

# 利用铜离子改善油酸钠体系下白云母的可浮性\*

王宇斌, 文堪, 张鲁

(西安建筑科技大学 材料与矿资学院, 陕西 西安 710055)

**摘要:**采用组分分布图、 $\zeta$  电位、SEM - EDS 和 XPS 等手段对白云母浮选试样进行了表征, 在此基础上研究了油酸钠体系下  $\text{Cu}^{2+}$  对白云母浮选行为的影响机理。结果表明: 在矿浆 pH 值为 12、油酸钠浓度为  $9.20 \times 10^{-4}$  mol/L 的条件下, 当  $\text{Cu}^{2+}$  浓度为  $1.18 \times 10^{-4}$  mol/L 时, 其活化白云母的效果达到最佳, 白云母的回收率可达到 55.70%。继续增加  $\text{Cu}^{2+}$  浓度, 其活化效果减弱。 $\text{Cu}^{2+}$  改善白云母可浮性的主要原因在于: 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。此外, 当  $\text{Cu}^{2+}$  浓度为  $1.18 \times 10^{-4}$  mol/L 时, 白云母表面的  $\zeta$  电位达到  $-4.08$  mV, 导致白云母表面局部正电区域增加, 此时  $\text{Cu}^{2+}$  可增强油酸根等离子在白云母表面的静电吸附作用, 并且  $\text{Cu}^{2+}$  还可提高白云母表面 Al 和 Si 与油酸根等离子反应几率, 因而也会改善白云母的可浮性。 $\text{Cu}^{2+}$  活化效果减弱的原因在于: 过量的  $\text{Cu}^{2+}$  会逐渐弱化油酸根等离子在白云母表面的静电吸附作用, 并且过量的  $\text{Cu}^{2+}$  会消耗部分捕收剂, 也会降低捕收剂与矿物表面作用的概率。

**关键词:** 白云母; 油酸钠; 铜离子; 活化

中图分类号: TD923<sup>+</sup>.14 文献标识码: B 文章编号: 1001-0076(2017)06-0045-07

DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2017.06.009

## Improvement of Floatability of Muscovite in the Sodium Oleate - $\text{Cu}^{2+}$ System

WANG Yubin, WEN Kan, ZHANG Lu

(College of Materials and Mineral Resources, Xi'an University of Architecture & Technology, Xi'an 710055, China)

**Abstract:** The muscovite samples were characterized by component distribution chart,  $\zeta$  potential, SEM - EDS and XPS spectra etc. and then the mechanism of  $\text{Cu}^{2+}$  on the flotation behavior of muscovite in sodium oleate system was investigated. The result showed that when the pulp pH value was 12, the concentration of sodium oleate  $9.20 \times 10^{-4}$  mol/L and the concentration of  $\text{Cu}^{2+}$   $1.18 \times 10^{-4}$  mol/L, the muscovite recovery rate can reach 55.70%, where the effect of activated muscovite was best. And after that continuing to increase  $\text{Cu}^{2+}$  concentration, the activation effect would decrease. The main reason for  $\text{Cu}^{2+}$  to improve the floatability of muscovite was that the  $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$  adsorbed on the muscovite surface interacted with oleate ions in solution and then formed hydrophobic copper oleate. Moreover, when the concentration of  $\text{Cu}^{2+}$  was  $1.18 \times 10^{-4}$  mol/L, the zeta potential of the muscovite surface reached  $-4.08$  mV, leading to increase of the muscovite surface charged local area, so the concentration of  $\text{Cu}^{2+}$  can enhance the electrostatic adsorption of oleate ions on the muscovite surface, and  $\text{Cu}^{2+}$  can also increase the reaction probability

\* 收稿日期: 2017-09-15

基金项目: 陕西省教育厅基金(16JK1467); 西安建筑科技大学人才基金(RC1472)

作者简介: 王宇斌(1972-), 男, 汉, 河南偃师人, 博士, 副教授, 主要从事矿物综合利用研究, E-mail: wangyubin1972@sohu.com。

通讯作者: 文堪(1993-), 男, 汉, 陕西商洛人, 硕士研究生, 研究方向: 矿物材料, E-mail: ml8710482285@163.com。

of oleate ions with reactive Al and Si on muscovite surface, which also increases the floatability of muscovite. The reason for the reduction of  $\text{Cu}^{2+}$  activation is that: excessive  $\text{Cu}^{2+}$  can gradually weaken in the electrostatic adsorption of oleate ions muscovite surface charged region, and excessive  $\text{Cu}^{2+}$  can consume part of collector, it can also reduce the probability of collecting agent by reaction with mineral surface.

