



北京金属学会 编

# 金属材料与冶金

——  
第九届北京冶金青年优秀科技论文集



冶金工业出版社  
<http://www.cnmp.com.cn>

# 金属材料与冶金

——第九届北京冶金青年优秀科技论文集

北京金属学会 编

北 京  
冶金工业出版社  
2008

## 内 容 简 介

本书收录了 2006~2007 年在京冶金行业各研究院、设计院、冶金企业、高等院校等单位的青年科技工作者的优秀科技论文。这些论文是从每两年评选一次的在京冶金企事业单位青年学者论文中评选出的优秀论文,涉及有色金属冶金与钢铁冶金的地、采、选、冶、炼、材料加工、材料分析、新材料研究与开发、冶金分析、节能减排、冶金设备与自动化等各个专业,反映了在京冶金行业的青年研究工作者在科研与生产实践中所取得的最新成果。

本书可供钢铁冶金、有色金属冶金企业各专业的科技人员以及高等院校相关专业师生阅读参考。

## 图书在版编目(CIP)数据

金属材料与冶金:第九届北京冶金青年优秀科技论文集/  
北京金属学会编. —北京:冶金工业出版社,2008.1  
ISBN 978-7-5024-4438-9

I. 金… II. 北… III. 冶金—文集 IV. TF—53

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 004731 号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 postmaster@cnmip.com.cn

责任编辑 张 卫 李 雪 美术编辑 李 心 版式设计 张 青

责任校对 符燕蓉 刘 倩 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-4438-9

北京百善印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2008 年 1 月第 1 版;2008 年 1 月第 1 次印刷

210mm×285mm;28 印张;923 千字;435 页;1—1000 册

88.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100711) 电话:(010)65289081

(本书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

## 冶金工业出版社部分图书推荐

| 书 名                     | 作 者                  | 定价(元)  |
|-------------------------|----------------------|--------|
| 超细晶钢——钢的组织细化理论与控制技术     | 翁宇庆                  | 188.00 |
| 功能陶瓷显微结构、性能与制备技术        | 殷庆瑞 祝炳和              | 58.00  |
| 新材料概论                   | 谭 毅 李敬锋              | 89.00  |
| 金属材料学                   | 吴承建                  | 32.00  |
| 合金相与相变                  | 肖纪美 主编               | 37.00  |
| 现代材料表面技术科学              | 戴达煌                  | 99.00  |
| 材料加工新技术与新工艺             | 谢建新 等                | 26.00  |
| Ni-Ti 形状记忆合金在生物医学领域的应用  | 杨大智 等著               | 33.00  |
| 金属固态相变教程                | 刘宗昌                  | 30.00  |
| 二元合金状态图集                | [日]长崎诚三 平林真 著 刘安生 译  | 38.00  |
| 金刚石薄膜沉积制备工艺与应用          | 戴达煌 周克崧              | 20.00  |
| 金属凝固过程中的晶体生长与控制         | 常国威 王建中              | 25.00  |
| 复合材料液态挤压                | 罗守靖                  | 25.00  |
| 陶瓷材料的强韧化                | 穆柏春 等                | 29.50  |
| 超磁致伸缩材料制备与器件设计          | 王博文                  | 20.00  |
| Ti/Fe 复合材料的自蔓延高温合成工艺及应用 | 邹正光                  | 16.00  |
| 金属电磁凝固原理与技术             | 张伟强                  | 20.00  |
| 连续挤压技术及其应用              | 钟 毅                  | 26.00  |
| 有序金属间化合物结构材料物理金属学基础     | 陈国良(院士) 等            | 28.00  |
| 材料的结构                   | 余永宁 毛卫民              | 49.00  |
| 金属材料的海洋腐蚀与防护            | 夏兰廷 等                | 29.00  |
| 粉末冶金实用工艺学               | 张华诚                  | 90.00  |
| 材料评价的分析电子显微方法           | [日]进藤大辅 及川哲夫 著 刘安生 译 | 38.00  |
| 耐磨高锰钢                   | 张增志                  | 45.00  |
| 矿山废料胶结充填                | 周爱民                  | 45.00  |
| 非金属矿加工技术与应用手册           | 郑水林                  | 119.0  |
| 硫化铜矿的生物冶金               | 李宏煦                  | 56.00  |
| 汉英英汉连续铸钢词典              | 千 勇                  | 65.00  |
| 冶金建设工程技术                | 李慧民                  | 30.00  |
| 贵州地质遗迹资源                | 武国辉 等                | 98.00  |
| 泡沫浮选                    | 龚明光                  | 30.00  |
| 矿井风流流动与控制               | 王海宁                  | 30.00  |
| 铁矿石取制样及物理检验             | 应海松 李斐真              | 59.00  |
| 电法勘探教程                  | 程志平                  | 27.00  |

# 编 委 会

(以姓氏笔画为序)

|     |     |     |     |     |     |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 主 任 | 朱继民 |     |     |     |     |
| 副主任 | 干 勇 | 孙传尧 | 张功焰 | 张兆祥 | 李成江 |
|     | 施 设 | 徐金悟 | 屠海令 |     |     |
| 委 员 | 尹怡欣 | 王 臣 | 王 莹 | 王忠实 | 车小奎 |
|     | 卢世钢 | 田志凌 | 石力开 | 刘 浏 | 刘水洋 |
|     | 刘援朝 | 孙冬柏 | 孙泽明 | 许晓东 | 张 群 |
|     | 张立诚 | 李兵役 | 李新创 | 沈安东 | 沙永志 |
|     | 邱定蕃 | 周德林 | 金永春 | 段东平 | 胡雄光 |
|     | 赵 沛 | 钱 凯 | 钱 雷 | 康永林 | 傅祖明 |
|     | 彭怀生 | 董 哲 | 谢建新 | 谭雪峰 | 尉克俭 |
|     | 薛乃彦 |     |     |     |     |
| 编 辑 | 王 莹 | 金永春 |     |     |     |

## 第九届北京冶金青年优秀 科技论文获奖名单

### 一等奖:

- 何发钰 孙传尧等 《磨矿介质对方铅矿表面性质和浮选行为的影响》  
竺维春 《首钢高炉多煤种混喷的生产实践》  
沈学静 严月祥等 《飞行时间质谱在莱钢4号转炉炉气分析中的应用》  
杨永奇 《热风炉自动燃烧系统的研究与应用》

### 二等奖:

- 刘建军 《工业硅熔炼过程中的节能措施》  
魏晨晖 谭跃华 《现代锥型穿孔机的电气控制技术及应用》  
杨伟强 《首钢迁钢公司210 t转炉计算机炼钢系统的应用》  
闫世凯 刘景辉等 《浆料加压氢还原制备金属粉末研究进展》  
于旭光 《纳米MoS<sub>2</sub>的摩擦学性能研究》  
王民庆 王凯等 《2.6NiCrMoV钢中Ni和Sn的非平衡晶界共偏聚》  
王肇中 汪旭光等 《测试工业炸药做功能力的方法——弹道抛体法》  
董书革 郎平振等 《影响复摆颚式破碎机传动质量的肘板纯滚动力学条件》  
王 伟 《方坯连铸机自动浇铸控制系统》  
王海风 郭培民等 《高炉渣中非晶态及晶态含量的定量分析》  
王会杰 李安华等 《烧结Nd-Fe-B磁体断裂及强度分析》  
徐 萌 张建良等 《含碳球团的还原熔分过程和显微分析》

### 三等奖:

- 王凤娥 《化学氢化物催化水解供氢技术》
- 曹朝真 张玉柱等 《全印度粉烧结可行性研究》
- 李东涛 郑保国等 《首钢提高焦炭质量,降低生产配煤成本的实践》
- 耿 超 《步进式加热炉汽化冷却系统的节能设计》
- 陈 涛 李高基等 《连铸结晶器浸入式水口吹氩技术水模型研究》
- 李菲菲 刘志鹏等 《大型钢铁企业规划环境影响评价研究》
- 赵春丽 肖 莹等 《钢铁行业建立循环经济型企业初探》
- 牛永吉 陈国钧 《音频磁头芯片用合金的性能要求》
- 黄玉森 张竑茜 《OPA-100 金属原位分析仪应用中的问题探讨》
- 贾 雷 费 庆等 《基于系统辨识的热连轧 HAGC 控制模型的研究》
- 宋道锋 马维理等 《首秦 4300 mm 宽厚板轧机的自动化控制系统》
- 余 兴 李小佳等 《氩内标法在辉光放电质谱中的应用》
- 周 卫 《首秦 1 号烧结机布料均匀状态模型的研究》
- 余广炜 廖洪强等 《钢铁企业温室气体减排概述》

## 序 言

我国冶金工业自改革开放以来,取得了突飞猛进的发展,2006年我国的钢铁产量达到了4.2亿吨,2007年预计达到4.9亿吨,约占全球粗钢产量的36%。北京金属学会广大科技工作者积极投身于冶金发展的实践,取得显著成果。为全面展示近两年来在京冶金青年工作者所获得的成果,并便于交流与借鉴,现将征集的冶金青年参评的全部论文汇编成集出版。今年学会从包括采选矿、冶炼工艺和装备、材料研发、节能环保、自动化与分析检验领域的90篇论文中,评选出了一等奖论文4篇、二等奖论文12篇和三等奖论文14篇。在此,学会向获奖论文的作者和所属单位致以衷心的祝贺!

当前我国钢铁行业正在学习、贯彻党的十七大精神,深入贯彻落实科学发展观。党的十七大提出确保到2020年实现全面建成小康社会的奋斗目标,在转变发展方式和优化结构、提高效益、降低消耗、保护环境的基础上,实现人均国内生产总值到2020年比2000年翻两番。钢铁工业作为国民经济的重要基础产业和实现工业化的支撑产业,在相当长的时间里,将继续保持稳定增长的发展趋势。这为北京金属学会的组织和冶金工作者,包括青年冶金工作者,提供了继续改革创新、努力奋斗和展现聪明才智的大好时机,他们必将为此做出重要贡献。

北京金属学会学术工作委员会

2007年11月

# 目 录

## 综合评述

|                               |     |     |      |      |
|-------------------------------|-----|-----|------|------|
| 磨矿环境对硫化矿物浮选的影响 .....          | 何发钰 | 孙传尧 | 宋 磊  | (3)  |
| 粉碎机构学的形成 研究的内容和发展前景 .....     | 董书革 | 饶绮麟 |      | (13) |
| 矿山企业清洁生产审核实践和研究 .....         | 刘志鹏 | 李菲菲 | 张六零  | (17) |
| 钢铁行业建立循环经济型企业初探 .....         | 赵春丽 | 肖 莹 | 张六零等 | (21) |
| 大型锻压设备的发展趋势 .....             | 王 震 | 李占云 | 林怀峰  | (26) |
| 钢铁企业温室气体减排概述 .....            | 余广炜 | 廖洪强 | 唐丹平  | (29) |
| 大型钢铁企业规划环境影响评价研究 .....        | 李菲菲 | 刘志鹏 | 张六零  | (33) |
| 循环经济理念在工业园区规划环境影响评价中的应用 ..... | 刘志鹏 | 李菲菲 | 张六零  | (37) |

## 采、选、冶工艺研究

|                                     |     |     |      |       |
|-------------------------------------|-----|-----|------|-------|
| 乳化剂种类与乳化炸药压力减敏关系研究 .....            | 王尹军 | 汪旭光 | 吴红波  | (43)  |
| 散装乳化炸药技术在煤矿防治冲击地压中的应用 .....         | 龚 兵 | 宋锦泉 | 王肇中等 | (48)  |
| 磨矿介质对方铅矿表面性质和浮选行为的影响 .....          | 何发钰 | 孙传尧 | 宋 磊  | (51)  |
| 老鸦冲铜矿矿石室内可浸性试验研究 .....              | 龙 涛 | 余 斌 |      | (56)  |
| 氮冷 $\phi 660$ mm 铸锭偏析及均匀化工艺模拟 ..... | 田玉亮 | 董建新 | 许根国等 | (59)  |
| 超声波清洗对方铅矿、闪锌矿和黄铁矿的影响 .....          | 陈经华 | 孙传尧 |      | (65)  |
| 化学氢化物催化水解供氢技术 .....                 |     | 王凤娥 |      | (70)  |
| 从钴铜矿浸出液中萃取—电积铜 .....                | 刘 斌 | 王瑞梅 |      | (76)  |
| 排土场泥石流治理措施分析 .....                  |     | 董智杭 |      | (79)  |
| 全印度粉烧结可行性研究 .....                   | 曹朝真 | 张玉柱 | 李振国等 | (84)  |
| 首钢4号高炉风口焦炭取样分析研究 .....              | 王冬青 | 王自亭 | 王春生等 | (87)  |
| 改善焦炭质量技术 .....                      | 张振国 | 邱冬英 | 包向军等 | (92)  |
| 低温下碳气化反应的动力学研究 .....                | 张殿伟 | 郭培民 | 赵 沛  | (96)  |
| 低温下碳还原氧化铁的催化机理研究 .....              | 郭培民 | 赵 沛 | 张殿伟  | (101) |
| 飞行时间质谱在莱钢4号转炉炉气分析中的应用 .....         | 沈学静 | 严月祥 | 付 博等 | (105) |

## 节能减排与环保技术

|                                 |              |       |
|---------------------------------|--------------|-------|
| 工业硅熔炼过程中的节能措施 .....             | 刘建军          | (111) |
| 首钢提高焦炭质量,降低生产配煤成本的实践 .....      | 李东涛 郑保国 吴继扬等 | (115) |
| 首钢高炉多煤种混喷的生产实践 .....            | 竺维春          | (120) |
| 铁前系统 CO <sub>2</sub> 减排措施 ..... | 王金花          | (123) |
| 高炉喷吹废塑料颗粒输送管道压损的研究 .....        | 庞建明 龙世刚 汪志全等 | (128) |

|                         |     |       |
|-------------------------|-----|-------|
| 步进式加热炉汽化冷却系统的节能设计 ..... | 耿 超 | (133) |
|-------------------------|-----|-------|

## 连铸与轧制工艺研究

|                           |             |       |
|---------------------------|-------------|-------|
| 连铸结晶器浸入式水口吹氩技术水模型研究 ..... | 陈 涛 李高基 金善孝 | (139) |
| 浅谈低温轧制控制技术 .....          | 张华东         | (144) |

## 材料研究与开发

|                                                                 |              |       |
|-----------------------------------------------------------------|--------------|-------|
| 纳米 $\text{MoS}_2$ 的摩擦学性能研究 .....                                | 于旭光          | (151) |
| 熔盐电解制备稀土铝合金的研究 .....                                            | 于旭光 邱竹贤      | (156) |
| $\text{SiC}_w$ 增强 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 基惰性阳极材料力学性能研究 ..... | 张淑婷 马江虹 于月光等 | (161) |
| 薄层钝化纳米铝及其特性研究 .....                                             | 马江虹 于月光 曾克里等 | (166) |
| 35 K 钢的动态再结晶模型研究 .....                                          | 史志远 马长文      | (170) |
| 2.6NiCrMoV 钢中 Ni 和 Sn 的非平衡晶界共偏聚 .....                           | 王民庆 王 凯 邓 群等 | (173) |
| Q370q 桥梁用钢焊接热影响区组织性能的研究 .....                                   | 陈延清 杜则裕 张飞虎等 | (178) |
| 温度对 10Ni5CrMoV 钢动态断裂韧度的影响研究 .....                               | 高怡斐 吴伯群 白新房等 | (185) |
| 烧结 Nd-Fe-B 磁体断裂及强度分析 .....                                      | 王会杰 李安华 李岫梅等 | (190) |
| 预合金粉末在金刚石工具中的应用 .....                                           | 申 思 宋月清 汪礼敏等 | (197) |
| 液相沉淀法制备超细 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 粉体的研究 .....                   | 刘宇慧 汪礼敏 张景怀  | (203) |
| 水热处理对微弧氧化医用钛表面形貌和结构的影响 .....                                    | 庞鹏沙 李 卫 杨中元等 | (208) |
| 浆料加压氢还原制备金属粉末研究进展 .....                                         | 闫世凯 刘景辉 张景怀  | (213) |
| TA15(ELI) 钛合金厚板损伤容限性能研究 .....                                   | 范荣辉 朱 明 惠松晓等 | (219) |
| 铜镍合金在我国实海海域的局部腐蚀 .....                                          | 赵月红 林乐耘 崔大为  | (224) |
| Mg-Y-Nd-Zr 合金加工工艺与组织演化的研究 .....                                 | 马志新 李德富 李彦利  | (232) |
| FeNi 系坡莫合金的研究开发最新进展 .....                                       | 牛永吉 桑 灿 李振瑞等 | (237) |
| 音频磁头芯片用合金的性能要求 .....                                            | 牛永吉 陈国钧      | (242) |
| 高平直度薄钢带残余应力分析 .....                                             | 翟向天 张 荣 高 勇等 | (247) |
| Fe-Ni42 合金带材表面缺陷研究 .....                                        | 方 威 杨志刚      | (252) |
| 一种抗高温氧化涂料在铁镍钴合金上的应用研究 .....                                     | 王修宾          | (256) |
| 上转换发光材料表面硅化及其表征 .....                                           | 崔黎黎 范慧俐 徐晓伟等 | (260) |

## 冶金分析研究

|                                       |              |       |
|---------------------------------------|--------------|-------|
| ICP-AES 法测定铜阳极泥中 As 含量的不确定度的评定 .....  | 陈殿耿 李华昌 于 力  | (267) |
| ICP-AES 法同时测定铝土矿中的铝、硅、铁、钛、钙、镁和锰 ..... | 阮桂色          | (270) |
| 火焰原子吸收光谱法测定钴酸锂中镁 .....                | 姜求韬          | (273) |
| 氢化物发生-原子荧光光谱法测定高纯锌中砷、锑、铋 .....        | 陈殿耿 李华昌      | (276) |
| OPA-100 金属原位分析仪应用中的问题探讨 .....         | 黄玉森 张站茜      | (279) |
| X 射线衍射仪激光定位成像技术的应用 .....              | 李 琪 罗家明 刘晓岚等 | (283) |
| 影响复摆颚式破碎机传动质量的肘板纯滚动力学条件 .....         | 董书革 郎平振 饶绮麟  | (286) |
| 测试工业炸药做功能力的方法——弹道抛体法 .....            | 王肇中 汪旭光 李国仲等 | (289) |
| 辉光放电质谱法分析不锈钢时的干扰校正及多元素测定 .....        | 余 兴 李小佳 王海舟  | (293) |

|                         |              |       |
|-------------------------|--------------|-------|
| 氩内标法在辉光放电质谱中的应用 .....   | 余 兴 李小佳 王海舟  | (302) |
| 高炉渣中非晶态及晶态含量的定量分析 ..... | 王海风 郭培民 张春霞等 | (314) |
| 含碳球团的还原熔分过程和显微分析 .....  | 徐 萌 张建良 孔令坛等 | (318) |
| 汽化冷却烟道 A 检探讨 .....      | 张凤坡 张学锋 李玉芬  | (322) |

## 冶金设备设计与自动化

|                                  |              |       |
|----------------------------------|--------------|-------|
| 基于时间序列分析的水轮机叶片动态参数识别 .....       | 仇培强 柳亦兵      | (331) |
| 地面站自动控制系统设计 .....                | 王军忠 许志壮      | (335) |
| MEF 移动式乳胶基质制备站 .....             | 龚 兵 熊代余 李国仲等 | (339) |
| PLC 在乳化炸药自动化连续生产线中的设计与应用 .....   | 臧怀壮          | (342) |
| 参数自调整 PID 控制器在液位自动控制系统中的应用 ..... | 王 伟          | (345) |
| 首秦 1 号烧结机布料均匀状态模型的研究 .....       | 周 卫          | (348) |
| Matlab 在烧结专家系统中的应用 .....         | 李亮举          | (352) |
| 高炉无钟布料炉料分布模型的研究与开发 .....         | 吴 建          | (356) |
| 专家系统与神经网络在高炉热模型中的应用 .....        | 王洪庚          | (360) |
| 方坯连铸机自动浇铸控制系统 .....              | 王 伟          | (364) |
| 中厚板温度场模型 .....                   | 何凌云          | (367) |
| 基于 ZIGBEE 技术的无线抄表系统 .....        | 黄轶群          | (369) |
| 现代锥型穿孔机的电气控制技术的应用 .....          | 魏晨晖 谭跃华      | (373) |
| 克林贝格摆线齿锥齿轮齿面方程及图形仿真 .....        | 李 巍 李剑锋 王青云  | (377) |
| 基于支持向量机的钢淬透性预测模型分析与应用 .....      | 郭 辉 王 玲      | (382) |
| 河北宣化钢铁有限公司高速线材加热炉自动化控制系统 .....   | 杨国平          | (388) |
| 基于聚类算法的 RBF 网络在漏钢预报中的应用 .....    | 张 琳          | (395) |
| 基于系统辨识的热连轧 HAGC 控制模型的研究 .....    | 贾 雷 费 庆 于湘涛  | (398) |
| 首钢迁钢公司 210 t 转炉计算机炼钢系统的应用 .....  | 杨伟强          | (402) |
| 热风炉自动燃烧系统的研究与应用 .....            | 杨永奇          | (407) |
| 首秦 4300 mm 宽厚板轧机的自动化控制系统 .....   | 宋道锋 马维理 任绍峰  | (414) |
| 基于嵌入式开发的车辆定位系统 .....             | 于 慧 徐 鹏 鲁 振  | (420) |
| 基于嵌入式系统的家庭服务机器人设计与实现 .....       | 鲁 振 王志良 韩茂琨  | (424) |
| 基于支持向量机的多分词混合特征挖掘的文本分类研究 .....   | 李 洋 王志良      | (428) |

# 综合评述

---



# 磨矿环境对硫化矿物浮选的影响<sup>①</sup>

何发钰<sup>①②</sup> 孙传尧<sup>②</sup> 宋磊<sup>②</sup>

(① 东北大学资源与土木工程学院 沈阳 110004; ② 北京矿冶研究总院 北京 100044)

**摘要** 论述了国内外关于磨矿环境对硫化矿物表面形态与性质、矿浆化学性质及其浮选行为的影响。在硫化矿物的磨矿-浮选体系中,磨矿过程是一个复杂的物理、化学和物理化学过程,存在着力学、电化学和机械力化学等多种作用因素,共同影响着硫化矿物的表面形态与性质、矿浆的溶液化学性质和硫化矿物的浮选行为。通过改变磨矿介质和在磨机中添加药剂等多种方式调控磨矿环境,可使硫化矿物的浮选分离得到改善。

**关键词** 硫化矿物 磨矿环境 浮选

## Influence of Grinding Environment on Flotation of Sulfide Minerals

He Fayu<sup>①②</sup> Sun Chuanyao<sup>②</sup> Song Lei<sup>②</sup>

(① Northeastern University, Shenyang, 110004; ② Beijing General Research Institute of Mining and Metallurgy, Beijing, 100044)

**Abstract** It's described the influence of grinding environment on the surface morphology and property, the chemical property of pulp and its flotation behavior of sulfide minerals at home and abroad. During grinding of sulfide minerals, the factors of mechanics, electrochemistry, and mechano-chemistry etc., affect the surface morphology and property, the chemical property of pulp and the flotation behavior of sulfide minerals, by complicated physical, chemical and physicochemical interactions. Controlling grinding environment by changing grinding medium, adding reagents into the mill and so on can improve separation effect of flotation of sulfide minerals.

**Keywords** grinding environment, flotation, sulfide mineral

浮选的发展已有一百多年的历史,至今浮选仍然是硫化矿、某些非金属矿和氧化矿的一种高效分离富集手段。磨矿作为浮选前的一道必备工序对矿物的浮选有着非同寻常的意义。但磨矿过程是一个复杂的物理、化学及物理化学过程,其对矿物的主要影响包括:粒度的变化、表面性质的变化、晶体结构的变化、溶液化学性质的变化以及细磨引起的问题等。

### 1 磨矿环境中的电化学作用及其对矿物浮选行为的影响

矿物浮选体系是一个多相的多化学反应的流体动力学体系,在矿物、磨矿介质、矿浆中的溶解氧和浮选药

剂之间将发生不同类型的反应,矿物与溶液组分之间的物理化学反应以及矿粒与气泡之间的物理反应决定了浮选指标的优劣。

矿物的表面性质决定了矿物的可浮性及其分选效果,而硫化矿物的表面性质则主要受磨矿环境的影响和控制,包括硫化矿和脉石连生颗粒的解离度、硫化矿和脉石的过度泥化程度、磨矿中产出的硫化矿颗粒的形貌以及磨矿介质对硫化矿浮选的特殊影响等。在此领域的理论研究和工业实践均取得了重要进展。

#### 1.1 电化学作用模型

大多数的硫化矿物都是良好的半导体,现已认识到

① 基金项目:国家自然科学基金重点资助项目(50234010);国家基础研究重大项目前期研究专项资助项目(2001CCA03100)。

② 作者简介:何发钰,男,1968年生,江西赣州人,东北大学博士研究生,北京矿冶研究总院研究员。电话:010-88399009,通信地址:北京市西直门外文兴街1号,邮编:100044。

硫化矿物的浮选是一个电化学过程,电化学技术已被应用于控制硫化矿物的浮选和研究磨矿环境对矿物表面性质的影响。

硫化矿磨矿浮选体系是一个复杂的体系,各种硫化矿物以及磨矿介质在矿浆中的表面静电位(腐蚀电位)不相同。总的说来,硫化矿矿浆体系中钢介质的表面静电位最低,黄铁矿的表面静电位相对最高。因此,硫化矿物之间以及矿物与磨矿介质之间相互接触时,就会由于表面电位的差异形成腐蚀电偶。磨矿介质、硫化矿物以及磨矿介质与硫化矿物、不同硫化矿物之间的局部电池和伽伐尼电偶作用模型<sup>[1~3]</sup>分别如图1与图2所示。

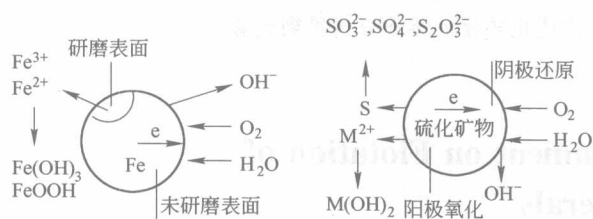


图1 铁介质及硫化矿物自身形成的局部电池

Fig.1 Model of local cell of iron media and sulfide minerals during grinding

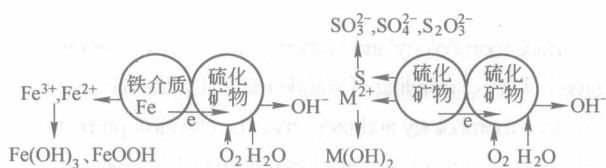


图2 铁介质与硫化矿物及不同硫化矿物之间形成的Galvanic电偶

Fig.2 Schematic presentation of galvanic interactions occurring among sulfide minerals and grinding media and different sulfide minerals during grinding

在硫化矿磨矿-浮选体系中,发生在磨矿介质表面和硫化矿物表面的阳极氧化和阴极还原反应方程式<sup>[1~4]</sup>,在磨矿介质表面有:

阳极氧化:



阴极还原:



在硫化矿物表面有:

阴极还原:



阳极氧化:



## 1.2 磨矿介质的磨损与磨蚀

磨矿介质的总磨损包括冲击磨损、磨蚀磨损和腐蚀磨损。研磨含硫化矿物的矿石时,由磨矿介质自身形成的局部电池、磨矿介质和硫化矿物之间的电耦合造成的腐蚀磨损尤其严重,其产物对硫化矿物浮选带来的影响不容忽视。

球、棒等磨矿介质的磨损主要分为机械磨损和化学腐蚀两大类。影响机械磨损的因素包括钢球、衬板的材质、球的重量、磨机工作条件、给料和产品的粒度分布、矿石硬度、矿浆温度等。影响介质化学腐蚀速度的因素有:介质的化学成分及物理性质、矿浆的化学成分及性质、被磨物料的物质组成及性质。

腐蚀磨损主要是由研磨介质和硫化矿物之间的电偶造成的,存在氧的情况下,研磨含硫化矿多的矿石时,腐蚀磨损尤其严重。研究表明,磨掉的金属微粒与电活性矿物的相互作用在腐蚀磨损中似乎起着重要的作用。在高碱(pH>11)条件下,钢球的化学腐蚀作用很小,当pH值在7~10时化学腐蚀最大。磨矿介质阳极氧化反应产生的金属铁离子将形成金属氢氧化物。对浮选来说,铁介质的腐蚀产物无论是形成Fe(OH)<sub>3</sub>还是FeOOH,对硫化矿的可浮性都将带来重要影响<sup>[4~8]</sup>。

在方铅矿和闪锌矿等硫化矿磨矿-浮选体系中,同时存在局部电池和伽伐尼电偶作用,无论是低碳钢钢球还是铁镍合金钢球,其静电位均比硫化矿物低很多,表明在磨矿过程中伽伐尼电偶的形成将导致较剧烈的阳极氧化反应发生于钢球表面,同时氧将在静电位较高的硫化矿物表面还原。尽管在电偶中钢球的氧化会削弱硫化矿物自身的氧化,但由于钢球的氧化产物Fe(OH)<sub>3</sub>在矿物表面的罩盖,对硫化矿物的可浮性将带来负面的影响。另外,高pH值下钢球的自身氧化产物有利于减少钢球消耗。钢球在磨矿过程中的自身氧化产物Fe(OH)<sub>3</sub>或者FeOOH,在球体的罩盖在一定程度上对钢球的磨损有“钝化”作用<sup>[9]</sup>。

针对铁介质磨矿后的方铅矿、磁黄铁矿、黄铁矿和黄铜矿的表面产物及其对矿物可浮性影响的研究表明,在方铅矿表面有FeOOH,Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>,FeSO<sub>4</sub>和Pb(OH)<sub>2</sub>存在,在黄铁矿表面有Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>,FeOOH,FeO,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,FeSO<sub>4</sub>出现,在磁黄铁矿表面有羟基氧化铁和硫酸铁覆盖,在黄铜矿表面有硫酸盐、硫代硫酸盐和Fe(OH)<sub>3</sub>的薄层<sup>[10]</sup>。借助FTIR在硫化矿物的表面发现了黄原酸铁。试验表明,采用铁介质磨矿时,由于组成矿物的金属离子的氧化产物和铁介质的氧化产物的共同影响,矿

物表面的亲水性被加强,方铅矿、黄铁矿、磁黄铁矿和黄铜矿的可浮性则均降低。并且发现磨矿环境中铁介质与硫化矿物接触形成电偶时,羟基氧化铁在硫化矿物表面比硫酸铁的罩盖层厚度要厚,进一步说明对硫化矿物浮选产生影响,取决定性作用的是羟基氧化铁而非硫酸铁。

不同磨矿介质与不同磨矿方式,磨矿介质的磨损状况、氧化作用及其产物对硫化矿物浮选的影响也不完全一样。另外,自磨和球磨对硫化矿物浮选的影响也不尽相同。

合金钢、低碳钢和铸铁之类的磨矿介质会对硫化矿物的浮游性产生有害影响,其主要取决于接触时间、电介质的电导率、氧的存在与否以及与金属矿物相关的电化学活性等因素。磨矿介质对黄铜矿浮游性的不良影响与接触的金属材料(阳极铁)的溶解程度有关,黄铜矿表面预先与合金钢球介质接触,出现的氧及氢氧化铁会改变矿物的化学特性,存在于磨矿介质-矿物之间的电相互作用对黄铜矿浮游性的影响是永久的,捕收剂浓度足够高时,在矿物表面上初始吸附的黄原酸盐薄膜,可以有效地防止后续的氧及氢氧化铁在矿物表面的吸附和沉积,将有助于降低上述的有害影响;采用马氏铁、奥氏铁、低碳钢等作为磨矿介质时,它们与磁黄铁矿的电位相比较顺序为:磁黄铁矿>奥氏铁>马氏铁>低碳钢,当磨矿介质与磁黄铁矿发生电化学作用时,其总是作为阳极,而硫化矿物总是作为阴极。

对于干式球磨、湿式球磨条件下磨矿介质磨损的研究表明,干式研磨将产生绝对的磨蚀磨损;湿式研磨既有磨蚀磨损也有腐蚀磨损,在无硫化矿的情况下磨矿,磨蚀磨损起着主要作用。同时,矿浆的流变性也影响到这种磨损。在硫化矿存在的情况下,腐蚀磨损的作用十分明显。

### 1.3 局部电池和伽伐尼电偶作用与硫化矿物浮选

(1) 不同的硫化矿物具有不同的氧化速度,将对硫化矿物(石)的可浮性产生影响。硫化矿物表面的适度氧化是进行浮选的重要条件之一,适度的氧化犹如活化剂能促进矿物的浮选,但深度氧化往往恶化浮选。对促进硫化矿物浮选的氧化机理,比较一致的认识是在硫化矿物的表面生成了 $S^0$ 或形成了缺金属的富硫表面,增加了矿物表面的疏水性和天然可浮性,促进了矿物表面与捕收剂的作用。

在磨矿过程中各种硫化矿物在碱性介质中的氧化速度,按递减顺序排列为:铜蓝>黄铜矿>黄铁矿>斑铜矿>闪锌矿>辉铜矿<sup>[11]</sup>。根据硫化矿物表面对 $S^{2-}$ 氧化的催化作用的强弱,又间接获得另一序列:磁黄铁

矿>方铅矿>黄铜矿>黄铁矿>辉钼矿。文献[12,13]相继报道了硫化矿物氧化速度的不同顺序。为利用不同硫化矿物的氧化速度的差异进行浮选,有人建议在方铅矿磨矿时加还原剂<sup>[11]</sup>,如 $Na_2S$ ,以防止新鲜矿物表面的过早氧化, $Na_2S$ 的添加量应保持使其在分级及溢流中仍稍有剩余,当矿物进入浮选时,开始按氧化速度的快慢,顺次与捕收剂作用,达到分选的目的。显然方铅矿可较早浮起。

黄铜矿在还原环境中磨矿后显示出弱的天然可浮性,而方铅矿和闪锌矿在还原环境下磨矿后则不具有天然可浮性<sup>[14,15]</sup>。适度氧化有利于方铅矿、黄铜矿与黄铁矿分离浮选。选择磨矿环境从而控制铅和铁的氧化产物,可以获得方铅矿浮选以及方铅矿与黄铁矿浮选分离的最佳效果。黄铜矿表面氧化后形成缺金属表面有利于黄铜矿的浮选。由于黄铜矿表面溶解产生的铜离子活化了黄铁矿,从而影响了两者的浮选分离。

通过热力学计算和电化学分析等方法研究了多种硫化矿物在不同环境中的氧化情况为:方铅矿、闪锌矿、黄铁矿和黄铜矿等硫化矿物在酸性及低电位条件下,可氧化生成疏水性的元素 $S^0$ ;在碱性、强氧化条件下,会生成 $S_2O_3^{2-}$ 、 $SO_4^{2-}$ 及金属氧化物等亲水性物质。通过电化学方法调节硫化矿物的氧化还原气氛可以实现硫化矿物的无捕收剂浮选和电位调控浮选<sup>[16]</sup>。

(2) 磨矿-浮选环境中硫化矿物表面性质的变化对硫化矿物的浮选行为的影响。多种现代分析测试技术被广泛应用于硫化矿物浮选电化学理论的研究,揭示了硫化矿物表面氧化与性质变化的反应历程和表面分子结构、键合状态等性质,解释了浮选药剂在硫化矿物表面的作用机理,提出了硫化矿物浮选的微观机理和微观模型<sup>[17~20]</sup>。

在常规的硫化矿磨矿-浮选体系中,电偶腐蚀对硫化矿物浮选的影响包括两个方面:一是降低硫化矿物的混合电位;二是铁氧化产物 $Fe(OH)_3$ 等罩盖硫化矿物表面;其对浮选的影响可概括为三个方面:一是改变硫化矿物的混合电位,二是氧化产物的罩盖,三是降低硫化矿物浮选分离的选择性差异<sup>[21~28]</sup>。

在铁介质-硫化矿物的电偶腐蚀中,铁总是作为阳极发生氧化反应。阳极氧化的铁离子扩散到作为阴极的磁黄铁矿、黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿和方铅矿等矿物表面,与阴极反应(氧还原)产生的 $OH^-$ 形成铁的羟基络合物沉淀并吸附在硫化矿物表面,这是影响硫化矿物可浮性的重要原因。XPS等分析表明铁氢氧化物在硫化矿物表面上的吸附量随硫化矿物的电化学活性增大而减小,即在呈电化学惰性的硫化矿物表面铁氢氧化物吸附量大。

在水溶液中以黄铁矿的静电位最高,其次是黄铜矿,静电位较低的是方铅矿和闪锌矿。因此,在黄铁矿同其他硫化矿物相互接触形成腐蚀电偶时,总是黄铁矿作为阴极,在其表面发生以氧气还原为主的阴极过程,而其他硫化矿物作为阳极,发生氧化反应。研究发现,黄铁矿同其他矿物接触时的混合电位比黄铁矿单电极电位低,比其他矿物的单电极电位高。其他硫化矿物共存时也有类似的规律。产生这一现象的原因是:当两矿物相互接触时,由于腐蚀电偶产生的腐蚀电流较大,随之产生电化学极化,这就使开始的电位值相对于阴极矿物的单电极静电位下降较大,而后两矿物间的电化学腐蚀减弱,电位值缓慢增大,几分钟后达到一个接近于阴极矿物静电位的稳定值;在黄药溶液中,硫化矿物单矿物的静电位代表了黄药在矿物表面电化学反应的电位,黄铁矿在黄药溶液中的静电位接近于黄药氧化为双黄药的电位( $E_{X_2/X^-}$ ),而其他硫化矿物的静电位为生成黄原酸盐时的电位。当其他硫化矿物同黄铁矿接触后放入黄药溶液中,电位值相对于黄铁矿单一电极的静电位下降幅度很大,然后再上升并最终接近黄铁矿电极的静电位。这表明开始是在其他硫化矿物表面进行生成黄原酸盐的反应,然后在黄铁矿表面进行生成双黄药的反应。当反应进行后,不存在电子转移,电偶极达到一个稳定的电位值。因此,呈电化学活性的硫化矿物在发生电偶腐蚀时作阳极,氧化反应被强化,有利于与捕收剂反应的进行,其可浮性得到改善;反之,呈电化学惰性的硫化矿物在发生电偶腐蚀时作阴极,一方面氧气在它们表面发生还原反应而受到阴极极化,阻碍与黄药的电化学反应,另一方面阳极氧化产生的金属离子扩散到阴极矿物表面与  $OH^-$  生成金属氢氧化物吸附,又增大了阴极矿物的亲水性。因而,阴极矿物的可浮性受到抑制。

采用玻璃球磨、瓷球磨、不锈钢球磨和铁球磨,干磨和湿磨、自磨和常规铁介质等磨矿时,硫化矿物的表面化学和电化学反应及其产物均不尽相同,其浮选行为也存在很大的差别<sup>[29]</sup>。

从流变学的角度探讨干法和湿法球磨对粉料粒子的形貌和级配产生的影响时发现,湿磨的效率优于干磨,但干磨的粒形更为圆整。采用非铁介质磨矿时,硫化矿物形成了缺金属表面或在矿物表面生成了  $S^0$  或多聚硫,增强了硫化矿物的疏水性,有利于硫化矿物的无捕收剂浮选,或可促进捕收剂在矿物表面的吸附,提高硫化矿物的可浮性;采用铁介质磨矿时,铁的羟基络合物沉淀并吸附在硫化矿物表面使矿物表面亲水性加强,降低了硫化矿物的可浮性。

在铁介质湿磨条件下,硫化矿物颗粒表面形成了大量的特殊区域(如氢氧化物、氧化物、硫酸盐的罩盖层

区),其表面更光滑、氧化程度深;而干磨时,硫化矿物颗粒则形成了大量表面晶格缺陷,硫化矿物表面不存在氢氧化物、氧化物或硫酸盐,颗粒表面较粗糙,活性更强,可以促进颗粒表面离子的溶解和浮选药剂在矿物表面的吸附以及矿物颗粒与气泡的附着。分析干磨的浮选精矿和湿磨的浮选尾矿发现,干磨浮选精矿中硫化矿物表面的铁离子几乎都以硫化铁的形式存在,而湿磨尾矿中未上浮的硫化矿物颗粒表面均罩盖了一层稳定的羟基铁络合物。

相对于常规的铁介质磨矿而言,采用自磨的硫化矿物颗粒更圆整,表面较光滑,自磨可以避免磨矿介质和硫化矿物之间产生电化学腐蚀及其对硫化矿物浮选的影响,因而有利于改善硫化矿物的浮游性,使硫化矿物的浮选速率、浮选分离的选择性和回收率得以提高。

## 2 矿浆化学性质变化及其对硫化矿浮选行为的影响

矿浆的化学性质主要由磨矿-浮选的环境决定,并影响着硫化矿物的浮选行为和硫化矿浮选分离的结果。

采用玻璃球磨、瓷球磨和不锈钢球磨磨矿时,黄铜矿的矿浆电位约为 300 mV,方铅矿的矿浆电位在 250~350 mV 范围内,可以实现两者的自诱导浮选;而采用铁球磨磨矿时,黄铜矿的矿浆电位则在 -300~-400 mV 范围内,方铅矿矿浆电位则在 -250~-350 mV 范围内。若将硫化钠等强还原剂添加在瓷球磨磨矿中,方铅矿与黄铜矿的矿浆电位均被降低至 -250~-350 mV,此时两者失去了天然可浮性。并且硫化矿物间的电偶腐蚀作用使硫化矿物的可浮电位区间扩大或变为相同,从而使硫化矿物浮选分离的选择性变差。如磁黄铁矿与黄铜矿单矿物的浮选电位区间存在明显差异,但当这两种矿物混合后,它们的可浮电位区间变为相同。辉铜矿和黄铁矿混合后,辉铜矿的可浮性几乎未变,而这两种矿物的浮选分离电位区间扩大<sup>[30,31]</sup>。

采用非铁介质磨矿时,矿浆的矿浆电位、电导率、总硫浓度均比采用铁介质磨矿时高,在后续的浮选过程中这些参数仍保持在同一水平。用离子色谱检测黄药及单过氧化黄原酸根的浓度发现,采用非铁介质磨矿时,矿浆中黄药及单过氧化黄原酸根的浓度也比采用铁介质磨矿时要高得多。显然,非铁介质磨矿过程中,不仅硫化矿物表面氧化消耗了氧,黄原酸盐离子氧化为双黄药和单过氧化黄原酸根也消耗了氧。单过氧化黄原酸根对黄铜矿和方铅矿具有优良的捕收性能,也可以用作黄铁矿及未活化的闪锌矿的捕收剂,这可以帮助人们解释在黄铜矿或方铅矿精矿中含有黄铁矿或闪锌矿的原因。另外,浮选药剂添加地点的选择也很重要,浮选药