DOI：10.19476/j.ysxb.1004.0609.2018.06.14

钙离子体系下羧化壳聚糖对滑石浮选行为影响

冯其明，张 程，张国范，刘 诚，石 晴

(中南大学 资源与生物工程学院，长沙 410083)

摘 要：通过滑石纯矿物实验，考查钙离子作用下羧化壳聚糖对滑石可浮性影响。结果表明：滑石天然可浮性较好，在 pH 值为 2~12 时以 MIBC 为起泡剂进行浮选，回收率均在 90%以上；酸性条件下(pH＜5)羧化壳聚糖对滑石的抑制效果显著，随着 pH 值的升高羧化壳聚糖对滑石的抑制能力逐渐减弱。而钙离子作用时，碱性条件下羧化壳聚糖对滑石的抑制效果显著。结合吸附量和 Zeta 电位测试，溶液化学计算表明，在碱性条件下钙离子溶解组分以 Ca^{2+}和 $Ca(OH)^{+}$的形式吸附在荷负电的滑石表面，并在滑石表面产生钙位点，减小滑石与羧化壳聚糖之间的静电斥力，促进羧化壳聚糖在滑石表面吸附，实现羧化壳聚糖在弱碱性条件下对滑石的抑制。

关键词：滑石；浮选；钙离子；羧化壳聚糖

文章编号：1004-0609(2018)-06-1191-05 **中图分类号**：TD91 **文献标志码**：A

滑石是一种富含镁的层状硅酸盐矿物[1]，其结构式 $Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2$。常作为脉石存在于硫化矿矿石中，如硫化铜镍矿、铜钼矿等。这类矿石中的硫化矿常采用浮选的方法富集，而滑石具有很好的天然疏水性，可浮性很好，导致其在浮选的过程中进入硫化矿精矿中，影响硫化矿精矿品位，造成后续金属冶炼的成本增加[2−3]。因此，在浮选过程中选择性抑制滑石，增加硫化矿与滑石的分选性，对高效利用硫化矿资源具有重大意义。

目前，硫化矿浮选过程中滑石的抑制有诸多报导，主要以多糖方面的有机抑制剂为主，如羧甲基纤维素[4−5]、木质素[6]、壳聚糖[7]、古尔胶[8]、羧甲基淀粉等[9−14]，而这些药剂单一使用抑制滑石时用量较大。目前有诸多研究表明，添加钙离子时，使用多糖类调整剂对滑石的抑制作用显著[15−18]，并能大量减少这些多糖药剂的用量；其中壳聚糖分子中的—NH_2 易与硫化矿表面的金属离子发生作用并显著抑制其浮选[19−20]。壳聚糖经羧化后因其优良的水溶性、保湿性、乳化性和生物相容性被广泛的应用于医药、化工、生物、环境保护和其他领域[21]。此外，在浮选过程中能掩蔽—NH_2 与硫化矿表面金属离子之间的作用，使其对硫化矿的抑制能力显著降低[20]。而目前关于钙离子体系，羧化壳聚糖对滑石浮选行为的影响未见报道，因此，本文作者通过矿物浮选实验、Zeta 电位测试、吸附量测试，考察钙离子作用下羧化壳聚糖对滑石可浮性影响，研究钙离子体系下羧化壳聚糖与滑石表面的作用机理，并与不添加钙离子条件下的实验结果进行对比，为进一步研究硫化矿浮选过程滑石的抑制提供技术参考与理论依据。

1 实验

1.1 矿物样品与试剂

本次研究的滑石取自广西龙胜的滑石块矿，实验用纯矿物制备方法为：将滑石块矿用手锤砸碎手选后用瓷球磨、气流磨细。经筛分得到小于 74 μm 粒级的滑石用于实验试样，对滑石样品进行 XRD 分析和化学多元素分析，结果见图 1 和表 1。由图 1 可知，XRD 谱线中检测到极少量杂质绿泥石的衍射峰，说明滑石的纯度极高，达到 98%以上，符合单矿物浮选试验要求。

