



金属离子对矿物浮选行为的影响及机理研究进展

高跃升, 高志勇, 孙伟

(中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙 410083)

摘要: 综述金属离子对矿物浮选行为的影响及机理, 总结和分析直接因素(金属离子种类、价态和浓度等)与间接因素(目的矿物类别、矿浆溶液化学条件(pH 和电位)、浮选药剂等)作用下, 金属离子对矿物浮选行为的影响规律。据此, 探究特定矿浆溶液化学条件对金属离子活化(抑制)矿物浮选的内在原因, 提出金属离子影响矿物浮选行为的直接和间接作用机理, 为理解金属离子对矿物浮选行为的影响提供参考。

关键词: 金属离子; 活化; 抑制; 浮选; 矿物

文章编号: 1004-0609(2017)-04-0859-10

中图分类号: TD923

文献标志码: A

浮选是处理和利用复杂矿物最主要的方法。在实际矿物浮选过程中, 矿物溶解、人为添加、水质等因素会使浮选体系存在不同价态的金属离子, 如 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 等, 对浮选分离效果产生较大影响。一方面, 金属离子会活化某些矿物的浮选, 如氧化铅锌矿和镍钼矿浮选矿浆中含有相当浓度的 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Ni^{2+} 等金属离子, 会活化石英等脉石矿物, 对浮选分离造成不利影响^[1]。另一方面, 金属离子会抑制某些矿物的浮选, 如黄铁矿与白云石的浮选体系中, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Fe^{3+} 等金属离子与抑制剂生成金属盐, 强化对白云石的抑制, 从而有助于浮选分离^[2]。

金属离子对矿物浮选行为的影响在 20 世纪 50 年代被发现^[3]。但是长期以来, 文献主要报道某种特定(价态)的金属离子对某种矿物浮选行为的影响, 缺乏金属离子对矿物浮选行为影响及作用机理的系统性总结和归纳。而且, 金属离子在矿物浮选中的作用机理, 目前仍以金属离子羟基络合物^[4]及金属氢氧化物表面沉淀^[5]两种假说为主, 解释一些新的浮选现象存在困难。

为此, 本文作者总结归纳了金属离子种类与价态、目的矿物类别、矿浆溶液化学条件、浮选药剂等因素条件下, 金属离子对矿物行为的影响行为及规律, 据

此提出了金属离子与浮选药剂及矿物表面作用的机理。

1 影响金属离子在矿物浮选中作用的因素

浮选是一个固-液-气混合的复杂体系。影响金属离子在矿物浮选中作用的因素较多, 可分为直接因素和间接因素。直接因素主要是指与金属离子自身相关的因素, 包括: 金属离子种类、半径、价态及浓度等。间接因素主要是指金属离子所处溶液化学环境相关因素, 主要有目的矿物、矿浆溶液化学条件(pH、矿浆电位)、浮选药剂制度等。

1.1 直接因素

1.1.1 金属离子种类及价态

不同价态的金属离子对同一种矿物浮选的作用效果不同。一般而言, 一价的金属离子对矿物的浮选行为影响较小。二价和三价的金属离子对矿物浮选行为影响较大, 但影响效果和程度存在差别。例如, Al^{3+} 、 Fe^{3+} 可强烈地抑制蓝晶石的浮选, 而 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 能在一定程度上活化蓝晶石浮选^[6]。

基金项目: 中南大学“创新驱动计划”项目(2017CX007); 国家自然科学基金资助项目(51404300); 中国博士后科学基金资助项目(2015M570689, 2016T90762); 湖南省自然科学基金资助项目(2015JJ3141); 中南大学中央高校基本科研业务费专项资金(2016zzts462)

收稿日期: 2016-02-24; 修订日期: 2016-07-21

通信作者: 高志勇, 副教授, 博士; 电话: 0731-88830623; E-mail: zhiyong.gao@csu.edu.cn

在同一矿物浮选体系下,作用效果相同的两种同价态金属离子作用机理可能存在差异。例如, Cu^{2+} 和 Ca^{2+} 均能促进CMC在绿泥石表面的吸附, Cu^{2+} 直接吸附于绿泥石表面,降低了绿泥石与CMC的静电排斥力而促进CMC的吸附;而 Ca^{2+} 先与CMC反应,反应产物吸附于绿泥石表面,从而利于CMC的吸附^[7]。

不同种类的金属离子之间也会互相影响。 Al^{3+} 活化微斜长石,不利于其与硅线石的分离,但加入 Fe^{3+} 可明显减弱 Al^{3+} 的活化能力,得到良好的浮选分离指标^[8]。因此,可以利用不同金属离子对矿物的不同作用效果,设计分离方案。

1.1.2 金属离子半径及价态

金属离子半径及价态不同,在溶液中与其他组分的作用效果不同,对矿物浮选行为的影响不同。

一方面,不同金属离子的半径不同。研究发现,二价离子在方解石表面的吸附能力大小顺序为: $\text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} \geq \text{Mn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} \gg \text{Ba}^{2+} = \text{Sr}^{2+}$ ^[9]。而且,吸附能力大小与离子的水合能相关,水合能大的离子(如 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 和 Ni^{2+})在方解石表面的相对吸附较小。金属离子吸附在方解石表面后,水合能小的离子 Cd^{2+} 会在方解石表面形成类沉淀使矿物表面疏水,而水合能大的离子则保持水合状态。基于金属离子的这种作用差异,可选择性改变矿物表面的润湿性,调控其浮选行为。

另一方面,金属离子的价态也与半径相关。研究表明,金属离子的价态对一水硬铝石在溶液中的分散性影响较大,且多价金属离子的影响更明显^[10]。例如,同种金属离子的不同价态,其离子半径不同,在溶液中的组分分布不同,对矿物浮选行为的影响不同^[11]。总浓度为 $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 的 Fe^{3+} 与 Fe^{2+} 在溶液中的存在状态,如图1所示。在碱性环境中, Fe^{3+} 抑制菱锌矿及对活化石英的能力均强于 Fe^{2+} 的^[12]。

1.1.3 金属离子浓度

金属离子的浓度不同,对矿物浮选的影响程度不同。例如,苯甲羟肟酸作捕收剂, Pb^{2+} 浓度对黑钨矿浮选行为的影响,如图2所示^[13]。由图2可知, Pb^{2+} 的活化效果存在最合适的浓度范围,浓度过低不足以产生活化效果,浓度过高则因金属离子与捕收剂形成沉淀而降低有效作用的捕收剂浓度,进而减弱活化效果。

