

铅离子协同苹果酸抑制滑石可浮性的机理研究

桂婉婷, 雷大士, 王宇斌, 张帅, 赵鑫, 田家怡

西安建筑科技大学 资源工程学院, 陕西 西安 710055

中图分类号: TD923⁺.14 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2023)06-0086-09
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2023.06.010

摘要 滑石是辉钼矿等金属硫化矿的常见共生矿物,天然疏水性极好。为阐明煤油作捕收剂时铅离子及苹果酸对滑石浮选行为的影响机理,进行了滑石的单矿物浮选实验,并采用 ζ 电位、XPS 和 FTIR 等测试方法对药剂在滑石表面的吸附机理进行了研究。结果表明,当 pH 值为 8、 Pb^{2+} 浓度为 1.0×10^{-4} mol/L 时, 1.0×10^{-3} mol/L 的苹果酸对滑石的抑制作用最为显著,此时滑石的回收率为 54.60%,与没有添加抑制剂时相比降低了 32.50 个百分点。与仅添加苹果酸时相比降低了 11.66 个百分点。溶液中铅离子的羟基络合物 $Pb(OH)_2$ 、 $Pb(OH)_3^-$ 和具有强烈亲水性的 $C_4H_4O_5^{2-}$ 吸附在滑石表面,二者的共同作用使滑石的表面电位负向增大,不利于煤油的吸附。苹果酸根离子侵蚀滑石表面并与滑石表面的活性点 Mg 结合生成亲水性的苹果酸镁,可明显提高滑石的亲水性,使其接触角由 64.27° 改变为 39.87° ,本研究对含滑石型矿物的高效浮选分离具有一定的参考意义。

关键词 滑石; 苹果酸; 铅离子; 协同抑制; 可浮性

0 前言

滑石属于层状硅酸盐矿物,具有极好的天然疏水性,是金属硫化矿例如辉钼矿的常见共生矿物^[1-4]。在辉钼矿的浮选过程中,由于二者的天然可浮性极为相近,滑石易进入浮选精矿使目的矿物质量下降^[5-7];同时在磨矿过程中滑石易泥化并团聚在辉钼矿表面,采用浮选法对辉钼矿和滑石直接分离较为困难^[8-9]。因此为提高金属矿物和滑石的分离效果,对滑石的抑制研究显得尤为重要。Ou 等人^[10]研究通过改变滑石的表面空穴深度来调节其表面捕获水分子的能力,进而影响滑石的亲疏水性能。D.A.Beattie^[11]认为滑石经多糖和聚丙烯酰胺处理后,会导致溶液中滑石表面暴露的羟基密度不同,从而导致聚合物的官能团对滑石的抑制性能有较大影响。还有研究发现,浮选过程中金属离子在矿物表面的吸附机制会对矿物的浮选行为产生影响,从而决定了其活化或抑制的效果^[12-13]。张作金等^[14]认为金属离子可改变滑石表面的润湿性及电位,对滑石的可浮性表现出抑制作用,且金属离子的浓度以及矿浆 pH 值会影响滑石的可浮性。张其东等人^[15]研究表明多价金属离子会以氢氧化物沉淀的形式吸附在滑石表面,抑制滑石的可浮性,而当矿浆 pH

值升高后金属氢氧化物脱落,滑石恢复其天然可浮性。上述浮选研究多在无捕收剂的条件下进行,而煤油是滑石型辉钼矿浮选过程中常用的捕收剂^[16],其对滑石的可浮性影响较大,同时关于煤油浮选体系中利用有机羧酸和金属离子进一步强化对滑石可浮性抑制作用的研究鲜见报道。基于此,论文在煤油体系中针对铅离子及苹果酸对滑石的浮选抑制行为开展研究,并采用 Zeta 电位和接触角等性质检测以及 XPS 光电子能谱和红外光谱等表征方法阐明其影响机制,以期改善金属矿物浮选过程中目的矿物与滑石的分选效果提供参考。

1 实验

1.1 实验原料及试剂

实验所用滑石单矿物取自四川某滑石矿,滑石原矿经过拣选、破碎、瓷球磨磨矿后,湿筛筛分出 $-75+38 \mu m$ 粒级的产品作为实验原料。矿样的 XRD 谱见图 1。由图可知原矿的特征吸收峰与滑石的特征衍射峰基本吻合,且基本无其他物相的特征衍射峰,可作为单矿物浮选原料。实验所用试剂见表 1 所示。

收稿日期: 2023-09-12

基金项目: 国家自然科学基金(52304192, 51974218); 中国博士后科学基金(2022MD723813)

作者简介: 桂婉婷(1998-),女,硕士研究生,主要从事矿物材料及资源综合利用研究, E-mail: guiwanting1998@163.com。

通信作者: 王宇斌(1972-),男,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。

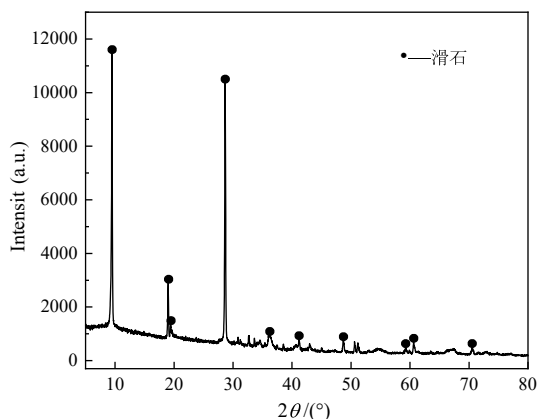


图 1 滑石 XRD 图谱
Fig. 1 XRD pattern of talc

表 1 实验所用试剂
Table 1 Reagents used in the experiment

| 试剂名称 | 级别 | 生产厂家 |
|--------|-----|-----------------|
| 硝酸铅 | 分析纯 | 天津市大茂化学试剂厂 |
| DL-苹果酸 | 分析纯 | 天津市大茂化学试剂厂 |
| 氢氧化钠 | 分析纯 | 天津市恒兴化学试剂制造有限公司 |
| 盐酸 | 分析纯 | 国药集团化学试剂有限公司 |
| 煤油 | 工业级 | 恒信石油化工股份有限公司 |
| 2#油 | 工业级 | 天津市大茂化学试剂厂 |

1.2 实验及检测方法

1.2.1 单矿物浮选实验

单矿物实验流程如图 2 所示, 浮选实验设备为 FGC(5~35 g) 挂槽浮选机(转速 1 758 r/min)。每次实验称取 5 g 滑石置于浮选槽内, 加入 45 mL 的去离子水, 用盐酸或氢氧化钠调节 pH 后, 依次加入硝酸铅、苹果酸后分别调浆 3 min 和 5 min, 然后刮泡 3 min, 将精矿抽滤、低温烘干 (<50 °C) 称重后计算滑石回收率。

1.2.2 检测方法

Zeta 电位测试: 实验采用 JS94H 型微电泳仪进行测量, 实验时先称取 20 mg 的滑石单矿物, 加入 50 mL 的去离子水, 调整 pH 值后加入药剂溶液置于磁力搅拌器上搅拌, 取 1 mL 矿浆加入电泳槽中进行测试。

接触角测量: 实验采用 JY-82C 视频接触角测定仪进行测量, 称取 2 g 滑石单矿物(-74 μm), 加入去离子水 50 mL, 调整 pH 值后加入药剂溶液置于磁力搅拌器上搅拌, 经真空抽滤机抽滤并烘干。用压片机制成压片后置于测定仪的载物台上进行测量, 每个条件测量 3 次, 取平均值记录。

FTIR 测试: 试样的 FTIR 测试采用 NICOLETiS20 型红外光谱分析仪, 测量时取少量样品与溴化钾混合均匀, 用玛瑙研钵研磨, 然后用模具压片制得样品后

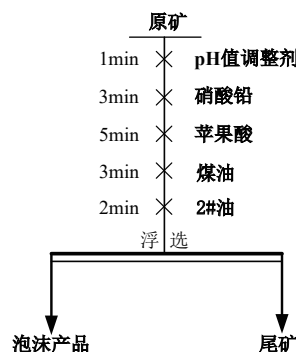


图 2 浮选实验流程
Fig. 2 Flotation experimental flow

进行检测。其工作参数为: 扫描范围 4 000~400 cm⁻¹, 波数精度为 0.1 cm⁻¹, 扫描次数为 16 次。

XPS 检测: K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪的工作参数为: 使用 Al 线作激发源, 分辨率为 0.1 eV, 真空度 3×10⁻¹⁰ kPa, 用真空室中的污染碳 (C1s 284.6 eV) 进行标定。

2 结果与讨论

2.1 单矿物浮选实验

为了解铅离子及苹果酸对滑石浮选回收率的影响, 研究在捕收剂煤油质量浓度为 0.006%、起泡剂 2#油质量浓度为 0.004%、铅离子浓度为 1.0×10⁻⁴ mol/L 条件下, 进行了 pH 值及苹果酸浓度的浮选实验, 结果见图 3。

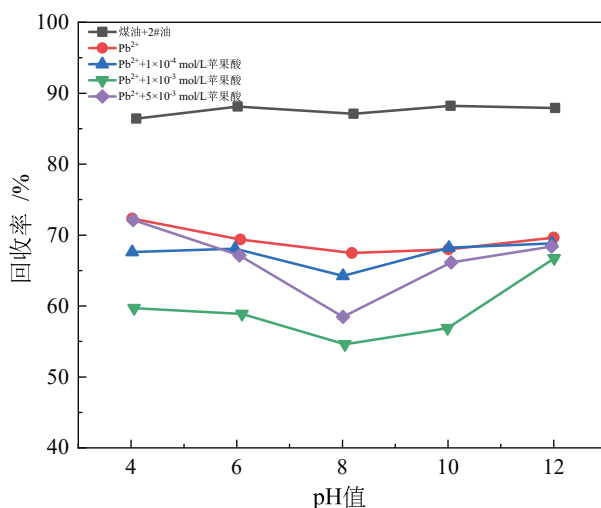


图 3 矿浆 pH 值及苹果酸浓度对滑石浮选回收率的影响
Fig. 3 Effect of slurry pH and malic acid concentration on the floatability of talc

由图 3 可知, 当没有抑制剂作用时, 滑石的回收率受 pH 值的影响较小, 在 pH 值为 8.21 时滑石的回收率为 87.10%。当铅离子浓度为 1.0×10⁻⁴ mol/L、pH 值为 8.18 时对滑石的抑制作用最强, 回收率为 67.47%, 与没有抑制剂作用时相比降低了 19.63 个百分点。当铅

离子浓度为 1.0×10^{-4} mol/L、苹果酸浓度为 1.0×10^{-4} mol/L 时, 由于矿浆中苹果酸浓度较小, 因此对滑石的回收率影响也较小。当苹果酸浓度为 1.0×10^{-3} mol/L 时, 在 pH 值 4~12 的范围内, 滑石的浮选回收率呈现先减小后增大的趋势。滑石的回收率在 pH 值为 8.05 时达到最低, 为 54.60%, 与只有铅离子作用时相比降低了 12.87 百分点。当苹果酸浓度进一步增大到 5.0×10^{-3} mol/L 时, 滑石的回收率有小幅增加, 推测由于较高浓度的苹果酸根离子吸附在滑石表面并覆盖了滑石表面吸附的铅离子, 因而屏蔽了铅离子对滑石的抑制性能。由此可见 Pb^{2+} 和苹果酸对滑石有较好的抑制作用, 在两者的协同作用下抑制效果更为明显。

为进一步了解铅离子及苹果酸对滑石浮选行为的影响效果, 研究在苹果酸浓度为 1.0×10^{-3} mol/L 的条件下, 进行了 pH 值及铅离子浓度的浮选实验, 结果见图 4。

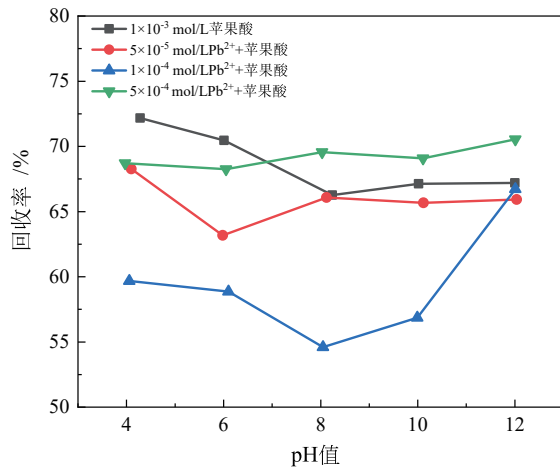


图 4 矿浆 pH 值及铅离子浓度对滑石浮选回收率的影响
Fig. 4 Effect of slurry pH and lead ion concentration on the floatability of talc

由图 4 可知, 苹果酸作用下不同浓度的铅离子对滑石的可浮性均有一定的抑制作用, 且对滑石回收率的影响趋势不同。当溶液中没有 Pb^{2+} 时, 1.0×10^{-3} mol/L 的苹果酸在 pH 值为 8.24 时对滑石的抑制作用最强, 滑石的回收率为 66.26%。当铅离子浓度为 5.0×10^{-5} mol/L 时, 由于溶液中铅离子的浓度较低, 因此对回收率的影响作用较小, 主要为苹果酸对滑石的可浮性表现出抑制作用。当 Pb^{2+} 浓度为 1.0×10^{-4} mol/L 时, 滑石的回收率在 pH 值为 8.05 时达到最低, 为 54.60%。当铅离子浓度增大到 5.0×10^{-4} mol/L 时, 溶液中较高浓度的铅离子与溶液中的苹果酸根络合, 消耗了一定量的 Pb^{2+} , 因此滑石回收率的变化范围也较小, 对滑石可浮性的抑制效果不明显。由此可见在浓度为 1.0×10^{-3} mol/L 的苹果酸作用下, Pb^{2+} 浓度为 1.0×10^{-4} mol/L 时, 对滑石的浮选抑制效果最好。

2.2 溶液中 Pb^{2+} 与苹果酸的存在状态分析

对不同 pH 值条件下铅离子和苹果酸的成分分布系数进行了计算, 结果如图 5 及图 6 所示。

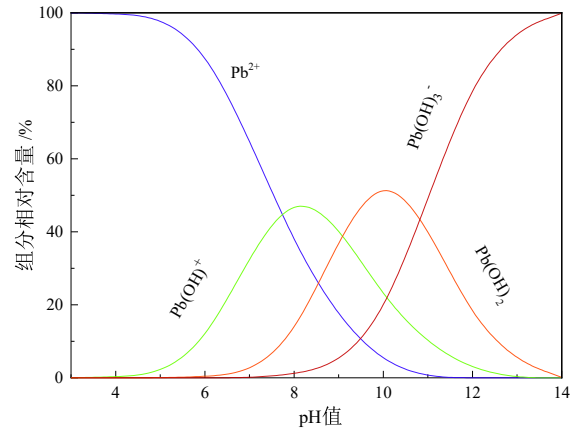


图 5 Pb^{2+} 成分分布系数
Fig. 5 Distribution coefficient of Pb^{2+} components

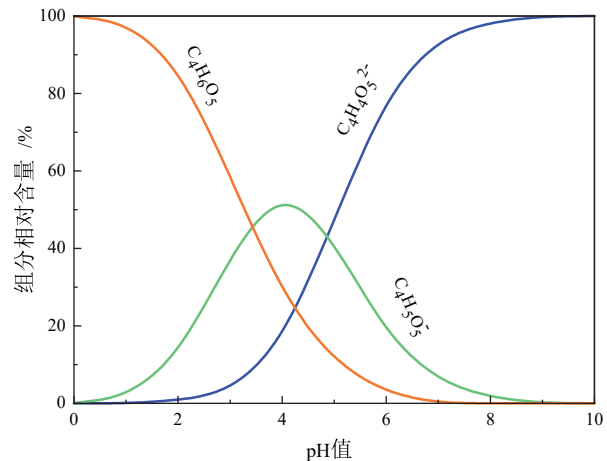


图 6 DL-苹果酸成分分布系数
Fig. 6 Distribution coefficient of DL-malic acid components

由图 5、图 6 可知, 铅离子和 DL-苹果酸在不同 pH 值条件下存在的组分形式不同, 其相对含量也会随 pH 值的改变而改变^[17-18]。从图 5 可以看出, Pb^{2+} 在溶液中主要以 Pb^{2+} 、 $Pb(OH)^+$ 、 $Pb(OH)_2$ 、 $Pb(OH)_3$ 的形式存在。由 pH 值与铅离子成分分布系数图可知, 当 pH 值在 0~5 的范围内, 溶液中的优势组分为 Pb^{2+} , 同时开始出现 $Pb(OH)^+$; 当 pH 值在 5~9 的范围内, 铅离子在溶液中主要以 $Pb(OH)^+$ 的形式存在, Pb^{2+} 的含量逐渐减小, 而 $Pb(OH)_2$ 和 $Pb(OH)_3$ 的含量逐渐增大; pH 值在 9~11 的范围内时, 溶液中的优势组分为 $Pb(OH)_2$; 当 pH 值大于 11 时溶液中的优势组分为 $Pb(OH)_3^-$ 。由图 6 可知, DL-苹果酸在溶液中的存在状态以 $C_4H_6O_5$ 、 $C_4H_5O_5^-$ 和 $C_4H_4O_5^{2-}$ 为主。当 pH 值小于 3 时, 溶液中的优势组分为 $C_4H_6O_5$; 当 pH 值在 3~6 的范围内时, 溶液中的优势组分为 $C_4H_5O_5^-$; 当 pH 值大于 6 时, DL-苹

果酸在溶液中的存在形式基本为 $C_4H_4O_5^{2-}$, 同时存在少量的 $C_4H_5O_5^-$ 。

2.3 样品的接触角检测

为考察不同 pH 值条件下药剂对滑石表面亲水-疏水性能的影响, 在铅离子浓度为 1.0×10^{-4} mol/L, 苹果酸浓度为 1.0×10^{-3} mol/L 的条件下对滑石样品进行了接触角检测, 结果如图 7 所示。

由图 7 可知, 滑石经过铅离子、苹果酸共同作用后, 矿物表面的润湿性发生了一定的改变。滑石本身的疏水性较强, 接触角较大, 滑石原矿的接触角为

64.27°, 当 pH 值 < 8 时, 接触角变化不大, 由 pH 值为 4 时的 58.23° 减小为 pH 值为 6 时的 52.58°。在 pH 值为 8 时, 滑石的接触角为 39.87°, 与原矿相比减小了 24.40°, 变得更加亲水。继续增大 pH 值后, 接触角上升, 当 pH 值增大到 12 时, 滑石的接触角增大到 58.39°。由于接触角的大小直接反映了滑石亲水性的强弱, 进而直接影响滑石的可浮性^[19-20]。接触角越小, 滑石表面越亲水, 其可浮性越差。接触角的测量结果与单矿物浮选实验结果一致, 随着 pH 值的逐渐增大, 滑石的回收率先降低后升高, 说明了 Pb^{2+} 及苹果酸的共同作用对滑石的可浮性有明显的抑制效果。

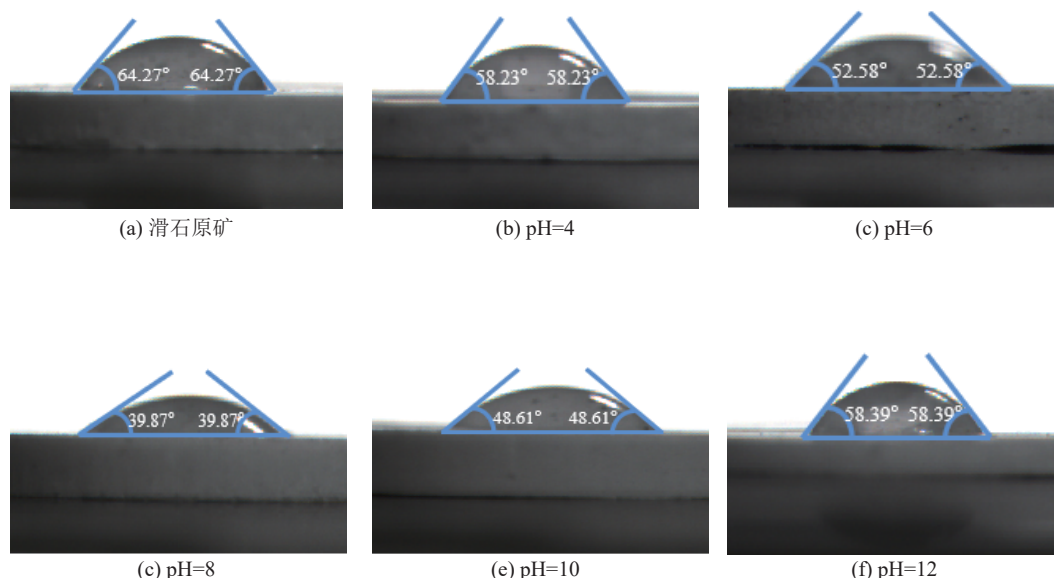


图 7 不同 pH 值下药剂作用对滑石接触角的影响
Fig. 7 Effect of agent action on contact angle of talc at different pH values

2.4 滑石表面的 ζ 电位测试

为进一步了解药剂作用前后滑石表面电性的变化规律, 研究对不同 pH 值条件下铅离子和苹果酸作用后滑石的 ζ 电位进行了测试, 滑石表面的 ζ 电位随 pH 值的变化曲线如图 8 所示。

由图 8 可知, 无任何药剂作用时, 滑石表面的 ζ 电位随 pH 值的逐渐增大而呈现负向增大的趋势, 由 pH 值为 4 时的 1.32 mV 负向增大到 pH 值为 8 时的 -25.48 mV, 滑石的零电点为 4.10 mV。随着 pH 值的增大, 铅离子作用后滑石表面的 ζ 电位逐渐负向增大, 结合图 5 可知, pH 值为 8 时, 硝酸铅在溶液中主要以 Pb^{2+} 、 $Pb(OH)^+$ 的形式存在, 溶液中的 Pb^{2+} 和滑石表面的羟基生成 $Pb(OH)_2$ 和 $Pb(OH)_3^-$ 并附着在滑石表面。由于 $Pb(OH)_2$ 呈电中性, 而 $Pb(OH)_3^-$ 呈电负性, 因而会引起滑石表面的 ζ 电位负向增大。随着 pH 值的逐渐增大, 苹果酸作用后滑石的 ζ 电位有负向增大的趋势, 结合图 6 可知, pH 值为 8 时, 苹果酸在溶液中的存在形式主要以 $C_4H_4O_5^{2-}$ 为主, 苹果酸根离子与滑石表面

的活性点 Mg 发生化学反应生成呈电中性的苹果酸镁, 此外, $C_4H_4O_5^{2-}$ 在滑石表面的局部正电区发生静电吸附, 导致滑石的 ζ 电位负向增大。经 Pb^{2+} 和苹果酸共同作

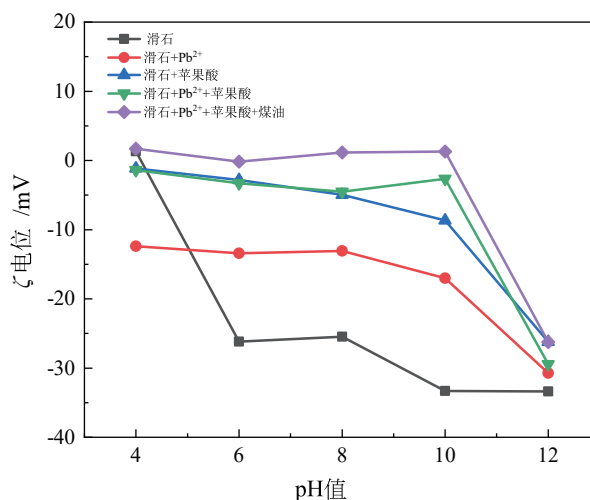


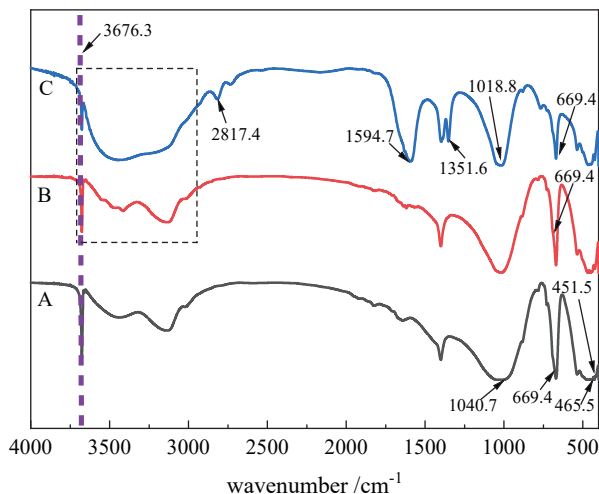
图 8 滑石 ζ 电位与 pH 值关系
Fig. 8 Plot of talc ζ potential versus pH value

用后,滑石表面的 ζ 电位负向增大,溶液中铅离子的羟基络合物 $Pb(OH)_2$ 、 $Pb(OH)_3^-$ 和具有强烈亲水性的 $C_4H_4O_5^{2-}$ 吸附在滑石表面,由于煤油在溶液中呈负电性,从而削弱了煤油在滑石表面的静电吸附作用,也不利于滑石的浮选。

2.5 样品的表面基团分析

为了解药剂在滑石表面的吸附状态,研究在 pH 值为 8 条件下对药剂作用前后的滑石试样进行了 FTIR 表征,结果如图 9 所示。

从图 9 可知,滑石单矿物图谱中波数为 $3\ 676.3\ cm^{-1}$ 的吸收峰为滑石单矿物中-OH 的吸收峰^[21],波数为 $1\ 040.7\ cm^{-1}$ 的吸收峰对应滑石表面 Si-O-Si 的伸缩振动, $465.5\ cm^{-1}$ 和 $451.5\ cm^{-1}$ 处的吸收峰对应 Si-O 弯曲振动吸收峰^[21-22]。 $669.4\ cm^{-1}$ 的峰值由 Mg-O 的弯曲振动造成。与滑石单矿物相比, Pb^{2+} 作用下的滑石红外光谱图中波数为 $3\ 676.3\ cm^{-1}$ 的吸收峰变弱,是由于在铅离子的作用下,铅离子羟基络合物吸附在滑石表面使其亲水性提高,降低了滑石的天然可浮性^[15],因此滑石的可浮性也降低。 Pb^{2+} 和苹果酸共同作用下的滑石红外光谱图中出现波数为 $2\ 817.4\ cm^{-1}$ 的亚甲基的振动吸收峰, $1\ 594.7\ cm^{-1}$ 及 $1\ 351.6\ cm^{-1}$ 处的吸收峰分别属于苹果酸分子及苹果酸根离子对应的吸收峰,可见苹果酸在滑石表面发生了吸附。此外,波数为 $3\ 676.3\ cm^{-1}$ 的吸收峰强度进一步变弱,是由于吸附在滑石表面的苹果酸对滑石表面的硅羟基有屏蔽作用。同时苹果酸的吸附导致波数为 $1\ 040.7\ cm^{-1}$ 的吸收峰红移到 $1\ 018.8\ cm^{-1}$ 且其强度减弱。与 Pb^{2+} 作用下的滑石相比,



A—滑石单矿物; B— Pb^{2+} 作用下的滑石; C— Pb^{2+} 和苹果酸作用下的滑石
图 9 不同滑石样品的红外光谱图

A—talc pure mineral; B—talc under the action of Pb^{2+} ; C—talc under the action of Pb^{2+} and malic acid

Fig. 9 Infrared spectra of different talc samples

Pb^{2+} 和苹果酸共同作用下的滑石红外光谱图中波数为 $3\ 676.3\ cm^{-1}$ 的-OH 吸收峰和 $669.4\ cm^{-1}$ 处的 Mg-O 吸收峰的强度进一步减弱,可见随着溶液中苹果酸的作用,溶液中的 $C_4H_4O_5^{2-}$ 在滑石表面发生了吸附,由于苹果酸具有良好的亲水性,亲水基团的吸附会进一步强化滑石表面的亲水性^[17]。

为进一步了解铅离子和苹果酸作用对滑石样品中不同种类羟基分布比例的影响,研究对 B 样、C 样中的羟基进行了分峰处理,结果分别如图 10、图 11 所示。

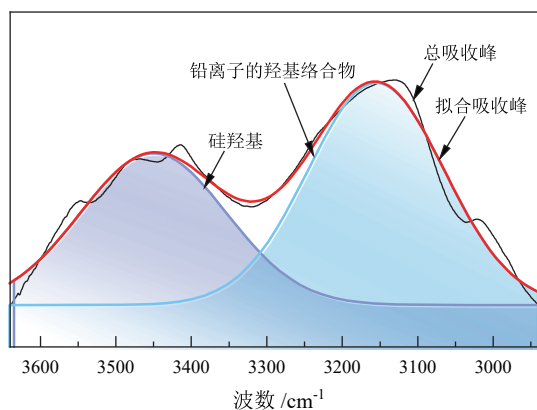
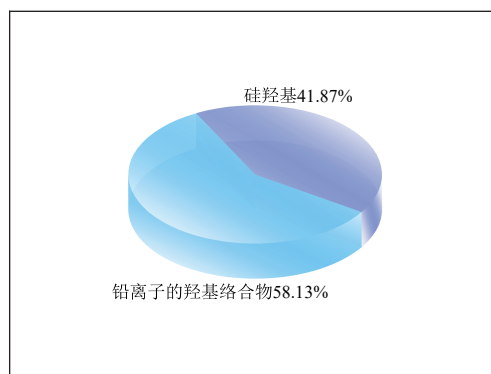


图 10 B 样羟基的分峰拟合结果及相对含量

Fig. 10 Results of peak fitting and relative content of hydroxyl groups in sample B

由图 10 可知,经铅离子作用后的滑石表面羟基类型主要为硅羟基和铅离子的羟基络合物,可见铅离子在溶液中以羟基络合物 $Pb(OH)_2$ 及 $Pb(OH)_3^-$ 的形式存在并吸附在滑石表面。由图 11 可知,经铅离子和苹果酸共同作用的滑石表面主要包括硅羟基、苹果酸分子中的羟基以及新生成苹果酸盐中的羟基。溶液中的苹果酸根离子与滑石表面的活性点 Mg 发生了化



学反应,生成亲水性较强的苹果酸镁中。同时溶液中 $C_4H_4O_5^{2-}$ 的侵蚀作用,使滑石层状结构中具有亲水性的未饱和的硅氧键暴露出来,因此 $465.5\ cm^{-1}$ 和 $451.5\ cm^{-1}$ 处的 Si-O 吸收峰强度增强明显。

2.6 样品的 XPS 表征

为揭示在 Pb^{2+} 体系下 DL-苹果酸对滑石的抑制机

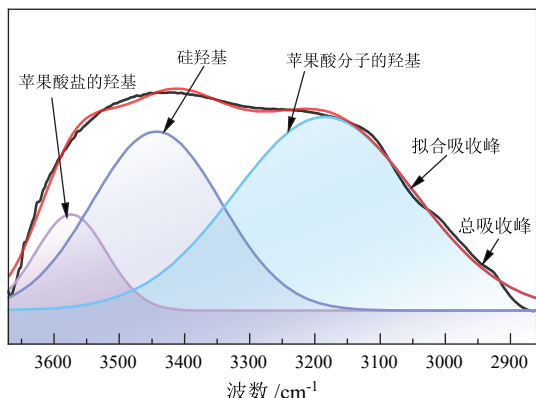
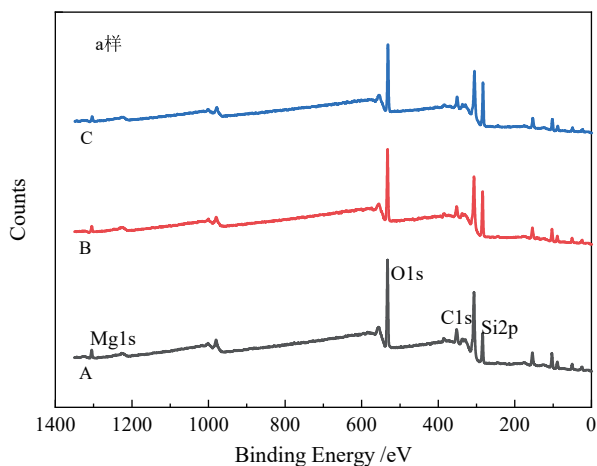


图 11 C 样羟基的分峰拟合结果及相对含量
 Fig. 11 Peak fitting diagram and relative content diagram of hydroxyl group of C sample

理, 利用 XPS 检测了经不同药剂作用后的滑石样品, 结果见图 12。



A—滑石单矿物; B— Pb^{2+} 作用下的滑石; C— Pb^{2+} 和苹果酸作用下的滑石
 Fig. 12 滑石样品的 XPS 全谱分析结果

A—talc pure mineral; B—talc under the action of Pb^{2+} ; C—talc under the action of Pb^{2+} and malic acid

Fig. 12 XPS full spectrum analysis results of talc samples

由图 12 可知, 样品中含有 Si、O、Mg、C 等元素。经药剂作用后的滑石与原矿相比, 其表面各元素的特征峰均有一定程度变化。通过对 XPS 图进一步的分析, 确定了滑石样品表面各元素的相对含量和电子结合能, 分析结果见表 2、表 3。

由表 2 可知, 与 A 样相比, 经 Pb^{2+} 作用后的滑石表面的 Si 的含量由 17.47% 减少到 14.47%, 减少了 3.00 百分点; Mg 的含量由 2.55% 减少到 1.66%, 减少了 0.89 百分点。而 Pb 的含量增加了 0.03 百分点。与 A 样相比, 经铅离子和苹果酸共同作用的滑石表面 Si 的含量减少了 3.91 百分点, Mg 的含量减少了 0.67 百分点。C 样中并未检测出 Pb 的存在, 是由于苹果酸根离子覆盖在铅离子的羟基络合物表面, 屏蔽了滑石表面吸附的 Pb。由表 3 可知, 与滑石单矿物相比, B 样和 C 样中滑石表面的 Si 元素的结合能均发生了变化, 其中经 Pb^{2+} 作用的样品中 Si 的结合能漂移了 0.05 eV,

表 2 滑石表面原子个数相对含量 /%

Table 2 Relative content of atomic number on talc surface

| 滑石样品 | Si | Mg | O | Pb |
|------|-------|------|-------|------|
| A | 17.47 | 2.55 | 43.91 | 0.00 |
| B | 14.47 | 1.66 | 34.01 | 0.03 |
| C | 13.56 | 1.88 | 34.05 | 0.00 |

表 3 滑石表面元素电子结合能 /eV

Table 3 Electronic binding energies of talc surface elements

| 滑石样品 | Si2p | Mg1s | Pb 4f |
|------|--------|---------|--------|
| A | 103.05 | 1305.05 | / |
| B | 103.00 | 1304.92 | 137.94 |
| C | 103.02 | 1304.86 | 138.08 |

Mg 的结合能漂移了 0.13 eV。经铅离子和 DL-苹果酸共同作用的滑石 Si 的结合能漂移了 0.02 eV, Mg 的结合能漂移了 0.19 eV。从结合能的变化可知, 铅离子作用后滑石表面的 Pb4f 结合能的变化较小, 小于 0.1 eV (在分析误差范围内), 说明 Pb^{2+} 在滑石表面的吸附属于物理吸附, 而滑石表面的 Mg1s 结合能的变化较为明显, 也即药剂作用后改变了滑石表面 Mg 的化学环境。为了解 Pb 和 Mg 在滑石样品表面的存在状态, 研究对 Pb 和 Mg 的光电子能谱进行了分峰拟合处理, 结果如图 13、图 14、表 4、表 5 所示。

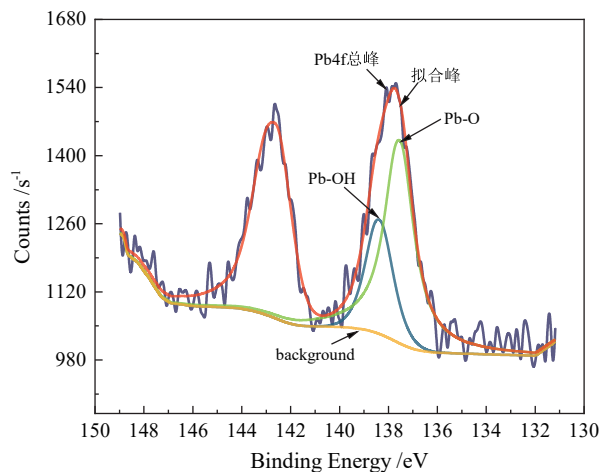
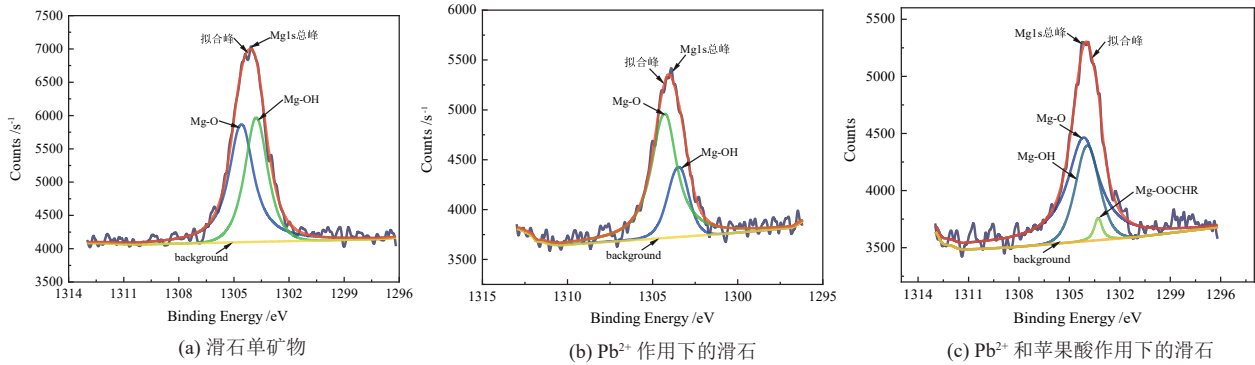


图 13 Pb 4f 的分峰拟合结果

Fig. 13 Split-peak fit of Pb 4f

由图 13 和表 4 可知, 经铅离子作用后的滑石表面含有 $Pb-(OH)_2$ 、 $Pb-(OH)_3$ 价键。结合图 8 可知, 经 Pb^{2+} 作用后, 溶液中铅离子的羟基络合物 $Pb(OH)_2$ 和 $Pb(OH)_3$ 覆盖在滑石表面使其电位呈现负向增大的趋势, 由于煤油在溶液中呈负电, 从而不利于煤油在滑石表面的静电吸附, 也导致回收率降低。

由图 14 和表 5 可知, 滑石表面含有 Mg-O、Mg-OH 价键, C 样滑石表面出现了 Mg-COOR 新的价键。滑石单矿物中 Mg-O 相对含量为 56.09%, Mg-OH 相对含量为 43.91%。与滑石单矿物相比, 经 Pb^{2+} 作用后的



A—滑石单矿物; B—Pb²⁺作用下的滑石; C—Pb²⁺和苹果酸作用下的滑石

图 14 Mg 1s 的分峰拟合结果

A—talc pure mineral; B—talc under the action of Pb²⁺; C—talc under the action of Pb²⁺ and malic acid

Fig. 14 Split-peak fit of Mg 1s

表 4 分峰拟合各形态 Pb 的分布比例

Table 4 Distribution ratio of each sub-peak fitting form of Pb

| 结合键 | 结合能/eV | 峰面积 | 总峰面积 | 相对含量/% |
|----------------------|--------|--------|----------|--------|
| Pb-(OH) ₂ | 137.6 | 862.11 | 1 210.64 | 71.21 |
| Pb-(OH) ₃ | 138.4 | 348.53 | | 28.79 |

表 5 分峰拟合各形态 Mg 的分布比例

Table 5 Distribution ratio of each sub-peak fitting form of Mg

| 滑石样品 | Mg-O峰面积 | Mg-OH峰面积 | Mg-COOR峰面积 | 总峰面积 | Mg-O相对含量/% | Mg-OH相对含量/% | Mg-COOR相对含量/% |
|------|----------|----------|------------|----------|------------|-------------|---------------|
| A | 4 076.12 | 3 191.62 | / | 7 267.74 | 56.09 | 43.91 | 0.00 |
| B | 702.78 | 1 247.04 | / | 1 949.82 | 36.04 | 63.96 | 0.00 |
| C | 3 206.49 | 1 545.66 | 141.30 | 4 893.45 | 65.53 | 31.58 | 2.89 |

滑石表面 Mg-O 的相对含量降低了 20.05 百分点, 而经铅离子和苹果酸共同作用后的滑石表面 Mg-O 的相对含量增加了 9.44 百分点, Mg-OH 的相对含量减少了 12.33 百分点, Mg-COOR 的相对含量为 2.89%。

Mg-COOR 价键的出现是由于苹果酸与滑石表面的活性点 Mg 发生了化学反应, 生成了具有较强亲水性的苹果酸镁, 同时滑石棱边暴露出的羟基结构使滑石具有亲水性^[23]。此外, 当 pH 值为 8 时, DL-苹果酸在溶液中的存在形式几乎全为 C₄H₄O₅²⁻, C₄H₄O₅²⁻中含有的亲水羟基基团吸附在滑石表面使其亲水性提高。在上述作用下, 滑石的亲水性提高, 可浮性显著下降。

3 结论

(1) 在矿浆 pH 值为 8、铅离子浓度为 1.0×10⁻⁴ mol/L、DL-苹果酸浓度为 1.0×10⁻³ mol/L 的条件下, 滑石的浮选回收率为 54.60%; 相比于单独使用硝酸铅或苹果酸, 同时使用硝酸铅和苹果酸对滑石的可浮性具有明显的抑制效果。

(2) 溶液中 C₄H₄O₅²⁻与滑石表面的活性点 Mg 反应生成了亲水性的苹果酸镁, 硝酸铅以 Pb(OH)₂ 和 Pb(OH)₃ 的形态吸附在滑石表面, 上述作用使滑石表

面 Zeta 电位负向增大, 削弱了煤油在滑石表面的吸附作用, 降低了滑石的天然可浮性, 进而导致滑石的可浮性显著下降。

参考文献:

- [1] WEIMING W, TAO C, YANHAI S, et al. The flotation separation of molybdenite from talc using zinc sulfate in sodium silicate system and related mechanism[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 641.
- [2] 严海军, 罗仙平, 朱贤文, 等. 硫化矿浮选中滑石抑制剂的研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2020, 40(1): 138-144.
YAN H J, LUO X P, ZHU X W, et al. Research Progress on talc inhibitors in sulfide ore flotation[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2020, 40(1): 138-144.
- [3] ZHONG C H, WANG H H, ZHANG L Z, et al. Flotation separation of molybdenite and talc by xanthan gum[J]. Powder Technology, 2021, 388.
- [4] 钟春晖, 冯博, 严华山, 等. 三种有机抑制剂在辉钼矿与滑石浮选分离中的作用[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(12): 3843-3852.
ZHONG C H, FENG B, YAN H S, et al. Effects of three organic depressants on flotation separation of molybdenite and talc[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(12): 3843-3852.
- [5] LONG T, ZHAO H H, YANG W, et al. Synergistic mechanism of acidified water glass and carboxymethyl cellulose in flotation of nickel sulfide ore[J]. Minerals Engineering, 2022, 181: 107547.

- [6] 孙忠梅. 硫化铜浮选及滑石高效抑制剂的研究[J]. 黄金, 2016, 37(3): 54-58.
SUN Z M. Research on copper sulfide flotation and the efficient inhibitor of talc[J]. Gold, 2016, 37(3): 54-58.
- [7] 叶岳华, 吴熙群, 李成必, 等. 滑石对铜硫矿选矿的影响与典型选矿工艺研究[J]. 有色金属工程, 2022, 12(1): 88-92.
YE Y H, WU X Q, LI C B, et al. Research on the influence of talc on beneficiation of copper-sulfur ore and typical beneficiation technology[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2022, 12(1): 88-92.
- [8] 欧阳燎原, 陈渊淦, 汪惠惠, 等. 不同矿浆温度下滑石表面甲基纤维素脱附行为研究[J]. 矿产综合利用, 2022(2): 66-68+78.
OUYANG L Y, CHEN Y G, WANG H H, et al. The desorption behavior of methylcellulose from talc at different temperature of pulp[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2022(2): 66-68+78.
- [9] 王纪镇, 荆茂晨, 赵博辉, 等. 菱镁矿及其脉石矿物浮选化学研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(12): 3823-3842.
WANG J Z, JING M C, ZHAO B H, et al. Research progress of the flotation chemistry of magnesite and its gangue minerals[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(12): 3823-3842.
- [10] OU X W, LIN Z, LI J Y, et al. Surface microstructure engenders unusual hydrophobicity in phyllosilicates[J]. Chemical Communications, 2018, 54: 5418-5421.
- [11] BEATTIE D A, LE H, KAGGWA G B N, et al. The effect of polysaccharides and polyacrylamides on the depression of talc and the flotation of sulphide minerals[J]. Minerals Engineering, 2006, 19(6-8): 598-608.
- [12] LI J L, MA Y Y, LI G L, et al. Depression mechanism of $ZnSO_4$ and Na_2CO_3 on talc flotation[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2023, 33(5): 1559-1571.
- [13] 李长斌, 张国范, 刘洪江, 等. 铜离子对CMC浮选分离滑石和黄铁矿的影响[J]. 有色金属工程, 2020, 10(6): 65-69.
LI C B, ZHANG G F, LIU H J, et al. Effect of Cu^{2+} ion on the flotation separation of talc and pyrite by CMC[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2020, 10(6): 65-69.
- [14] 张作金, 代淑娟, 韩佳宏, 等. 菱镁矿浮选体系中金属离子对脉石矿物可浮性影响研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2019, 39(2): 118-123.
ZHANG Z J, DAI S J, HAN J H, et al. Research progress on the effect of metal ions on the floatability of gangue minerals in magnesite flotation system[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2019, 39(2): 118-123.
- [15] 张其东, 袁致涛, 刘炯天, 等. 金属离子对滑石浮选行为的影响及机理研究[J]. 金属矿山, 2016(4): 67-71.
ZHANG Q D, YUAN Z T, LIU J T, et al. Influence and mechanism of metal ions on flotation behavior of talc[J]. Metal Mine, 2016(4): 67-71.
- [16] 黄鹏亮, 杨丙桥, 胡杨甲, 等. 铜钼分离技术研究进展[J]. 有色金属(选矿部分), 2019(5): 50-55+62.
HUANG P L, YANG B Q, HU Y J, et al. Progress on copper-molybdenum separation technology[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2019(5): 50-55+62.
- [17] 王宇斌, 文堪, 王望泊, 等. DL-苹果酸对白云母可浮性的抑制机理[J]. 矿产保护与利用, 2018(3): 117-123.
WANG Y B, WEN K, WANG W B, et al. Inhibition mechanism of DL-malic acid on the floatability of muscovite[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2018(3): 117-123.
- [18] 王宇斌, 张小波, 余乐, 等. 油酸钠体系下 Pb^{2+} 对白云母的活化机理研究[J]. 非金属矿, 2016, 39(6): 15-19.
WANG Y B, ZHANG X B, YU L, et al. The activation mechanism study of Pb^{2+} about muscovite in sodium oleate system[J]. Non-metallic Mines, 2016, 39(6): 15-19.
- [19] WANG C, ZHAI Q, LIU R, et al. Using pectin to separate talc and molybdenite through the surface modification with Cu^{2+} : applications and mechanism[J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2023, 33(3): 363-377.
- [20] 赵玉卿, 黄秉雄, 刘磊, 等. 蛇纹石、绿泥石、滑石的可浮性及抑制方法综述[J]. 矿产综合利用, 2018(2): 7-11.
ZHAO Y Q, HUANG B X, LIU L, et al. Summary of serpentine, chlorite, talc floatability and rejecting[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2018(2): 7-11.
- [21] 印万忠, 龙恺云, 张西山, 等. 矿物捕收剂滑石对孔雀石的捕收作用及其机理[J]. 金属矿山, 2023(8): 50-57.
YIN W Z, LONG K Y, ZHANG X S, et al. Collecting effect and mechanism of mineral collector talc on malachite[J]. Metal Mine, 2023(8): 50-57.
- [22] 王宇斌, 党炜舜, 李慧, 等. 磁化蒸馏水体系下水玻璃对辉钼矿浮选行为的影响[J]. 中国矿业大学学报, 2020, 49(3): 602-608.
WANG Y B, DANG W B, LI H, et al. Effect of sodium silicate on the flotation behavior of molybdenite in magnetized distilled water system[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2020, 49(3): 602-608.
- [23] 代淑娟, 于连涛, 李晓安, 等. 捕收剂LKD-1对石英和滑石的作用机理[J]. 中国矿业, 2015, 24(10): 141-144.
DAI S J, YU L T, LI X A, et al. Research into mechanism of quartz and talc in system of LKD-1 collector[J]. China Mining Magazine, 2015, 24(10): 141-144.

Inhibition Mechanism of Lead Ions Synergized with Malic Acid on Talc

GUI Wanting, LEI Dashi, WANG Yubin, ZHANG Shuai, ZHAO Xin, TIAN Jiayi

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

Abstract: Talc is a common co-occurring mineral of metal sulfide ores such as molybdenite, with excellent natural hydrophobicity. To elucidate the mechanism of flotation behavior of talc under the action of Pb ions and malic acid when kerosene is used as a collector, single mineral flotation tests of talc were carried out, and the adsorption mechanism of the reagents on the surface of talc was investigated by ζ -potential, XPS and FTIR. The results showed that the inhibition of talc by 1.0×10^{-3} mol/L malic acid was the most significant when the pH was 8 and the Pb^{2+} concentration was 1.0×10^{-4} mol/L. The recovery of talc was 54.60%, which was 32.50 percentage lower than that without inhibitors and 11.66 percentage lower than that of malic acid alone. The hydroxyl complex of lead ions in solution, $Pb(OH)_2$, $Pb(OH)_3^-$ and $C_4H_4O_5^{2-}$ with strong hydrophilicity could be adsorbed on the surface of talc, and their combined effects shifted the surface potential of talc negatively, which was unfavorable to the adsorption of kerosene. Malate ions eroded the talc surface and reacted with the active Mg ion site on talc surface to generate hydrophilic magnesium malate, which could significantly improve the hydrophilicity of talc and change its contact angle from 64.27° to 39.87° . The research can provide significant reference for the efficient flotation separation of talc-containing minerals.

Keywords: talc; malic acid; lead ion; cooperative suppression; floatability

引用格式: 桂婉婷, 雷大士, 王宇斌, 张帅, 赵鑫, 田家怡. 铅离子协同苹果酸抑制滑石可浮性的机理研究[J]. 矿产保护与利用, 2023, 43(6): 86-94.

GUI Wanting, LEI Dashi, WANG Yubin, ZHANG Shuai, ZHAO Xin, TIAN Jiayi. Inhibition mechanism of lead ions synergized with malic acid on talc[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2023, 43(6): 86-94.

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

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn