

磨矿介质对方铅矿矿浆化学性质的影响^{*}

李茂林^{1,2}, 江宏强¹, 崔瑞¹, 郑思冉¹, 梁华¹, 邓小龙¹

(1. 武汉科技大学 资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430081; 2. 长沙矿冶研究院有限责任公司, 湖南 长沙 410012)

摘 要:为探讨不同磨矿介质对方铅矿矿浆化学性质的影响,选取广东某铅锌铁硫化矿中的方铅矿,在瓷罐瓷球体系和瓷罐铁球体系下进行磨矿试验,分别检测不同磨矿时间下的矿浆 pH、矿浆电位 Eh、矿浆中溶解氧含量 Do、矿浆温度以及矿浆中 Pb^{2+} 和 Fe^{3+} 浓度,并根据磨矿过程中发生的局部电池作用和伽伐尼电偶作用的原理,对其影响机理进行分析。试验结果表明:在瓷球和铁球两种磨矿介质条件下,方铅矿矿浆温度基本相同,且随磨矿时间的延长矿浆温度变化不大。但不同的磨矿介质对方铅矿矿浆 pH、矿浆电位 Eh、矿浆中溶解氧含量 Do、 Pb^{2+} 和 Fe^{3+} 浓度造成较大的差异,从而影响方铅矿的浮选行为。

关键词:磨矿介质;方铅矿;矿浆化学性质;浮选行为

中图分类号:TD952.2 **文献标识码:**B **文章编号:**1001-0076(2018)01-0091-05

DOI:10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2018.01.034

Effect of Grinding Media on Chemical Properties of Galena Ore Pulp

LI Maolin^{1,2}, JIANG Hongqiang¹, CUI Rui¹, ZHENG Siran¹, LIANG Hua¹, DENG Xiaolong¹

(1. College of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China; 2. Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy Limited Liability Company, Changsha 410012, China)

Abstract: To explore the effect of different grinding media on the chemical properties of galena ore slurry, the galena in lead-zinc-iron sulfide ore from Guangdong was selected and ground in the porcelain jar using porcelain ball and iron ball, respectively. During grinding, the pulp pH, the pulp potentials Eh, the dissolved oxygen content Do, the pulp temperature and the concentrations of Pb^{2+} and Fe^{3+} in the pulp were measured under different grinding time. According to the principle of local cell action and the galvanic coupling effect, the influence mechanism of two kinds of grinding media on galena slurry properties was analyzed. The results showed that the temperatures of galena ore pulp were basically the same when grinding with porcelain ball and iron ball, and they did not change much with the increase of the grinding time. However, the pulp pH, the pulp potential Eh, the dissolved oxygen content, and the concentrations of Pb^{2+} and Fe^{3+} in the pulp were badly affected by the grinding media, thus influencing the flotation behavior of galena.

Key words: grinding media; galena; pulp chemistry; flotation behavior

磨矿作为浮选前的准备作业,对矿物的浮选行为有着重要的影响^[1]。磨矿过程是一个复杂的物

理、化学和物理化学过程,在矿浆溶液中,介质与矿物之间会发生一系列复杂的氧化还原反应以及电化

* 收稿日期:2017-11-16

作者简介:江宏强(1992-),男,湖北宜昌人,在读硕士研究生,从事磨矿分级研究。

学腐蚀作用^[2-7]。所以,磨矿后矿浆化学性质会发生很大改变,改变的程度与磨矿介质密切相关,而矿浆溶液的化学性质对矿物浮选效果的影响起着至关重要的作用。因此,加强不同磨矿介质对方铅矿矿浆化学性质影响的研究,不仅对磨矿本身有十分重要的意义,而且对于浮选也具有重要的理论和实践意义。

