

# 蛇纹石表面特性研究

李治杭, 韩跃新, 李艳军, 高 鹏

(东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819)

**摘 要:** 通过溶解试验、扫描电镜、Zeta 电位测试及 XPS 多种手段,对蛇纹石表面特性进行了分析. 试验结果表明,在水溶液中,蛇纹石表面易发生溶解,使矿浆 pH 值呈碱性,并表现出较强的缓冲能力. 溶解后蛇纹石的表面形貌发生很大变化,出现较多凸起状、絮状结构,并且其表面元素含量也较溶解前有较大差异. 此外,从蛇纹石晶体结构上对其机理进行了讨论. 结果表明,经磨碎后蛇纹石表面易暴露出大量  $Mg^{2+}$ ,  $-OH$ , 并进入溶液中使得溶液中 Mg 含量及 pH 值显著升高. 同时,细粒级蛇纹石表面暴露的  $-OH$  越多,使得矿浆 pH 值变化越快, pH 值也越高.

**关 键 词:** 蛇纹石; 表面特性; 溶解; 晶体结构; 浮选

中图分类号: TD 923

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2018)03-0404-05

## Surface Property of Serpentine

LI Zhi-hang, HAN Yue-xin, LI Yan-jun, GAO Peng

(School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: HAN Yue-xin, E-mail: dongdafulong@mail.neu.edu.cn)

**Abstract:** Dissolution experiments, SEM, Zeta potential tests and XPS are used to analyse the surface property of serpentine. The results showed that the surface of serpentine is prone to dissolve in aqueous solution and make pulp pH alkaline, which reveals strong buffer ability. Compared with undissolved serpentine, embossment and flocculent structure are observed on the surface topography of dissolved serpentine. Besides, the surface elements content also has a big difference. The crystal structure of serpentine was discussed to understand the dissolution mechanism. The result indicated that large amounts of  $Mg^{2+}$  and  $-OH$  expose on serpentine surface after grinding and transfer to aqueous solution which leading to a high pH value and high content of  $Mg^{2+}$  of pulp. Furthermore, because of more  $-OH$  exposed on fine-grained serpentine surface, the rise of pH value is more remarkable and higher pH value is obtained.

**Key words:** serpentine; surface property; dissolution; crystal structure; flotation

蛇纹石是一种层状硅酸盐矿物,具有易碎、易泥化、亲水性强的特点,其作为一种常见脉石矿物常与有用矿物紧密伴生<sup>[1]</sup>. 微细粒蛇纹石对矿物浮选会产生严重影响,不仅降低有用矿物回收率,还会随有用矿物进入精矿,影响精矿品位<sup>[2]</sup>. 关于蛇纹石影响有用矿物浮选的研究较多,有学者认为蛇纹石天然可浮性较好,易进入精矿中影响精矿品位<sup>[3]</sup>;另有研究者认为机械夹带是蛇纹石进入精矿的主要原因<sup>[4]</sup>;也有学者认为蛇纹石与有用矿物间易产生“异相凝聚”作用,微细粒蛇纹

石吸附在有用矿物表面,恶化了浮选环境<sup>[5]</sup>.

蛇纹石能够影响镍黄铜矿、黄铁矿、铬铁矿等有用矿物的浮选<sup>[6-7]</sup>. 机理研究表明,蛇纹石与有用矿物表面电性存在差异,导致微细粒蛇纹石通过异相凝聚作用在有用矿物表面吸附,使有用矿物表面亲水性增强,可浮性减弱,浮选回收率下降<sup>[8-10]</sup>.

虽然目前的机理研究能够很好地解释试验现象,但是有关蛇纹石的浮选研究多见于浮选分离试验,有关蛇纹石自身特性的研究却并不多见,未

能深入认知蛇纹石影响矿物浮选的作用机理. 本文对蛇纹石表面特性进行了深入研究,为进一步探究蛇纹石对浮选的影响提供理论依据.

# 1 试验材料及方法

## 1.1 试验样品

试验所用蛇纹石矿样取自辽宁岫岩,块矿经破碎、拣选后用陶瓷球磨机细磨,再经筛分后得到  $-74+45\text{ }\mu\text{m}$ ,  $-45+38\text{ }\mu\text{m}$ ,  $-38\text{ }\mu\text{m}$  三个粒级矿样备用. 蛇纹石化学分析结果表明,该样品中含  $\text{MgO}$  42.09%,含  $\text{SiO}_2$  45.54%,其他杂质元素含量较少. 蛇纹石 XRD 分析结果如图 1 所示. 由化学分析和 XRD 分析结果可知该蛇纹石样品纯度为 96.5%,满足试验要求.

