



2-羟基膦酰基乙酸消除蛇纹石对黄铜矿浮选不利影响

姚冬冬, 焦芬, 贾文浩, 魏茜, 潘祖超, 熊晶晶

(中南大学资源加工与生物工程学院, 湖南 长沙 410006)

摘要: 这是一篇矿物加工工程领域的论文。对于蛇纹石型硫化矿的浮选, 由于蛇纹石容易泥化, 会恶化硫化矿的浮选。为了解决这一问题, 本文首次使用 2-羟基膦酰基乙酸 (HPAA) 来消除蛇纹石对黄铜矿浮选的负面影响。本文通过微浮选实验、浊度实验、Zeta 电位测试、吸附量测试和 XPS 测试来研究 HPAA 在黄铜矿/蛇纹石浮选体系中的影响以及作用机理。实验表明, 蛇纹石带正电, 黄铜矿带负电, 由于静电吸引作用, 蛇纹石细泥会吸附在黄铜矿的表面, 从而抑制黄铜矿的浮选。加入 HPAA 后, 黄铜矿的浮选回收率由 47.85% 提高到 92.44%。其机理是 HPAA 与蛇纹石的 Mg^{2+} 发生了化学吸附, 显著降低蛇纹石表面电位, 使矿物颗粒产生斥力作用, 从而恢复黄铜矿的可浮性。

关键词: 矿物加工工程; 蛇纹石; 黄铜矿; HPAA; 浮选

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2024.05.001

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2024) 05-0001-08

引用格式: 姚冬冬, 焦芬, 贾文浩, 等. 2-羟基膦酰基乙酸消除蛇纹石对黄铜矿浮选不利影响[J]. 矿产综合利用, 2024, 45(5): 1-8.

YAO Dongdong, JIAO Fen, JIA Wenhao, et al. 2-hydroxyphosphonoacetic acid to eliminate the adverse effect of serpentine on chalcopyrite flotation[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2024, 45(5): 1-8.

金川的硫化铜镍矿中主要的脉石矿物是蛇纹石, 其含量可达 46.45%^[1]。蛇纹石是一种富含硅的硅酸盐类矿物, 由于其硬度小, 在磨矿过程中容易泥化^[2]。蛇纹石细泥会恶化目的矿物的浮选, 而且影响精矿的品质。在浮选过程中, 由于蛇纹石与目的矿物表面电性相反, 蛇纹石容易通过静电作用吸附在目的矿物表面, 降低了目的矿物表面的疏水性, 从而抑制了目的矿物的浮选^[3]。另一方面, 蛇纹石容易机械夹带随目的矿物进入到精矿中, 造成精矿中镁含量高, 为后续的冶金环节增加了困难^[4-5]。因此, 减少蛇纹石对硫化矿浮选的不利影响是高效利用这类矿石的关键。

为了解决这一难题, 需要通过一些方法来选择性地改变硫化矿或者蛇纹石表面性质, 比如添加抑制剂、酸性条件浮选^[6]、絮凝浮选^[7]等。前人

的研究主要是通过研究抑制剂来消除蛇纹石对硫化矿浮选的。常用的抑制剂有磷酸盐、六偏磷酸钠 (SHMP)、羧甲基纤维素 (CMC)、碳酸钠等^[8]。有研究表明, 磷酸盐会吸附蛇纹石表面并破坏其表面 Mg^{2+} 的溶解平衡, 从而改变了蛇纹石的表面电位^[9]。研究表明, 六偏磷酸钠与蛇纹石表面的 Mg^{2+} 结合形成亲水的物质, 使蛇纹石表面亲水性增强, 使蛇纹石被抑制^[10-11]。冯博等研究表明 CMC 通过分散作用以及改变蛇纹石的表面电性来消除对黄铁矿的影响^[12]。胡家城等发现, 硫酸根和碳酸根能降低矿浆的粘度使得矿物颗粒分散, 从而降低蛇纹石的不利影响^[13]。有研究表明氟化钠与蛇纹石表面的 $Mg(OH)_2$ 反应生成了溶度积更小的 MgF_2 , 降低了蛇纹石的动电位, 从而消除了蛇纹石对黄铁矿的不利影响^[14]。除了这些抑制剂, 还有其他的抑制剂可以消除蛇纹石的不

收稿日期: 2021-12-19

作者简介: 姚冬冬 (1996-), 男, 硕士在读, 主要从事矿物浮选研究。

利影响, 例如聚醚、氧化石墨烯等^[15-16]。近年来国内外研究发现, 一些带有磷酸基团、羧基等官能团的有机物可以实现蛇纹石与硫化矿的浮选分离^[17-19]。有机膦酸是一类富含磷酸基团和羧基基团等官能团的有机物, 有研究表明有机膦酸可以改善蛇纹石体系下硫化矿的浮选^[20]。

HPAA 也是一种有机膦酸, 其化学性质比较稳定, 不容易被酸和碱破坏, 无毒无污染, 使用安全。HPAA 具有极强的缓蚀作用, 它常用来作有机缓蚀阻垢剂和金属阴极缓蚀剂^[21]。图 1 中, HPAA 的结构中主要含有羧基、磷酸基团和羟基。考虑到含羧基的 CMC 和含磷酸基团的氨基三亚甲基膦酸均能有效地消除蛇纹石对硫化矿的影响, 而 HPAA 在浮选中的应用研究相对较少, 所以将 HPAA 作为一种蛇纹石可能的抑制剂。本文目的是应用 HPAA 来消除细粒级蛇纹石对黄铜矿浮选的影响。通过微浮选实验、浊度实验、Zeta 电位测试、吸附量实验和 XPS 测试来探究 HPAA 对黄铜矿/蛇纹石体系的浮选影响以及其作用机理。