当有利于矿物浮选的金属离子浓度过低时,可加大其用量强化浮选效果。当不利于浮选的金属离子浓度过高时,可用选择性吸附、沉淀或离子交换等方法

减弱其对浮选的不利影响。在含钙矿物的浮选中,溶液中的 Ca^{2+} 不利于浮选操作;利用沸石离子交换作用,将 Ca^{2+} 置换为影响较小的 Na^{+} ,使溶液 Ca^{2+} 浓度降至较低水平^[14],优化浮选操作。

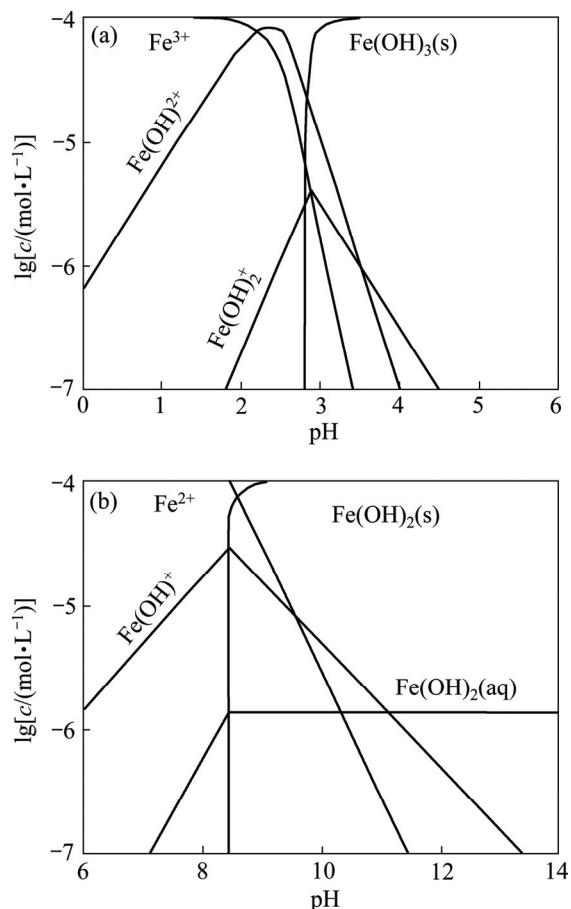


图1 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 的pH-浓度对数图^[12]

Fig. 1 Species distribution diagrams for Fe^{3+} (a) and Fe^{2+} (b) at different solution pH^[12]

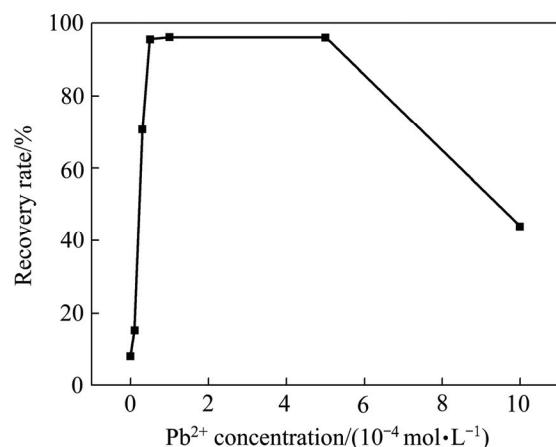


图2 黑钨矿回收率与添加 Pb^{2+} 浓度的关系^[13]

Fig. 2 Relationship between wolframite recovery rate and Pb^{2+} concentration^[13]

1.2 间接因素

1.2.1 目的矿物

含有同样金属离子的不同矿物, 或者同种矿物的不同晶面上活性质点的配位方式、键合类型、表面能等存在较大差别, 造成矿物解理后表面极性、电性及溶解性等表面性质存在差异, 对矿物的浮选行为产生较大影响^[3]。例如对于同样含 Zn 的矿物, 闪锌矿(ZnS)浮选用 Cu²⁺活化较常见^[15~16], 但 Cu²⁺对菱锌矿(ZnCO₃)的活化作用没有文献报道, 这与两种矿物的晶体结构有关。两种矿物的晶体结构, 如图 3 所示, 闪锌矿为等轴晶系, 空间群 $F\bar{4}3m$, $a=b=c=0.540$ nm, $Z=4$, Zn 与周围 4 个 S 形成共价配位, 常见解离面为 {111} 和 {100}; 菱锌矿为三方晶系, 空间群 $R\bar{3}c$, $a=0.465$ nm, $b=0.465$ nm, $c=1.503$ nm, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$, $Z=6$, Zn 与周围 6 个 CO₃基团的 6 个 O 形成 6 配位的离子键, 常见解离面为 {101}。闪锌矿与菱锌矿晶体结构不同, Zn 的配位键类型及配位数存在较大差别, Cu²⁺对两种矿物浮选行为的影响不同。

对于不同的矿物, 金属离子的作用效果可能相反。季铵盐 123C 作捕收剂, 金属离子 Ca²⁺、Mg²⁺可抑制一水硬铝石的浮选, 活化高岭石的浮选^[17]。磷酸盐作捕收剂, 闪锌矿的存在不会影响黄铁矿的浮选。当加入金属离子 Cu²⁺时, 黄铁矿不但未被活化, 反而受到抑制^[18]。红外检测结果表明, 加入的 Cu²⁺会优先吸附于闪锌矿表面, 而利于捕收剂磷酸盐的吸附, 使得与黄铁矿作用的磷酸盐数量明显减少。

1.2.2 矿浆 pH

矿浆 pH 反映了金属离子及矿物所在溶液环境中 H⁺和 OH⁻的相对浓度, 可影响金属离子的存在状态及矿物的表面电性, 进而影响矿物的浮选行为^[19]。研究表明, 强酸性环境中, 铜、镍以 Cu²⁺、Ni²⁺形式存在,

不能活化蛇纹石浮选; 当 pH>6.5, Cu(OH)₂活化效果明显, pH>8, Ni(OH)₂起一定的活化作用^[20]。不同金属离子活化几种矿物浮选的最佳 pH 范围, 如表 1 所列^[8, 13, 17, 21~24]。

由表 1 可知, 金属离子活化矿物浮选的最适宜矿浆 pH 存在差别。该差别可归因于两个方面。一方面, 不同 pH 下, 金属离子吸附于矿物表面的活化反应(本研究称为金属离子活化步骤)不同。关于金属离子活化步骤的差异, 以闪锌矿为例, 具体结果如表 2 所列^[25~26]。

