



方铅矿浮选及磨矿过程中 电化学特征研究进展

王国彬^{1,2}, 蓝卓越^{1,2,3}, 武立伟^{1,2}, 席欣月^{1,2}, 王瑞康^{1,2}, 赵清平^{1,2}, 崔永琦^{1,2}

(1. 昆明理工大学 国土资源工程学院, 昆明 650093;

2. 省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 昆明 650093;

3. 云南省金属矿尾矿资源二次利用工程研究中心, 昆明 650093)

摘 要: 方铅矿是一种主要的含铅矿物, 具有半导体性质, 其浮选涉及到电化学反应的过程。在电化学过程中发生电子转移、方铅矿表面氧化、pH变化、电位改变、药剂分子氧化及其与矿物表面作用等。本文全面分析了方铅矿磨矿及浮选电化学行为的各种影响因素, 并对当前研究的重点和方向进行了探讨, 如电化学研究应注重理论与实践相结合, 根据方铅矿浮选的电化学特征, 通过调节和控制矿浆电位、溶解氧和矿浆pH等参数条件, 以改善浮选矿浆体系, 优化浮选指标。此外, 要改善矿山生态环境, 尽量减少Ge、Hg、Tl等有毒有害元素的溶出。

关键词: 方铅矿; 浮选; 电化学; 机理

文章编号: 1004-0609(2022)-05-1403-15

中图分类号: TD440.4010

文献标志码: A

引文格式: 王国彬, 蓝卓越, 武立伟, 等. 方铅矿浮选及磨矿过程中电化学特征研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(5): 1403–1417. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2022-40101

WANG Guo-bin, LAN Zhuo-yue, WU Li-wei, et al. Research status on electrochemistry characteristic of galena in process of flotation and grinding: A review[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(5): 1403–1417. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2022-40101

由于铅、锌元素有类似的外层电子结构、相似的地球化学行为及相同的成矿物质来源, 且均有强烈的亲硫特性^[1], 因此二者常以铅锌矿形式存在, 通常采用浮选工艺进行分离和回收^[2–3]。方铅矿浮选涉及到电化学反应过程, 其可浮性受晶体结构和表面物理化学性质的影响, 其中类质同象、原子空位等影响着方铅矿半导体的类型和价键特性, 进而影响到捕收剂和氧在其表面的作用^[4–5]。在浮选过程中, 矿物的溶解与氧化分解^[6], 以及选矿回水的循环利用等, 均会带进一些Ca²⁺、Pb²⁺、Cu²⁺、

SO₄²⁻等难免离子, 对方铅矿浮选造成影响。同时, 黄铁矿、闪锌矿等矿物中流体包裹体的破裂^[7], 溶解出的离子对闪锌矿、黄铁矿产生活化作用, 缩小了矿物间的可浮性差异, 给铅锌硫分离造成困难。此外, 矿山环境中方铅矿的氧化也可能释放出Ge、As、Hg、Tl等有毒有害的重金属离子, 渗透至土壤、地表水, 危及生态环境^[8]。因此, 从电化学、溶液化学和晶体化学的角度探讨方铅矿的浮选电化学行为, 对调节矿浆浮选条件、提高浮选指标以及改善矿山生态环境具有指导意义。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51960402)

收稿日期: 2020-12-21; **修订日期:** 2021-02-11

通信作者: 蓝卓越, 副教授; 博士; 电话: 13888164006; E-mail: xingdakg@126.com

1 方铅矿结构

1.1 方铅矿的晶体特征

方铅矿为等轴晶系,属八面体晶类,常呈立方体或八面体,主要有立方体a、三角八面体p、八面体o、菱形十二面体d等几种单形,常有Ag、Zn、Cu、Fe、As、Sb、Bi、Cd、Tl、In、Se等元素混入形成类质同象,其中Ag、Zn、Cu三种元素的混入最为常见。如图1所示,Pb²⁺和S²⁻紧密排列在立方体的晶胞上,晶格点阵常数即晶胞边长,由方铅矿成因决定,不同晶格、点阵常数的方铅矿浮选性能有可能不同^[9]。方铅矿晶格点阵常数 $a=b=c$,理论值为0.594 nm;晶体硬度2~3,相对密度7.4~7.6,其化学键为离子键与金属键的过渡类型,解理面位于[010]、[100]和[001]方向。ZHAO等^[10]利用密度泛函理论证明了真空状态下方铅矿是疏水性矿物。

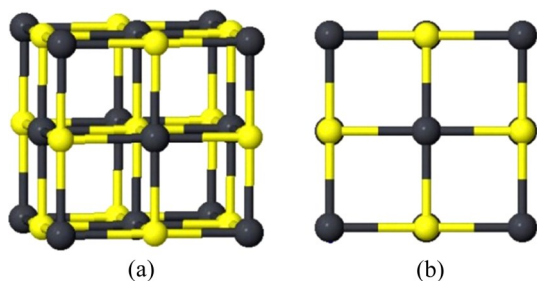


图1 方铅矿的晶体结构^[9]

Fig. 1 Crystal structure of galena^[9]: (a) Side view; (b) Top view of galena crystal

1.2 方铅矿半导体特性

方铅矿的带隙宽度 $E_g=0.41\text{V}$,故属于半导体系列($0<E_g<2$),带隙宽度影响着O₂的吸附量,吸附的O₂又有可能将方铅矿从N型半导体转变为P型半导体,有利于黄原酸盐的氧化吸附。有研究表明,黄药在P型半导体上吸附是自发的过程,在N型半导体上吸附必须经过氧化^[11],且氧化速率与方铅矿含硫量呈正相关。有关浮选试验也表明,P型方铅矿的回收率高于N型方铅矿的回收率^[12]。

此外,方铅矿晶格中杂质离子的混入也能够改变半导体能带结构,影响半导体类型,进而影响氧化还原反应及其程度^[13]。当方铅矿晶格中的Pb离子被Mn、Zn离子取代时,会增加方铅矿的带隙宽

度;而被Tl、Bi、As、Sb取代时,带隙宽度会缩减。带隙宽度能够弱化方铅矿的导电性^[14]。

2 影响方铅矿浮选电化学行为的因素

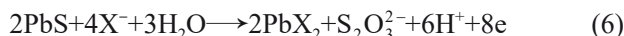
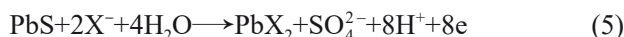
关于方铅矿浮选电化学的研究,已有很多学者开展了大量的研究工作,分别从磨矿、浮选、浸出等工艺过程研究方铅矿的电化学行为。影响方铅矿浮选电化学的因素主要有矿浆pH、溶解O₂、杂质离子、捕收剂、抑制剂等。

2.1 捕收剂对方铅矿电化学行为的影响

2.1.1 捕收剂种类对方铅矿电化学行为的影响

捕收剂在方铅矿表面的吸附涉及到电化学反应的过程^[15],不同的药剂类型,其作用机理也不尽相同。由于黄药类捕收剂较为常见,故本文以黄药类的作用机理进行分析。黄药类的捕收机理通常用复合电位模型解释,其中阳极反应为捕收剂的电子向矿物表面转移,同时阴极为O₂的还原反应^[16](见式(1)~(8))。

阳极反应



阴极反应:



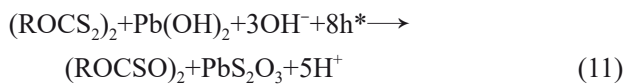
式中:X为黄药类捕收剂;X_{ads}为吸附在方铅矿表面的黄药;X⁻为黄药类捕收剂阴离子;PbX₂为双黄原酸铅;X₂为黄药类捕收剂的二聚物。

在浮选过程中,人们普遍认为是双黄原酸铅起作用,可能通过三种方式生成双黄原酸铅(见式(3)~(5))。但有学者在浮选体系中也发现了双黄药和化学吸附的黄药,认为它们也可能起捕收作用。从黄药体系下的方铅矿伏安特性曲线可知悉,氧化峰刚好与方铅矿起始浮选电位相吻合,该峰对应的电位值低于双黄药或双黄原酸铅对应的电位值。由于黄药发生化学吸附的电位区间低于双黄药和双黄原酸

铅的可逆电位值^[17],因此该反应被认为是黄药化学吸附的过程。同时,双黄药和双黄原酸铅的生成必须以黄药的化学吸附为前提,且同时满足O₂的还原以及黄药表面的氧化混合电位高于双黄药/双黄原酸铅耦合电位的条件,才能通过以下反应生成^[18]:



除此之外,在方铅矿表面也发现了MTC (Metastable monothiocarbonates), CHERNYSHOVA等^[18]证明了该物质是双黄药氧化解吸的产物(见式(11))。