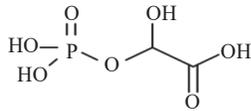


图 1 HPAA 的分子结构式
Fig.1 Molecular structure formula of HPAA

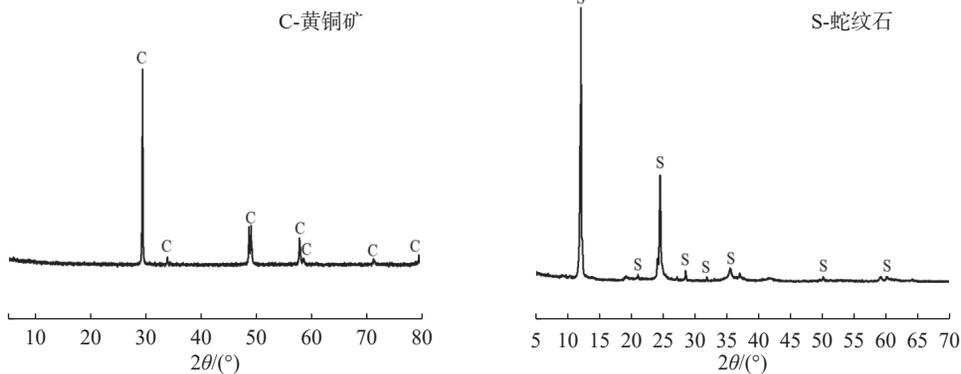


图 2 黄铜矿和蛇纹石的 XRD
Fig.2 X-ray diffraction of chalcopyrite and serpentine

实验用的捕收剂是工业级的乙基硫氨酯 (Z-200), 抑制剂是 2-羟基膦酰基乙酸 (HPAA, 水溶液纯度 50%) 和六偏磷酸钠 (SHMP, 分析纯级), 甲基异丁基甲醇 (MIBC, 分析纯级) 作为起泡剂。调节矿浆 pH 值用的酸和碱分别 HCl 和 NaOH, 实验所用的水均为去离子水 (电阻率为 18.2 mΩ·cm)。

1.2 单矿物浮选实验

使用 40 mL 的 XFG 型挂槽式浮选机, 转速为

1 样品与实验方法

1.1 样品和试剂

黄铜矿矿样取自云南东川, 蛇纹石取自辽宁。矿石都需要经过破碎、人工挑选和磨细制备成实验所需的粒级。实验粒度要求: 黄铜矿经过陶瓷球磨机磨至 -74+37 μm, 蛇纹石先用陶瓷磨机磨细然后用玛瑙研钵磨至 -8 μm; -2 μm 的矿样用于 Zeta 电位测试。由化学多元素分析结果 (表 1、表 2) 可知, 黄铜矿的纯度为 96.18%, 蛇纹石的纯度为 91.58%, 而且 X 射线衍射 (图 2) 也表明两种矿石都很纯, 达到了浮选实验的要求。

表 1 蛇纹石化学多元素分析/%

Table 1 Chemical multi-element analysis of serpentine					
MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	其他
39.38	53.55	0.11	0.61	1.05	5.3

表 2 黄铜矿化学多元素分析/%

Table 2 Chemical multi-element analysis of chalcopyrite					
Cu	Fe	S	Ni	Al	其他
33.24	29.29	32.39	0.015	0.144	5.06

1 650 r/min。称取一定量的黄铜矿与适量的去离子水加入到浮选槽中 (人工混合矿实验: 黄铜矿和蛇纹石按照相应比例加入)。搅拌 1 min 使矿浆均匀, 然后用 HCl 或 NaOH 溶液调节矿浆 pH 值, 待矿浆 pH 值稳定后按顺序加入调整剂、捕收剂和起泡剂, 调整剂和捕收剂各作用 3 min, 起泡剂作用 2 min。浮选的流程和药剂制度见图 3。浮选过程中手动刮泡 3 min, 收集精矿和尾矿并烘干, 然

后称重和化验并计算黄铜矿的浮选回收率。黄铜矿浮选回收率均采用式(1)计算。(注：黄铜矿均用超声波预处理10 min以除去表面氧化膜)

$$\varepsilon = \frac{\gamma_1 \beta}{\gamma_1 \beta + \gamma_2 \theta} \times 100\% \quad (1)$$

ε 为黄铜矿回收率； γ_1 和 γ_2 分别为精矿和尾矿的产率； β 和 θ 分别为精矿和尾矿铜的品位。

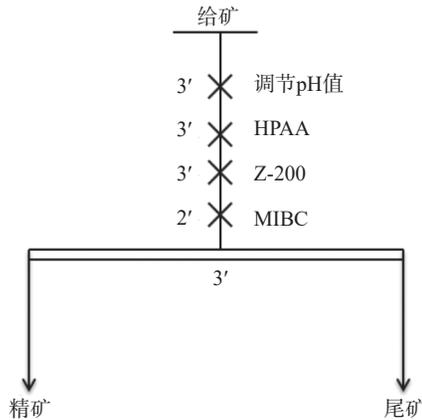


图3 浮选实验流程

Fig.3 Flowsheet of micro-flotation test

1.3 沉降实验

保持蛇纹石的质量浓度为10 g/L，按浮选实验条件进行调浆。然后转移到100 mL的沉降量筒中沉降3 min，用注射器吸取25 mL的上层悬浮液。抽取的悬浮液用WGZ-3型散射光浊度仪进行浊度测定。人工混合矿的浊度测试与蛇纹石的方法一样，其中黄铜矿需要用超声波清洗其表面，黄铜矿和蛇纹石的质量浓度分别为40、10 g/L。

