金属离子对硅酸盐矿物浮选行为影响的研究进展*

李明阳[1,2]，胡义明[1]，皇甫明柱[1]，周永诚[1]，刘军[3]

(1. 安徽工业大学 冶金工程学院，安徽 马鞍山 243032；2. 冶金减排与资源综合利用教育部重点实验室，安徽 马鞍山 243002；3. 中钢集团马鞍山矿山研究院有限公司，安徽 马鞍山 243071)

摘　要：在矿物浮选过程中，矿浆中的金属离子对矿物浮选行为有重要影响。分析和总结相关文献，综述了金属离子对硅酸盐矿物抑制作用、活化作用、分散行为的影响规律及机理。在不同浮选体系中，金属离子以络合物或沉淀吸附于矿物表面，通过消耗浮选药剂，改变矿物表面电性等方式，来影响矿物浮选行为。金属离子改变矿物表面电性，影响硅酸盐分散行为，金属氢氧化物沉淀通过桥连作用促使矿物聚沉。金属离子的干扰作用一般采用沉淀、络合或屏蔽法消除。

关键词：金属离子；抑制；活化；分散；浮选

中图分类号：TD923　**文献标识码**：A　**文章编号**：1001－0076(2018)03－0061－06

DOI：10.13779/j.cnki.issn1001－0076.2018.03.011

Research on the Effects of Metal Ions on Silicates Flotation

LI Mingyang[1,2], *HU Yiming*[1], *HUANGFU Mingzhu*[1], *ZHOU Yongcheng*[1], *LIU Jun*[1]

(1. School of Metallurgy and Resource, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243032, China; 2. Key Laboratory of Metallurgical Emission Reduction & Resources Recycling, Ministry of Education, Maanshan 243002, China; 3. Sinosteel Maanshan Institute of Mining Research Co., Ltd., Maanshan 243071, China)

Abstract: Metal ions existed in the pulp tend to have a significant impact on the flotation behavior of minerals in the flotation process. Based on the summary and analysis of related literatures, the influence law and underlying mechanism of metal ions on depression, activation and decentralization of silicate were reviewed in this work. Metal ions adsorb on minerals in the form of complexes or precipitates in different flotation system, and affect the mineral flotation by consuming reagents, changing surface electricity of minerals. The change of surface electrical properties of minerals by metal ions will affect the dispersion behavior of silicates. The bridging role of metal hydroxide precipitation promotes the coagulation of minerals. The interference of metal ions can be eliminated by precipitation interaction, complexing reaction and shielding effect.

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

在浮选过程中，由于破碎、磨矿、矿物溶解、人为添加、回水循环利用等原因，会使矿浆体系中存在一些金属离子，即所谓的难免离子，如 Na^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}、Zn^{2+}、Cu^{2+}、Pb^{2+}、Al^{3+}、Fe^{3+} 等，这些金属离

* **收稿日期**：2018－05－15

基金项目：国家自然科学基金面上项目(51674001)；安徽工业大学青年基金项目(RD17100188)

作者简介：李明阳(1985－)，男，讲师，研究方向为浮选药剂研制及药剂吸附过程仿真，E－mail：my.l@outlook.com。

通信作者：胡义明(1964－)，男，教授，研究方向为金属矿高效分离技术开发及应用，E－mail：13855515822@126.com。

子往往对矿石的可浮性产生较大的影响。如果金属离子作为捕收剂作用的活性中心吸附在矿物表面，那么就能对矿物产生活化作用[1,2]；另外，金属离子可能会消耗矿浆中的捕收剂，使捕收剂失去活性，从效果上看对矿物起到抑制作用[3]。国内外学者在金属离子对矿物浮选行为影响方面做了大量研究工作，并认为金属离子的浓度、pH 调整剂用量等因素，通过改变矿物的亲水性、电位等性质，从而达到改变矿物可浮性的效果。

硅酸盐矿物是地壳中存在最多的矿物，几乎所有矿物的浮选都涉及到硅酸盐。金属离子荷正电，而硅酸盐表面在较宽 pH 范围内荷负电，因此金属离子吸附对硅酸盐矿物浮选有较大影响。研究金属离子在硅酸盐矿物表面的吸附，可以更深入地了解矿物浮选过程中金属离子对硅酸盐矿物的抑制、活化和分散作用。

虽然金属离子对矿物浮选行为的影响早在上世纪 50 年代就被发现，但文献主要报道特定金属离子对特定矿物浮选行为的影响。本文在对相关文献查阅的基础上，总结概括了金属离子对硅酸盐矿物浮选行为影响的研究进展，从矿物组分溶解及吸附规律与矿物疏水性的关系、金属离子对捕收性能的影响、离子吸附对矿物颗粒表面电性改变等方面，综述了金属离子对硅酸盐矿物抑制作用、活化作用、分散行为的影响规律及机理。

1 金属离子对硅酸盐矿物的抑制作用

矿物浮选体系中不可避免的存在金属离子，这些金属离子对矿物的浮选分离带来一系列的影响。以下针对几种常见金属离子对矿物浮选尤其对硅酸盐抑制作用的影响进行了论述，并总结了一些规律。

金属离子除了通过消耗捕收剂抑制硅酸盐矿物浮选外，还有很多其他形式。卢佳等[4]通过单矿物浮选试验研究了捕收剂十二胺体系中钙离子对红柱石浮选行为的影响，表明 pH 值在 3 ~ 7 区间时，钙离子主要以 Ca^{2+} 组分形式存在，Ca^{2+} 对红柱石具有较强的抑制作用。Zeta 电位检测和波耳兹曼理论分析显示，Ca^{2+} 吸附在红柱石表面会降低其表面电负性，使十二胺的静电吸附强度减弱，造成红柱石界面层内的十二胺活性组分浓度小于液相内部的浓度，从而使钙离子对红柱石表现出较强的抑制作用。何小民等[5]系统研究了 Al^{3+}、Fe^{3+}、Ca^{2+}、Mg^{2+} 及其离子组合对红柱石和绢云母可浮性的影响，结果显示离子和离子组合在整个试验 pH 值范围内对两种矿石均有抑制作用，离子吸附致使矿物与捕收剂间静电吸附减弱和金属离子氢氧化物沉淀吸附是造成矿物被抑制的主要原因。

滑石浮选分离体系中，TOF – SIMS 检测发现矿浆中的 Ca^{2+} 以 $CaOH^{+}$ 的形式吸附滑石表面，促进了羧甲基纤维素在滑石表面的吸附，对滑石有辅助抑制作用[6-8]。冯其明等[9]研究发现，Cu^{2+} 和 Ca^{2+} 对羧甲基纤维素体系中绿泥石可浮性有相似的影响，不同之处在于 Ca^{2+} 不能吸附在绿泥石表面，而是与羧甲基纤维素分子反应，减小了羧甲基纤维素与绿泥石间的静电斥力。除了 Ca^{2+} 外，Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 对滑石的可浮性也有影响。冯其明等[10]研究发现，在没有金属氢氧化物沉淀时，溶液中的 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 虽然使滑石的 Zeta 电位由负变正，但滑石的可浮性不变；在金属氢氧化物沉淀 pH 值和矿物零电点区间内，滑石的非极性表面由疏水变得亲水，致使滑石受到抑制。

冯博等[11]通过浮选试验研究了 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 对绿泥石浮选行为的影响。结果表明，绿泥石具有一定的天然可浮性，仅使用起泡剂 MIBC 就可使半数以上绿泥石上浮。两种金属离子水解生成的羟基络离子由于静电作用吸附在绿泥石表面，增加了矿石的亲水性，抑制绿泥石的上浮。但是 pH 值过高时，由于金属的氢氧化物沉淀本身荷负电，使得氢氧化物沉淀与绿泥石表面电性相同，吸附作用变弱，因此，金属离子的抑制效果将减弱。刘谷山等[3]以相似方法研究了 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 对滑石可浮性的影响。研究发现，溶液中存在金属羟基络离子和 Zeta 变化对滑石的天然疏水性没有影响，滑石的抑制现象发生在金属氢氧化物产生沉淀的 pH 值附近，这种抑制作用是由于高极性的金属氢氧化物沉淀吸附在滑石的非极性表面产生的。