式中:h*为空洞离子。

2.1.2 捕收剂浓度对方铅矿电化学行为的影响

在方铅矿浮选中,捕收剂浓度对药剂作用机理也有影响^[18]。矿浆电位随药剂浓度的降低而增加,黄药吸附电位低于可逆电位 E_r 。WOODS^[19]推导出了黄药与可逆电位的关系:

$$E_r = -0.124 - 0.059 \log c \quad (12)$$

式中:c为黄药的摩尔浓度。

FREDRIKSSON等^[20]认为低浓度的黄药会在方铅矿表面生成PbX,高浓度的黄药会生成PbX₂; ANTHONY等^[21]进一步地认为在PbX和PbX₂之间存在一个大致的界线,并与矿浆电位、X离子、铅离子三者有关。

2.2 pH值对方铅矿电化学行为的影响

黄药的稳定性及效能受矿浆pH值影响较大,例如乙基钾黄药在pH<7的溶液中不稳定,并在pH<4时完全分解;且矿浆的氧化还原电位一般又与pH值呈负相关,而前者又影响着矿物表面的性质,进而影响矿物的浮选行为^[22]。当矿浆pH值为碱性时,宏观上是由于方铅矿表面形成了Pb(OH)₂被抑制;而电化学原理则认为,碱性矿浆的电位更利于阴极反应,削弱了黄原酸离子氧化为双黄药的过程^[23];然而,ELIZONDO-ÁLVAREZ等^[24]则认为,可能是由于OH⁻与捕收剂离子在方铅矿表面产生了竞争吸附而导致方铅矿回收率降低。

2.3 氧化对方铅矿电化学行为的影响

矿物表面氧化程度影响着矿物的浮游特性和亲疏水性^[25],而O₂作为氧化剂在原电池阴极还原反应中是重要的参数指标,影响着反应进行的效率。大量的研究表明,硫的中间产物为硫代硫酸盐等(见式(13)),由于其不稳定,最终被氧化成硫酸盐,中间系列产物可能由反应式(13)生成。因此,控制好矿浆中的氧化氛围,合理地调节氧化程度,有助于提升方铅矿浮选指标。



O₂直接参与原电池的阴极还原反应,同时黄药和O₂均存在时,有助于矿粒向气泡附着,因此O₂在黄药类捕收剂的浮选体系中是必要的。有学者研究表明,O₂不仅能够提高浮选回收率,而且还有调节矿浆电位的作用^[26],从而可提高黄药的氧化速率。而无氧状态下,只有在中、强碱以及高浓度药剂双重限制条件都满足时,才能在矿物表面获得理想的黄药层。同时,有关计算结果表明,由于方铅矿具有还原性,无氧气氛下方铅矿表面不能形成双黄药^[27]。CHEN等^[28]通过密度泛函理论(DFT)模拟发现,单独有O₂存在时,O₂分子与方铅矿表面S原子反应较强烈;而只有水时,H₂O分子与方铅矿反应较弱;但二者共存时,H₂O能够被解离成O^W离子和H⁺,而O^W离子可以与方铅矿表面的S²⁺形成S=O^W自由基,H⁺可以与O₂分子形成H₂O₂,H₂O₂进而与Pb²⁺形成羟基铅(Pb-OH)。

2.4 杂质对方铅矿电化学行为的影响

矿浆体系中不同矿物呈现不同的电化学活性及电位差,与方铅矿共存时,形成原电池效应,影响方铅矿表面的矿物组成,进而影响其浮选行为。同时,矿浆中的各种离子也会与方铅矿表面发生吸附、反应,影响其亲疏水性和药剂作用过程。

2.4.1 黄铁矿对方铅矿电化学行为的影响

黄铁矿常与方铅矿共伴生,二者也是静息电位最高和最低的两种代表性矿物。在原电池中,黄铁矿因较稳定且有更高的静电位而作阴极,方铅矿相对较活泼而充当阳极^[1]。有关学者对黄铁矿和方铅矿的浮选电化学做了大量的研究^[29-30]。

WANG等^[31]通过XPS等手段对方铅矿与黄铁矿共存的浮选体系进行研究,发现黄铁矿可以极大地提高方铅矿的氧化、溶解效率,并且方铅矿的浮

选回收率与黄铁矿的含量呈正相关(见图2)。同时,在方铅矿的表面检测到了Fe元素,且表面硫氧化物/氢氧化物成分也有所增加,两者共同降低了方铅矿可浮性,导致黄铁矿和方铅矿难以分离。方铅矿与黄铁矿原电池反应示意图见图3。QIN等^[32]研究了黄铁矿和方铅矿浮选的电化学机理,发现黄铁矿可以降低方铅矿在无捕收剂浮选时的回收率;利用FTIR等检测手段,发现混合矿的电流密度是方铅矿自腐蚀的4倍,说明黄铁矿的存在不仅能加快方铅矿的腐蚀,导致方铅矿回收率有所下降,而且还能与闪锌矿表面的活化膜PbS发生电化学反应,进而影响被 Pb^{2+} 活化的闪锌矿的浮选行为^[33]。KE等^[30]利用DFT模拟了方铅矿与黄铁矿的电化学效应,发现电化学效应随着二者的间距增大而减小,

且极限距离约为10 Å,并证实了黄铁矿的存在能够加速方铅矿的氧化。

2.4.2 黄铜矿对方铅矿电化学行为的影响

方铅矿常与黄铜矿共伴生,二者在分选之前需进行磨矿使其单体解离。在研磨过程中,方铅矿与黄铜矿发生了电化学反应,黄铜矿充当阴极,方铅矿充当阳极。

LAI等^[34]利用ToF-SIMS、PCA以及ICP-OES等仪器设备对方铅矿和黄铜矿在磨矿过程中发生的电子转移进行了研究,发现方铅矿的红色区域变浅、黄铜矿区域颜色从蓝色变成了洋红色(见图4);混合磨矿后的上清液中Cu、Fe、Pb离子浓度高于单独磨矿的离子浓度,说明方铅矿与黄铜矿在磨矿过程中发生了电化学反应,也就是铜离子从黄铜矿

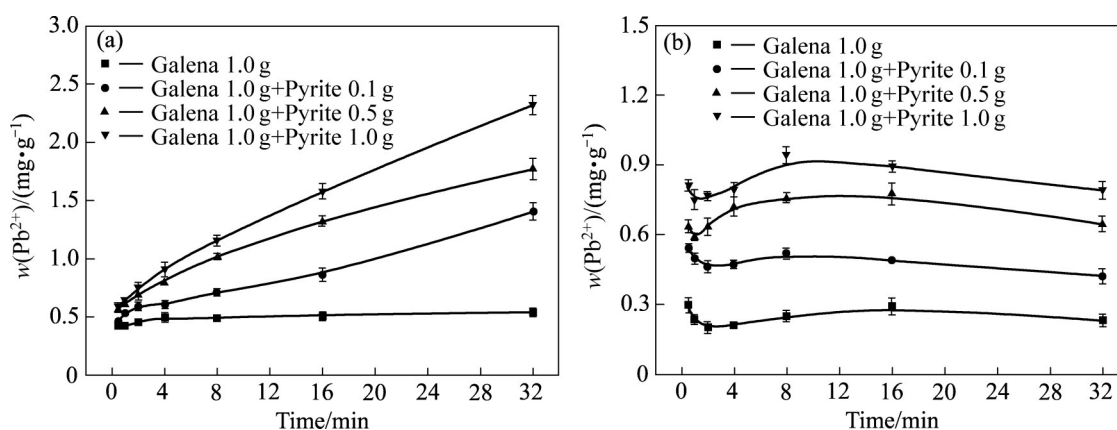


图2 人工混入不同黄铁矿的混合物中 Pb^{2+} 释放速度与矿物表面吸附的时间关系^[31]

Fig. 2 Time dependence of Pb^{2+} released into pulp(a) and adsorbed on mineral surface(b) in artificial mixtures of galena and different amount of pyrite^[31]

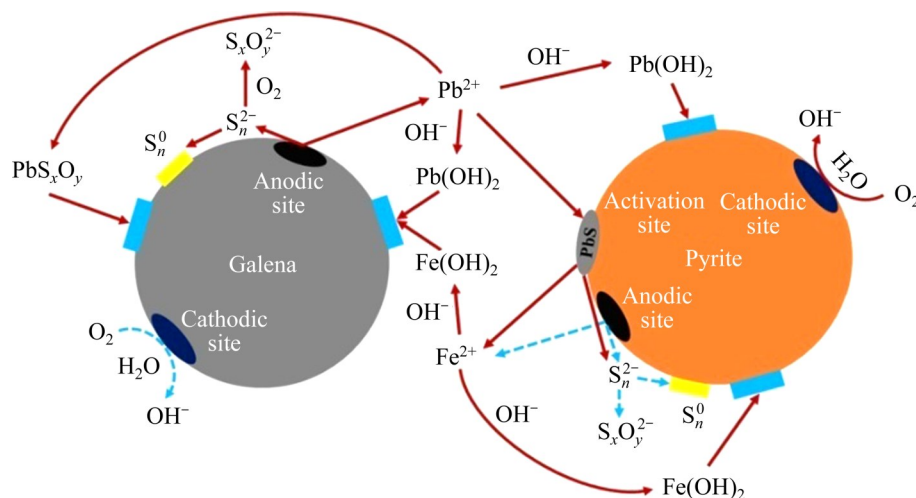


图3 电化学作用引起方铅矿和黄铁矿表面组分变化示意图(实线—增强反应、虚线—抑制反应)^[31]

