

金属离子对金红石浮选的影响及作用机理

刘芳芳, 黄红军

(中南大学 资源加工与生物工程学院, 战略含钙矿物资源清洁高效利用湖南省重点实验室, 湖南 长沙 410083)

摘要: 金属离子在金红石的浮选过程扮演着重要角色, 主要分为活化和抑制, 活化离子有 Pb^{2+} 、 Bi^{3+} 和 Cu^{2+} , 抑制离子有 Al^{3+} 、 Fe^{3+} , 其中的作用机理表现出明显不同。本文综述了近年来金红石常用的浮选捕收剂, 重点介绍了金红石浮选中活化金属离子 Pb^{2+} 、 Bi^{3+} 、 Cu^{2+} 和抑制金属离子 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 对其浮选的影响及作用机理, 为了解金红石浮选中常见金属离子影响及作用机理提供参考。

关键词: 金红石; 金属离子; 活化; 抑制; 作用机理

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.01.015

中图分类号: TD982 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2023) 01-0115-06

我国的金红石矿石不仅粒度细、组成较复杂^[1], 而且与脉石表面性质差异较小, 采用只根据矿物的一两种性质差异进行分选的单一选别工艺, 如重选、磁选、浮选、电选等, 往往难以实现对金红石的高效回收利用。在实际生产中, 通常采用联合选别工艺回收金红石^[2]。金红石的联合选别是将重选、电选、磁选、浮选等工艺相结合对金红石进行选别^[3], 有时还需要焙烧和酸洗过程。

孙晓华等^[4]选别榴辉岩型金红石矿时, 根据金红石与脉石在密度、磁性等方面的差异, 采用重选-磁选-浮选的联合工艺, 最终从 TiO_2 品位为 1.67% 的原矿中选得了 TiO_2 品位 92.46% 的金红石精矿。对于富含赤铁矿和锆石的低品位天然金红石矿, 通过“强磁-反浮选”的选矿工艺, 可获得品位和产率分别为 88.17%、49.95% 的金红石精矿^[5]。西南某金红石矿嵌布粒度微细, 含有部分磁铁矿和赤铁矿, 并且金红石与脉石矿物在电性上差异巨大, 采用“浮选-高梯度磁选-高压高温电选”的联合工艺可获得 TiO_2 品位为 71.2%、回收率为 49.56% 的金红石精矿^[6]。钟金根等^[7]等通过焙烧-电选-磁选的方法提纯金红石, 可获得品位达 96.38% 的金红石精矿。

由于金红石矿物粒度较细、嵌布极为复杂,

并且与其伴生的硅钙质脉石矿物难以去除, 故浮选是回收微细粒难选金红石必不可少的工艺。但由于浮选中某些特定金属离子能够对金红石产生明显的活化或抑制, 从而影响浮选指标。

浮选金红石时, 矿浆中的铅离子能够对其产生明显的活化作用。CHENG 等^[8]以铅离子做活化剂, 可以使金红石的浮选回收率提高 14% 左右。CAO 等^[9]在 pH 值为 9.0 时, 用铅离子活化金红石的浮选, 可将回收率由 42.80% 提高到 67.81%。岳铁兵^[10]研究发现, 铅离子在 5 mg/L 的较低浓度下, 对金红石的活化效果最好。

然而, 当前对于金红石选别活化金属离子的研究较为局限, 多集中于铅离子, 缺乏对金红石浮选中其他常用活化和抑制金属离子的影响及作用机理的介绍, 可参考的资料较为有限。因此, 本文重点介绍了金红石选别中活化和抑制金属离子对金红石浮选的影响及作用机理。

