



硫化矿物颗粒的电化学行为 与电位调控浮选技术

Electrochemical Behaviours of Sulfide Mineral Particles
and Potential Controlled Flotation

覃文庆



高等教育出版社

HIGHER EDUCATION PRESS

作者简介



覃文庆,男,1969年3月出生。于1997年12月获中南工业大学工学博士学位,博士论文被评为2000年全国优秀博士论文,博士毕业后一直从事教学和科研工作,现为中南大学矿物工程系副教授。1999年入选为国家“面向21世纪教育振兴行动计划”重点骨干教师。近年来,负责或参加了多项教学和科研项目,如国家九五重点科技攻关项目“提高大厂钢锌精矿质量和回收率的研究”、国家重点基础研究发展规划项目“一水硬铝石铝硅分离的基础研究”、教育部骨干教师基金项目“生物浸出的基础理论研究”等;作为主要研究人员参加的“硫化矿电位调控浮选理论与实践”项目获2000年度国家科技进步一等奖;共发表论文35篇,其中10篇被EI、SCI、ISTP等机构检索,获省部级以上科技奖励2项、教学优秀质量奖1项。

导师简介



王淀佐,男,汉族,1934年3月出生,生于辽宁锦西。1961年毕业于中南矿冶学院选矿专业。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

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。王淀佐教授历年来出版著作、发表论文320多篇(本),主要代表著作有:《浮选剂作用原理与应用》、《矿物浮选与浮选剂》、《浮选溶液化学》、《冶金与选矿药剂分子设计》等。

研究成果获国家自然科学基金三等奖1项,国家科技进步一等奖1项,国家教委科技进步一等奖2项、二等奖2项,中国有色金属工业总公司科技进步一等奖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。

摘 要

本文通过热力学计算分析、电化学测试、浮选试验和量子化学分析讨论,系统地研究了硫化矿物在浮选体系的电化学反应及电位调控浮选性质,探讨了浮选体系中电位调控下硫化矿物表面疏水体产生的机理。通过热力学计算,建立了方铅矿、闪锌矿、黄铁矿、脆硫锑铅矿、铁闪锌矿及磁黄铁矿等几种硫化矿物在有无黄药体系中的电位 $E - \text{pH}$ 图;采用静电位测定、循环伏安电位扫描、恒电流和恒电位阶跃、腐蚀电偶测定等电化学测试方法研究了这几种硫化矿物在浮选体系的电化学反应;根据不同硫化矿物电位调控浮选行为的差异成功地浮选分离了人工混合矿和天然混合矿,建立了硫化矿物浮选的 $E_h - \text{pH} - c$ 关系曲线,电位调控浮选技术在广东凡口铅锌矿和广西大厂矿务局的实践中,取得了良好的选别指标。

前 言

本书研究了硫化矿物在浮选体系的电化学反应以及电位在硫化矿浮选和分离中的作用。依照硫化矿物的电化学生质和浮选电化化学理论,以矿浆电位(E_h)、矿浆 pH 和黄药浓度(c)为基本参数,对硫化矿电位调控浮选进行了理论上的探讨和应用研究。对多种单矿物进行了热力学计算分析和浮选试验研究,建立了它们在有无黄药的水溶液体系的电位 $E - \text{pH}$ 曲线,结合单矿物浮选结果,确定了这几种硫化矿物浮选时 E_h 、pH、 c 参数之间的关系,给出了浮选时的 $E_h - \text{pH} - c$ 三维关系曲线。电化测试方法包括循环伏安扫描、恒电位阶跃、恒电流阶跃、Tafel 曲线、线性极化、腐蚀电偶等;研究了矿物在黄药体系的电极作用过程,用电化学参数定量地分析了微电池相互作用(Galvanic 效应)对不同矿物电极表面阳极过程的影响。根据半导体电化理论、半导体能带理论及前线分子轨道理论,从微观的角度分析了电位对硫化矿物半导体的作用本质。在理论研究分析的基础上,进行硫化矿电位调控浮选的应用研究。

本书主要是由著者博士学位论文的研究内容组成,论文的选题、构思与完成都源自王淀佐教授、邱冠周教授两位导师的指导与帮助;硫化矿电位调控浮选实践应用工作和成果是中南大学矿物工程系许多老师和同仁共同辛勤奋斗的结果,著者只是做了其中

的一部分工作而已。

书中许多的结果与观点难免存在错误或不妥之处,恳请大家斧正。

目 录

前言	1
第 1 章 硫化矿浮选的历史与发展	1
第 2 章 硫化矿浮选电化学及电位调控浮选技术	8
第一节 硫化矿物的特性	8
第二节 硫化矿浮选电化学	10
第三节 硫化矿浮选抑制的电化学机理	16
第四节 硫化矿浮选电化学的研究方法	19
第五节 硫化矿电位调控浮选	20
第 3 章 试样、药剂和实验方法	25
第 4 章 硫化矿物表面氧化的研究	28
第一节 硫化矿物表面氧化的热力学分析	28
第二节 硫化矿物电极表面氧化的电化学研究	36
第 5 章 硫化矿物-捕收剂(黄药)相互作用的电化学机理	44
第一节 硫化矿物-黄药相互作用的热力学分析	44
第二节 黄药在硫化矿物电极表面作用的电化学 研究	48
第 6 章 硫化矿物电化学动力学研究及硫化矿物电极对的 微电池相互作用	55
第一节 硫化矿物电极表面氧化的动力学	55

第二节	黄药在硫化矿物表面作用的电极过程	61
第三节	黄药在硫化矿物电极表面作用产物的 稳定性	66
第四节	硫化矿物电极对的微电池效应	72
第 7 章	硫化矿物电位调控浮选行为及浮选过程中 $E_h - \text{pH} - c$ 参数控制	79
第一节	硫化矿物浮选的溶液化学平衡与电化学 平衡	79
第二节	硫化矿浮选电化学与捕收剂的选择	84
第三节	电位 $E_h - \text{pH} - c$ 对硫化矿物表面润湿 性的影响	87
第四节	硫化矿物浮选试验及其浮选过程的 $E_h - \text{pH} - c$ 控制	89
第 8 章	硫化矿浮选的半导体电化学机理和量子化学机理 探讨	106
第一节	硫化矿物半导体电化学机理探讨	106
第二节	硫化矿物氧化的量子化学机理探讨	103
第三节	硫化矿物 - 黄药相互作用的量子化学 研究	116
第 9 章	电位调控浮选技术的应用	119
第一节	石灰体系硫化矿物的电位调控浮选	119
第二节	电位调控浮选工艺分离人工混合矿的 试验研究	122
第三节	电位调控浮选的实际应用	124
参考文献	133

第1章

硫化矿浮选的历史与发展

电位调控浮选是当今世界矿物加工工程领域的一项重要技术,是硫化矿浮选发展的主要方向之一。电位、pH和药剂浓度三个基本参数同时引入到硫化矿的浮选过程,使传统的捕收剂泡沫浮选前进了一步,丰富和发展了硫化矿浮选理论,为复杂多金属硫化矿浮选分离提供了新的技术。

1860年前后,浮选开始应用于矿业生产,一百多年来,特别是泡沫浮选应用后的近80年,浮选工艺及理论有了很大的发展,形成了各种独特技术内容和各种用途的浮选工艺。从对硫化矿浮选发展有重要影响和重大意义的角度来考察硫化矿浮选工艺的历史,可以认为经历了四个阶段:

1. 1860—1925年,早期的全油浮选和表层浮选;
2. 1925年黄药和1926年黑药应用于浮选以后,使浮选工艺进入新的发展阶段,出现了捕收剂泡沫浮选技术,一直广泛沿用至今;
3. 20世纪60年代以来,除继续以黄药和黑药类药剂为主要捕收剂分选硫化矿以外,陆续出现了硫氨酯、黄原酸酯等非离子型高效捕收剂;

4. 正在发展中的电位调控浮选技术。

硫化矿浮选发展的不同历史阶段,各有其根本的特征,浮选程控参数、分选指标以及相应的浮选理论也各不相同。早期的全油浮选^[1,2]和表层浮选技术^[3]属于较为简单的分选工艺,是利用硫化矿物与脉石矿物天然疏水性的差异进行分选,仅仅用来处理表面未氧化、粗粒易浮和组成简单的硫化矿。1925年黄药应用于选矿工业,使硫化矿浮选效果显著提高,这是矿业发展史上最重要的科技成果之一^[4],具有划时代的意义^[5]。黄药是一种离子型水溶性捕收剂,具有用量低,选择性较高的特点,用量仅为早期油类捕收剂的1/100~1/10。黄药类捕收剂,以及硫氮类、黑药类药剂,与调整剂、起泡剂及现代浮选机联合使用,形成了捕收剂泡沫浮选技术,这种技术迅速在世界各地推广使用,加速了有色金属、稀有和稀散金属矿产资源的开发和利用,满足了整个工业的发展,是工业电气化发展的基础。随着矿产资源日趋贫、细、杂,综合利用和环保要求不断提高,对于浮选工艺提出了新的要求,黄药、黑药等捕收剂已不能完全适应矿业生产的发展。60年代以来,除继续使用这类捕收剂外,人们研制了硫胺酯、胺基黄原酸腈酯、黄原酸酯等一系列高效捕收剂,它们属于非离子型极性捕收剂^[6]。这类药剂具有用量小,捕收能力强,特别是选择性高,兼具多种功能的特点,从而使浮选药方更为简单,分选效率提高,药剂用量只为黄药类捕收剂的1/10~1/3。在研制高效药剂的同时,人们也开始改革硫化矿浮选工艺,提出电位调控浮选技术。50年代人们已经认识到,硫化矿浮选过程涉及了电化学原理,特别是近十几年来,人们对硫化矿浮选过程电化学机理认识逐步深入,在浮选电化学理论发展的同时,电位调控浮选的思想逐步形成^[7]。二战以后,钢铁工业提出了短流程炼钢工艺的第三次革命^[8],资源——冶金——材料一体化工艺得到了迅速发展。为冶金、材料提供原料的矿物加工工艺也急需产生新的突破,生产高纯矿物原料,满足冶金和材料工业的要求。在这种历史背景下,电位调控浮选技术的开

发和应用显得尤为重要。电位调控浮选将电位作为一个参数,和矿浆 pH, 药剂浓度一起控制硫化矿浮选过程, 具有高分选效率、低药剂用量的优点, 极限条件下, 还可以实现无捕收剂浮选。利用这种工艺可以生产高质量的高纯矿物原料, 同时大幅度地减少环境污染。因此这种技术有可能成为 21 世纪硫化矿浮选的主导技术^[9]。

尽管电位调控浮选技术有许多优点, 在一些国家和地区已得到应用并产生了明显的经济效益^[10,11,12]。但是, 从整体而言, 仍处于实验室研究和局部的工业试验阶段, 在规模上无法与传统的捕收剂泡沫浮选工艺相比, 这主要是由于它还处于发展阶段, 理论上需进一步发展和完善, 应用上还有许多问题要解决。浮选是在气-液-固三相界面上分选矿物的技术, 主要是利用矿物表面疏水性差异来进行, 捕收剂的作用是选择性地增大矿物之间的亲水疏水差异, 因此捕收剂的种类和用量对浮选而言是至关重要的。从某种意义上而言, 捕收剂用量的变化, 代表了浮选工艺的发展过程。对于硫化矿浮选, 从早期的全油浮选到捕收剂泡沫浮选, 硫酯类分选, 以及正在发展的电位调控浮选, 捕收剂用量是越来越低, 电位调控浮选在极端条件下还可以实现无(微)捕收剂分选。从这个角度而言, 我们对硫化矿浮选发展四个阶段的捕收剂用量变化用图 1.1 来表示。捕收剂用量的不断降低, 使得分选效率也不断提高, 表明了浮选技术和工艺的不断进步。

硫化矿浮选工艺的发展可以划分为四个不同的历史阶段, 随着浮选工业的发展, 人们对于浮选理论的研究和认识也在不断地深入, 在不同的历史阶段, 出现了相应的浮选理论。

早期的全油浮选和表层浮选, 仅仅利用硫化矿物与脉石矿物天然可浮性的差异进行分选, 在这个历史阶段尚无系统的浮选理论。1925 年黄药应用于硫化矿浮选, 这是浮选历史上的重大变革, 捕收剂泡沫浮选工艺得到大规模推广和应用, 直到今天, 仍然是有色金属硫化矿回收的主要方法。在这个历史阶段, 出现了许

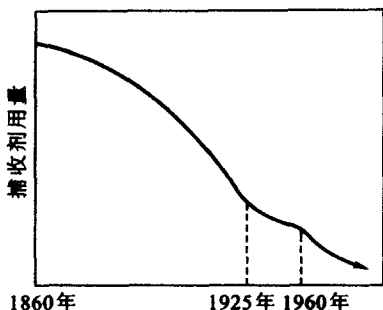


图 1.1 捕收剂用量随年代变化曲线

多浮选理论和假说。Taggart 等人^[13,14]提出了“化学反应溶度积理论”，这个理论认为黄药与硫化矿表面发生了化学反应，捕收剂与硫化矿物中金属离子化学反应产物的溶度积愈小，反应愈易进行。Gaudin^[15]则提出了“离子吸附假说”，认为黄原酸离子与硫化矿物表面的离子发生了交换吸附。Wark 和 Cook^[16]提出了“分子吸附假说”，认为黄原酸分子或者黄原酸离子在硫化矿物表面发生吸附而导致其表面疏水。“化学反应溶度积理论”、“离子交换吸附假说”和“分子吸附假说”认为硫化矿物与黄药类捕收剂的相互作用机理由一系列意义明确的反应组成，在硫化矿物表面形成疏水性产物。这三大理论被认为是近代硫化矿浮选的经典理论，它们的理论基础是物理化学和表面化学。Taggart、Gaudin 和 Wark 因此被认为是近代浮选理论的三大奠基人。

经典的硫化矿浮选理论认为黄药离子在硫化矿物表面发生一系列的化学反应或者吸附，必然存在黄原酸根与氢氧根离子的竞争吸附问题。因此捕收剂浓度和矿浆 pH 是浮选程控的两个基本参数。图 1.2 表示硫化矿物浮选时 pH 和捕收剂浓度 c 之间的关系，从图 1.2 可以发现不同硫化矿物浮选时，在不同的药剂浓度下有不同的临界 pH。pH 越高，浮选时捕收剂浓度也要求越高，这可以用 Barsky 关系式来表示：^[18]

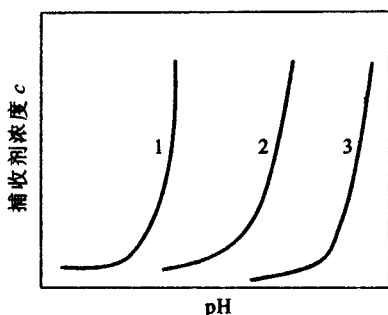


图 1.2 硫化矿物浮选时 pH 与捕收剂浓度 c 的关系^[17]

$$\frac{[X^-]}{[OH^-]} = K, K \text{ 为常数}$$

它的意义在于反映了黄药离子和氢氧根离子在硫化矿物表面的竞争吸附结果。经典的硫化矿浮选理论认为,黄药类捕收剂泡沫浮选的根本特征是:在特定的表面活性剂(黄药为代表)作用下,控制浮选矿浆 pH,以及捕收剂、调整剂浓度,使硫化矿物表面疏水或亲水,从而达到浮选分离的目的。

20 世纪 60 年代以来出现的以硫氨酯等为代表的高效捕收剂,具有非离子型极性结构^[21],微溶于水;与离子型黄药、黑药类相比,结构上更有特点:也含有硫原子,但呈硫羰基(C=S)及硫醚基(-S-)结构,而非硫醇基(-SH)结构;非极性基有两个以上,分列两端。这类药剂在硫化矿表面的作用机理主要是,发生以 S 及 N 为键合原子的配位键化学吸附。在硫化矿浮选高效捕收剂药理和设计方面,出现了以王淀佐教授的分子设计理论为代表的新理论^[22,23,24],利用量子化学的分子轨道理论及配位场理论来设计捕收剂,在此基础上,王淀佐提出了高效捕收剂在硫化矿物表面的“吸附迁移学说”^[25],认为捕收剂由气泡向矿物表面迁移吸附于矿物表面。

从 50 年代以来,人们开始认识到^[26],硫化矿的浮选过程涉及

到电化学机理。硫化矿物一般来说是掺杂的半导体,具有较好的半导体性质,在浮选过程中,其表面除了进行化学反应以外,还有硫化矿物、捕收剂及氧化剂之间的氧化还原反应。硫化矿物表面的亲水和疏水过程包含了电化学过程,因此矿浆电位可以控制硫化矿物的浮选和分离,电位作为一个参数引入到浮选过程。硫化矿浮选电化学理论主要研究硫化矿物在浮选体系中,硫化矿物——溶液界面的电化学反应,主要内容是:药剂(主要是捕收剂)在矿物表面的电化学反应;矿物表面静电位对药剂作用的影响;矿浆电位对浮选过程的影响。

1. 捕收剂-硫化矿物的电化学反应^[27,28]

浮选过程中,当黄药等捕收剂(包括黑药、硫氮类药剂)在硫化矿物表面接触时,捕收剂在矿物表面的阳极区被氧化,氧气(氧化剂)则在阴极区被还原;硫化矿物本身也可能被氧化。

2. 静电位对浮选过程电化学反应的影响^[29,30]

当处于溶液介质中的硫化矿物表面在无净电流通过时的电极电位定义为该矿物在此溶液中的静电位(rest potential)。一般而言,只有当那些矿物-捕收剂溶液静电位大于相应的双黄药生成的可逆电位时,黄药类捕收剂才会在其表面氧化;那在静电位低的硫化矿物表面,则形成黄原酸金属盐。这个结论同样适应于硫氮类和黑药类捕收剂。表 1.1 给出了几种硫化矿物在乙黄药溶液中表面静电位大小及其乙黄药在它们表面作用产物的类型^[31]。

表 1.1 在乙黄药溶液中硫化矿物表面静电位与反应产物

矿物	静电位(vs. SHE)/V	表面反应产物
方铅矿	0.06	MX_2
斑铜矿	0.06	MX_2
铜蓝	0.15	X_2
黄铜矿	0.14	X_2
磁黄铁矿	0.21	X_2
黄铁矿	0.22	X_2
砷黄铁矿	0.22	X_2

3. 矿浆电位对浮选影响^[32]

硫化矿物在浮选矿浆中发生了一系列的氧化还原反应,当所有的这些反应达到动态平衡时,溶液所测得的平衡电位,称为混合电位^[33,34],通常所说的矿浆电位就是混合电位。改变矿浆电位,可以改变硫化矿物表面和溶液中的氧化还原反应,从而严重影响浮选过程。硫化矿浮选理论的发展,总是伴随着浮选工艺进步进行的,每一次理论上的新进展又会促使浮选技术的巨大进步。硫化矿浮选电化学的基础研究和对浮选过程更科学的理解,使硫化矿物选择性浮选的程控得到新的发展^[35],有信心预言这个新理论和技术将会进入复杂硫化矿的生产实践,对选矿工艺产生重大影响。

第2章

硫化矿浮选电化学及电位调控浮选技术

电化学是研究电子导体带电界面现象及其所发生反应的科学。电化学理论与浮选理论的结合形成了浮选电化学,它主要研究浮选体系中硫化矿物、矿浆、药剂形成的带电界面现象及其所发生的电化学反应。

第一节 硫化矿物的特性

和一般非硫化矿物相比较,硫化矿物除了具有一些基本的物理化学性质以外,还具有两个基本特性:半导体性质和氧化还原性。

一、半导体性

大部分的硫化矿物如黄铁矿、方铅矿等都具有半导体性质,天然硫化矿物,由于杂质金属离子取代或者矿物晶格缺陷、表面缺陷使其导电能力大大增强,有的甚至具有导体的性质。表 2.1 给出了几种常见硫化矿物的半导体性质, E_g 值为固体能带分布中禁带能量的大小。一般认为,导体的 E_g 值为 0; E_g 值大于 2eV, 则认

为是绝缘体;半导体的 E_g 值在 $0 \sim 2\text{eV}$ 之间, E_g 值越小导电能力越强。

表 2.1 常见硫化矿物的 E_g 值^[36]

硫化矿物	E_g/eV	硫化矿物	E_g/eV
方铅矿	0.41	辉铋矿	1.72
闪锌矿	3.60	辉铜矿	2.10
黄铜矿	0.50	黝铜矿	金属导电性
黄铁矿	0.90	辉钼矿	金属导电性

二、氧化还原性质

和多数非硫化矿物相比,硫化矿物与水中溶氧及氧化剂发生氧化还原反应。这是由于硫化矿物中硫的不稳定性造成的,硫化矿物中的硫一般以 -2 价或 -1 价存在。根据矿浆氧化还原气氛,硫可以氧化至高氧化价态 $0, +2, +4, +6$ 价,氧化的深度和氧化产物的种类显著地影响硫化矿物表面性质和浮选行为。这是硫化矿区别于非硫化矿物的最重要的特征之一。硫化矿物表面氧化产物受环境和氧化物浓度的影响,表 2.2 给出了多种硫化矿物的表面氧化产物,硫化矿物的氧化速率取决于反应的表面积、氧的分压、硫化矿物的种类、溶液的组成和温度等^[38-42]。按电极电位确

表 2.2 硫化矿物的表面氧化产物^[37]

硫化矿物	氧化物	硫化物	主要含 S 物	次要含 S 物
黄铁矿	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	—	SO_4^{2-}	S
磁黄铁矿	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	—	S^0	SO_4^{2-}
斑铜矿	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	Cu_5S_4	—	—
黄铜矿	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	CuS	S^0	—
辉铜矿	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	Cu_{2-x}S	—	—
方铅矿	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	—	S^0	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
镍黄铁矿	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	NiS_4	S^0	SO_4^{2-}
铜蓝	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	—	S^0	SO_3^{2-}