1.4 Zeta 电位测试

Zeta 电位测试使用的是 Malvern Zetasizer Nano 的电位分析仪，测定矿物与浮选药剂作用前后的 Zeta 电位。测试用的背景电解质为 1×10^{-3} mol/L 的 KCl 溶液，药剂均为浮选实验用的药剂。先将矿物磨至 $-2 \mu\text{m}$ ，每次实验取 30 mg 样品和 35 mL 的 KCl 溶液加入到烧杯中，按照浮选实验的药剂制度加入药剂并记录其 pH 值。待搅拌充分后静置 3 min，然后取适量上清液注入样品池进行测定，每个样品测定 3 次，测定的结果取平均值。

1.5 吸附量测试

吸附量实验采用残余浓度法测定 Z-200 在矿物表面的吸附量。每次实验称取 2 g 矿加入到浮选槽中，按照浮选条件依次加入调整剂、捕收剂，待捕收剂作用后离心得上清液。考虑到蛇纹石比

较细，上清液用 $-0.22 \mu\text{m}$ 的滤膜再过滤一次。然后取足量的过滤液加入到样品槽中进行吸光度的测定。实验使用 TU1810 紫外可见分光光度计测定溶液中 Z-200 的吸光度，Z-200 的特征吸收峰波长为 242 nm。吸附量的计算方法如式(2)

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C_1) \times V}{m} \quad (2)$$

Γ 表示吸附量（以 mg/g 来表示）； C_0 和 C_1 分别表示初始的浓度和吸附后的浓度，mg/L； V 表示溶液的体积，L； m 表示矿物的质量，g。

1.6 XPS 测试

X 射线光电子能谱测试采用超高真空电子光谱仪。称取 2 g 蛇纹石放入烧杯中，加入适量的去离子水，调节 pH 值和添加药剂，搅拌 5 min，过滤，将固体用去离子水充分冲洗，所得固体放到真空干燥箱干燥。待固体干燥后装入洁净的器皿中，将样品送至 XPS 测试。

2 结果与分析

2.1 单矿物浮选实验结果

2.1.1 pH 值对黄铜矿和蛇纹石浮选回收率的影响

在 Z-200 的浓度为 1 mg/L 和 MIBC 浓度为 5 mg/L 的条件下，pH 值对单矿物浮选回收率的影响见图 4。由图 4 可知，黄铜矿单矿物在较宽的 pH 值下可浮性较好，在 pH=9 时回收率可达 93%，这是因为在弱碱条件下黄铜矿表面自发氧化形成一层 S^0 ，使其疏水性增强；当 pH 值大于 10，黄铜矿的回收率呈现下降的趋势。在强碱条件下，黄铜矿表面会生成亲水的 -OH，导致了黄铜矿疏水性降低^[22]。随着 pH 值的增加，蛇纹石的浮选回收率略上升，但回收率都低于 20%，说明蛇纹石是属于亲水性矿物。仅从两种单矿物回收率看，蛇纹石和黄铜矿的分离是很容易实现的。人工混合矿实验中，蛇纹石与黄铜矿按照 1:4 的比例混合进行实验，Z-200 和 MIBC 的浓度分别为 1 mg/L 和 5 mg/L。人工混合矿实验结果表明，蛇纹石存在的情况下，黄铜矿的浮选回收率显著降低。尤其在 pH=9 时，黄铜矿的浮选回收率由 93% 降到了 45.63%。在弱酸和弱碱的条件下，蛇纹石对黄铜矿的浮选回收率影响较大，这可能与黄铜矿和蛇纹石的 Zeta 电位有关。综合单矿物和人工混合矿的结果可知，蛇纹石并不是通过竞争

吸附 Z-200 来抑制黄铜矿浮选的。

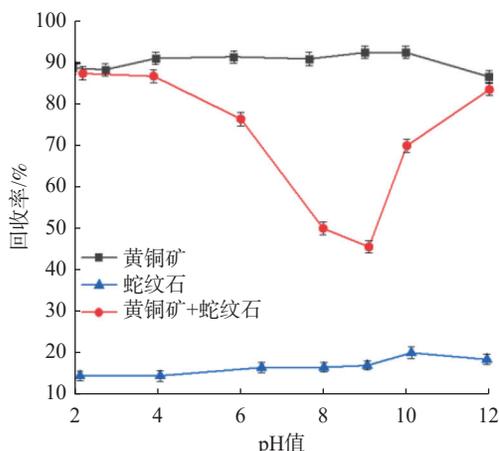


图 4 矿浆 pH 值在不同条件下对黄铜矿和蛇纹石浮选回收率的影响

Fig.4 Effect of pulp pH value on the flotation recovery of chalcopyrite and serpentine at different conditions