实验所需药剂氯化钙、羧化壳聚糖(CMCh)、起泡剂甲基异丁基甲醇(MIBC)、pH 调整剂盐酸(HCl)和氢氧化钠(NaOH)均为分析纯，捕收剂丁基黄药(SBX)为工业品，实验用水为蒸馏水。

基金项目：国家重点基础研究发展计划资助项目(2014CB643402)

收稿日期：2017-03-17；**修订日期**：2017-06-08

通信作者：张国范，教授，博士；电话：0731-8830913；E-mail: zhangguofan204@sina.com

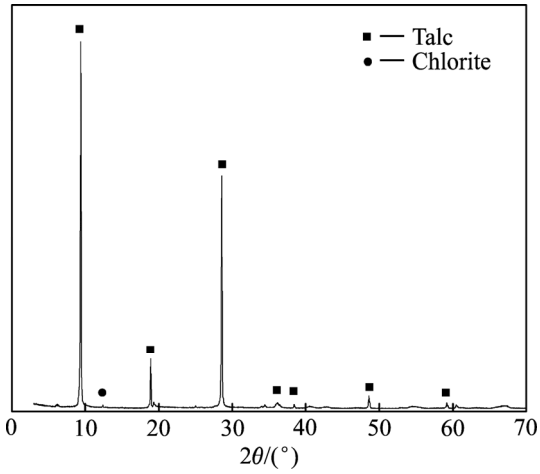

图 1 浮选实验样品 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of flotation sample

表 1 滑石样品主要化学成分

Table 1 Main chemical compositions of talc samples (mass fraction, %)

MgO	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_T
31.66	63.70	−	−	1.01

1.2 研究方法

1.2.1 纯矿物浮选实验

浮选实验在 40 mL XFG 型挂槽式浮选机中进行。每次实验称取 2 g 滑石加入浮选槽中，加 40 mL 蒸馏水调浆 1 min，加调整剂调浆 3 min，加捕收剂调浆 3 min，加 MIBC 调浆拌 1 min，测定 pH 值后，浮选过程采取手工刮泡 3 min。将浮选泡沫产品与槽内产品分别过滤、烘干、称量，经化学分析后计算滑石的浮选回收率。

1.2.2 Zeta 电位测试

Zeta 电位测试在 Coulter Delsa440sx Zeta 电位分析仪进行。将滑石纯矿物细磨至小于 2 μm 粒度，用高精度天平称取 30 mg 实验样品，放入烧杯中并加入 50 mL 蒸馏水，采用 NaOH 和 H_2SO_4 调节悬浮溶液 pH 值并添加相关浮选药剂后调浆 3 min，然后放入样品池中进行 Zeta 电位测定，每个实验条件测量 3 次后取平均值。实验所用电解质为 1×10^{-3} mol/L 的 KNO_3 溶液。

1.2.3 吸附量测试

根据药剂作用矿物前后溶液中浓度差，采用残余浓度法测定羧化壳聚糖在滑石矿物表面的吸附量。制定不同浓度的羧化壳聚糖，在 TOC-LCPH 型有机碳分析仪上测定不同浓度所对应的有机含碳量，绘制出标准曲线，得到浓度与有机碳含量的关系。称取 2 g 滑石加入浮选槽，加水至 40 mL，按单矿物浮选要求加药调浆，静置 5 min 后将上层悬浮液取出在离心机作用下离心，收集离心后的上清液进行有机碳浓度进行测定，将初始有机碳含量减残余有机碳含量所对应标准曲线上的浓度即为吸附量。

2 结果与讨论

2.1 实验结果

图 2 所示为不同 pH 值条件下药剂对滑石的可浮性影响。由图 2 可知，只加起泡剂 MIBC 条件下，在所研究的 pH 值范围，滑石的可浮性均达到 90%以上，表明滑石表明具有很强的疏水性，基本不受 pH 值的影响，当添加黄药时，在所研究的 pH 值范围滑石的回收率依然在 90%以上，表明滑石的可浮性不受捕收剂黄药的影响。

