

电化学改性对钙离子活化白云母能力的影响机理

李亮¹, 王宇斌¹, 林星彤¹, 王雯雯¹, 文堪^{1,2}

1. 西安建筑科技大学 资源工程学院, 陕西 西安 710055;
2. 青海西钢矿冶科技有限责任公司, 青海 西宁 810000

中图分类号: TD923⁺.6 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2021)04-0107-07
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2021.04.013

摘要 为揭示电化学改性对钙离子活化白云母可浮性能力的影响机制,对CaCl₂溶液进行电解改性并进行了白云母单矿物浮选试验。在此基础上,采用红外光谱、光电子能谱和Zeta电位等手段对白云母样品进行了表征。结果表明:与未改性相比,电化学改性后的Ca²⁺可使白云母的回收率由62.10%降低到49.00%,在一定程度上弱化Ca²⁺对白云母可浮性的活化能力。电化学改性弱化Ca²⁺活化白云母能力的机制在于:电化学改性能够促进Ca²⁺在溶液中的水解反应程度并生成Ca(OH)₂微溶物。Ca(OH)₂可消耗矿浆中的油酸,导致矿浆中的油酸和油酸根含量减少,也降低了白云母表面活性点Al与油酸根等离子的反应概率。此外,电化学改性后的Ca²⁺可使白云母表面Zeta电位负向增大,这不利于矿浆中油酸根离子在白云母表面局部正电区的物理吸附,最终弱化了Ca²⁺对白云母可浮性的活化作用。研究对提高含白云母类非金属矿物的分选效果有一定的借鉴意义。

关键词 电化学改性;钙离子;白云母;活化能力;影响机制

引言

水体中Ca²⁺和Mg²⁺的含量不同会导致不同矿区选矿用水质量的不同,而同类型矿石在不同水质下的浮选效果也有较大差异^[1-3]。钙离子在不同捕收剂体系下对相同矿物的作用规律也有所不同^[4,5],如邹志雄等^[6]认为在十二胺体系下Ca²⁺对石英有明显的抑制作用,而从金瑶等^[7]研究表明在油酸钠体系下Ca²⁺对石英具有活化作用。此外,由于不同结构矿物的性质差异较大,这导致矿物与相同药剂作用的机理也有所不同^[8,9],如王宇斌等^[10]认为Ca²⁺活化白云母的原因是白云母表面吸附的Ca²⁺既可以与油酸钠反应生成油酸钙,又可以强化油酸根在白云母表面的物理吸附。Liu等^[11]发现Ca²⁺可转化为Ca(OH)₂和Ca(OH)⁺同时吸附在锂辉石表面,进而提高了捕收剂的吸附能力并改善了锂辉石的可浮性。由于在硅酸盐矿物浮选中普遍存在药剂用量大、环境污染大等问题,而电化学改性可以改善浮选药剂的性能,并且在保证浮选指标不变的前提下降低药剂用量^[12]。王宇斌等^[13-15]对电化

学改性捕收剂和调整剂进行了研究,结果表明电化学改性油酸钠可降低油酸钠溶液中油酸根离子的含量,弱化油酸钠对白云母的捕收效果,而电化学改性柠檬酸和Cu²⁺则可以提高溶液中的有效成分,从而强化柠檬酸和Cu²⁺对白云母浮选效果的影响。由于Ca²⁺对大部分非金属矿物都有活化作用,如何调控Ca²⁺对不同非金属矿物的活化能力,从而实现非金属矿物之间的高效分选,始终是选矿界面临的难题。鉴于此,论文在油酸钠体系下以电化学改性对钙离子活化白云母可浮性能力的影响为切入点进行了相关机理研究,以期为提高含白云母类非金属矿物的分选效果提供借鉴意义。

1 试验

1.1 试验材料

试验以陕西某白云母精矿为原料,为了解原料中元素含量及结晶情况,进行了化学多元素分析和XRD分析,结果如表1和图1所示。

收稿日期:2021-06-18

基金项目:陕西省科技厅重点研发项目(2018GY-088)

作者简介:李亮(1995-),男,陕西榆林人,硕士研究生,主要从事矿物材料及资源综合利用研究,E-mail: liliang19951127@163.com。

通信作者:王宇斌(1972-),男,河南洛阳人,博士,教授,博士生导师,主要从事矿物材料及资源综合利用研究,E-mail: wywywyb@xauat.edu.cn。

表 1 白云母样品的化学多元素分析结果

Table 1 Results of chemical multi - elements analysis of muscovite samples

化学成分	Al ₂ O ₃	K ₂ O	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	烧失量
成分含量/%	32.50	10.62	48.16	2.62	0.72	5.38

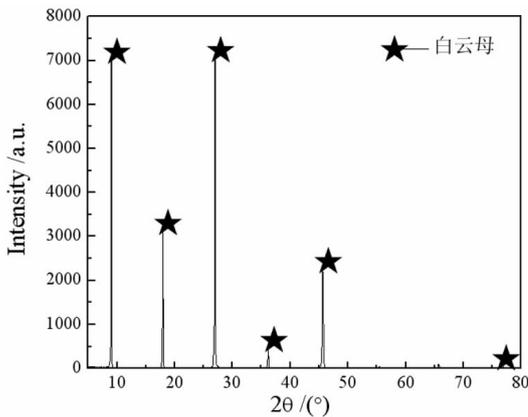


图 1 白云母样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of muscovite samples

由表 1 和图 1 中可知,原料中钾和钠元素的总含量为 11.34%,对比白云母所含钾、钠元素的理论含量可知,白云母的纯度可达到 96% 以上,该原料的特征衍射峰与标准卡中白云母衍射峰完全吻合,且结晶程度较好,这表明该原料纯度满足单矿物浮选试验的质量要求。

试验所用药剂:无水 CaCl₂ (天津科密欧试剂厂); C₁₈H₃₃COONa (天津光复研究所); NaOH (天津致远化学试剂厂),药剂均为分析纯。

1.2 试验流程

1.2.1 电化学改性试验

电化学改性试验是由直流稳压电源 (KA3005P) 电解 CaCl₂ 溶液,然后在不同电化学改性条件下对 CaCl₂ 溶液改性,最后用于后续的浮选试验和测定改性溶液的性质。其电化学改性条件为:电化学改性时间为变量,石墨 - 石墨为极板材料,极板间距为 7.50 cm,电解电流为 0.10 A。

1.2.2 浮选试验

单矿物浮选试验采用 FGC 型挂槽浮选机进行,流程如图 2 所示。试验时称取 10.00 g 白云母矿样,加入适量蒸馏水调节矿浆浓度至 13.33%,然后依次加入 pH 值调整剂、电化学改性后的 CaCl₂ 溶液以及油酸钠进行浮选试验。最后对泡沫产品脱水后、称重并计算回收率。

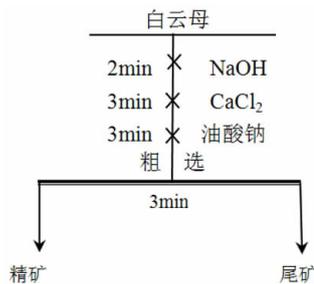


图 2 白云母的单矿物浮选试验流程图

Fig. 2 Flow chart of pure mineral flotation test of muscovite

1.3 表征方法

Zeta 电位表征:取粒度在 -5 μm 白云母 5 mg。然后依次添加蒸馏水、pH 调节剂和电化学改性后的 Ca²⁺ 溶液来制备悬浮液。将白云母的悬浮液置于旋转振荡器上进行搅拌,最后将试样放入电泳仪中。

FTIR 表征:取适量白云母样品与 KBr 按 1 : 100 比例混合、研磨、压片制备成样片,最后将样片放入 TEBSOR27 型傅立叶变换红外光谱仪中进行检测。

XPS 检测:将样品放置于 K - Alpha 型 X 射线光电子能谱仪中进行检测,并利用 AVANGTAGE 软件进行分析图谱,其标准碳的结合能为 284.60 eV。

2 试验结果与讨论

2.1 电化学改性 Ca²⁺ 对白云母浮选行为的影响

前期研究表明 Ca²⁺ 对白云母的可浮性有明显的活化作用。当氯化钙的浓度为 0.27 mmol/L 时,白云母的回收率较高,达到了 65.20% [10]。为了解电化学改性对 Ca²⁺ 活化白云母可浮性能力的影响,研究在电化学改性后的 Ca²⁺ 体系中进行了白云母的纯矿物浮

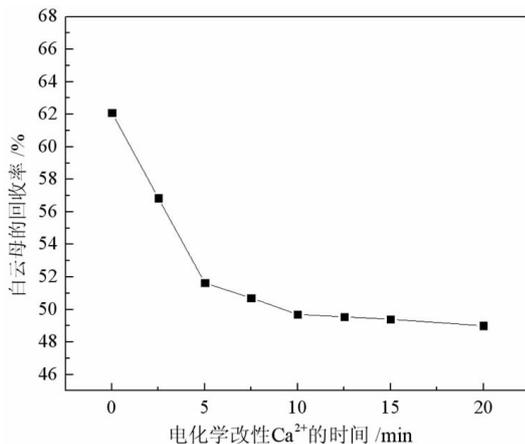


图 3 电化学改性与 Ca²⁺ 活化白云母能力的关系图

Fig. 3 Relationship between electrochemical modification and Ca²⁺ activation ability of muscovite

选试验。浮选试验条件为:油酸钠的浓度为 0.92 mmol/L,氯化钙的浓度为 0.27 mmol/L,矿浆 pH 值 12,结果如图 3 所示。

由图 3 可知,白云母的回收率随着电化学改性时间的延长而减小,当电化学改性 Ca^{2+} 的时间从 0 min 增加到 20 min 时,白云母的回收率由 62.10% 降至 49.00%,降低了 13.10 个百分点,由此可见,电化学改性在一定程度上能够弱化 Ca^{2+} 对白云母的活化作用。

2.2 CaCl_2 的溶液化学分析

研究对不同 pH 值时的 Ca^{2+} 成分分布系数进行了计算,结果如图 4 所示。

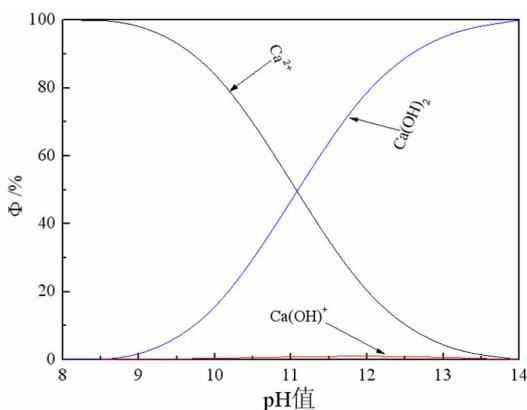


图 4 Ca^{2+} 成分与溶液 pH 值的分布系数图

Fig. 4 Distribution coefficient of Ca^{2+} component and solution pH

由图 4 可知,当溶液 pH 值大于 8.50 时,溶液中 Ca^{2+} 的存在形式以 Ca(OH)_2 和 Ca^{2+} 为主。当溶液 pH 值从 8.50 增大到 11.00 时, Ca^{2+} 是溶液中的优势组分,当溶液 pH 值从 11.00 增大到 14.00 时,溶液中 Ca^{2+} 的存在形式以 Ca(OH)_2 为主。随着溶液 pH 值的增大, Ca^{2+} 的相对组分含量逐渐下降, Ca(OH)_2 的相对组分含量逐渐增大,而 Ca(OH)^+ 的相对组分含量基本保持不变,且其含量较少。

2.3 电化学改性对 CaCl_2 溶液性质的影响

为了解电化学改性时间对 CaCl_2 溶液性质的影响规律,研究对 CaCl_2 溶液的电导率等进行了检测,结果如图 5 所示。

由图 5 可知,随着电化学改性时间的延长, CaCl_2 溶液的 pH 值逐渐增大而电导率逐渐减小,当电化学改性时间为 20 min 时, CaCl_2 溶液的 pH 值为 9.29, CaCl_2 溶液的电导率为 $38.50 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。在电化学改性 CaCl_2 溶液的过程中,阴极附近 H^+ 转化为 H_2 ,导致溶液中 H^+ 的浓度减小, CaCl_2 溶液的 pH 值增大。结

合溶液化学分析还可知,当溶液的 pH 值由 6.25 增加到 9.29 时,溶液中的 Ca^{2+} 与 OH^- 结合生成难溶于水的 Ca(OH)_2 ,即溶液中 Ca^{2+} 的比例逐渐减小。此外,在电解 CaCl_2 溶液时,阳极附近 Cl^- 转化为 Cl_2 ,导致溶液中 H^+ 、 Cl^- 和 Ca^{2+} 的浓度减小,即溶液中离子的总含量减少,从而降低了溶液的电导率。

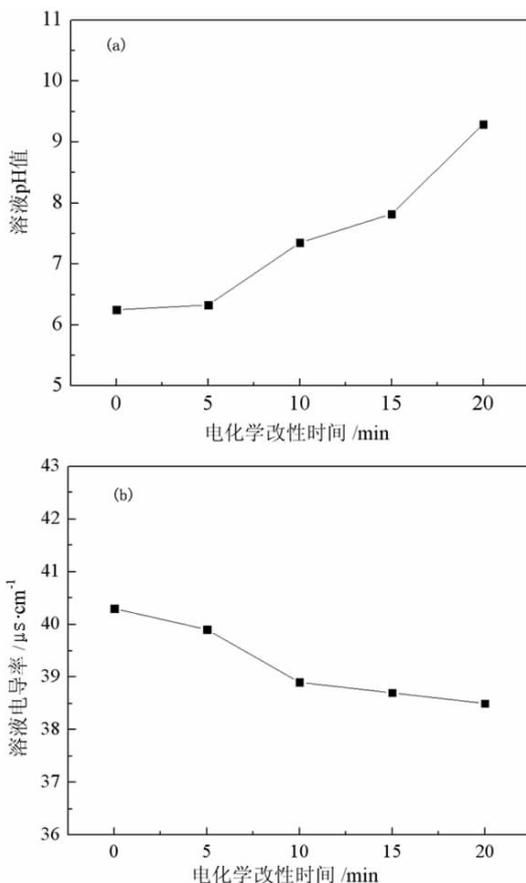


图 5 电化学改性对 CaCl_2 溶液性质的影响

Fig. 5 Effect of electrochemical modification on properties of CaCl_2 solution

2.4 白云母表面 Zeta 电位的分析

为了解电化学改性前后 Ca^{2+} 对白云母表面 Zeta 电位的影响规律,研究对白云母样品进行了 Zeta 电位检测,结果如图 6 所示。

由图 6 可知,白云母表面的 Zeta 电位随着电化学改性时间的增长而负向增大,当电化学改性 Ca^{2+} 的时间从 0 min 增加到 20 min 时,白云母表面的 Zeta 电位由 -1.25 mV 减小到 -14.66 mV 。结合溶液化学分析可知,电化学改性能够促进 Ca^{2+} 的电解和水解反应的进行并减小溶液中的 Ca^{2+} 浓度,这导致矿浆中能够吸附在白云母表面的 Ca^{2+} 数量减少,也使得吸附 Ca^{2+} 后的白云母表面局部负电区域增多,最终不利于油酸根等离子在白云母表面的静电吸附。

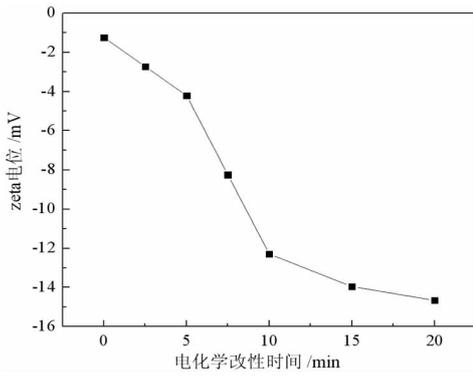


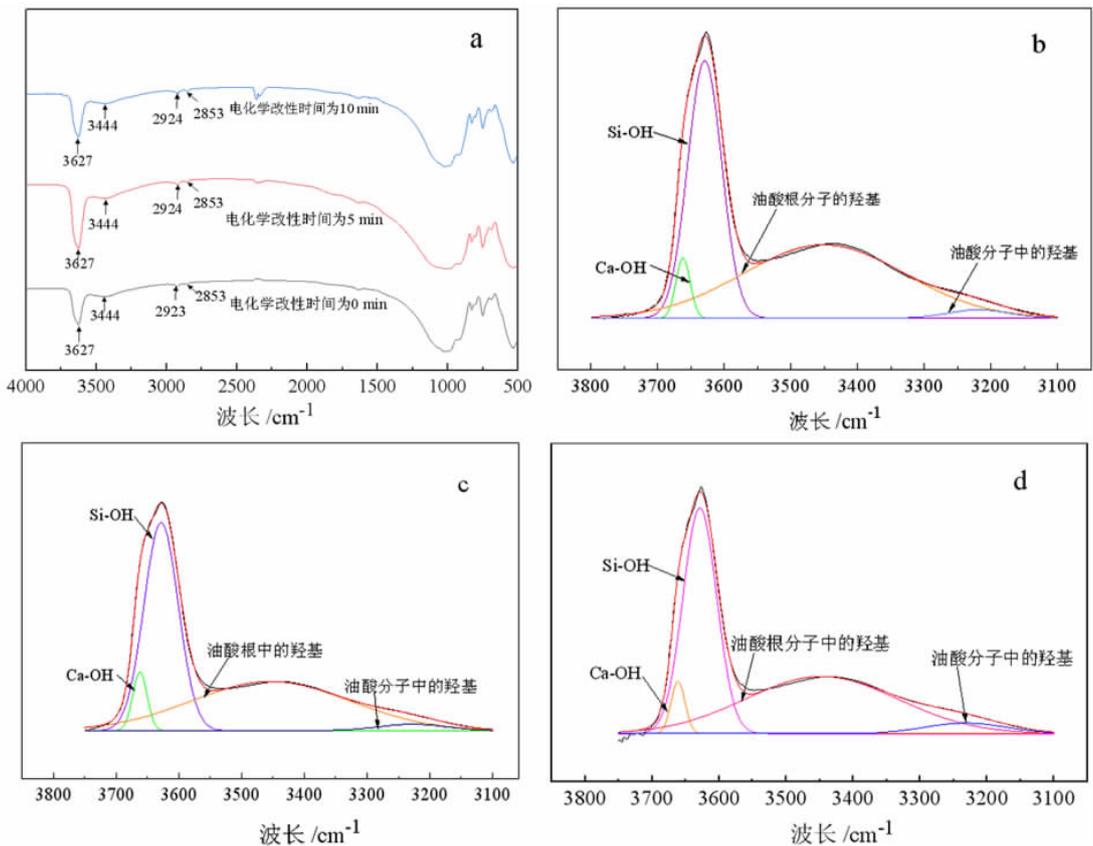
图6 电化学改性 Ca^{2+} 对白云母表面 Zeta 电位的影响
 Fig. 6 Effect of electrochemically modified Ca^{2+} on Zeta potential of muscovite surface

2.5 白云母样品的红外光谱分析

为了解油酸钠和电化学改性后的 Ca^{2+} 在白云母

表面的吸附状态,研究对白云母样品进行了红外光谱表征,并对样品表面的不同种类羟基进行了分峰处理,结果分别如图7和表2所示。

由图7和表2可知,白云母表面 Si-OH 键的振动吸收峰波数为 3627 cm^{-1} ,油酸钠中甲基和亚甲基中 C-H 键的振动吸收峰波数分别为 2924 cm^{-1} 和 2853 cm^{-1} [16]。B 样品和 C 样品为电化学改性 Ca^{2+} 溶液与油酸钠作用后的白云母样品,与未处理的 A 样品相比可知,随着电化学改性时间的延长,B 样品及 C 样品表面的疏水性基团减少,即吸附在 B 样品和 C 样品表面油酸铝的数量减少[17,18]。结合电极反应与溶液化学分析可知,电化学改性能够促进 CaCl_2 溶液的水解反应,导致溶液中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量增大,增加矿浆中的油酸根等离子的消耗,最终减小了油酸钠在白云母表面的作用几率。由于白云母表面的局部正电区域变小,使得油酸根等离子在白云母表面局部正电区的吸附减弱,降低了 Ca^{2+} 对白云母的活化能力。



注:图(a)为不同样品的红外光谱;图(b):电化学改性 Ca^{2+} 的时间为 0 min;图(c):电化学改性 Ca^{2+} 的时间为 5 min;图(d):电化学改性 Ca^{2+} 的时间为 15 min。

Fig. (a) is the infrared spectra of different samples. Fig. (b) The electrochemical modification time of Ca^{2+} was 0 min. Fig. (c) The electrochemical modification time of Ca^{2+} was 5 min. Fig. (d) The electrochemical modification time of Ca^{2+} was 15 min.

图7 不同样品的红外光谱及其羟基分峰拟合图

Fig. 7 Infrared spectra of different samples and their hydroxyl peak fitting diagrams

表2 不同白云母样品的羟基分峰结果

Table 2 Hydroxyl peak separation results of different muscovite samples

电化学 改时间 /min	亲水性基团			疏水性基团		
	归属	波数 /cm ⁻¹	面积相对 比例/%	归属	波数 /cm ⁻¹	面积相对 比例/%
0	Si-OH	3 629	39.90	油酸根中的羟基	3 450	53.93
	Ca-OH	3 662	3.87	油酸分子中羟基	3 218	2.30
5	Si-OH	3 628	42.74	油酸根中的羟基	3 453	48.69
	Ca-OH	3 662	5.23	油酸分子中羟基	3 227	3.34
10	Si-OH	3 628	43.94	油酸根中的羟基	3 447	47.19
	Ca-OH	3 661	4.40	油酸分子中羟基	3 232	4.47

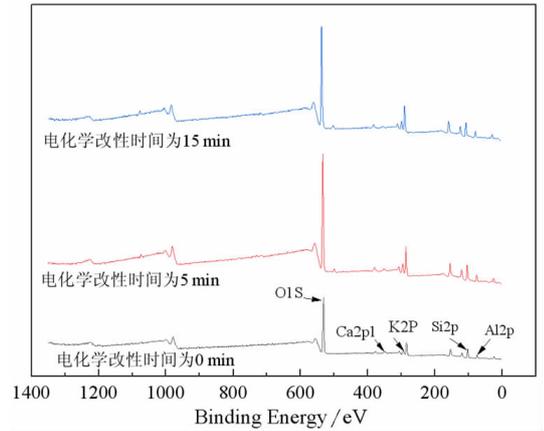


图8 白云母样品的 XPS 全谱图
Fig. 8 XPS spectra of muscovite samples

2.6 样品的 XPS 分析

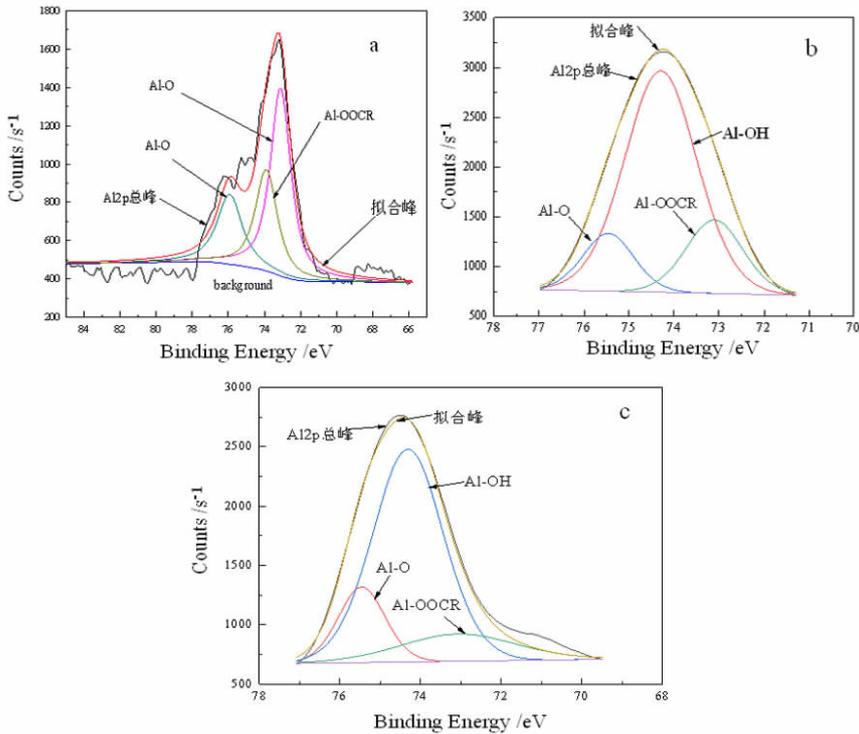
为了解电化学改性前后 Ca²⁺ 在白云母表面存在的价键形态,研究利用 XPS 检测了油酸钠与 Ca²⁺ 溶液共同作用后的白云母样品,结果如图 8 所示。

由图 8 可知,白云母样品表面含有 K、Si、O、Al、C 等元素,与未电化学改性钙离子相比,电化学改性后 Ca²⁺ 作用的白云母样品表面各个元素的含量及电子结合能都发生了一定的变化,白云母样品表面各元素的相对含量情况如表 3 所示。

表3 白云母样品表面元素的相对含量

Table 3 Relative content of surface elements in muscovite samples

电化学改性时间/min	C/%	Ca/%	Al/%	Si/%
0	23.68	0.30	11.44	17.11
5	3.36	0.22	15.02	21.31
15	2.63	0.07	13.63	19.51



图(a):电化学改性 Ca²⁺ 的时间为 0 min;图(b):电化学改性 Ca²⁺ 的时间为 5 min;图(c):电化学改性 Ca²⁺ 的时间为 15 min
Fig. (a) The electrochemical modification time of Ca²⁺ was 0 min. Fig. (b) The electrochemical modification time of Ca²⁺ was 15 min. Fig. (c) The electrochemical modification time of Ca²⁺ was 15 min.

图9 Al2p 的分峰拟合图
Fig. 9 Peak fitting diagram of Al2p

由表3可知,随着电化学改性时间的延长,白云母表面吸附的Ca元素相对含量下降,这表明随着电化学改性时间的增加可以降低Ca元素在白云母样品表面的吸附。为了解样品表面Al元素的价键形态,研究对Al元素进行了分峰处理,结果如图9和表4所示。

表4 Al2p的价键及其分布

Table 4 Valence Bond and Distribution of Al2p

电化学改性时间/min	总峰面积	Al-O面积	Al-OH面积	Al-OOCR面积	Al-O含量/%	Al-OH含量/%	Al-OOCR含量/%
0	3 966.25	991.63	1 101.90	1 872.99	25.00	27.78	47.22
5	6 578.16	835.41	4 547.64	1 195.11	12.70	69.13	18.17
15	5 694.78	941.00	4 005.09	748.69	16.52	70.33	13.15

由图9和表4可知,随着电化学改性时间的延长,白云母表面疏水性价键的比例减小,当电化学改性时间为15 min时,白云母样品表面Al-OOCR的相对含量由47.22%减少到13.15%,较未预处理而言减少了34.07%。这是由于电化学改性促进了溶液中Ca²⁺的水解反应,并使溶液中水解反应生成的Ca(OH)₂含量增加。而Ca(OH)₂可与矿浆中的油酸发生中和反应,也即消耗了矿浆中的油酸并导致矿浆中油酸和油酸根含量的减少,最终不利于白云母表面Al与油酸根离子的反应进行。此外,随着电化学改性时间的延长可使白云母表面的Zeta电位负向增大,这也造成油酸根离子在白云母表面的物理吸附量减少。由此可见,在电化学改性的钙离子作用下,白云母表面生成的疏水性基团比例逐渐减小,也即电化学改性在一定程度上能够弱化Ca²⁺对白云母的活化作用。

3 结论

(1)在极板间距为7.50 cm,极板材料为石墨-石墨,电解电流为0.10 A的条件下,电化学改性不同时间能够导致CaCl₂溶液的性质发生变化,其pH值逐渐增大而电导率逐渐减小。

(2)电化学改性在一定程度上能够弱化Ca²⁺对白云母的活化作用,与未改性相比,电化学改性后的Ca²⁺可使白云母的回收率由62.10%降低49.00%,减少了13.10个百分点。

(3)电化学改性能够促进溶液中Ca²⁺水解反应进行,并生成Ca(OH)₂微溶物。Ca(OH)₂能够消耗矿浆中的油酸分子,导致矿浆中油酸分子和油酸根含量的

减少,从而减小了白云母表面Al与油酸根离子的反应几率。此外,电化学改性后的Ca²⁺可使白云母表面的Zeta电位负向增大,这不利于油酸根离子在白云母表面局部正电区的物理吸附,最终弱化了Ca²⁺对白云母可浮性的活化作用。

参考文献:

- [1] OCTOBER L. L., MANONO M. S., WIESE J. G., et al. Fundamental and flotation techniques assessing the effect of water quality on bubble-particle attachment of chalcopyrite and galena [J]. *Minerals Engineering*, 2021, 167(1): 106880.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] 张尊干,李衍方,倪琳,等. 高岭土与石英浮选分离研究[J]. *化工矿物与加工*, 2018, 47(8): 13-17.
- [5] 程宏伟,刘长森,董栋,等. 油酸钠与十二胺作用下黑云母的浮选行为及作用机理研究[J]. *金属矿山*, 2017(1): 99-103.
- [6] 邹志雄,罗惠华,汤家焰. 常见金属离子对白云母和石英浮选特性的影响[J]. *矿产保护与利用*, 2018(1): 66-71.
- [7] 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.
- [8] 贾木欣,孙传尧. 几种硅酸盐矿物对金属离子吸附特性的研究[J]. *矿冶*, 2001(3): 25-30.
- [9] 方帅,徐龙华,巫侯琴,等. 层状硅酸盐矿物晶体各向异性及其与浮选关系研究进展[J]. *现代矿业*, 2018, 34(5): 46-53.
- [10] 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.
- [11] LIU WJ., ZHANG SQ., WANG WQ., et al. The effects of Ca(II) and Mg(II) ions on the flotation of spodumene using NaOH [J]. *Minerals Engineering*, 2015, 79: 40-46.
- [12] 王荣生,徐晓军,张文彬. 通机电化学浮选研究发展现状[J]. *昆明理工大学学报*, 1997, 22(2): 27-31.
- [13] 王宇斌,文堪,王森,等. 电化学预处理对油酸钠性质及捕收性能影响[J]. *非金属矿*, 2018, 41(4): 4-6.
- [14] 王宇斌,王妍,文堪,等. 电化学预处理提高柠檬酸对白云母可浮性的抑制效果[J]. *矿产保护与利用*, 2020, 40(2): 36-42.
- [15] WANG YB., WANG Y., XIAO W., et al. Effect of Cu²⁺ on the activation to muscovite using electrochemical pretreatment [J]. *Minerals*, 2020, 10(3): 206.
- [16] 王鑫,王宇斌,王妍,等. 电化学预处理对Pb²⁺活化白云母可浮性的调控机理[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2021(3): 135-142.
- [17] 彭祥玉,王宇斌,张小波,等. 油酸钠体系下Mg²⁺对白云母的活化机理研究[J]. *硅酸盐通报*, 2017, 36(1): 401-407.
- [18] WANG L., HU YH., SUN W., et al. Molecular dynamics simulation study of the interaction of mixed cationic/anionic surfactants with muscovite [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 327: 364-370.

Effect Mechanism of Electrochemical Modification on Calcium – activated Muscovite

LI Liang¹, WANG Yubin¹, LIN Xingtong¹, WANG Wenwen¹, WEN Kan^{1,2}

1. School of Resources Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, Shaanxi, China;

2. Qinghai Xigang Mining and Metallurgical Technology Co., Ltd., Xining 810000, Qinghai, China

Abstract: To reveal the influence mechanism of electrochemical modification on the floatability of calcium ion activated muscovite, the calcium chloride solution was electrolytically modified and the pure mineral flotation test of muscovite was carried out. Based on this, muscovite samples were characterized by infrared spectroscopy, photoelectron spectroscopy and Zeta potential. The results showed that compared with the unmodified, the recovery rate of muscovite decreased from 62.10% to 49.00% after electrochemical modification of Ca^{2+} ion, which reduced the activation ability of Ca^{2+} ion on muscovite floatability to a certain extent. The mechanism of electrochemical modification weakens the ability of Ca^{2+} ion to activate muscovite lies in that electrochemical modification can promote the degree of hydrolysis reaction of Ca^{2+} ion in solution and generate micro – solution $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Calcium hydroxide reacted with oleic acid in the pulp, induced the decrease of the content of both the oleic acid and oleic acid ion in the pulp, meanwhile, reducing the reaction probability of Al of active point on muscovite surface with other ions such as oleic acid. In addition, electrochemically modified Ca^{2+} ion can negatively increase the Zeta potential of muscovite surface, which is not conducive to the physical adsorption of oleic acid ions in the local positive region on the muscovite surface, and ultimately weakens the activation of Ca^{2+} ion on the floatability of muscovite. The study provides reference significance for improving the separation effect of muscovite – containing non – metallic minerals.

Key words: electrochemical modification; calcium ion; muscovite; activation capacity; influence mechanism

引用格式:李亮,王宇斌,林星彤,王雯雯,文堪. 电化学改性对钙离子活化白云母能力的影响机理[J]. 矿产保护与利用,2021,41(4): 107 – 113.

Li L, Wang YB, Lin XT, Wang WW and Wen K. Effect mechanism of electrochemical modification on calcium – activated muscovite [J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2021, 41(4): 107 – 113.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E – mail: kcbh@chinajournal.net.cn