NaOH 的体系下,pH 为 6~9 时,矿浆中含有大量的  $\text{Mn}^{2+}$ 、

$\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  可与油酸根离子生成沉淀,降低捕收剂浓度,菱锰矿回收率下降;pH 为 10~11 时,金属离子羟基化吸附在矿物表面,使矿物表面性质趋同,精矿品位降低;pH >11 时, $\text{OH}^-$  大量存在,可能与油酸根产生竞争吸附,导致菱锰矿表面油酸根离子吸附减少,菱锰矿回收率下降。在其他条件相同的情况下, $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的体系下可以降低难免离子浓度,削弱难免离子对菱锰矿浮选的影响,改善了碳酸锰矿浮选体系环境。

#### 3.2 抑制剂

##### 3.2.1 水玻璃

水玻璃是一种无机胶体,对硅酸盐矿物和含钙碳酸盐矿物有较好的抑制作用。其抑制剂机理解释大致相同<sup>[40-42]</sup>:硅酸胶体和  $\text{HSiO}_3^-$  直接吸附在矿粒表面,使矿粒形成类似羟基化石英亲水表面结构,使矿物表面亲水性增强,此外还认为硅酸胶体和  $\text{HSiO}_3^-$  离子会解吸某些脉石矿物表面的脂肪酸类捕收剂。水玻璃用于碳酸锰矿浮选时,用量不宜过大,不然会增强对菱锰矿的抑制和影响精矿过滤。毛钜凡等<sup>[43]</sup>研究了水玻璃与菱锰矿作用机理,认为亲水性硅酸胶体分子吸附于菱锰矿表面,使矿物表面带负电,不利于油酸根离子吸附于矿物表面,影响菱锰矿的上浮。硅酸胶体分子浓度越大, $\zeta$  电位越低,对菱锰矿的抑制作用越强。

##### 3.2.2 磷酸盐类

磷酸盐类抑制剂广泛用于碳酸锰矿浮选,抑制方解石等含钙类脉石。对于  $(\text{NaPO}_3)_6$  抑制方解石机理有两种解释<sup>[44-47]</sup>: $(\text{NaPO}_3)_6$  直接吸附在方解石矿物表面,形成疏水性薄膜,阻碍了捕收剂与方解石表面发生作用; $(\text{NaPO}_3)_6$  能与方解石表面的  $\text{Ca}^{2+}$  形成水溶性螯合物,减少矿物表面的活性质点同时使矿物表面带负电,不利于捕收剂活性基团在方解石表面吸附。罗娜等<sup>[48]</sup>发现  $(\text{NaPO}_3)_6$  对菱锰矿和方解石单矿物有选择抑制作用,通过动电位检测,发现方解石表面电位显著下降,但在混合矿时效果不明显,认为方解石溶解的  $\text{Ca}^{2+}$  与  $\text{CO}_3^{2-}$  反应生成  $\text{CaCO}_3$  沉淀吸附于菱锰矿表面,矿物表面性质趋同,通过改变加药顺序,优先加  $(\text{NaPO}_3)_6$  可以消除  $\text{Ca}^{2+}$  的影响。

##### 3.2.3 有机抑制剂

与无机抑制剂相比,有机抑制剂有种类多、选择

性强、易设计合成等优点<sup>[49]</sup>。有机抑制剂抑制机理逐渐成为研究热点问题。陈华强<sup>[50]</sup>研究几种小分子有机抑制剂对方解石的抑制作用,通过改变 pH 和抑制剂用量,对方解石的抑制效果:柠檬酸 > 酒石酸 > 草酸 > 琥珀酸 > 苯二甲酸氢钾。其认为有机抑制剂的抑制强弱不仅与抑制剂基团和矿物表面晶格的螯合能力有关,还与抑制剂亲水基团数量有关。任翔等<sup>[51-52]</sup>研究发现大分子有机抑制剂(栲胶、糊精)在混合矿物浮选下,栲胶表现无选择性,同时抑制了菱锰矿和磷灰石,认为是磷灰石溶解出钙离子会在菱锰矿表面生成碳酸钙,而糊精会吸附于菱锰矿表面使其亲水,抑锰浮磷,获得精矿回收率 93.10%,脱磷率达 92.30%,很好的实现了分离。有机抑制剂能较好的抑制脉石矿物,但抑制机理相对缺乏,限制了在含复杂脉石矿物的碳酸锰矿中的应用。