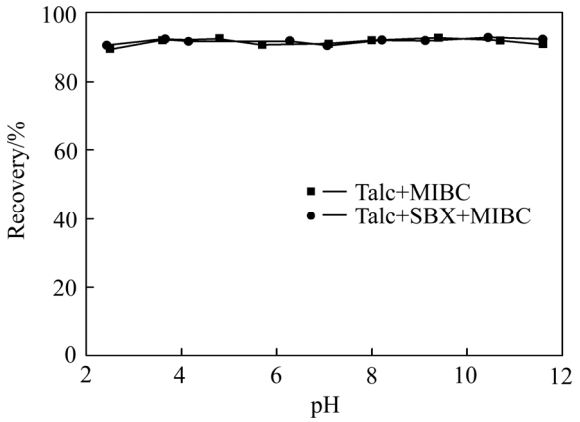

图 2 pH 值对滑石回收率的影响

Fig. 2 Effect of pH value on recovery of talc with and without collector (SBX: 30 mg/L; MIBC: 40 mg/L)

图 3 所示为有无钙离子存在时不同 pH 值条件下羧化壳聚糖对滑石的可浮性影响。由图 3 中结果可知，不添加钙离子时，羧化壳聚糖抑制滑石受 pH 值影响显著，在强酸性条件下，羧化壳聚糖对滑石的抑制效果很强，随着 pH 值的升高，羧化壳聚糖对滑石的抑制性能逐渐减弱；当矿浆体系中添加了 5×10^{-4} mol/L 钙离子时，羧化壳聚糖对滑石的抑制效果显著，在所研究的 pH 值范围，滑石的回收率均在 10%左右，表明溶液中存在钙离子时有利于提高羧化壳聚糖对滑石的抑制性。

图 4 所示为 pH=9 时不同钙离子浓度条件下，羧化壳聚糖对滑石的可浮性影响。由图 4 可知，当钙离子浓度为 0 mol/L 时，滑石回收率随羧化壳聚糖浓度的增加而减低；当羧化壳聚糖浓度用量达到 100 mg/L

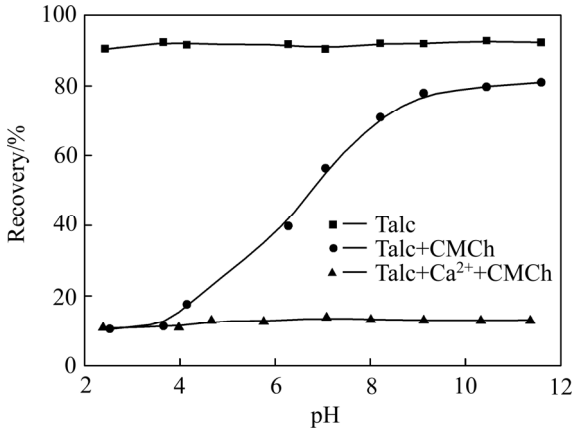

图 3　羧化壳聚糖作用时 pH 值对滑石回收率的影响

Fig. 3　Effect of pH value on recovery of talc with carboxylation chitosan (Ca^{2+}: 5×10^{-4} mol/L; CMCh: 50 mg/L; SBX: 30 mg/L; MIBC: 40 mg/L)

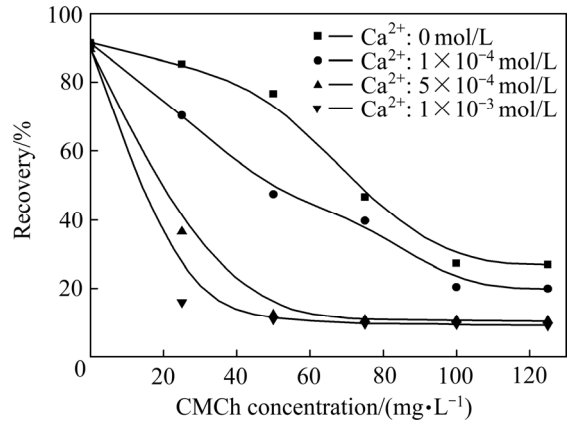

图 4　钙离子作用时羧化壳聚糖用量对滑石可浮性的影响

Fig. 4　Effect of CMCh dosage on flotation of talc with Ca^{2+} concentration at pH 9 (SBX: 30 mg/L; MIBC: 40 mg/L)

时，滑石的回收率低于 30%，继续增加羧化壳聚糖浓度，滑石的回收率降低不明显。当添加钙离子时，羧化壳聚糖浓度增加对滑石的抑制比不加钙离子时的显著；随着钙离子浓度的增加，抑制滑石所需要的羧化壳聚糖用量逐渐减少；当钙离子浓度为 1×10^{-3} mol/L 时，只需添加 25 mg/L 的羧化壳聚糖即可将滑石的回收率就可降至 20%以下。图 4 中结果还表明，不添加羧化壳聚糖时，钙离子浓度增加基本不影响滑石的可浮性，推测可能是钙离子存在时促进了羧化壳聚糖在滑石表面吸附。

2.2　作用机理

2.2.1　羧化壳聚糖在滑石表面吸附

图 5 所示为 pH=9 时有无钙离子作用时羧化壳聚糖在滑石表面的吸附。由图 5 可知，当无钙离子作用时，羧化壳聚糖在滑石表面的吸附量随羧化壳聚糖初始浓度增加而增加，但吸附量增加缓慢。而预先添加 1×10^{-3} mol/L Ca^{2+}对滑石进行预处理后，羧化壳聚糖用量为 0~25 mg/L 时，其在滑石表面吸附量迅速增加；而羧化壳聚糖用量大于 25 mg/L 时，在滑石表面吸附量增加缓慢，可能羧化壳聚糖在滑石表面吸附基本趋于饱和。由图 5 可知，钙离子作用下能促进羧化壳聚糖在滑石表面吸附，与单矿物浮选结果基本一致。

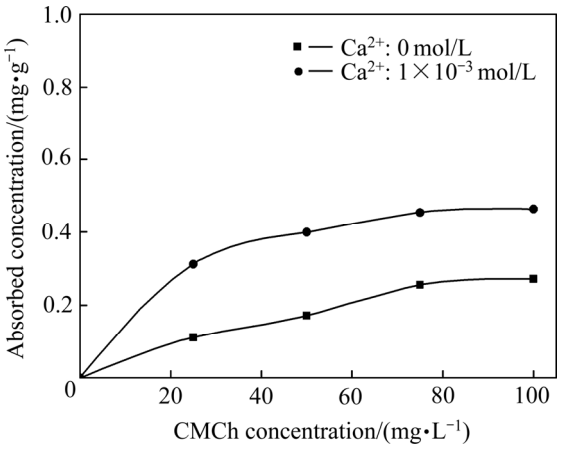

图 5　有无钙离子作用时羧化壳聚糖在滑石表面吸附量

Fig. 5　Adsorption of CMCh on talc surfaces as function of CMCh dosage with and without 1×10^{-4} mol/L calcium ion

2.2.2　滑石表面电性与钙离子溶液化学

图 6 所示为滑石表面 Zeta 电位与 pH 值的关系。从图 6 可知，以盐酸和氢氧化钠调节 pH 值时，滑石零电点在 pH 值为 2.8 左右，与龙涛等[22]的研究结果 2.9 接近。在 pH＜2.8 时，滑石表面荷正电；在 pH＞2.8 时，其表面荷负电，加入羧化壳聚糖后矿物表面 Zeta 电位发生负移。在 pH＜5 时，滑石 Zeta 电位负移明显，当 pH＞5 时，其 Zeta 电位只发生微弱负移，表明在酸性条件下羧化壳聚糖在滑石表面吸附能力更强，碱性条件下更弱。其原因可能是酸性条件下滑石表面所带正电或带的负电荷较少，在水溶液中荷负电的羧化壳聚糖与滑石之间的静电斥力较小有利于二者之间产生氢键作用；而在碱性条件下，滑石表面负电荷较强，与羧化壳聚糖之间产生很强的静电斥力，不利于羧化壳聚糖在滑石表明吸附。因此，碱性条件羧化壳聚糖对滑石的抑制能力较弱，与单矿物实验结果吻合。

加入钙离子后，滑石表面 Zeta 电位发生正移(见图 6)，由钙离子溶液组分对数图(见图 7)可知[23]：在所研究的 pH 区间钙离子的优势组分主要为 Ca^{2+}，当 pH＞10 时，$Ca(OH)^{+}$组分含量增加，可能是带正电的 Ca^{+}、$Ca(OH)^{+}$吸附在荷负电滑石表面，中和了表面的负电荷，使电位发生正移并在滑石表明产生钙位点。

此时加入羧化壳聚糖作用滑石表面时，二者之间的静电斥力减弱，并与滑石表面的钙位点作用，促进羧化壳聚糖在滑石表面吸附，与单矿物实验和吸附量结果吻合。

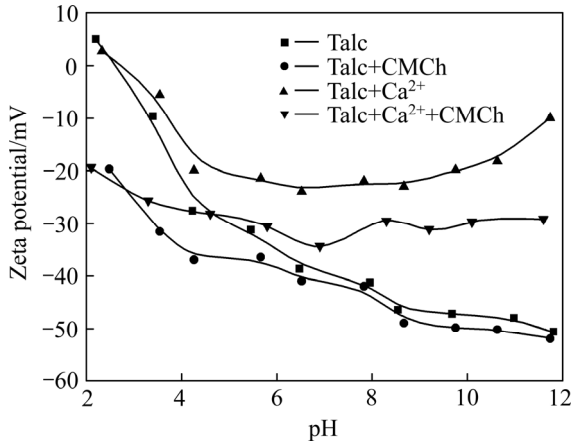

图 6 滑石表面 Zeta 电位与 pH 值的关系

Fig. 6 Zeta potential of talc as function of pH (CMCh: 25 mg/L, Ca^{2+}: 5×10^{-4} mo/L)

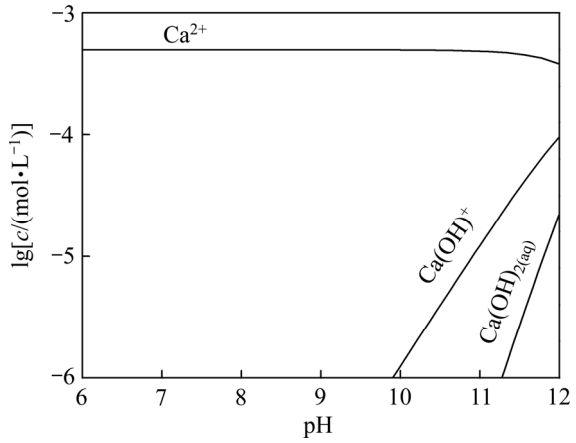

图 7 钙离子组分含量图

Fig. 7 Diagrams of ratio of hydroxyl calcium ion

3 结论

1) 滑石具有天然的疏水性，仅用起泡剂 MIBC 在广泛 pH 范围均有较好的可浮性，且浮选回收率均在 90%以上。

2) 羧化壳聚糖浓度较低时，在酸性条件下对滑石的抑制性较强，碱性条件下实现滑石的抑制所需的羧化壳聚糖浓度较高，而溶液中存在钙离子作用时，低浓度的羧化壳聚糖对滑石抑制作用较强。

3) 吸附量、Zeta 电位测试结果表明钙离子存在时有利于羧化壳聚糖在滑石表面吸附，从而实现对滑石的抑制，结合钙离子溶液化学组分，滑石表面可能吸附了 Ca^{2+}和 $Ca(OH)^{+}$组分，使滑石表面负电荷减少，从而弱化羧化壳聚糖与滑石表面静电斥力，促进羧化壳聚糖在滑石表明吸附，实现对滑石的抑制。

REFERENCES

[1] CUBA-CHIEM L T, HUYNH L, RALSTON J, BEATTIE D A. In situ particle film ATR-FTIR studies of CMC adsorption on talc: The effect of ionic strength and multivalent metal ions[J]. Minerals Engineering, 2008, 21(12/14): 1013−1019.