刘星等[12]对比了 Al^{3+}、Fe^{3+} 对赤铁矿、石英、绿泥石可浮性的影响后发现，Al^{3+} 对三种矿石均有抑制作用，对赤铁矿的抑制作用强于石英和绿泥石；Fe^{3+} 对赤铁矿和石英同样有明显的抑制作用，而对绿泥石起到先活化后抑制的作用；Lelis 等[13]发现 Mn^{2+} 对赤铁矿和石英也有抑制作用，并可通过向矿浆中加入 EDTA 的方法消除。与刘星所得结论不同，李晔等[14]研究显示，Al^{3+} 在弱碱性或中性介质

中对石英和硅线石有很强的活化作用,而 Fe^{3+} 由于能与油酸钠生成溶度积较小的盐,降低了矿浆中的油酸钠浓度,在一定程度上对硅线石表现为抑制作用。张琪等[15]发现 Al^{3+} 在硅线石和微斜长石表面都发生特性吸附,使两种矿石的 Zeta 电位差值减小,对微斜长石有强烈的活化作用,造成两种矿石分离困难;Zeta 和 XPS 测试结果显示,Fe^{3+} 降低了微斜长石表面已吸附 Al^{3+} 的活性,使两矿石 Zeta 电位差异化增加,抑制了微斜长石的上浮,对 Al^{3+} 活化微斜长石的作用具有屏蔽效应。张晋霞等[16]研究发现 Al^{3+}、Fe^{3+} 对蓝晶石和石英表现很强的抑制作用,且在相同捕收剂浓度时 Al^{3+} 比 Fe^{3+} 对矿物的抑制作用更强,这主要是因为 Al^{3+}、Fe^{3+} 在矿物表面生成亲水的金属氢氧化物沉淀,增大了矿物的亲水性。

金属阳离子一般通过吸附于硅酸盐表面增大其表面电性,减弱阳离子捕收剂与矿物表面的静电引力,阻碍捕收剂在硅酸盐矿物表面吸附,从而产生抑制作用。另外,在阴离子抑制剂体系中,金属阳离子或其荷正电的羟基络离子吸附在硅酸盐表面或与抑制剂阴离子反应,作为连接抑制剂与矿物的桥梁,对硅酸盐起到辅助抑制的作用。除了离子和其羟基络离子外,有时金属离子在高 pH 下生成亲水性的氢氧化物沉淀并覆盖在硅酸盐表面,增大了矿物亲水性,同样抑制矿物浮选。除此之外,在矿浆中一种对硅酸盐活化性弱的金属离子可以通过竞争吸附,屏蔽掉另一种强活化性金属离子对矿物的活化作用,实质上表现抑制作用。

