



硫化矿磨矿—浮选体系中的 氧化—还原反应与原生电位浮选

Oxidation-Reduction Reactions of Sulfide Minerals
Grinding-Flotation Systems and Originpotential Flotation (OPF)

顾帼华

923
42



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

硫化矿磨矿-浮选体系中的 氧化-还原反应与原生电位浮选

Oxidation-Reduction Reactions of Sulfide Minerals
Grinding-Flotation Systems and Originpotential Flotation (OPF)

顾帼华

TP923
7142



高等教育出版社

HIGHER EDUCATION PRESS

图书在版编目(CIP)数据

硫化矿磨矿 - 浮选体系中的氧化 - 还原反应与原生
电位浮选/顾帼华. —北京:高等教育出版社,2005.1

ISBN 7 - 04 - 013974 - X

I. 硫... II. 顾... III. 硫化矿物 - 浮游选矿 - 电
化学 - 研究 IV. TD923

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 123103 号

策划编辑 卢 广 责任编辑 张春英 封面设计 张 楠
责任绘图 朱 静 版式设计 史新薇 责任校对 俞声佳
责任印制 韩 刚

出版发行	高等教育出版社	购书热线	010 - 58581118
社 址	北京市西城区德外大街 4 号	免费咨询	800 - 810 - 0598
邮政编码	100011	网 址	http://www.hep.edu.cn
总 机	010 - 58581000		http://www.hep.com.cn
		网上订购	http://www.landracom.com
			http://www.landracom.cn
经 销	北京蓝色畅想图书发行有限公司		
印 刷	高等教育出版社印刷厂		
开 本	850 × 1168 1/32	版 次	2005 年 1 月第 1 版
印 张	7.125	印 次	2005 年 1 月第 1 次印刷
字 数	170 000	定 价	15.60 元
插 页	2		

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号: 13974 - 00

作者简介



顾帼华,1968年出生于江西南昌。1998年毕业于中南工业大学矿物工程系,获博士学位,博士论文被评为2001年全国优秀博士学位论文。现为中南大学资源加工与生物工程学院教授,主要从事矿物加工工程及二次资源综合利用研究。获2000年国家科技进步一等奖1项,省部级科技进步奖3项,1999年教育部优秀骨干教师,2002年获教育部高校青年教师奖,2002年湖南省杰出中青年专家。发表论文30余篇,其中多篇被SCI、ISTP等机构检索。

近年来,负责或参加了国家重点基础研究发展规划项目、教育部优秀骨干教师基金项目、高等学校博士点基金项目及横向项目等多项教学和科研工作。“原生电位浮选”技术在全国铅锌矿山得到大规模推广应用,生产的铅锌精矿占全国铅锌总量的1/4左右。该项技术促使硫化矿选矿工艺及技术从传统的高能耗、高药耗、长流程向低能耗、低药耗、短流程发展;浮选过程电位、pH、药剂浓度三维控制促进了选矿产业全流程自动化控制的发展且为资源-冶金-材料一体化短流程工艺提供了新的技术思路。

导师简介



王淀佐,1934年3月出生于辽宁锦西。1961年毕业于中南矿冶学院(现名中南大学)选矿专业。曾任中南工业大学副校长、校长,北京有色金属研究总院院长,中国有色金属工业总公司总经理、高级学术顾问,中国有色金属学会副理事长,选矿学术委员会主任委员,美国矿冶学会会员。现任中国工程院副院长、北京有色金属研究总院名誉院长、中南大学教授、博

士生导师。

王淀佐教授长期从事矿物加工浮选理论与工艺研究,在浮选药剂结构-性能理论、浮选溶液化学、浮选电化学、细粒浮选领域成就突出,创立了现代浮选化学理论。研究成果获得国家科技进步一等奖1项,国家自然科学基金三等奖1项,国家教委科技进步一等奖1项、二等奖2项,国家级优秀著作教材奖3项,获中国专利3项。1989年被国务院授予国家级有突出贡献的中青年科技专家称号,1990年当选为美国国家工程科学院外籍院士,1991年11月当选为中国科学院院士,1994年当选为中国工程院院士,1998年6月当选为中国工程院副院长,2002年再次当选中国工程院副院长。