## 4 结论与展望

目前碳酸锰矿使用的浮选药剂大部分为常规药剂,药剂存在许多缺点;新型药剂研发和应用取得一定得进展,尚在试验阶段。学者们应加深碳酸锰浮选理论研究,将理论知识用于实际生产,提高对我国低品位碳酸锰矿的回收利用。

(1)浮选药剂在碳酸锰单矿物浮选时浮选分离效果良好,但在混合矿或实际矿物浮选中,却分离效果较差,主要原因是捕收剂和抑制剂的选择性差和矿浆中的难免离子作用。

(2)通过深入研究碳酸锰矿浮选体系下溶解矿物组分与浮选药剂离子相互作用、浮选药剂间相互作用、溶液离子与浮选药剂离子作用关系,选择有效的药剂和工艺组合,更大限度的消除难免离子的作用和矿泥罩盖的影响,改善浮选分离条件。

(3)药剂与碳酸盐类矿物表面的作用机理探讨很多,但未更多的对药剂官能团对碳酸盐矿物作用进行研究,比如浮选药剂引入高选择性的基团提高选择性或引入不饱和键改善溶解性、提高抗低温的能力。选矿工作者应加大药剂基团对矿物作用的研究。

### 参考文献:

[1] 王尔贤. 中国的锰矿资源[J]. 电池工业, 2007, 12(3): 184-188.  
[2] 刘陟娜, 许虹, 王秋舒, 等. 中国锰矿供需现状及可持续

发展建议[J]. 资源与产业, 2015, 17(6): 38-43.

- [3] 林平, 陈方正. 我国锰矿资源的需求态势和利用策略[J]. 中国市场, 2007(40): 20-22.  
[4] 洪世琨. 我国锰矿资源开采现状与可持续发展的研究[J]. 中国锰业, 2011, 29(3): 13-16.  
[5] USGS. Mineral commodity summaries, manganese 2016 [EB/OL]. <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/>, 2017-09-20.  
[6] Miller J D, Han K N. Flotation behavior of chromium and manganese minerals[J]. Soc of Mining Engineers, 1986(19): 289-307.  
[7] Gallios G P, Matis K A. Flotation of salt-type minerals[M]. Berlin: Springer Netherlands, 1992, 208: 357-382.  
[8] 王珊. 大新低品位碳酸锰矿工艺矿物学特性与选矿工艺研究[M]. 昆明: 昆明理工大学, 2013: 15-16.  
[9] 毛钜凡. 多价金属离子对菱锰矿可浮性的影响[J]. 中国锰业, 1994, 12(6): 23-28.  
[10] 朱建光. 羧酸类捕收剂[J]. 金属矿山, 1988(5): 65-69.  
[11] Fuerstenau D W, Shibata J. On using electrokinetics to interpret the flotation and interfacial behavior of manganese dioxide[J]. International Journal of Mineral Processing, 1999, 57(3): 205-217.  
[12] Fuerstenau M C, Miller J. Role of the hydrocarbon chain in anionic flotation of calcite[J]. Trans AIME, 1967, 238: 196-198.  
[13] 覃文庆, 邹松, 刘三军, 等. 油酸钠浮选菱锰矿的溶液化学机理研究[J]. 武汉理工大学学报, 2014, 36(7): 124-129.  
[14] Andrade E M, Costa B L C M, Alcantara G A G, et al. Flotation of manganese minerals and quartz by sodium oleate and water glass[J]. Latin American Applied Research, 2012, 42(1): 39-43.  
[15] 刘承宪, 陈绍林, 岳子明. 选择性疏水絮凝浮选法分离微细粒菱锰矿、绿泥石、石英的研究[J]. 中国锰业, 1993, 11(4): 19-22.  
[16] 梁瑞禄, 石大新. 浮选药剂的混合使用及其协同效应[J]. 国外金属矿选矿, 1989(4): 18-29.  
[17] 李冬莲, 彭儒. 增效剂 Tween80 实现磷矿常温浮选机理研究[J]. 武汉化工学院学报, 1992(s1): 10-17.  
[18] 邓建勋, 朱晔楨, 胡凤英, 等. 油酸低温下浮选萤石的研究[J]. 化工矿物与加工, 1993, 22(5): 24-26.  
[19] 邹义坤, 陈婷, 周凤, 等. Tween-80 对低品位碳酸锰矿的浮选增效作用[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(9): 2551-2557.  
[20] 刘承宪, 王青. “OP”合剂浮选菱锰矿的作用机理研究