2　金属离子对硅酸盐矿物的活化作用

金属离子对硅酸盐矿物表现为抑制作用亦或活化作用,与浮选体系有很大关系。改变矿浆介质或浮选药剂种类,金属离子对硅酸盐矿物浮选可能会产生不同甚至相反的影响效果。

孙传尧等[17]系统研究了油酸钠体系中 Ca^{2+}、Zn^{2+}、Cu^{2+}、Al^{3+}、Fe^{3+} 对五类九种硅酸盐浮选的影响,发现试验用金属离子在不同程度上对硅酸盐矿物均有一定的活化作用。同样在油酸钠体系中,刘星[12]比较了 Ca^{2+} 对赤铁矿、石英、绿泥石活化作用的强弱,结果显示,Ca^{2+} 对三种矿物的活化作用强弱依次为绿泥石 > 石英 > 赤铁矿。Ruan[18]在研究了阴离子捕收剂棉花籽油体系中 Ca^{2+}、Mg^{2+}、Al^{3+}、Fe^{3+} 对磷灰石、白云石和石英可浮性的影响,试验结果同样显示,试验用金属离子在特定 pH 均可活化石英。谢兴中[19]在研究褐铁矿和石英正浮选分离时发现,Fe^{3+} 对石英有强烈的活化作用,石英回收率在无 Fe^{3+} 时仅为 10% 左右,当 Fe^{3+} 浓度为 9.28 mg/L 时石英的回收率超过了 90%。吴卫国[20]也发现在油酸体系中 Fe^{3+} 可在弱碱性或中性区间内很好地活化石英,并利用 X 射线光电子能谱分析查明 Fe^{3+} 在石英表面通过发生特性吸附,增加其表面的油酸钠吸附活性位点实现活化。不同的捕收剂体系中同一金属离子对同一矿物可浮性的影响可能不同,例如油酸钠体系中 Zn^{2+}、Cu^{2+} 均可以活化石英[17],但 Fuerstenau[1]的研究结果则显示,在黄原酸盐体系中 Zn^{2+} 对石英有活化作用,而 Cu^{2+} 的加入对石英的浮选没有作用。

Kou[21]认为碱性介质有利于 Ca^{2+} 对石英的活化和油酸钠在石英表面的吸附,最佳活化条件为 pH = 12;利用消散因子石英晶体微天平(QCM - D)检测手段发现,在 pH = 12 时,石英表面出现一层吸附活化层,吸附密度为 89 ng/cm^2。Feng[22]也得出相似的研究结论,结果显示在酸性介质中,Ca^{2+} 对锡石和石英的可浮性几乎没有影响,但当 pH > 9.1 时,石英的可浮性明显增加,Zeta 电位和 XPS 分析进一步证明 Ca^{2+} 主要以 $Ca(OH)^+$ 和 $Ca(OH)_2$ 的形式与石英表面的 O 原子点位发生吸附。Hao[23]利用分子动力学软件模拟计算发现,Ca^{2+} 在溶液中以 $Ca(OH)^+$ 的形式作为桥梁与捕收剂油酸钠分子中的—COO^- 结合实现石英的上浮,张国范等[24]研究发现 Ca^{2+} 以同样的方式活化钠辉石浮选。Wang[25]利用密度泛函理论 - 分子动力学(DFT - MD)对溶液中 Ca^{2+} 在石英(001)面的吸附形态进行了系统计算,发现 Ca^{2+} 在碱性溶液中主要以 $[Ca(H_2O)_4]^{2+}$ 和 $[Ca(OH)(H_2O)_3]^+$ 的形式存在,石英表面 Si 原子洞位和 O 原子顶位为 Ca^{2+} 的主要吸附点,两者通过 Ca—O 键接触;PDOS 和 Mulliken 电荷分析显示,Ca^{2+} 和石英表面 O 原子从水分子配体中的 O 原子接收电子,Ca 3d—O 2p 是形成 Ca—O 键时的主杂化轨道。

Wang 等[26]研究了锂辉石和绿柱石浮选体系中外加金属离子的作用,发现 Ca^{2+}、Fe^{3+} 对两种矿石的浮选均有显著的活化作用,两种金属离子的活化区间 pH 值分别为 6 ~ 9 和 > 11.6;Ca^{2+}、Fe^{3+} 均可

使锂辉石和绿柱石的 Zeta 电位右移,但 Fe^{3+} 使 Zeta 电位移动的幅度更大。Zhang 等[27]研究了油酸钠体系中 Fe^{3+} 对锂辉石、钠长石和石英可浮性的影响,在无 Fe^{3+} 时三种矿石的可浮性均很差,Fe^{3+} 可明显提高其可浮性;在 pH < 8 时,Fe^{3+} 可使矿石表面的负电性减弱,减小了阴离子捕收剂与矿石间的静电斥力,增加了捕收剂在矿石表面的吸附。Liu 等[28]发现 pH 对 Ca^{2+}、Mg^{2+} 活化锂辉石的效果有显著影响,Ca^{2+}、Fe^{2+} 的最佳活化 pH 值分别为 12.5 和 10.0,与其他人的研究结论一致;在强碱条件下,Ca^{2+}、Mg^{2+} 主要以羟基络离子 $Ca(OH)^{+}$、$Mg(OH)^{+}$ 和 $Ca(OH)_2$、$Mg(OH)_2$ 沉淀的形式吸附在锂辉石表面并作为油酸钠吸附的桥梁,增加捕收剂在锂辉石表面的吸附。