1 金红石浮选药剂

浮选是金红石选别最常用的工艺, 对金红石浮选捕收剂进行了梳理、总结。金红石浮选的主要捕收剂为脂肪酸类、膦酸类、膦酸类、羟肟酸类等^[11]。

收稿日期: 2021-07-11

作者简介: 刘芳芳 (1996-), 女, 硕士, 主要从事微细粒金红石领域的学习研究。

通信作者: 黄红军 (1980-), 博士, 副教授、硕士生导师, 主要从事矿物加工工程学、二次资源综合利用等领域研究。

1.1 脂肪酸类

脂肪酸类捕收剂被广泛应用于金红石等氧化矿的浮选。突出的优点是捕收性能好,但是选择性不太理想^[12]。

当矿浆 pH 值为 6~8 时,油酸钠主要以 $C_{17}H_{33}COO^-$ 和 $(C_{17}H_{33}COO)_2^{2-}$ 形式存在,金红石表面 Ti^{4+} 离子的水解组分 $[Ti(OH)_2]^{2+}$ 和 $[Ti(OH)_3]^+$, 成为新的活化位点。油酸钠与金红石的水解产物在金红石表面相互作用生成疏水的 $Ti(C_{17}H_{33}COO)_4$, 进而促使金红石上浮^[13]。研究表明,油酸钠和 N-亚硝基苯胍铵的组合捕收剂选别金红石时具有协同作用^[14]。油酸根离子中富电子的双键与 N-亚硝基苯胍铵中缺电子的萘环之间可发生电子共轭效应并生成各种结构的离子间缔合物,缔合物的生成不仅可增大 N-亚硝基苯胍铵的溶解度,使金红石表面吸附的药剂分子之间更加密实,并且能强化气泡在金红石颗粒表面的附着强度,从而提高金红石的回收率。

1.2 胍酸类

胍酸类捕收剂在选别金红石时,不仅捕收能力强并且选择性良好。但是苄基胍酸毒性大,在实际生产中不能广泛应用^[3]。

苄基胍酸浮选分离金红石与石榴石的研究表明:由于苄基胍酸与金红石表面钛质点的反应活性要强于与石榴石表面铝离子和铁离子的反应活性,故苄基胍酸优先吸附在金红石表面,其疏水苄基朝向水中,从而提高金红石的可浮性^[15]。甲苯胍酸对金红石也有较强的捕收能力,其主要以 CH_3ArAsO_3H 的形式化学吸附在金红石表面,疏水苯环朝向水中,从而使金红石上浮^[16]。李晔和许时^[17]用苄基胍酸浮选金红石,获得了品位为 76.24%,回收率 66.89% 的粗精矿产品。

1.3 膦酸类

膦酸类捕收剂在浮选金红石时具有较好的选择性,但是该类捕收剂成本较高^[11]。苯乙烯膦酸是金红石浮选的最佳捕收剂之一,然而,在工业应用中,苯乙烯膦酸的用量通常超过 0.8 kg/L,占整个浮选过程总成本的一半以上,因此常与脂肪醇类捕收剂混用。

XIAO 等^[18]用苯乙烯膦酸和正壬醇共同浮选金红石,可使苯乙烯膦酸的用量减少一半。正壬醇分子与吸附在金红石表面的苯乙烯膦酸分子相结合,使脂肪烃的尾部向溶液中伸展,增加了金红石表面的疏水性,从而使其可浮。彭勇军等^[19]以苯乙烯膦酸与脂肪醇共同浮选金红石矿也取得

了较好效果。机理分析表明,苯乙烯膦酸化学吸附在金红石表面后,脂肪醇与苯乙烯膦酸发生缔合作用,并将其疏水基指向水相,从而增加金红石表面的疏水性。

1.4 羟膦酸类

用于浮选金红石的羟膦酸类捕收剂主要是水杨羟膦酸和含有 7~9 个碳原子的羟膦酸,在含有 7~9 个碳原子的羟膦酸中,以 9 个碳原子的羟膦酸对金红石的捕收能力最强^[12]。

辛基羟膦酸是选别金红石的常用捕收剂,辛基羟膦酸通过与金红石表面的钛质点螯合形成五元环状螯合物,疏水烃基朝外使金红石上浮,作用过程中以化学吸附为主,同时也存在氢键作用^[20-21]。以水杨羟膦酸做捕收剂浮选山西代县金红石矿的重磁选精矿,在 pH 值为 6~10 的范围内金红石回收率均达 90% 以上。水杨羟膦酸通过分子中的氧原子与金红石表面的钛质点化学反应生成稳定的金属螯合物而进行吸附^[22]。

