

方铅矿高碱浮选流程的电化学

顾帼华¹, 胡岳华¹, 邱冠周¹, 王 晖¹, 王淀佐²

(1. 中南大学 矿物工程系, 湖南 长沙 410083; 2. 北京有色金属研究总院, 北京 100088)

摘 要: 研究了方铅矿在无捕收剂和捕收剂浮选体系中, 尤其是在强碱性介质中的电化学行为。结果表明: $\text{pH} > 12.5$ 电位 $E_h < 0.17 \text{ V}$ 条件下, 方铅矿的表面氧化产物是 S^0 和 HPbO_2^- , 同时由于 HPbO_2^- 的溶解, 方铅矿表面会出现 S^0 过剩, 过剩 S^0 的疏水作用有利于方铅矿浮选; 而此时闪锌矿、黄铁矿由于过渡氧化而受抑制。二乙基二硫代氨基甲酸盐(DDTC)是方铅矿最有效的捕收剂。DDTC 和方铅矿作用生成疏水产物的二乙基二硫代氨基甲酸铅(PbD_2)的合适电位是 $0 \sim 0.2 \text{ V}$, 同时, DDTC 的存在还会抑制方铅矿表面的过度氧化, 疏水产物的 PbD_2 在矿物表面牢固吸附, 在 $-0.9 \sim 0.6 \text{ V}$ 电位范围内稳定存在。

关键词: 方铅矿; 电化学; 捕收剂; 原生电位浮选

Electrochemistry of Galena in Hight Alkaline Flotation

GU Guo-hua¹, HU Yue-hua¹, QIU Guang-zhou¹, WANG Dian-zuo²

(1. Department of Mineral Engineering, Central South University, Changsha, Hunan, 410083 China; 2. Beijing General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing, 100088, China)

Abstract: Electrochemical behaviour is studied of galena in collectorless or collector flotation system, especially in high alkalinity media ($\text{pH} = 12.8$). It has been shown that at $\text{pH} > 12.5$ and $E_h < 0.17 \text{ V}$, S^0 and HPbO_2^- are oxidation products on the surface of galena, and the former is excessive due to the latter's dissolution. The excess sulfur has hydrophobic effect, which is advantageous to galena flotation. At the same time, sphalerite and pyrite are depressed due to their overoxidation. Diethyldithiocarbamate (DDTC) is the most suitable collector for galena and the suitable potential at which DDTC and galena react each other to form PbD_2 ranges from 0 to 0.2 V. Moreover, DDTC can depress the surface overoxidation of galena surface. Also, the study has shown that in the range of -0.9 to 0.6 V , the hydrophobic PbD_2 can be firmly adsorbed on the surface of galena.

Key words: galena; electrochemistry; collector; original potential

硫化矿电化学调控浮选可分为无捕收剂浮选和捕收剂浮选。无捕收剂浮选在 20 世纪 80~90 年代得到了广泛研究^[1~3], 但国内外无捕收剂浮选均未能获得成功的工业尝试。作为一种理想情况, 无捕收剂浮选的研究成果对捕收剂体系的研究具有重要的参考价值, 研究无捕收剂时硫化矿表面疏水产物的矿浆电位-pH 曲线, 有助于降低捕收剂体系的药剂用量, 提高选择性。方铅矿的电化学研究较多, 但有关方铅矿在高碱介质及二乙基二硫代氨基甲酸盐(DDTC)作捕收剂的研究较少^[4]。本文着重研究了方铅矿在无捕收剂和捕收剂浮选体系中, 尤其是在强碱性介质中的电化学行为。

文中涉及的电化学测试在美国普林斯顿 EG&G PARC 电化学测量系统下进行。矿物电极直径 15 mm, 厚度 3 mm, 表观面积 1 cm^2 , 每次测试前用 600 号金相砂纸抛