Fig. 3 Schematic diagram for variations in surface components of galena and pyrite caused by galvanic interaction (Solid line—Enhanced reaction, Dash line—Suppressed reaction)^[31]

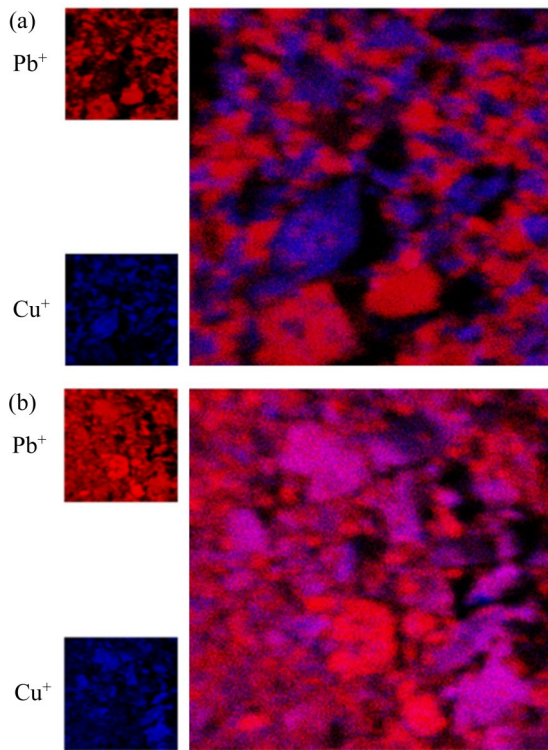
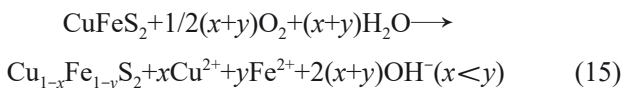
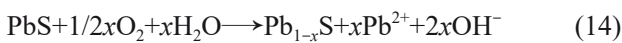


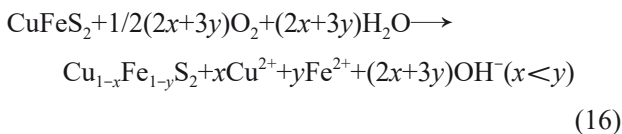
图4 光学显微镜下单独磨矿和混合磨矿中Pb²⁺和Cu²⁺的覆盖层^[34]

Fig. 4 Light microscope images of overlays of Pb²⁺ and Cu²⁺ during separate grinding(a) and mixed grinding(b)^[34]

转移到了方铅矿表面, 同时铅离子也从方铅矿表面转移到了黄铜矿表面; 同时, 发现这两种矿物表面的成分趋于一致(见图5)。在研磨过程中可能发生了如下的氧化还原反应:



或者



2.4.3 Ca²⁺和SO₄²⁻对方铅矿电化学行为的影响

SO₄²⁻和Ca²⁺主要来源于选矿厂的循环水^[35], 其中Ca²⁺来源于含Ca矿石以及CaO的添加, SO₄²⁻来源于硫化矿物的氧化。ELIZONDO-ÁLVAREZ和FLORES-ÁLVAREZ等^[36-37]利用电化学技术, 结合SEM/EDS分析仪和热力学模拟软件, 探索了SO₄²⁻和Ca²⁺对方铅矿电化学行为的影响。当pH值分别

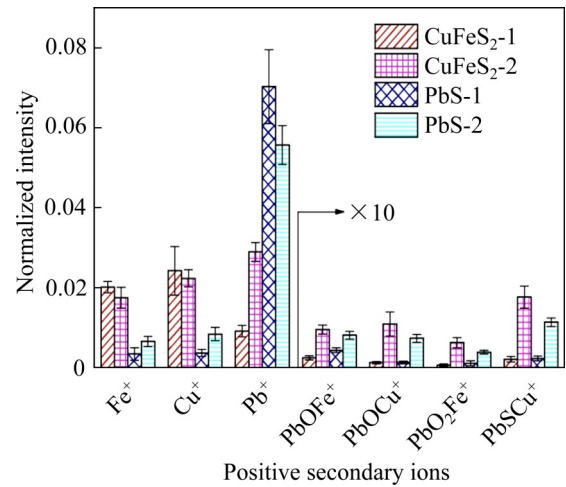


图5 正二价离子归一化强度(峰面积按总离子计数归一化)^[34]

Fig. 5 Normalized intensity (peak areas were normalized by total ion counts) of positive secondary ions^[34]: CuFeS₂-1—Chalcopyrite in separate grinding sample; CuFeS₂-2—Chalcopyrite in mixed grinding sample; PbS-1—Galena in separate grinding sample; PbS-2—Galena in mixed grinding sample

为5.5、7.5和9.5时, SO₄²⁻和Ca²⁺的存在都会降低异丙基黄药在方铅矿表面的吸附, 因此推断Ca²⁺可能与方铅矿的活性位点有一定的化学亲和力, 并认为碱性条件下更可能是形成了CaOH⁺, 阻碍捕收剂与方铅矿形成黄原酸铅(PbX₂); 而SO₄²⁻则与方铅矿表面形成了一层亲水的硫酸铅, 阻碍捕收剂与矿物晶格中金属离子互换位置。

2.4.4 晶格取代的杂质离子对方铅矿电化学行为的影响

天然方铅矿通常含有Ag、Cu、Zn、As、Sb、Bi、Cd、Tl、In等元素。由于这些杂质可以改变方铅矿的半导体性质, 如半导体类型、费米能级和带隙等^[13], 因此能够影响方铅矿的浮选行为, 例如Ag、Bi和Cu杂质能够增强方铅矿的可浮性, 而Zn、Mn和Sb杂质会降低方铅矿的可浮性^[13]。

CHEN等^[14]研究了Ag、Bi、Sb、Zn等杂质离子对方铅矿浮选电化学的影响, 循环伏安曲线显示(见图6), 与纯PbS相比, 黄药在含Ag和Bi的PbS表面氧化峰强度增强, 而在含Zn和Sb的PbS表面氧化峰强度降低。这是由于Bi和Ag降低了氧化峰的起始电位, 而Zn和Sb增加了氧化峰的起始电

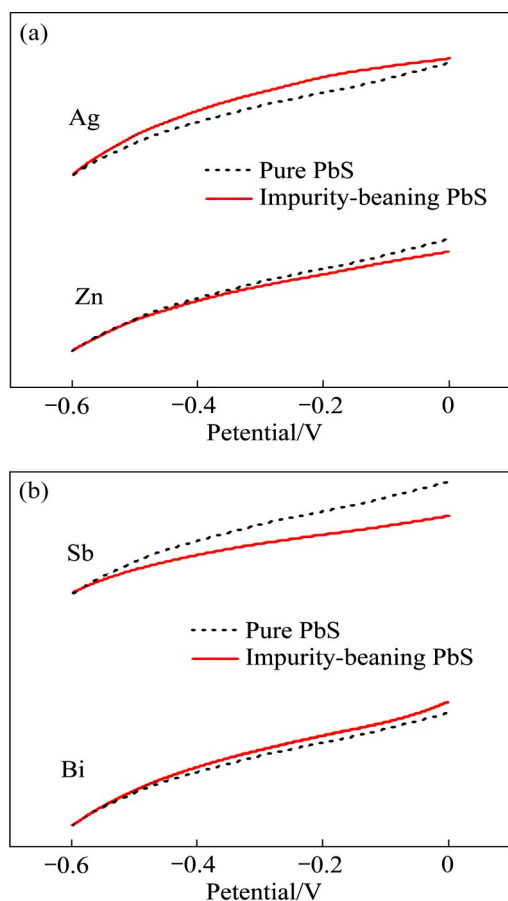


图6 杂质对氧化峰的影响^[14]

Fig. 6 Influences of impurities on oxidation peak^[14]: (a) Ag and Zn; (b) Sb and Bi

位。因此, Ag 和 Bi 可以促进并增强黄药在 PbS 表面的电化学吸附, 而 Zn 和 Sb 减缓并抑制了黄药在 PbS 表面的电化学吸附。该解释与含杂方铅矿的浮选试验结果一致。陈建华^[38]从微观热动力学角度也解释了这一现象。含 Ag 和含 Sb 的 PbS 分别是 P 型和 N 型半导体, P 型导体有利于电子从黄药转移到矿物表面, 而 N 型半导体则不利于这一过程。因此, Ag 促进了黄药的电化学吸附, 而 Sb 抑制了黄药的电化学吸附。Zn 的存在增加了 PbS 的带隙, 降低了 PbS 的电导率, 削弱了黄药与表面的电化学作用; Bi 的存在在 PbS 表面引入缺陷, 增强了方铅矿的表面反应性以及黄药的相互作用。

然而, 人工合成含杂方铅矿与天然含杂方铅矿对捕收剂的吸附也存在一些不同。WANG 等^[39]对两种矿业进行了 Zeta 电位测量、吸附试验和慢正电子束检测, 结果表明, 由于合成含 Ag 方铅矿中 S 空

位缺陷的存在, 表面 Pb 活性中心的电负性更大, 因此捕收剂 KAX 在合成含 Ag 方铅矿上的吸附量低于在天然含 Ag 方铅矿上的吸附量。

3 抑制剂对方铅矿的电化学抑制机理

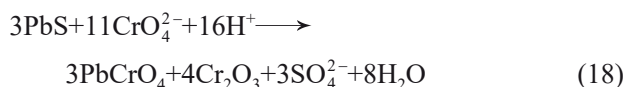
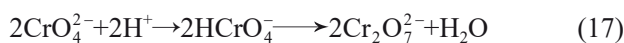
抑制剂可分为有机抑制剂和无机抑制剂^[3], 关于其在方铅矿表面的作用机理已得到广泛研究, 如捕收剂与抑制剂的竞争吸附机理、直接参与气液界面的电化学机理等。

3.1 无机抑制剂

常见的方铅矿无机抑制剂主要有铬酸盐、重铬酸盐、高锰酸钾、亚硫酸盐、硫化钠、氰化物^[40-41]、次氯酸钙^[42-43]等, 其中重铬酸盐的抑制作用最为明显。

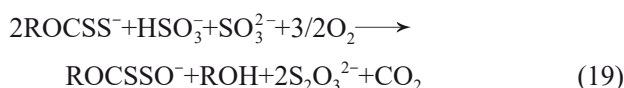
3.1.1 重铬酸盐对方铅矿的抑制机理

由于铬酸盐与重铬酸盐可以相互转化(见反应式(17)), 因此一般认为重铬酸盐抑制方铅矿有两个过程, 一是在方铅矿表面形成亲水性较强的铬酸铅(见反应式(18)), 二是黄药从方铅矿表面解吸脱落^[44]。



3.1.2 亚硫酸盐对方铅矿的抑制机理

亚硫酸盐的抑制原理主要是 SO_3^{2-} 与方铅矿表面的 Pb^{2+} 反应生成 PbSO_3 , 进而氧化成 PbSO_4 , PbSO_4 与水分子通过氢键作用在方铅矿表面缔合成吸附层, 阻碍捕收剂的吸附^[45]。此外, 亚硫酸盐可水解成 HSO_3^- , 二者在将黄药分解为过黄药 (ROCSSO^- , 见反应式(19))的过程中消耗了 O_2 , 导致矿浆电位下降, 抑制了双黄药和双黄原酸铅的生成。另有其他研究表明, SO_3^{2-} 还与方铅矿表面的双黄原酸铅反应形成 PbSO_3 (见反应式(20))^[46], 从而降低方铅矿的可浮性。



3.1.3 NaS₂对方铅矿的抑制机理

由于NaS₂的加入能够降低矿浆的还原电位,阻碍黄药的化学吸附,且该状态下双黄原酸铅极不稳定,因此当矿浆中NaS₂的浓度超过某一值时,方铅矿完全被抑制^[47]。QIN等^[48]通过实验发现,在添加了NaS₂的体系中,尽管丁基黄药(BX)浓度更高,但BX在方铅矿表面的吸附密度却降低了,其原因可能是NaS₂的水解产物HS⁻与BX⁻之间存在竞争吸附,影响了黄药的吸附,并且HS⁻能够解吸方铅矿表面的丁基黄原酸铅,进一步降低了方铅矿的可浮性。LIU等^[49]也证明了NaS₂有强烈的脱药作用:在pH值为8~9时,虽然硫化钠用量仅为 2.5×10^{-3} mol/L,但方铅矿的回收率还是下降了75%,且矿浆电位从100 mV下降到了-242 mV。

3.1.4 氰化物对方铅矿的抑制机理

CN⁻加入后会与Pb²⁺生成Pb(CN)⁺,该物质稳定性较差。CN⁻在方铅矿表面的吸附量在较低浓度范围内突升,且与Langmuir吸附等温线模型拟合程度较高,如图7所示。由图7可知,CN⁻与矿物表面游离的金属离子之间的相互作用是化学吸附,并生成了络合物形式的亲水膜。浮选实验结果也表明,CN⁻预处理过的方铅矿回收率有所下降,归因于CN⁻与黄药离子在方铅矿表面形成了竞争吸附。

3.1.5 H₂O₂对方铅矿的抑制机理

WANG等^[51]用XPS分析了H₂O₂对方铅矿的氧化作用(见图8),发现用H₂O₂处理过的方铅矿,表

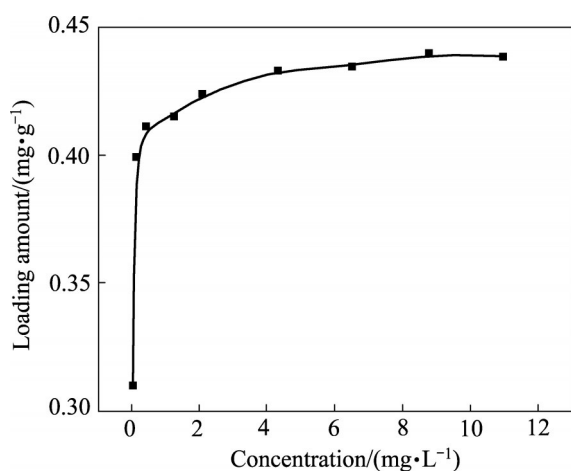


图7 CN⁻在方铅矿表面吸附的等温线^[50]

Fig. 7 Adsorption isotherms of CN⁻ on surface of galena^[50]

面组分发生了明显改变。pH值为6.5时,未经氧化的方铅矿表面S元素仅占7.67%,且主要以S²⁻存在,经H₂O₂处理后的方铅矿表面S元素占比增至12.52%,同时也出现了11.25%的SO₄²⁻;经与S 2p峰相比,氧化铅的Pb 4f峰对应138.5 eV值,属于Pb-OH和Pb-S_xO_y物质,可增加方铅矿表面的亲水性。有关研究表明,在浮选过程中,当H₂O₂浓度超过0.001 mg/L时,方铅矿的浮选完全被抑制^[52]。

3.2 有机抑制剂

由于大多数无机抑制剂具有一定的毒性^[53-54],因此绿色高效的天然有机化合物及其衍生物有替代无机抑制剂的趋势,例如腐殖酸钠^[55-56]、羧甲基纤维素^[57]、淀粉^[58]、单宁^[59]以及复配的抑制剂^[60-61]等。

天然多糖聚合物种类较多,但能应用于矿山、选冶行业的却屈指可数,如淀粉、糊精、瓜尔豆胶及其衍生物等少数物质。由于该类物质含有大量的羟基官能团,因此在浮选中大都作为抑制剂使用^[62]。一般认为糖类是通过氢键、络合、静电等方式作用于矿物表面^[57]。

3.2.1 羧甲基纤维素对方铅矿的抑制机理

羧甲基纤维素(CMC)是一种高效、无毒、可生物降解的铜铅分离阴离子多糖抑制剂^[2,63],主要起作用的是由-COOH电离获得-COO⁻官能团,并以酸碱键的方式与方铅矿表面的PbOH⁺键合而附着于PbS表面^[63]。然而,单独使用CMC并不能取得较好的抑铅效果。KMnO₄能够促进CMC的吸附作用,因为KMnO₄是一种强氧化剂,能够将方铅矿表面的S⁰氧化成S₂O₃²⁻,增强了方铅矿表面的亲水性^[64]。QIU等^[2]利用Tafel图、Nyquist图等对CMC抑制方铅矿的机理进行分析,发现在CMC存在的情况下,方铅矿表面74.4%的电化学活性位点被抑制。开路电位上有两个时间常数(见图9),对应于两个法拉第弛豫过程:第一个时间常数出现在高频,是与电极电化学氧化引起的电荷转移电阻有关的电容回路;第二时间常数发生在中低频,与膜电容阻抗和电阻有关的另一电容回路,且电极表面膜电阻从3838.7 Ω/cm²急剧增加到17547.5 Ω/cm²。CMC在方铅矿表面的吸附机理可能是