2 金红石选别中的活化和抑制金属离子及其作用机理

浮选是回收嵌布复杂的微细粒矿物最常用的方法。但在实际的矿物浮选生产中,矿物表面溶解、人为添加、循环用水等因素会使浮选矿浆存在不同价态的金属离子,易对浮选分离效果产生较大影响^[23]。在金红石的浮选工艺中某些金属离子会对金红石产生明显的活化或抑制作用,从而大幅影响选别指标。本文重点介绍了金红石浮选中常用的 Pb^{2+} 、 Bi^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 共 5 种活化和抑制金属离子对其浮选的影响及作用机理。

2.1 金属活化离子

原生金红石疏水性差,高选择性的螯合捕收剂分子由于缺乏活化位点而难以吸附在其表面。一般来说,它们的浮选分离需要添加金属离子作为活化剂^[24]。 Pb^{2+} 、 Bi^{3+} 和 Cu^{2+} 是常见的金红石浮选活化金属离子,但矿物活化过程中铅离子的吸附机理仍然是当前浮选研究的重点。

2.1.1 Pb^{2+} 离子

浮选过程中铅离子可以有效活化多种矿物。方铅矿和氧化铅矿中的铅离子很容易转移到闪锌矿和黄铁矿表面,促进矿物表面对黄药的吸附^[25],活化闪锌矿和黄铁矿的可浮性^[26-27]。长久以来,铅离子也被用作金红石浮选的活化剂,并能显著地改善金红石的选别效果。

铅离子活化苯乙烯磷酸和辛醇对金红石的浮选，可将金红石的回收率由 70% 提高到 84% [8]。铅离子以 $\text{Pb}(\text{OH})^+$ 和 $\text{Pb}(\text{OH})_2(\text{s})$ 的形式吸附在金红石表面，并与金红石表面的 Ti-OH 相互作用，形成表面复合物 Ti-O-Pb^+ 。由于苯乙烯磷酸与 Pb 的相互作用强于 Ti ，复合物 Ti-O-Pb^+ 的生成便强化了捕收剂与金红石的相互作用，从而活化金红石浮选。LI 等 [28] 用铅离子活化水杨羟肟酸对金红石的浮选也发现了相似的结果。

铅离子可以改善戊基黄药捕收金红石的浮选效果 [29]。在 $\text{pH}=8$ 时，矿浆中铅离子活化剂的优势组分 $\text{Pb}(\text{OH})^+$ 先与金红石表面的 Ti-OH 或 TiOH 相互作用，在金红石表面形成 $\text{Pb}(\text{OH})_2(\text{s})$ 沉淀；随后，戊基黄原酸阴离子吸附在活化金红石表面的铅位点上并将电子转移到金红石表面，改变金红石表面上 Ti 和 Pb 的化学环境，从而活化金红石的浮选。

铅离子活化苯乙羟肟酸 (BHA) 对金红石浮选的机理研究表明：首先，活化剂 Pb^{2+} 与 BHA 反应生成既具有优异吸附能力又有强疏水性 Pb-BHA 复合物；随后， Pb-BHA 复合物大量吸附在金红石表面，从而极大提高了 BHA 和铅离子在金红石表面的吸附效率，进而提高金红石的浮选回收率 [10]。

2.1.2 Bi^{3+} 离子

Bi^{3+} 与 Pb^{2+} 离子类似，均具有孤对电子，能够对其配合物的结构产生很大影响。并且 Bi^{3+} 离子易于在水溶液中水解 ($\text{pK}_a = 1.51$)，对氧和氮配体都具有很高的亲和力 [30]。这意味着 Bi^{3+} 离子具有与铅离子发挥活化作用相似的功能结构。

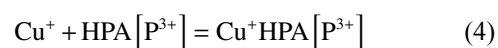
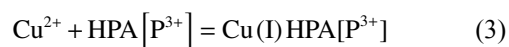
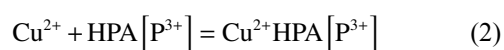
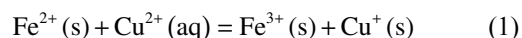
Bi^{3+} 离子做活化剂来活化壬基羟肟酸对金红石的浮选，可将金红石的浮选回收率提高到 91%。其在金红石表面的活化作用分两步进行：首先， Bi^{3+} 离子占据金红石表面的 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 和 Mg^{2+} 杂质在酸性溶液中溶解后产生的空位。随后， Bi^{3+} 离子以 $\text{Bi}(\text{OH})^{2+}$ 和 $\text{Bi}(\text{OH})_2^+$ 氢氧化物的形式覆盖在金红石表面，增加金红石表面的活化位点，从而活化金红石浮选 [31]。

