

方铅矿-石灰-乙硫氮体系电化学调控浮选^①

王淀佐 顾帼华 刘如意[†]

(中南工业大学矿物工程系, 长沙 410083)

[†] (广东工业大学环境与资源工程系, 广州 510090)

摘 要 运用电化学电位调控浮选理论, 对方铅矿-石灰-乙硫氮体系进行研究。结果表明: 在高碱介质中, 石灰不仅仅是作为矿浆 pH 的调整剂, 还表现出对特定的矿浆电位有很好的稳定作用, 而这一特定的矿浆电位正是方铅矿的浮选电位; 与黄药相比, 乙硫氮是方铅矿更好的选择性捕收剂。电位调控浮选在两个矿山的生产实践表明, 未加闪锌矿抑制剂, 实现了铅锌铁硫化矿的有效浮选分离, 其中铅精矿品位分别提高 0.73% 和 1.89%, 铅的回收率分别提高 2.24% 和 6.58%, 锌的回收率分别提高 4.63% 和 4.19%, 同时, 两个矿山的每吨原矿药剂成本均下降 10 元左右。这一研究成果使电化学调控捕收剂浮选在生产实践中成功应用迈出了一步。

关键词 方铅矿 乙硫氮 石灰 电位调控浮选

中图法分类号 TD923

浮选电化学是现代硫化矿浮选研究的主要方向之一, 其根本特征是: 通过电位- pH 匹配, 调节和控制导致硫化矿表面疏水化和亲水化的电化学反应; 通过电位- 捕收剂匹配, 调节控制矿物表面电极反应, 达到浮选与分离的目的^[1]。硫化矿电化学调控浮选可分为捕收剂浮选和无捕收剂浮选。鉴于现阶段工业浮选体系几乎都使用捕收剂, 对电位调控下捕收剂浮选的深入研究, 对简化药剂配方、提高复杂硫化矿浮选过程和分离过程的选择性更具实际意义。矿浆电位是电化学调控浮选的重要参数, 目前调节和控制电位的方法有两种: ①外加电场; ②添加化学药剂(化学法)^[2, 3]。

本文在对方铅矿-石灰-乙硫氮体系的浮选电化学研究中发现, 将石灰和乙硫氮加入常规磨机, 磨矿造成的矿浆电位正是适于方铅矿浮选的电位, 石灰在后续的浮选过程中有稳定和保护该矿浆电位的作用。生产实践表明, 通过电位调控, 在低氧化电位下乙硫氮对方铅矿具有优良的选择性, 不加锌抑制剂即可成功地实

现铅锌铁硫化矿的有效浮选分离。该工艺不仅提高选矿指标, 而且简化药剂配方, 大幅度降低药剂用量, 从而为电化学调控浮选在生产实践中成功应用迈出了可喜的一步。

1 矿样及试验方法

试验的矿样有两种。矿样 1 取自广西北山铅锌矿, 矿石中有用矿物以闪锌矿、黄铁矿为主, 次为方铅矿, 脉石矿物主要为白云石和少量方解石、石英等; 原矿多元素分析结果为(%): Pb 1.61, Zn 7.69, S 27.60, As 0.02, Cu 0.01, Ag 0.005。矿样 2 取自广东乐昌铅锌矿, 矿石中主要有用矿物为闪锌矿、黄铁矿、次为方铅矿, 脉石矿物主要为方解石及少量褐铁矿、石英、黑云母、绿泥石、白铁矿等; 原矿多元素分析结果为(%): Pb 1.72, Zn 6.02, S 27.5, Fe 24.1, Cu 0.03, As 0.03。

矿浆电位 E_{pt} 用光亮铂电极和饱和甘汞电极组成的电极对及数字电压仪测定, 检测对象

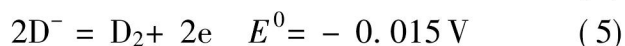
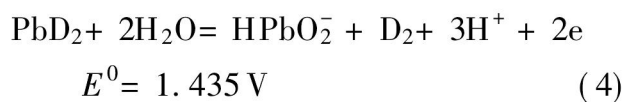
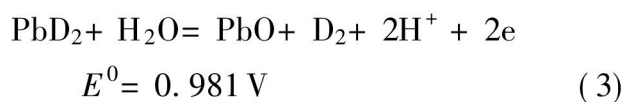
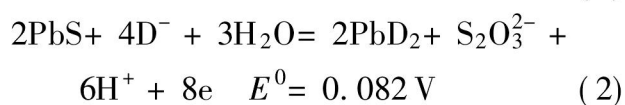
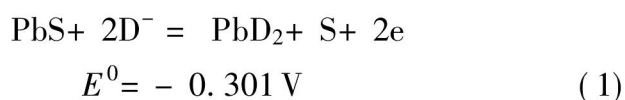
为经磨矿、浮选机搅拌然后澄清的上清液, 测量结果换算成标准氢电极电位(SHE)。

浮选试验在 1.5 L 及 0.5 L 单槽浮选机中进行。

2 方铅矿-石灰-乙硫氮体系的电化学特性

2.1 方铅矿-乙硫氮体系的热力学分析

方铅矿-乙硫氮(DDTC)体系中可能涉及以下反应^[4]:



在常规浮选条件下, 反应(5)所表达的 DDTC 氧化成 D_2 的可逆电位与反应(1)或反应(2)的可逆电位差总是大于零。从热力学角度分析, DDTC 在方铅矿表面的反应产物不可能是捕收剂二聚物 D_2 , 而应该是二乙基二硫代氨基甲酸铅 PbD_2 。

从反应式(5)可以看到, 在捕收剂浓度相同时, DDTC 离子 D^- 氧化成 D_2 的可逆电位比丁黄药离子 BX^- 氧化成双黄药 $(\text{BX})_2$ 的可逆电位高($2\text{BX}^- = (\text{BX})_2 + 2\text{e}^- \quad E^0 = -0.128 \text{ V}$)。已有的研究认为^[5, 6], 方铅矿与捕收剂的作用产物为捕收剂金属盐, 与黄铁矿的作用产物为捕收剂二聚物, 与闪锌矿的作用产物介于方铅矿和黄铁矿之间。由于在低氧化电位下, DDTC 比 BX 更难氧化成捕收剂二聚物, 因此, 用 DDTC 作捕收剂进行铅锌硫化矿的分选比用 BX 有更好的选择性。

2.2 方铅矿-乙硫氮体系的浮选电位范围及分选条件

电化学研究表明, 硫化矿开始浮选的电位与其循环伏安曲线上出现阳极电流的初始电位存在较好的对应关系, 而矿物的浮选电位区间则与出现捕收剂阳极峰的电位相一致。

有人已经研究了不同 pH 值时, 方铅矿在有 DDTC 体系中的循环伏安扫描曲线^[7], 得出的结果如下:

溶液中无 DDTC 时, 阳极电流随 pH 升高而急剧增大, 说明 pH 值是影响方铅矿自身氧化的重要因素。

当 DDTC 浓度为 $4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时, 对于 pH 6.82 和 pH 9.18 两种情况, 在电位为 0 左右出现阳极电流, 电位为 190~200 mV 出现明显的阳极电流峰值。

在该浓度下, 当 pH 为 11.6 时, 电位在 190~200 mV 处的阳极峰不明显。当 DDTC 浓度增加至 $4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时, 电位在 170 mV 左右出现明显阳极峰。

由此可见, 在弱酸或弱碱条件下, DDTC 对方铅矿的可浮电位区间在 190~200 mV; 在较高 pH 值情况下, 该电位在 170 mV 左右, 这一点在下面的浮选实验中得到了证实。

图 1 示出了有石灰存在时, 矿浆电位对铅粗选的影响。

从图中可见, 矿样 1(实线)中的方铅矿比矿样 2(虚线)中的方铅矿可浮性略差一些, 这主要与矿石的氧化程度有关; 随着石灰的加入, 矿浆电位降低, 方铅矿的回收率逐步提高, 在矿浆电位为 170 mV 左右, 方铅矿回收率趋于最大值, 此时矿浆 pH = 11.5~12(见图 2)。从图中同时看到, 两种矿样中闪锌矿在铅粗精矿中的上浮情况相似, 随着矿浆电位从 400 mV 降至 240 mV, 闪锌矿可浮性慢慢提高, 其在铅粗精矿中的含量达到最大值; 矿浆电位进一步降低, 闪锌矿可浮性急剧下降, 当矿浆电位降至 175~165 mV 时, 闪锌矿的抑制最完全, 铅锌矿物达到了有效分离。黄铁矿在 pH > 9~10, 电位低于 240 mV 时受到有效抑制。由此可见, 要实现方铅矿和闪锌矿、黄铁矿的分离, 电位必须控制在 175~165 mV, 当石灰用

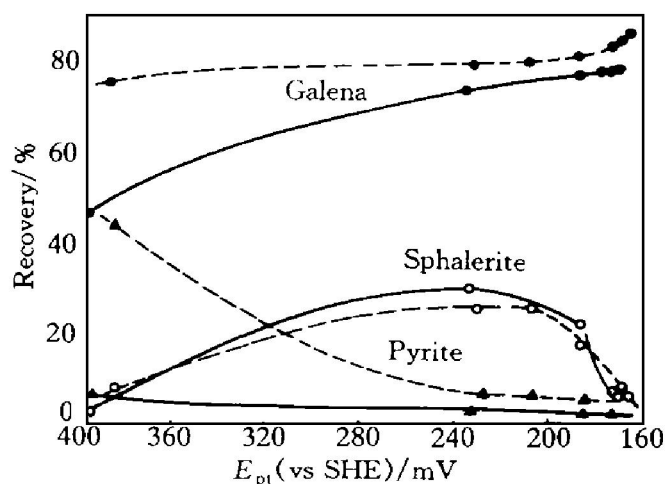


图1 矿浆电位对铅、锌、硫矿物浮选的影响

Fig. 1 Effect of pulp potential on lead-zinc-iron sulfide minerals flotation

Flotation condition: flotation time, 5 min;

DDTC 70 g/t; N_2 2 oil 16 g/t

Solid line — Sample 1; Dotted line — Sample 2

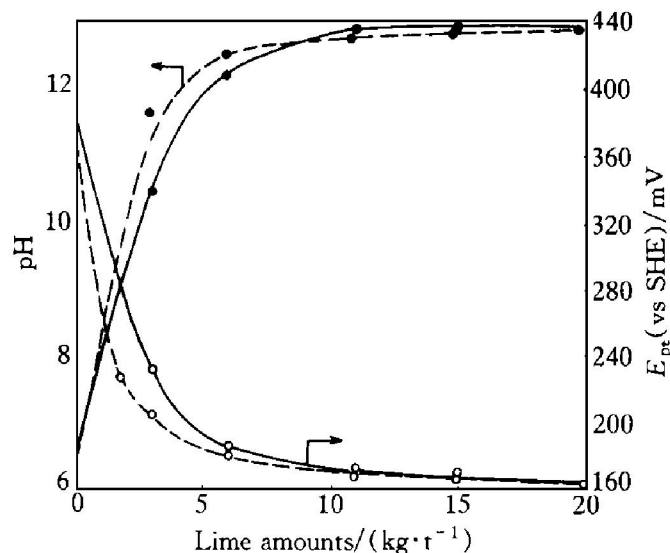


图2 石灰用量与矿浆电位、pH的关系

Fig. 2 Lime amounts vs pulp potential and pH

Flotation condition: flotation time, 5 min;

DDTC 70 g/t; N_2 2 oil 16 g/t

Solid line — Sample 1; Dotted line — Sample 2

量达到 11 kg/t 后, 可以满足这一电位要求(见图 3(a))。

2.3 石灰对矿浆电位的调控及稳定作用

石灰在硫化矿浮选中用作 pH 调整剂, 表现出了稳定 pH 值的优良性能, 特别是在高碱

度情况下, 饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 本身就对溶液 pH 值有缓冲作用, 在 0~60 °C 范围内, 其缓冲值为 0.09, 稀释值为 -0.28, 温度系数为 -0.033, 可见缓冲能力很强^[8]。尤为重要的是, 在石灰用量较大时, 对矿浆 pH 值和矿浆电位二者的稳定作用都十分明显。

图 2, 图 3 分别示出石灰用量对矿浆电位 E_{pt} , 矿浆 pH 的影响及不同石灰用量下电位 E_{pt} 随时间的变化。

从图 2 看到, 随着石灰用量的增加, 矿浆 pH 值上升, 矿浆电位下降。从图 3(a) 中看到, 石灰用量低时 (0.9 kg/t), 在铅浮选时间内, 矿浆电位变化大, 从磨矿后的 226 mV 升至 290 mV; 随着石灰用量的增大, 石灰对电位的稳定作用越来越明显, 当石灰用量达 11 kg/t 时, 从磨矿后至铅浮选结束, 矿浆电位维持在 164.5~170.5 mV, 非常稳定。这为铅锌硫化矿电化学调控浮选分离创造了良好的矿浆环境。

与此同时, 从图 3(b) 中看到, 石灰用量的变化对铅的浮选影响不大, 铅粗选总回收率在石灰用量大时比用量低仅高 2%~3% (这主要与闪锌矿的抑制程度有关); 而锌则不同, 当石灰用量低 (0.9 kg/t) 时, 浮选时间内矿浆电位变化大, 铅粗精矿锌含量也相应增多, 浮选 5 min 后, 锌回收率达 33.5%; 随着石灰用量的增大, 石灰稳定矿浆电位作用的增强, 在低氧化电位下, 锌上浮率下降, 当石灰用量为 11 kg/t 时, 锌上浮率从 1 min 的 2.25%, 到浮选 5 min 后也只达到 8.62%, 变化不大。这表明石灰稳定和控制电位的作用对铅锌硫的分选是十分有利的, 以至可实现无锌抑制剂的铅锌分离。通过对 CaO 和 NaOH 的比较进一步验证了上述观点(见图 4)。

图 4 示出了用不同 pH 调整剂 CaO , NaOH 调浆后的电位-pH 关系。

从图 4 看出, 当 pH 大于 11 以后的高碱介质中, 当 pH 相同时, 用石灰调浆的电位比用 NaOH 调浆的电位低, 用 NaOH 调浆 pH 为 13.0 时的电位才与石灰调浆 pH 为 12.4 时的

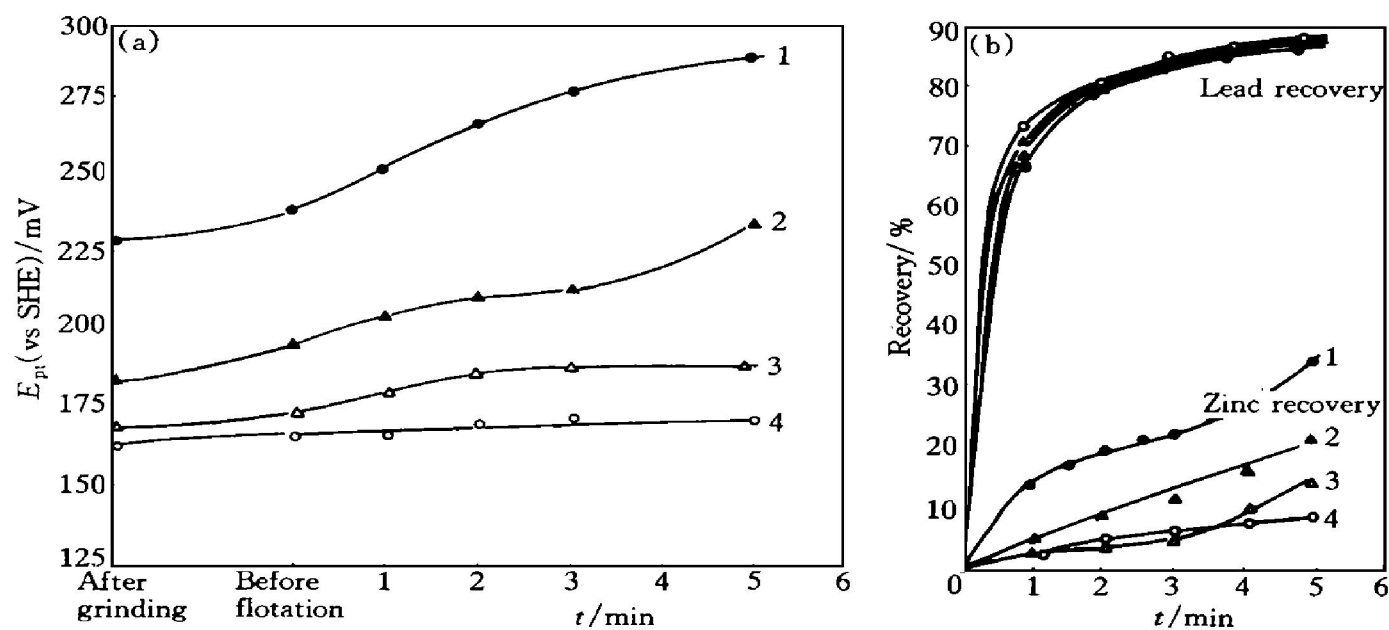


图 3 不同石灰用量下，铅系统电位及铅锌回收率随时间的变化

Fig. 3 Pulp potential and lead, zinc recovery vs time with different lime amounts

Flotation condition: DDTc 30 g/t; N_2 oil 30 g/t

Lime amounts ($\text{kg}\cdot\text{t}^{-1}$): 1—0.9; 2—2.0; 3—4.0; 4—11.0

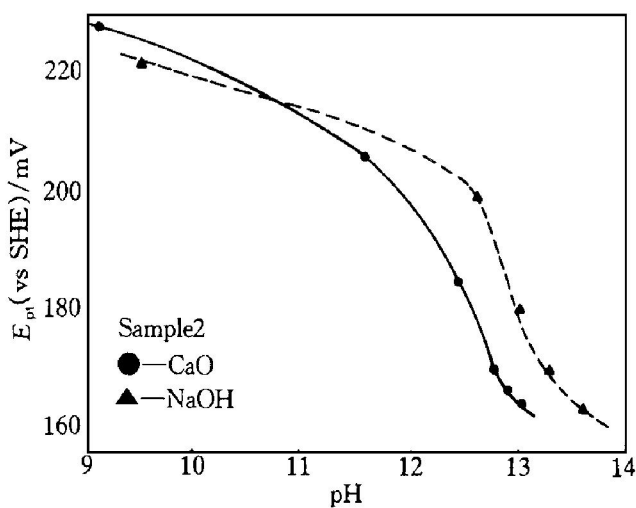


图 4 用石灰、氢氧化钠作调整剂矿浆
电位- pH 关系

**Fig. 4 Pulp potential vs pulp pH with CaO
or NaOH as regulator**

电位相当。电位高不利于锌的抑制，所以，在相同 pH 条件下，用 NaOH 调浆铅中含锌量高于用石灰调浆，铅锌分选效果前者不如后者。

当然，钙离子对锌的抑制作用也是不容忽视的，在 NaOH 中加入 CaCl_2 的试验结果与单用石灰或 NaOH 的试验结果对比表明，前者对铅、锌、硫浮选行为的影响介于石灰和 NaOH 之间，即对锌、硫的抑制效果为：石灰> NaOH + Ca^{2+} > NaOH，且这种趋势在高碱情况下表现得更为明显。

3 生产实践

该新工艺在广东乐昌铅锌矿、广西北山铅锌矿应用后，取得了很好的效果。不仅产品质量和金属回收率比原工艺有了显著提高，而且药剂用量大幅度降低，环境污染显著减少。据使用该新工艺的上述 2 个矿山统计，新工艺比原工艺年增加盈利约 1 033 万元，其中，广东乐昌铅锌矿 233 万元，广西北山铅锌矿 800 万元。表 1 列出了 2 个矿的生产指标及药剂耗量对比。

表1 新工艺与原工艺生产指标对比

Table 1 Comparison of production indices between original and new technologies (%)

Mine	Technology	Grade of feed		Lead concentrate		Zinc concentrate		Reagent cost of per ton raw ores/ Yuan
		Pb	Zn	Grade	Recovery	Grade	Recovery	
Lechang lead-zinc mine	Original	1.52	4.51	56.47	80.11	50.70	87.02	21.3
	New	1.50	4.54	57.20	82.35	51.05	91.65	11.2
Baishan lead-zinc mine	Original	1.54	7.10	55.05	70.01	54.67	88.87	21.0
	New	1.72	8.72	62.94	76.59	54.96	93.06	11.0

REFERENCES

- 1 Wang Dianzuo(王淀佐), Shun Shuiyu(孙水裕) and Li Bodan(李柏淡). *Metallic Ore Dressing Abroad* (国外金属矿选矿), 1992, 29(2): 1-5.
- 2 Feng Qiming(冯其明) and Chen Jin(陈 荃). *Electrochemistry of Sulphide Minerals Flotation* (硫化矿物浮选电化学). Changsha: Central South University of Technology Press, 1992: 111.
- 3 Rao S R, Labonte G and Finch J A. *Metallic Ore Dressing Abroad* (国外金属矿选矿), 1997, 34(4): 1-23.
- 4 Wang Dianzuo(王淀佐) and Hu Yuehua(胡岳华). *Solution Chemistry of Flotation* (浮选溶液化学).

- Changsha: Hunan Science and Technology Press, 1988: 300.
- 5 Fuerstenau M C. *Flotation*. New York: American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineering Inc, 1976: 334-357.
- 6 Hu Weibo(胡为柏). *Flotation* (浮选). Beijing: Metallurgy Industry Press, 1989: 142.
- 7 Hu Qingchun, Wang Dianzuo and Li Bodan. *International Journal of Mineral Processing*, 1992, 34(3-4): 289-305.
- 8 Zhu Yuanbao(朱元保), Shen Zichen(沈子琛). *Handbook of Electrochemical Data* (电化学数据手册). Changsha: Hunan Science and Technology Press, 1985: 257.

POTENTIAL ADJUSTMENT FLOTATION OF GALENA-LIME-DIETHYLDITHIOCARBAMATE SYSTEM

Wang Dianzuo, Gu Guohua and Liu Ruyi[†]

Department of Mineral Engineering,

Central South University of Technology, Changsha 410083, P. R. China

[†] *Department of Environment and Resource Engineering,*

Guangdong University of Technology, Guangzhou 510090, P. R. China

ABSTRACT The flotation electrochemistry of the galena-lime-diethyldithiocarbamate system was studied by theory of potential adjustment flotation. The results showed that, in strong alkaline media, lime was regulator of pH, it could stabilize special potential very well, and this special potential was exactly flotation potential of galena. Diethyldithiocarbamate was more better selective collector than Xanthate on galena. Furthermore the separation practice in Lechang Lead-Zinc Mine, Guangdong, and Beishan Lead-Zinc Mine, Guangxi, showed that, without adding zinc-depressants, lead-zinc-iron sulfide minerals could get effective separation. The grade of lead concentrate were increased by 0.73% and 7.89%, lead recovery were increased by 2.24% and 6.58%, and zinc recovery were increased by 4.63% and 4.19%, respectively. Meanwhile, reagent cost were all decreased by ten Yuan per ton ores in these two mines. It marks that potential adjustment flotation of sulfide minerals has been applied successfully in production practice.

Key words galena diethyldithiocarbamate lime potential adjustment flotation

(编辑 袁赛前)