

综合评述

典型金属离子活化矿物浮选机理研究进展

余安美¹, 丁湛¹, 李颀¹, 袁加巧¹, 柏少军^{1,2}

1. 昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南 昆明 650093;
2. 省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 云南 昆明 650093

中图分类号: TD923¹.14 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2023)04-0114-09
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2023.04.013

摘要 分析了典型金属离子(Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Al^{3+})对矿物浮选行为的影响和金属离子活化矿物浮选的机理,系统地评述了金属离子活化矿物的优缺点,并对金属离子对矿物的活化能力进行了比较。最后指出强化金属离子活化机理的基础理论研究、寻找绿色的新型金属离子活化剂是本领域未来研究的重点。本文可为矿物浮选新型活化剂的研发提供一定的参考。

关键词 金属离子; 矿物浮选; 活化机理; 活化能力

0 引言

矿物表面与捕收剂的作用强度和选择性是决定矿物可浮性的重要因素之一。浮选过程中,通常添加特定的金属离子与矿物表面发生作用,为后续捕收剂的吸附提供活性位点,达到提高矿物可浮性的目的。 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 等典型的金属离子可以活化多种矿物,如黑钨矿、钛铁矿、金红石和锡石等。众所周知,阴离子捕收剂难以浮选纯净的石英^[1],但在金属离子存在时,石英能够被显著活化^[2-4]。在黄原酸盐体系中,异极矿的天然可浮性差,添加 Cu^{2+} 或 Pb^{2+} 可强化异极矿的硫化过程,增强矿物的疏水性^[5]。复杂的浮选体系中,一些矿物学因素(如晶格杂质、矿物溶解和流体包裹体的释放等)和矿浆环境(如浮选药剂、水质、磨矿介质等)是金属离子的重要来源,这些离子通常会影响矿物浮选行为^[6]。金属离子对矿物的活化具有选择性,如锆石和锡石的可浮性都较低,但 Fe^{3+} 可以选择性活化锆石,从而使锡石易于与锆石分离^[7]。近年来,高效新型活化剂的研发成为矿物加工浮选领域的研究热点之一。因此,本文总结了典型金属离子对矿物浮选活化的机理,并比较了不同种类金属离子在不同价态下的活化能力,旨在为矿物浮选活化剂的高效研发提供一定的借鉴。

1 典型金属离子对矿物表面的浮选活化行为及机理

浮选体系中,金属离子的引入通常会与矿物表面发生交互作用,从而影响矿物浮选行为。典型的金属离子包括 Na^+ 、 K^+ 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等。

1.1 Na^+ 和 K^+ 对矿物表面的活化行为及机理

一般来说,一价的金属离子对矿物的浮选行为影响较小^[8]。如 Na^+ 和 K^+ 对一水硬铝石和高岭石的可浮性影响很小^[9],但达到一定浓度时,会活化黄铜矿。王亮等人^[10]发现, Na^+ 作用后的黄铜矿表面接触角无明显变化,但黄铜矿回收率却提高约20个百分点。文献指出高浓度 Na^+ 离子不仅阻碍气泡兼并,还能影响矿粒表面荷电性能,减小气泡到达矿物表面的能量壁垒,进而促进气泡-颗粒附着。众多研究显示含有 Na^+ 和 K^+ 离子的起泡剂溶液会产生更小的气泡,泡沫黏度和稳定性都有所提高^[11-18]。

1.2 Pb^{2+} 对矿物表面的活化行为及机理

铅离子对多种矿物(钛铁矿、菱锌矿、白钨矿、金红石、石英、锡石、异极矿和闪锌矿等)具有活化作用。在 $\text{pH}=5\sim 8$ 下,铅离子使油酸钠体系中钛铁矿的回收率提高了18个百分点^[19],也能增大辛基羟肟酸(OHA)

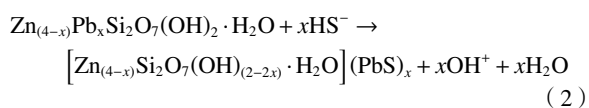
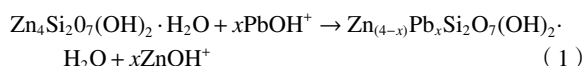
收稿日期: 2023-04-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(52164021)

作者简介: 余安美(1998—),女,硕士研究生,研究方向为浮选理论与工艺。E-mail: yuanmei199805@126.com。

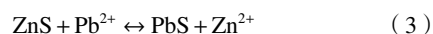
通信作者: 柏少军(1983—),男,教授,博士生导师,研究方向为浮选理论与资源综合利用。E-mail: baishaojun830829@126.com。

体系下钛铁矿的接触角^[20]。Li等^[20]发现铅离子形成的 $\text{Pb}(\text{OH})^+$ 与铁羟基化合物通过脱水反应增加了OHA在钛铁矿上的吸附位点,从而提高矿物可浮性。 Pb^{2+} 能促使菱锌矿浮选回收率从50%提高到76%,原因在于 Pb^{2+} 或其羟基络合物与矿物表面的羟基化合物相互作用形成 $-\text{O}-\text{Pb}$ 结构,促进阴离子捕收剂在矿物表面的吸附^[21]。此外, Pb^{2+} 可以与白钨矿表面 $\text{W}-\text{O}$ 键结合形成 $\text{W}-\text{O}-\text{Pb}^+$ 结构,增加矿物表面活性,在pH值为9~10时白钨矿的回收率达到最大值,还可以形成铅-水玻璃聚合物加强对脉石矿物的抑制^[22]。有研究者提出钨矿的另一种活化机理,即铅离子与捕收剂发生反应生成 Pb -有机配合物并吸附到矿物表面。铅离子与捕收剂反应生成新的配合物,并且混合加药的效果明显优于顺序加药。比如 $\text{Pb}-\text{BHA}$ (铅-苯羟肟酸)配位捕收剂使钨的综合回收率提高约13个百分点,具有优越的捕收性能^[23-26]。 Pb^{2+} 显著提高了水杨基羟肟酸(SHA)在金红石上的吸附量。 Pb^{2+} 在溶液中水解后生成 $\text{Pb}(\text{OH})^+$,并与金红石表面的 $\text{Ti}-\text{OH}$ 相互作用形成配合物 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Pb}^+$,进而提高SHA在金红石上的吸附量^[27]。Feng等^[28]发现铅离子处理后锡石的回收率在pH为7~10下提高了12.12个百分点,推测锡石表面活性位点数量的增加是由于溶液中水解的 $\text{Pb}(\text{OH})^+$ 与锡石表面的 $\text{Sn}-\text{OH}$ 相互作用,形成络合物 $\text{Sn}-\text{O}-\text{Pb}^+$ 。在pH值4~8范围内 Pb^{2+} 对石英有一定的活化作用,氢氧化物沉淀或羟基络合物是其活化石英的有效组分^[29],Liu等^[3]通过AFM和SEM检测手段证实 Pb^{2+} 活化石英的原因之一是溶液中生成的 $\text{Pb}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$ 沉淀在矿物表面发生吸附,增加了捕收剂的吸附位点。然而在浮选溶液中,常常是几种离子同时存在,此时金属离子的活化吸附形式与介质的pH有关。欧乐明等^[30]研究金属离子对石英浮选行为的影响时认为弱酸条件下 Pb^{2+} 主要以 PbOH^+ 形式存在,强碱条件下 $\text{Pb}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ 为优势组分。因此,介质的pH将决定何种优势组分及其吸附对矿物表面的活化作用。在弱酸性条件下,活化优势组分为铅离子及其羟基络合物,在碱性条件下,活化实体是氢氧化铅^[31]。碱性条件下,异极矿获得约70%的回收率,并且铅离子在异极矿的表面会发生如下反应^[32]:

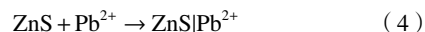


Pb^{2+} 可以在pH值8~10范围内与硫化后的异极矿表面的 Zn^{2+} 发生置换作用而生成 PbS ,促进黄药在矿物表面的吸附,使异极矿的回收率超过90%。在 $\text{Na}_2\text{S}-\text{Pb}(\text{II})$ 硫化过程中, S^{2-} 及 $\text{Pb}(\text{II})$ 几乎全部由溶液转移到矿物表面生成 PbS ,提高了矿物的可浮性^[33]。

Pb^{2+} 对闪锌矿有较强的活化效果,使闪锌矿回收率达到80%以上^[34]。在酸性条件下,一些研究者认为铅离子活化闪锌矿的机理类似于离子交换^[35-36],即铅离子可以置换矿物表面的本体金属离子,直接与闪锌矿表面的 Zn 原子交换,形成 PbS ,其中的化学反应为^[37]:



然而由于铅原子半径较大难以与其他离子发生取代反应,有研究者认为铅离子活化机理可能以金属离子吸附为主:



另有研究表明,在碱性条件下, $\text{Pb}(\text{OH})^+$ 与矿物表面发生的化学吸附是提高矿物可浮性的主要因素,同时也会有离子交换反应发生。 Pb 活化闪锌矿是一种离子交换和 Pb -氧化物吸附的混合活化机制,通过离子交换机制形成的 PbS 不仅分布在闪锌矿最外层表面,而且能扩散到闪锌矿体相中^[38]。唐箫琴等人^[39]证实了 PbOH^+ 吸附比 Pb^{2+} 取代活化在能量上更容易发生,且 Pb^{2+} 替换活化会造成表面几何结构变形较大,不利于表面稳定。

铅离子多在阴离子捕收剂体系(pH=6~11)中具有良好的活化作用。目前铅离子的活化机理主要有三种:第一种为吸附溶液中游离 OH^- 的铅离子与矿物表面的氢氧根反应,增加矿物表面的活性位点,促进后续捕收剂的吸附。Fuerstenau等^[40]认为,矿物表面吸附的羟基金属络合物是活化矿物的主要组分。第二种活化机理认为,铅离子直接与矿物表面的 OH^- 反应,形成氢氧化物沉淀并吸附在矿物表面上。王淀佐等人^[41]认为金属离子形成的氢氧化物沉淀及其在矿物表面的吸附是金属离子活化矿物的主要原因。第三种活化机理认为^[42],铅离子与捕收剂发生反应生成 Pb -有机配合物并吸附到矿物表面是铅离子活化矿物的主要因素。浮选过程中 Pb^{2+} 的主要作用包括:(1)与矿物表面发生离子交换作用,或者在矿物表面生成氢氧化铅沉淀;(2)与捕收剂发生作用,形成沉淀或络合物;(3)在液相中发生电离、水解或生成沉淀。

然而过多的 Pb^{2+} 会消耗硫化剂和捕收剂,导致矿物回收率下降以及尾矿中重金属铅超标,使得尾矿水难以处理。因此, Pb^{2+} 离子在浮选矿浆中的浓度需要严格控制。基于 Pb -捕收剂配合物的浮选新工艺可以实现尾水和精矿水的高效循环,减少抑制剂的添加,有利于环境保护和选矿成本的降低。在今后的研究中应重视金属离子与捕收剂的综合研究,以寻求新型高效捕收剂的突破。

1.3 Cu^{2+} 对矿物表面的活化行为及机理

Cu^{2+} 离子是许多矿物(如锡石、白云母、萤石、石英、铁闪锌矿、毒砂、闪锌矿和黄铁矿等)浮选常用的活化剂。在pH=2~7.4,苯乙烯膦酸(SPA)浮选体系

中, Cu^{2+} 使锡石的浮选回收率提高 11 百分点^[43]。汪泰等人^[44]在研究水杨羟肟酸体系(pH 值为 7.2)中 Cu^{2+} 活化锡石时得出: 锡石表面会形成羟基化亲水表面, 降低了锡石的可浮性, 当 Cu^{2+} 加入后, 溶液中 $\text{Cu}(\text{OH})^+$ 等优势组分取代 OH 上的 H^+ 或者与 OH 结合, 实现了锡石表面去羟基化和增加 Cu 和 Sn 活性质点数目, 强化 SHA 的化学吸附作用。具体过程为: (1) 直接吸附作用, Cu^{2+} 与锡石羟基化表面作用形成 $-\text{Cu}-\text{O}-\text{Sn}$ 活性组分, SHA 直接与该活性组分和 Sn 位点结合, 生成稳定的五元环螯合物; (2) 间接吸附作用, Cu^{2+} 和 SHA 预组装形成金属有机配合物, 再与锡石表面发生吸附。上述联合作用最终实现锡石疏水上浮。pH=12 时, Cu^{2+} 使白云母回收率得到提高的主要原因在于溶液中油酸根离子与吸附在白云母表面的 $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ 作用, 形成了疏水的油酸铜^[45]。在 pH=8~10 经 Cu^{2+} 活化后的萤石回收率达到 96%, 石英上升至 94.85%。 Cu^{2+} 对萤石和石英有相似的活化机制, 即 Cu^{2+} 的活化组分是羟基络合物或氢氧化物沉淀, 该活化组分在矿物表面发生作用, 促进捕收剂的吸附。酸性条件下, Cu^{2+} 主要以 Cu^{2+} 和 $\text{Cu}(\text{OH})^+$ 的形式存在, 碱性条件下, Cu^{2+} 主要以 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀形式存在^[4,30,46]。邓久帅等^[47]发现, 在 6 min 内, 黄铜矿表面吸附了 99.8×10^{-6} mol/L 的铜离子, 并提出了铜离子活化诱导模型的两种路径: 一是矿浆中铜离子与黄原酸根离子反应生成黄原酸铜, 黄原酸铜与矿物表面的硫原子吸附, 形成疏水性表面。二是矿浆中的铜离子首先与矿物表面的 S 活性位点发生作用, 生成 Cu_xS_y 物质, 捕收剂再与 Cu 基硫化物作用生成疏水性表面^[48]。张芹等人^[49]以乙基黄药(EX)为捕收剂时, 发现在整个 pH 范围内 Cu^{2+} 能将铁闪锌矿的可浮性提高到 95% 以上, 并且矿粒表面生成了乙基黄原酸铜(CuEX)。铜离子活化闪锌矿遵循离子交换机制, 通常由式(5)表示:



Cu^{2+} 活化闪锌矿的方式由矿浆 pH 决定。在酸性条件下, Cu^{2+} 的活化产物及机理目前尚无统一论。目前, 普遍认为 Cu^{2+} 与矿物发生取代反应和氧化还原反应是活化硫化矿物的主要原因。 Cu^{2+} 取代闪锌矿表面上的 Zn^{2+} , 生成铜硫化物, 铜硫化物再与黄药类捕收剂生成稳定的黄原酸铜或双黄药, 使闪锌矿表面疏水。活化产物为 CuS (铜蓝)和 Cu_2S (辉铜矿), 即 Cu^{2+} 取代闪锌矿表面上的 Zn^{2+} 被还原为 $\text{Cu}(\text{I})$, 活化产物可表示为 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{S}$ 。随后有研究指出: 当闪锌矿处于高电位下活化产物类似 CuS , 低电位时产物为 Cu_2S ; 在弱氧条件下活化产物很可能为多硫化物, 在缺氧的条件下活化产物与铜蓝相似, 而在氧饱和条件下活化产物为铜的多硫化物(Cu_2S_5 和 Cu_2S_6)^[50-54]。碱性环境下, Cu^{2+} 与溶液中的 OH 作用首先形成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 胶体, 并进一步转化为 CuS 。在特定条件下 CuS 将会生成更稳定

的 Cu_2S 、 S^0 或多硫化物(S_n^{2-})等形式活化闪锌矿^[55-56]。 Cu^{2+} 活化闪锌矿时都会表现出氧化性, 即 $\text{Cu}(\text{II})$ 会转变为 $\text{Cu}(\text{I})$, 而 S^{2-} 会被氧化成 S_n^{2-} 或 S^0 等^[57]。有研究表明, 当 pH 值为 6.35 时, Cu^{2+} 使黄铁矿浮选回收率达到 91.35%^[58], Cu^{2+} 对黄铁矿的活化机理类似于闪锌矿, 也是一个氧化还原过程。 Cu^{2+} 吸附在黄铁矿表面的硫活性位点上, 被还原为 Cu^+ , 且伴随着表面 S 原子的氧化^[59-60]。戴普林等^[61]的研究结果表明: 丁基黄药(BX)在 Cu^{2+} 活化毒砂(001)表面的吸附能力高于纯净毒砂(001)表面, 并且最稳定的吸附构型为 BX 的两个 S 原子和一个吸附在毒砂表面的 Cu 原子形成螯合结构。

铜离子在阴离子捕收剂体系(pH=7~11)中具有一定的活化作用。 Cu^{2+} 可以通过吸附或者取代作用改变矿物的羟基化表面, 增加矿物表面的活性质点, 其活化机理主要分为: (1) 在矿物表面生成铜羟基络合物或氢氧化物沉淀, 通过直接或间接作用吸附在矿物表面; (2) 与捕收剂发生作用, 形成沉淀或络合物; (3) 与矿物表面发生氧化还原作用, 将 $\text{Cu}(\text{II})$ 转变为 $\text{Cu}(\text{I})$, 且伴随着 S 原子的氧化。

Cu^{2+} 活化效果受温度影响较大, 其次过量的 Cu^{2+} 会弱化矿物表面与捕收剂的静电吸附作用和消耗部分捕收剂, 对矿物浮选产生一定的抑制作用^[30,45,62-63]。因此, 开发矿浆中铜离子浓度的实时检测手段, 以及寻找不受温度影响的高效绿色的活化剂, 是如今选矿行业的一个挑战。

1.4 Ca^{2+} 对矿物表面的活化行为及机理

Ca^{2+} 离子可以活化石英^[64]、蓝晶石^[65]、白云石^[66]和闪锌矿^[67]等矿物。pH 为 10~12 时, Ca^{2+} 离子使油酸钠体系中石英的回收率增至 90% 以上^[64]。郭玉^[68]和石云良^[69]等人研究指出, 在碱性体系中吸附在石英表面的 $\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ 与阴离子捕收剂发生物理吸附, 从而活化石英浮选。但丛金瑶等人^[70]的研究结果表明: 碱性条件下, $\text{Ca}(\text{OH})^+$ 是油酸钠体系中钙离子活化石英的主要活性成分, 而 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 沉淀会抑制石英浮选。刘荣祥等^[71]认为, 在碱性溶液中石英表面的羟基失去质子, 以 $-\text{O}^-$ 与一价羟基钙配位, 生成 $\text{Si}-\text{O}-\text{Ca}-\text{OH}$ 键, 成为石英的活化位点, 它与阴离子捕收剂发生物理吸附, 从而提高石英可浮性。在十二胺(6.5×10^{-5} mol/L)为捕收剂时, 钙离子使蓝晶石的回收率上升到 80%。原因在于羟基络合物存在使蓝晶石的零电点向低 pH 方向发生移动, 使十二胺的静电吸附力增强^[65]。在 pH 为 8~10, F 和 CO_3^{2-} 混合体系中, Ca^{2+} 能活化白云石^[72]。王宇斌等^[73]认为, 碱性溶液中 Ca 组分(Ca^{2+} 、 $\text{Ca}(\text{OH})^+$ 和 $\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{s})}$)首先吸附在白云母表面, 油酸根离子与吸附在白云母表面的 Ca 组分作用, 形成了疏水性的油酸钙, 使得白云母活化。当无 Cu^{2+} 存在时, Ca^{2+} 在 pH=8~10 时能够以 $\text{Ca}(\text{OH})^+$ 的形式与闪锌矿表面发生作用, 促进闪锌

矿表面与黄药的作用,有利于闪锌矿的浮选^[67]。

钙离子多在 pH 为 8~12 时且阴离子体系中具有活化作用。其活化机理至今仍存在争议,以羟基络合物或氢氧化物沉淀吸附增加矿物活性位点为主。矿浆复杂环境会导致钙离子在矿物表面的作用效果发生改变。如 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 浮选体系中, Ca^{2+} 将抑制矿物浮选,然而在 F^- 和 CO_3^{2-} 混合体系中, Ca^{2+} 对矿物有活化作用; Cu^{2+} 存在与否也决定 Ca^{2+} 对闪锌矿是否有活化作用^[72,74]。因此,寻找作用稳定、适应性强的活化剂是亟需解决的问题。

1.5 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 对矿物表面的活化行为及机理

Fe^{3+} 可以提高多种矿物的可浮性,如石英、白云石和独居石等。浮选石英时,在加入 7×10^{-4} mol/L 的 Fe^{3+} 后,其回收率达到了 94.23%^[75];欧乐明等人^[76] 认为 Fe^{3+} 在碱性体系中呈羟基络合物和氢氧化物沉淀形式吸附在石英表面,使捕收剂的吸附活性位点增加。少量 Fe^{3+} 让白云石的疏水性增强,其接触角增大近 30° ^[77]。王宇斌等^[78] 研究发现,白云母疏水性的提高是由于溶液中的铁络合物与油酸根发生化学反应生成疏水的油酸铁。Zheng 等^[79] 认为 Fe^{3+} 与独居石表面的表面 O 原子反应形成独居石- $\text{O}_{\text{surf}}\text{-Fe}$ 基团是捕收剂吸附的新活性位点。Zeng 等^[80] 通过 FTIR 分析和 X 射线光电子能谱(XPS)得出“矿物- $\text{Fe}^{3+}\text{-COO}^-$ ”的形成是 Fe^{3+} 在碱性溶液中能以 NaOL 为捕收剂活化矿物浮选的重要原因。

Fe^{3+} 活化方式主要分为:一是 Fe^{3+} 生成羟基络合物或氢氧化物沉淀吸附在矿物表面,增加捕收剂的吸附量;二是 Fe^{3+} 直接与矿物晶格中的原子作用,以化学吸附的方式与矿物表面作用。

然而, Fe^{3+} 对矿物的选择性较差^[81-82],如 Fe^{3+} 与锂辉石表面发生选择性相互作用改变了矿物在溶液中的 Zeta 电位,有利于阴离子捕收剂的吸附。在浮选体系中, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 优先与锂辉石反应,而 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 优先与长石和石英反应。其活化物种是由矿物的种类决定的。对石榴石,铁羟基络合物为主要活化组分;对石英,表面铁的氢氧化物沉淀为主要活化组分^[83]。