曹钊等[29,30]等研究发现,Cu^{2+}、Ni^{2+} 对绿泥石和蛇纹石有活化作用,两种离子在绿泥石表面的吸附是自发进行的物理吸附过程,吸附量与 pH 值呈正相关关系,Cu^{2+}、Ni^{2+} 吸附使 Zeta 电位右移,并与黄药在绿泥石表面生成金属黄原酸盐;Cu^{2+}、Ni^{2+} 对蛇纹石的活化与绿泥石相似,Cu^{2+}、Ni^{2+} 主要以氢氧化物沉淀的形式吸附在蛇纹石表面,从而活化蛇纹石,在酸性介质中(pH < 6.5)Cu^{2+}、Ni^{2+} 对蛇纹石无活化作用。Fornasiero[31]等也认为 Cu^{2+}、Ni^{2+} 以带正电的羟基络离子的形式吸附在荷负电的利蛇纹石和绿泥石表面,促进了黄药在利蛇纹石和绿泥石上的吸附;且 Cu^{2+} 的活化作用比 Ni^{2+} 强。

周瑜林等[32]通过浮选和 Zeta 电位研究金属离子对一水硬铝石和高岭石浮选行为的影响发现,Na^{+}、K^{+} 和 Fe^{3+} 对高岭石的可浮性和 Zeta 电位影响不大,而 Ca^{2+}、Mg^{2+} 却显著活化了高岭石浮选;Ca^{2+}、Mg^{2+} 降低了两种矿物的电位绝对值,但基本没有改变两种矿物的等电点;在偏中性介质中,Al^{3+} 对高岭石有显著的抑制作用,Al^{3+} 在阴离子捕收剂体系中对红柱石也有抑制作用[33],而对微斜长石有活化作用[34]。

金属离子及其相关组分吸附于硅酸盐表面,使矿物表面电位升高,促进了阴离子捕收剂在硅酸盐表面吸附,活化硅酸盐矿物浮选。金属阳离子对硅酸盐矿物的活化具有选择性,并与金属离子电价数有关,高价金属离子的活化作用一般大于低价金属离子。

3 金属离子对硅酸盐矿物颗粒分散行为的影响

溶液中的金属离子除了对硅酸盐矿物有活化或抑制作用外,有时还因改变矿物的表面电性而影响矿物颗粒的分散行为。

Tang 等[35]通过研究发现,在酸性条件下,溶液中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 通过静电引力吸附在白云母颗粒的基面和棱面,使矿物颗粒间带有同种电荷,增大了分散效果。与之相反,周瑜林等[36]通过 Zeta 电位测试和 DLVO 理论计算,发现 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 在一水硬铝石上的吸附减小了表面电位绝对值并且压缩了双电层厚度,降低了 Zeta 电位绝对值致使一水硬铝石颗粒间排斥力减小,造成强烈聚沉。孙大翔等[37]采用沉降试验方法,研究了 Ca^{2+} 对一水硬铝石、高岭石、伊利石和叶腊石分散性能的影响,结果表明,在碱性条件下,Ca^{2+} 主要以 $Ca(OH)^{+}$ 络离子和 $Ca(OH)_2$ 沉淀的性质吸附在矿物表面,降低了矿物的分散性。王毓华等[38]在碳酸钠和六偏磷酸钠分散体系中,研究 Ca^{2+}、Mg^{2+}、Fe^{2+}、Al^{3+} 和 Fe^{3+} 等金属离子对一水硬铝石、高岭石、伊利石和叶腊石分散行为的影响时发现,金属离子价态对 4 种矿石的分散行为影响大于离子种类,4 种矿石的分散性随金属离子价态和离子浓度增加而变差。Ca^{2+}、Mg^{2+} 对微细粒石英和赤铁矿悬浮体的分散稳定性也有影响,研究表明,Ca^{2+}、Mg^{2+} 对石英和赤铁矿悬浮体稳定性的破坏没有选择性,且 Ca^{2+}、Mg^{2+} 浓度越高对悬浮体稳定性的破坏作用越大;Ca^{2+}、Mg^{2+} 主要以沉淀的形式吸附在矿物表面,并很可能通过氢氧化物沉淀的桥连作用造成颗粒聚沉[39]。

与金属离子对硅酸盐矿物浮选行为影响的选择性不同,金属离子对硅酸盐矿物颗粒分散行为一般没有选择性,而仅与金属离子价态、浓度有关,高价态、高浓度离子对矿物颗粒的分散或聚沉作用强于低价态、低浓度金属离子。

4 金属离子不利影响的消除方法

对于在浮选体系中起活化或辅助抑制作用的金属离子应当加以利用,而对于干扰浮选及对浮选带来不利影响的金属离子应该予以去除。

在黄铁矿和滑石浮选体系中,矿浆中的 Ca^{2+} 会吸附在两种矿石表面,使羧甲基纤维素在两种矿石

表面均发生吸附,削弱了羧甲基纤维素的选择性。Jin[6]在对消除 Ca^{2+} 干扰的研究中发现,在 pH 值为 6 ~ 10 区间,体系中外加碳酸钠可消除了 Ca^{2+} 对黄铁矿的抑制作用,而对滑石的抑制没有影响,进一步的检测发现碳酸根可以促进 Ca^{2+} 在滑石表面吸附。孙大翔[37]发现碳酸钠和三聚磷酸钠均可以去除铝土矿体系中的 Ca^{2+},但两者的机理不同:碳酸钠主要与 Ca^{2+} 反应生成碳酸钙沉淀,而三聚磷酸钠则与 Ca^{2+} 形成稳定的环状内络物。谢兴中[19]在褐铁矿与石英正浮选分离中使用六偏磷酸钠与铁离子络合,消除铁离子对石英的活化作用。

有机螯合剂因其分子多样性、选择性强等优点也被用来消除金属离子的干扰。Lelis[13]利用 EDTA 与石英 - 赤铁矿浮选体系中的 Mn^{2+} 发生络合,消除了 Mn^{2+} 对石英、赤铁矿的抑制作用。吴卫国[20]研究发现有机螯合剂柠檬酸、酒石酸、草酸、EDTA 和茜素红 S 都能够与石英表面特性吸附的 Fe^{3+} 离子螯合,使石英表面失去吸附油酸钠的活性点,消除 Fe^{3+} 对石英的活化作用。

除以上所述通过生成沉淀或螯合物消除金属离子的影响外,还可以向体系中添加特定药剂屏蔽金属离子的干扰。硅线石和微斜长石浮选体系中的 Al^{3+} 在两种矿石表面的特性吸附造成分离困难,外加 Fe^{3+} 在增加硅线石表面 Zeta 电位的同时降低了微斜长石表面的 Zeta 电位,进一步的 XPS 分析发现 Fe^{3+} 降低了微斜长石表面 Al^{3+} 的化学活性,对 Al^{3+} 活化微斜长石有屏蔽作用[15]。崔萌萌[40]研究发现,对于石英 - 菱锌矿浮选,优先加入水玻璃或六偏磷酸钠可以有效屏蔽 Ca^{2+}、Zn^{2+}、Cu^{2+} 对石英的活化并可有效抑制石英,同时菱锌矿保持良好的可浮性。

通过上述研究,对于金属离子不利影响的消除方法可以总结为沉淀、络合和屏蔽。沉淀法最为彻底,直接将金属离子从矿浆中去除,但要防止生成的沉淀吸附在矿物表面,对浮选产生二次干扰。络合和屏蔽法并未将金属离子从矿浆中彻底去除,而是阻断了金属离子在硅酸盐矿物表面的吸附,因此络合剂或屏蔽剂的选择性非常重要。

5　结 论

(1)矿浆中金属离子在不同的 pH 值条件下和捕收剂体系中对矿石的浮选行为的影响规律不同。金属阳离子及其羟基络合物在矿物表面吸附时,在阳离子捕收剂体系中对矿物表现为抑制作用,而在阴离子捕收剂体系中则为活化作用,金属离子氢氧化物沉淀一般亲水,对矿物浮选起抑制作用。

(2)矿浆中金属离子浓度过高会消耗浮选药剂,恶化浮选效果,可以通过调节 pH 值或添加碳酸钠、金属离子络合剂等方法消除离子对浮选的影响。

(3)金属离子通过增大或降低矿物表面 Zeta 电位绝对值改变颗粒间的静电斥力促使颗粒分散或聚沉,或者以金属氢氧化物沉淀的桥连作用促使颗粒聚沉。

(4)金属离子对矿物活化或抑制具有选择性,而对矿物分散行为无选择性,仅与金属价态数有关。

参考文献:

[1] Fuerstenau M C, Miller J D, Pray R E, et al. Metal ion activation in xanthate flotation of quartz[J]. Transaction of American Institute of Mining, Metallurical and Petroleum Engineering, 1965, 232: 359 - 365.

[2] 邓久帅. 黄铜矿流体包裹体组分释放及其与弛豫表面的相互作用[D]. 昆明:昆明理工大学,2013.

[3] 刘谷山,冯其明,欧乐明,等. 铜离子和镍离子对滑石浮选的影响及作用机理[J]. 硅酸盐学报,2005(8):1018 - 1022.

[4] 卢佳,高惠民,金俊勋,等. 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(6):1311 - 1315.

[5] 何小民,邓海波,朱海玲,等. 金属离子对红柱石与绢云母可浮性的影响[J]. 矿冶工程,2012(2):55 - 57,61.

[6] Jin S, Shi Q, Feng Q, et al. The role of calcium and carbonate ions in the separation of pyrite and talc[J]. Minerals Engineering, 2018, 119: 205 - 211.

[7] Jin S, Shi Q, Li Q, et al. Effect of calcium ionic concentrations on the adsorption of carboxymethyl cellulose onto talc surface: flotation, adsorption and AFM imaging study[J]. Powder Technology, 2018, 331: 155 - 161.

[8] Burdukova E, Leerdam G C V, Prins F E, et al. 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.

[9] Feng Q M, Feng B, Lu Y P. 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.

[10] 冯其明,刘谷山,喻正军,等. 铁离子和亚铁离子对滑石浮选的影响及作用机理[J]. 中南大学学报(自然科学版),2006(3):476 - 480.

[11] 冯博,汪惠惠,王鹏程. 铜离子和镍离子对绿泥石的抑制作用及机理[J]. 硅酸盐通报,2015(5):1237 - 1240,1245.

[12] 刘星,张晋霞,徐亮,等. 金属离子对赤铁矿、石英、绿泥石可浮性的影响[J]. 西部探矿工程,2016(7):93 – 96.
[13] Lelis D F, Leão V A, Lima R M F. Effect of EDTA on quartz and hematite flotation with starch/amine in an aqueous solution containing Mn^{2+} ions[J]. REM: Int. Eng. J., Ouro Preto, 2016, 69(4): 479 – 485.
[14] 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(3):362 – 365.
[15] 张琪,方和平. Fe^{3+} 对 Al^{3+} 活化微斜长石产生屏蔽的机理[J]. 中国有色金属学报,1999(3):606 – 609.
[16] 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.
[17] 孙传尧,印万忠. 硅酸盐矿物浮选原理[M]. 科学出版社,2001.
[18] Ruan Y, Zhang Z, Luo H, et al. Effects of metal ions on the flotation of apatite, dolomite and quartz[J]. Minerals, 2018, 8(4):141.
[19] 谢兴中. 褐铁矿与石英正浮选分离及其机理研究[J]. 矿产保护与利用,2017(5):38 – 43.
[20] 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.
[21] Kou J, Xu S, Sun T, et al. A study of sodium oleate adsorption on Ca^{2+} activated quartz surface using quartz crystal microbalance with dissipation[J]. International Journal of Mineral Processing, 2016, 154: 24 – 34.
[22] Feng Q, Wen S, Zhao W, et al. Effect of calcium ions on adsorption of sodium oleate onto cassiterite and quartz surfaces and implications for their flotation separation[J]. Separation and Purification Technology, 2018, 200: 300 – 306.
[23] Hao H, Li L, Yuan Z, et al. Molecular arrangement of starch, Ca^{2+} and oleate ions in the siderite – hematite – quartz flotation system[J]. Journal of Molecular Liquids, 2018, 254: 349 – 356.
[24] 张国范,鄢代翠,朱阳戈,等. 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(3):561 – 567.
[25] Wang X, Liu W, Duan H, et al. The adsorption mechanism of calcium ion on quartz(101) surface: A DFT study[J]. Powder Technology, 2018, 329: 158 – 166.
[26] Wang YH, Yu FS. Effects of metallic ions on the flotation of spodumene and beryl[J]. Journal of China University of Mining and Technology, 2007, 17(1): 35 – 39.
[27] Zhang J, Wang W, Liu J, et al. Fe(III) as an activator for the flotation of spodumene, albite and quartz minerals[J]. Minerals Engineering, 2014, 61: 16 – 22.
[28] Liu W, Zhang S, Wang W, et al. The effects of Ca(II) and Mg(II) ions on the flotation of spodumene using NaOL[J]. Minerals Engineering, 2015, 79: 40 – 46.
[29] 曹钊,张亚辉,孙传尧,等. 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(2):506 – 510.
[30] 曹钊,孙传尧,张亚辉,等. Cu(II)、Ni(II)离子对绿泥石的活化作用机理研究[C]. 南宁:全国矿产资源综合利用学术会议,2013.
[31] 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 – 2): 75 – 81.
[32] 周瑜林,王毓华,胡岳华,等. 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(2): 268 – 274.
[33] 董宏军,陈荩,毛钜凡. 金属离子对红柱石的吸附与活化[J]. 有色金属,1996(2):35 – 39,24.
[34] 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):34 – 37.
[35] Tang J, Zhang Y, Bao S. The effect of Ca^{2+} and Mg^{2+} on the dispersion and focculation behaviors of muscovite particles[J]. Minerals, 2016, 6(3): 93.
[36] Zhou Y L, Hu Y H, Wang Y H. Effect of metallic ions on dispersibility of fine diaspore[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(5): 1166 – 1171.
[37] 孙大翔,王毓华,周瑜林. 钙离子对铝土矿选择性絮凝的影响及消除的试验研究[J]. 矿冶工程,2010(5):34 – 39.
[38] 王毓华,陈兴华,周瑜林. 金属离子对细粒铝硅酸盐矿物分散行为的影响[J]. 金属矿山,2007(5):38 – 43.
[39] 方启学. 钙镁对微细矿粒分散稳定性的影响及其机理研究[J]. 国外金属矿选矿,1998(6):42 – 45.
[40] 崔萌萌. 菱锌矿与石英浮选分离中难免离子的影响及消除[D]. 长沙:中南大学,2012.

引用格式:李明阳,胡义明,皇甫明柱,等. 金属离子对硅酸盐矿物浮选行为影响的研究进展[J]. 矿产保护与利用,2018(3):61 – 66.
LI Mingyang, HU Yiming, HUANGFU Mingzhu, et al. Research on the effects of metal Ions on silicates flotation[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2018(3):61 – 66.