磨矿浮选体系中不同的阶段会发生一系列复杂的物理化学反应,这些反应对矿浆化学性质的变化起着至关重要的作用,其中就包括矿浆 pH、矿浆电位 Eh、矿浆中溶解氧含量 Do 和离子浓度等^[8]。对于磨矿介质,在整个过程中会发生冲击磨损、磨蚀磨损、疲劳磨损等多种磨损。通过查阅资料发现,在硫化矿物的磨矿过程中,磨矿介质自身的局部电池作用、磨矿介质与硫化矿物之间的伽伐尼电偶作用最为突出,同时磨矿介质也会造成较为严重的磨蚀磨损,因而会对矿物的表面性质和矿浆的化学性质产生极大的影响,最终在很大程度上影响矿物的浮选行为^[9-11]。

本试验选取广东某铅锌铁硫化矿中的方铅矿,考察了两种不同磨矿介质对方铅矿矿浆 pH、矿浆电位 Eh、矿浆中溶解氧含量 Do、矿浆温度以及矿浆中 Pb²⁺ 和 Fe³⁺ 浓度的影响,并从氧化还原角度对其试验现象进行解释,为实践生产中调节矿浆性质和改善选矿指标提供理论依据。

1 试验样品与试验方法

1.1 试验样品

试验用方铅矿取自广东某铅锌铁硫化矿,对其主要化学成分进行分析,结果见表 1。

表 1 矿样主要化学成分分析结果 /%									
Table 1 Analysis results of main chemical composition in ore sample									
名称	Pb	Zn	Fe	S	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Ag
含量	4.72	9.70	19.50	28.02	18.15	7.11	4.55	0.17	0.131

注:Ag 单位为 g/t。

由表 1 可以看出,该铅锌矿中铅和锌的品位分别为 4.72% 和 9.70%,铅锌品位总和大于 12%,属于较富的铅锌矿。除铅、锌、硫外,还伴有少量的贵金属银,具有回收利用价值。

从矿石中挑选出结晶度和纯度高的方铅矿块矿

磨制抛光片,在偏光显微镜下调节入射光强度,呈纯白色且立方体完全解理的为方铅矿,通过面积法算出 PbS 面积百分含量为 82.48%,折合方铅矿的纯度为 95.22%。

矿物经对辊破碎机全部破碎至 1.8 mm 以下,再用行星式球磨机进行干磨,对磨矿产品进行筛分,取 -0.212 mm 矿样置于广口瓶中低温保存,防止氧化。

1.2 试验仪器与设备

研究使用的试验设备列于表 2。

表 2 试验仪器设备一览表	
Table 2 List of test instruments and equipment	
设备仪器名称	设备型号
超纯水机	QYSW-05A
偏光显微镜	59XC
精密 pH 计	PHSJ-4F 型 pH 计
电子天平	TP-B2000 型
对辊破碎机	2PG-400×250
行星式球磨机	ND7-4L 球磨机
球磨机	WZM-2-II 试验球磨机
原子吸收光谱仪	5100PC 型
溶氧仪	HI964400 型

1.3 电极

试验总共用到三种电极:矿物电极、铂片电极和甘汞电极,其制备方法分别如下:

(1)矿物电极的制备:挑选结晶较好的方铅矿 PbS,先对其进行切割,再用采用不同粒级的砂轮逐级打磨,制成直径为 12 mm 的圆片,再用 3[#]~6[#] 砂轮逐级打磨,经过丙酮除油后放入特制的电极套中以备测试。

(2)铂片电极的制备:将铂片一端与铜导线熔接,然后将电极嵌入直径为 5 mm 的玻璃管中,铂片一端露出 6 mm 左右,供电极表面与溶液接触。铜导线一端露出约 20 mm 与外接导线连接,然后将玻璃管两段封口,以免液体侵入,其中下端在酒精炉上将玻璃管封口,上端用 AB 胶固定。

(3)甘汞电极的制备:将少量化学纯甘汞加入至小型研钵中,再滴加几滴纯汞及饱和氯化钾溶液,小心研制即可得到灰白色糊状物体。然后将铂丝封装在玻璃管上后到电极管中,用滴管缓缓注入干净汞,使露出的铂丝头完全被淹没。在汞的上面覆盖一层制好的糊状物,最后加满饱和氯化钾溶液,对玻璃管进行密封。

1.4 试验方法

磨矿采用 WZM-2-II 试验球磨机,并在瓷罐中进行,铁介质磨矿采用普通铸铁球 360 颗,其中直径 15 mm 的大球 117 颗,直径 10 mm 的小球 243 颗。瓷介质磨矿采用刚玉球 360 颗,同样是直径 15 mm 的大球 117 颗,直径 10 mm 的小球 243 颗。称取磨好的 -0.212 mm 矿样 100 g 加入磨罐中,再加入去离子水 150 mL,即磨矿固液比为 1:1.5,最后加入不同的磨矿介质,在 26 Hz 频率下进行磨矿,磨矿时间分别为 5、7、9、11、13 min。

采用 PHSJ-4F 型 pH 计直接测量矿浆温度,在 PHSJ-4F 型 pH 计上采用矿物电极、铂片电极和 232 型甘汞电极检测矿浆 pH 和矿浆电位 Eh,所测矿浆电位均换算为标准氢电极。采用 5100PC 型原子吸收光谱仪检测矿浆中 Pb^{2+} 和 Fe^{3+} ,再用 HI964400 型溶氧仪检测矿浆中溶解氧含量 Do。

2 试验结果与分析

图 1 为磨矿介质对方铅矿矿浆 pH 影响的试验结果。由此可以看出,在铁介质和瓷介质条件下,矿浆 pH 值都随磨矿时间的延长而增加,且均呈弱碱性,但在任何磨矿时间下,铁介质磨矿方铅矿矿浆 pH 值都比瓷介质磨矿方铅矿矿浆 pH 值要略高。

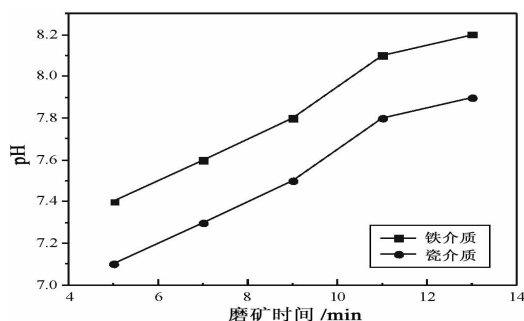


图 1 磨矿介质对方铅矿矿浆 pH 的影响

Fig. 1 Effect of grinding media on pH of galena pulp

图 2 为磨矿介质对方铅矿矿浆 Eh 影响的试验结果。结果表明,采用瓷介质磨矿时,矿浆电位 Eh 值基本保持不变。而采用铁介质磨矿时,矿浆电位 Eh 要比瓷介质磨矿时的低,并且随着磨矿时间的延长,矿浆电位 Eh 值大幅度下降。这主要是因为,铁介质磨矿时,随着磨矿时间的延长,铁介质磨蚀磨损加剧,生成的铁粉具有还原性,改变了矿浆氧化还原气氛,从而降低了矿浆电位。但在瓷介质磨矿过程中,没有铁