- [J]. 金属矿山,1991,20(9):49-55.
- [21] 冯求志. 遵义碳酸锰矿石选矿工业试验研究[J]. 中国锰业,1987(4):25-29.
- [22] Л. АМизерницкий, 蔡怀智. 碳酸锰矿石的深选工艺[J]. 矿产综合利用,1986(3):90-94.
- [23] 胡贤斌. 酸渣捕收剂浮选遵义铜罗井锰矿工业试验[J]. 中国锰业,1995,13(4):22-24.
- [24] 佚名. 碱渣作为某些氧化矿捕收剂的研究[J]. 金属矿山,1978,(3):47-51.
- [25] 刘亚川. 锰矿浮选技术[J]. 矿产综合利用,1989,10(1):35-41.
- [26] 王青. 石油磺酸钠在菱锰矿浮选中的增效作用研究[J]. 矿冶工程,1992,12(4):22-25.
- [27] 曹学锋,卢建安,张刚. 某低品位碳酸锰矿石浮选工艺研究[J]. 金属矿山,2013(5):99-101.
- [28] 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.
- [29] 王珊,田鹏. 菱锰矿、石英及方解石的浮选行为研究[J]. 现代矿业,2016(10):75-77.
- [30] 张永,钟宏,谭鑫,等. 阳离子捕收剂研究进展[J]. 矿产保护与利用,2011(3):44-49.
- [31] 肖红艳,徐晓晴,王斐,等. 新型捕收剂 RA-92 在低品位碳酸锰矿选矿中的应用[J]. 岩矿测试,2016,35(3):284-289.
- [32] 石朝军,麻德立,谢勇,等. 湖南花垣低品位碳酸锰矿石浮选生产实践[J]. 中国锰业,2012,30(2):36-38.
- [33] 邹松,刘三军,覃文庆,等. 某低品位难选碳酸锰矿选矿试验研究[J]. 矿冶工程,2014,34(3):44-46,50.
- [34] 中国地质大学(武汉). 一种碳酸锰矿浮选剂及浮选方法:CN201310754287.2[P]. 2014-4-16.
- [35] 中南大学. 一种从炭质菱锰矿中回收碳酸锰的组捕收剂及其浮选方法:CN201210027625.8[P]. 2012-7-18.
- [36] 罗娜. 菱锰矿与方解石浮选分离研究[D]. 长沙:中南大学,2012.
- [37] 孙伟,陈臣,唐鸿鹄. 碳酸根对方解石浮选速率的影响及机理研究[J]. 中国矿业大学学报,2012,41(1):48-51.
- [38] Castro H B D, Hoces M C D, Borrego A G. The effect of pH modifier on the flotation of celestite with sodium oleate and quebracho[J]. Chemical Engineering Science, 1998, 51(18):4289-4294.
- [39] 张刚. 碳酸锰矿浮选的界面化学研究[D]. 长沙:中南大学,2011.
- [40] Fuerstenon M C, Palmer B R. Anionic flotation of oxides and silicates[J]. Flotation, 1976(1):148-196.
- [41] 胡熙庚. 浮选理论与工艺[M]. 长沙:中南工业大学出版社,1991:16-21.
- [42] 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(4):22-25.
- [43] 毛钜凡,张勇. 水玻璃等调整剂在菱锰矿浮选中的作用研究[J]. 中国锰业,1989(2):18-23.
- [44] HU Y H. Solution chemistry study of salt-type mineral flotation systems: role of inorganic dispersants[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2003, 42:1641-1647.
- [45] 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.
- [46] Ni X, Liu Q. Adsorption behaviour of sodium hexametaphosphate on pyrochlore and calcite[J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 2013, 52(4):473-478.
- [47] 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.
- [48] 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):3214-3210.
- [49] 陈建华,冯其明,卢毅屏. 新型铜铅分离有机抑制剂 ASC 的研究[J]. 矿产保护与利用,2000(5):39-42.
- [50] 陈华强. 几种无机、有机抑制剂对方解石浮选抑制行为的研究[J]. 四川有色金属,1998(2):42-46.
- [51] 任翔,张洪恩. 细粒菱锰矿、磷灰石溶液化学及浮选分离的研究[J]. 中国锰业,1992(6):3-11.
- [52] 任翔,张洪恩. 细粒菱锰矿、磷灰石溶解组分对其浮选分离的交互作用[J]. 北京矿冶研究总院学报,1993,2(4):24-31.

引用格式:李少平,郭腾博,黄超军,等. 碳酸锰矿浮选药剂研究进展[J]. 矿产保护与利用,2018(1):140-145.

LI Shaoping, GUO Tengbo, HUANG Chaojun, et al. Research progress of flotation reagents for manganese carbonate ore[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2018(1):140-145.