XIAO 等 [32] 关于 Bi^{3+} 离子活化金红石浮选的研究表明，在强酸性条件下，金红石表面的钙杂质溶解，溶液中的 Bi^{3+} 离子占据原始 Ca^{2+} 离子的位阻位置；随后， Bi^{3+} 离子以羟基形式 ($\text{Bi}(\text{OH})_n^{+(3-n)}$) 与金红石表面的 Ti-OH 发生羟基化反应，形成表面络合物 Ti-O-Bi^{2+} ，增加金红石表面的活化位点，从而活化其浮选。

2.1.3 Cu^{2+} 离子

铜离子常被用做闪锌矿浮选的活化剂，其通过离子交换吸附在闪锌矿表面，又与捕收剂黄药形成难溶的黄原酸铜，从而活化闪锌矿的浮选 [33]。近年来的研究表明，铜离子也可以活化钛铁矿的浮选。

用 α -羟基辛基膦酸 (HPA) 做捕收剂浮选钛铁矿，加入 $\text{Cu}(\text{II})$ 做活化剂后，钛铁矿中 TiO_2 的回收率可由 56.4% 提高到 78.2% [34]。 $\text{Cu}(\text{II})(\text{aq})$ 首先与钛铁矿表面的铁发生氧化反应生成 $\text{Cu}(\text{I})$ ，随后 $\text{Cu}(\text{II})$ 和 $\text{Cu}(\text{I})$ 与 $\text{HPA}[\text{P}^{3+}]$ 产生络合反应和氧化还原反应，HPA 疏水基朝外在钛铁矿表面形成疏水单分子层，从而活化钛铁矿的浮选。具体反应如公式 (1) - (4) 所示。



2.2 金属抑制离子

氟硅酸钠、六偏磷酸钠、羧甲基纤维素等常被用做金红石浮选中脉石矿物的抑制剂，不能直接对金红石产生作用。目前用于直接抑制金红石浮选的药剂主要有硫酸铝和氯化铁，其中的 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 离子能够对金红石产生一定的抑制作用。

2.2.1 Al^{3+} 离子

由于铝离子在一定的 pH 值条件下可以生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀覆盖在矿物表面，阻碍捕收剂与矿物的作用，降低矿物的可浮性，故在浮选中可以通过调控矿浆 pH 值实现其对某些矿物浮选的抑制。有学者使用环烷酸作捕收剂、硫酸铝作抑制剂，浮选分离萤石和重晶石的机理研究取得了不错的效果 [35]。在金红石的浮选中，铝离子对其也可起到抑制作用。

以十二胺聚氧乙烯醚为捕收剂，探究 Al^{3+} 离子对金红石可浮性的影响的研究表明：当 $\text{pH}>4$ 时，铝离子以具有较强的吸附活性的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀的形式覆盖在金红石表面，阻止金红石与捕收剂的直接作用，导致其可浮性降低。 Al^{3+} 离子不仅能与金红石表面相互作用，而且能与捕收剂形成络合物，从而在一定程度上影响浮选环境。部分 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀物还可以接受氧原子的电子，并在金

红石表面架桥形成 Ti-O-Al 键, 导致捕收剂吸附活性降低, 进一步抑制金红石的浮选^[36]。

丁浩的研究表明^[37], 在 pH=6 时, 硫酸铝强烈抑制金红石。硫酸铝对金红石的强烈抑制源于 Al^{3+} 离子发生水解反应生成的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 与金红石表面 Ti-OH 之间的化学键合。两者反应形成的 Ti-O-Al 环状物不仅掩蔽金红石表面的 Ti 及其水解组分, 使金红石表面强烈亲水, 而且还阻碍捕收剂对金红石发生作用, 从而抑制金红石的浮选。

2.2.2 Fe^{3+} 离子

大多数矿物的浮选矿浆中不可避免的存在三价铁离子, 并对矿物浮选产生一定的影响。欧乐明等^[38]的研究表明, 在 7~11.5 的 pH 值区间内, Fe^{3+} 以具有很强的吸附活性 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 形式存在, 吸附于菱锌矿表面, 掩盖了菱锌矿表面的活性位点和区域, 阻碍捕收剂在菱锌矿表面的吸附, 进而

抑制菱锌矿的浮选。除此之外, Fe^{3+} 对金红石的浮选也能产生一定的抑制效果。

CHEN 等^[36]研究了 Fe^{3+} 离子对金红石可浮性的影响。发现在 pH 值为 6 左右时, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀物占主导地位, 该沉淀物通过物理作用吸附在金红石表面, 导致其表面亲水。 Fe^{3+} 离子还可以与阳离子捕收剂十二胺聚氧乙烯醚形成络合物, 消耗捕收剂, 进一步抑制金红石的浮选。

Pb^{2+} 、 Bi^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 对金红石浮选的活化和抑制作用机理见表 1。活化金属离子主要是通过金红石表面的 Ti-OH 反应, 生成金属离子羟基络合物或者金属氢氧化物沉淀, 增加金红石表面的活化位点而实现对金红石的活化。通过调整金属活化离子与捕收剂的加入顺序, 使其形成兼具吸附能力与疏水性能的金属离子-捕收剂复合物, 也可以改善矿物的浮选效果。

表 1 金属离子的活化和抑制作用机理

Table 1 Mechanism of activation and inhibition of metal ions

作用	离子	作用机理
活化	Pb^{2+}	1. $\text{Pb}(\text{OH})^+$ 、 $\text{Pb}(\text{OH})_2(\text{s})$ 与 Ti-OH 生成 Ti-O- Pb^+ , 增加活化位点 2. Pb^{2+} 与 BHA 生成 Pb-BHA 复合物, 大量吸附金红石, 活化浮选
	Bi^{3+}	Bi^{3+} 占据原始 Ca^{2+} 的位阻位置生成 $(\text{Bi}(\text{OH})_n)^{(3-n)}$, 进而与 Ti-OH 发生反成表面络合物 Ti-O- Bi^{2+} , 增加金红石表面的活化位点
	Cu^{2+}	Cu^{2+} 与 Fe^{2+} 反应生成 Fe^{3+} 和 Cu^+ , 随后 Cu(II) 和 Cu(I) 与捕收剂 HPA [P^{3+}] 反应生成 Cu(I)HPA [P^{3+}] 和 $\text{Cu}^+\text{HPA}[\text{P}^{3+}]$, HPA 疏水基朝外, 从而活化浮选
	Al^{3+}	1. $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀覆盖在金红石表面, 阻止捕收剂的作用 2. $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀物在金红石表面架桥形成 Ti-O-Al 键, 掩盖活化位点
抑制	Fe^{3+}	1. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀物物理吸附在金红石表面, 导致其表面亲水 2. Fe^{3+} 离子与捕收剂形成络合物, 消耗捕收剂

Al^{3+} 、 Fe^{3+} 抑制离子主要通过与捕收剂形成络合物消耗捕收剂或在矿浆中生成氢氧化物沉淀覆盖在金红石表面掩盖活化位点这 2 种方式抑制金红石的浮选^[39-40]。

当前关于金红石浮选的活化和抑制金属离子的研究较少, 热点集中在新型捕收剂的开发和混合捕收剂的使用。但值得注意的是, 某些金属离子能够活化或抑制金红石的浮选行为, 对金红石的浮选效果产生明显的影响。因此, 在今后的研究中应综合金属离子与捕收剂的研究, 以寻求金红石选别的突破。

3 结 论

(1) 我国现有的捕收剂大多在毒性、成本、捕收性能和选择性方面存在一定程度的缺陷, 在浮选时常与其他类型的捕收剂、活化剂共同使用以提高浮选效果。

(2) 金红石浮选中常见活化金属离子通常以氢氧化物形式吸附在金红石表面, 与金红石表面的 Ti-OH 化学反应, 形成表面络合物 Ti-O- Me^+ 或 Ti-O- Me^{2+} , 便于捕收剂的吸附, 并增加金红石表面的活化位点数量, 从而活化其浮选。