2.1.2 蛇纹石的含量对黄铜矿的影响

在 pH 值为 9, Z-200 的浓度为 1 mg/L 和 MIBC 浓度为 5 mg/L 的条件下, 通过改变蛇纹石与黄铜矿的配比来探究蛇纹石含量对黄铜矿浮选回收率的影响, 实验结果见图 5。由图 5 可知, 当蛇纹石含量在 0~20% 范围内, 蛇纹石的含量越高, 黄铜矿的浮选回收率越低; 当蛇纹石的含量超过 20% 时, 继续增大蛇纹石的配比, 黄铜矿的浮选回收率几乎不在降低。在后续的研究中, 混合矿均按照黄铜矿与蛇纹石 4:1 的配比进行研究。

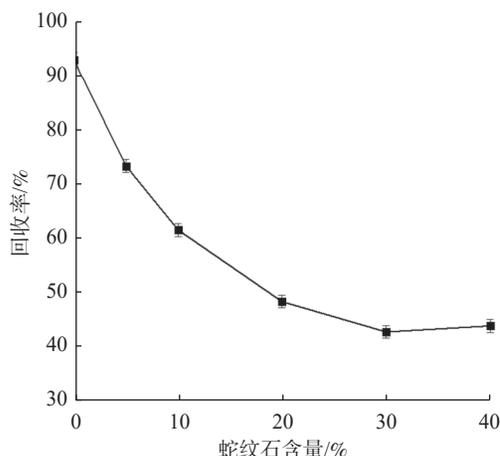


图 5 蛇纹石的含量对黄铜矿浮选回收率的影响

Fig.5 Effect of serpentine concentration on the flotation recovery of chalcopyrite

2.1.3 抑制剂对黄铜矿和蛇纹石浮选回收率的影响

在 pH 值为 9, Z-200 的浓度为 1 mg/L 和 MIBC

浓度为 5 mg/L 的条件下, 探究了抑制剂对黄铜矿和蛇纹石浮选回收率的影响。由图 6 可知, HPAA 对黄铜矿单矿物浮选回收率几乎没有影响, 但是可以降低蛇纹石单矿物的浮选回收率, 这表明了 HPAA 是可以抑制蛇纹石但不会影响黄铜矿的可浮性。人工混合矿实验结果显示, HPAA 浓度在 0~10 mg/L, 随着 HPAA 的浓度增加, 黄铜矿的浮选回收率增加, HPAA 浓度为 10 mg/L 时, 黄铜矿的浮选回收率可达 91.44%; 当 HPAA 浓度大于 10 mg/L 时, 提高 HPAA 的浓度, 黄铜矿的浮选回收率几乎不再升高, 这可能是 HPAA 完全消除了蛇纹石对黄铜矿的不利影响, 恢复了黄铜矿的可浮性。综合考虑, 在 HPAA 浓度为 10 mg/L 左右就可以改善黄铜矿的浮选。

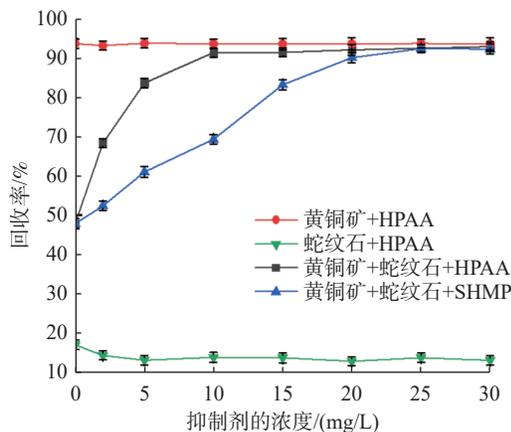


图 6 抑制剂对黄铜矿浮选回收率的影响

Fig.6 Effect of depressants on the flotation recovery of chalcopyrite

抑制剂的对比实验结果表明, SHMP 和 HPAA 均能提高黄铜矿的浮选回收率。浓度为 10 mg/L 的 HPAA 可以提高黄铜矿的浮选回收率提高到 91.44%, 而提高到相同的回收率需要浓度超过 20 mg/L 的 SHMP, 表明了 HPAA 对蛇纹石的抑制效果优于 SHMP。

2.2 浊度实验结果

在 pH 值为 9 条件下, 用浊度仪测量不同浓度的 HPAA 作用后人工混合矿的浊度, 实验结果见图 7。测得 1 g 黄铜矿的浊度值是 103 NTU, 而 0.1 g 蛇纹石的浊度值为 703 NTU。因此, 考虑将蛇纹石的浊度值作为混合矿体系浊度的理论值。由图 7 可知, 黄铜矿和蛇纹石混合后矿浆浊度值由 703 NTU 降到了 436 NTU, 这说明了蛇纹石颗粒发生了凝聚作用。结合浮选的结果可知, 蛇纹

石颗粒与黄铜矿发生凝聚, 降低了浊度值, 降低了黄铜矿的浮选回收率。当加入一定浓度的HPAA, 混合矿的浊度值增大; HPAA浓度在0~10 mg/L范围内, 随着HPAA的浓度增加, 混合矿的浊度值不断上升, 当HPAA的浓度增大到10 mg/L时, 浊度值不在随其浓度的增加而变化, 这可能是HPAA已经打破了黄铜矿和蛇纹石的凝聚平衡, 蛇纹石恢复到原先的分散状态, 从而恢复了黄铜矿的疏水性。

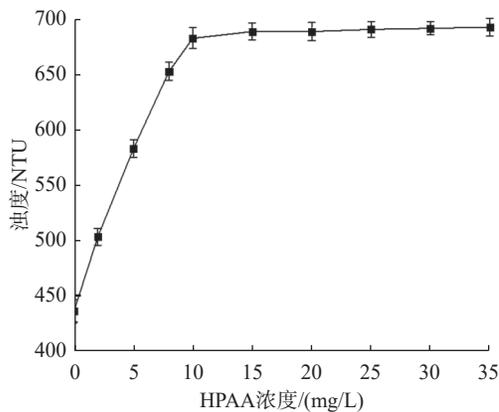


图7 HPAA对矿浆浊度的影响

Fig.7 Effect of HPAA on turbidity of the pulp

2.3 吸附量实验结果

由浮选实验和浊度测试结果可知, 造成黄铜矿浮选回收率下降的原因可能是: 细粒蛇纹石与黄铜矿发生凝聚作用, 覆盖了黄铜矿表面捕收剂的吸附质点, 从而使得捕收剂无法与黄铜矿作用。在pH值为9时, 测定Z-200在单矿物和人工混合矿表面的吸附量, 实验结果见图8。

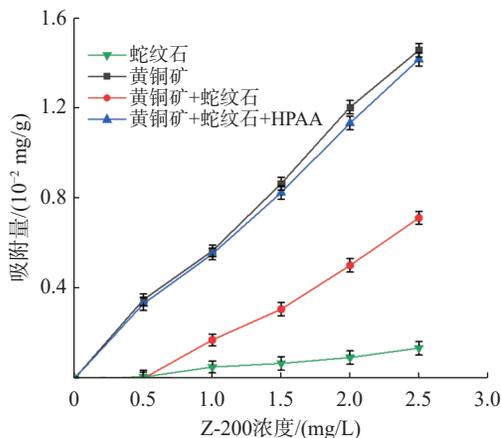


图8 不同条件下Z-200在矿物表面的吸附量

Fig.8 Adsorption amount of Z-200 on mineral surface at different conditions

由单矿物的实验结果可知, Z-200在黄铜矿表

面吸附量多, 而在蛇纹石表面的吸附量很小, 这与前面的浮选结果相符, 这说明蛇纹石不是通过竞争吸附Z-200的方式来抑制黄铜矿浮选的。当加入蛇纹石后, Z-200在黄铜矿表面的吸附量显著减少, 表明了蛇纹石会影响Z-200在黄铜矿表面的吸附。结合浊度的结果, 蛇纹石是通过罩盖在黄铜矿表面来减少Z-200在黄铜矿表面的吸附量, 从而降低了黄铜矿的浮选回收率。混合体系加入HPAA后, Z-200在黄铜矿表面的吸附量与在黄铜矿单矿物的很接近, 表明了HPAA可以移除蛇纹石对黄铜矿的罩盖作用, 从而恢复了黄铜矿的表面。

2.4 Zeta 电位实验结果

测定了在有无HPAA和不同pH值条件下黄铜矿和蛇纹石表面电位, 实验结果见图9。由图9可知, 在不添加HPAA时, 黄铜矿和蛇纹石的零电点分别在pH=1.8和pH=9.6, 是符合之前研究的^[23]。在pH值小于9.6的范围内, 蛇纹石表面是带正电的, 是蛇纹石表面的镁氧八面体中的羟基比Mg²⁺优先溶出所致^[24]。pH值在1.8~9.6的范围内, 黄铜矿与蛇纹石表面电性相反, 由于静电引力作用, 细粒级蛇纹石会凝聚在黄铜矿表面, 使Z-200不能吸附在其表面, 从而抑制了黄铜矿的浮选, 这是与浮选实验结果相符。添加HPAA后, 黄铜矿表面电位略降低, 而蛇纹石的表面电位显著降低, 蛇纹石的零电点由pH=9.6变为pH=2.2左右。因此, 在pH值大于2.2范围内, 蛇纹石和黄铜矿表面都带负电, 两种矿物颗粒间产生斥力, 蛇纹石从黄铜矿表面脱附下来,

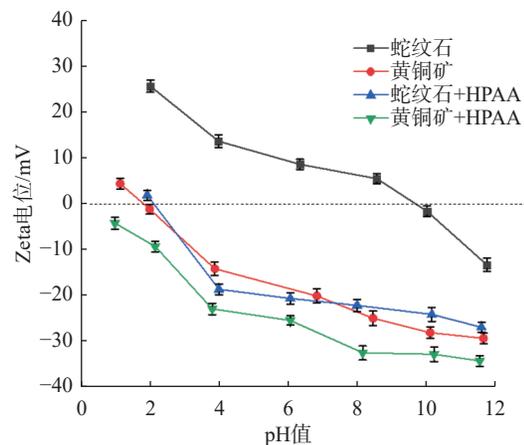


图9 不同pH值条件下HPAA对黄铜矿和蛇纹石的影响

Fig.9 Effect of HPAA on chalcopyrite and serpentine at different pH value conditions

从而恢复了黄铜矿的可浮性。

HPAA 结构中含有羧基和磷酸基团, 在水溶液中, HPAA 会解离出氢离子生成带负电的配体, 该配体容易与 Mg^{2+} 形成配体聚合物^[25]。因此, HPAA 改变蛇纹石电性可能的原因表现在两个方面: 一是, HPAA 在水溶液中产生的负电配体与蛇纹石表面暴露的 Mg^{2+} 发生聚合, 降低了蛇纹石表面电位; 二是, HPAA 在水溶液阴离子调整剂, 容易与带正电的蛇纹石发生静电吸附, 从而降低蛇纹石表面的电位。

2.5 XPS 测试结果

为了进一步研究 HPAA 在蛇纹石表面的作用

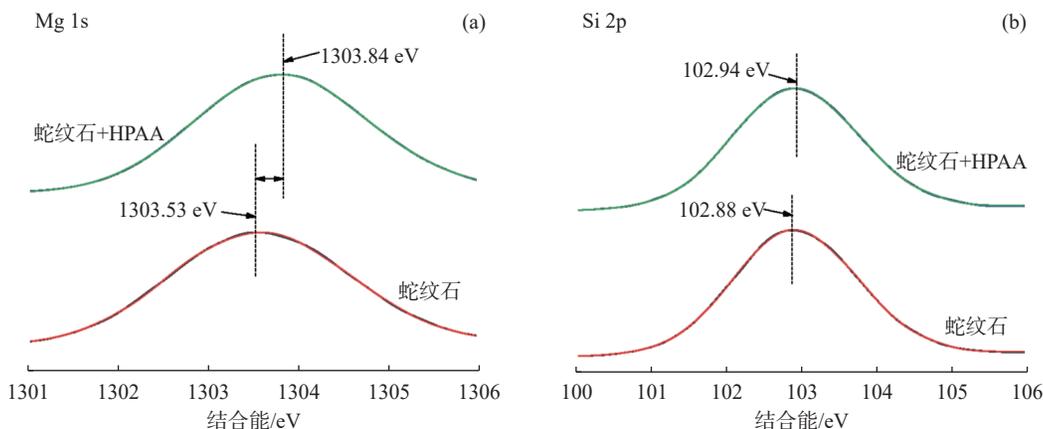


图 10 蛇纹石表面 Mg 1 s 高分辨 XPS 光谱 (a) 和 Si 2p 高分辨 XPS 光谱 (b)

Fig.10 Mg 1 s high-resolution XPS spectra (a) and Si 2p high-resolution XPS spectra (b) on the surface of serpentine

由表 3 可知, HPAA 作用后的蛇纹石表面检测到 P 元素的存在, 而没有经过 HPAA 处理的蛇纹石表面不含 P, 表明了 HPAA 吸附在蛇纹石的表面。HPAA 作用后, 蛇纹石表面 C 原子的浓度由 8.09% 增加到 9.62%, 这是因为 HPAA 中有有机碳引入到蛇纹石表面, 进一步表明 HPAA 是作用在蛇纹石的表面。相反, 黄铜矿在有无 HPAA 的条件下都没有检测到 P, 而且各原子的浓度几乎没有变化, 表明了 HPAA 不会与黄铜矿发生作用。由此可知, HPAA 是选择性地吸附在蛇纹石的表面, 不会吸附在黄铜矿表面, 这与前面的浮选实验结果相符。

由图 10(a) 可见, 在蛇纹石表面, Mg 1 s 的结合能为 1 303.53 eV, 经 HPAA 处理后变为 1 303.84 eV, 结合能变化了 0.31 eV。结合能的变化表征元素所处的化学环境发生了改变^[14], 这进一步说明了 HPAA 与蛇纹石表面的镁离子发生作用, 降低了蛇纹石表面电位, 从而改善黄铜矿的浮选。由图 10(b) 可知, 经过 HPAA 处理后, 蛇纹

机理, 通过 XPS 测试来研究不同条件下蛇纹石表面性质的变化。测试后的矿样表面原子浓度结果见表 3, 蛇纹石表的 Mg 1s 高分辨 XPS 光谱和 Si 2p 高分辨 XPS 光谱见图 10。

表 3 矿样表面原子浓度/%

Table 3 Atomic concentration on the surface of the mineral samples

名称	C 1s	O 1s	Si 2p	Mg 1s	P 2s
蛇纹石	8.09	52.98	15.73	23.20	-
蛇纹石+HPAA	9.62	53.38	14.22	22.36	0.42
黄铜矿	24.97	25.07	-	-	-
黄铜矿+HPAA	25.03	24.97	-	-	-

石表面的 Si 2p 的结合能仅仅变化了 0.06 eV, 表明了 HPAA 与蛇纹石表面的 Si 作用不大。

综合以上的研究, 总结了 HPAA 消除蛇纹石对黄铜矿浮选不利影响的机理, 作用机理见图 11。在 pH=9 时, 黄铜矿表面和蛇纹石表面带相反电荷, 由于静电引力作用, 蛇纹石会罩盖在黄铜矿

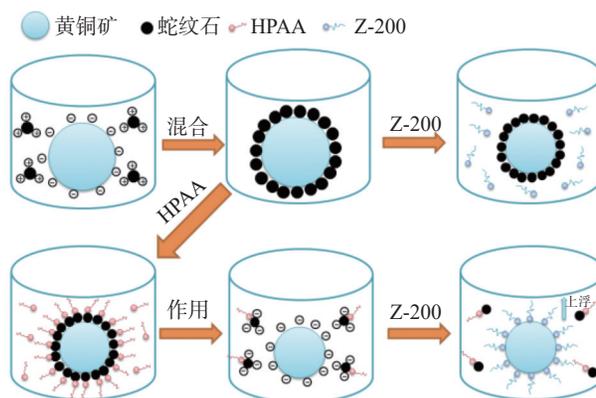


图 11 HPAA 实现黄铜矿与蛇纹石分离的作用机理

Fig.11 Mechanism of HPAA to realize the separation of chalcopyrite and serpentine

表面。蛇纹石会遮盖捕收剂在黄铜矿表面的吸附位点, 导致 Z-200 不能吸附在黄铜矿表面。加入 HPAA 后, HPAA 会选择性地吸附在蛇纹石表面, 使得蛇纹石表面带负电, 蛇纹石和黄铜矿会产生斥力作用, 蛇纹石就会从黄铜矿表面脱离下来。黄铜矿恢复到了之前的矿物表面, Z-200 重新吸附在黄铜矿表面, 使得黄铜矿上浮。

3 结 论

(1) 浮选实验结果表明, 黄铜矿和蛇纹石的可浮性差异大, 但蛇纹石存在下会抑制黄铜矿的浮选, 而且蛇纹石含量越大, 黄铜矿的浮选越困难。添加 HPAA 后, 蛇纹石这种影响被消除, 黄铜矿恢复到之前的可浮性。

(2) 在 pH 值为 9 时, 黄铜矿与蛇纹石的表面电性是相反的。由于静电吸引, 蛇纹石与黄铜矿发生凝聚, 矿浆浊度值减小, 减少了 Z-200 在黄铜矿表面的吸附质点, 从而黄铁矿被抑制。添加 HPAA 后, 蛇纹石的表面电位降为负值, 与黄铜矿电性相同。由于静电斥力, 蛇纹石与黄铜矿颗粒间发生排斥作用, 矿浆浊度增大, 黄铜矿恢复到原先的表面。

(3) XPS 结果表明, HPAA 是通过与蛇纹石表面的镁离子发生化学吸附降低蛇纹石表面电位的。因此, HPAA 是可以有效消除蛇纹石对黄铜矿不利影响。

参考文献:

- [1] 张本曰, 刘丹, 郭锐, 等. 含镍蛇纹石的综合利用现状[J]. 矿产综合利用, 2020(4):13-20.
ZHANG B Y, LIU D, GUO R, et al. Comprehensive utilization status of nickel-containing serpentine[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(4):13-20.
- [2] 谢杰, 胡春梅. 国内外硫化铜镍矿选矿现状及未来发展方向[J]. 矿产保护与利用, 2018(5):143-150.
XIE J, HU C M. Current status and future development of dressing technology on the sulfide nickel-copper ore at home and abroad[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2018(5):143-150.
- [3] 贾木欣, 孙传尧, 费涌初, 等. 金川矿石中脉石矿物易浮原因的探讨[J]. 矿冶, 2007(3):95-100.
JIA M X, SUN C Y, FEI Y C, et al. Study on the causes of the high flotabilty of Jinchuan gangue minerals[J]. Mining and Metallurgy, 2007(3):95-100.
- [4] 李锐, 都兴红, 邓水林, 等. 含镍蛇纹石浮选降镁实验研究[J]. 矿产综合利用, 2013(4):17-21.
LI R, DU X H, DENG S L, et al. Study on magnesium

reduction by flotation of nickel serpentine[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2013(4):17-21.

[5] 陈文亮, 方夕辉, 张帅, 等. 某低品位难选铜镍硫化矿高效降镁与铜镍分离[J]. 有色金属工程, 2014, 4(6):48-52.

CHEN W L, FANG X H, ZHANG S, et al. Efficient magnesium reduction and copper-nickel separation of a low-grade refractory copper-nickel sulfide ore[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2014, 4(6):48-52.

[6] 胡聪, 陈伟, 许鹏云. 酸性体系中蛇纹石矿泥的抑制及其对硫化铜镍矿浮选的影响[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(1):211-221.

HU C, CHEN W, XU P Y. Suppression of serpentine slime in acid flotation and its effect on flotation of copper-nickel sulfide ore[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(1):211-221.

[7] 杜文平. 微细粒矿物浮选研究进展[J]. 铜业工程, 2017(2):63-68.

DU W P. Research progress on micro-fine particles mineral flotation[J]. Copper Engineering, 2017(2):63-68.

[8] 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.

[9] 卢毅屏, 丁鹏, 冯其明, 等. 不同结构的磷酸盐对蛇纹石的分散作用[J]. 中南大学学报, 2011, 42(12):3599-3604.

LU Y P, DING P, FENG Q M, et al. Dispersion effect of different structural phosphates on serpentine[J]. Journal of Central South University(Science and Technology), 2011, 42(12):3599-3604.

[10] 李治杭, 韩跃新, 李艳军, 等. 六偏磷酸钠对蛇纹石作用机理分析[J]. 矿产综合利用, 2016(4):52-55

LI Z H, HAN Y X, LI Y J, et al. Mechanism of sodium hexametaphosphate on serpentine flotation[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2016(4):52-55.

[11] 李小黎, 张其东, 王雷, 等. 六偏磷酸钠在镍黄铁矿/蛇纹石浮选体系中的作用研究[J]. 矿产综合利用, 2021, 41(2):52-57.

LI X L, ZHANG Q D, WANG L, et al. Effect mechanism of SHMP on flotation system of pentlandite and serpentine[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021, 41(2):52-57.

[12] 冯博, 冯其明, 卢毅屏. 羧甲基纤维素在蛇纹石/黄铁矿浮选体系中的分散机理[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2013, 44(7):2644-2649.

FENG B, FENG Q M, LU Y P. Effect mechanism of CMC on flotation system of serpentine and pyrite[J]. Journal of Central South University(Science and Technology), 2013, 44(7):2644-2649.

[13] 胡家城, 石晴, 荀骆冰, 等. 碳酸根和硫酸根对蛇纹石和黄铜矿矿浆流变性和浮选的影响[J]. 有色金属工程, 2020,

10(10):88-94.

HU J C, SHI Q, XUN L B, et al. Effects of carbonate and surface on rheology and flotation of serpentine and chalcocopyrite slurry[J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2020, 10(10):88-94.

[14] 高佳齐, 罗立群, 彭铁锋, 等. 利用氟化钠消除蛇纹石对黄铁矿浮选不利影响的机理研究[J]. *化工矿物与加工*, 2021, 50(7):31-34.

GAO J Q, LUO L Q, PENG T F, et al. Study on the function of sodium fluoride to eliminate the adverse effect of serpentine on pyrite flotation behavior[J]. *Industrial Minerals and Processing*, 2021, 50(7):31-34.

[15] ZHOU X W, FENG B. The effect of polyether on the separation of pentlandite and serpentine[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2015, 4(4):429-433.

[16] CAO J, TIAN X D, LUO Y C, et al. The effect of graphene oxide on the slime coatings of serpentine in the flotation of pentlandite[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, 522:621-627.

[17] TANG X K, CHEN Y F. Using oxalic acid to eliminate the slime coatings of serpentine in pyrite flotation[J]. *Minerals Engineering*, 2020, 149.

[18] LIU D Z, ZHANG G F, CHEN Y F. Studies on the selective flotation of pyrite from fine serpentine by using citric acid as depressant[J]. *Minerals Engineering*, 2021, 165.

[19] 王洪岭. 羧壳聚糖对镍黄铁矿/蛇纹石浮选体系的作用机理[J]. *矿产综合利用*, 2018(3):112-116.

WANG H L. Dispersion mechanism on flotation system of pentlandite and serpentine in the presence of carboxylation chitosan[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2018(3):112-116.

2018(3):112-116.

[20] LIU C, AI G H, SONG S X. The effect of amino trimethylene phosphonic acid on the flotation separation of pentlandite from lizardite[J]. *Powder Technology*, 2018, 336:527-32.

[21] 张育, 李本高, 张金锐. 2-羟基膦基乙酸的性能及应用研究[J]. *石油化工腐蚀与防护*, 1996, 13(1):32-34.

ZHANG Y, LI B G, ZHANG J R. Study on properties and application of 2-hydroxyphosphonoacetic acid[J]. *Corrosion and Protection in Petrochemical Industry*, 1996, 13(1):32-34.

[22] 孙水裕, 王淀佐, 李柏淡. 硫化钠对黄铜矿无捕收剂浮选的影响[J]. *有色金属*, 1992, 44(3):42-47.

SUN S Y, WANG D Z, LI B D. Effect of sodium sulfide on collectorless flotation of chalcocopyrite[J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 1992, 44(3):42-47.

[23] 刘豹, 郝良影, 李彩霞. 蛇纹石对黄铜矿浮选影响的研究[J]. *非金属矿*, 2016, 39(5):19-22.

LIU B, HAO L Y, LI C X. Study on the effect of serpentine and chalcocopyrite flotation[J]. *Non-metallic Mines*, 2016, 39(5):19-22.

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

[25] DEMADIS K D, PAPADAKI M, RAPTIS R G, et al. Corrugated, sheet-like architectures in layered alkaline-earth metal R₂S-Hydroxyphosphonoacetate frameworks: applications for anticorrosion protection of metal surfaces[J]. *Chem Mater*, 2008, 20:4835-4846.

2-hydroxyphosphonoacetic Acid to Eliminate the Adverse Effect of Serpentine on Chalcocopyrite Flotation

YAO Dongdong, JIAO Fen, JIA Wenhao, WEI Qian, PAN Zuchao, XIONG Jingjing
(School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University,
Changsha 410006, Hunan, China)

Abstract: This is an article in the field of mineral processing engineering. For the flotation of sulfide ores whose gangue mineral is serpentine, serpentine can deteriorate the flotation of sulfide ores due to its easy mudification. To solve this problem, 2-hydroxyphosphonoacetic acid (HPAA) was used for the first time in this paper to eliminate the negative effect of serpentine on chalcocopyrite flotation. In this article, the effect of HPAA on chalcocopyrite/serpentine flotation system and the mechanism of action were investigated by microflotation test, turbidity test, zeta potential test, adsorption amount test and XPS test. The tests showed that serpentine is positively charged and chalcocopyrite is negatively charged. Due to the electrostatic attraction, serpentine slime will adsorb on the surface of chalcocopyrite, thus inhibiting the flotation of chalcocopyrite. After adding HPAA, the flotation recovery of chalcocopyrite was increased from 47.85% to 92.44%. The mechanism was that HPAA chemisorbed with Mg²⁺ of serpentine, which significantly reduced the surface potential of serpentine and caused repulsive effect on mineral particles, thus recovering the floatability of chalcocopyrite.

Keywords: Mineral processing engineering; Serpentine; Chalcocopyrite; HPAA; Flotation