王淀佐教授历年来已出版著作、发表论文320多篇(本),并为国家培养了大量的科学技术人才,先后指导博士生、博士后研究人员、国外访问学者60多名,硕士生30多名。

副导师简介



刘如意,男,1937年12月出生,1960年中南矿冶学院(现中南大学)选矿专业本科毕业,现任广东工业大学环境科学与工程学院教授,环境与资源工程研究所名誉所长。

刘如意教授长期从事矿物加工的基础理论与应用研究,主要研究成果“硫化矿电位调控浮选理论与生产实践”获2000年国家科技进步一等奖(排名第三)。主持完成的“含砷锑矿石选矿研究与生产应用”、“高硫铅锌矿选矿新工艺研究与生产应用”、“硫化铅锌矿电位调控浮选工艺研究与生产应用”等12项研究成果分获广西、广东、江苏等省科技进步二、三等奖,其中两项分获广东省科技突出贡献二、三等奖,两项分获广西人民政府重奖科技成果有功人员二、三等奖。

上述研究成果在全国30多个矿山应用后,取得了显著的经济效益与社会效应,受到各级政府及企业的高度好评。1991年享受国务院政府津贴,1992年被授予广东省优秀中青年专家称号,1990年、1996年两次被授予广东省突出贡献专家称号,1997年被授予广东省南粤优秀教师称号(特等奖),1998年被授予全国优秀教师称号。

前 言

浮选电化学是现代硫化矿浮选研究的主要方向之一,铅锌铁硫化矿是浮选电化学研究的重要内容。随着矿石资源趋向贫、细、杂,现有浮选工艺越来越难以适应生产高质量精矿、高回收率、低成本、低污染的需要。硫化矿浮选电化学对浮选过程更深入、更科学的理解,使复杂硫化矿物高选择性浮选和分离过程有了新的发展。有信心预言,新的理论和技术将对浮选工艺产生重大影响,成为今后硫化矿浮选技术的发展方向。

浮选电化学经历四十多年的发展,已经初步形成了一套日趋完善的硫化矿浮选电化学理论,但是,整体而言,浮选电化学目前还大多处在实验室研究和工业试验阶段,在规模上还无法与传统浮选工艺相比,理论上还需要不断补充和完善,应用上还有众多问题需要解决。就铅锌铁硫化矿而言,尽管浮选电化学理论已经初成体系,研究结果层出不穷,但目前有关硫化矿物在磨矿-浮选矿浆中的各种氧化-还原反应,包括矿物和磨矿介质自身的氧化-还原反应及矿物与矿物之间,矿物与磨矿介质之间的电接触对氧化-还原反应的影响等的研究还很不系统;尤其在应用方面,电位调控浮选中的外加电极调控电位方法目前还难以解决设备问题,添加氧化还原药剂调控电位的方法也要考虑高成本及副作用等因素。要将铅锌铁硫化矿电位调控浮选的理论真正地应用于生

产实践,还有相当繁重的工作要做。

本着将铅锌铁硫化矿浮选电化学理论应用于生产实践的设想,本书首先从热力学和电化学两方面对铅锌铁硫化矿磨矿-浮选矿浆中的氧化-还原反应以及磨矿介质对这些氧化-还原反应的影响进行分析和讨论,在理论指导下确立铅锌铁硫化电位调控浮选分离方案,探讨矿浆电位与浮选体系内部各种固有氧化还原物质(氧、铁、硫化矿物等)之间的可能联系,将传统浮选过程控制参数与矿浆电位结合起来,提出了不同于外加电极调控电位和添加氧化还原药剂调控电位的浮选新工艺——硫化矿原生电位浮选(OPF)工艺。根据铅锌铁硫化矿的具体特征,对OPF工艺进行了具体设计。结果表明,OPF工艺获得了成功,铅、锌精矿品位和回收率大幅度提高,药剂成本明显降低。该工艺自1996年4月从实验室走向工业生产,已经为多个铅锌矿山带来了显著的经济效益和社会效益。

本书主要是由著者博士学位论文的研究内容组成,论文工作的完成得到导师王淀佐教授、刘如意教授的悉心指导,还曾得到邱冠周教授的帮助,在此一并致谢。

如果书中某些结果与观点存在错误或不妥之处,恳请大家斧正。

作者

2001.12

摘 要

在铅锌铁复杂多金属硫化矿浮选电化学研究基础之上,利用在磨矿-浮选矿浆中已经存在的多种氧化-还原反应形成的化学环境,实施电位调控浮选。这种利用矿浆中固有的电化学反应引起的电位变化,通过调节传统浮选操作因素达到电位调控并改善浮选过程的工艺,称为“原生电位浮选(Originpotential Flotation, OPF)”,区别于采用外加电极或使用氧化还原药剂调控电位的电位调控浮选(Electropotential Control Flotation, EPCF)技术。原生电位浮选工艺有两个要点:一是主要调节和控制包括矿浆 pH、捕收剂种类、用量及用法、浮选时间以及浮选流程结构等在内的传统浮选操作参数;二是不采用外加电极、不使用氧化还原药剂调控电位。这两点为该工艺在现有浮选体系中的实际应用及推广创造了条件。原生电位浮选的主要科学内涵和技术关键在于:将传统浮选过程控制参数与矿浆原生电位(E_{op})结合起来,从浮选电化学的角度分析、研究矿浆原生电位对浮选过程的影响,并从中寻找各因素之间的最佳匹配方案,从而确立最佳浮选条件,包括经济合理的药剂制度、矿物最佳疏水浮选条件及分离选择性,以保证良好的精矿质量和高的回收率。

硫化矿物在磨矿-浮选矿浆中的氧化-还原反应可以分为两种情况:局部电池和伽伐尼(galvanic)电偶。局部电池是指在同一固体表面上发生的电化学反应,当两个或更多的固相处在电接触状态时则形成伽伐尼电偶。在磨矿-浮选矿浆中产生的局部电池包括硫化矿物颗粒在水体系、调整剂体系、捕收剂体系和磨矿介质(钢球)在水体系中的阳极氧化以及氧在同一固体表面上的阴极还原;在磨矿-浮选矿浆中的伽伐尼电偶则存在于硫化矿物与硫化矿物之间、硫化矿物与磨矿介质之间,其中静电位低的物质发生

阳极氧化,氧在具有高静电位的阴极钝化物质上还原。无论是局部电池还是迦伐尼电偶,均会对硫化矿原生电位浮选产生影响。

通过对方铅矿、闪锌矿、黄铁矿在水体系、调整剂体系、捕收剂体系中由局部电池造成的多种氧化-还原反应的热力学分析和电化学测试,补充和完善了铅锌铁硫化矿浮选电化学理论。提出了矿物表面无捕收剂疏水体(单质硫)生成的矿浆化学环境有利于降低现有浮选体系中捕收剂用量的观点;成功地进行了闪锌矿的电化学测试,深入探讨了硫酸锌及硫酸铜对闪锌矿的抑制与活化机理;确立了铅锌铁硫化矿原生电位浮选分离的矿浆化学环境(pH 和 E_{op})以及相应的捕收剂、调整剂选择措施。

磨矿介质(钢球)在磨矿过程中形成的局部电池或与硫化矿物之间形成的迦伐尼电偶都会造成钢球的自身氧化,氧化产物在硫化矿物表面的覆盖会在一定程度上恶化浮选过程。但在硫化矿原生电位浮选过程中,钢球表面的局部电池和迦伐尼电偶以及硫化矿物与硫化矿物之间的迦伐尼电偶却存在降低矿浆原生电位和促进捕收剂与目的矿物作用两大积极因素。

矿浆原生电位(E_{op})是由矿浆中各种氧化-还原反应电对的混合电位叠加在一起而形成的,其本质仍然是混合电位,由代表体系中所有氧化反应的假想阳极过程和氧还原的阴极过程所构成。磨矿-浮选矿浆中的氧化-还原反应对 E_{op} 的影响主要表现在假想阳极过程和氧还原阴极过程电极电位的变化上。OPF工艺对 E_{op} 的调节正是通过改变矿浆中的阳极电极电位和阴极电极电位而实现的,采取的手段仍然是调节一系列传统浮选操作参数。文中进行了OPF工艺设计,包括 E_{op} 稳定技术、 $E_{\text{op}}-\text{pH}$ 匹配、 $E_{\text{op}}-\text{pH}$ -捕收剂匹配以及与OPF工艺相适应的浮选时间和流程结构等。凡口、南京、乐昌、北山四个矿山矿石的浮选试验结果表明,OPF工艺获得的铅、锌精矿品位和回收率比原工艺有了大幅度提高,药剂成本明显降低,同时实现了不加硫酸锌系抑制剂的铅锌高效分离。

铅锌铁硫化矿原生电位浮选工艺从 1996 年 4 月开始已先后在广东凡口、乐昌,广西北山,江苏南京铅锌矿等多家矿山投入工业应用,给企业带来了显著的经济效益和社会效益。技术鉴定表明,OPF 工艺具有“技术先进,流程简单,操作方便,药剂用量小,分选指标高,环境污染少”等优点,该工艺“至今在国内外未见报道,属国内外首创,在浮选电化学理论与实践和处理同类矿石的浮选技术上都达到了国际先进水平”。该工艺的成功应用为硫化矿电位调控浮选从理论走向实践迈出了坚实的一步。

关键词 原生电位浮选 电化学 氧化-还原反应 铅锌硫化矿

Abstract

Based on the study of electrochemistry of flotation of complicated lead-zinc-iron sulfides, made full use of chemical environment caused by varies of intrinsic redox reactions in grinding-flotation system, electropotential control flotation was implemented through adjusting traditional operation factors, and Originpotential Flotation (OPF) which was different from Outside-Potential-Control and Redox Reagents-Potential-Adjustment flotation, was proposed. OPF technology had two main points: one was adjusting and controlling traditional flotation operation factors including pulp pH, type and dosage of collector, flotation time and flow structure etc.; The other was not exerting outside electric field and not adding redox reagents to control electropotential. These two points were of advantage for OPF technology to be applied and extended in existing flotation system. The main scientific inclusion and technical key of OPF were: combining parameters of traditional flotation with pulp originpotential (E_{op}), studying the effects of E_{op} on flotation and finding out the optimum matching plan between each of factors, then the optimum flotation conditions including economic reagent institution, the best hydrophobic conditions and separation selection, were established.

Redox reactions of sulfide minerals in pulp had two forms: local cell and galvanic interaction. Local cell could be set up when electrochemical reactions took place on the surface of the same solid, and galvanic interaction between two or more different solids. In flotation pulp, local cell was present in sulfide particles-water system, sulfide particles-modifier-water system, sulfide particles-collector-water system

and grinding medium-water system; Galvanic coupling did in mineral-mineral interaction and mineral-grinding medium interaction, the material of higher potential acted as a cathode, and the lower as an anode. Both local cell and galvanic interaction had effects on OPF of sulfide minerals.

Through thermodynamic calculation and electrochemical analysis of multiple redox reactions on the minerals of galena, sphalerite and pyrite in different system, it could be found that pulp chemical environment in which hydrophobe of collectorless flotation produced was beneficial to reduce collector dosage in existing flotation system; electrochemical analysis on sphalerite had been engaged; and pulp chemical environment of OPF for lead-zinc-iron sulfide minerals and relevant selective measure for collector and modifier were established.

The oxidation of grinding medium caused by local cell and galvanic coupling had negative influence on the floatability of sulfide minerals due to oxidated products decomposition. But, in OPF of sulfide minerals, local cell and galvanic interaction had two positive factors: reducing pulp originpotential and promoting interaction between collector and objective minerals.

The pulp originpotential (E_{op}) formed by imaginary anodic process which represented all oxidation reactions in pulp and imaginary cathodic process representing oxygen reduction, were also governed by the mixed potential principle. Effects of redox reactions on E_{op} were expressed on the change of the electrode potential for imaginary anodic and cathodic process. So the regulation of OPF technology to E_{op} was realized by changing the anodic and the cathodic electrode potential through regulating traditional flotation operation factors.

In this thesis, the technological design of OPF including stable

technology of E_{op} , E_{op} -pH matching, E_{op} -pH-collector matching and relevant flotation time and circuit structure with OPF technology, were also engaged. The test results of OPF for ore of Fankou, Nanjing, Lechang and Beishan mine showed that the concentrate grade and the recovery of lead and zinc sulfide minerals were enhanced, the reagents cost was reduced and the efficient separation of lead-zinc without using depressant of sphalerite was realized. Moreover, the production practice of OPF technology in Lechang mine of Guangdong province, Beishan mine of Guangxi province and Nanjing mine of Jiangsu province showed that OPF technology brought great economic benefit and social effects for enterprises.

目 录

第 1 章 硫化矿浮选电化学研究现状及原生电位浮选思想的初步形成	1
1.1 硫化矿浮选电化学理论	2
1.1.1 无捕收剂存在时硫化矿表面疏水化过程	2
1.1.2 捕收剂疏水化的混合电位机理	4
1.1.3 浮选调整剂的电化学	10
1.2 硫化矿电位调控浮选应用研究现状	14
1.2.1 外加电极调控电位	15
1.2.2 采用氧化还原药剂调控电位	16
1.3 对电位调控浮选的认识	17
1.3.1 铅锌铁硫化矿电位调控浮选理论的完善	18
1.3.2 电位调控浮选应用研究中需解决的问题	20
1.4 原生电位浮选思想的初步形成	22
第 2 章 试验材料及研究方法	25
2.1 试验材料	25
2.1.1 矿物试样	25
2.1.2 药剂	26
2.2 研究方法	26
第 3 章 铅锌铁硫化矿在磨矿 - 浮选矿浆中的氧化 - 还原反应及其对原生电位浮选的意义	27

3.1	概述	27
3.2	铅锌铁硫化矿 - 水(调整剂)体系中的氧化 - 还原反应 及其浮选意义	29
3.2.1	硫化矿 - 水(调整剂)体系热力学	30
3.2.2	硫化矿 - 水(调整剂)体系电化学测试	46
3.2.3	对原生电位浮选的意义	60
3.3	铅锌铁硫化矿 - 捕收剂体系中的氧化 - 还原反应及其浮选 意义	61
3.3.1	硫化矿 - 捕收剂 - 水体系热力学	62
3.3.2	硫化矿 - 捕收剂 - 水体系电化学测试	76
3.3.3	对原生电位浮选的意义	92
3.4	磨矿介质(钢球)的自身氧化及其对浮选过程的影响	93
3.5	磨矿 - 浮选体系中的迦伐尼电偶及其浮选意义	99
3.5.1	硫化矿 - 硫化矿迦伐尼电偶	100
3.5.2	硫化矿 - 硫化矿 - 钢球迦伐尼电偶	101
3.5.3	捕收剂对迦伐尼电偶产生的影响	103
3.6	本章小结	106
第4章 铅锌铁硫化矿原生电位浮选各因素的匹配及工艺 设计		108
4.1	原生电位浮选的发现及其定义	108
4.2	矿浆原生电位的形成	109
4.3	磨矿 - 浮选体系中的氧化 - 还原反应对矿浆原生电位的 影响	111
4.3.1	阳极氧化反应的电极电位 $E_{\text{阳}}$	111
4.3.2	阴极氧的还原反应电极电位 $E_{\text{阴}}$	112
4.3.3	对矿浆原生电位 E_{op} 的影响	113
4.4	原生电位浮选过程中 $\text{pH} - E_{\text{op}}$ 的匹配及其稳定技术	115
4.5	原生电位浮选过程中 $\text{pH} - E_{\text{op}}$ - 捕收剂的匹配	118
4.6	捕收剂加入地点、浮选时间、流程结构与 $\text{pH} - E_{\text{op}}$ 匹配 关系	119
4.7	铅锌铁硫化矿原生电位浮选工艺设计	121

4.8 本章小结	122
第5章 铅锌铁硫化矿单矿物体系原生电位浮选	125
5.1 单矿物浮选试验研究	125
5.1.1 乙硫氮作捕收剂浮选铅锌铁硫化矿时介质 $\text{pH} - E_{\text{op}}$ - 捕收剂浓度 C 的匹配关系	125
5.1.2 丁基黄药作捕收剂浮选铅锌铁硫化矿时介质 $\text{pH} - E_{\text{op}}$ - 捕收剂浓度 C 的匹配关系	128
5.1.3 混合用药对铅锌铁硫化矿原生电位浮选的影响	129
5.1.4 锌、硫分离时 CuSO_4 用量的影响	131
5.2 OPF 条件下矿物表面捕收剂吸附量测定	132
5.3 闪锌矿和黄铁矿在 OPF 矿浆环境中的红外光谱	134
5.4 本章小结	137
第6章 铅锌铁硫化矿矿石原生电位浮选分离	138
6.1 矿浆 $\text{pH} - E_{\text{op}}$ 匹配对矿物分选的影响	138
6.2 稳定的 OPF $\text{pH} - E_{\text{op}}$ 匹配条件的获得及其浮选意义	145
6.2.1 石灰用量对矿浆 $\text{pH} - E_{\text{op}}$ 的影响	145
6.2.2 矿浆原生电位 E_{op} 在浮选过程中的稳定性	146
6.2.3 矿浆原生电位 E_{op} 稳定性对优先浮铅的影响	148
6.3 方铅矿优先浮选过程中 $\text{pH} - E_{\text{op}}$ - 捕收剂匹配	148
6.3.1 OPF 过程中方铅矿浮选捕收剂选择	148
6.3.2 磨机中添加捕收剂——迦伐尼电偶的利用	163
6.4 浮选时间、流程结构与 $\text{pH} - E_{\text{op}}$ 匹配关系	171
6.4.1 OPF 的浮选时间对流程结构的要求	171
6.4.2 浮选速度对流程结构的要求	171
6.5 抑制剂对 OPF 铅浮选过程的影响	174
6.6 锌、硫系统浮选试验	176
6.6.1 活化剂 CuSO_4 用量对锌浮选的影响	177
6.6.2 闪锌矿浮选捕收剂选择	179
6.6.3 硫系统浮选试验	182
6.7 全流程闭路试验	183
6.8 本章小结	186