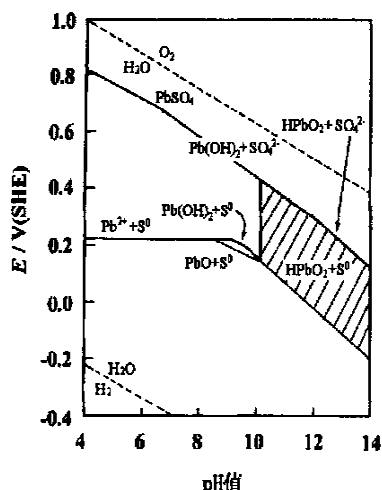
光, 二次蒸馏水冲洗。测试用试剂均为分析纯。浮选试验在 XFD 型 1.5 L、0.75 L、0.5 L 挂槽式浮选机中进行, 矿样取自文中提及的各个矿山, 浮选药剂均为工业品。

1 方铅矿在无捕收剂体系中的表面氧化

1.1 方铅矿无捕收剂疏水体系产生的电位-pH 范围
元素 S^0 的生成一直是浮选工作者感兴趣的问题, 本文把 S^0 的生成作为有益于浮选发生的依据。图 1 是 $\text{PbS-H}_2\text{O}$ 体系电位-pH 图, 其中考虑了 SO_4^{2-} 生成时的势垒^[5]。由图 1 可见, 只要电位合适, 方铅矿表面在整个 pH 范围内都有可能氧化生成 S^0 。pH 值一定时, 氧化生成 S^0 有一个合适的电位范围, 超过此范围, 方铅矿表面要么难以氧化, 要么 S^0 被进一步氧化成 SO_4^{2-} 。方铅矿的无捕收剂可浮性主要取决于生成的

① 基金项目: 全国优秀博士学位论文作者专项资金资助(200145), 国家杰出青年基金资助(59925412)

收稿日期: 2001-10-26 第一作者 女, 副教授, 博士

图 1 PbS-H₂O 体系 E-pH 图

S⁰ 的疏水性以及伴生表面产物的亲水性的相对大小。如果仅仅考虑方铅矿的无捕收剂浮选, 则有理由选定在弱酸性且矿浆电位较高的范围内进行, 但是, 从硫化矿热力学稳定性差异出发, 考虑方铅矿与其它伴生硫化矿(如闪锌矿、黄铁矿)的浮选分离, 碱性介质才是唯一选择。在弱碱性情况下, 疏水性 S⁰ 与亲水性 PbO 或 Pb(OH)₂ 同时存在。但是在高碱情况下, 亲水产物 HPbO₂⁻ 从矿物表面溶解导致矿物表面将出现过剩的 S⁰。考虑过剩 S⁰ 对疏水的贡献, 浮选应控制在图 1 中阴影部分所示的 E-pH 范围内进行。

1.2 方铅矿在高碱介质中的表面氧化

方铅矿电极在澄清的饱和石灰水 (pH=12.8 缓冲溶液) 中的 2 次循环伏安扫描曲线如图 2 所示。实验条件为: 温度 298 K, KNO₃ 浓度 0.5 mol/L, 扫描速度 20 mV/s (下同)。

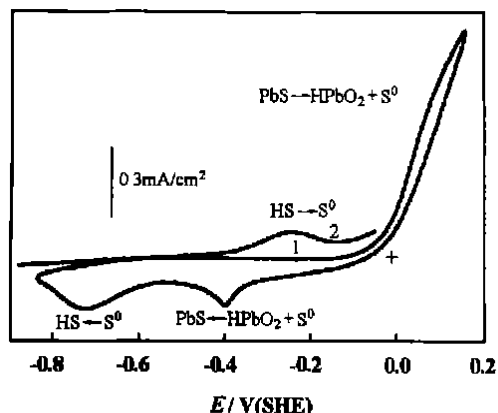
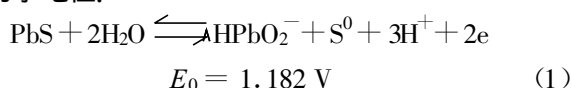


图 2 方铅矿电极在澄清饱和石灰水中的循环伏安曲线

图中阳极电流峰开始出现的电位相应于下述反应的热力学电位:



逆向扫描时, 阳极产物的还原导致 2 个阴极峰的出现, 位于较高电位值的阴极峰对应于方铅矿的重新形成, 即上述反应的逆反应; 另一个阴极峰与电极表面过剩 S⁰ 的还原相对应, 还原产物 HS⁻ 在界面的滞留导致第 2 次正向扫描时出现了一个新的阳极峰。

图 3 为 pH=12.8 时提高扫描电位上限得到的方铅矿电极循环伏安扫描曲线。电位上升将导致 S⁰ 的进一步氧化, 此时方铅矿表面的电极反应为:

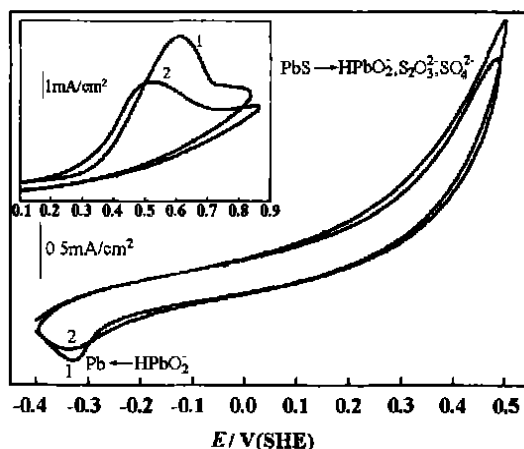
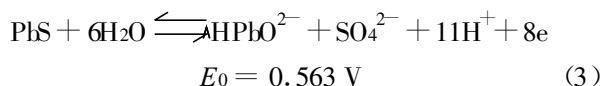
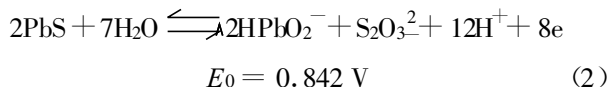


图 3 提高扫描电位上限的方铅矿电极循环伏安曲线

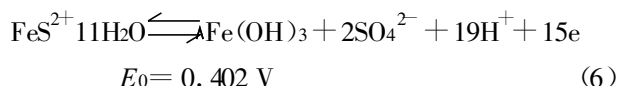
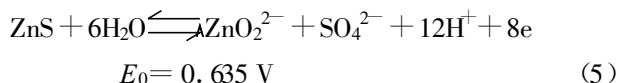
如图 3 所示, 阳极氧化产物向液相的迅速扩散导致阳极电流急剧增大, 由于电极表面不存在含硫组分的过剩, 逆向扫描时并未出现重新形成方铅矿的阴极峰, 第 2 次正向扫描也未发现与 HS⁻ 氧化相对应的新的阳极峰; 图中电位较负的阴极峰可能是由于一部分滞留在电极表面的 HPbO₂⁻ 还原为 Pb 造成的。同时, 伏安图中阳极峰和阴极峰分离较远, 也表明电极过程具有不可逆特征。扫描电位上限在 0.8 V 以上的循环伏安曲线中还可看出, 由于形成的是可溶性硫-氧阴离子, 电极并未经历钝化-活化的起伏过程。第 1 次扫描阳极电流在 0.7 V 后变得平坦, 可能是阳极过程进入传质控制阶段。连续扫描至第 2 周期, 阳极电流下降, 表明电极表面有阻碍电荷的组分存在, 该组分可能是逆向扫描时形成的 Pb 又被重新氧化为 PbO 造成的。当电位超过 0.55 V, 阳极电流的减小标志着 PbO 钝化膜的形成, 电位大于 0.72 V, 阳极电流又慢慢上升, 这是由于 PbO 发生阳极溶解:



以上研究表明, 在 pH 达 12.8 的高碱介质中, 方铅矿表面的氧化与溶解将会导致 S⁰ 的过剩, 不过此时应

控制在较低的矿浆电位(0.2 V 以下)。

已有的研究^[3,6]表明,在 $\text{pH} > 12.5$ 高碱介质中,即使电位控制在 0.2 V 以下,闪锌矿和黄铁矿表面均发生了下述形式的剧烈氧化:



因此,在高碱介质中($\text{pH} > 12.5$)进行方铅矿与闪锌矿、黄铁矿的浮选分离,电位必须控制在 0.2 V 以下。

2 高碱介质中方铅矿对捕收剂的响应

2.1 常规捕收剂浮选方铅矿的临界 pH 值

在硫化矿浮选中,常用的捕收剂有乙基黄原酸钾(KEX)、丁基黄原酸钾(KBX)、二乙基二硫代氨基甲酸钠(DDTC)及二乙基二硫代磷酸钠(DDTP)等,方铅矿和捕收剂作用的疏水产物为捕收剂金属盐,黄铁矿表面的疏水产物为捕收剂二聚物,闪锌矿表面的疏水产物二者兼而有之。取捕收剂离子浓度为 10^{-4} mol/L ,按电化学原理计算得到的捕收剂浮选硫化矿的临界 pH 值如表 1 所示。

表 1 捕收剂浮选硫化矿的临界 pH 值 ($C = 10^{-4} \text{ mol/L}$)

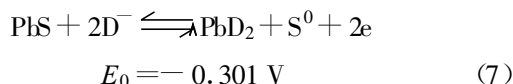
矿物	捕收剂产物	临界 pH 值			
		KEX	KBX	DDTC	DDTP
方铅矿	捕收剂铅盐	10.98	12.14	13.49	8.91
闪锌矿	捕收剂锌盐			9.50	
	捕收剂二聚物	13.13	13.67	12.45	8.90
黄铁矿	捕收剂二聚物	10.72	11.25	10.13	6.56

由表 1 可见,在 $\text{pH} > 12.5$ 的高碱介质中优先浮选方铅矿,DDTC 为最合适的捕收剂。

2.2 高碱介质中 DDTC 在方铅矿表面的电化学吸附

图 4 是在 $\text{pH} 12.8$ 高碱介质中,方铅矿电极在有 DDTC 存在时的循环伏安扫描曲线。

由图可见,在不同扫描电位上限情况下,阳极扫描段在 $0 \text{ V} \sim 0.2 \text{ V}$ 范围均出现了一阳极峰,对应于下述反应(DTC⁻简写为 D^-):



在 $c(\text{D}^-) = 4 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 时该反应的热力学电位为 -0.044 V ,起始氧化电位与此相符。在扫描电位上限为 0.2 V 的伏安曲线中,方铅矿与 DDTC 作用生成 PbD_2 的阳极峰与方铅矿的自身氧化峰几乎重合,此时

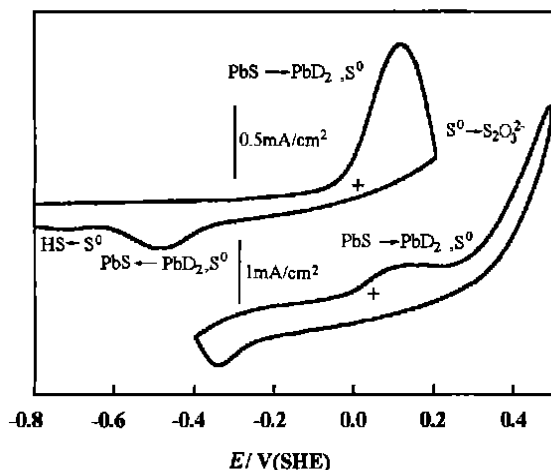
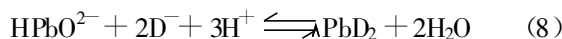
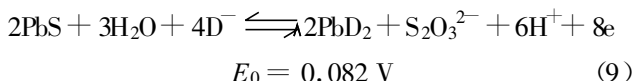


图 4 方铅矿电极在有 DDTC 存在时的循环伏安曲线

方铅矿的自身氧化产物为 HPbO_2^- 和 S^0 ,形成 PbD_2 的子反应为:



逆向扫描时的第一个阴极峰为 PbD_2 与 S^0 反应重新生成 PbS ,另一个阴极峰为表面过剩 S^0 的还原。提高扫描电位上限之后,形成 PbD_2 的阳极峰与方铅矿的自身氧化峰分离。由于此时方铅矿的氧化产物为可溶性硫-氧阴离子, PbD_2 的形成过程还有可能按下式进行:



如果考虑过电位的影响,该反应的热力学电位也在 0 V 左右。图 5 是在 $\text{pH} = 12.8$ 的高碱介质中方铅矿电极伏安曲线随 DDTC 浓度的变化情况,扫描电位上限分别为 0.2 V 和 0.5 V。

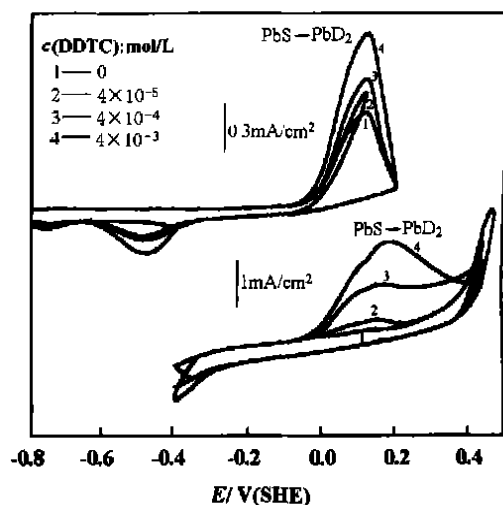


图 5 方铅矿电极在不同 DDTC 浓度下的循环伏安曲线

由图可见,随着 DDTC 浓度增大, PbD_2 形成的阳极电流峰逐渐升高,同时方铅矿自身氧化的电流峰逐渐降低,由此推断,在 DDTC 浓度为 $0 \sim 4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 之

间, 存在一个临界浓度, 在此浓度以上, 方铅矿的自身氧化受到抑制, 矿物表面与 DDTC 作用生成 PbD_2 为主要的阳极过程; 在此浓度以下, 方铅矿以自身氧化为主。图中还可看出, 随着阳极电流峰的逐渐升高, 逆向扫描时的阴极电流峰并未等幅度增长, 表明在矿物表面形成的 PbD_2 在阴极过程中并未完全还原。

图6是DDTC浓度固定在 $4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, 方铅矿电极在 $\text{pH} = 12.8$ 溶液中的多次循环伏安扫描曲线, 所选的还原电位范围较宽。

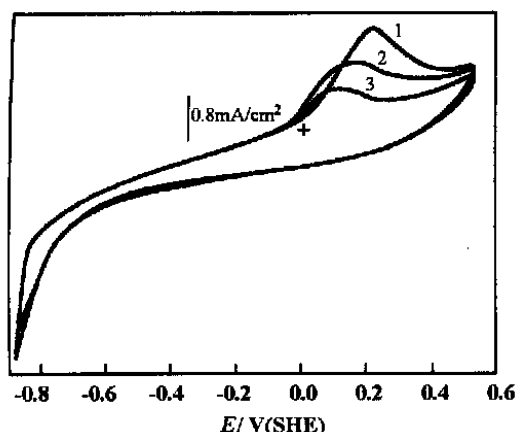


图6 方铅矿电极的多次循环伏安扫描曲线

由图可见, 由于 DDTC 浓度较高, 方铅矿的自身氧化受到抑制, 从 0 V 开始, 到 0.2 V 附近出现了明显的 PbD_2 形成电流峰, 随着扫描周期的持续, 峰电流逐渐降低, 峰电位略有负移。这其中的原因可能是 PbD_2 在阴极过程中未能全部还原, PbD_2 吸附在电极表面阻滞了阳极过程的进行。

3 结 论

1) 在无捕收剂浮选体系, $\text{pH} > 12.5$, 电位低于 0.2 V, 方铅矿表面的氧化产物是元素 S^0 和 HPbO_2^- , 由于 HPbO_2^- 的溶解, 方铅矿表面将会出现 S^0 过剩, 过剩 S^0 的疏水作用有利于方铅矿浮选。

2) 在 $\text{pH} > 12.5$ 的高碱介质中, 二乙基二硫代氨基甲酸盐 (DDTC) 是方铅矿最合适的捕收剂。DDTC 与方铅矿作用生成疏水产物二乙基二硫代氨基甲酸铅 (PbD_2) 的合适电位是 0 ~ 0.2 V, 同时, DDTC 的存在还会抑制方铅矿表面的过度氧化, 疏水产物 PbD_2 在矿物表面牢固吸附, 在 -0.9 ~ 0.6 V 电位范围稳定存在。

参 考 文 献

- [1] Keleşek S. Collectorless flotation of galena and chalcopyrite: correlation between flotation rate and the amount of extracted sulfur. *Miner Metall Process*, 1989, 6(3): 123 ~ 129
- [2] Buckley A N, Woods R. An X-ray photoelectron spectroscopic investigation of the surface oxidation of sulfide minerals. In: Richardson P E, ed. *Proceedings International Symposium on electrochemistry in Mineral and Metal Processing*. The Electrochemical Society, Inc NJ, 1984: 286 ~ 302
- [3] 冯其明, 陈蕊. 硫化矿物浮选电化学. 长沙: 中南工业大学出版社, 1992. 84 ~ 92
- [4] Hu Qingchun, Wang Dianzuo, Li Bodan. An electrochemical investigation of the diethyldithiocarbamate-galena flotation system. *International Journal of Mineral Processing*, 1992, 34(3-4): 289 ~ 305
- [5] Wadsworth M E, Doby P. Advances in mineral processing. In: Somasundaran P, ed. *Advances in mineral Processing, Proceedings of a symposium honoring Abiter N On his 75th birthday*. New Orleans, 1986
- [6] 顾幅华, 王淀佐, 刘如意. 硫酸铜活化闪锌矿的电化学机理. 中南工业大学学报, 1999, 30(4): 374 ~ 377

(上接第 51 页)

腐植酸分子中含有高能的双键、脂环键、苯环, 带有可以与 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 等生成螯合物的含氧功能团, 与颗粒间有较强的作用力, 但其分子量很小, 溶液粘度低, 其湿团块强度很低。在受热的情况下, 其分子间可发生缩合交联反应而不是降解, 所以随处理温度的提高, 其团块强度逐步得到加强。

可以看出, 在造块工艺及破坏条件相同情况下, 影响粘结剂的内在因素有化合物的分子量、键能、基团种类、数量、交联度等。分子量增加粘结剂内聚能提高, 溶液粘度大, 可提高湿、干团块的机械强度; 分子链中键强度提高, 分子刚性增加, 耐热性增加, 可增强热态团块强度; 分子中引入合适的基团, 如 $-\text{COOH}$ 可以改变粘结剂的亲水、亲固性及其溶液粘度, 分子内聚能等

物化性能也有所改善, 从而提高化合物的综合粘结性能。粘结剂分子间的交联是提高粘结剂分子刚性及内聚能的有效途径, 适度交联对增强团块强度是十分有利的。在几种天然高分子粘结剂中, 羧甲基淀粉, 特别是交联羧甲基淀粉对铁矿的综合粘结性能较好, 且生产成本较低, 是一种很有前途的造块粘结剂。

参 考 文 献

- [1] 朱德庆. 铁精矿冷固球团直接还原新工艺. [硕士学位论文]. 长沙: 中南工业大学, 1990
- [2] 李海普. 铁矿造块有机粘结剂的结构与性能. [硕士学位论文]. 长沙: 中南工业大学, 1999