



溶液中阴离子对萤石和方解石可浮性的影响

金赛珍, 欧乐明, 石 晴

(中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 通过单矿物浮选试验、溶液化学计算、ICP 检测和动电位测试, 考察在油酸钠(NaOl)体系下碳酸根离子、氟离子和硫酸根离子对萤石和方解石可浮性的影响及作用机理。结果表明: 当矿浆 pH 值大于萤石或方解石饱和溶液的 pH 值(记作 pH_{sat})时, 碳酸根离子、氟离子、硫酸根离子能活化萤石或方解石的浮选, 当矿浆 pH 值小于萤石或方解石的 pH_{sat} 值时, 阴离子则能抑制萤石或方解石的浮选; 添加三种阴离子并不都能使矿浆溶解的钙离子沉淀, 但可以改变萤石和方解石的溶解行为; 阴离子对萤石和方解石可浮性的影响与溶液中钙离子含量无关, 但可能与阴离子在萤石和方解石表面发生吸附并改变矿物的表面性质有关。

关键词: 萤石; 方解石; 阴离子; 浮选

文章编号: 1004-0609(2019)-06-1324-07

中图分类号:

文献标志码: A

萤石(CaF_2)矿是目前氟元素的主要矿物来源, 由于氟原子的特殊性能, 萤石被广泛应用于新能源、新材料、国防、制冷、光学、电子、通信、冶金、化工、原子能、建材、医药、农药等新兴产业和传统产业^[1-2]。萤石的应用主要是通过生产氢氟酸来实现的, 世界上萤石产量的一半都用于生产氢氟酸, 进而制造冰晶石, 并应用于炼铝等工业。

我国萤石资源储量丰富, 但低品位的萤石资源所占比例较大, 并且萤石常与多金属硫化矿、方解石、重晶石等矿物共(伴)生, 使得萤石难以被高效选别利用。萤石与其常见共生脉石矿物一方解石(CaCO_3)均为典型的含钙矿物, 由于两种矿物的表面性质相似, 且均为可溶性盐类矿物, 使得这两种矿物不易通过浮选分离, 药剂对两种矿物的选择性差^[3-5]。伴生型萤石矿的浮选体系中常存在大量的难免离子, 这些离子会对萤石选别过程中矿物的可浮性造成影响, 针对伴生型萤石矿浮选体系中难免离子的影响, 科研工作者已经进行了大量的研究。冉秀川等^[6]研究发现 Ba^{2+} 能置换出萤石和方解石表面的 Ca^{2+} , 而被置换出的 Ca^{2+} 能消耗捕收剂, 起到同时抑制萤石和方解石浮选的作用; 许鸿国^[7]在苯甲羟肟酸的浮选体系下, 研究了 Pb^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 对萤石和方解石可浮性的影响特性, 发现 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 对两种矿物浮选没有显著影响, Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 对两种矿物有较弱的抑制作用, Pb^{2+}

对两种矿物有一定的活化作用; SZOSTAK 等^[8]研究了 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 对白钨矿、萤石和方解石可浮性的影响, 发现 Ca^{2+} 和 Al^{3+} 能抑制白钨矿、萤石和方解石的浮选, Mg^{2+} 能抑制萤石的浮选。虽然针对难免离子对萤石和方解石的影响已进行过大量的研究, 但大部分文献报道的是溶液中金属阳离子对矿物可浮性的影响, 对于溶液中阴离子对矿物可浮性的影响却鲜有报道。因此, 本文作者以萤石和方解石为研究对象, 研究伴生型萤石矿浮选体系中常见的 3 种阴离子 (CO_3^{2-} 、 F^- 和 SO_4^{2-}) 对萤石和方解石可浮性的影响。

1 实验

1.1 矿样与试剂

试验所用的萤石和方解石纯矿物分别取自贵州某萤石矿和长沙市大托矿山粉厂。块状的矿物经捶碎之后, 进行手工除杂, 将除杂之后的矿石用去离子水反复冲洗多遍之后烘干, 将烘干的矿样用瓷球磨磨细后并筛分制备粒径小于 $106\ \mu\text{m}$ 的矿样。制备好待用的萤石和方解石矿样经 XRD 分析, 结果见图 1。用碳酸钠(Na_2CO_3)、氟化钠(NaF)、硫酸钠(Na_2SO_4)提供试验添加的无机盐离子, 油酸钠($\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{CO}_2\text{Na}$)为捕收剂, 盐酸(HCl)和氢氧化钠(NaOH)为 pH 调整剂。以上试验

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51504289)