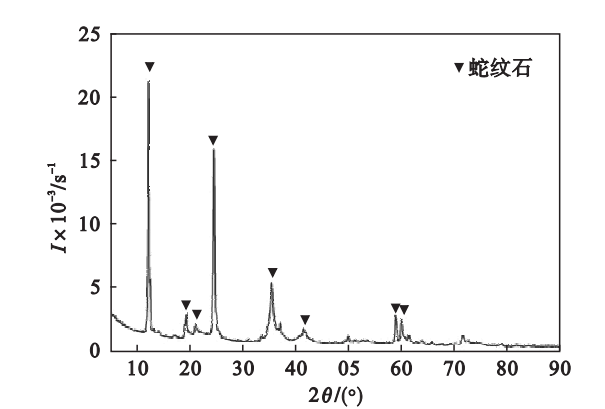


图 1 蛇纹石 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD spectrum of serpentine

## 1.2 试验方法

蛇纹石溶解试验:采用 20 mL 的 XFG 型挂槽式浮选机,将 2.0 g 不同粒度的蛇纹石置于浮选槽内,浮选机转速 1 920 r/min,搅拌时间 5 min,采用 PHS-3C 型精密 pH 计对矿浆 pH 值变化进行测定. 在 2.0 g 蛇纹石 ( $-38\text{ }\mu\text{m}$ ) 矿浆中加入  $\text{HCl}$  (体积分数 0.2%),搅拌 5 min 并对矿浆 pH 值变化进行测定,随后对矿浆进行离心,取上层清液,利用 ICP 光谱仪对其中  $\text{Mg}$  含量进行测定. 将不同质量蛇纹石矿样分别置于浮选槽中,搅拌 5 min 后对矿浆进行离心,测定澄清液中  $\text{Mg}$  含量.

Zeta 电位测试:先将蛇纹石样品细磨至  $-2\text{ }\mu\text{m}$ ,随后将 20 mg 样品加入装有 50 mL 去离子水的烧杯中,使用磁力搅拌器进行搅拌.  $\text{HCl}$  和  $\text{NaOH}$  用来调节溶液 pH 值,  $1\times 10^{-3}\text{ mol/L}$   $\text{KNO}_3$  用来维持溶液中离子稳定性. 搅拌 10 min 使得样品充分分散,随后静置 10 min,取上清液进行 Zeta 电位测试.

扫描电镜分析:取部分样品粘于导电胶上,采

用日立高新技术公司的 S-3500N 型扫描电镜进行分析,研究矿物表面微观结构的变化规律.

XPS 分析:采用美国 Thermo VG 公司生产的 ESCALAB250 多功能表面分析系统对蛇纹石样品表面进行 XPS 测试,测试条件如下: $\text{Al K}\alpha$  激发源,靶电压为 15 kV,真空气压小于  $5\times 10^{-7}\text{ Pa}$ .

# 2 结果及讨论

## 2.1 蛇纹石表面溶解特性

在 20 mL 浮选槽中加入 2.0 g 蛇纹石并不断搅拌,矿浆 pH 值随时间变化如图 2 所示. 蛇纹石加入水中后,矿浆 pH 值随时间增加迅速升高,然后逐渐趋于稳定.  $-74+45\text{ }\mu\text{m}$  蛇纹石矿浆 pH 值最终维持在 8.0 左右,  $-45+38\text{ }\mu\text{m}$  蛇纹石矿浆 pH 值为 8.5,  $-38\text{ }\mu\text{m}$  蛇纹石矿浆 pH 值则稳定在 9.1 附近. 试验结果表明,蛇纹石在水中发生溶解后能够迅速增大矿浆 pH 值,蛇纹石粒度越细,其矿浆 pH 值升高越快,最终稳定时矿浆 pH 值也越高.

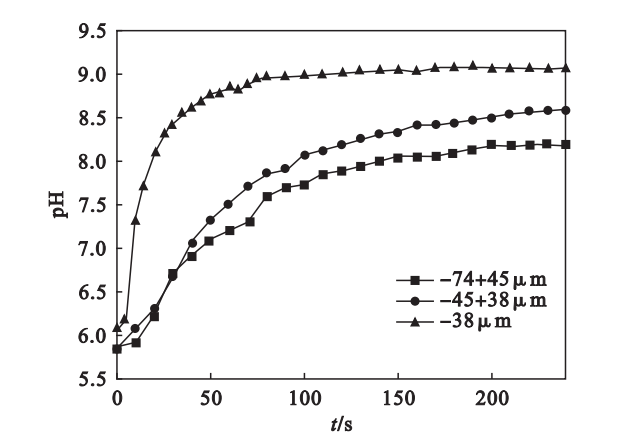


图 2 蛇纹石矿浆 pH 值随时间变化曲线  
Fig. 2 Variation curves of pH value of serpentine pulp with time

$\text{HCl}$  对蛇纹石矿浆 pH 值的影响如图 3 所示. 未加  $\text{HCl}$ ,矿浆 pH 值维持在 9.1 左右,加入  $\text{HCl}$  后,蛇纹石矿浆 pH 值缓慢降低,在  $\text{HCl}$  用量为 4.0 mL 时,矿浆 pH 值降低至 6.81. 当直接在 20 mL 水中加入  $\text{HCl}$  时,溶液 pH 值迅速降低,当  $\text{HCl}$  用量超过 0.5 mL 后,溶液 pH 值就降低至 2.0 以下. 试验结果表明,蛇纹石在水中发生了溶解,并使得矿浆呈碱性,并对  $\text{HCl}$  表现出较强的缓冲能力.

蛇纹石在水中发生溶解后,溶液中  $\text{Mg}^{2+}$  含量也相应发生了变化,蛇纹石用量对溶液中离子质量浓度的影响如图 4 所示. 结果表明,随着溶液中蛇纹石含量增加,溶液中  $\text{Mg}^{2+}$  含量也逐渐升高,二者基本上呈线性关系.

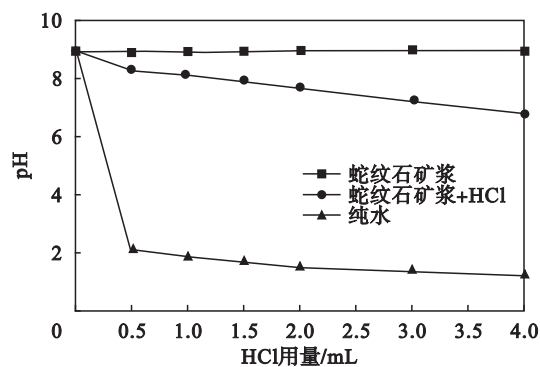


图 3 HCl 用量对蛇纹石矿浆 pH 值的影响

Fig. 3 Effect of HCl dosage on pH value of serpentine pulp

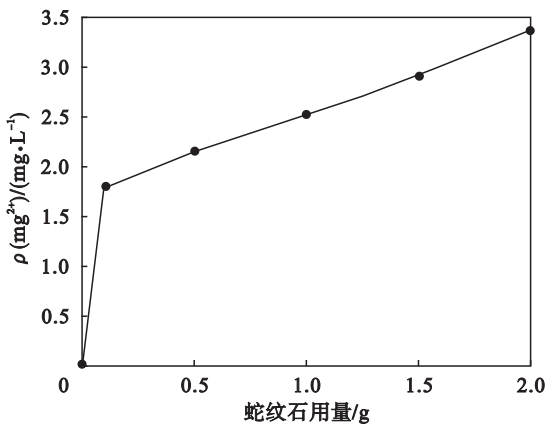


图 4 蛇纹石用量对  $\text{Mg}^{2+}$  质量浓度的影响

Fig. 4 Effect of serpentine dosage on  $\text{Mg}^{2+}$  concentration

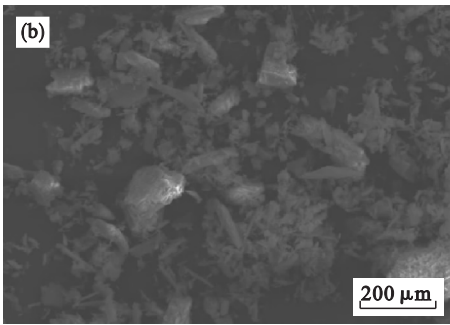
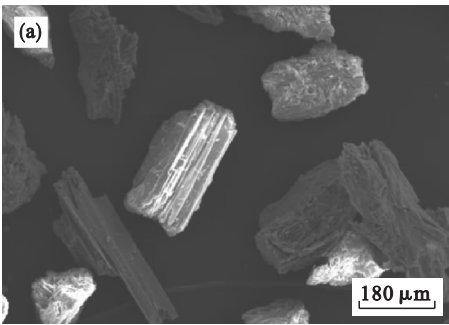


图 6 蛇纹石 SEM 图像  
Fig. 6 SEM images of serpentine  
(a)—未溶解; (b)—溶解后.

2.3 Zeta 电位分析

蛇纹石 Zeta 电位随 pH 值变化关系如图 7 所示. 随着 pH 值逐渐升高,蛇纹石 Zeta 电位逐渐降低,该蛇纹石零电点  $\text{pH}=9.2$ . 在水中溶解的蛇纹石 Zeta 电位明显下降,零电点下降至  $\text{pH}=5.1$  附近;在 HCl 中溶解的蛇纹石表面带有大量负电荷,零电点降低至  $\text{pH}=3.6$ . 在水和 HCl 中溶解后,虽然蛇纹石表面部分  $\text{—OH}$  进入溶液,但是其表面  $\text{Mg}^{2+}$  减少得更多,这是其表面电位大幅降

HCl 用量对蛇纹石溶解的影响如图 5 所示. 随着 HCl 用量增加,溶液中  $\text{Mg}^{2+}$  含量逐渐升高,且明显高于未加 HCl 时溶液中  $\text{Mg}^{2+}$  含量. 结果表明,HCl 破坏了蛇纹石的结构,从而使得大量  $\text{Mg}^{2+}$  进入溶液,可能发生如下反应<sup>[11]</sup>:

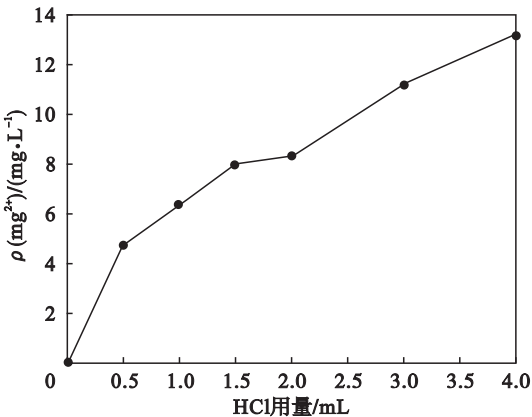
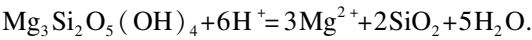


图 5 HCl 用量对  $\text{Mg}^{2+}$  质量浓度的影响

Fig. 5 Effect of HCl dosage on  $\text{Mg}^{2+}$  concentration

2.2 SEM 分析

蛇纹石 SEM 图像如图 6 所示. 未溶解的蛇纹石表面平整且较为光滑,溶解后的蛇纹石表面形貌发生变化,出现了大量凸起状、絮状结构. SEM 结果表明,在溶液中蛇纹石表面确实发生溶解,并且其原有结构遭到破坏.

低的主要原因. 由于 HCl 破坏了蛇纹石结构,更多  $\text{Mg}^{2+}$  进入溶液,因此其表面电位降低更为显著.

2.4 蛇纹石晶体结构分析

蛇纹石晶体沿  $(0\ 0\ 1)$  面呈层状结构(见图 8),每层结构主要为  $\text{Mg—O}$  八面体和  $\text{Si—O}$  四面体,并且含有两种不同类型的  $\text{O—H}$ <sup>[12]</sup>. 表层  $\text{O—H}$  结构位于两层结构的夹层之中,另一类  $\text{O—H}$  位于每层结构的内部,并处于由  $\text{Si—O}$  组

成的六边环状结构中央. 在  $\text{Mg—O}$  八面体和  $\text{Si—O}$  四面体结构中, 原子主要以共价键形式结合, 而层间主要以较弱的氢键相互作用<sup>[13]</sup>. 因此, 蛇纹石易沿着层间发生解离, 这也是蛇纹石磨矿过程中易泥化的根本原因.

在蛇纹石结构中,  $\text{Si—O}$  键为共价键, 键能强, 不易发生断裂,  $\text{Mg—O}$  键能较  $\text{Si—O}$  键能弱, 在层状结构间则主要以键能更弱的氢键相互作用, 因此  $\text{Mg—O}$  八面体和  $\text{Si—O}$  四面体之间是磨矿过程中最可能发生键断裂的位置; 其次是发生在  $\text{Mg—O}$ ,  $\text{Mg—OH}$  内部. 磨碎后蛇纹石表面多为  $\text{Mg—OH}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  及  $\text{—OH}$ . 当蛇纹石进入水溶液后, 表面的  $\text{Mg}^{2+}$  及  $\text{—OH}$  大量进入溶液中, 导致矿浆 pH 值及  $\text{Mg}^{2+}$  含量显著升高. 由于细粒级蛇纹石具有更大的表面积, 其表面会暴露出更多游离的  $\text{—OH}$ , 这使得矿浆 pH 值变化更为剧烈, pH 值也更高. 溶液中  $c(\text{OH}^-) = 1.25 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ,

而  $c(\text{Mg}^{2+}) = 1.4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ , 可见  $\text{Mg}^{2+}$  向溶液的转移是主要的, 这使得蛇纹石表面荷负电. 另一方面, 由于蛇纹石表面暴露出大量  $\text{—OH}$ , 可通过氢键与水分子作用, 使得蛇纹石表现出较强的亲水性, 这也解释了为何蛇纹石天然可浮性较差.

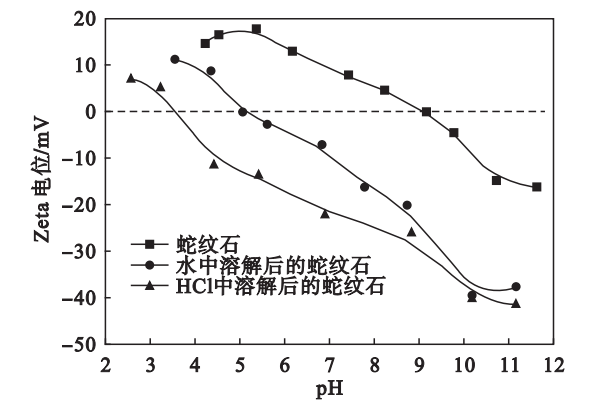


图 7 蛇纹石 Zeta 电位图  
Fig. 7 Zeta potential diagram of serpentine

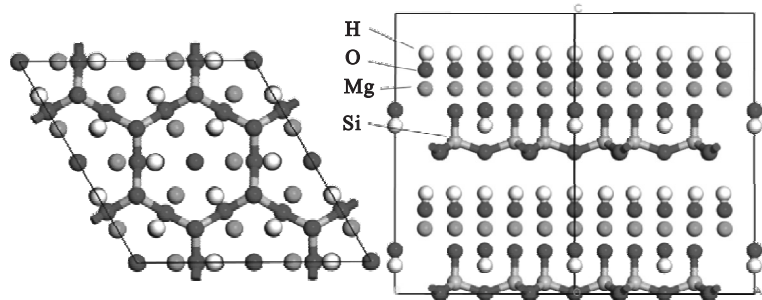


图 8 蛇纹石晶体结构  
Fig. 8 Crystal structure of serpentine

2.5 XPS 分析

XPS 分析结果如图 9 所示, 除 C, O, Mg, Si 外, 未检测到其他元素特征峰, 表明该蛇纹石样品

未受到污染. 为进一步探究蛇纹石表面性质, 对样品表面元素相对含量进行了测定, 见表 1. 检测结果显示中 C 元素主要来自空气中的  $\text{CO}_2$ . 蛇纹石原矿表面 Mg 原子分数为 21.97%, 在水中溶解后, 其表面 Mg 原子分数为 18.65%, 在盐酸溶液中溶解后, 其表面 Mg 原子分数降低至 16.72%. 随着蛇纹石表面溶解的加剧, 其表面 Mg 相对含量逐渐减少.

表 1 蛇纹石表面元素原子分数 Table 1 Surface element atom fraction of serpentine				
	%			
不同蛇纹石	C	O	Mg	Si
蛇纹石	8.76	53.69	21.97	15.61
蛇纹石 + H <sub>2</sub> O	13.15	53.66	18.65	14.55
蛇纹石 + HCl	9.81	55.91	16.72	17.55

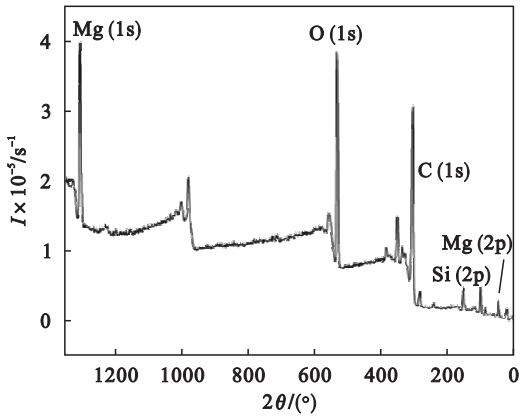


图 9 蛇纹石 XPS 图谱  
Fig. 9 XPS spectrum of serpentine



3 结 论

蛇纹石易在溶液中发生溶解,使得矿浆 pH 值明显升高呈碱性,并对 HCl 表现出较强的缓冲能力.蛇纹石粒度越细,其矿浆 pH 值变化速率越快,矿浆 pH 值也越高,这与细粒级蛇纹石表面暴露出更多的—OH 有关.

蛇纹石发生溶解后,其层状结构被破坏后,表面暴露出大量—OH,并大量转入液相,这是矿浆 pH 值升高的根本原因.溶解后蛇纹石表面 Mg 含量明显降低,HCl 能够加剧破坏蛇纹石的结构,因此蛇纹石表面 Mg 相对含量降低,进入到溶液的  $Mg^{2+}$  大量增多.

参考文献:

[ 1 ] 卢毅屏,龙涛,冯其明,等.微细粒蛇纹石的可浮性及其机理[J].中国有色金属学报,2009,19(8):1493-1497.  
(Lu Yi-ping,Long Tao,Feng Qi-ming,et al. Flotation and its mechanism of fine serpentine[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*,2009,19(8):1493-1497. )

[ 2 ] 曹钊,张亚辉,孙传尧,等.铜镍硫化矿浮选中 Cu(Ⅱ)和镍(Ⅱ)离子对蛇纹石的活化机理[J].中国有色金属学报,2014,24(2):506-510.  
(Cao Zhao,Zhang Ya-hui,Sun Chuan-yao,et al. Activation mechanism of serpentine by Cu(Ⅱ) and Ni(Ⅱ) ion in copper-nickel sulfide ore flotation[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2014,24(2):506-510. )

[ 3 ] 马建青,刘星.甘肃金川铜镍矿石中 MgO 对浮选的影响[J].云南地质,2005,24(4):402-406.  
(Ma Jian-qing, Liu Xing. Influence of MgO in ore of Jinchuan Cu-Ni deposit on flotation[J]. *Yunnan Geology*, 2005,24(4):402-406. )

[ 4 ] Kirjavainen V M. Review and analysis of factors controlling

the mechanical flotation of gangue minerals[J]. *International Journal of Mineral Processing*,1996,46(1/2):21-25.

[ 5 ] Feng B,Lu Y P, Luo X Y. The effect of quartz on the flotation of pyrite depressed by serpentine[J]. *Journal of Materials Research and Technology*,2015,4(1):8-13.

[ 6 ] Cao J,Hu X Q,Luo Y C,et al. The role of some ions in the flotation separation of pentlandite from lizardite[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016,490:173-181.

[ 7 ] Feng B,Lu Y P,Feng Q M,et al. Talc-serpentine interactions and implications for talc depression [ J ]. *Minerals Engineering*,2012,32:68-73.

[ 8 ] Andreas M K,Liu Q X,Zeng H B. Understanding interaction mechanism between pentlandite and gangue minerals by zeta potential and surface force measurements [ J ]. *Minerals Engineering*,2014,69:15-23.

[ 9 ] Lu Y P,Zhang G F,Feng Q M, et al. Effect of sodium hexametaphosphate on separation of serpentine from pyrite [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011,21(1):208-213.

[ 10 ] Feng B,Feng Q M,Lu Y P. A novel method to limit the detrimental effect of serpentine on the flotation of pentlandite [J]. *International Journal of Mineral Processing*,2012,114/115/116/117:11-13.

[ 11 ] Partha P,Bhambani T, Nagaraj D R, et al. Dissolution of serpentine fibers under acidic flotation conditions reduces inter-fiber friction and alleviates impact of pulp rheological behavior on Ni ore beneficiation[J]. *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineer Aspects*,2014,459:11-13.

[ 12 ] Feng B,Lu Y P,Feng Q M, et al. Mechanisms of surface development of serpentine mineral [ J ]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2013, 23 ( 4 ): 1123 - 1128.

[ 13 ] 李学军,王丽娟,鲁安怀,等.天然蛇纹石活性机理初探[J].岩石矿物学杂志,2003,22(4):386-390.  
(Li Xue-jun,Wang Li-juan,Lu An-huai,et al. A discussion on activation mechanism of atom groups in serpentine[J]. *Acta Petrologica ET Mineralogica*, 2003, 22 ( z1 ): 386 - 390. )