**Key words:** muscovite; sodium oleate; copper ion; activation

硫酸铜作为一种常用的无机调整剂,在使用脂肪酸类捕收剂浮选硅酸盐矿物时,其经常被作为活化剂使用<sup>[1]</sup>。欧乐明等<sup>[2]</sup>在研究油酸钠体系下铜离子对石英浮选的影响及作用机理中认为,铜离子活化石英的原因在于铜离子能够以氢氧化物沉淀及羟基络合物的形式吸附在石英表面,并与捕收剂形成难溶性盐。林慧傅等<sup>[3]</sup>研究了金属离子在硅酸盐矿物表面的吸附规律,结果表明,铜离子能够以化学吸附的方式吸附在矿物表面。目前,关于铜离子对白云母浮选行为的影响机理鲜有报道。由于近年国内对白云母资源的过度开发以及对白云母的需求量较大,因此从金属矿尾矿中回收白云母的研究逐渐受到重视<sup>[4,5]</sup>。在金属矿选别过程中,常加入硫酸铜来活化目的矿物,会导致金属矿尾矿中残留一部分铜离子,因此揭示铜离子对白云母的影响规律十分必要。鉴于此,论文对铜离子对白云母的影响规律及机理进行了研究,研究对进一步丰富白云母浮选理论以及从金属矿尾矿中回收白云母具有重要参考意义。

## 1 试验

### 1.1 原料和药剂

试验以某白云母矿的手选白云母粗精矿为原料,经破碎—筛分—摇床提纯—瓷球磨矿的流程预处理,筛选 75 ~ 150  $\mu\text{m}$  粒级且纯度不低于 98% 的产品用作浮选试验试样。试验过程中使用的药剂主要为:98% 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (分析纯)、NaOH (分析纯)、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (分析纯)、 $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$  (分析纯)。

### 1.2 试验及表征手段

#### 1.2.1 白云母纯矿物浮选试验

试验所用设备为 FGC(5 ~ 35 g)型挂槽浮选机,每次试验取 30 g 白云母纯矿物,加入 195 mL 的二次蒸馏水,然后依次加入浮选药剂并调浆,浮选 3 min 后对精矿产品进行后续处理,并计算回收率。

试验流程见图 1。

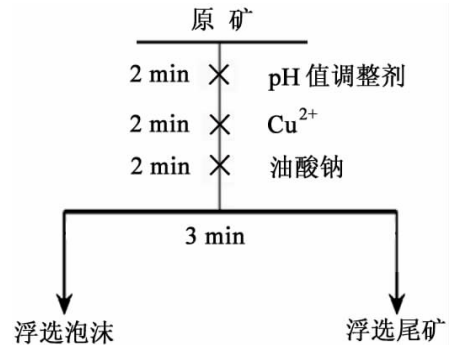


图 1 浮选试验流程图

Fig. 1 Flow chart of flotation test

#### 1.2.2 $\zeta$ 电位测量及样品检测方法

$\zeta$  电位测量:研究利用 JS94H 型微电泳仪对白云母样品进行  $\zeta$  测量,测量时取适量小于 74  $\mu\text{m}$  的白云母纯矿物置于烧杯中,先加入 20 mL 去离子水并调整矿浆 pH 值,然后加入适量铜离子并搅拌均匀,取 2 mL 溶液置于电泳槽中,最后将电泳槽放在微型电泳仪中测量;SEM 检测:取适量的白云母样品利用 Quanta 200 型扫描电镜及能谱仪对其进行检测,仪器加速电压为 200 V ~ 30 kV,分辨率为 3.5 nm;XPS 检测:研究采用 Al 靶发射的 K - Alpha 型 X 射线光电子能谱仪对白云母样品进行表征,设备分辨率为 0.1 eV。

## 2 结果与分析

### 2.1 油酸钠体系下 $\text{Cu}^{2+}$ 对白云母浮选行为的影响

作者曾对白云母在油酸钠作用下的浮选行为进行了研究<sup>[6,7]</sup>,结果表明,当矿浆 pH 值为 6 时,在油酸钠浓度为  $9.20 \times 10^{-4}$  mol/L 的条件下,白云母的回收率较高,达到了 10.10%。为了解  $\text{Cu}^{2+}$  对白云母浮选行为的影响,研究在油酸钠浓度为  $9.20 \times 10^{-4}$  mol/L 的条件下分别进行了不同矿浆 pH 值及  $\text{Cu}^{2+}$  浓度对白云母回收率影响试验,结果见图 2。

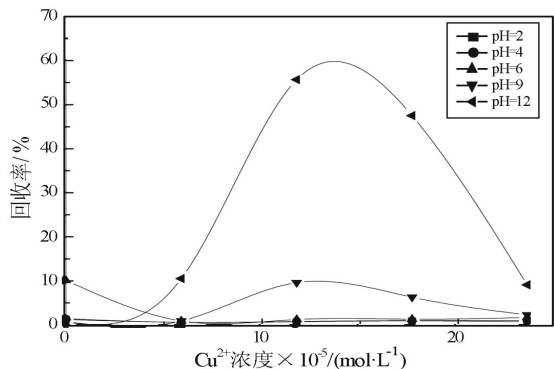


图2 不同矿浆 pH 值和不同  $\text{Cu}^{2+}$  浓度对白云母回收率的影响

Fig. 2 Effect of pH value and  $\text{Cu}^{2+}$  concentration on recovery of muscovite