收稿日期: 2018-06-08; **修订日期:** 2018-07-22

通信作者: 石 晴, 副教授, 博士; 电话: 13548548971; E-mail: shiqok@csu.edu.cn

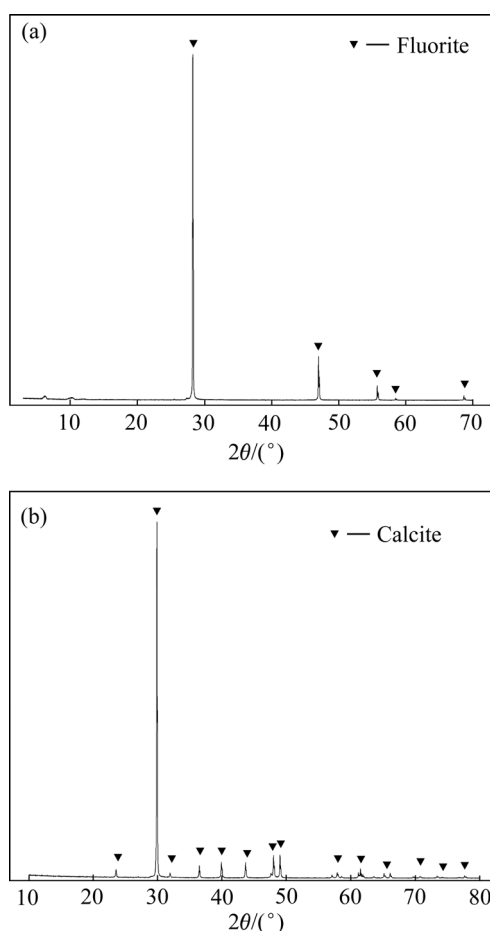


图 1 萤石和方解石 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of fluorite(a) and calcite(b)

所用的试剂均为分析纯。所有试验均采用超纯水。

1.2 实验方法

1.2.1 纯矿物浮选实验

浮选试验采用 XFGC_{II} 型挂槽浮选机, 每次称取 2.0 g 矿样于 40 mL 浮选槽中, 依次加入超纯水、pH 调整剂、无机阴离子、NaOl(依次调浆 1 min、1 min、3 min、3 min), 使得所添加药剂的体积和去离子水的总体积为 40 mL。在添加 NaOl 之前测量矿浆 pH 值, 此时 pH 值即为试验 pH 值。浮选过程采取手工刮 3 min。将所得的泡沫产品与槽内产品分别烘干、称量, 并计算浮选回收率。

1.2.2 离子浓度检测

采用型号为 ICAP7400 Radial 的电感耦合等离子体光谱仪(ICP)检测溶液中钙离子浓度。每次称取 2.0 g 纯矿物样品, 放入烧杯中并依次加入超纯水、pH 调整剂和无机盐离子, 使得总体积为 40 mL, 搅拌 5 min 后, 用离心机在 9000 r/min 的条件下离心 10 min, 进行固液分离, 取一定量上清液进行 ICP 检测。

1.2.3 Zeta 电位检测

采用 Coulter Delsa440sx Zeta 电位分析仪进行 Zeta 电位测试。每次称取 30 mg 粒度小于 2 μm 的纯矿物样品, 放入烧杯中并依次加入超纯水、pH 调整剂和无机阴离子, 使得总体积为 40 mL, 搅拌 5 min, 静置沉降 1 min 后取一定量矿浆放入样品池中进行 Zeta 电位测定, 每个实验条件下测量 3 次后取平均值。试验所用电解质为 0.001 mol/L 的 KCl 溶液。

2 结果与讨论

2.1 溶液中阴离子对萤石和方解石可浮性的影响

图 2 所示为在不添加离子、添加 CO_3^{2-} (5×10^{-3} mol/L)、添加 F^- (1×10^{-2} mol/L)和添加 SO_4^{2-} (1×10^{-2} mol/L)的条件下, 矿浆 pH 值对萤石和方解石可浮性的影响。由图 2(a)可知, 当 $\text{pH} > 7.2$ 时, 添加 CO_3^{2-} 可以提高萤石的浮选回收率; 当 $\text{pH} > 6.7$ 时添加 F^- 可以提

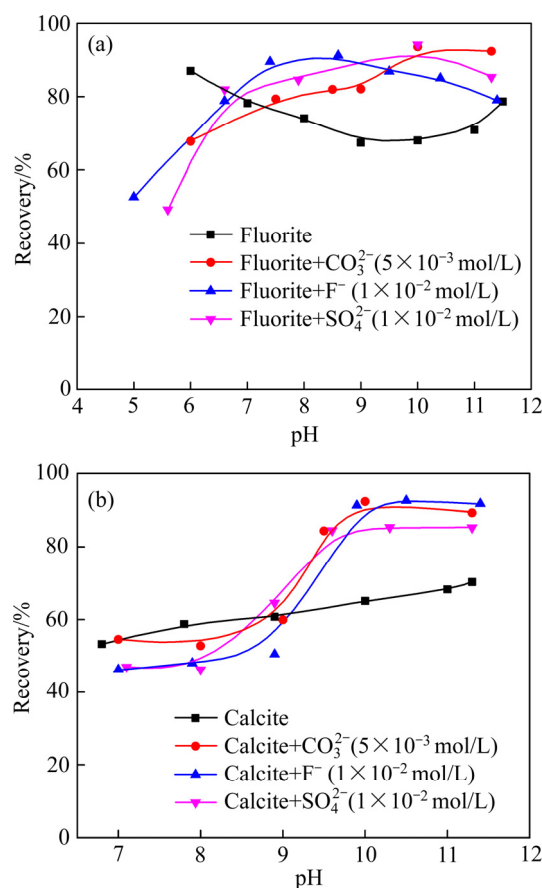


图 2 pH 对萤石和方解石可浮性的影响($c(\text{NaOl})=5 \times 10^{-5}$ mol/L)

Fig. 2 Effects of pH on flotation of fluorite(a) and calcite(b) in absence of ions, presence of CO_3^{2-} , F^- and SO_4^{2-} ions ($c(\text{NaOl})=5 \times 10^{-5}$ mol/L)

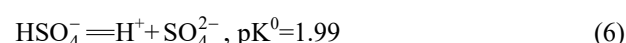
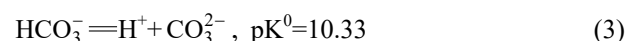
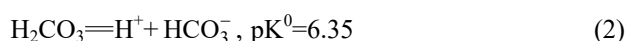
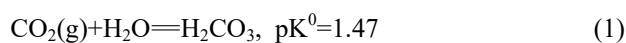
高萤石的浮选回收率；当 $\text{pH} > 6.8$ 时，添加 SO_4^{2-} 可以提高萤石的浮选回收率。由图 2(b)可知，当 $\text{pH} > 8.8$ 时，添加 CO_3^{2-} 可以提高方解石的浮选回收率；当 $\text{pH} > 9.1$ 时，添加 F^- 可以提高方解石的浮选回收率；当 $\text{pH} > 8.6$ 时，添加 SO_4^{2-} 可以提高方解石的浮选回收率。

综合以上试验结果可以看出，三种阴离子在不同 pH 值下对萤石和方解石的浮选的影响，都存在一个活化或抑制的 pH 值转折点。对于萤石而言，转折点在 pH 值为 7 左右，对于方解石而言为 8.8 左右。该 pH 值接近萤石和方解石的 pH_{sat} 值(萤石的 $\text{pH}_{\text{sat}}=6.8$ ，开放体系下方解石的 $\text{pH}_{\text{sat}}=8.2$ ，封闭体系下方解石的 $\text{pH}_{\text{sat}}=9.73^{[9]}$)，因此通过对比发现三种阴离子对萤石和方解石浮选行为的影响与矿物的 pH_{sat} 值有关，当矿浆 $\text{pH} > \text{pH}_{\text{sat}}$ 值时，阴离子的添加对萤石和方解石浮选起活化作用；当矿浆 $\text{pH} < \text{pH}_{\text{sat}}$ 值时，阴离子的添加能抑制矿物的浮选。

2.2 碳酸根离子、氟离子和硫酸根离子的溶液化学计算

由以上试验结果可知， CO_3^{2-} 、 F^- 和 SO_4^{2-} 在一定 pH 值条件下能够活化萤石和方解石在 NaOI 体系下的浮选， CO_3^{2-} 和 F^- 都是弱酸根离子， SO_4^{2-} 的二级电离也不是完全电离，因此三种阴离子水溶液中的各组分浓度会随溶液 pH 值的不同而不同，为了考察 CO_3^{2-} 、 F^- 和 SO_4^{2-} 在不同 pH 值条件下的组分，对其进行了溶液化学计算。

取 CO_2 的压强为 $1 \times 10^{1.5} \text{ Pa}$ ，根据酸/碱溶液平衡理论， CO_3^{2-} 、 F^- 和 SO_4^{2-} 在溶液中能发生解离以及水解反应，查阅文献可得到 CO_3^{2-} 、 F^- 和 SO_4^{2-} 水溶液中可能发生的化学反应及其平衡常数如下^[9-10]：



由式(1)~(4)可以得出碳酸根离子的 φ - pH 组分如图 3(a)所示，由式(4)和式(5)可以得出氟离子的 φ - pH 组分如图 3(b)所示，由式(4)和式(6)可以得出硫酸根离子的 φ - pH 组分如图 3(c)所示。图 3(a)中各种组分浓度随 pH 值的变化说明，当 pH 值小于 6.3 时， H_2CO_3 占优势组分；当 pH 值在 6.3~10.3 之间时， HCO_3^- 占

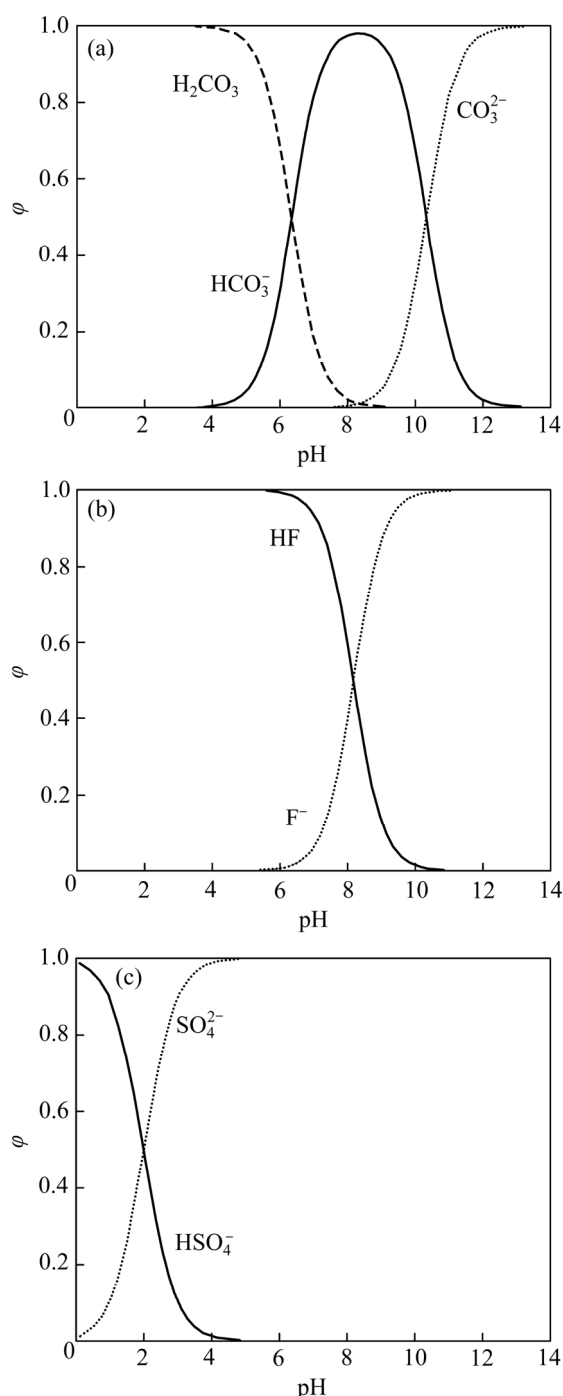


图 3 25 °C 下碳酸根、氟离子硫酸根离子组分与 pH 的关系
Fig. 3 Aqueous carbonate(a), fluorine(b) and sulfate(c) ions species distribution diagram as a function of pH in solutions open to atmosphere at 25 °C

优势组分； pH 值大于 10.3 时， CO_3^{2-} 占优势组分^[11]。图 3(b)中各种组分浓度随 pH 值的变化说明，在酸性条件下 HF 占优势组分，在碱性条件下 F^- 占优势组分。图 3(c)中各种组分浓度随 pH 值的变化说明，在从弱酸性到强碱性条件下 SO_4^{2-} 都占优势组分。从图 3(a)

和(b)中还可以看出在碱性条件下随着 pH 值的升高, CO_3^{2-} 和 F^- 所占组分比例升高。由此结合浮选试验结果可知,碳酸根离子、氟离子、硫酸根离子溶液中对萤石和方解石起活化作用的主要组分可能是 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 、 F^- 和 SO_4^{2-} , 起抑制作用的主要组分可能是 H_2CO_3 、 HF 和 H_2SO_4 。

2.3 矿浆中 Ca^{2+} 浓度检测

为了验证 CO_3^{2-} 、 F^- 、 SO_4^{2-} 的添加对矿浆中 Ca^{2+} 浓度的影响,利用 ICP 分别对添加 CO_3^{2-} 、 F^- 、 SO_4^{2-} 的萤石和方解石矿浆中 Ca^{2+} 浓度进行了检测,结果见图 4。由图 4(a)可知,在 pH=10 的条件下,随着离子浓度从 0 增加到 $1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, F^- 的添加能使萤石和方解石矿中的 Ca^{2+} 浓度显著降低, CO_3^{2-} 的添加能使方解石矿浆中的 Ca^{2+} 浓度显著降低,但是萤石矿浆中 Ca^{2+} 浓度降低不显著。由图 4(b)可知,在 pH=10 的

条件下, SO_4^{2-} 的添加却能使得萤石和方解石矿浆中 Ca^{2+} 浓度升高。

为了进一步验证在不同 pH 值条件下,三种阴离子的添加对萤石和方解石矿浆中 Ca^{2+} 浓度的影响,在 pH=6 和 10 的条件下、pH=7.5 和 10 的条件下,分别考察了 CO_3^{2-} 、 F^- 、 SO_4^{2-} 的添加对萤石、方解石矿浆中 Ca^{2+} 浓度的影响,结果见图 5、图 6。由图 5 可知,在 pH=6 的条件下, CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 不能沉淀萤石矿浆中的 Ca^{2+} ,反而使得矿浆中 Ca^{2+} 的浓度增加,而氟离子能使萤石矿浆中的 Ca^{2+} 沉淀;在 pH=10 的条件下, CO_3^{2-} 对萤石矿浆中的 Ca^{2+} 浓度影响不太,而 F^- 能沉淀矿浆中的 Ca^{2+} , SO_4^{2-} 则能使矿浆中 Ca^{2+} 浓度增加。由图 6 可知,在 pH=7.5 和 10 的条件下, CO_3^{2-} 和 F^- 的存在均能使方解石矿浆中 Ca^{2+} 浓度降低,但 SO_4^{2-} 只能在 pH=7.5 的条件下降低矿浆中的 Ca^{2+} 浓度。但是在 pH=7.5 的情况下,方解石矿浆中 Ca^{2+} 浓度还维持在较高水平,而在 pH=10 的条件下,添加 CO_3^{2-} 和 F^- 之后,矿浆中 Ca^{2+} 浓度可以降到较低水平。

综合以上试验结果可知,三种阴离子活化萤石、方解石浮选与矿浆中 Ca^{2+} 浓度无关。 CaF_2 、 CaCO_3 和 CaSO_4 的溶度积常数(K_{sp})分别为 $1 \times 10^{-10.41}$ 、 $1 \times 10^{-8.35}$ 和 $1 \times 10^{-4.62[9]}$ 。由图 5 和图 6 的结果以及 CaF_2 、 CaCO_3 和 CaSO_4 的溶度积常数可知,当添加的阴离子与 Ca^{2+} 形成的化合物的 K_{sp} 值低于萤石或方解石 K_{sp} 时,溶液中 Ca^{2+} 浓度减少;当添加的阴离子与 Ca^{2+} 形成的化合物的 K_{sp} 值高于萤石或方解石 K_{sp} 时,溶液中 Ca^{2+} 浓度增加。

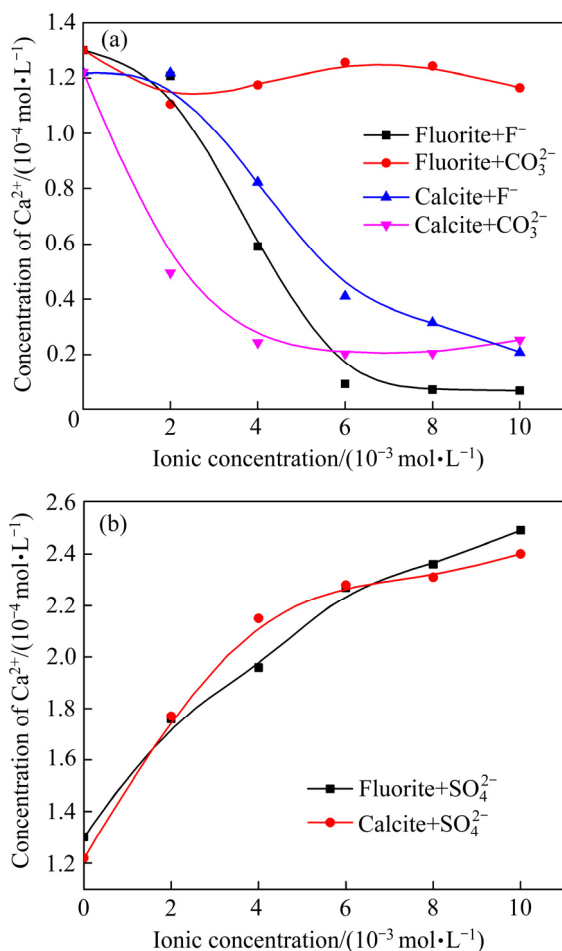


图4 碳酸根离子、氟离子和硫酸根离子用量对矿浆中 Ca^{2+} 浓度的影响(pH=10)

