



搅拌过程铝离子溶出对微细粒一水硬铝石浮选的影响

朱仔成, 欧乐明, 周伟光

(中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙 410083)

摘要: 以油酸钠为捕收剂, 考察了搅拌预处理引起的铝离子溶出对微细粒一水硬铝石浮选行为的影响。浮选结果表明: 添加少量铝离子能促进矿物浮选, 添加铝离子浓度大于 1×10^{-5} mol/L 后, 矿物可浮性逐渐降低; 短时间搅拌预处理可提高浮选回收率, 搅拌时间大于 10 min 后, 浮选效果逐渐变差。ICP、吸附量、接触角测定结果和浮选溶液化学分析表明: 铝离子添加量较小时, 溶液中铝离子主要形成羟基络合物, 促进油酸钠吸附, 增强矿物疏水性; 铝离子添加量较大时, 亲水性氢氧化物沉淀逐渐增多, 矿物疏水性变差, 可浮性降低。Zeta 电位和粒度测试结果表明: 搅拌预处理后, 颗粒表面负电性降低、粒度变粗, 这说明颗粒形成絮团。适宜条件下搅拌预处理有助于絮团生长, 这也是搅拌预处理相比于直接添加铝离子能够获得更高浮选回收率的重要原因。

关键词: 搅拌预处理; 一水硬铝石; 微细粒浮选; 离子溶出; 疏水聚团

文章编号: 1004-0609(2019)-02-0415-07

中图分类号: TD91

文献标志码: A

搅拌调浆是矿物浮选过程中一个重要的预处理环节。浮选前对矿浆进行搅拌可加快药剂在浮选体系中溶解与分散, 促进捕收剂在矿物表面吸附, 活化矿物表面, 改善矿物可浮性^[1], 同时, 搅拌预处理也会改变矿物颗粒间分散聚集行为^[2]。YIN 等^[3]研究发现机械搅拌使颗粒获得的动能足以克服颗粒间双电层排斥能形成的能垒, 当颗粒相互靠近时, 颗粒间疏水作用势能有效增加, 使颗粒形成絮团。

不仅如此, 部分研究成果表明浮选前搅拌还可改变浮选体系溶液化学环境, 最终影响矿物浮选。由于矿物粒度细化, 浮选过程常伴随着大量矿物表面元素溶解于矿浆体系^[4], 这些溶出离子可通过物理吸附或化学吸附直接作用于矿物表面增加捕收剂吸附活性位点, 可与氢氧根结合生成沉淀附着于矿物表面阻碍捕收剂吸附, 可取代矿物基质晶格中的同价金属离子, 又可和捕收剂结合从而与目的矿物形成竞争^[5-7]。王毓华等^[8]研究认为, Fe^{3+} 和 Ca^{2+} 可分别在弱碱性和强碱性溶液中生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Ca}(\text{OH})^+$, 并吸附在锂辉石和绿柱石表面, 促进捕收剂在矿物表面吸附, 从而强化目的矿物浮选。LIU 等^[9]也发现, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 分别在 pH=12.5 和 pH=10.0 的碱性溶液中生成的 $\text{Ca}(\text{OH})^+$ 、

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})^+$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 可吸附在锂辉石表面, 有利于油酸钠在矿物表面吸附, 从而活化其浮选。ZHANG 等^[10]探究 Fe^{3+} 活化机理时发现, 向 pH<8 的矿浆体系中加入 Fe^{3+} 可降低锂辉石、钠长石和石英表面负电性, 使这些矿物表面变为非极性的同时增大油酸钠吸附量而增加其可浮性。袁致涛等^[11]发现矿浆中游离的 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Fe^{3+} 能形成氢氧化物沉淀在辉钼矿表面发生异相凝聚, 使其表面亲水, 抑制辉钼矿浮选。

随着矿产资源的日益贫、细、杂化, 原矿粒度小于 10 μm 的一水硬铝石型铝土矿含量逐渐增多。微细粒矿物比表面积大、浮选速率低、活化能高、易被矿泥罩盖等特点增加了浮选回收的难度^[12], 造成大量损失。为实现高效分选, 国内外科研工作者主要从改善浮选环境、革新和优化浮选技术、使用高效浮选药剂、应用细粒浮选设备四个方面开展了大量工作^[13-17]。其中, 从搅拌调浆入手改善浮选环境实现高效浮选回收是一个行之有效的方法^[18-19]。实践中, 加药调浆主要分为加药后搅拌调浆和加药前搅拌预处理两种方式, 前者已有相关研究, 而通过搅拌预处理改善矿物可浮性研究工作开展较少, 并且, 微细粒矿物在搅拌过程中常伴随着表面离子溶出行为^[20]。因此, 本文作者通

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(2014CB643402); 国家自然科学基金资助项目(51674291); 战略金属矿产资源清洁高效利用协同创新中心(湖南省 2011 计划)资助项目

收稿日期: 2017-11-08; 修订日期: 2018-03-23

通信作者: 欧乐明, 教授, 博士; 电话: 0731-88830913; E-mail: olmpaper@csu.edu.cn

过浮选试验考察搅拌预处理过程中铝离子溶出对一水硬铝石浮选行为的影响，并通过吸附量测定、接触角测定、Zeta电位测定、粒度测试和ICP测试等手段揭示了其影响机理。

1 实验

1.1 矿样与试剂

试验用单矿物样一水硬铝石取自河南小关，块矿经手碎、手选，瓷球细磨后依次进行筛分、水析后得到 $<10\text{ }\mu\text{m}$ 粒级部分。矿样粒度检测结果和化学分析结果分别如表1和表2所列。试验所用pH调整剂为HCl和NaOH，皆为分析纯；捕收剂为油酸钠，分析纯。试验用水为一次蒸馏水。

表1 矿样粒度检测结果

Table 1 Particle size analysis results of mineral sample

Sample	$D_{10}/\mu\text{m}$	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$	Volume average diameter/ μm
Diaspore	1.385	2.602	4.941	2.926

表2 矿样多元素含量

Table 2 Chemical composition of pure mineral

Sample	w(Al_2O_3)/%	w(SiO_2)/%	w(Fe_2O_3)/%	A/S
Diaspore	76.80	2.26	1.30	33.98

1.2 试验方法

1.2.1 单矿物浮选试验

浮选试验采用容积为50 mL的XFG型挂槽式浮选机，浮选温度为26 °C。每次试验称取矿样2.5 g加于浮选槽内，固定浮选机转速1650 r/min，加入适量蒸馏水搅拌1 min后加pH调整剂调整至pH=10再搅拌特定时间，加入捕收剂搅拌3 min后测定pH值，浮选3 min。浮选过程采取手工刮泡，浮选完成后将所得的泡沫产品烘干、称量，计算产率，取回收率等于产率；添加铝离子浮选试验在加入pH调整剂后再加入铝离子搅拌3 min，然后加捕收剂，其余步骤和浮选试验相同。

1.2.2 铝离子溶出量测定

按照与浮选试验相同的调浆条件在浮选槽内搅拌调浆，随后将矿浆倒入离心管并在离心机中以9000 r/min转速离心20 min，将上层清液用孔径为0.2 μm 微孔滤膜过滤，用iCAP 7000 SERIES型电感耦合等离

子体发射光谱仪(ICP-OES)测定滤液中铝离子含量。

1.2.3 吸附量测定

实验采用Shimadzu TOC-L型总有机碳分析仪直接测定溶液中的有机碳量。按照与浮选试验相同的调浆条件在浮选槽内加药剂，调浆完成后将矿浆倒入离心管，并在离心机中以9000 r/min转速离心20 min后取10 mL上层清液，在总有机碳分析仪中进行TOC测量。

1.2.4 接触角测定

接触角测定采用悬滴法。测量仪器配备注射成滴系统、高性能CCD视频照相机和根据液滴在矿物表面形状计算的接触角软件，测量的精度为 $\pm 2^\circ$ 。在接触角测定前，将经粗磨、中磨、细磨和抛光的一水硬铝石块矿置于规格为100 mL烧杯中，并加入特定浓度的铝离子溶液和油酸钠后调节pH=10，放在恒温磁力搅拌器上搅拌10 min，取出后用蒸馏水洗净表面残留溶液，再将样品放入真空干燥箱干燥20 min，保持温度为40 °C。样品制备完成后，将块矿置于样品台上测量接触角。测量时，水滴直径约3 mm，每个样品测试三个点，取平均值。

1.2.5 动电位测定

将矿物磨细至小于2 μm ，每次称取40 mg矿样置于烧杯中，加入50 mL浓度为 $1 \times 10^{-2}\text{ mol/L}$ 的氯化钾溶液作为背景电解质溶液，用HCl或NaOH调节pH，按照与浮选试验相同的调浆条件加铝离子，用恒温磁力搅拌器搅拌特定时间后采用Malvern Zetasizer Nano ZS90型Zeta电位分析仪进行矿物表面 ζ 电位测量。每个样品测量三次，取平均值。

1.2.6 矿物颗粒粒度测试

按照与浮选试验相同的调浆条件在浮选槽内调浆搅拌特定时间，取适量矿浆在Malvern Mastersize2000型激光粒度分析仪中进行粒度测试。

2 结果与讨论

2.1 铝离子对微细粒一水硬铝石可浮性的影响

一水硬铝石为斜方晶系，在破碎和磨矿过程中主要沿(010)面断裂并产生大量Al—O键和Al—OH键，导致大量铝离子暴露在矿物表面，当这部分铝离子脱离矿物表面进入矿浆时必定会引起矿浆溶液化学环境改变，进而影响一水硬铝石可浮性，因此在铝离子添加量不同的条件下对矿物可浮性和溶液中铝离子浓度进行研究，其结果如图1所示。

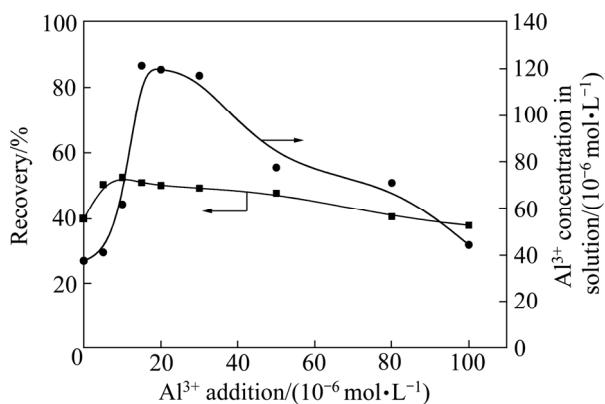


图 1 铝离子添加量对微细粒一水硬铝石可浮性和溶液中铝离子浓度的影响

Fig. 1 Influence of Al^{3+} addition on floatability of ultra-fine diaspore and Al^{3+} concentration in solution ($c(\text{NaO})=1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$)

从图 1 可见, 随着铝离子添加量增大, 一水硬铝石可浮性先快速升高再逐渐降低, 当铝离子添加量为 $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 时, 一水硬铝石回收率达到最高(52.4%); 铝离子添加量小于 $2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 时, 溶液中铝离子浓度随添加量增加而快速升高, 当溶液中铝离子浓度达到最大值($1.21 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$)后继续添加铝离子时, 溶液中铝离子浓度反而降低。在溶液中铝离子浓度从 $4 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 增长至最大值这一过程中, 一水硬铝石可浮性显著提高, 而当溶液中铝离子浓度达到最大值后, 继续添加铝离子, 浮选回收率则不断降低。这说明浮选过程中添加少量铝离子可提高矿物可浮性, 添加量过大时矿物可浮性逐渐降低, 不利于浮选回收。

图 2 所示为矿浆初始 pH 值为 10 时添加铝离子后矿浆 pH 值及铝离子浓度变化情况; 图 3 所示为一水硬铝石溶解组分图。从图 2 可见: 随着铝离子添加量增大, 矿浆 pH 值不断降低; 铝离子添加量较小时, 溶液中铝离子浓度与添加量差值(D-value)不断增大, 而当矿浆中铝离子浓度达到最大值后, 两者差值逐渐减小, 最终甚至变为负值。结合图 1、2 和 3 可知: 铝离子添加量小于 $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 时, 矿浆 pH 值大于 9, 此时溶液中铝离子优势组分为羟基铝离子, 羟基络合物吸附在矿物表面可增加矿物表面的化学吸附活性点, 有助于矿物浮选^[4]; 铝离子添加量过大时, 尤其是大于 $8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 时, 矿浆 pH 值介于 7.5~8.0 之间, 铝离子主要以亲水性 Al(OH)_3 沉淀形式在浮选体系中存在, 董宏军等^[21]认为矿物颗粒具有晶种作用, 导致金属氢氧化物在矿物表面的溶度积比溶液中

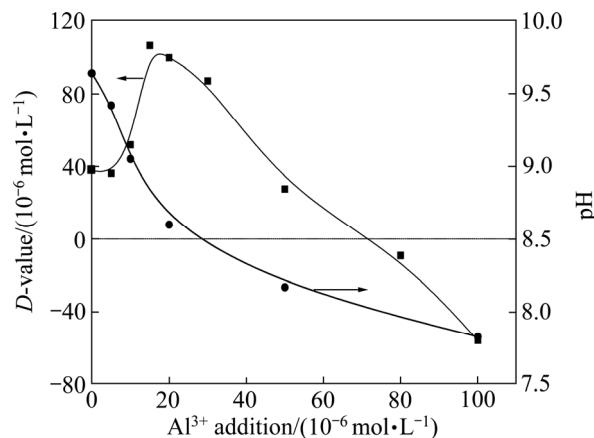


图 2 铝离子添加量不同时溶液中铝离子浓度与添加量差值(D-value)和 pH 的关系

Fig. 2 Relationships among D-value (Difference between Al^{3+} concentration in solution and Al^{3+} addition), Al^{3+} addition and pH with different Al^{3+} additions