从图2可知,在  $9.20 \times 10^{-4}$  mol/L 油酸钠体系下,当 pH 值为 2、4、6 和 9 时,  $\text{Cu}^{2+}$  的浓度变化对白云母的精矿回收率基本无影响。当 pH 值为 12 时,白云母的回收率随着  $\text{Cu}^{2+}$  浓度的增大先增大后减小,并且当  $\text{Cu}^{2+}$  浓度为  $1.18 \times 10^{-4}$  mol/L 时,白云母的回收率达到了 55.70%,与只经油酸钠作用的样品相比,白云母的回收率明显提高,可见此时浓度下的  $\text{Cu}^{2+}$  能明显改善白云母的可浮性。从图2还可知,当  $\text{Cu}^{2+}$  浓度继续增大时,白云母的回收率逐渐下降,这表明  $\text{Cu}^{2+}$  浓度过大时,其活化效果减弱。

## 2.2 浮选溶液化学分析

由于油酸钠及  $\text{Cu}^{2+}$  在不同溶液 pH 值下会存在多种组分<sup>[8]</sup>,因此研究对不同溶液 pH 值条件下  $\text{Cu}^{2+}$  成分分布系数进行了计算,结果见图3。

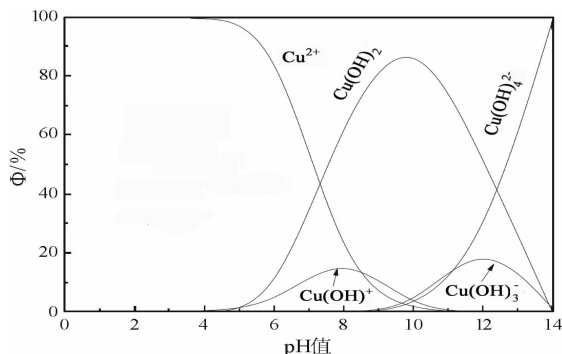


图3  $\text{Cu}^{2+}$  成分分布系数图

Fig. 3 Coefficient distribution chart of  $\text{Cu}^{2+}$  composition

由图3可知,  $\text{Cu}^{2+}$  在溶液中以  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})^+$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$  形式存在。当 pH 值  $< 4$  时,溶液中仅存在  $\text{Cu}^{2+}$ ,当  $4 < \text{pH}$  值  $< 11$

时,  $\text{Cu}^{2+}$  含量随着 pH 值增大逐渐减小直至消失,且当 pH 值为 4 时,溶液中开始形成  $\text{Cu}(\text{OH})^+$  和  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,其中  $\text{Cu}(\text{OH})^+$  的相对含量较小,存在于 pH 值为 4 ~ 11 之间,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  的相对含量较高,存在于 pH 值为 4 ~ 14 之间。此外,当 pH 值小于 9 时,溶液中未生成  $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$  和  $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ ,但此时油酸钠在溶液中的优势组分为油酸分子和油酸根,同时还生成了一定量的油酸分子二聚物和油酸根与油酸分子二聚物的缔合分子<sup>[6,7]</sup>。当 pH 值大于 9 时,溶液中存在  $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$  和  $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$  组分,并且随着 pH 值增大  $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$  相对含量逐渐占优势,而  $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$  相对含量逐渐减小。油酸钠此时在溶液中的优势组分则为油酸分子二聚物和油酸根,且随着 pH 值增大优势组分不变<sup>[6,7]</sup>。

## 2.3 $\zeta$ 电位检测

为了解  $\text{Cu}^{2+}$  对白云母表面  $\zeta$  电位的影响,研究检测了在矿浆 pH 值为 12 的条件下,经不同  $\text{Cu}^{2+}$  浓度作用后白云母表面的  $\zeta$  电位,结果见图4。

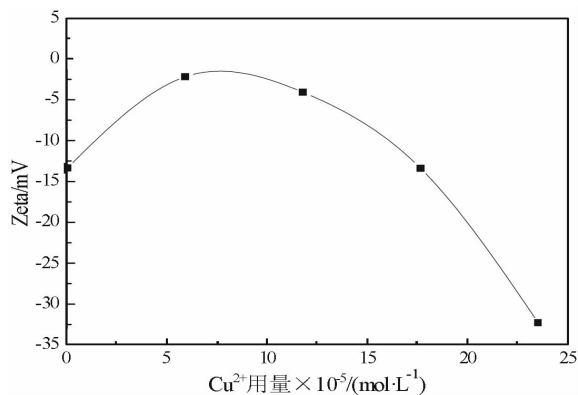


图4 不同  $\text{Cu}^{2+}$  浓度作用下白云母表面  $\zeta$  电位变化  
Fig. 4 Effect of  $\text{Cu}^{2+}$  concentrations on muscovite surface zeta potentials

从图4可看出,白云母表面的  $\zeta$  电位随  $\text{Cu}^{2+}$  浓度的增大先正向增大后负向增大。当  $\text{Cu}^{2+}$  浓度为 0 mol/L 时,白云母表面的  $\zeta$  电位为  $-13.34$  mV,当  $\text{Cu}^{2+}$  浓度增大到  $5.88 \times 10^{-5}$  mol/L 时,白云母表面的  $\zeta$  电位达到最大值,为  $-2.19$  mV,此后随着  $\text{Cu}^{2+}$  浓度增大,白云母表面的  $\zeta$  电位开始负向增大,并且当  $\text{Cu}^{2+}$  浓度为  $1.18 \times 10^{-4}$  mol/L 时,白云母表面的  $\zeta$  电位为  $-4.08$  mV。结合图3可知,当  $\text{Cu}^{2+}$  浓度较低时,溶液中的  $\text{Cu}^{2+}$  可与白云母表面的定位离子  $\text{OH}^-$  反应,使白云母表面的  $\zeta$  电位正向增大。当

$\text{Cu}^{2+}$  浓度继续增大时,其在溶液中与  $\text{OH}^-$  反应生成的  $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$  和  $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$  逐渐增多,这些带负电的羟基合铜络离子吸附在白云母表面,导致白云母表面的  $\zeta$  电位负向增大。

## 2.4 样品的 SEM-EDS 表征

为研究油酸钠和  $\text{Cu}^{2+}$  在白云母表面的吸附规律,分别对白云母纯矿物(样品 I)、矿浆 pH 值为 6 时  $9.20 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  的油酸钠作用的白云母(样品 II)和矿浆 pH 值为 12 时  $9.20 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  的油酸钠及  $1.18 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  的  $\text{Cu}^{2+}$  作用的白云母(样品 III)进行了解理面和断裂面的 SEM 表征及小区域面扫描分析,并取 3 次分析的平均值作为最终结果,结果见图 5、图 6、图 7 和表 1。

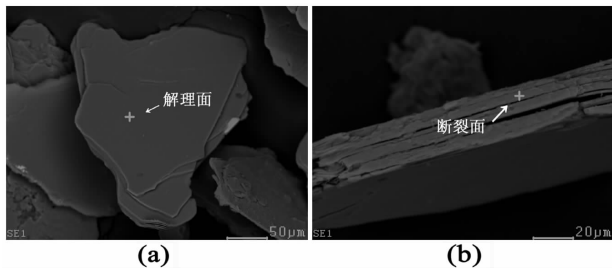


图 5 白云母纯矿物的 SEM 图

Fig. 5 SEM chart of muscovite pure minerals

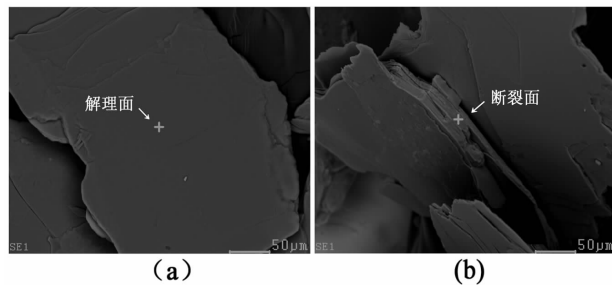


图 6 油酸钠作用下的白云母 SEM 图

Fig. 6 SEM chart of muscovite in the action of sodium oleate

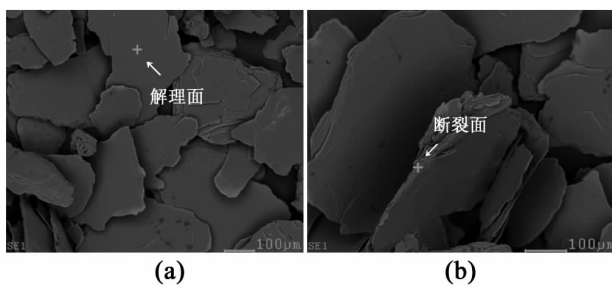


图 7 油酸钠和  $\text{Cu}^{2+}$  共同作用下的白云母 SEM 图

Fig. 7 SEM chart of muscovite in the combined action of sodium oleate and  $\text{Cu}^{2+}$

表 1 白云母样品表面主要元素的 EDS 分析结果 /%  
Table 1 EDS analysis results of main elements on the surface of muscovite sample

样品编号	作用药剂	位置	Al/%	Si/%	Cu/%
I	—	解理面	21.01	27.72	0.00
		断裂面	17.79	27.99	0.00
II	油酸钠	解理面	18.25	23.76	0.00
		断裂面	17.91	23.00	0.00
III	$\text{Cu}^{2+}$ + 油酸钠	解理面	18.97	24.68	0.74
		断裂面	15.79	24.81	0.61

由表 1 可知,白云母纯矿物表面 Al 元素在解理面上的含量较多,而 Si 元素在解理面和断裂面上含量相差不多。与白云母纯矿物相比,经油酸钠作用后的白云母解理面上 Al、Si 元素的含量分别减少了 2.76 和 3.96 个百分点,其断裂面上 Si 元素含量减少了 4.99 个百分点,Al 元素含量变化几乎无变化。这说明油酸根等离子与白云母表面的 Al、Si 活性点发生了作用,并且在解理面上油酸根等离子主要与 Si、Al 作用,而在断裂面上油酸根等离子主要与 Si 作用。

由表 1 还可知,与油酸钠作用的白云母样品相比, $\text{Cu}^{2+}$  与油酸钠共同作用后白云母表面新出现了 Cu 元素,在解理面上 Cu 元素含量为 0.74%,在断裂面上 Cu 元素含量为 0.61%,由此可见, $\text{Cu}^{2+}$  可吸附在白云母的解理面和断裂面上,并且在解理面吸附的  $\text{Cu}^{2+}$  相对较多。

## 2.5 样品的 XPS 表征

为揭示  $\text{Cu}^{2+}$  在油酸钠作用下对白云母的活化机理,论文利用 XPS 检测了经不同药剂作用后的白云母样品,结果见图 8,图中不同编号分别对应经不同药剂条件作用的白云母样品,具体对应条件见表 2。

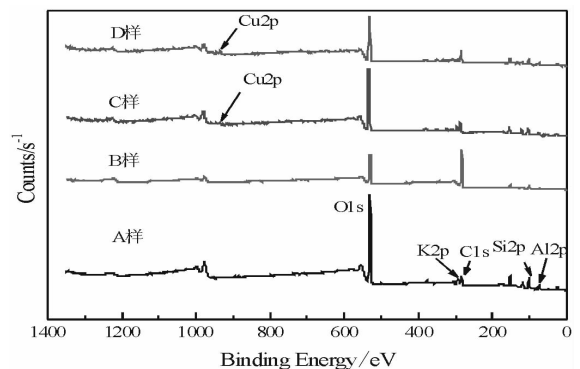


图 8 白云母样品的 XPS 全谱图

Fig. 8 XPS full spectrum of muscovite sample

由图8可知,样品中含有K、Si、O、Al、C等元素。对比A样谱图发现,B、C和D样表面不同元素的特征峰峰形有一定的变化。因此研究对白云母表面不同元素的相对百分含量及电子结合能进行了分析,结果见表2和表3。

表2 不同药剂作用下白云母样品表面主要元素相对含量  
Table 2 Relative content of main elements on muscovite sample in conditions of different chemicals

样品编号	药剂作用条件			C /%	Cu /%
	矿浆 pH 值	油酸钠浓度 / (mol · L <sup>-1</sup> )	Cu <sup>2+</sup> 浓度 / (mol · L <sup>-1</sup> )		
A	—	0.00	0.00	14.82	0.00
B	6	9.20 × 10 <sup>-4</sup>	0.00	61.29	0.00
C	12	9.20 × 10 <sup>-4</sup>	1.18 × 10 <sup>-4</sup>	18.66	0.76
D	12	9.20 × 10 <sup>-4</sup>	2.36 × 10 <sup>-4</sup>	31.25	2.01

由表2可知,与A样相比,B样表面碳元素含量增加了46.47%,这说明油酸根等离子吸附在了白云母表面。对比B样发现,C样表面新出现了Cu元素,并且其含量随着溶液中Cu<sup>2+</sup>浓度增大而增大,可见白云母表面吸附了Cu<sup>2+</sup>,这与EDS的分析结果相一致。

表3 白云母样品表面各元素电子结合能

Table 3 Electron binding energies of various elements on the surface of muscovite sample

样品编号	药剂作用条件			
	矿浆 pH 值	油酸钠浓度 / (mol · L <sup>-1</sup> )	Cu <sup>2+</sup> 浓度 / (mol · L <sup>-1</sup> )	Si2p/eV Al2p/eV
A	—	0.00	0.00	102.16 74.03
B	6	9.20 × 10 <sup>-4</sup>	0.00	101.33 73.47
C	12	9.20 × 10 <sup>-4</sup>	1.18 × 10 <sup>-4</sup>	102.74 74.39
D	12	9.20 × 10 <sup>-4</sup>	2.36 × 10 <sup>-4</sup>	102.50 74.89

由表3可知,与A样相比,B样表面Si和Al元素的结合能减小,这表明油酸根等离子与白云母表面的Si和Al发生了化学反应。与B样相比,C样表面Si和Al元素的结合能分别增大了1.41个百分点和0.92个百分点,可见Cu<sup>2+</sup>明显改变了白云母表面Si和Al的化学环境。为明确不同白云母样品表面Al、Si和Cu的价键形态,论文分别对其图谱进行了分峰拟合处理,参照XPS标准谱线图<sup>[11]</sup>以及XPS手册,可知Al-O、Al-OH、Al-OOCR、Si-O、Si-OOCR、Cu-O和Cu-OOCR分别代表铝氧键、铝羟基键、油酸铝键、硅氧键、油酸硅键、铜氧键和油酸铜键。结果见图9~图11、表4~表6。

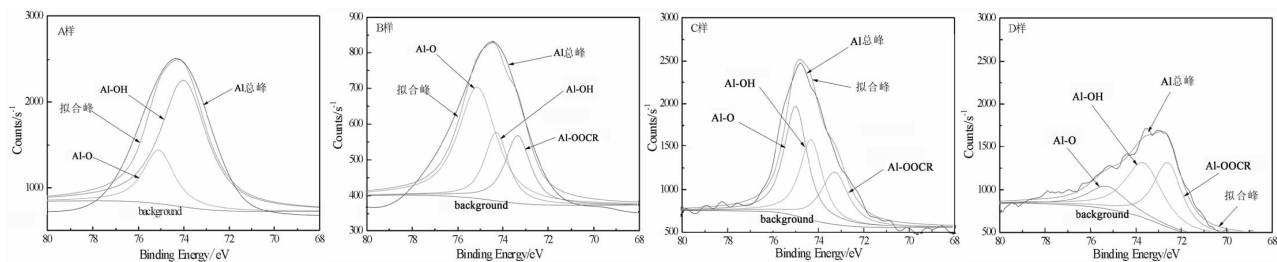


图9 Al2p的分峰拟合XPS图  
Fig.9 Peak fitting XPS chart of Al2p

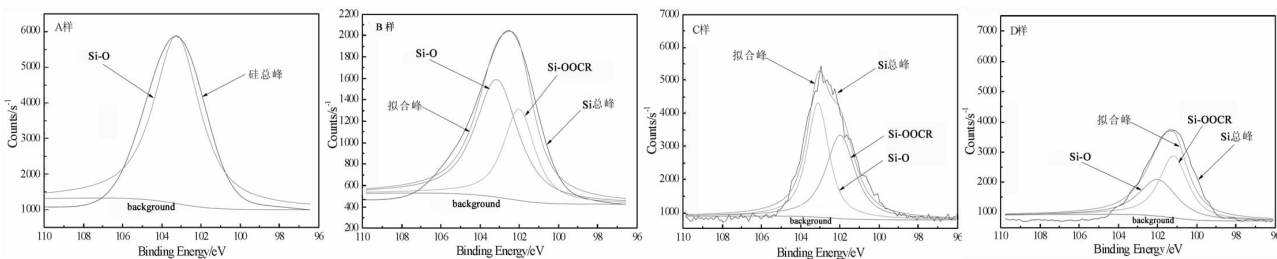


图10 Si2p的分峰拟合XPS图  
Fig.10 Peak fitting XPS chart of Si2p

结合图9~图11、表4~表6可知,与A样相比,B样表面新出现了Al-OOCR、Si-OOCR等价键,这是由于矿浆中的油酸根等离子与白云母表面的Al、Si等活性点发生了化学反应。新出现的这些

化学键表明,油酸钠改变白云母天然可浮性的主要原因是油酸根等离子在白云母表面发生了化学吸附。与B样相比,C样表面新出现了Cu-OOCR这种价键,可见矿浆中的油酸根等离子与白

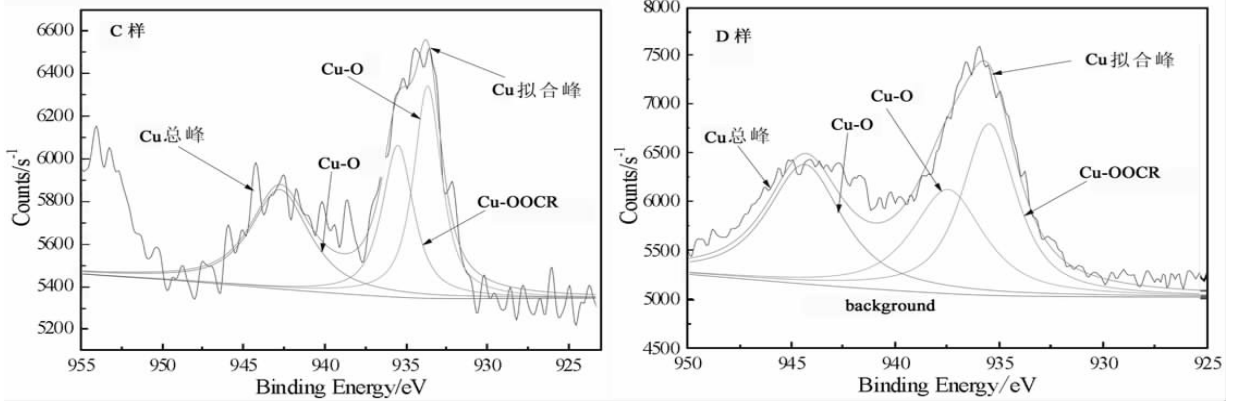


图 11 Cu2p 的分峰拟合 XPS 图

Fig. 11 Peak fitting XPS chart of Cu2p

表 4 Al 的价键形态及其分布

Table 4 Morphology and distribution of valence bond of Al

样品 编号	矿浆 pH 值	药剂浓度/(mol · L <sup>-1</sup> )		总峰 面积	Al - O 峰面积	Al - OH 峰面积	Al - OOCR 峰面积	Al - O 相对 含量/%	Al - OH 相 对含量/%	Al - OOCR 相对含量/%
		Cu <sup>2+</sup>	油酸钠							
A	—	0.00	0.00	5 704.81	1 478.11	5 226.70	0.00	25.91	74.09	0.00
B	6	0.00	9.20 × 10 <sup>-4</sup>	1 644.58	917.24	353.27	374.07	55.78	21.48	22.74
C	12	1.18 × 10 <sup>-4</sup>	9.20 × 10 <sup>-4</sup>	6 013.85	2 263.40	1 662.46	1 308.60	37.19	27.64	35.17
D	12	2.36 × 10 <sup>-4</sup>	9.20 × 10 <sup>-4</sup>	7 215.71	766.35	1 855.95	1 669.82	10.62	25.72	63.66

表 5 Si 的价键形态及其分布

Table 5 Morphology and distribution of valence bond of Si

样品 编号	矿浆 pH 值	药剂浓度/(mol · L <sup>-1</sup> )		总峰面积	Si - O 峰面积	Si - OOCR 峰面积	Si - O 相对含量/%	Si - OOCR 相对含量/%
		Cu <sup>2+</sup>	油酸钠					
A	—	0	0	15 966.96	15 966.96	0.00	100.00	0.00
B	6	0	9.20 × 10 <sup>-4</sup>	6 604.82	4 210.19	2 394.63	63.74	36.26
C	12	1.18 × 10 <sup>-4</sup>	9.20 × 10 <sup>-4</sup>	13 235.57	6 688.87	6 546.70	50.54	49.46
D	12	2.36 × 10 <sup>-4</sup>	9.20 × 10 <sup>-4</sup>	9 107.68	3 995.29	5 112.39	43.87	56.13

表 6 Cu 的价键形态及其分布

Table 6 form and distribution of valence bond of Cu

样品 编号	矿浆 pH 值	药剂浓度/(mol · L <sup>-1</sup> )		总峰面积	Cu - O 峰面积	Cu - OOCR 峰面积	Cu - O 相对含量/%	Cu - OOCR 相对含量/%
		Cu <sup>2+</sup>	油酸钠					
C	12	1.18 × 10 <sup>-4</sup>	9.20 × 10 <sup>-4</sup>	8 449.37	5 416.59	3 032.78	64.10	25.90
D	12	2.36 × 10 <sup>-4</sup>	9.20 × 10 <sup>-4</sup>	22 557.08	14 298.45	8 258.63	63.39	26.61

云母表面吸附的 Cu<sup>2+</sup> 也发生了化学反应。结合表 4、表 5 和表 6 还可知,与油酸钠作用的白云母样品相比,经 1.18 × 10<sup>-4</sup> mol/L 的 Cu<sup>2+</sup> 及油酸钠共同作用的白云母表面 Al - OOCR 和 Si - OOCR 的相对含量分别增加了 12.43 个百分点和 13.20 个百分点,可见加入的 Cu<sup>2+</sup> 能够提高白云母表面 Al 和 Si 与油酸根等离子的反应几率。当 Cu<sup>2+</sup> 浓度增大到 2.36 × 10<sup>-4</sup> mol/L 时,白云母表面的 Al - OOCR 和 Si - OOCR 的相对含量进一步增加,Cu - OOCR 的相对含量也有所增加。结合 Cu<sup>2+</sup> 的溶液化学分析

可知,当矿浆 pH 值为 12 时,Cu<sup>2+</sup> 在溶液中主要以 Cu(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup> 形式存在,溶液中油酸根离子与吸附在白云母表面的 Cu(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup> 作用,形成了疏水的油酸铜。结合图 2 和图 4 可知,白云母表面的 ζ 电位随 Cu<sup>2+</sup> 浓度的增大先正向增大后负向增大,当 Cu<sup>2+</sup> 浓度为 1.18 × 10<sup>-4</sup> mol/L 时,白云母表面的 ζ 电位达到 -4.08 mV,导致白云母表面的局部正电区域<sup>[9]</sup> 增大,此时浓度的 Cu<sup>2+</sup> 可增强油酸根等离子在白云母表面局部正电区域的静电吸附作用。当 Cu<sup>2+</sup> 浓度为 1.76 × 10<sup>-4</sup> mol/L 时,白云母表面的 ζ 电位与

未加  $\text{Cu}^{2+}$  时白云母表面的  $\zeta$  电位相差不多,此时浓度的  $\text{Cu}^{2+}$  并不能起到增强油酸根等离子在白云母表面的静电吸附的作用,但其仍具有活化白云母的作用,可见  $\text{Cu}^{2+}$  改善白云母可浮性的主要原因是矿浆中的油酸根离子与白云母表面的  $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$  作用形成了疏水的油酸铜。此外,当  $\text{Cu}^{2+}$  浓度超过  $1.18 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  时,其会逐渐弱化油酸根等离子在白云母表面局部正电区域的静电吸附作用,并且这些过量的  $\text{Cu}^{2+}$  能与油酸根离子生成难溶沉淀,会消耗部分捕收剂,也会降低捕收剂与矿物表面作用的概率<sup>[10]</sup>,因此  $\text{Cu}^{2+}$  浓度过大时,其活化效果减弱,进而导致白云母的回收率下降。

### 3 结论

(1)在矿浆 pH 值为 12、油酸钠的浓度为  $9.20 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  的条件下,当  $\text{Cu}^{2+}$  浓度为  $1.18 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  时,其活化白云母的效果达到最佳,白云母回收率可达到 55.70%。继续增加  $\text{Cu}^{2+}$  浓度,其活化效果减弱。

(2) $\text{Cu}^{2+}$  改善白云母可浮性的主要原因在于: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。此外,当  $\text{Cu}^{2+}$  浓度为  $1.18 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  时,白云母表面的  $\zeta$  电位达到  $-4.08 \text{ mV}$ ,导致白云母表面局部正电区域增加,此时浓度的  $\text{Cu}^{2+}$  可增强油酸根等离子在白云母表面的静电吸附作用,并且  $\text{Cu}^{2+}$  还会提高白云母表面 Al 和 Si 与油酸根等离子的反应几率,因而也会改善白云母的可浮性。

(3)当  $\text{Cu}^{2+}$  浓度超过  $1.18 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  时,其会逐渐弱化油酸根等离子在白云母表面局部正电区

域的静电吸附作用,并且过量的  $\text{Cu}^{2+}$  能与油酸根离子生成难溶沉淀会消耗部分捕收剂,也会降低捕收剂与矿物表面作用的概率,因此  $\text{Cu}^{2+}$  浓度过大时,其活化效果减弱。

### 参考文献:

- [1] 魏德洲. 固体物料分选学[M]. 北京:冶金工业出版社, 2014:324-325.
- [2] 欧乐明,曾维伟,冯其明,等.  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  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.
- [3] 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,2003,19(3):21-24.
- [4] 王宇斌,余乐,张威,等. 酸性条件下十二胺体系中  $\text{Fe}^{3+}$  对白云母可浮性的影响[J]. 矿产保护与利用,2015(6):40-45.
- [5] 余力,戴慧欣. 云母的加工与应用[J]. 云南冶金,2011,20(5):25-28.
- [6] 王宇斌,张小波,余乐,等. 油酸钠体系下  $\text{Pb}^{2+}$  对白云母的活化机理研究[J]. 非金属矿,2016,39(6):15-19.
- [7] 彭祥玉,王宇斌,张小波,等. 油酸钠体系下  $\text{Mg}^{2+}$  对白云母的活化机理研究[J]. 硅酸盐通报,2017,36(1):401-407.
- [8] 王淀佐,胡岳华. 浮选溶液化学[M]. 长沙:湖南科学技术出版社,1988:9-40.
- [9] 刘亚川,龚焕高,张克仁. 石英长石矿物结晶化学特性与药剂作用机理[J]. 中国有色金属学报,1992,2(4):21-25.
- [10] Fuerstenau DW. 硅酸盐矿物的结晶化学、表面性质和浮选行为[J]. 国外金属矿选矿,1978(9):28-45.
- [11] Moudler J F, Stickle W F, Sobol P E, et al. Handbook of X-Ray photoelectron spectroscopy[M]. Perkin-Elmer Corporation: Physical Electronics Division Press, 1992.

引用格式: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 Yubin, WEN Kan, ZHANG Lu. Improvement of floatability of muscovite in the sodium oerate -  $\text{Cu}^{2+}$  system [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2017(6):45-51.

投稿网址: <http://kebh.cbpt.cnki.net>

E-mail: [kebh@chinajournal.net.cn](mailto:kebh@chinajournal.net.cn)