由表 2 可知, 当矿浆 pH 为酸性时, 金属离子与矿物表面 Zn²⁺通过晶格取代吸附于闪锌矿表面, 吸附较为牢固, 故活化效果显著; 当矿浆 pH 为碱性时, 金属离子以硫化物沉淀形式吸附于闪锌矿表面, 容易重新溶解到溶液中, 故活化效果减弱。因此, 金属离子活化闪锌矿的最佳 pH 不在碱性范围。抑制作用有类似的现象: 最新的研究表明, 在强酸性溶液中, Cu²⁺、Pb²⁺和 Fe³⁺在矿浆溶液中以羟基络合离子形式存在, pH 分别超过 6.5、8.6 和 2.9 时, 3 种金属离子形成氢氧化物, 并吸附于辉钼矿表面, 过量的 OH⁻使辉钼矿表面亲水, 从而抑制辉钼矿的浮选^[27]。

另一方面, 不同 pH 下, 金属离子组分在溶液中的溶解度存在差异。例如, 黄药作捕收剂的黄铁矿浮选体系中, 在相同的搅拌时间下, pH=3 时总 Fe 离子浓度 (60×10^{-6} mol/L) 远大于 pH>6 时(接近于 0 mol/L), 与浮选实验结果一致。当 pH=3 时, 黄铁矿浮选回收率达到了 95% 左右, pH>6 时回收率只有 20% 左右^[28]。

1.2.3 矿浆电位

矿浆电位影响矿物表面的疏水和亲水反应, 进而影响矿物的可浮性。通常, 通过加入调整剂(Na₂S、Na₂S₂O₄、(NH₄)₂S₂O₈、H₂O₂ 等)来调整矿浆电位, 而

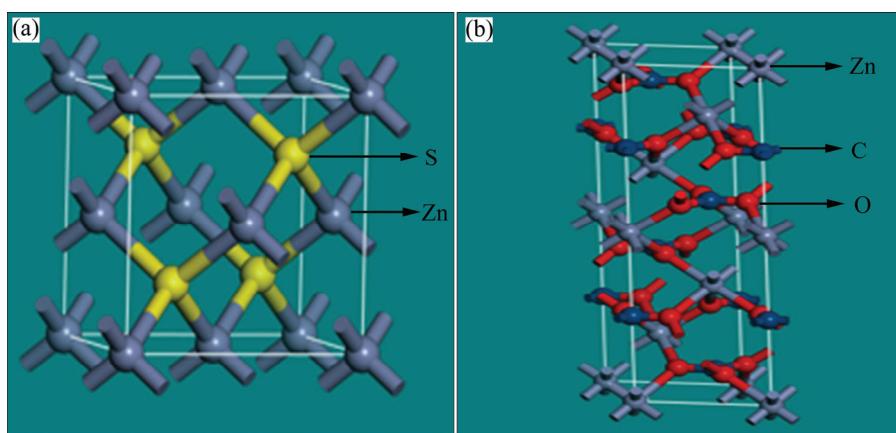


图 3 闪锌矿和菱锌矿的晶体结构

Fig. 3 Crystal structures of sphalerite(a) and smithsonite(b)

表1 不同金属离子活化几种矿物浮选的最佳pH范围

Table 1 Preferred pH range for minerals flotation in presence of metal ions

Mineral	Collector	Metal ion	Preferred pH range	Reference
Quartz	Sodium oleate	Zn ²⁺	6~11	[21]
		Fe ³⁺	5~6	[22]
Quartz	Sodium oleate	Al ³⁺	3.8~8.4	
		Pb ²⁺	6.5~12	
		Mn ²⁺	8.5~9.4	[23]
		Mg ²⁺	10.9~11.7	
		Ca ²⁺	>12	
Xanthate	Xanthate	Ni ²⁺	7~10	
		Cu ²⁺	7~10	[24]
Kaolinite	Quaternary ammonium salt	Ca ²⁺	>8	[17]
Sillimanite	Sodium oleate	Al ³⁺	7.5~8.5	[8]
Wolframite	Benzohydroxamic acid	Pb ²⁺	6~10	[13]

表2 不同pH条件下金属离子活化闪锌矿的步骤对比

Table 2 Comparison of activation steps of sphalerite flotation by metal ion at different pH

pH	Reaction	
Weak acid medium ^[25]	M _{aq} ²⁺ → M _{aq,s} ²⁺	(1)
	M _{aq,s} ²⁺ → M _{ads} ²⁺	(2)
	M _{ads} ²⁺ → M _{lattice} ²⁺	(3)
	Zn _{lattice} ²⁺ → Zn _{ads} ²⁺	(4)
	Zn _{ads} ²⁺ → Zn _{aq,s} ²⁺	(5)
	Zn _{aq,s} ²⁺ → Zn _{aq} ²⁺	(6)
Neutral or weak alkaline medium ^[26]	M _{aq} ²⁺ + 2OH ⁻ ⇌ M(OH) _{2s}	(1)
	M(OH) _{2s} + ZnS _s ⇌ (Zn, M)S _s + Zn _{aq} ²⁺ + 2OH ⁻	(2)
	M(OH) _{2s} ⇌ M _{aq} ²⁺ + 2OH ⁻	(3)
	Zn _{aq} ²⁺ + 2OH ⁻ ⇌ Zn(OH) _{2s}	(4)

Note: M—Cu, Pb, Cd, et al; aq—in solution; s—on mineral surface; ads—at surface active sites; lattice—in lattice.

且不同的调整剂，调整效果存在差别^[29]。Na₂S 和 Na₂S₂O₄为还原剂，可下调矿浆电位，且 Na₂S₂O₄调整的电位下限更低。(NH₄)₂S₂O₈、H₂O₂是氧化剂，可上调矿浆电位，且 H₂O₂调整的电位上限更高。

在实际生产中，矿浆电位与金属离子之间相互影响，进而影响矿物的浮选行为。矿浆电位可使金属离子发生氧化还原反应，而金属离子的加入可改变矿浆电位。例如，在硫化镍的浮选实验中，Fe³⁺的加入可使矿浆电位上升，硫化镍被抑制，且电位越高，抑制

程度越高^[30]，如图4所示。计算表明，矿浆电位与金属离子浓度之间呈正相关性，决定系数R²约为0.97；在金属离子的影响下，矿浆电位与浮选回收率之间具有负相关性，决定系数R²约为0.97。