(3) 金红石浮选中常见抑制金属离子主要通过生成氢氧化物沉淀覆盖在金红石表面阻碍捕收剂的吸附以及与捕收剂络合消耗捕收剂来抑制金红石的选别。

参考文献:

- [1] 常田仓, 章晓林, 赵文迪, 等. 金红石选矿技术研究综述[J]. 矿产保护与利用, 2019(5):167-173.
- CHANG T C, ZHANG X L, ZHAO W D, et al. Summary of research on rutile beneficiation technology[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2019(5):167-173.
- [2] 刘明宝, 周春生, 张国春, 等. 用于从金红石重选中矿中浮选回收金红石的调整剂组合 [P]. 中国: CN109647629B,

2020-10-30.

LIU M B, ZHOU C S, ZHANG G C, et al. A combination of modifiers used for flotation recovery of rutile from rutile reconstituted ore[P]. Shaanxi Province: CN109647629B, 2020-10-30.

[3] 李城, 王伟之. 钒钛磁铁矿中钛的柱机联合全浮工艺试验研究[J]. *矿产综合利用*, 2019(3):40-43.

LI C, WANG W Z. Experimental research on column-cell integration full flotation technology of titanium in vanadium titanium magnetite[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(3):40-43.

[4] 孙晓华, 霸慧文, 赵玉卿, 等. 榴辉岩型金红石矿综合利用途径研究[J]. *化工矿物与加工*, 2016(8):37-39.

SUN X H, BA H W, ZHAO Y Q, et al. Research on comprehensive utilization ways of eclogite-type rutile mine[J]. *Industrial Minerals and Processing*, 2016(8):37-39.

[5] 唐勇, 明崇伦, 周高明, 等. 低品位天然金红石选矿提质新工艺研究[J]. *铁合金*, 2020, 51(1):18-24.

TANG Y, MING C L, ZHOU G M, et al. Research on the new technology of low-grade natural rutile beneficiation and quality improvement[J]. *Ferroalloy*, 2020, 51(1):18-24.

[6] 孙康. 某金红石矿选矿试验研究[J]. *矿冶*, 2017(1):29-31+41.

SUN K. Experimental research on beneficiation of a rutile mine[J]. *Mining and Metallurgy*, 2017(1):29-31+41.

[7] 钟金根, 陈超, 董文, 等. 一种中高品位金红石提质方法[P]. 中国: CN111871597A, 2020-11-03.

ZHONG J G, CHEN C, DONG W, et al. A method for improving the quality of medium and high grade rutile [P]. Hainan Province: CN111871597A, 2020-11-03.

[8] 高利坤, 陈云. 陕西某金红石矿反浮选试验研究[J]. *金属矿山*, 2009(5):88-91.

GAO L K, CHEN Y. Experimental research on reverse flotation of a rutile mine in Shaanxi[J]. *Metal Mine*, 2009(5):88-91.

[9] CHENG H W, LIU C M, GUO Z X, FENG A S, WEI M, LV Z H, WU D Y, ZHAO D K. Electrokinetic and flotation behavior of rutile in the presence of lead ions and aluminium ions[J]. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2019, 55(2):458-466.

[10] 岳铁兵. 细粒金红石的浮选分离研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2006.

YUE T B. Study on flotation separation of fine-grained rutile[D]. Shenyang: Northeastern University, 2006.

[11] 华中宝, 童雄, 谢贤, 等. 金红石浮选药剂研究进展[J]. *金属矿山*, 2018(9):28-32.

HUA Z B, TONG X, XIE X, et al. Research progress of rutile flotation reagents[J]. *Metal Mine*, 2018(9):28-32.

[12] 程宏伟, 董栋, 何兰军. 金红石选矿技术研究进展[J]. *矿产保护与利用*, 2016(3):57-61.

CHENG H W, DONG D, HE L J. Research progress of rutile beneficiation technology[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2016(3):57-61.

[13] 王军, 程宏伟, 赵红波, 等. 油酸钠作用下金红石的浮选行为及作用机理[J]. *中国有色金属学报*, 2014, 24(3):820-825.

WANG J, CHENG H W, ZHAO H B, et al. Flotation behavior and mechanism of rutile under the action of sodium oleate[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2014, 24(3):820-825.

[14] 刘明宝, 郭万中, 印万忠. 油酸钠与胍胺类药剂协同浮选金红石的机理[J]. *化工进展*, 2020, 39(8):3362-3370.

LIU M B, GUO W Z, YIN W Z. The mechanism of synergistic flotation of rutile by sodium oleate and ammonium carbamate[J]. *Progress in Chemical Industry*, 2020, 39(8):3362-3370.

[15] 崔林, 刘均彪. 金红石和石榴石浮选分离的研究[J]. *化工矿山技术*, 1986(5):32-33.

CUI L, LIU J B. Research on flotation separation of rutile and garnet[J]. *Chemical Mining Technology*, 1986(5):32-33.

[16] 张德文, 黄发兰, 唐远. 甲苯膦酸对金红石浮选行为的影响及机理研究[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2018(4):89-94.

ZHANG D W, HUANG F L, TANG Y. Study on the effect of toluene arsenic acid on the flotation behavior of rutile and its mechanism[J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, 2018(4):89-94.

[17] 李晔, 许时. 提高膦酸对金红石浮选性能的研究[J]. *中国矿业*, 1997(2):58-61.

LI Y, XU S. Research on improving the flotation performance of arsenic acid for rutile[J]. *China Mining Industry*, 1997(2):58-61.

[18] XIAO W, CAO P, LIANG Q N, ZHANG E X, WANG J. Synergistic adsorption mechanism of styryl phosphoric acid and nonyl alcohol on the rutile surface and effects on flotation[J]. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 2018:1-9.

[19] 彭勇军, 李晔, 许时. 苯乙烯膦酸与脂肪醇对金红石浮选的影响[J]. *中国有色金属学报*, 1999, 9(2):358-362.

PENG Y J, LI Y, XU S. Effect of styrene phosphonic acid and fatty alcohol on rutile flotation[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 1999, 9(2):358-362.

[20] 黄余, 曹沁波. 辛基羟膦酸对金红石的浮选行为[J]. *矿业研究与开发*, 2019, 39(1):91-95.

HUANG Y, CAO Q B. The flotation behavior of octyl hydroxamic acid on rutile[J]. *Mining Research and Development*, 2019, 39(1):91-95.

[21] PAVEZ O, PERES A. Effect of sodium metasilicate and sodium sulphide on the floatability of monazite- zircon- rutile with oleate and hydroxamates[J]. *Minerals Engineering*, 1993, 6(1):69-78.

[22] 贺智明, 董雍康, 孙笈. 铅离子对水杨羟膦酸浮选金红石的活化作用研究[J]. *有色金属工程*, 1994(4):43-48.

HE Z M, DONG Y G, SUN J. Study on the activation of lead ions on the flotation of rutile by salicylic hydroxamic acid[J]. *Nonferrous Metal Engineering*, 1994(4):43-48.

[23] 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. The effect of metal ions on the flotation behavior of minerals and the research progress of its mechanism[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2017, 27(4):859-868.

[24] XIAO W, ZHAO H B, QIN W Q, QIU G Z, WANG J. Adsorption Mechanism of Pb^{2+} Activator for the Flotation of Rutile[J]. *Minerals*, 2018, 8(7):266.

[25] Sui C C, Brienne S, Xu Z, Finch J. Xanthate adsorption on Pbcontaminated pyrite, *Int. J. Miner. Process.* 49 (1997) 207-221.

[26] Basilio C, Kartio I, Yoon R H, Lead activation of sphalerite during galena flotation, *Miner. Eng.* 9 (1996) 869-879.

[27] Sui C, Brienne S, Rao S R, Xu Z, Finch J. Metal ion production and transfer between sulphide minerals, *Miner. Eng.* 8 (1995) 1523-1539.

[28] LI H Q, MU S X, WENG X Q, ZHAO Y L, SONG S X. Rutile flotation with Pb^{2+} ions as activator: Adsorption of Pb^{2+} at rutile/water interface[J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2016, 506:431-437.

[29] YU X C, CAO Q B, ZOU H, PENG Q X. Activation Mechanism of Lead Ions in the Flotation of Rutile Using Amyl Xanthate as a Collector[J]. *Mining, Metallurgy & Exploration*, 2020:333-344.

[30] Yang N, Sun H. Biocoordination chemistry of bismuth: Recent advances. *Coord. Chem. Rev.* 2007, 251, 2354-2366.

[31] XIAO W, CAO P, LIANG Q N, HUANG X T, LI K Y, ZHANG Y S, QIN W Q, QIU Q Z, WANG J. Adsorption behavior and mechanism of $Bi(III)$ ions on rutile-water interface in the presence of nonyl hydroxamic acid[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2018, 28(2):348-355.

[32] XIAO W, CAO P, LIANG Q N, PENG H, ZHAO H B, QIN W Q, QIU G Z, WANG J. The activation mechanism of Bi^{3+} ions to rutile flotation in a strong acidic environment[J]. *Minerals*, 2017, 7(7):113.

[33] Agorhom E A, Skinner W, Zanin M. Diethylenetriamine depression of Cu-activated pyrite hydrophobised by xanthate[J]. *Minerals Engineering*, 2014, 57:36-42.

[34] LI F X, ZHONG H, WANG S, LIU G Y. The activation mechanism of Cu(II) to ilmenite and subsequent flotation response to α -hydroxyoctyl pHosphinic acid[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2016:123-130.

[35] 王绍艳, 薛问亚. 用环烷酸作捕收剂硫酸铝作抑制剂浮选分离萤石和重晶石的机理研究[J]. *非金属矿*, 1997(4):39-41.

WANG S Y, XUE W Y. Study on the mechanism of flotation separation of fluorite and barite using naphthenic acid as collector aluminum sulfate as inhibitor[J]. *Nonmetallic Minerals*, 1997(4):39-41.

[36] CHEN Q, TIAN M M, KASOMO R M, LI H Q, ZHENG H F, SONG S X, LUO H H, HE D S. Depression effect of $Al(III)$ and $Fe(III)$ on rutile flotation using dodecylamine polyxyethylene ether as collector[J]. *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020:125269.

[37] 丁浩. 金红石与磷灰石浮选分离中硫酸铝的作用研究[J]. *化工矿物与加工*, 1997(3):13-16.

DING H. Research on the role of aluminum sulfate in the flotation separation of rutile and apatite[J]. *Industrial Minerals and Processing*, 1997(3):13-16.

[38] 欧乐明, 叶家笋, 曾维伟. 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. The influence of iron and ferrous ions on the flotation of siderite and quartz[J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, 2012(6):79-82.

[39] DENG R., HU Y, KU J, ZUO W, YANG Z. Adsorption of $Fe(III)$ on smithsonite surfaces and implications for flotation. *Colloids and Surfaces A*. 2017(533): 308-315.

[40] FUERSTENAU M, LOPEZ-VALDIVIESO A, FUERSTENAU D. Role of hydrolyzed cations in the natural hydrophobicity of talc[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 1988(23):161-170.

Effect of Metal Ions on Rutile Flotation and its Mechanism

Liu Fangfang, Huang Hongjun

(College of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Key Laboratory of Hunan Province for the Clean and Efficient Utilization of Strategic Calcium-containing Mineral Resources, Changsha, Hunan, China)

Abstract: Metal ions play an important role in rutile flotation, which can be divided into activation and inhibition. The activation ions include Pb^{2+} , Bi^{3+} and Cu^{2+} , and the inhibition ions include Al^{3+} and Fe^{3+} . Their mechanism of action is obviously different. In this paper, the commonly used flotation collectors of rutile in recent years are summarized, and the influence and action mechanism of activation ions Pb^{2+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} and inhibition ions Al^{3+} , Fe^{3+} on rutile flotation are mainly introduced, so as to provide reference for understanding the influence and action mechanism of common metal ions in rutile flotation.

Keywords: Rutile; Metal ions; Activation; Inhibition; Flotation