Fig. 4 Effects of CO_3^{2-} , F^- (a) and SO_4^{2-} (b) ionic concentration on concentration of Ca^{2+} in pulp of fluorite and calcite (pH=10)

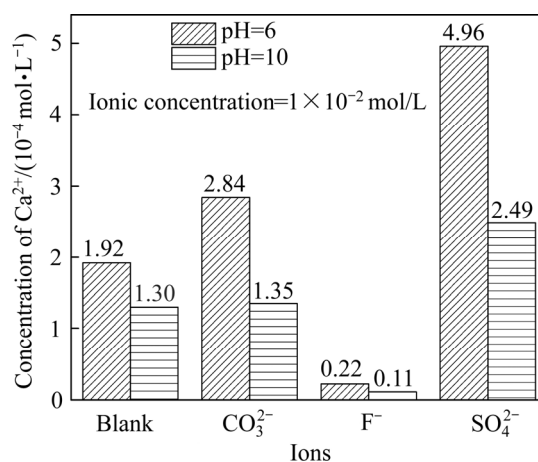


图5 在 pH=6 和 10 的条件下,碳酸根离子、氟离子和硫酸根离子对萤石矿浆中 Ca^{2+} 浓度影响

Fig. 5 Effects of CO_3^{2-} , F^- and SO_4^{2-} on concentration of Ca^{2+} in pulp of fluorite at pH 6 and 10

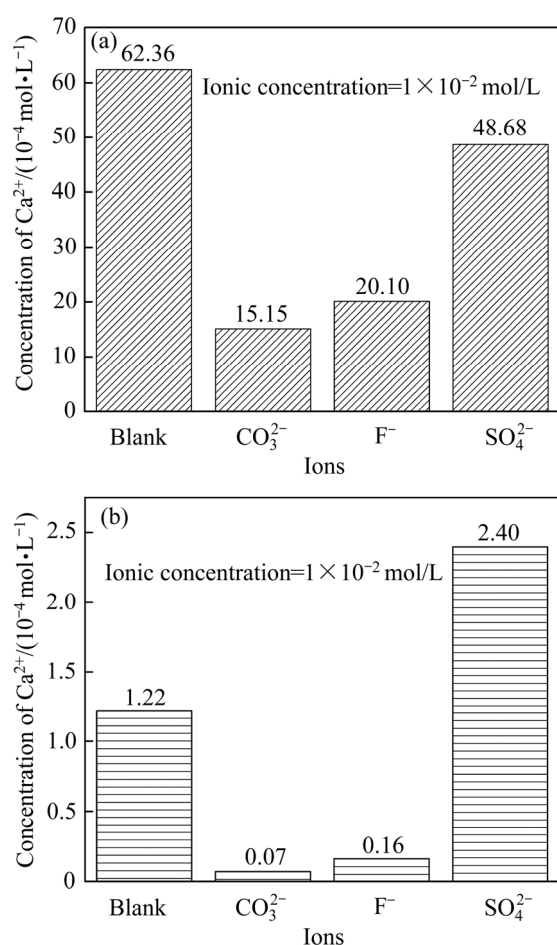


图6 碳酸根离子、氟离子和硫酸根离子对方解石矿浆中 Ca^{2+} 含量影响

Fig. 6 Effect of CO_3^{2-} , F^- and SO_4^{2-} on concentration of Ca^{2+} in pulp of calcite, at pH 7.5(a) and 10(b)

2.4 矿石表面电性分析

为了研究 CO_3^{2-} 、 F^- 和 SO_4^{2-} 对萤石和方解石的表面电性的影响,进行了 Zeta 电位检测试验。图 7 所示为在 pH=10 的条件下, CO_3^{2-} 、 F^- 和 SO_4^{2-} 浓度对萤石和方解石 Zeta 电位的影响。

由图 7 可知, F^- 对萤石和方解石 Zeta 电位的影响较小,当 F^- 浓度从 0 增加到 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时,可将萤石和方解石的 Zeta 电位分别降低 4 mV 和 5 mV,随着离子浓度从 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 增加到 $8 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$,萤石和方解石的 Zeta 电位基本保持不变; CO_3^{2-} 对萤石和方解石动电位的影响较大,当 CO_3^{2-} 浓度从 0 增加到 $2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时,可将萤石和方解石的 Zeta 电位大约降低 20 mV,在浓度为 $2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 之后萤石和方解石的 Zeta 电位基本保持不变。孙伟等^[12]通过对方解石的 Zeta 电位的研究发现, CO_3^{2-} 能在方解石表面发生特性吸附,压缩方解石颗粒表面的双电层,中和

颗粒表面的电性,降低颗粒的表面电位,进而降低矿物表面的静电斥力,促进矿物发生凝聚现象。ERIKSSON 等^[13]在 pH=8.5 时研究了 CO_3^{2-} 浓度对方解石 Zeta 电位的影响,研究表明,在低浓度的 CO_3^{2-} 条件下, CO_3^{2-} 会直接吸附在方解石表面,在高浓度的 CO_3^{2-} 条件下, CO_3^{2-} 会在吸附在方解石表面之前生成 HCO_3^- ; SO_4^{2-} 对萤石和方解石 Zeta 电位的影响介于 CO_3^{2-} 和 F^- 的影响之间。SMALLWOOD^[14]提出 SO_4^{2-} 会像晶格离子一样吸附在方解石表面。有研究发现方解石的 Zeta 电位与 pSO_4 存在线性的关系^[15]。因此,从上述结果可以看出, F^- 能在萤石和方解石表面发生较弱的吸附, CO_3^{2-} 能在萤石和方解石表面发生吸附, SO_4^{2-} 也能在萤石和方解石表面发生吸附。SHI 等^[16]通过吸附量测定试验表明,在过量的 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 存在时, Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 能在方解石表面形成沉淀,从而改变浮选药剂在方解石表面反应的活性。因此,三种阴离子对萤石和方解石浮选行为的影响可能与离子在矿物表面吸附行为有关。当阴离子在萤石和方解石表面发生吸附时,改变了矿物的表面性质,从而改变矿物与捕收剂反应的活性。

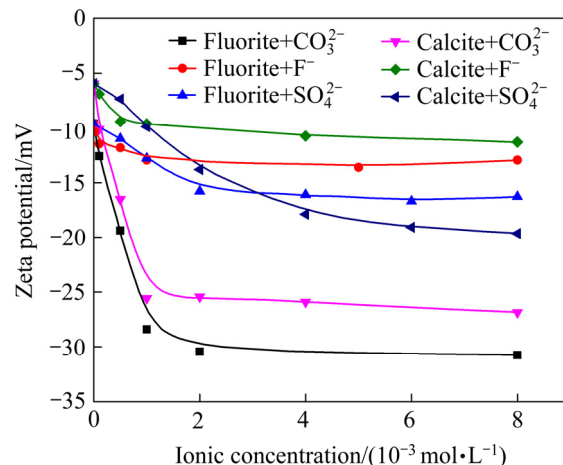


图7 碳酸根离子、氟离子和硫酸根离子对萤石和方解石 Zeta 电位影响(pH=10)

Fig. 7 Effects of CO_3^{2-} , F^- and SO_4^{2-} on Zeta potential of fluorite and calcite (pH=10)

3 结论

1) 碳酸根离子、氟离子、硫酸根离子对萤石和方解石可浮性的影响与萤石和方解石的 pH_{sat} 值有关,当溶液 $\text{pH} > \text{pH}_{\text{sat}}$ 时,碳酸根离子、氟离子、硫酸根离子均可以活化萤石和方解石的浮选;当溶液 $\text{pH} < \text{pH}_{\text{sat}}$

时,碳酸根离子、氟离子、硫酸根离子可抑制萤石和方解石的浮选。

2) 碳酸根离子、氟离子、硫酸根离子的添加可以改变萤石和方解石的溶解行为,当添加的阴离子与钙离子形成的化合物 K_{sp} 值低于萤石或方解石 K_{sp} 时,萤石或方解石溶液中钙离子含量减少;当添加的阴离子与钙离子形成的化合物的 K_{sp} 值高于萤石或方解石 K_{sp} 时,萤石或方解石溶液中钙离子含量增加。

3) 三种阴离子对萤石、方解石的浮选的活化与矿浆中钙离子含量无关。

4) 在添加碳酸根离子、氟离子、硫酸根离子的条件下,阴离子可能吸附在矿物表面进而影响矿物的可浮性。

REFERENCES

- [1] 王文利,白志民. 中国萤石资源及产业发展现状[J]. 金属矿山, 2014(3): 1-9.
WANG Wen-li, BAI Zhi-min. Fluorite resources in China and its industrial development status[J]. Metal Mine, 2014(3): 1-9.
- [2] FA K, NGUYEN A V, MILLER J 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.
- [3] GAO Zhi-yong, BAI Ding, SUN Wei, CAO Xue-feng. Selective flotation of scheelite from calcite and fluorite using a collector mixture[J]. Minerals Engineering, 2015, 72: 23-26.
- [4] GAO Zhi-yong, GAO Yue-sheng, ZHU Yi-yang, HU Yue-hua, SUN Wei. Selective flotation of calcite from fluorite a novel reagent schedule[J]. Minerals, 2016, 6(4): 114.
- [5] 张英,胡岳华,王毓华,文书明. 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(9): 2366-2372.
ZHANG Ying, HU Yue-hua, WANG Yu-hua, WEN Shu-ming. Effects of sodium silicate on flotation behavior of calcium-bearing minerals and its mechanism[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014(9): 2366-2372.
- [6] 冉秀川,高惠民,任子杰,喻福涛,钱玉鹏. 钡离子对萤石、重晶石和方解石浮选行为的影响[J]. 非金属矿, 2017, 40(6): 73-75.
RAN Xiu-chuan, GAO Hui-min, REN Zi-jie, YU Fu-tao, QIAN Yu-peng. Effect and mechanism of barium ion on the flotation of fluorite, barite and calcite[J]. Non-Metallic Mines, 2017, 40(6): 73-75.
- [7] 许鸿国. 金属离子对白钨矿、方解石、萤石浮选的影响及作用机理研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2015: 73.
XU Hong-guo. Study on the influence of metal ions on the flotation of scheelite, calcite, fluorite and its mechanism of action[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2015: 73.
- [8] SZOSTAK R, STROUSE C E, KAESZ H D. The influence of multivalent cations on the floatability of scheelite, fluorite and calcite[J]. Innovations in Flotation Technology, 1992, 208(1): 419-425.
- [9] 王淀佐,胡岳华. 浮选溶液化学[M]. 长沙: 湖南科学技术出版社, 1988: 188, 335-336.
WANG Dian-zuo, HU Yue-hua. Solution chemistry of flotation[M]. Changsha: Hunan Science and Technology Press, 1988: 188, 335-336.
- [10] ZENG Xiao-bo, XU Lon-ghua, TIAN Jia, YIN Wan-zhong, YANG Yao-hui, DENG Wei. Effect of a CA depressant on flotation separation of celestite from fluorite and calcite using SDS as a collector[J]. Minerals Engineering, 2017 (111): 201-208.
- [11] SOMASUNDARAN P, WANG Dian-zuo. Solution chemistry: minerals and reagents[M]. Netherlands: Elsevier, 2006: 5-8.
- [12] 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(1): 48-51.
SUN Wei, CHEN Chen, TANG Hong-hu. Effects and action mechanism of CO_3^{2-} on flotation rate of calcite[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2012(1): 48-51.
- [13] ERIKSSON R, MERTA J, ROSENHOLM J B. The calcite/water interfaceII. Effect of added lattice ions on the charge properties and adsorption of sodium polyacrylate[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2008, 326(2): 396-402.
- [14] SMALLWOOD P V. Some aspects of the surface chemistry of calcite and aragonite[J]. Colloid and Polymer Science, 1977, 255(10): 994-1000.
- [15] ALROUDHAN A, VINOGRADOV J, JACKSON M D. Zeta potential of intact natural limestone: impact of potential-determining ions Ca, Mg and SO_4 [J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2016, 493: 83-98.
- [16] SHI Qing, FENG Qi-ming, ZHANG Guo-fan, DENG Hong. A novel method to improve depressants actions on calcite flotation[J]. Minerals Engineering, 2014, 55(55): 186-189.

Effect of negative ions in solution on flotation behavior of fluorite and calcite

JIN Sai-zhen, OU Le-ming, SHI Qing

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

Abstract: The effects of carbonate, fluorite and sulfate ions on flotation behavior of fluorite and calcite and its mechanism were investigated, using sodium oleate as collector, through micro-flotation experiments, calculations of solution chemistry, ICP and zeta potential tests. The results indicate that when the pulp pH is greater than the pH values of the saturated solutions (pH_{sat}) of fluorite or calcite, the flotation of fluorite or calcite can be facilitated by the addition of the ions; when the pulp pH is less than the pH_{sat} , the flotation is inhibited. The addition of the anions cannot precipitate calcium ions in pulp, but change the dissolution behavior of fluorite and calcite. The influences of the three anions on the flotation behavior of fluorite and calcite is unrelated to the concentration of calcium ions in pulp, however, it may relate to the adsorption of the anions on fluorite and calcite surfaces and change the surface properties of the minerals.

Key words: fluorite; calcite; negative ion; flotation

Foundation item: Project(51504289) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2018-06-08; **Accepted date:** 2018-07-22

Corresponding author: SHI Qing; Tel: +86-13548548971; E-mail: shiqok@csu.edu.cn

(编辑 王 超)