1.2.4 浮选药剂

矿物浮选中，常见的药剂有捕收剂、调整剂、抑制剂等，这些药剂会对金属离子与矿物的作用产生影响。

金属离子可促进阴离子捕收剂在矿物表面的吸附

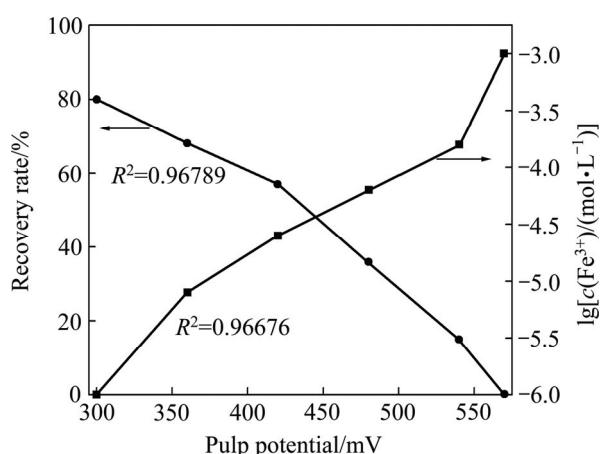


图 4 矿浆电位与硫化镍浮选回收率及 Fe^{3+} 添加浓度的关系^[30]

Fig. 4 Relation between pulp potential, Ni_3S_2 recovery and Fe^{3+} concentration^[30]

而活化矿物的浮选行为，并减弱阳离子捕收剂与矿物的作用，而使矿物浮选受到抑制。实验证明， Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 等金属离子可增加矿物表面电位，使胺类捕收剂在石英、长石等矿物表面的吸附量降低，同时通过形成难溶金属盐而提高阴离子捕收剂油酸钠在矿物表面的吸附量^[31]。反过来，捕收剂会改变金属离子在溶液中的组分浓度。光谱分析表明，浮选药剂可与金属形成螯合物，如苯甲羟肟酸可与 Mn^{2+} 及 Ca^{2+} 形成五元环螯合物^[32-33]，减少矿浆中金属离子浓度，同时改变矿物与药剂的作用方式。此外，药剂还会影响金属离子组分的溶解行为。例如，黄铁矿浮选体系中，添加黄药后，总铁浓度比添加前的增加 1 倍^[28]。

金属离子对抑制剂与矿物的作用也有影响。糊精作为常见的抑制剂，当直接作用于黄铁矿表面时，红外光谱结果显示其吸附量很少，当用 Fe^{2+} 和 Pb^{2+} 预处

理后吸附量分别达到 0.45mg/g 和 0.3mg/g ，表明一些金属离子的存在可促进糊精在黄铁矿表面的吸附^[34]。

金属离子与不同 pH 调整剂共同作用下，矿物的浮选行为存在差别。与 NaOH 作调整剂相比， Na_2CO_3 作为调整剂时， Fe^{3+} 的加入可使萤石和金红石的浮选回收率均提高，且两种矿物回收率差值变大，可优化浮选分离条件^[35]。

2 金属离子影响矿物浮选行为的机理

由于浮选体系的复杂性以及矿物及浮选药剂的多样性，金属离子在矿物浮选中的作用效果及机理存在多样性。可归纳为，金属氢氧化合物与矿物表面的作用(或金属离子与矿物表面的间接作用)，以及金属离子与浮选药剂及矿物表面的直接作用。前者是经典的机理解释，后者是近年来研究的热点，也代表着未来的主要研究方向。

2.1 金属离子与矿物表面的间接作用

本质上而言，金属离子羟基络合物理论和金属氢氧化物沉淀理论均为金属离子与 OH^- 作用后附着在矿物表面，故本文作者将二者概括为金属离子与矿物表面的间接作用。

2.1.1 金属离子羟基络合物

FUERSTENAU 等^[4]指出，金属离子与矿浆中的 OH^- 形成络合物，络合物的 OH^- 与矿物(主要是氧化矿和硅酸盐矿)表面吸附的 OH^- 脱水结合，使金属离子固定在矿物表面起作用，如图 5 所示。在多数情况下，金属离子与矿物的作用机理可以用该假说解释。

例如，油酸钠作捕收剂， Ca^{2+} 的加入可活化石英浮选，这是由于 $\text{Ca}(\text{OH})^+$ 的存在并吸附在石英表面，

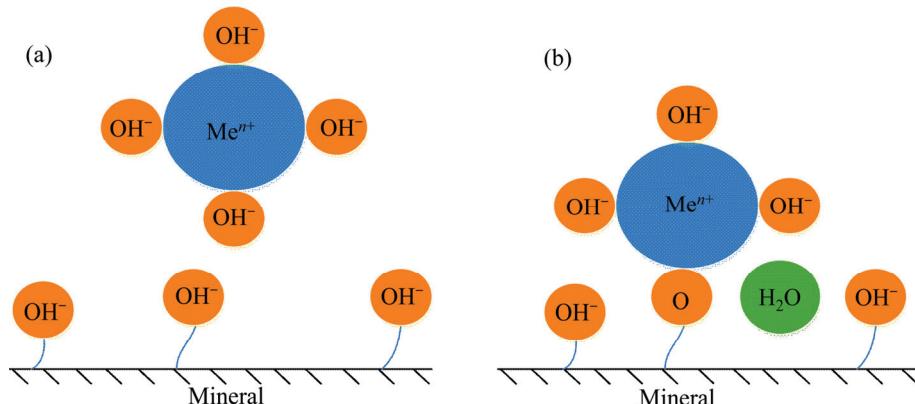


图 5 金属离子羟基络合物在矿物表面形成示意图

Fig. 5 Formation of metal ion-hydroxy complexes on mineral surface: (a) Before interaction; (b) After interaction

增加了石英表面动电位，有利于油酸钠在石英表面的吸附^[36]。石英-Ca²⁺-水溶液体系的组分分布与回收率的关系，如图6所示。表明，在表面金属离子羟基络合物成分占主导时，石英浮选回收率最高^[37]。

此外，BURDUKOVA等^[38]借助飞行时间二次离子质谱(TOF-SIMS)研究了抑制剂羧甲基纤维素(CMC)在滑石底面的吸附行为，发现溶液中存在Ca²⁺时，滑石表面的CaOH⁺活性点增加，可与CMC发生酸碱作用，导致CMC在滑石底面的吸附密度增加。

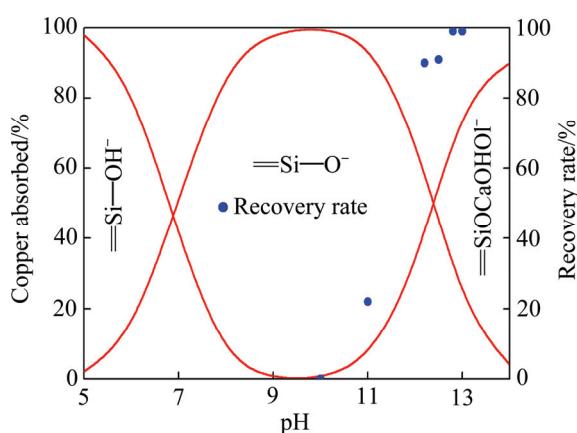


图6 石英回收率与表面组分的对应关系^[37]

Fig. 6 Relationship between quartz flotation recovery rate and surface constituents^[37]

XPS测试表明^[39]，Fe³⁺作用后石英表面产生了Fe2p电子峰，验证了铁氢氧络合物FeOOH的存在。进一步研究发现，Fe³⁺是通过形成金属离子羟基络合物，活化石英的浮选。

2.1.2 金属氢氧化物表面沉淀

JAMES等^[5]提出，矿物-水溶液界面上的金属氢氧化物沉淀溶度积比在溶液中更小。因此，在矿物-水溶液界面上容易形成金属氢氧化物，进而影响矿物与药剂的作用。研究发现，在矿物表面不容易形成金属羟基络合物的情况下，金属氢氧化物沉淀可活化矿物的浮选^[40]。而且，矿物表面羟基与金属离子氢氧络合物形成的表面沉淀构型，比矿物表面与金属离子氢氧络合物脱水结合形成的构型更稳定，如图7所示。

原位ATR检测表明^[41]，Fe²⁺活化闪锌矿浮选时，闪锌矿表面有Fe(OH)₂沉淀的存在，并会与磷酸盐形成共沉淀，改善了闪锌矿表面的疏水性。通过平衡常数计算溶液组分，将Cu²⁺在石英表面的吸附量与Cu²⁺浓度对数-pH图对比可知，在Cu²⁺吸附最高值时，Cu²⁺恰好以Cu(OH)₂沉淀的形式存在^[24]，如图8所示。

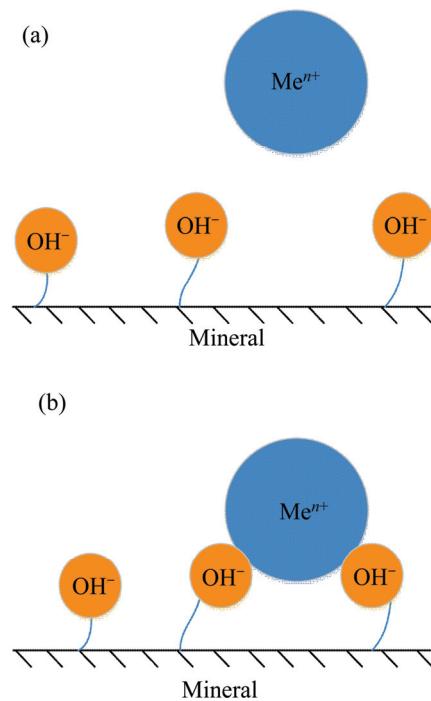


图7 金属氢氧化物沉淀在矿物表面形成示意图

Fig. 7 Formation of hydroxide precipitates on mineral surfaces: (a) Before interaction; (b) After interaction

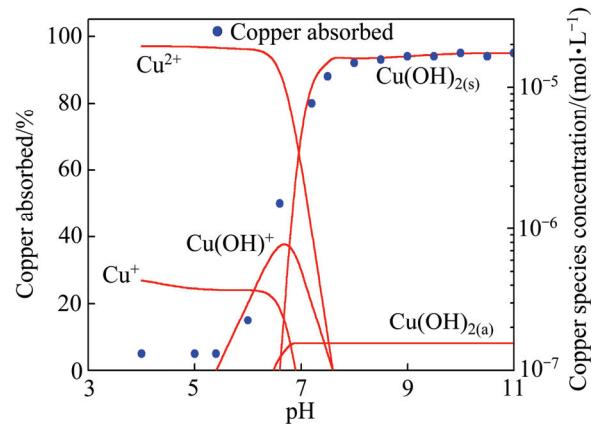


图8 铜吸附量与分布状态的对应关系^[24]

Fig. 8 Relationship between adsorption capacity and Cu species distribution^[24]

2.2 金属离子在矿物表面的直接作用

2.2.1 金属离子直接与矿物表面作用

金属离子与矿物表面发生作用，主要有两种形式，一种是与矿物表面溶解离子生成新物质影响矿物浮选。在Cu²⁺活化闪锌矿的过程中，Cu²⁺会与闪锌矿溶解的S²⁻生成Cu₂S和CuS等铜硫化物(矿浆电位不同产物不同)，这些铜硫化物起活化作用^[42]，得到了分子模拟及XPS检测的证实^[43]。吸附测定及XPS分析表明，黄铜矿被Cu²⁺活化时，黄铜矿表面的S²⁻浓度变低，而Cu²⁺浓度升高，并存在Cu—S键^[44]，证实了类

似铜硫化物的存在。 Cu^{2+} 活化黄铁矿时, XPS 分析表明, Cu^{2+} 主要与黄铁矿表面的 S 单体作用产生 CuS , 并与 S—S 二聚体产生 CuS_2 , 计算模拟表明, 黄铁矿的晶面{100}和解离面{100}是铜离子作用的主要暴露面^[45]。

另一种形式是金属离子直接吸附在矿物表面, 或金属离子发生晶格取代^[9], 以离子交换的形式吸附在矿物表面, 期间可能伴随化学反应, 反应受动力学和热力学因素的影响, 需考虑晶格排布、离子半径以及矿物表面各向异性等因素的影响。 Pb^{2+} 可以活化白钨矿和方解石的浮选。从晶体化学角度分析, Pb^{2+} 与 Ca^{2+} 的离子半径接近, 利于 Pb^{2+} 以离子交换的形式吸附在两种含钙矿物表面。另外, CaWO_4 和 PbWO_4 的溶度积负对数 pK_{sp} 分别为 9.3 和 10.08^[46], 溶度积大的物质(PbWO_4)更易形成, 这为 Pb^{2+} 与白钨矿和方解石的 Ca^{2+} 发生离子交换创造有利条件, 使 Pb^{2+} 牢固地结合在矿物表面。再以闪锌矿为例, 检测表明, 闪锌矿表面吸附的 Cu^{2+} 浓度与游离在溶液中的 Zn^{2+} 浓度相近^[25], 两种金属离子半径接近, 且 XPS 分析表明闪锌矿表面存在 Cu^+ 和多硫化物, 可能 Cu^{2+} 先与 Zn^{2+} 发生离子交换, 接着晶格周围的 S^{2-} 使 Cu^{2+} 还原为 Cu^+ ^[47], 同理可解释 Ni^{2+} 对闪锌矿的活化。

2.2.2 金属离子直接与药剂反应

金属离子可与药剂直接发生反应, 作用方式有多种。有些发生氧化还原反应, 反应产物直接起作用, 如 Cu^{2+} 可将黄药氧化成双黄药, 后者在硫化镍的浮选中起捕收作用^[30]。有些发生复分解反应, 产生沉淀或难溶金属盐, 反应过程消耗药剂, 如 Fe^{3+} 可与捕收剂油酸钠生成溶度积较小的金属盐, 使矿浆中油酸钠浓度降低, 起到抑制作用^[48]。另外, 有些金属离子(如 Mn^{2+} 、 Ca^{2+})与药剂(如苯甲羟肟酸)发生螯合反应, 反应产物(如五元环螯合物)使矿物表面性质的改变, 影响浮选过程^[49]。

中南大学胡岳华、孙伟等的最新研究表明^[50-51], 新型络合物捕收剂(Pb^{2+} 与苯甲羟肟酸 BHA)可显著提高白钨矿、锡石等战略矿物资源的选择性回收。传统方法为, 首先加入 Pb^{2+} 作为活化剂, 然后加入 BHA 捕收。新方法为, 将 Pb^{2+} 与 BHA 提前混合, 反应后的产物 HO-Pb-BHA 作为捕收剂。该捕收剂在柿竹园公司三个选厂成功进行了工业应用, 钨综合回收率提高 8%, 目前正在宁化行洛坑钨矿推广使用。

金属离子不仅与捕收剂作用, 还可与其他浮选药剂发生反应。研究发现, Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 可与硫化剂(Na_2S)水解产物 HS^- 反应生成硫化物沉淀, 从而促进硫化效果和菱锌矿的浮选^[52]。此外, 金属离子与抑制剂的反

应是产生抑制效果的重要机理^[53]。如六偏磷酸钠使方解石表面活性质点 Ca^{2+} 转向液相, 从而抑制了方解石的浮选^[54]。

3 结论

1) 金属离子对矿物浮选影响的直接因素, 包括金属离子种类、价态及浓度等。金属离子种类、半径、价态不同, 在矿物表面的作用方式不同。例如, 当金属离子半径与矿物表面活性离子半径接近时, 易发生离子交换作用。另一方面, 金属离子对矿物浮选的影响效果存在最适宜的浓度, 浓度过低则作用效果不明显, 浓度过高会消耗浮选药剂。

2) 金属离子对矿物浮选影响的间接因素, 包括目的矿物、矿浆 pH、矿浆电位以及浮选药剂等。目的矿物表面结构(矿物晶格、活性原子配位数、常暴露面的结构和性质)决定金属离子的作用特点; 不同 pH 下金属离子的存在形式不同; 矿浆电位与金属离子浓度存在较强的相关性; 不同矿浆溶液化学条件下, 金属离子成分与药剂组分的反应有差异。

3) 金属离子影响矿物浮选的间接作用机理, 可理解为, OH^- 作为桥梁, 以金属离子与 OH^- 的结合物的形式与矿物表面作用。根据结合物种类可分为金属离子羟基络合物和金属氢氧化物表面沉淀, 二者可能同时存在。

4) 金属离子与矿物表面的直接作用存在两种形式。一种形式是金属离子与矿物表面溶解离子生成新物质或吸附在矿物表面作用; 另一种形式是直接在矿物表面与药剂反应。对于特定的浮选体系, 金属离子的两种作用形式可能同时存在, 如在 Cu^{2+} 活化闪锌矿的浮选过程。

REFERENCES

- [1] FUERSTENAU M C, MILLER J D, PRAY R E, PERINNE B F. Metal ion activation in xanthate flotation of quartz[J]. Transaction of American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, 1965, 232: 359-365.
- [2] LIU A, NI W, WU W. Mechanism of separating pyrite and dolomite by flotation[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, Mineral, Metallurgy, Material, 2007, 14(4): 291-296.
- [3] HU Y, LIU X, XU Z. Role of crystal structure in flotation separation of diaspore from kaolinite, pyrophyllite and illite[J]. Minerals Engineering, 2003, 16(3): 219-227.

- [4] FUERSTENAU D, RAGHAVAN S. Flotation[M]. New York: AIME, 1976.
- [5] JAMES R O, HEALY T W. Adsorption of hydrolyzable metal ions at the oxide-water interface. I. Co(II) adsorption on SiO₂ and TiO₂ as model systems[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 1972, 40: 42–52.
- [6] 张晋霞, 冯雅丽, 牛福生. 矿浆中金属离子对蓝晶石矿物浮选行为的影响[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2014, 35(12): 1787–1791.
- ZHANG Jin-xia, FENG Ya-li, NIU Fu-sheng. Influence of metal ions in pulp on floatability of kyanite minerals[J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2014, 35(12): 1787–1791.
- [7] 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.
- [8] 张琪, 方和平. 金属离子对硅线石和微斜长石可浮性的影响[J]. 矿产保护与利用, 1999(1): 32–35.
- ZHANG Qi, FANG He-ping. Study on the effect of metallic ions on the flotation separation of sillimanite and microcline[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 1999(1): 32–35.
- [9] ZACHARA J M, COWAN C E, RESCH C T. Sorption of divalent metals on calcite[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1991, 55(6): 1549–1562.
- [10] ZHOU Y, HU Y, WANG Y. Effect of metallic ions on dispersibility of fine diasporite[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(5): 1166–1171.
- [11] 王淀佐, 胡岳华. 浮选溶液化学[M]. 长沙: 湖南科学技术, 1988.
- WANG Dian-zuo, HU Yue-hua. Solution chemistry of flotation[M]. Changsha: Hunan Science and Technology Press, 1988.
- [12] 欧乐明, 叶家笋, 曾维伟, 万丽. 铁离子和亚铁离子对菱锌矿和石英浮选的影响[J]. 有色金属(选矿部分), 2012(6): 79–82.
- OU Le-ming, YE Jia-sun, ZENG Wei-wei, WAN Li. Influence and mechanism of ferric and ferrous ions on flotation of smithsonite and quartz[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2012(6): 79–82.
- [13] 钟传刚, 高玉德, 邱显扬, 冯其明. 金属离子对苯甲羟肟酸浮选黑钨矿的影响[J]. 中国钨业, 2013(2): 22–26.
- ZHONG Chuan-gang, GAO Yu-de, QIU Xian-yang, FENG Qi-ming. The effects of metal ions on wolframite flotation with benzohydroxamic acid[J]. China Tungsten Industry, 2013(2): 22–26.
- [14] RAATZ S. Innovations in flotation technology[M]. Springer: Netherlands, 1992: 419–425.
- [15] FINKELSTEIN N P. The activation of sulphide minerals for flotation: A review[J]. International Journal of Mineral Processing, 1997, 52(2): 81–120.
- [16] JIN J, MILLER J D, DANG L X, WICK C D. Effect of Cu²⁺ activation on interfacial water structure at the sphalerite surface as studied by molecular dynamics simulation[J]. International Journal of Mineral Processing, 2015, 145: 66–76.
- [17] 周瑜林, 王毓华, 胡岳华, 孙大翔, 喻明军. 金属离子对一水硬铝石和高岭石浮选行为的影响[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2009, 40(2): 8–14.
- ZHOU Yu-lin, WANG Yu-hua, HU Yue-hua, SUN Da-xiang, YU Ming-jun. Influence of metal ions on floatability of diaspore and kaolinite[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2009, 40(2): 8–14.
- [18] ZHANG Q, XU Z, BOZKURT V, FINCH J A. Pyrite flotation in the presence of metal ions and sphalerite[J]. International Journal of Mineral Processing, 1997, 52(2): 187–201.
- [19] WANG P, QIN W, REN L, WEI Q, LIU R, YANG C, ZHONG S. Solution chemistry and utilization of alkyl hydroxamic acid in flotation of fine cassiterite[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(6): 1789–1796.
- [20] 曹钊, 张亚辉, 孙传尧, 曹永丹. 铜镍硫化矿浮选中 Cu(II) 和 Ni(II) 离子对蛇纹石的活化机理[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(2): 506–510.
- CAO Zhao, ZHANG Ya-hui, SUN Chuan-yao, CAO Yong-dan. Activation mechanism of serpentine by Cu(II) and Ni(II) ions in copper-nickel sulfide ore flotation[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(2): 506–510.
- [21] 欧乐明, 曾维伟, 冯其明, 卢毅屏, 张国范. Zn²⁺、Cu²⁺对菱锌矿和石英浮选的影响及作用机理[J]. 有色金属(选矿部分), 2011(5): 53–57.
- OU Le-ming, ZENG Wei-wei, FENG Qi-ming, LU Yi-ping, ZHANG Guo-fan. Influence and mechanism of zinc ion and copper ion on flotation of smithsonite and quartz[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2011(5): 53–57.
- [22] ZHANG J, WANG W, LIU J, HUANG Y, FENG Q, ZHAO H. Fe(III) as an activator for the flotation of spodumene, albite, and quartz minerals[J]. Minerals Engineering, 2014, 61: 16–22.
- [23] EJTEMAEI M, IRANNAJAD M, GHARABAGHI M. Role of dissolved mineral species in selective flotation of smithsonite from quartz using oleate as collector[J]. International Journal of Mineral Processing, 2012, 114: 40–47.
- [24] 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): 75–81.
- [25] RALSTON J, HEALY T W. Activation of zinc sulphide with Cu II, Cd II and Pb II: I. Activation in weakly acidic media[J]. International Journal of Mineral Processing, 1980, 7(3): 175–201.
- [26] RALSTON J, HEALY T W. Activation of zinc sulphide with Cu II, Cd II and Pb II: II. Activation in neutral and weakly alkaline media[J]. International Journal of Mineral Processing,

- 1980, 7(3): 203–217.
- [27] 袁致涛, 张其东, 刘炯天. 金属离子对辉钼矿浮选的影响及机理研究[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2016, 37(7): 1013–1016.
YUAN Zhi-tao, ZHANG Qi-dong, LIU Jiong-tian. Influence and mechanism of metal ions on flotation of molybdenite[J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2016, 37(7): 1013–1016.
- [28] BULUT G, ATAK S. Role of dixanthogen on pyrite flotation: Solubility, adsorption studies and Eh, FTIR measurements[J]. Minerals & Metallurgical Processing, 2002, 19(2): 81–86.
- [29] 王淀佐, 胡岳华, 李柏淡, 黄开国, 孙水裕. 硫化矿物无捕收剂浮选工艺因素与工业实践[J]. 有色金属工程, 1991, 43(4): 21–26.
WANG Dian-zuo, HU Yue-hua, LI Bai-dan, HUANG Kai-guo, SUN Shui-yu. Technological parameter and plant practice of collectorless flotation of sulfide minerals[J]. Nonferrous Metals Engineering, 1991, 43(4): 21–26.
- [30] 刘谷山. 几种金属离子对 Cu_2S 、 Ni_3S_2 矿浮选行为的影响[J]. 湖南有色金属, 2003, 19(2): 11–13.
LIU Gu-shan. Influence of several kinds of metal ions on chalcocite and heazewoodite flotation behaviors[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2003, 19(2): 11–13.
- [31] 刘亚川, 张克仁. 金属离子对浮选药剂作用的影响[J]. 金属矿山, 1994(2): 45–48.
LIU Ya-chuan, ZHANG Ke-ren. Effect of metal ions on the flotation reagent functions[J]. Metal Mine, 1994(2): 45–48.
- [32] 高玉德, 邱显扬, 夏启斌, 冯其明. 苯甲羟肟酸与黑钨矿作用机理的研究[J]. 广东有色金属学报, 2001, 11(2): 92–95.
GAO Yu-de, QIU Xian-yang, XIA Qi-bin, FENG Qi-ming. Study on the action mechanism between benzyl hydroxamic acid and wolframite[J]. Journal of Guangdong Non-ferrous Metals, 2001, 11(2): 92–95.
- [33] 邱显扬, 王淀佐, 程德明. 苯甲羟肟酸与白钨矿作用机理的研究[J]. 矿冶工程, 2001, 21(3): 39–40.
QIU Xian-yang, WANG Dian-zuo, CHENG De-ming. Reaction mechanism between benzoylhydroxamic acid and scheelite[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2001, 21(3): 39–40.
- [34] BOGUSZ E, BRIENNE S R, BUTLER I, RAOS R, FINCH J A. Metal ions and dextrin adsorption on pyrite[J]. Minerals Engineering, 1997, 10(4): 441–445.
- [35] 伍喜庆, 胡 聪, 李国平, 许鹏云. 萤石与金云母浮选分离研究[J]. 非金属矿, 2012, 35(3): 21–24.
WU Xi-qing, HU Cong, LI Guo-ping, XU Peng-yun. Flotation separation research of fluorite and phlogopite[J]. Non-Metallic Mines, 2012, 35(3): 21–24.
- [36] 陈 茵, 陈万雄, 孙中溪. 金属离子活化石英的判据及规律[J]. 金属矿山, 1982(6): 30–33.
CHEN Jin, CHEN Wan-xiong, SUN Zhong-xi. Criterions and rules of the activation of quartz flotation by metal ions[J]. Metal Mine, 1982(6): 30–33.
- [37] 孙中溪, FORSLING W, 陈 茵. 金属离子在二氧化硅-水界面的络合反应及其对石英活化浮选的影响[J]. 中国有色金属学报, 1992, 2(2): 15–20.
SUN Zhong-xi, FORSLING W, CHEN Jin. Complexation of metal ions at the quartz/water interface and its influence on quartz flotation[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1992, 2(2): 15–20.
- [38] BURDUKOVA E, van LEERDAM G C, PRINS F E, SMEINK R G, BRADSHAW D J, LASKOWSKI J S. 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(12): 1020–1025.
- [39] 吴卫国, 孙传尧, 朱永楷. 有机螯合剂对活化石英的抑制及其作用机理[J]. 金属矿山, 2007(2): 33–37.
WU Wei-guo, SUN Chuan-yao, ZHU Yong-kai. Depression of organic chelating agents on activated quartz and its mechanism[J]. Metal Mine, 2007(2): 33–37.
- [40] 胡岳华, 王淀佐. 金属离子在氧化物矿物/水界面的吸附及浮选活化机理[J]. 中南矿冶学院学报, 1987, 18(5): 501–508.
HU Yue-hua, WANG Dian-zuo. Mechanism of adsorption and activation flotation of metallic ion on oxide mineral-water interface[J]. Journal of Central South Institute of Mining and Metallurgy, 1987, 18(5): 501–508.
- [41] ZHANG Q. Sphalerite activation in the presence of iron ions[D]. Montreal: Department of Mining and Metallurgical Engineering, McGill University, 1994.
- [42] 顾帼华, 王淀佐, 刘如意. 硫酸铜活化闪锌矿的电化学机理[J]. 中南工业大学学报(自然科学版), 1999, 30(4): 374–377.
GU Guo-hua, WANG Dian-zuo, LIU Ru-yi. Electrochemical mechanisms on cupric sulphate activating sphalerite[J]. Journal of Central South University of Technology, 1999, 30(4): 374–377.
- [43] WEISENER C, GERSON A. An investigation of the Cu(II) adsorption mechanism on pyrite by ARXPS and SIMS[J]. Minerals Engineering, 2000, 13(13): 1329–1340.
- [44] DENG Jiu-shuai, WEN Shu-ming, LIU Jian, WU Dan-dan, FENG Qi-ming. Adsorption and activation of copper ions on chalcopyrite surfaces: A new viewpoint of self-activation[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(12): 3955–3963.
- [45] von OERTZEN G U, SKINNER W M, NESBITT H W, PRATT A R, BUCKLEY A N. Cu adsorption on pyrite (100): Ab initio and spectroscopic studies[J]. Surface Science, 2007, 601(24): 5794–5799.
- [46] 于 洋, 宋 磊, 周少珍, 孙传尧. 多价金属阳离子对几种含钙盐类矿物可浮性的影响[J]. 化工矿物与加工, 2015, 44(9): 9–13.
YU Yang, SONG Lei, ZHOU Shao-zhen, SUN Chuan-yao. Influence of multivalent metal cations on flotability of several

- calcium salt minerals[J]. Industrial Minerals & Processing, 2015, 44(9): 9–13.
- [47] GERSON A R, LANGE A G, PRINCE K E, SMARTRSC. The mechanism of copper activation of sphalerite[J]. Applied Surface Science, 1999, 137(1): 207–223.
- [48] 李晔, 雷东升, 许时. 矿浆中金属离子对硅线石与石英浮选分离的影响[J]. 硅酸盐学报, 2002, 30(3): 362–365.
- LI Ye, LEI Dong-sheng, XU Shi. Effect of metal ions in pulp on flotation separation of sillimanite from quartz[J]. Journal of The Chinese Ceramic Society, 2002, 30(3): 362–365.
- [49] 高玉德, 邱显扬, 韩兆元. 羟肟酸浮选自钨矿的机理[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(5): 1339–1344.
- GAO Yu-de, QIU Xian-yang, HAN Zhao-yuan. Flotation mechanism of scheelite with hydroxamic acid[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(5): 1339–1344.
- [50] HAN H, HU Y, SUN W, LI X, CAO C, LIU R, YUE T, MENG X, GUO Y, WANG J, GAO Z, CHEN P, HUANG W, LIU J, XIE J, CHEN Y. Fatty acid flotation versus BHA flotation of tungsten minerals and their performance in flotation practice[J]. International Journal of Mineral Processing, 2017, 159: 22–29.
- [51] TIAN M, HU Y, SUN W, LIU R. Study on the mechanism and application of a novel collector-complexes in cassiterite flotation[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2017, 522: 635–641.
- [52] 蒋世鹏, 张国范, 常永强, 冯其明, 张佰发. 金属离子对菱锌矿硫化浮选影响研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2016(2): 23–28.
- JIANG Shi-peng, ZHANG Guo-fan, CHANG Yong-qiang, FENG Qi-ming, ZHANG Bai-fa. Effect of metal ions on sulfiding flotation of smithsonite[J]. Nonferrous Metals, 2016(2): 23–28.
- [53] 龙涛, 冯其明, 卢毅屏. 六偏磷酸钠在硫化铜镍矿浮选中的分散机理[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(6): 1763–1769.
- LONG Tao, FENG Qi-ming, LU Yi-ping. Dispersive mechanism of sodium hexametaphosphate on flotation of copper-nickel sulphide[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(6): 1763–1769.
- [54] 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.

Research progress of influence of metal ions on mineral flotation behavior and underlying mechanism

GAO Yue-sheng, GAO Zhi-yong, SUN Wei

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

Abstract: The influence of metal ions on mineral flotation behavior and the underlying mechanisms were reviewed in this work. The relative direct factors (category, valence state and concentration of metal ions) and indirect factors (mineral of interest, solution pH and potential, and flotation reagent) were summarized and analyzed. Accordingly, the direct and indirect interaction mechanisms of the activation or depression effect of metal ions on mineral flotation were outlined, which improves better understanding of the role of metal ion in mineral flotation.

Key words: metal ion; activation; depression; flotation; mineral

Foundation item: Project(2017CX007) supported by Innovation Driven Plan of Central South University, China; Project (51404300) supported by National Natural Science Foundation of China; Projects(2015M570689, 2016T90762) supported by China Postdoctoral Science Foundation; Project(2015JJ3141) supported by Hunan Provincial Natural Science Foundation of China; Project(2016zzts462) supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities of Central South University, China

Received date: 2016-02-24; **Accepted date:** 2016-07-21

Corresponding author: GAO Zhi-yong; Tel: +86-731-88830623; E-mail: zhiyong.gao@csu.edu.cn

(编辑 王超)