Al^{3+} 对长石、绿帘石和石英具有活化作用。曾维伟等^[84] 证实了 Al^{3+} 以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 形式吸附在矿物表面,促使油酸钠在矿物表面的吸附,活化了长石和绿帘石。陈例全等^[85] 认为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀是活化石英的主要成分。

Al^{3+} 的活化机理与 Fe^{3+} 的相似,主要是以离子羟基化合物或氢氧化物沉淀的形式吸附改变矿物的可浮性。

在多组元矿物浮选体系中,每种矿物被金属离子活化的成分可能有所不同,如对石榴石,羟基络合物为主要活化组分;对石英,表面金属氢氧化物沉淀为主要活化组分^[83],然而,这两种活化组分可能在溶液中同时存在,因此某些金属离子对矿物活化的选择性差,

导致浮选结果不理想。另一方面金属离子浓度过高反而会抑制目的矿物的浮选^[77]。因此,如何强化多组元矿物浮选体系中金属离子活化的选择性是本领域研究的重点和难点。

2 典型金属离子对矿物表面的活化规律及活化能力

一些金属离子通常在弱酸性或碱性阴离子捕收剂体系中具有活化作用。金属离子及其相关组分吸附于矿物表面,增大其表面电性,增加阴离子捕收剂与矿物表面的静电引力,促进捕收剂在矿物表面吸附,或金属离子及其羟基络合物直接与捕收剂阴离子反应或发生置换和氧化还原反应,使矿物被活化。陈苾等人^[86-88] 归纳出金属离子的活化形式与金属离子所带电荷和离子半径大小有关,对于高电价、小半径离子的有效活化组分是氢氧化物沉淀,反之是羟基络合物。其次,金属离子一般是低价金属离子通过物理吸附,而高价金属离子通过化学吸附活化矿物表面。因此,高价金属离子的活化作用一般大于低价金属离子。

通过被吸附金属离子的内层电子的结合能、所形成化学键的布居分布值及键长、作用前后的接触角变化、金属离子化合物溶度积常数等可以判断金属离子的活化能力。被吸附金属离子的内层电子的结合能越高,矿物对该金属离子的吸附能力越强,该离子对矿物活化影响也就越大^[89]。如表 1 示, Fe^{3+} 活化石英的结合能 ($\text{Fe } 2p$) 强于 Ca^{2+} 的结合能 ($\text{Ca } 2p$), 即 Fe^{3+} 比 Ca^{2+} 有更强的活化作用^[71]。另外,计算各离子在矿物表面发生吸附后形成的化学键布居分布值及键长可以判断成键的类型及强弱。从表 2 可以看出, Fe 的布居分布值均大于 Ca、Al 的布居分布数,且位于 0~1 之间,表明吸附后铁原子与矿物表面形成的化学键中有一定的共价键组分, Al 原子次之, Ca 原子最小;其次 Fe 原子较 Al 原子的键短,则 Fe 原子键强,推断锂辉石表面吸附强度由大到小依次为 Fe、Al、Ca^[90]。经 Cu^{2+} 活化后的接触角变化大于 Pb^{2+} , 如表 3。推断 ZnS 表面生成的 CuS 还可能通过氧化还原反应生成不同程度的 CuS_2 和元素 S。因此,表面 Cu^{2+} 可与乙基黄药生成比 Pb^{2+} 更稳定的黄原酸铜络合物,对 ZnS 的活化效果明显优于 Pb^{2+} ^[91]。从表 4 可以看出, PbS 和 CuS 的 pK_{sp} 值最大,故 Pb(II) 和 Cu(II) 应很容易在矿物表面生成 PbS 和 CuS, 再与阴离子捕收剂作用后生成 PbX_2 或 CuX_2 疏水性膜。 PbOH^+ 和 $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$ 也会在矿物表面吸附,由于 PbX_2 和 CuX_2 的 pK_{sp} 值较 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 要大得多,所以在吸附后需要能量发生交换吸附生成 PbX_2 或 CuX_2 。 $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$ 发生交换吸附所需的能量较与 $\text{Pb}(\text{OH})^+$ 发生交换吸附相对要大,时间要长。因此, Pb^{2+} 的活化作用较 Cu^{2+} 要强^[92]。

金属离子的内层电子的结合能越高,化学键的布居分布值愈大,键长愈短,接触角越大,金属离子的

表 1 石英在不同作用体系中元素的原子轨道结合能^[71]

Table 1 Atomic orbital binding energy of elements interacting with quartz and different reagents

作用体系	Si 2p	Si 2s	Ca 2p	Fe 2p
	结合能/eV	结合能/eV	结合能/eV	结合能/eV
石英	103.83	154.87	—	—
SDS	—	—	—	—
石英+SDS	103.86	154.67	—	—
石英+Ca ²⁺ +SDS	103.21	154.13	346.93	—
石英+Fe ³⁺ +SDS	103.04	154.01	—	711.16

表 2 金属原子与锂辉石矿物表面吸附后成键的布居分布值及键长^[90]

Table 2 Bond population and bond length of metal atom with oxygen on spodumene surface

化学键	布居分布值	键长/nm
Ca-O1	0.09	0.205 3
Ca-O2	0.02	0.233 7
Al-O1	0.15	0.174 6
Al-O2	0.02	0.259 1
Fe-O1	0.25	0.182 2
Fe-O2	0.17	0.194 1

(O1, O2分别表示在锂辉石晶胞(110)面不同的O原子)

表 3 ZnS 与 Cu²⁺和 Pb²⁺作用前后接触角^[91] /(°)Table 3 Contact angle of ZnS before and after interaction with Cu²⁺and Pb²⁺

Contact angle /°	ZnS+Cu ²⁺	ZnS+Pb ²⁺	ZnS
$\theta_{\text{左}}$	35.2	24.6	18.9
$\theta_{\text{右}}$	36.8	26.4	18.9

表 4 Cu、Pb 化合物溶度积常数^[92]

Table 4 Solubility product constant of Cu and Pb compounds

化合物名称	pK _{sp}
PbS	27.9
CuS	35.2
Pb(OH) ₂	15.1
Cu(OH) ₂	14.0
PbX ₂	18.0
CuX ₂	26.3

pK_{sp} 愈大, 活化能力就愈强。

同一种矿物在不同捕收剂体系下, 各金属离子的活化能力基本相同, 以锡石为例, 高扬等人^[93]发现 GZ-1 体系下金属离子对锡石浮选的回收率的影响为 Fe³⁺<Ca²⁺<Pb²⁺, 对苯甲羟肟酸体系下在锡石表面吸附量的幅度从小到大依次是 Cu²⁺<Fe³⁺<Ca²⁺<Pb²⁺^[94], 在油酸钠浮选体系下, 加入 Pb²⁺、Fe³⁺、Cu²⁺后, 锡石的可浮性指标分别为 1.71、1.34、1.31, 如表 5 所示, 即各金属离子在锡石表面的活化效果为 Cu²⁺<Fe³⁺<Pb²⁺^[95]。

表 5 与不同药剂作用后锡石接触角变化^[95]

Table 5 Contact angle changes of cassiterite after interaction with different reagents

药剂	θ /(°)	1-cos θ
—	33	0.16
油酸钠	126	1.59
Fe ³⁺ +油酸钠	110	1.34
Cu ²⁺ +油酸钠	108	1.31
Pb ²⁺ +油酸钠	135	1.71

从表 6 得出, Pb²⁺离子在锡石表面的活化效果最好。Al³⁺离子对油酸钠体系下的回收率和接触角的影响大于水杨羟肟酸和油酸钠体系下的 Ca²⁺离子, Al³⁺离子使锡石回收率下降幅度最大, 接触角下降最大。可见, 上述金属离子对锡石的活化能力为: Al³⁺<Cu²⁺<Pb²⁺。在苯乙烯膦酸 (SPA) 浮选体系中锡石单矿物浮选试验结果表明, Cu²⁺促使锡石的浮选回收率提高了 11 百分点^[43], 油酸钠体系中, Al³⁺使锡石的回收率下降 13.08 百分点^[96]。因此, 在锡石浮选过程中, 各金属离子的活化能力为: Al³⁺<Cu²⁺<Fe³⁺<Ca²⁺<Pb²⁺。然而在油酸钠捕收剂体系中, 各金属离子对黑云母的活化效果大小为 Ca²⁺<Pb²⁺<Fe³⁺<Cu²⁺<Al³⁺^[87], 如表 7。同一种矿物在不同捕收剂体系下, 各金属离子的活化能力相似, 但金属离子对不同矿物的活化能力通常相差比较大。

表 6 不同捕收剂下金属离子对锡石的回收率和接触角的影响^[96]

Table 6 Effects of metal ions on cassiterite recovery and contact angle under different collectors

金属离子	回收率/%	接触角/(°)	捕收剂
Pb ²⁺	+18.27	—	水杨羟肟酸
	+7.07	—	油酸钠
Ca ²⁺	-7.10	-4.67	水杨羟肟酸
	-2.66	-5.17	油酸钠
Al ³⁺	-13.08	-8.95	油酸钠

(+表示大于未添加金属离子的数值, -表示小于未添加金属离子的数值)

表 7 金属离子对黑云母的浮选效果^[87]

Table 7 Effect of metal ions on the flotation recovery of biotite

金属离子	最大回收率/%
Ca ²⁺	16.5
Pb ²⁺	58.67
Cu ²⁺	71.72
Al ³⁺	72.82
Fe ³⁺	71.36

3 结论

(1)金属离子多在阴离子捕收剂体系中, 在弱酸

或碱性介质中对矿物产生一定的活化作用。一般低价金属离子通过物理吸附,而高价金属离子通过化学吸附活化矿物表面。

(2)金属离子的活化能力可通过金属离子结合能、布居分布值及键长、接触角变化以及化合物溶度积常数等来判断。

(3)同一种矿物在不同捕收剂体系下,各金属离子的活化能力相似,但金属离子对不同矿物的活化能力通常相差比较大。

(4)在工业实践中,一方面矿浆中金属离子种类和浓度的实时检测、矿物表面特定活性位点的确定还缺乏有效的检测手段,部分金属离子的具体作用机理、作用条件和产物还需要进一步研究。另一方面,金属离子对于环境及人体来说,都有一定的危害,浮选产生的尾矿废水应尽可能循环利用,这对于现阶段的选矿技术仍存在挑战。因此,构建具有高精度的模拟模型,重建相关的反应过程和寻找绿色的新型金属离子活化剂是现阶段亟需解决的重要问题。

参考文献:

- [1] WANG L, SUN W, HU Y H, et al. Adsorption mechanism of mixed anionic/cationic collectors in muscovite-quartz flotation system[J]. *Minerals Engineering*, 2014, 64: 44-50.
- [2] 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.
- [3] LIU B, WANG X M, H. DU H, et al. The surface features of lead activation in amyl xanthate flotation of quartz[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2016, 151: 33-39.
- [4] FORNASIERO D, J. Ralston. Cu(II) and Ni(II) activation in the flotation of quartz, lizardite and chlorite[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2005, 76: 75-81.
- [5] HUANG Y Q, YIN W Z, DENG R D, et al. Strengthening sulfidation flotation of hemimorphite via pretreatment with Pb^{2+} [J]. *Minerals*, 2019, 9(8): 463.
- [6] 盛洁,刘全军,董敬申,等.典型金属离子对黄铜矿浮选效果的影响研究进展[J]. *应用化工*, 2022, 51(2): 557-562.
- SHENG J, LIU Q J, DONG J S, et al. Research progress on the effect of typical metal ions on chalcopyrite flotation[J]. *Applied Chemical Industry*, 2022, 51(2): 557-562.
- [7] PENG H. Q, LUO W, BIE X X, et al. Study on the effect of Fe^{3+} on zircon flotation separation from cassiterite using sodium oleate as collector[J]. *Minerals*, 2017, 7: 18.
- [8] 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 Y S, GAO Z Y, SUN W. 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.
- [9] 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, 40(2): 268-274.
- ZHOU Y M, WANG Y H, HU Y H, et al. Influence of metal ions on floatability of diaspore and kaolinite[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2009, 40(2): 268-274.
- [10] 王亮,李育彪,李万青.不同价态杂质离子对黄铜矿浮选的影响机理研究[J]. *金属矿山*, 2018(12): 84-88.
- WANG L, LI Y B, LI W Q. Influencing mechanism of ions with different valence on chalcopyrite flotation[J]. *Metal Mine*, 2018(12): 84-88.
- [11] WANG B, PENG Y J. The interaction of clay minerals and saline water in coarse coal flotation[J]. *Fuel*, 2014, 134: 326-332.
- [12] LI G S, DENG L J, CAO Y J, et al. Effect of sodium chloride on fine coal flotation and discussion based on froth stability and particle coagulation[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2017, 169: 47-52.
- [13] LI Y B, LI W Q, XIAO Q, et al. The influence of common monovalent and divalent chlorides on chalcopyrite flotation[J]. *Minerals*, 2017, 7(7): 111-111.
- [14] 王淀佐,胡岳华.浮选溶液化学[M].长沙:湖南科学技术出版社, 1988.35. WANG D Z, HU Y H. Flotation solution chemistry[M]. Changsha: Hunan Science and Technology Press, 1988.35.
- [15] 王雪伟.极硬水对煤泥浮选的影响研究[D].北京:中国矿业大学, 2015.
- WANG X W. Research on the effect of extremely hard water on slime flotation[D]. Beijing: China University of Mining and Technology, 2015.
- [16] 付鹏,李解,李保卫,等.某选矿厂工业回水中离子对黄铁矿浮选的影响机制[J]. *稀有金属*, 2017, 41(7): 792-798.
- FU P, LI J, LI B W, et al. Influence mechanism of ions in industry backwater of concentrator on floatability of pyrite[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2017, 41(7): 792-798.
- [17] CASTRO S, MIRANDA C Toledo P, et al. Effect of frothers on bubble coalescence and foaming in electrolyte solutions and seawater[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2013, 124: 8-14.
- [18] SERGIO C, LASKOWSKI JS. Froth flotation in saline water[J]. *KONA Powder and Particle Journal*, 2011, 29: 4-15.
- [19] ROWSON X. The effect of $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ on ilmenite flotation[J]. *Minerals Engineering*, 2000(2): 205-215.
- [20] YU L, XIN Y, YUAN Z T, et al. Effect of lead ions on the selective flotation of ilmenite against titanite using octyl hydroxamic acid as collector[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 603: 154458.
- [21] FENG Q C, WANG M L, ZHANG G, et al. Enhanced adsorption of sulfide and xanthate on smithsonite surfaces by lead activation and implications for flotation intensification[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 307.
- [22] YAO W, LI M L, ZHANG M, et al. Effects of Pb^{2+} ions on the flotation behavior of scheelite, calcite, and fluorite in the presence of water glass[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 636: 127826.
- [23] LIU C, ZHANG C, SONG S X, et al. Study on the activation mechanism of lead ions in wolframite flotation using benzyl hydroxamic acid as the collector[J]. *Minerals Engineering*, 2019, 141: 105859.
- [24] FANG S, XU L H, WU H Q, et al. Adsorption of $\text{Pb}(\text{II})$ /benzohydroxamic acid collector complexes for ilmenite flotation[J]. *Minerals Engineering*, 2018, 126: 16-23.
- [25] 卫召,韩海生,胡岳华,等. Pb-BHA配位捕收剂的黑白钨混合常温浮选研究[J]. *有色金属工程*, 2017, 7(6): 70-75.
- WEI Z, HAN H S, HU Y H, et al. Flotation of wolframite and scheelite at the room temperature based on Pb-BHA coordination collector[J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2017, 7(6): 70-75.
- [26] 黄伟生,徐涛,韩海生,等.苯甲羟胺酸铅体系与脂肪酸体系钨矿浮选原理及其应用[J]. *金属矿山*, 2019(8): 63-70.
- HUANG W S, XU T, HAN H S, et al. Fatty acid flotation versus BHA flotation of tungsten minerals and their performance in flotation practice[J]. *Metal Mine*, 2019(8): 63-70.
- [27] LI H Q, MU S X, WENG X Q, et al. Rutile flotation with Pb^{2+} ions as

- activator: adsorption of Pb^{2+} at rutile/water interface[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, 506: 431–437.
- [28] FENG Q C, ZHAO W J, WEN S M, et al. Activation mechanism of lead ions in cassiterite flotation with salicylhydroxamic acid as collector[J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 178: 193–199.
- [29] 欧乐明, 黄思捷, 朱阳戈. 硫化矿浮选体系中金属离子对石英浮选行为的影响[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2012, 43(2): 407–411.
- OU L M, HUANG S J, ZHU Y G. Influence of metal ions on floatability of quartz in flotation of sulfide ores[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2012, 43(2): 407–411.
- [30] 欧乐明, 曾维伟, 冯其明, 等. Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 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 L M, ZENG W W, FENG Q M, et al. Influence and mechanism of zinc and copper ion on flotation of smithsonite and quartz[J]. *Nonferrous Metals (Minerals Processing Section)*, 2011(5): 53–57.
- [31] TRAHAR W J, SENIOR G D, HEYES G W, et al. The activation of sphalerite by lead — a flotation perspective[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 1997, 49: 121–148.
- [32] 黄裕卿, 邓荣东, 印万忠, 等. 黄药体系下铅离子诱导异极矿强化硫化浮选及其机理[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(9): 2224–2233.
- HUANG Y Q, DENG R D, YING W Z, et al. Lead ions induced strengthening sulfidation-flotation of hemimorphite in xanthate system and its mechanism[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2020, 30(9): 2224–2233.
- [33] 张国范, 张凤云. 浮选过程中金属离子对异极矿硫化的影响[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2017, 48(7): 1689–1696.
- ZHANG G F, ZHANG F Y. Effect of metal ions on sulfiding flotation of hemimorphite[J]. *Journal of Central South University of Science and Technology*, 2017, 48(7): 1689–1696.
- [34] 邹坚坚. 富银铅锌矿浮选分离试验研究[D]. 长沙: 中南大学, 2013.
- ZOU J J. Research on the flotation separation of rich silver lead-zinc ore[D]. Changsha: Central South University, 2013.
- [35] 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.
- [36] POPOV S R, VUINI D R, STROJEK J W, et al. Effect of dissolved lead ions on the ethylxanthate adsorption on sphalerite in weakly acidic media[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 1989, 27(1/2): 51–62.
- [37] HOUOT R, RAVENEAU P. Activation of sphalerite flotation in the presence of lead ions[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 1992, 35(3/4): 253–271.
- [38] LIU J, EJTEMAEI M, NGUYEN A V, et al. Surface chemistry of pb-activated sphalerite[J]. *Minerals Engineering*, 2020, 145: 106058–106058.
- [39] 唐箫琴, 刘小妹, 陈晔. 闪锌矿表面铅活化及黄药吸附的密度泛函理论研究[J]. 有色金属工程, 2021(11): 90–95.
- TANG X Q, LIU X M, CHEN Y. CHEN Y. Density function theory(DFT) study on lead activation and adsorption on sphalerite surface[J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2021(11): 90–95.
- [40] FUERSTENAU M C, HAN K N. Metal-surfactant precipitation and adsorption in froth flotation[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, 256: 175–182.
- [41] 王淀佐, 胡岳华. 氢氧化物表面沉淀在石英浮选中的作用[J]. 中南矿冶学院学报, 1990(3): 248–253.
- WANG D Z, HU Y H. The investigation of role of surface precipitation of meta hydroxide in flotation of quartz[J]. *Journal of Central South University*, 1990(3): 248–253.
- [42] HAN H S, LIU W I, HU Y H, et al. A novel flotation scheme: selective flotation of tungsten minerals from calcium minerals using Pb -BHA complexes in shizhuyuan[J]. *Rare Metals*, 2017, 36(6): 533–540.
- [43] 宫贵臣, 刘杰, 韩跃新, 等. 铜离子对锡石浮选的影响及其机理研究[J]. 金属矿山, 2019(2): 102–105.
- GONG G C, LIU J, HAN Y X, et al. Study on the effect and mechanism of Cu^{2+} on cassiterite flotation[J]. *Metal Mine*, 2019(2): 102–105.
- [44] 汪泰, 刘殿文, 王成行, 等. 水杨羟肟酸体系下铜离子活化浮选锡石作用机制[J]. 中国有色金属学报, 2022.
- WANG T, LIU D W, WANG C H, et al. Mechanism of activated flotation of cassiterite by copper ion in salicylhydroxamic acid system[J]. *Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2022.
- [45] 王宇斌, 文堪, 张鲁. 利用铜离子改善油酸钠体系下白云母的可浮性[J]. 矿产保护与利用, 2017(6): 45–51.
- WANG Y B, WEN K, ZHANG L. The floatability of muscovite in sodium oleate system was improved by copper ion[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2017(6): 45–51.
- [46] 张波, 李解, 张雪峰, 等. Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 对萤石浮选的活化作用机制[J]. 稀有金属, 2016, 40(9): 963–968.
- ZHANG B, LI J, ZHANG X F, et al. Activation and mechanism of Cu^{2+} and Fe^{3+} in flotation system of fluorite ore[J]. *Chinese Journal of Rare Metal*, 2016, 40(9): 963–968.
- [47] DENG J S, WENG S M, LIU J, et al. 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.
- [48] 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.
- DENG J S. The release of chalcopyrite fluid inclusion components and their interaction with the relaxed surface[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2013.
- [49] 张芹, 胡岳华, 顾帼华, 等. 铁闪锌矿的浮选行为及其表面吸附机理[J]. 中国有色金属学报, 2004(4): 676–680.
- ZHANG Q, HU Y H, GU G H, et al. Mechanism of Cu^{2+} ion activation flotation of marmatite in absence and presence of ethyl xanthate[J]. *Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2004(4): 676–680.
- [50] FINKELSTEIN N P. The activation of sulphide minerals for flotation: a review[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 1997, 52(2): 81–120.
- [51] BUCKLEY A N, SKINNER S L, HARMER S L, et al. Examination of the proposition that $Cu(II)$ can be required for charge neutrality in a sulfide lattice — Cu in tetrahedrites and sphalerite[J]. *Canadian journal of Chemistry*, 2007, 85(10): 767–781.
- [52] 余润兰, 邱冠周, 胡岳华, 等. Cu^{2+} 活化铁闪锌矿的电化学[J]. 金属矿山, 2004(2): 35–37+40.
- YU R L, QIU G Z, HU Y H, et al. Electrochemical activation of sphalerite by Cu^{2+} [J]. *Metal Mines*, 2004(2): 35–37+40.
- [53] ZHOU C, YOON R H. Electrochemistry of copper activation of sphalerite at pH 9.2[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2000, 58(1): 57–66.
- [54] KARTIO I J, YOON R H, BASILIO C I. An XPS study of sphalerite activation by copper[J]. *Langmuir: The ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 1998, 14(18): 5274–5278.
- [55] PRESTIDGE C A, THIEL A G, RALSTON J, et al. The interaction of ethyl xanthate with copper(II)-activated zinc sulphide: kinetic effects[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1994, 85(1): 51–68.
- [56] GERSON A R, LANGE A G, PRINCE K E, et al. The mechanism of copper activation of sphalerite[J]. *Appl Surf Sci*, 1999, 137(1): 207–223.

- [57] 李佳磊, 宋凯伟, 刘殿文, 等. 闪锌矿浮选的活化与去活化研究进展[J]. 过程工程学报, 2018, 18(1): 11-19.
LI J L, SONG G W, LIU D W, et al. Research progress on activation and deactivation of sphalerite flotation[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2018, 18(1): 11-19.
- [58] 张德文. 金属离子对铜蓝和黄铁矿浮选行为的影响[J]. 有色金属, 2018(3): 92-96.
ZHANG D W. The effect of metal ions on the flotation behavior of copper blue and pyrite[J]. Nonferrous Metals, 2018(3): 92-96.
- [59] EJTEMAEI M, NGUYEN A V. Characterisation of sphalerite and pyrite surfaces activated by copper sulphate[J]. Minerals Engineering, 2017, 100: 223-232.
- [60] WEISNER C, GERSON A. Cu(II) adsorption mechanism on pyrite: an XAFS and XPS study[J]. Surface and Interface Analysis, 2000, 30(1): 454-458.
- [61] DAI P L, WEI Z C, CHEN L Z, et al. Adsorption of butyl xanthate on arsenopyrite (001) and Cu²⁺-activated arsenopyrite (001) surfaces: A DFT study[J]. Chemical Physics, 2022, 562.
- [62] ALBRECHT T, W. J, ALBRECHT, ADDAI-MENSAH J, et al. Critical copper concentration in sphalerite flotation: effect of temperature and collector[J]. International Journal of Mineral Processing, 2016, 146: 15-22.
- [63] CHANDRA A P, PUSKAR L, SIMPSON D J, et al. Copper and xanthate adsorption onto pyrite surfaces: Implications for mineral separation through flotation[J]. International Journal of Mineral Processing, 2012, 114/115/116/117: 16-26.
- [64] 陈琳璋, 侯清麟, 银锐明, 等. 钙离子影响十二烷基磺酸钠捕收石英的机理研究[J]. 湖南工业大学学报, 2012, 26(6): 8-12.
CHEN L Z, HOU Q L, YIN R M, et al. The mechanism of calcium ions effects on quartz collection in the system of dodecyl sulphonate[J]. Journal of Hunan University of Technology, 2012, 26(6): 8-12.
- [65] 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 J X, FENG Y L, NIU F S. Influence of metal ions in pulp on floatability of kyanite minerals[J]. Journal of Northeastern University. Natural Science, 2014, 35(12): 1787-1791.
- [66] HUANG W X, LIU W B, ZHONG W L, et al. Effects of common ions on the flotation of fluorapatite and dolomite with oleate collector[J]. Minerals Engineering, 2021, 174: 107213.
- [67] DÁVILA-PULIDO I G, URIBE-SALAS A, ÁLVAREZ-SILVA METAL. The role of calcium in xanthate adsorption onto sphalerite[J]. Minerals Engineering, 2015, 71: 113-119.
- [68] 郭玉, 寇珏, 孙体昌, 等. 十二烷基磺酸钠和月桂酸在石英表面的吸附机理研究[J]. 矿冶工程, 2015, 35(2): 50-54.
GUO Y, KOU J, SUN T C, et al. Adsorption mechanism of sodium dodecyl sulfate and lauric acid on quartz by QCM-D[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2015, 71: 113-119.
- [69] 石云良, 邱冠周, 胡岳华, 等. 石英浮选中的表面化学反应[J]. 矿冶工程, 2001(3): 43-45+48.
SHI Y L, QIU G Z, HU Y H, et al. Surface chemical reactions in oleate flotation quartz[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2001(3): 43-45+48.
- [70] 从金瑶, 王维清, 林一明, 等. 油酸钠体系下钙离子活化石英浮选机理研究[J]. 非金属矿, 2018, 41(6): 77-79.
CONG J Y, WANG W Q, LIN Y M, et al. Flotation mechanism of calcium ion activation quartz in system of sodium oleate[J]. Non-metallic Mines, 2018, 41(6): 77-79.
- [71] 刘荣祥, 李解, 苏文柔, 等. 红外光谱、XPS分析比较Ca²⁺、Fe³⁺对石英的活化机理[J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(6): 1876-1882.
LIU R X, LI J, SU W R, et al. FTIR and XPS analysis comparing the activation mechanism of Ca²⁺ and Fe³⁺ on quartz[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2020, 40(6): 1876-1882.
- [72] 卯松, 何晓太, 张覃. 钙离子对胶磷矿和白云石可浮性的影响研究[J]. 矿冶工程, 2013, 33(4): 56-58.
MAO S, HE X T, ZHANG Q. Study of influence of calcium ion on floatability of collophanite and dolomite under the presence of inorganic anions[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2013, 33(4): 56-58.
- [73] 王宇斌, 文堪, 张鲁, 等. Ca²⁺与白云母作用机理的XPS分析[J]. 矿物学报, 2018, 38(4): 462-468.
WANG Y B, WEN K, ZHAN L, et al. XPS analysis of interaction mechanism between Ca²⁺ and Muscovite[J]. Journal of Mineralogy, 2018, 38(4): 462-468.
- [74] 曾勇, 刘建, 王瑜, 等. 典型金属离子对闪锌矿浮选行为的影响及作用机制的研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2019, 39(2): 109-117.
ZENG Y, LIU J, WANG Y, et al. Research progress on the influence of typical metal ions on the flotation behavior of sphalerite and its mechanism[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2019, 39(2): 109-117.
- [75] 唐劭禹, 张凌燕, 张冲, 等. Fe³⁺对十二烷基磺酸钠捕收石英的活化作用研究[J]. 非金属矿, 2017, 40(5): 79-81.
TANG S Y, ZHANG L Y, ZHANG C, et al. Study on activation of sodium dodecyl sulfonate collecting quartz by Fe³⁺[J]. Non-Metallic Mines, 2017, 40(5): 79-81.
- [76] 欧乐明, 叶家笋, 曾维伟, 等. 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 L M, YE J S, ZENG W W, et al. The influence of iron and ferrous ions on the flotation of siderite and quartz[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2012(6): 79-82.
- [77] 班小淇, 顾晖, 印万忠, 等. 菱镁矿浮选体系中Fe³⁺对白云石的选择性活化及机理分析[J]. 矿产综合利用, 2022(5): 125-129.
BAN X Q, GU P, YIN W Z, et al. Selective activation of dolomite by Fe³⁺ in magnesite flotation system and its mechanism analysis[J]. Comprehensive Utilization of Mineral Resources, 2022(5): 125-129.
- [78] 王宇斌, 雷大士, 张小波, 等. 油酸钠体系下Fe³⁺与白云母的作用机理研究[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(4): 1435-1440.
WANG Y B, LEI D S, ZHANG X B, et al. Interaction mechanism of Fe³⁺ with Muscovite in sodium oleate system[J]. Silicate Bulletin, 2018, 37(4): 1435-1440.
- [79] ZHENG Q, QIAN Y, ZOU D, et al. Surface mechanism of Fe³⁺ ions on the improvement of fine monazite flotation with octyl hydroxamate as the collector[J]. Frontiers in Chemistry, 2021, 9: 700347.
- [80] ZENG W W, ZHANG Q F, SHI Q, et al. Effects and mechanism of Fe³⁺ on flotation separation of feldspar and epidote with sodium oleate at natural pH[J]. Separations, 2022, 9: 110.
- [81] ZHANG J, WANG W Q, 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.
- [82] XIE R Q, ZHU Y M, LIU J, et al. Effects of metal ions on the flotation separation of spodumene from feldspar and quartz[J]. Minerals Engineering, 2021, 168: 106931.
- [83] 于洋, 宋磊, 周少珍, 等. 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 Y, SONG L, ZHOU S Z, et al. Influence of multivalent metal cations on floatability of several calcium salt minerals[J]. Industrial Minerals and Processing, 2015, 44(9): 9-13.
- [84] 曾维伟, 刘旭. 铝离子对长石和绿帘石浮选的影响及其作用机理[J]. 矿冶工程, 2021, 41(6): 56-60+64.
ZENG W W, LIU X. Effect and mechanism of Al³⁺ on flotation of feldspar and epidote[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2021, 41(6): 56-60+64.
- [85] 陈俐全, 张凌燕, 陈志强, 等. 铝离子对油酸钠浮选石英的影响及

- 作用机理[J]. 金属矿山, 2018(1): 120-124.
- CHEN L Q, ZHANG L Y, CHEN Z Q, et al. Effect and mechanism of aluminum ion on quartz flotation in the system of sodium oleate[J]. Metal Mine, 2018(1): 120-124.
- [86] 陈苒, 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+56.
- CHEN J, CHEN W X, SUN Z X. Criterion and law of metal ions activated quartz[J]. Metal Mine, 1982(6): 30-33+56.
- [87] 沙惠雨, 刘长森, 方霖, 等. 常见金属阳离子对黑云母浮选行为影响研究[J]. 金属矿山, 2017(1): 94-98.
- SHA H Y, IJU C M, FANG L, et al. Effect of metallic cations on floatability performance of pure biotite[J]. Metal Mine, 2017(1): 94-98.
- [88] 印万忠, 孙传尧. 硅酸盐矿物浮选原理研究现状[J]. 矿产保护与利用, 2001(3): 17-22.
- YIN W Z, SUN C Y. Review on research status on flotation principles of silicate mineral[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2001(3): 17-22.
- [89] 林慧博, 印万忠, 孙传尧. 硅酸盐矿物表面金属离子吸附规律的XPS分析[J]. 有色矿冶, 2003(3): 21-24.
- LIN H B, YIN W Z, SUN C Y. XPS analysis on adsorption law of metal ion on surface of silicate minerals[J]. Non-ferrous Mining and Metallurgy, 2003(3): 21-24.
- [90] 于福顺, 孙永峰, 蒋曼, 等. 金属阳离子在锂辉石浮选中的活化行为及作用机理[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(1): 203-210.
- YU F S, SUN Y F, JIANG M, et al. Activation behavior and mechanism of metallic cations in spodumene flotation[J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(1): 203-210.
- [91] 廉会良, 范迎菊, 李娜, 等. Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 对硫化锌矿物表面的活化作用[J]. 济南大学学报(自然科学版), 2013, 27(1): 63-66.
- LAN H L, FAN Y J, LI N, et al. Activation of Cu^{2+} and Pb^{2+} on the surface of zinc sulfide minerals[J]. Journal of Ji 'nan University (Natural Science Edition), 2013, 27(1): 63-66.
- [92] 朱一民, 周菁. 金属阳离子活化雌黄的浮选及机理[J]. 有色矿山, 2001(1): 28-31+36.
- ZHU Y M, ZHO Q. Flotation and mechanism of metal cation activated female yellow[J]. Non-ferrous Mines, 2001(1): 28-31+36.
- [93] 高场. 硅钙条件下新型捕收剂浮选微细粒锡石试验研究及应用[D]. 南宁: 广西大学, 2022.
- GAO Y. Experimental study and application of new collector in flotation of fine cassiterite under silica-calcium condition[D]. Nanning: Guangxi University, 2022.
- [94] 张周位. 锡石浮选体系中金属离子作用机理及其应用[D]. 长沙: 中南大学, 2013.
- ZHANG Z W. Study on the mechanism and application of metal ions in cassiterite flotation system[D]. Changsha: Centra South University, 2013.
- [95] 宫贵臣, 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.
- GONG G C, LIU J, HAN Y X. Effect of metal ions on flotation behaviors of fine cassiterite[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2016(4): 43-47.
- [96] 陈禹蒙. 锡石与方解石、斜绿泥石的浮选分离基础研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2019.
- CHEN Y M. Basic research on flotation separation of cassiterite, calcite clinocllore[D]. Kunming: Kunming university of Science and Technology, 2019.

Research Progress on Activation Mechanism of Typical Metal Ions on Mineral Flotation

YU Anmei¹, DING Zhan¹, LI Jie¹, YUAN Jiaqiao¹, BAI Shaojun^{1,2}

1. Faculty of Land Resources Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, Yunnan, China;

2. State Key Laboratory of Clean Utilization of Complex Nonferrous Metals, Yunnan Kunming 650093, Yunnan, China

Abstract: This paper analyzes the effects of typical metal ions (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} and Al^{3+}) on the flotation behaviors of minerals and corresponding mechanism. Meanwhile, the merits and demerits of these metal ions on the activation of minerals are reviewed in details. Besides, the activated ability of above-mentioned metal ions on minerals flotation behaviors is analyzed. It is advisable to strengthen the basic theory of the activation mechanism of metal ions and to develop new green activators of metal ions in the future research of this field. Thus, the present paper provides some references for the development of new activators for mineral flotation.

Keywords: metal ions; mineral flotation; activation mechanism; ability of activation

引用格式: 余安美, 丁湛, 李颀, 袁加巧, 柏少军. 典型金属离子活化矿物浮选机理研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2023, 43(4): 114-122.

YU Anmei, DING Zhan, LI Jie, YUAN Jiaqiao, BAI Shaojun. Research progress on activation mechanism of typical metal ions on mineral flotation[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2023, 43(4): 114-122.

投稿网址: <http://kcbhyly.xml-journal.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn