

[文章编号] 1004-0609(2002)05-1060-05

# 方铅矿浮选的机械电化学行为<sup>①</sup>

胡岳华, 孙伟, 覃文庆  
(中南大学资源加工与生物工程学院, 长沙 410083)

**[摘要]** 运用机械电化学技术, 研究了磨矿介质类型、机械力的大小对矿物电极电位和表面反应电流的影响, 并考察了矿物与矿物之间, 矿物与介质之间存在的腐蚀电偶作用, 发现这些作用会对硫化矿表面的氧化还原反应机制产生影响, 进而影响到矿物表面的疏水和亲水性。硫化矿在不同机械力下的表面形貌的研究进一步证明了上述结论。

**[关键词]** 方铅矿; 电极电位; 机械电化学; 电位调控浮选

**[中图分类号]** TD 923; 0646

**[文献标识码]** A

硫化矿通常用钢制棒磨机和球磨机磨矿后进行浮选, 一般来说, 硫化矿又都是氧化还原活性较高的半导体, 因而这种磨矿氛围必然会对目的矿物的浮选行为产生影响。Rey<sup>[1]</sup>等人最先研究了磨矿介质对铅锌硫化矿浮选的影响, 发现闪锌矿在瓷磨机中磨矿时, 显示出天然可浮性, 但在碱性矿浆的钢磨介质中没有发现类似现象。Thornton<sup>[2]</sup>也发现钢磨介质会导致方铅矿的可浮性下降, 而用黄铁矿作介质进行磨矿时, 方铅矿的可浮性却有很大改善。

在磨矿环境中, 硫化矿界面相互作用表现为一种机械电化学行为, 这种行为是力学和电化学过程共同作用的结果, 在冲击力和磨剥力的作用下, 矿物会发生解理或脱去被氧化的表面, 裸露出新鲜表面(Nacent surface), 并且使表面及次表层产生不同的弹塑性变形, 影响硫化矿表面的半导体性质, 进而影响其电化学行为。同样, 由于体系中存在不同的矿物成分, 机械力的影响而产生的高浓度的难免离子和不同活性表面, 以及药剂活化或抑制作用, 使得整个磨矿环境变为一个高度复杂的耦合电化学系统。研究表明磨矿体系中存在 2 种腐蚀电偶, 一种为磨剥腐蚀电偶, 它是钢球介质新鲜的磨剥表面作为阳极, 而没有被磨剥的表面作为阴极, 另一种是矿物与钢球之间的接触腐蚀电偶, 这些腐蚀电偶的存在必然也会对硫化矿表面的反应产生影响<sup>[3]</sup>。

经过近 20 年的研究, 我们成功的开发出了高

碱电位调控浮选技术, 在世界上首次获得了工业上的应用<sup>[4~6]</sup>, 成功地提高了硫化铅锌分离的效率。高碱电位调控浮选实践证明, 不同的磨矿介质, 磨矿时间以及原矿中各种硫化矿的含量都会对浮选分离的结果产生影响。本研究以特殊的实验装置, 对不同类型的腐蚀电偶以及硫化矿表面在机械力作用下表现出的电化学性质进行了研究, 以揭示各种影响因素对机械电化学过程的作用机制。

## 1 实验方法

### 1.1 试验装置

考察机械力对硫化矿表面电化学行为的影响以及腐蚀电偶的电性质需要特殊的试验装置, 本研究设计了如下试验装置(图 1)。

机械电化学试验装置与常规电化学试验装置的不同之处在于可以对电极表面施加机械力进行磨剥, 这一步骤是通过调节(图 1)升降台来改变对电极的压力而达到目的。试验前首先对电极进行抛光和清洁, 然后在电解槽中按照顺序依次加入磨矿介质、电解液和药剂, 之后即可进行试验。

### 1.2 浮选试验

浮选试验在一般的 40 mL 挂槽式浮选机中进行。在进行电位调控浮选时对浮选槽进行了改进, 改进后的浮选槽示于图 2。

① [基金项目] 国家杰出青年基金(59925412); 国家优秀博士论文基金

[收稿日期] 2001-10-06; [修订日期] 2002-04-10

[作者简介] 胡岳华(1962-), 男, 教授, 博士生导师。

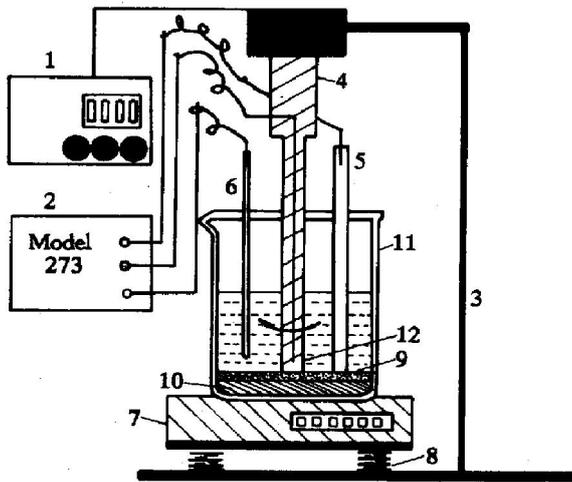


图 1 机械电化学试验装置

Fig. 1 Mechanical electrochemistry equipment

- 1—Adjuster of rotation speed; 2—Model 273; 3—Plank;
- 4—High speed motor; 5—Opposite electrode; 6—Reference electrode;
- 7—Digital pressure gauge; 8—Lift platform; 9—Medium;
- 10—Resin mat; 11—Electrolytic cell; 12—Working electrode.

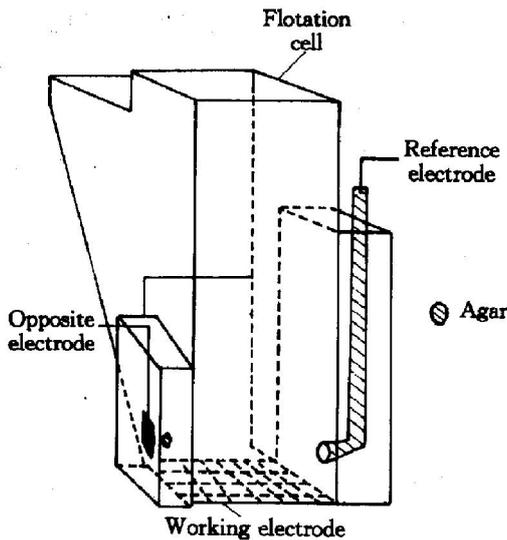


图 2 电位调控浮选槽

Fig. 2 Potential-controlled flotation cell

浮选槽中, 铂网电极刚好覆盖浮选槽底部, 为工作电极, 浮选前矿物在固定电位下搅拌极化 5 min, 然后加入起泡剂浮选。

### 1.3 电化学测试

电化学测试使用的硬件包括美国普林斯顿 EG&G PARC 公司的 Model 273 电化学测量系统和阻抗测试系统和 686 旋转电极装置以及自行设计的机械电化学装置, 使用软件包括 M 270, M 388,

M 352 电化学测试软件。

## 2 结果与讨论

### 2.1 方铅矿的浮选行为与电极电位的关系

硫化矿浮选电化学研究的一个最重要的贡献在于发现电位的调控对于矿物的分离有着重要的影响。硫化矿浮选电化学的混合电位机理表明, 电位对矿物表面的阳极反应(矿物或捕收剂的氧化)和阴极反应(氧的还原)有很大的影响。这其中矿物和溶液界面的电位即矿物电极电位的变化直接影响了界面间各种氧化还原反应的平衡, 导致矿物疏水或亲水<sup>[7]</sup>。

图 3 所示为黄药存在时, 方铅矿浮选行为随电位变化的实验结果, 表明, 当电位低于 -50 mV 时, 方铅矿可浮性很低, 而在 -50~0 mV 之间其回收率迅速升高, 浮选的电位上限位于 410 mV 左右, 与文献报道结果基本一致。

图 4 所示为相同溶液环境中方铅矿的循环伏安曲线, 对比图 3 与图 4 可以看出, 方铅矿的浮选电位下限, 大致对应于捕收剂存在时方铅矿表面阳极氧化的起始电位, 其反应可以表达为

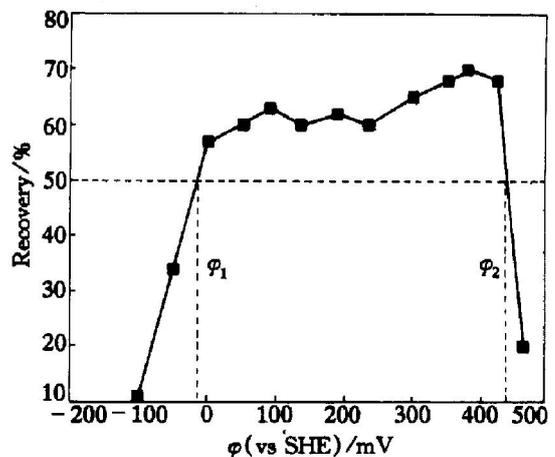
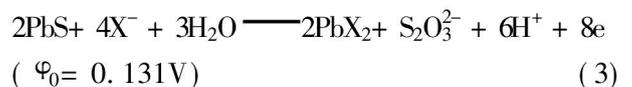
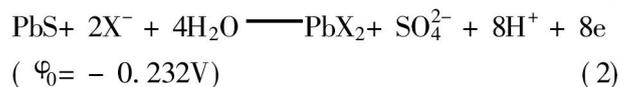
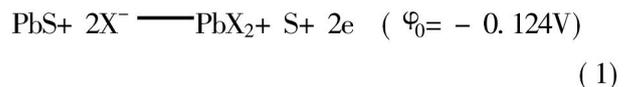


图 3 方铅矿在捕收剂存在下浮选回收率随电位变化的关系

Fig. 3 Relation between electrode potential and recovery of galena in xthanthate solution

BX  $10^{-4}$  mol/L;

$\text{KNO}_3$  0.1 mol/L; Flotation time 2 min

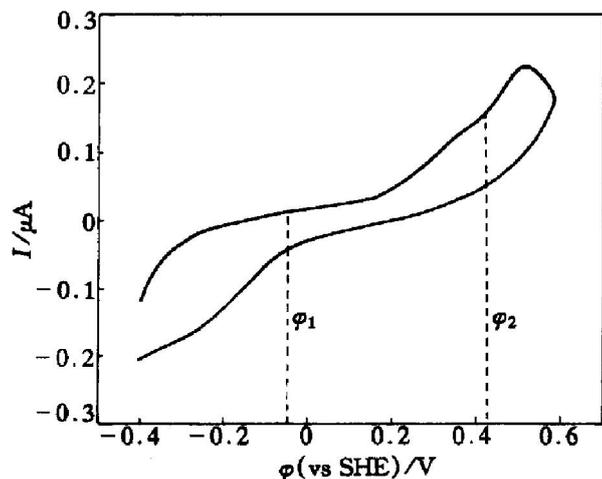
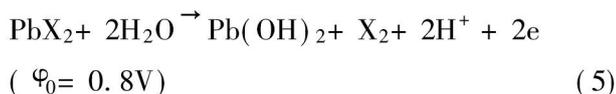
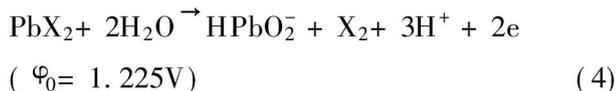


图4 自然 pH 状态下黄药存在时方铅矿的循环伏安曲线

Fig. 4 Cycle voltammogram of galena in xanthate solution at pH 7

BX  $10^{-4}$  mol/L ; KNO<sub>3</sub> 0.1 mol/L; Scanning rate 0.5 mV/s

已知黄药浓度为  $10^{-4}$  mol/L, 假设可溶性组分为  $10^{-6}$  mol/L, 可以计算出上述 3 个反应的电位, 分别为 -4 mV, -216 mV, -65 mV, 由此可以推断, 方铅矿阳极氧化反应始于式 (1), 而其电位与方铅矿上浮下限相近。方铅矿的浮选上限对应于方铅矿表面黄原酸盐的分解电位, 为



假设可溶性组分  $\text{HPbO}_2^-$  为  $10^{-6}$  mol/L, 可以计算出, 上述两式的电位分别为 417 mV, 409 mV。当电位大于 400 mV 时, 由于 (4), (5) 两个反应的进行, 使得方铅矿表面以  $\text{PbX}_2$  疏水膜逐渐分解, 致使回收率逐步降低。

## 2.2 不同机械力作用时方铅矿表面电化学性质的变化

如前所述, 电极电位是硫化矿浮选的决定性因素, 因此, 控制电极电位可以达到控制浮选的目的。机械力因素就是影响电极电位变化的主要因素之一。在多金属硫化矿分离时, 方铅矿常与黄铁矿、闪锌矿共生, 因而, 在磨矿体系中钢球、闪锌矿、黄铁矿都是相对于方铅矿的磨矿介质。图 5 列出了不同磨矿介质下, 不同机械压力时方铅矿的矿物电极电位的变化。其中, 200 g 等数字表示施加在  $1 \text{ cm}^2$  矿物电极表面的作用力。横坐标表示时间, 纵坐标表示所测得的矿物表面电极电位。

以 Fe 为磨矿介质时, 方铅矿的电极电位随磨矿载荷增大而降低, 电极电位最低时为 -200 mV, 载荷撤销时 (0 g), 电位迅速回升, 如前所述, 方铅矿在黄药存在时合适的浮选电位范围为 -50 ~ -410 mV, 因此, 以 Fe 为磨矿介质时, 捕收剂与矿物之间的作用会受到抑制。

以闪锌矿为磨矿介质时, 腐蚀电位围绕 300 mV 呈波动趋势, 在刚施加压力时电位明显下降, 在一定压力下摩擦稳定后电位又急剧上升, 这是因为在整个过程中存在 2 种因素影响腐蚀电位, 一种是新生表面的影响, 一种是磨矿介质 (闪锌矿、黄铁矿) 的影响, 新生表面还原性较强, 使得表面电位变低, 磨矿介质会和方铅矿形成腐蚀电偶, 使得表面电位升高。刚施加压力时, 新生表面增加迅速, 因此电位降低, 随着磨合的稳定, 新生表面增加达到平衡, 此时磨矿介质与方铅矿的腐蚀电偶作用又占得主导地位, 电位开始升高。此时矿物电极电位仍然处于可浮电位区间, 因此闪锌矿为介质时对黄药与闪锌矿的相互作用没有明显影响。黄铁矿为磨矿介质时, 表现与闪锌矿磨矿介质相同的现象, 施加压力时, 随着磨矿时间的延长, 方铅矿表面的电位首先降低, 而后上升, 这是两种腐蚀电位影响因素相互平衡的结果。不同的是以黄铁矿为介质时方铅矿的电极电位高于闪锌矿介质, 表明方铅矿与黄铁矿的腐蚀电偶作用大于方铅矿与闪锌矿之间电偶作用。

方铅矿与其它几种介质之间的腐蚀电偶作用可以用图 6 表示, 3 种硫化矿中, 方铅矿具有较低的

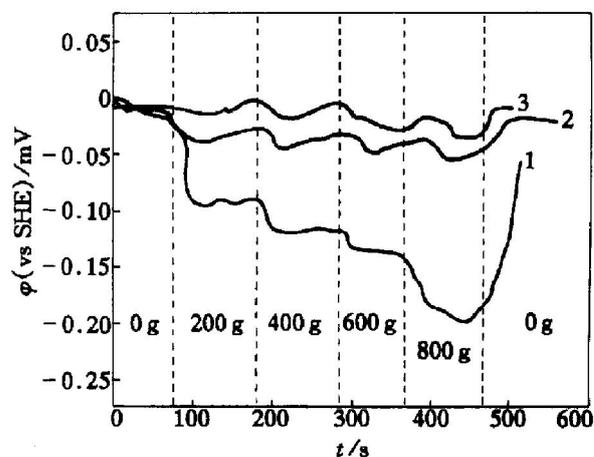


图5 不同磨矿介质, 不同机械压力对方铅矿的电极电位的变化 (pH 7, 黄药  $2 \times 10^{-4}$  mol/L)

Fig 5 Variation of electrode potential of galena at different pressure (pH7, BX  $2 \times 10^{-4}$  mol/L)  
1—Fe; 2—ZnS; 3—FeS<sub>2</sub>

静电位(腐蚀电位)。这样当它与其它硫化矿接触时就会形成腐蚀电池, 由于电位低, 方铅矿表现为阳极, 同时由于电池电动势的作用, 电位开始向阴极极化, 而当与电位更低的 Fe 粉接触时, 情况相反。

### 2.3 机械力对黄药-硫化矿电极过程的影响

前面的研究已经提及, 硫化矿表面与捕收剂作用的电极过程与矿物表面活性息息相关, 在浮选过程中, 磨矿是影响矿物表面活性的一个主要过程, 因此考察机械力过程对电极过程的影响对我们揭示硫化矿浮选的表面过程有重要影响。图 7 所示是方铅矿在机械力条件下和非机械力条件下与黄药的极化曲线。

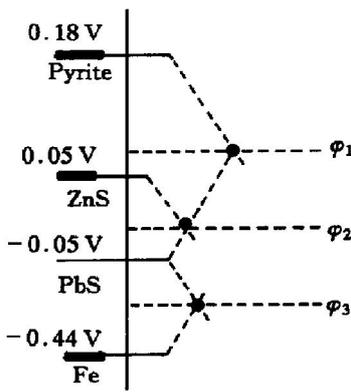


图 6 方铅矿与黄铁矿、闪锌矿和 Fe 粉组成腐蚀电偶时, 电位的极化示意

Fig. 6 Illustration of polarization of corrosion couple between minerals and mediums

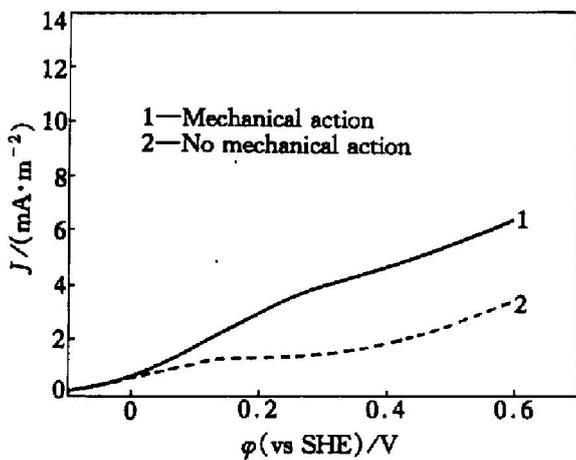


图 7 方铅矿在不同机械力状态下的阳极极化曲线(机械力下 Fe 为介质)

Fig 7 Anode polarization of galena under different mechanical pressure

0.1 mV/s; KNO<sub>3</sub>0.1 mol/L; BX 0.000 2 mol/L; pH 7

图 7 表明, 机械力作用下方铅矿表面的阳极电流明显大于非机械力情况下的阳极电流, 这说明机械力的作用使得方铅矿表面的活性增强, 促进了表面的氧化反应的进行, 由前面研究可以得知由于此时黄药与方铅矿的作用受到抑制, 阳极电流的主要贡献来自于方铅矿自身的氧化。

### 2.4 机械力作用下硫化矿表面形貌的变化

由于不同机械力和摩擦介质会导致矿物表面电位发生变化, 使得表面性质发生改变, 运用介质对矿物表面进行机械力摩擦, 通过表面形貌的变化考察矿物表面反应的程度, 可以了解矿物表面的变化程度。试验采用 Fe 介质, 粒度为 < 10 μm, 形貌照片为日产矿相显微装置放大 1 000 倍拍摄所得。

图 8, 图 9 所示为方铅矿在机械力存在和无机械力的情况下与药剂作用的表面形貌。从图中可以看出: 当方铅矿在非机械力存在时, 矿物表面很平整, 状态单一, 有少量异色物质生成; 当方铅矿受到机械力作用时, 由于摩擦作用, 使得矿物表面变得不平整, 由于表面存在高差, 整个视域不处在同一焦点, 局部出现模糊, 视域内出现深色物质, 说明矿物表面发生了反应, 生成新的物质。由于这些物质与方铅矿具有不同的光学性质, 因而颜色发生变化。这些结果表明, 机械力存在下, 方铅矿表面具有更高的反应活性, 验证了前面研究的结论。

## 3 结论

通过以上研究表明:

1) 方铅矿的浮选行为与矿物表面电极电位有着密切的联系, 在适当的电位范围内, 矿物会表现出很好的可浮性, 超出这个范围, 可浮性下降。

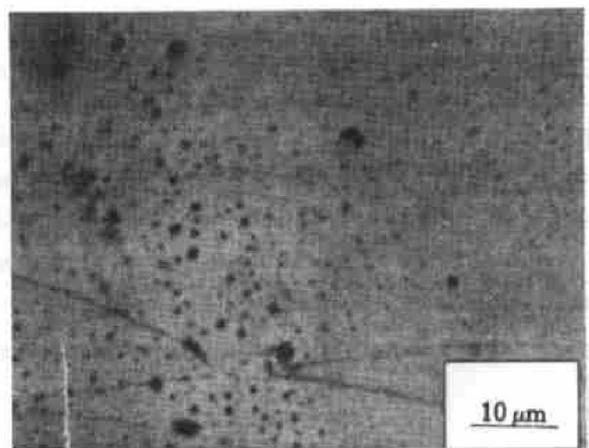


图 8 方铅矿在非机械力作用下的表面形貌

Fig. 8 Surface of original galena

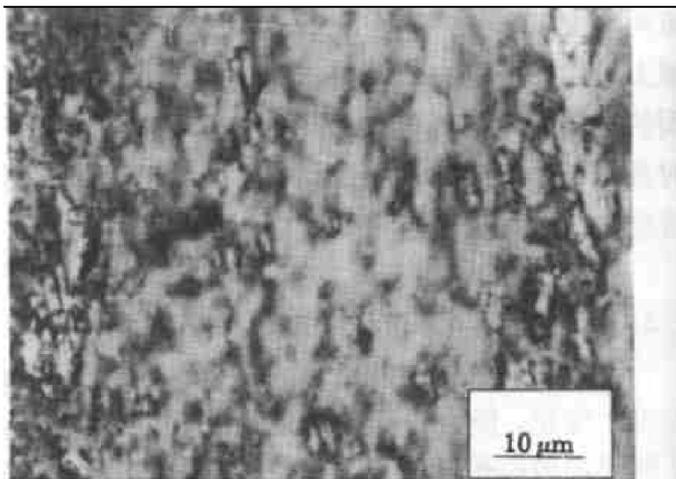


图9 方铅矿在机械力作用下的表面形貌

Fig. 9 Surface of galena after mechanical action

2) 机械力是影响矿物电极电位的主要因素之一,方铅矿在不同机械力下,电极电位表现出下降的趋势,机械力越大下降幅度越大。

3) 机械力对矿物电极电位的影响因磨矿介质类型的不同而不同,当分别以 Fe 粉、闪锌矿、黄铁矿为介质时,它们对方铅矿表面电极电位影响的顺序是: Fe 粉 > 闪锌矿 > 黄铁矿,且当以 Fe 粉为磨矿介质时,方铅矿的电极电位超出可浮电位范围,黄药难与方铅矿作用。

4) 电极过程研究表明,机械力作用下,方铅矿表面表现出更高自身氧化活性。

5) 表面形貌的研究验证了上述结论。

## Mechanics-electrochemistry action in PbS flotation

HU Yue-hua, SUN Wei, QIN Wei-qing

( College of Resource Processing and Biology Engineer, Central South University, Changsha 410083, China )

**[ Abstract ]** A special cell was designed to study mechanical electrochemistry phenomena in grinding environment. It was found that the grinding media type and mechanical pressure have a pronounced effects on the potential and current of the mineral surfaces; The electrode potential of galena decreases with the increase of mechanical pressure on it and changes with the different grinding media following the order of iron > sphalerite > pyrite. The results show that these effects can change activity of surface, which have an important effect on reaction mechanism.

**[ Key words ]** pyrite; electrode potential; mechanical electrochemistry; potential-controlled flotation

## [ REFERENCES ]

- [ 1 ] Rey M, Formanek V. Some factors affecting the selectivity in the differential flotation of lead-zinc ores in the presence of oxidized lead mineral[ A ]. Proc 5th Int Min Proc Congr, Inst Mining and Met[ C ]. London: Elsevier, 1960. 343.
- [ 2 ] Thornton E. The effect of grinding media on flotation selectivity[ A ]. Proc 5th Annual Meeting of Canadian Mineral Processors[ C ]. Ottawa: Elsevier, 1973. 224.
- [ 3 ] Iwasaki I, Lex H A. The effect of autogenous and ball Mill grinding on sulfide flotation [ J ]. Trans SME/AIME, 1981, 57: 335- 343.
- [ 4 ] 孙水裕. 硫化矿浮选的电化学调控及无捕收剂浮选[ D ]. 长沙: 中南工业大学, 1990.  
SUN Shu-yu. Electrochemistry-Controlled Flotation and Collectorless Flotation of Sulfides[ D ]. Changsha: Central South University of Technology, 1992.
- [ 5 ] 覃文庆. 硫化矿物颗粒的电化学行为和电位调控浮选技术[ D ]. 长沙: 中南工业大学, 1998.  
QIN Wen-qing. Electrochemistry Mechanic of Sulfide Particle and Potential Control technique[ D ]. Changsha: Central South University of Technology, 1998.
- [ 6 ] 顾帼华. 硫化矿磨矿体系的机械电化学研究[ D ]. 长沙: 中南工业大学, 1998.  
GU Guo-hua. Research on Principle of OPT[ D ]. Changsha: Central South University of Technology, 1998.
- [ 7 ] Neeraj K M. Kinetic Studies of Sulfide Mineral Oxidation and Xanthate Adsorption[ D ]. Virginia: Virginia Polytechnic Institute and State University, 2000.

( 编辑 朱忠国 )