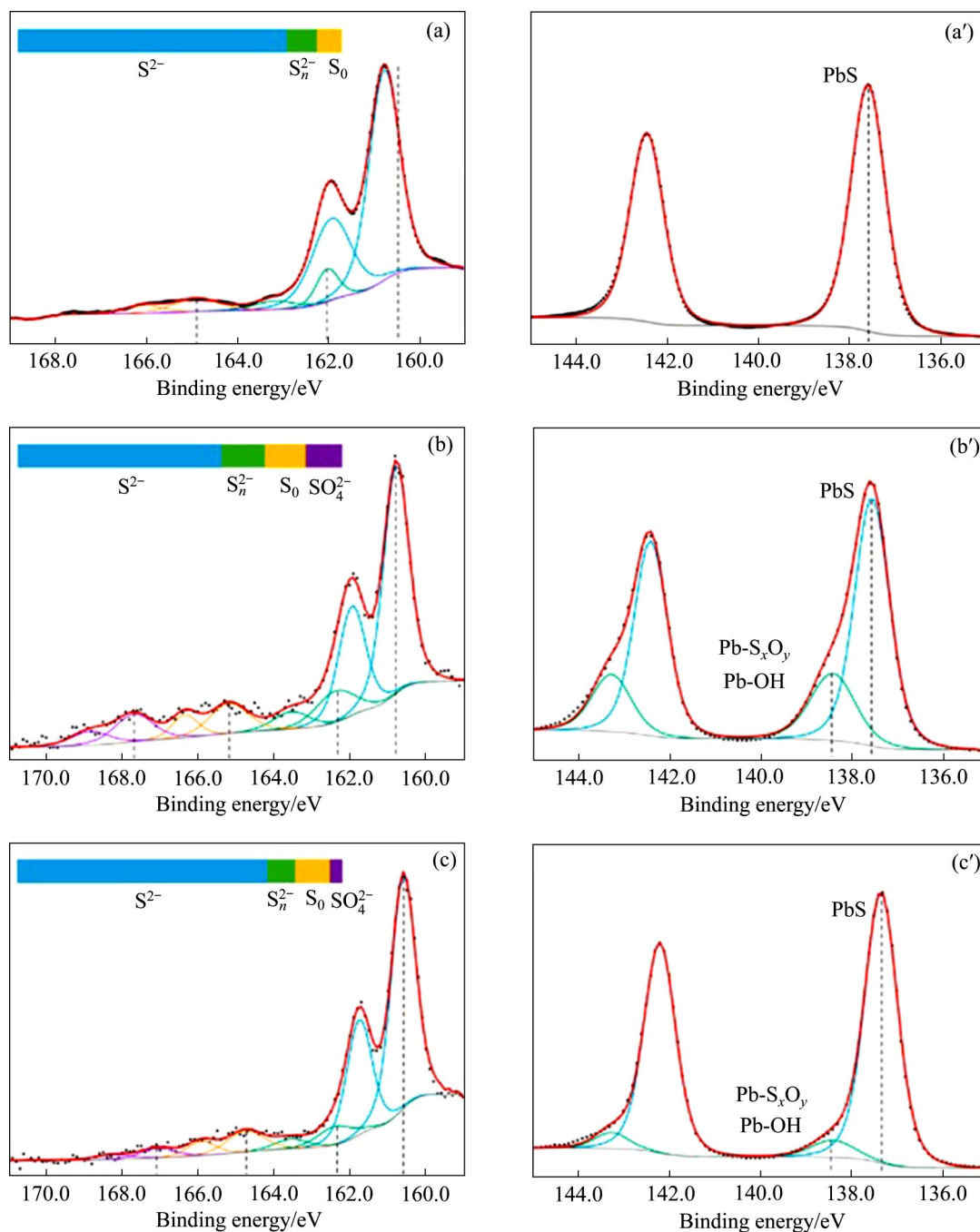


图8 方铅矿的S 2p和Pb 4f光谱^[51]

Fig. 8 S 2p ((a), (b), (c)) and Pb 4f ((a'), (b'), (c')) spectra of galena (Concentration of H_2O_2 is 10.0 mg/L)^[51]: (a), (a') Fresh galena; (b), (b') Galena treated with H_2O_2 at pH 6.5; (c), (c') Galena treated with H_2O_2 at pH 10.0

CMC 和硫酸盐对 Pb^{2+} 产生螯合作用，并与捕收剂形成竞争吸附。

3.2.2 腐殖酸钠对方铅矿的抑制机理

腐殖酸钠(HA)是一种分子量相对较高的钠盐^[60]，含有羧基、酚羟基等官能团^[51]，被认为是方铅矿最有前景的抑制剂，但因其抑制性能不稳定，目前没有得到广泛的应用。LIU等^[60]探索了HA对

方铅矿的抑制机理，发现存在溶解氧并且矿物表面被适度氧化时，HA才能与 PbSO_4 通过化学吸附的方式吸附在方铅矿表面(见反应式(21))。



WANG等^[51]利用循环伏安曲线对方铅矿的电化学行为进行研究，发现HA与方铅矿未发生氧化还原反应，但是相对于不加HA时，曲线中的氧化

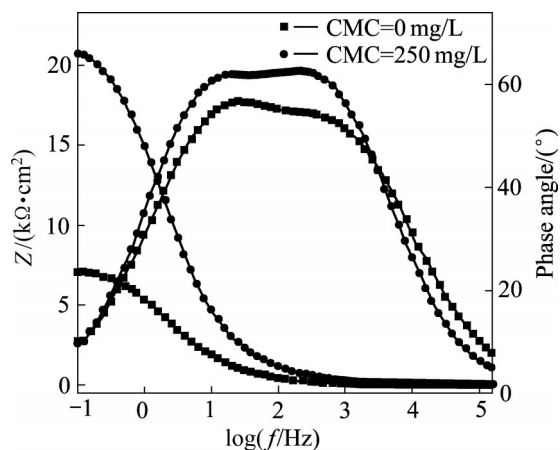


图9 0.1 mol/L KNO_3 条件下开路电位下无(方块)、有(圆点)CMC的Bode图^[2]

Fig. 9 Bode plots of galena electrode in 0.1 mol/L KNO_3 in absence (square) and presence (dot) of CMC (250 mg/L) at open circuit potential^[2]

峰、还原峰对应的电流密度却下降了, 因此可以断定HA吸附在方铅矿表面并且钝化了方铅矿电极, 同时也证实了HA必须在适度的氧化气氛下才能起作用。

3.2.3 其他有机抑制剂对方铅矿的抑制机理

随着量子力学的发展应用以及对抑制机理的深入研究, 目前已研发出一些高效的人工合成有机抑制剂。如PIAO等^[65]研发出了O,O-偏2,3-二羟丙基二硫代磷酸钠和O,O-2,3-二羟丙基二硫代碳酸钠两种新型抑制剂; ZHANG等^[66]利用DFT合成了聚马来酰胺-丙基二硫代氨基甲酸酯高分子抑制剂, 适用于铜-铅分离时浮铜抑铅的工艺; ZHANG等^[67]合成了小分子抑制剂PAM-ATU及PMA-PDTC等系列药剂, 对方铅矿、辉钼矿进行了实验室浮选实验, 并通过FRIT和XPS等检测手段发现, PAM-ATU对方铅矿的抑制是通过方铅矿表面Pb位点与药剂中硫脲基团中的S、N等原子进行化学吸附而实现的, 该药剂的研发为铅-钼分离提供了新的思路。

3.3 有机与无机抑制剂复配使用对方铅矿的抑制机理

有时单一抑制剂不能起到很好的抑制作用^[68], 而将不同的抑制剂进行复配, 可以更好地发挥药剂

之间的协同作用。LIU等^[60]用腐殖酸钠和过硫酸铵进行抑铅浮铜, 证明了过硫酸盐能够氧化方铅矿, 并促进腐殖酸钠的吸附; ZHANG等^[45]用硅酸钠和亚硫酸钠作为方铅矿的抑制剂, 发现复配药剂的抑制能力最强, 硅酸钠次之, 亚硫酸钠最弱; LIU等^[68]将亚硫酸钠和木质素磺酸钠(SL)按摩尔比5:1进行复配, 发现其在pH值为6~12范围内均能很好地抑制方铅矿, 二者共同作用促使亚硫酸根离子和木质磺酸离子在方铅矿表面吸附量更多; 由于碱性环境下方铅矿表面生成了 $\text{Pb}(\text{OH})^+$ 、 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Pb}(\text{OH})^{3+}$ 等物质, 与矿物表面单一的铅离子相比正电荷降低, 致使方铅矿的Zeta电位变得更负(见图10), SEM观察也证实了亚硫酸钠与 Pb^{2+} 发生了反应(见图11), 未处理的方铅矿表面棱角分明, 处理后的方铅矿表面出现凹凸不均。

4 磨矿环境对方铅矿浮选行为的影响

4.1 磨矿介质对方铅矿浮选行为的影响

由于硫化矿表面含有剩余电子, 因而显现出电化学活性, 在磨矿过程中, 剩余电子会在不同矿物间及磨矿介质间进行转移^[69], 形成原电池效应, 剩余电位较高的矿物充当阴极, 电位较低的矿物充当阳极, 该效应加速了磨矿介质的损耗, 同时改变了矿物表面性质和矿浆体系, 从而影响硫化矿的后续

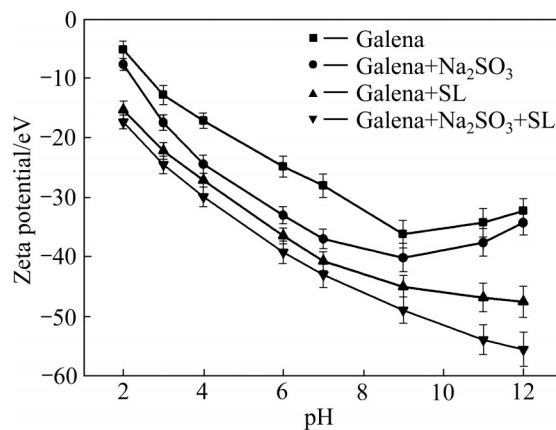


图10 不同pH条件下抑制剂处理过的方铅矿的Zeta电位^[68]

Fig. 10 Zeta potentials of galena treated with depressants as function of pH^[68]

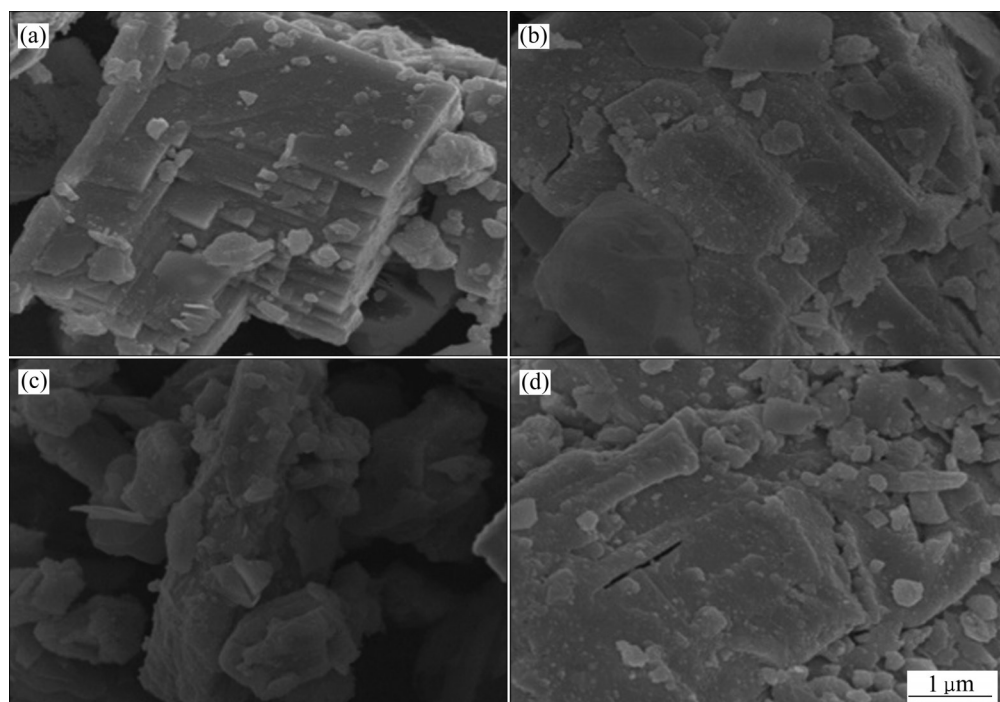


图 11 不同抑制剂处理过的方铅矿的 SEM 像^[68]

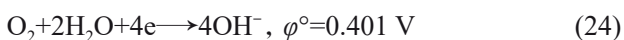
Fig. 11 SEM images of galena treated with different depressants^[68]: (a) Untreated; (b) Treated with Na_2SO_3 ; (c) Treated with SL; (d) Treated with Na_2SO_3 + SL

浮选行为。方铅矿和磨矿介质发生的原电池效应见图 12^[70]。反应过程如下。

阴极反应：



阳极反应：



水解反应：



生成的铁氢氧化物属于亲水性物质，覆盖在方

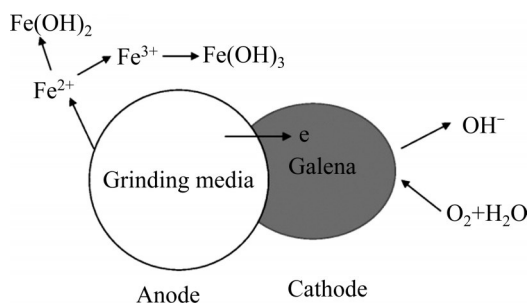


图 12 方铅矿和磨矿介质的电化学作用^[70]

Fig. 12 Galvanic interaction between galena and grinding media^[70]

铅矿表面，阻碍捕收剂的作用，降低了方铅矿的可浮性；同时由于原电池效应，磨矿介质的损耗消耗了部分溶解氧，降低了体系中溶解氧含量，导致黄药类捕收剂的效能降低，方铅矿回收效果变差。当磨矿介质为不锈钢球或高铬球时，二者之间的表面剩余电位差较小，磨矿过程中耗氧较低，方铅矿的回收率相对较高^[71]。ALLAHKARAMI 等^[72]也证明了，采用活性较低的陶瓷介质磨矿时，方铅矿的回收率较高。

4.2 磨矿中的氧化气氛对方铅矿浮选的影响

首先， O_2 在矿浆中获得电子后能够形成 OH^- ，该物质在磨矿过程中能够促进磨矿介质和矿物间的原电池反应，产生的铁氧物质附着在方铅矿表面，影响方铅矿可浮性。PENG 等^[73]探索了方铅矿分别在 O_2 、 N_2 、空气气氛下磨矿，并用 NaOH 进行调浆的浮选试验，结果表明，在充 N_2 条件下，生成的铁氧化物较少，所需的 NaOH 用量较少，回收率较高；而充入 O_2 时，增加了方铅矿和矿物间的原电池反应和矿浆电位，促进了铁氧化物的生成，

阻碍了黄原酸盐在方铅矿表面的吸附^[74]。

5 问题与展望

当前,围绕方铅矿的磨矿和浮选电化学已开展了大量的研究工作,研究范围从磨矿条件扩展到浮选矿浆体系的Zeta电位、pH、药剂种类及药剂浓度等,并已产生了理论与实践的双重效果,但对于有些机理或过程尚未达成一致观点,同时作为研究对象的矿石种类较为单一,因此有关方铅矿磨矿和浮选的电化学研究还有待深入开展:

1) 针对方铅矿氧化的具体步骤、阶段氧化产物等未能达成一致的问题,还需要深入研究探讨。例如,关于方铅矿中S的最终氧化产物硫酸盐中O元素的来源,O元素究竟是来自水分子、溶解的氧分子,或是水分子和氧分子共同作为来源,现有观点莫衷一是。此外,关于空缺铅硫化物是否是多硫化物氧化的前物质,目前并未得到实验证实。

2) 有机抑制剂对方铅矿的抑制机理尚未厘清,需要进一步建立完整的价键、络合理论,建议通过VASP及Material studio等软件进行量子微观方面的模拟计算进行研究。

3) 目前方铅矿电化学研究的矿物对象主要有PbS-FeS₂、PbS-CuFeS₂、PbS-ZnS等少数几种,而对含有Ge、Hg、Tl等有毒重金属离子的方铅矿的电化学研究较少。因此,应统筹兼顾方铅矿共生元素的综合回收利用研究,从电化学角度为矿山生态环境的保护和治理提供理论指导与技术支持。

4) 方铅矿磨浮一体化多因素耦合作用的电化学研究还需要系统推进,促进理论与实践相结合,实现矿产资源的绿色低碳、高效综合利用。

REFERENCES

- [1] LUO Xian-ping, FENG Bo, WONG Cun-jian, et al. The critical importance of pulp concentration on the flotation of galena from a low grade lead-zinc ore[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2016, 5(2): 131-135.
- [2] QIU Xue-min, YANG Hong-ying, CHEN Guo-bao, et al. Inhibited mechanism of carboxymethyl cellulose as a galena depressant in chalcopyrite and galena separation flotation[J]. Minerals Engineering, 2020, 150: 106273.
- [3] FENG Bo, ZHANG Wen-pu, GUO Yu-tao, et al. The flotation separation of galena and pyrite using serpentine as depressant[J]. Powder Technology, 2019, 342: 486-490.
- [4] CHEN Jian-hua, CHEN Ye, LI Yu-qiong. Quantum-mechanical study of effect of lattice defects on surface properties and copper activation of sphalerite surface[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(6): 1121-1130.
- [5] 曾晓钦. 含晶格缺陷的闪锌矿电子结构的第一性原理计算[D]. 南宁: 广西大学, 2009: 76-77.
- [6] ZENG Xiao-qin. Investigation on electronic structure of sphalerite with lattice defects with the first principle theory[D]. Nanning: Guangxi University, 2009: 76-77.
- [6] 李佳磊, 宋凯伟, 刘殿文, 等. 闪锌矿浮选的活化与去活化研究进展[J]. 过程工程学报, 2018, 18(1): 11-19.
- [6] LI Jia-lei, SONG Kai-wei, LIU Dian-wen, et al. Research progress on activation and deactivation of sphalerite flotation[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2018, 18(1): 11-19.
- [7] BAI Shao-jun, WEN Shu-ming, XIAN Yong-jun, et al. New source of unavoidable ions in galena flotation pulp: components released from fluid inclusions[J]. Minerals Engineering, 2013, 45(3): 94-99.
- [8] ZHANG Peng-chu, RYANJ A. Formation of chloropyromorphite from galena (PbS) in the presence of hydroxyapatite[J]. Environmental Science Technology, 1999, 33(4): 618-624.
- [9] NODA Y, MASUMOTO K, OHBA S, et al. Temperature dependence of atomic thermal parameters of lead chalcogenides, PbS, PbSe and PbTe[J]. Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications, 1987, 43(8): 1443-1445.
- [10] ZHAO Cui-hua, CHEN Jian-hua, WU Bo-zeng, et al. Density functional theory study on natural hydrophobicity of sulfide surfaces[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(2): 491-498.
- [11] PLAKSIN I N, SHAFEEV R. Influence of surface properties of sulfide minerals on adsorption of flotation reagents[J]. Inst Min Metall, 1963, 72: 715-722.
- [12] GLEMBOTSKII B A. 浮选过程物理化学基础[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1985: 191.
- [12] GLEMBOTSKII B A. Foundation of physical chemistry in the process of flotation[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1985: 191.
- [13] LAN Li-hong, CHEN Jian-hua, LI Yu-qiong, et al.

- Microthermokinetic study of xanthate adsorption on impurity-doped galena[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2016, 26(1): 272–281.
- [14] CHEN Jian-hua, KE Bao-lin, LAN Li-hong, et al. Influence of Ag, Sb, Bi and Zn impurities on electrochemical and flotation behaviour of galena[J]. Minerals Engineering, 2015, 72: 10–16.
- [15] PAGE P W, HAZELL L B. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) studies of potassium amyl xanthate (KAX) adsorption on precipitated PbS related to galena flotation[J]. International Journal of Mineral Processing, 1989, 25(1/2): 87–100.
- [16] WOODS R. Electrochemical potential controlling flotation[J]. International Journal of Mineral Processing, 2003, 72(1/2/3/4): 151–162.
- [17] GRANO S R, PRESTIDGE C A, RALSTON J. Sulphite modification of galena surfaces and its effect on flotation and xanthate adsorption[J]. International Journal of Mineral Processing, 1997, 52(1): 1–29.
- [18] CHERNYSHOVA I V. In situ FTIR–spectroelectrochemical study of the anodic processes on a galena (PbS) electrode under open-air conditions in the absence and presence of n-butyl xanthate[J]. Langmuir, 2002, 18(18): 6962–6968.
- [19] WOODS R. Oxidation of ethyl xanthate on platinum, gold, copper, and galena electrodes. Relation to the mechanism of mineral flotation[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1971, 75(3): 354–362.
- [20] FREDRIKSSON A, HOLMGREN A. An in situ ATR-FTIR investigation of adsorption and orientation of heptyl xanthate at the lead sulphide/aqueous solution interface[J]. Minerals Engineering, 2008, 21(12): 1000–1004.
- [21] O'DEA A R, PRINCE K E, SMART R S C, et al. Secondary ion mass spectrometry investigation of the interaction of xanthate with galena[J]. International Journal of Mineral Processing, 2001, 61(2): 121–143.
- [22] CHIMONYO W, CORIN K C, WIESE J G, et al. Redox potential control during flotation of a sulphide mineral ore[J]. Minerals Engineering, 2017, 110: 57–64.
- [23] CHENG Xuan, IWASAKI I. Pulp potential and its implications to sulfide flotation[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 1992, 11(4): 187–210.
- [24] ELIZONDO-ÁLVAREZ M A, DÁVILA-PULIDO G I, BELLO-TEODORO S, et al. Role of pH on the adsorption of xanthate and dithiophosphinate onto galena[J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 2019, 58(1): 107–115.
- [25] HAMPTON M A, PLACKOWSKI C, NGUYEN A V. Physical and chemical analysis of elemental sulfur formation during galena surface oxidation[J]. Langmuir, 2011, 27(7): 4190–4201.
- [26] EKMEKÇI Z, BUSWELL M A, BRADSHAW D J, et al. The value and limitations of electrochemical measurements in flotation of precious metal ores[J]. Minerals Engineering, 2005, 18(8): 825–831.
- [27] CHEN Jian-hua, LI Yu-qiong, LAN Li-hong, et al. Interactions of xanthate with pyrite and galena surfaces in the presence and absence of oxygen[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014, 20(1): 268–273.
- [28] CHEN Jian-hua, CHEN Ye, LONG Xian-hao, et al. DFT study of coadsorption of water and oxygen on galena (PbS) surface: An insight into the oxidation mechanism of galena[J]. Applied Surface Science, 2017, 420: 714–719.
- [29] ALLAHKARAMI E, POOR A Z, REZAI B. Pyrite flotation in the presence of galena. Study on galvanic interaction[J]. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 2017, 53(2): 846–858.
- [30] KE Bao-lin, LI Yu-qiong, CHEN Jian-hua, et al. DFT study on the galvanic interaction between pyrite (100) and galena (100) surfaces[J]. Applied Surface Science, 2016, 367: 270–276.
- [31] WANG Xing-jie, QIN Wen-qing, JIAO Fen, et al. The influence of galvanic interaction on the dissolution and surface composition of galena and pyrite in flotation system[J]. Minerals Engineering, 2020, 156: 106525.
- [32] QIN Wen-qing, WANG Xing-jie, MA Li-yuan, et al. Effects of galvanic interaction between galena and pyrite on their flotation in the presence of butyl xanthate[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(9): 3111–3118.
- [33] AIKAWA K, ITO M, SEGAWA T, IEON S, et al. Depression of lead-activated sphalerite by pyrite via galvanic interactions: Implications to the selective flotation of complex sulfide ores[J]. Minerals Engineering, 2020, 152: 106367.
- [34] LAI Hao, LIU Quan-jun, DENG Jiu-shuai, et al. Using ToF-SIMS to study metal ions transfer between chalcopyrite and galena during grinding[J]. Advanced Powder Technology, 2020, 31(7): 2650–2657.
- [35] BULUTG, YENIAL Ü. Effects of major ions in recycled water on sulfide minerals flotation[J]. Minerals & Metallurgical Processing, 2016, 33(3): 137–143.
- [36] ELIZONDO-ÁLVAREZ M A, FLORES-ÁLVAREZ J M,

- DÁVILA-PULIDO G I, et al. Interaction mechanism between galena and calcium and sulfate ions[J]. *Minerals Engineering*, 2017, 111: 116–123.
- [37] FLORES-ÁLVAREZ J M, ELIZONDO-ÁLVAREZ M A, DÁVILA-PULIDO G I, et al. Electrochemical behavior of galena in the presence of calcium and sulfate ions[J]. *Minerals Engineering*, 2017, 111: 158–166.
- [38] 陈建华. 硫化矿物浮选晶格缺陷理论[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2012: 302–307.
- CHEN Jian-hua. Principles of the flotation of sulphide minerals bearing lattice defects[M]. Changsha: Central South University Press, 2012: 302–307.
- [39] WANG Zhen, PENG Yang, ZHENG Yong-xing, et al. Improved flotation of artificial galena using a new catanionic mixture[J]. *Minerals Engineering*, 2020, 148: 106206.
- [40] YIN Zhi-gang, SUN Wei, HU Yue-hua, et al. Synthesis of acetic acid-[(hydrazinylthioxomethyl)thio]-sodium and its application on the flotation separation of molybdenite from galena[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2017, 52.
- [41] ZHAO Qiang, LIU Wen-gang, WEI De-zhou, et al. Effect of copper ions on the flotation separation of chalcopyrite and molybdenite using sodium sulfide as a depressant[J]. *Minerals Engineering*, 2018, 115: 44–52.
- [42] LIU Run-qing, GUO Yan-zhe, WANG Li, et al. Effect of calcium hypochlorite on the flotation separation of galena and jamesonite in high-alkali systems[J]. *Minerals Engineering*, 2015, 84: 8–14.
- [43] WANG Chang-tao, LIU Run-qing, KHOSO S, et al. Combined inhibitory effect of calcium hypochlorite and dextrin on flotation behavior of pyrite and galena sulphides [J]. *Minerals Engineering*, 2020, 150: 106274.
- [44] OKADA S, MAJIMA H. Depressive action of chromate and dichromate salts on galena[J]. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 1971, 10(3): 189–195.
- [45] ZHANG Ye, LIU Run-qing, SUN Wei, et al. Electrochemical mechanism and flotation of chalcopyrite and galena in the presence of sodium silicate and sodium sulfite[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2020, 30(4): 1091–1101.
- [46] CHANDER S. Oxidation/reduction effects in depression of sulfide minerals: A review[J]. *Minerals, Metallurgical & Exploration*, 1985, 2(1): 26–35.
- [47] HERRERA-URBINA R, SOTILLO F J, FUERSTENAU D W. Effect of sodium sulfide additions on the pulp potential and amyl xanthate flotation of cerussite and galena[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 1999, 55(3): 157–170.
- [48] QIN Wen-qing, WEI Qian, JIAO Fen, et al. Utilization of polysaccharides as depressants for the flotation separation of copper/lead concentrate[J]. *International Journal of Mining Science and Technology*, 2013, 23(2): 179–186.
- [49] LIU Run-qing, LU Hong-yu, XU Zhi-jie, et al. New insights into the reagent-removal mechanism of sodium sulfide in chalcopyrite and galena bulk flotation: a combined experimental and computational study[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2020, 9(3): 5352–5363.
- [50] MA Yi-wen, HAN Yue-xin, ZHU Yi-min, et al. Flotation behaviors and mechanisms of chalcopyrite and galena after cyanide treatment[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2016, 26(12): 3245–3252.
- [51] WANG Xing-jie, QIN Wen-qing, JIAO Fen, et al. Inhibition of galena flotation by humic acid: Identification of the adsorption site for humic acid on moderately oxidized galena surface[J]. *Minerals Engineering*, 2019, 137: 102–107.
- [52] HU Yue-hua, WU Mei-rong, LIU Run-qing, et al. A review on the electrochemistry of galena flotation[J]. *Minerals Engineering*, 2020, 150: 106272.
- [53] YIN Zhi-gang, XU Long-hua, HE Jian-yong, et al. Evaluation of l-cysteine as an eco-friendly depressant for the selective separation of MoS_2 from PbS by flotation[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 282: 177–186.
- [54] SUYANTARA G P W, HIRAJIMA T, MIKI H, et al. Selective flotation of chalcopyrite and molybdenite using H_2O_2 oxidation method with the addition of ferrous sulfate[J]. *Minerals Engineering*, 2018, 122: 312–326.
- [55] WANG Dao-wei, JIAO Fen, QIN Wen-qing, et al. Effect of surface oxidation on the flotation separation of chalcopyrite and galena using sodium humate as depressant[J]. *Separation Science and Technology*, 2018, 53(6): 961–972.
- [56] YUAN Duo-wei, XIE Lei, SHI Xing-wei, et al. Selective flotation separation of molybdenite and talc by humic substances[J]. *Minerals Engineering*, 2018, 117: 34–41.
- [57] XIANG Ya-hui. Carboxymethyl chitosan as a selective depressant in differential flotation of galena and chalcopyrite[D]. Alberta: University of Alberta, 2015: 22–32.
- [58] KAR B, SAHOO H, RATH S S, et al. Investigations on different starches as depressants for iron ore flotation[J]. *Minerals Engineering*, 2013, 49: 1–6.
- [59] SARQUÍS P E, MENÉNDEZ-AGUADO J M, MAHAMUD

- M M, et al. Tannins: the organic depressants alternative in selective flotation of sulfides[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2014, 84: 723–726.
- [60] LIU Rui-zeng, QIN Wen-qing, JIAO Fen, et al. Flotation separation of chalcopyrite from galena by sodium humate and ammonium persulfate[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2016, 26(1): 265–271.
- [61] LÓPEZ-VALDIVIESO A, LOZANO-LEDESMA L A, ROBLEDO-CABRERAA, et al. Carboxymethylcellulose (CMC) as PbS depressant in the processing of Pb-Cu bulk concentrates. Adsorption and floatability studies[J]. *Minerals Engineering*, 2017(112): 77–83.
- [62] LIU Qi, ZHANG Ya-hui, LASKOWSKI J S. The adsorption of polysaccharides onto mineral surfaces: an acid/base interaction[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2000, 60(3): 229–245.
- [63] ARINAITWE E, PAWLIK M. Dilute solution properties of carboxymethyl celluloses of various molecular weights and degrees of substitution[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 99: 423–431.
- [64] YU Li, LIU Quan-jun, LI Shi-mei, et al. The synergetic depression effect of KMnO_4 and CMC on the depression of galena flotation[J]. *Chemical Engineering Communications*, 2019, 206(5): 581–591.
- [65] 朴正杰, 魏德洲, 刘智林. 小分子有机抑制剂对黄铜矿和方铅矿浮选行为的影响[J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 2013, 34(6): 884–888.
- PIAO Zheng-jie, WEI De-zhou, LIU Zhi-lin. Effects of small molecule organic depressants on the flotation behavior of chalcopyrite and galena[J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 2013, 34(6): 884–888.
- [66] ZHANG X R, ZHU Y G, ZHENG G B, et al. An investigation into the selective separation and adsorption mechanism of a macromolecular depressant in the galena-chalcopyrite system[J]. *Minerals Engineering*, 2019, 134: 291–299.
- [67] ZHANG Xing-rong, LU Liang, ZENG Hong, et al. A macromolecular depressant for galena and its flotation behavior in the separation from molybdenite[J]. *Minerals Engineering*, 2020, 157: 106576.
- [68] LIU Meng-fei, ZHANG Chen-yang, HU Bo, et al. Enhancing flotation separation of chalcopyrite and galena by the surface synergism between sodium sulfite and sodium lignosulfonate[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 507: 145042.
- [69] RAO S R, FINCH J A. Galvanic interaction studies on sulphide minerals[J]. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 2013, 27(4): 253–259.
- [70] PENG Yong-jun, GRANO S. Inferring the distribution of iron oxidation species on mineral surfaces during grinding of base metal sulphides[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(19): 5470–5477.
- [71] FUERSTENAU M C, CHANDER S, WOODS R. Sulfide mineral flotation[M]//Froth flotation: A Century of Innovation. Littleton, Colorado: The Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc (SME), 2007: 425–464.
- [72] ALLAHKARAMI E, ZAREPOOR A, REZAI B. Studies of grinding media corrosion from galvanic interaction on galena flotation[J]. *International Journal of Nonferrous Metallurgy*, 2014, 3(3): 29–34.
- [73] PENG Y, GRANO S, RALSTON J, et al. Towards prediction of oxidation during grinding I. Galena flotation[J]. *Minerals Engineering*, 2002, 15(7): 493–498.
- [74] RABIEH A, ALBIJANIC B, EKSTEEN J J. A review of the effects of grinding media and chemical conditions on the flotation of pyrite in refractory gold operations[J]. *Minerals Engineering*, 2016, 94: 21–28.

Research status on electrochemistry characteristic of galena in process of flotation and grinding: A review

WANG Guo-bin^{1,2}, LAN Zhuo-yue^{1,2,3}, WU Li-wei^{1,2}, XI Xin-yue^{1,2}, WANG Rui-kuang^{1,2},
ZHAO Qing-ping^{1,2}, CUI Yong-qi^{1,2}

(1. Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology,
Kunming 650093, China;

2. State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean, Utilization, Kunming 650093, China;

3. Yunnan Province Engineering Research Center for Reutilization of Metal Tailings Resources,
Kunming 650093, China)

Abstract: Galena is a major lead-bearing mineral with semiconductor properties, and its flotation process involves the electrochemical reaction. During the electrochemical process, there will exist electron transfer, galena surface oxidation, pH changing, potential changing, reagent molecular oxidation and interaction with galena surface. Above factors affecting electrochemical behavior were comprehensively analyzed in this article. Meanwhile, the focus and direction of current research were discussed, for instant, electrochemical research should focus on the combination of theory and application, and according to the electrochemical behavior of galena flotation, by adjusting and controlling parameters such as pulp potential, dissolved oxygen and pulp pH to improve the flotation pulp system and optimize the flotation index. In addition, it is necessary to improve the ecological environment of the mine and minimize the dissolution of toxic and harmful elements such as Ge, Hg, and Tl.

Key words: galena; flotation; electrochemistry; mechanism

Foundation item: Project(51960402) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2020-12-21; **Accepted date:** 2021-02-11

Corresponding author: LAN Zhuo-yue; Tel: +86-13888164006; E-mail: xingdakg@126.com

(编辑 何学锋)