[2] 张其东, 袁致涛, 刘炯天, 李小黎, 卢冀伟, 陆帅帅. 葡聚糖对辉钼矿与滑石浮选分离的影响[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(4): 884−890.
ZHANG Qi-dong, YUAN Zhi-tao, LIU Jiong-tian, LI Xiao-li, LU Ji-wei, LU Shuai-shuai. Effect of glucan on flotation separation of molybdenite and talc[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(4): 884−890.

[3] 孙传尧, 印万忠. 硅酸盐矿物浮选原理[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 10−26.
SUN Chuan-yao, YIN Wan-zhong. Floatation mechanism of silicate mineral[M]. Beijing: Science Press, 2001: 10−26.

[4] WIESE J G, HARRIS P J, BRADSHAW D J. The use of very low molecular weight polysaccharides as depressants in PGM flotation[J]. Minerals Engineering, 2008, 21(6): 471−482.

[5] MORRIS G E, FORNASIERO D, RALSTON J. Polymer depressants at the talc-water interface: adsorption isotherm, microflotation and electrokinetic studies[J]. International Journal of Mineral Processing, 2002, 67(1/4): 211−227.

[6] MA Xiao-dong, PAWLIK M. The effect of lignosulfonates on the floatability of talc[J]. International Journal of Mineral Processing, 2007, 83(1/2): 19−27.

[7] FENG Bo, PENG Jin-xiu, GUO Wei, ZHU Xian-wen, HUANG Wan-fu. The stimulus response of chitosan and its depression effect on talc flotation[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 2017: 1−6.

[8] 卢毅屏, 张明洋, 冯其明, 欧乐明, 张国范. 蛇纹石与滑石的同步抑制原理[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(2): 560−565.
LU Yi-ping, ZHANG Ming-yang, FENG Qi-ming, OU Le-ming, ZHANG Guo-fan. Sync-suppression principle of serpentine and talc[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(2): 560−565.

[9] SHORTRIDGE P G, HARRIS P J, BRADSHAW D J, KOOPAL L K. The effect of chemical composition and molecular weight of polysaccharide depressants on the flotation of talc[J]. International Journal of Mineral Processing, 2000, 59(3): 215−224.

[10] LEUNG A, WILTSHIRE J, BLENCOWE A, FU Q, SOLOMON D H, QIAO G G. The effect of acrylamide-co-vinylpyrrolidinone copolymer on the depression of talc in mixed nickel mineral flotation[J]. Minerals Engineering, 2011, 24(5): 449−454.

[11] LIU Gu-shan, FENG Qi-ming, OU Le-ming, LU Yi-ping, ZHANG Guo-fan. Adsorption of polysaccharide onto talc[J]. Minerals Engineering, 2006, 19(2): 147−153.

[12] CAWOOD S R, HARRIS P J, BRADSHAW D J. A simple method for establishing whether the adsorption of polysaccharides on talc is a reversible process[J]. Minerals Engineering, 2005, 18(10): 1060−1063.

[13] MHLANGA S S, O' CONNOR C T, MCFADZEAN B. A study of the relative adsorption of guar onto pure minerals[J]. Minerals Engineering, 2012, s36/38(36/38): 172−178.

[14] KAGGWA G B, HUYNH L, RALSTON J, BREMMELL K. The influence of polymer structure and morphology on talc wettability[J]. Langmuir the ACS Journal of Surfaces & Colloids, 2006, 22(7): 3221−7.

[15] PAROLIS L A S, VAN DER MERWE R, GROENMEYER G V, HARRIS P J. The influence of metal cations on the behaviour of carboxymethyl celluloses as talc depressants[J]. Colloids and Surfaces A, 2008, 317(1/3): 109−115.

[16] BURDUKOVA E, VAN LEERDAM G C, PRINS F E, SMEINK R G, BRADSHAW D J, LASKOWSKI J S. Effect of calcium ions on the adsorption of CMC onto the basal planes of New York talc–A ToF-SIMS study[J]. Minerals Engineering, 2008, 21(12): 1020−1025.

[17] MATSUMOTO T, ITO D. Viscoelastic and nuclear magnetic resonance studies on molecular mobility of carboxymethylcellulose–calcium complex in concentrated aqueous systems[J]. Journal of the Chemical Society Faraday Transactions, 1990, 86(5): 829−832.

[18] MA X, PAWLIK M. Effect of alkali metal cations on adsorption of guar gum onto quartz[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2005, 289(1): 48−55.

[19] HUANG Peng, CAO Ming-li, LIU Qi. Using chitosan as a selective depressant in the differential flotation of Cu-Pb sulfides[J]. International Journal of Mineral Processing, 2012, 106/109(2): 8−15.

[20] HUANG Peng, CAO Ming-li, LIU Qi. Selective depression of pyrite with chitosan in Pb-Fe sulfide flotation[J]. Minerals Engineering, 2013, s46/47(3): 45−51.

[21] UPADHYAYA L, SINGH J, AGARWAL V, TEWARI R P. Biomedical applications of carboxymethyl chitosans[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 91(1): 452−466.

[22] 龙　涛, 冯其明, 卢毅屏, 张国范, 欧乐明, 潘高产. 羧甲基纤维素对层状镁硅酸盐矿物浮选的抑制与分散作用[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(5): 1145−1150.
LONG Tao, FENG Qi-ming, LU Yi-ping, ZHANG Guo-fan, OU Le-ming, PAN Gao-chan. Depression and dispersion effect of carboxy methyl cellulose on flotation of layered magnesium-silicates[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(5): 1145−1150.

[23] 卢　佳, 高惠民, 金俊勋, 岑对对, 任子杰. 钙离子对红柱石浮选的影响及作用机理[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(6): 1311−1315.
LU Jia, GAO Hui-min, JIN Jun-xun, CEN Dui-dui, Effect and mechanism of calcium ion on the flotation of andalusite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(6): 1311−1315.

Effect of carboxylation chitosan on flotation behaviors of talc in presence of calcium ions

FENG Qi-ming, ZHANG Cheng, ZHANG Guo-fan, LIU Cheng, SHI Qing

(School of Mineral Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The effect of carboxylation chitosan on the flotation behaviors of talc in the presence of calcium ions was investigated by micro-flotation tests. The flotation results show that the flotation recovery of talc is above 90% in the pH range of 2−11 using MIBC alone. The inhibiting effect of carboxylation chitosan is significant on talc flotation below pH 5, but is decreased in alkaline condition as the pH rose. When the talc is pretreated by calcium ions, the inhibiting effect of carboxylation chitosan on talc flotation in alkaline condition is significant. Combined with the results of absorption tests, zeta potential and solution calculation of calcium ions, it is indicated that the Ca^{2+} and $Ca(OH)^{+}$ dissolved species of calcium ions absorbe on the negative surface of talc in alkaline condition, and generate calcium-binding sites, then decrease the electrostatic repulsion between talc and carboxylation chitosan, and improve the absorption of carboxylation chitosan on talc surface, thus depresse the talc under the condition of alkalescence.

Key words: talc; flotation; calcium ions; carboxylation chitosan

Foundation item: Project(2014CB643402) supported by the National Basic Research Development Program of China

Received date: 2017-03-17; **Accepted date:** 2017-06-08

Corresponding author: ZHANG Guo-fan; Tel: +86-731-8830913; E-mail: zhangguofan204@sina.com

(编辑　何学锋)