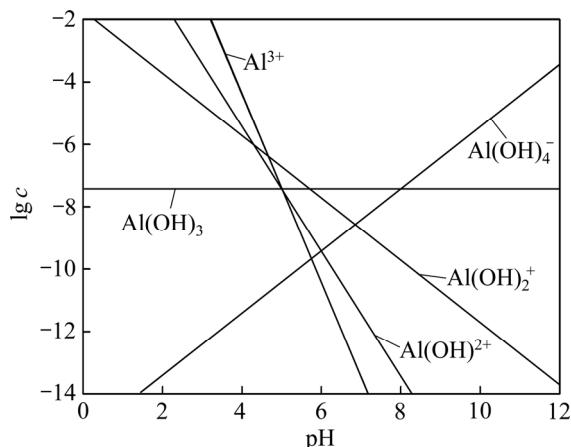


图 3 一水硬铝石溶解组分对数图

Fig. 3 Logarithmic diagram of diaspore components in solution

更小, 金属离子更容易在矿物表面生成氢氧化物沉淀, 提高矿物表面亲水性, 不利于矿物浮选。

矿物表面润湿性是影响矿物浮选分离的主要原因之一, 已有研究表明向浮选溶液中加入金属离子会改变矿物表面润湿性^[22], 图 4 所示为铝离子浓度与一水硬铝石表面接触角的关系曲线。由图 4 可知, 一水硬铝石表面接触角随溶液中铝离子浓度的增长, 先增大后又逐渐减小。当溶液中铝离子浓度为 $5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 时, 一水硬铝石表面接触角增大幅度最大, 达到 15° 左右。这一结果与浮选试验结果一致, 证实向浮选溶液中添加少量铝离子能够提高矿物表面疏水性, 而当添加量过大时矿物表面疏水性反而降低。

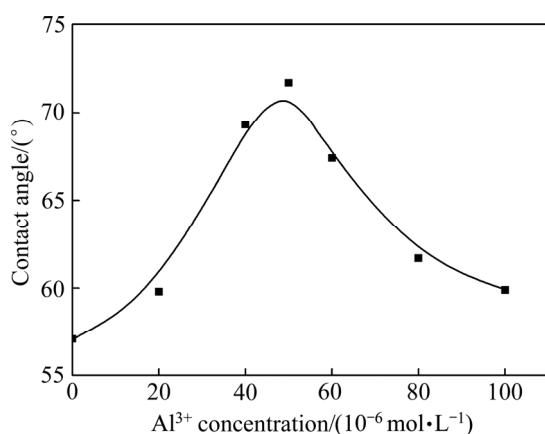


图 4 铝离子浓度对微细粒一水硬铝石接触角的影响

Fig. 4 Influence of Al^{3+} concentration on contact angle of ultra-fine diaspore ($c(\text{NaOl})=1.5\times 10^{-4} \text{ mol/L}$)

2.2 搅拌预处理对微细粒一水硬铝石浮选行为的影响及机理分析

以上试验结果已表明溶液中铝离子浓度会影响一水硬铝石的浮选行为，而矿浆搅拌过程常伴随铝离子的溶出行为。为了考察搅拌预处理导致的铝离子溶出对矿物可浮性的影响，研究一水硬铝石在不同搅拌时间条件下一水硬铝石可浮性，结果如图 5 所示。

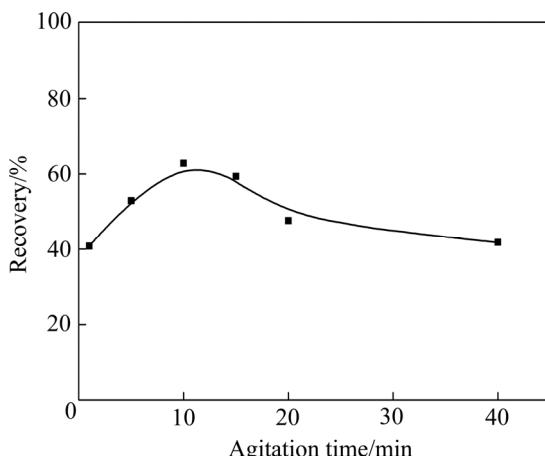


图 5 微细粒一水硬铝石可浮性与搅拌时间的关系

Fig. 5 Relationship between floatability of ultra-fine diaspore and agitation time ($c(\text{NaOl})=1.5\times 10^{-4} \text{ mol/L}$)

从图 5 可见，一水硬铝石可浮性随搅拌时间延长逐渐升高，在 10 min 时达到最大值(62.8%)，此后随搅拌时间延长而不断降低，这一结果与铝离子添加量对浮选回收率影响规律一致。图 6 所示为溶液中铝离子浓度和油酸钠吸附量随搅拌时间变化情况。从图 6 可见，溶液中铝离子浓度在短时间内急剧增加，之后

随着搅拌时间延长，逐渐降低最终趋于平稳。结合图 1 可见，整个过程中铝离子浓度保持在矿物浮选回收率较高时所对应的最佳铝离子浓度范围内。结果表明，搅拌预处理可促进一水硬铝石矿物表面铝离子溶出，且这部分铝离子存在于矿浆体系中对矿物浮选起促进作用；一水硬铝石表面油酸钠吸附量随搅拌时间延长而不断增加，这也说明搅拌预处理过程中溶出铝离子促进油酸钠在矿物表面吸附，增强了颗粒表面疏水性。

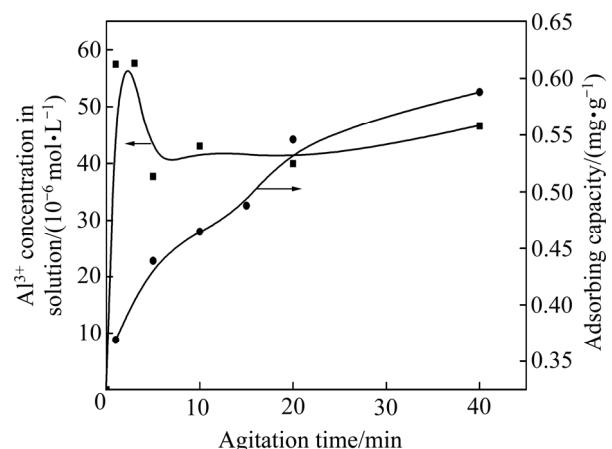


图 6 溶液中铝离子浓度和油酸钠吸附量与搅拌时间的关系

Fig. 6 Relationships among Al^{3+} concentration, NaOl adsorbing capacity and agitation time ($c(\text{NaOl})=1.5\times 10^{-4} \text{ mol/L}$)

图 7 所示为不同条件下一水硬铝石矿物表面动电位的变化。从图 7 可见，随着 pH 值增加，一水硬铝石表面动电位逐渐降低。相对于搅拌 1 min、搅拌 3 min 及添加 $1\times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 铝离子后，在相同 pH 值条件下，一水硬铝石表面电位均发生正移，颗粒表面负电性减弱，等电点由 $\text{pH}=6.7$ 变为 $\text{pH}=6.9$ 和 $\text{pH}=8.3$ 。刘亚川等^[23]研究认为，矿物表面电位正移是溶液中起活化作用的羟基铝离子在矿物表面特征吸附所致。相对于铝离子最佳添加量，最佳搅拌时间条件下一水硬铝石浮选回收率大幅度提高(从 52.4% 升高至 62.8%)，这说明搅拌预处理后微细粒矿物浮选行为变化不仅仅与矿物表面元素溶出导致的溶液化学环境改变有关。

图 8 所示为不同搅拌时间条件下矿浆中一水硬铝石颗粒(絮团)尺寸的变化。由图 8 可知，粒度累积曲线先急速增长，不同的是，原矿粒度累积曲线在粒径为 $10 \mu\text{m}$ 时已趋于平稳，经搅拌预处理或添加铝离子后矿物粒度累积曲线在粒径大于 $10 \mu\text{m}$ 后仍然保持缓慢增长直至平稳；体积平均粒径 D ^[4,3] 在考察时间范围内先增再降后缓慢增长最终趋于平稳。结合以上研究结果，粒度变化规律可解释如下：作用初期一水

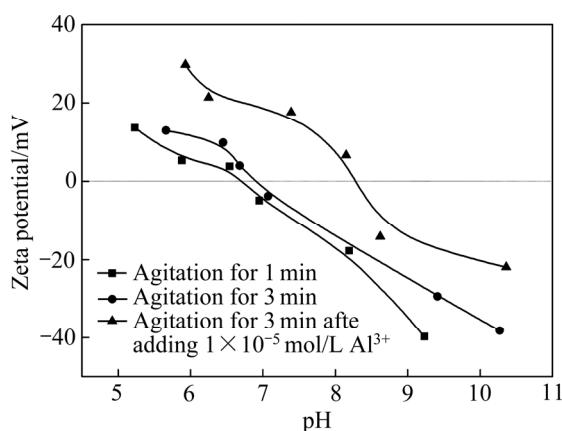


图 7 不同搅拌预处理条件下一水硬铝石颗粒表面电位与 pH 的关系

Fig. 7 Relationship between Zeta potentials of diaspore particles and pH under different conditions of agitation pretreatment ($c(\text{Al}^{3+})=1\times10^{-5}$ mol/L)

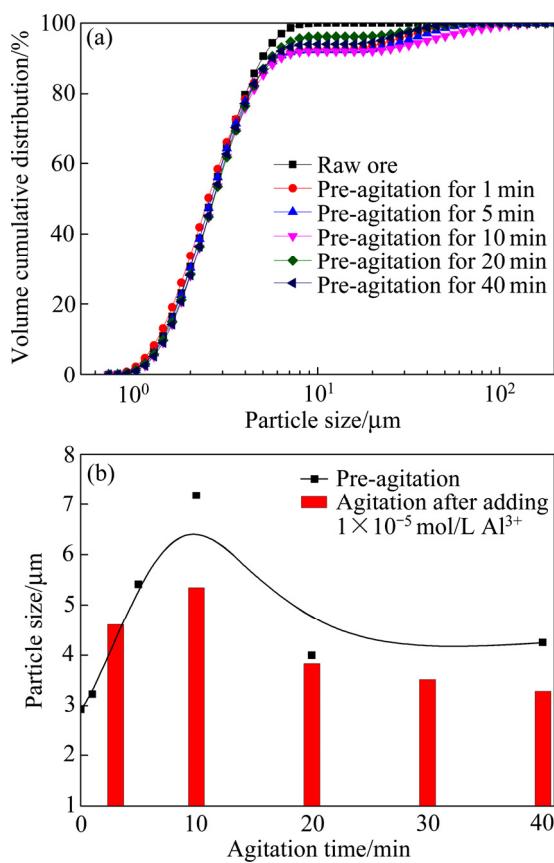


图 8 搅拌时间对微细粒一水硬铝石粒度的影响

Fig. 8 Influence of agitation time on particle size of ultra-fine diaspore: (a) Gain size accumulation curve; (b) Volume average diameter $D[4,3]$

硬铝石表面溶出铝离子以羟基络合物形式吸附在矿物表面, 提高矿物疏水性, 有利于颗粒疏水聚团, 絮团尺寸逐渐增大。由于搅拌过程中能量不断输入, 在颗

粒粒度达到最大值后, 絯团受到剪切力作用而破裂, 粒度逐渐降低直至保持稳定。

适宜的搅拌预处理条件下, 一水硬铝石表面疏水性增强、颗粒间静电斥力减弱, 这些因素均有助于促进颗粒疏水聚团, 强化微细矿物颗粒浮选回收^[24-26]。从图 8(b)还可看出: 在搅拌预处理和添加铝离子后再搅拌过程中, 体积平均粒径 $D[4,3]$ 在考察时间范围内先增大再降低, 这说明在不破坏絮团结构的条件下, 较长时间的能量输入亦有助于促进絮团的生长, 这可能是相比于直接添加铝离子, 搅拌预处理能够获得更高浮选回收率的重要原因。

3 结论

1) 浮选过程中添加铝离子会影响微细粒一水硬铝石可浮性。添加量较小时, 铝离子在浮选溶液中生成羟基络合物并吸附在矿物表面, 提高矿物疏水性, 促进一水硬铝石的浮选; 添加量过大时, 铝离子以氢氧化物沉淀形式覆盖在矿物表面, 增强矿物亲水性, 不利于浮选。

2) 搅拌预处理过程伴随有一水硬铝石的溶解行为, 但铝离子溶出量较小, 这部分铝离子形成羟基铝离子有助于矿物浮选; 铝离子溶出使微细粒一水硬铝石表面负电位绝对值降低, 且油酸钠吸附量增加, 有助于矿物颗粒疏水聚团。

3) 搅拌预处理过程中, 矿物表面铝离子溶出引起的羟基铝离子吸附和颗粒疏水聚团是强化微细粒一水硬铝石浮选回收的两个重要因素。

REFERENCES

- [1] SUN Wei, HU Yue-hua, DAI Jing-ping, LIU Run-qing. Observation of fine particle aggregating behavior induced by high intensity conditioning using high speed CCD[J]. 2006, 16(1): 198-202.
- [2] WARREN L J. Shear-flocculation of ultrafine scheelite in sodium oleate solutions[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 1975, 50(2): 307-318.
- [3] YIN Wan-zhong, YANG Xiao-sheng, ZHOU Da-peng, LI Yan-jun, LU Zhen-fu. Shear hydrophobic flocculation and flotation of ultrafine Anshan hematite using sodium oleate[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(3): 652-664.
- [4] 张国范, 鄭代翠, 朱阳戈, 冯其明, 欧乐明, 卢毅屏. Ca^{2+} 对钛铁矿与钛辉石浮选行为的影响[J]. 中南大学学报(自然科学

- 版), 2011, 42(3): 561–567.
- ZHANG Guo-fan, YAN Dai-cui, ZHU Yang-ge, FENG Qi-ming, OU Le-ming, LU Yi-ping. Influence of calcium ion on flotation of ilmenite and titanaugite[J]. Journal of Central South University(Science and Technology), 2011, 42(3): 561–567.
- [5] 石绍渊, 方兆珩. 金属离子强化铁闪锌矿浮选精矿的生物浸出[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(10): 1623–1628.
- SHI Shao-yuan, FANG Zhao-heng. Enhancement of bioleaching of marmatite flotation concentrate by metallic ions[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(10): 1623–1628.
- [6] 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): 268–274.
- 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): 268–274.
- [7] 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.
- [8] WANG Yu-hua, YU Fu-shun. Effects of metallic ions on the flotation of spodumene and beryl[J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2007, 17(1): 35–39.
- [9] LIU Wei-jun, ZHANG Shi-qiu, WANG Wei-qing, ZHANG Jie, YAN Wu, DENG Jie, FENG Qi-ming, HUANG Yang. The effects of Ca(II) and Mg(II) ions on the flotation of spodumene using NaOl[J]. Minerals Engineering, 2015, 79: 40–46.
- [10] ZHANG Jie, WANG Wei-qing, LIU Jing, HUANG Yang, FENG Qi-ming, ZHAO Hong. Fe(III) as an activator for the flotation of spodumene, albite, and quartz minerals[J]. Minerals Engineering, 2014, 61(6): 16–22.
- [11] 袁致涛, 张其东, 刘炳天. 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(Science and Technology), 2016, 37(7): 1013–1016.
- [12] 葛英勇, 侯静涛, 余俊. 微细粒矿物浮选技术进展[J]. 金属矿山, 2010(12): 90–94, 106.
- GE Ying-yong, HOU Jing-tao, YU Jun. Advances in micro-fine mineral flotation technology[J]. Metal Mine, 2010(12): 90–94, 106.
- [13] NGUYEN A V, GEORGE P, JAMESON G J. Demonstration of a minimum in the recovery of nanoparticles by flotation: Theory and experiment[J]. Chemical Engineering Science, 2006, 61(8): 2494–2509.
- [14] MIETTINEN T, RALSTON J, FORNASIERO D. The limits of fine particle flotation[J]. Minerals Engineering, 2010, 23(5): 420–437.
- [15] 冯其明, 周伟光, 石晴. 纳米气泡的形成及其对微细粒矿物浮选的影响[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2017, 48(1): 9–15.
- FENG Qi-ming, ZHOU Wei-guang, SHI Qing. Formation of nano-bubbles and their influences on ultrafine mineral flotation[J]. Journal of Central South University(Science and Technology), 2017, 48(1): 9–15.
- [16] JOANNE V, STEARNES B. Fine particles flotation and the influence of dissolved gas on interparticle interactions[D]. Adelaide: Ian Wark Research Institute, 2000.
- [17] 蒋昊, 彭伟文, 杨沁红, 赵琛. 阴离子-非离子组合药剂对一水硬铝石浮选和泡沫稳定性的影响[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(8): 1708–1714.
- JIANG Hao, PENG Wei-wen, YANG Qin-hong, ZHAO Chen. Effect of mixed anionic-nonionic reagents on flotation of diaspore and stability of froth[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27(8): 1708–1714.
- [18] 黄根. 浮选调浆的界面效应及过程强化研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2013.
- HUANG Gen. Interfacial effects of flotation conditioning and process intensification[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2013.
- [19] 冯程, 卢毅屏, 冯其明, 石晴. 强搅拌调浆对硫化镍矿浮选的作用[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2016, 47(11): 3621–3626.
- FENG Cheng, LU Yi-ping, FENG Qi-ming, SHI Qing. Effect of high intensity conditioning on flotation of nickel sulfide mineral[J]. Journal of Central South University(Science and Technology), 2016, 47(11): 3621–3626.
- [20] 卢佳, 高惠民, 金俊勋, 岑对对, 任子杰. 钙离子对红柱石浮选的影响及作用机理[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(6): 1311–1315.
- LU Jia, GAO Hui-min, JIN Jun-xun, CEN Dui-dai, REN Zi-jie. Effect and mechanism of calcium ion on flotation of andalusite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(6): 1311–1315.
- [21] 董宏军, 陈葱, 毛钜凡. 金属离子对蓝晶石可浮性的影响及机理研究[J]. 非金属矿, 1996(1): 27–29, 40.
- DONG Hong-jun, CHEN Jin, MAO Ju-fan. Influence and mechanism of metal ions on flotation of kyanite[J]. Nonferrous Metals, 1996(1): 27–29, 40.
- [22] 官贵臣, 刘杰, 韩跃新. 金属离子对微细粒锡石浮选行为的影响[J]. 矿产综合利用, 2016(4): 43–47.
- GUAN Gui-chen, LIU Jie, HAN Yue-xin. Effect of metal ions on

- flotation behaviors of fine cassiterite[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2016(4): 43–47.
- [23] 刘亚川, 龚焕高, 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, GONG Huan-gao, ZHANG Ke-ren. Effects of metal ions on the flotation reagent functions[J]. Metal Mine, 1994(2): 45–48.
- [24] FERNANDO C A. Particle aggregation by coagulation and flocculation[C]// Solid-Liquid Separation in the Mining Industry. Springer International Publishing, 2014: 143–172.
- [25] 陈军. 高泥化煤泥水中微细颗粒疏水聚团特性及机理研究[D]. 合肥: 安徽理工大学, 2017.
CHEN Jun. Characteristics and mechanism research on hydrophobic aggregation of fine particles in high muddied coal slurry water[D]. Hefei: Anhui University of Science and Technology, 2017.
- [26] ZHOU Wei-guang, OU Le-ming, SHI Qing, CHEN Hao. Aggregation of ultra-fine scheelite particles induced by hydrodynamic cavitation[J]. International Journal of Mineral Processing, 2016, 157: 236–240.

Influences of calcium ion dissolution induced by pre-agitation on flotation of ultra-fine diaspore

ZHU Zi-cheng, OU Le-ming, ZHOU Wei-guang

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

Abstract: The objective of this study was to assess the effect of Al^{3+} dissolution induced by pre-agitation on the flotation of ultra-fine diaspore with the addition of NaOl. The results of flotation tests show that the addition of a small amount of Al^{3+} into the pulp is helpful for flotation, however, after Al^{3+} concentration is higher than 1×10^{-5} mol/L, the addition of Al^{3+} has a detrimental effect on flotation. A short time of pre-agitation can improve the recovery of diaspore, while the recovery decreases gradually when the miners are agitated more than 10 min. ICP measurements, adsorption capacity measurements, contact angle measurements and the analysis results of flotation solution chemistry show that Al^{3+} exists mainly as a form of hydroxy complexes in solution with a small additive quantity, which promotes the adsorption of NaOl on the mineral surface and enhances the hydrophobicity of diaspore. With a big additive quantity, the amount of hydrophilic hydroxide precipitation increases gradually, and the hydrophobicity of minerals becomes worse so that the floatability is decreased. Zeta potential measurements and particle size measurements show that the electronegativity of particles decreases and the particle size increases after pre-agitation, the results indicate the formation of flocculation. Compared with the direct addition of Al^{3+} , an appropriate pre-agitation is beneficial to the formation of hydrophobic flocculation in pre-agitation, which is also an important reason for the higher recovery.

Key words: pre-agitation; diaspore; ultra-fine particle flotation; ions dissolution; hydrophobic flocculation

Foundation item: Project(2014CB64340) supported by the National Basic Research Development Program of China; Project(51674291) supported by the National Science Foundation of China; Project supported by the Collaborative Innovation Center for Clean and Efficient Utilization of Strategic Metal Mineral Resources(2011 Program of Hunan), China

Received date: 2017-11-08; **Accepted date:** 2018-03-23

Corresponding author: OU Le-ming; Tel: +86-731-88830913; E-mail: olmpaper@csu.edu.cn

(编辑 何学锋)