质物质的参与,因而矿浆电位没有明显的变化。

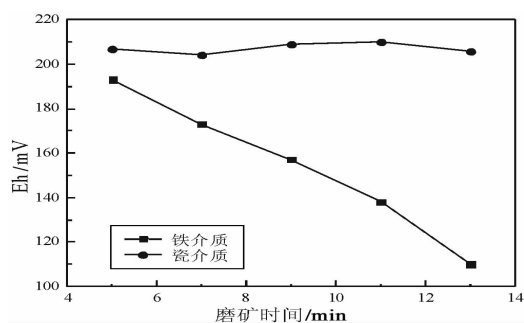


图 2 磨矿介质对方铅矿矿浆 Eh 的影响

Fig. 2 Effect of grinding media on Eh of galena pulp

图 3 为磨矿介质对方铅矿矿浆溶解氧含量 Do 影响的试验结果。从图中可以看出:采用瓷介质磨矿时,磨矿时间为 5、7、9、11 min 时,方铅矿矿浆中溶解氧含量基本不变,而磨矿时间在 13 min 时,溶解氧含量略有下降。在铁介质条件下磨矿时,方铅矿矿浆中溶解氧含量比瓷介质磨矿时的低,并且随着磨矿时间的延长,方铅矿矿浆中溶解氧含量呈明显的下降趋势。

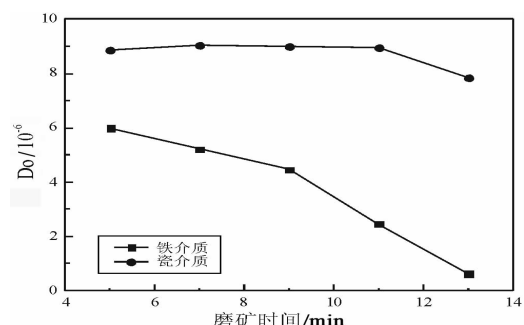


图 3 磨矿介质对方铅矿矿浆溶解氧含量 Do 的影响

Fig. 3 Effect of grinding media on dissolved oxygen content of galena pulp

图 4 为磨矿介质对方铅矿矿浆温度影响的结果。可以看出,在两种磨矿介质条件下,方铅矿矿浆温度基本相同,且随磨矿时间的延长,矿浆温度变化不大。因此,基本可以排除不同磨矿介质温度变化对方铅矿浮选行为的影响。

图 5 为不同磨矿介质下方铅矿矿浆中 Pb^{2+} 浓度变化情况的试验结果。由图可以看出,不论采用何种磨矿介质,随着磨矿时间的延长,方铅矿矿浆中 Pb^{2+} 浓度都呈现出先升后降的趋势,但铁介质磨矿时 Pb^{2+} 浓度的变化要比瓷介质磨矿时的更为明显。在磨矿时间 5 ~ 7 min 时,两种磨矿介质下矿浆中

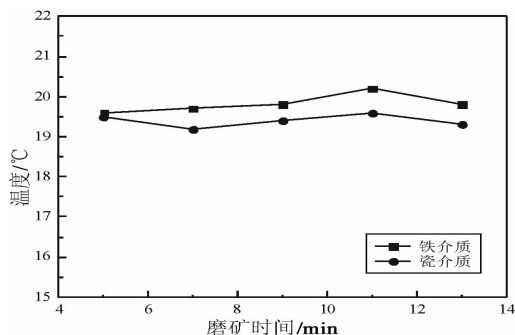


图4 磨矿介质对方铅矿矿浆温度的影响

Fig.4 Effect of grinding media on the temperature of galena pulp

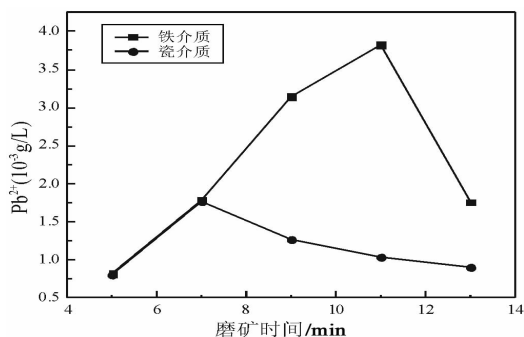


图5 磨矿介质对方铅矿矿浆中 Pb²⁺ 浓度的影响

Fig.5 Effect of grinding media on Pb²⁺ concentration in galena slurry

Pb²⁺ 浓度基本相同,超过 7 min 后,瓷介质磨矿的矿浆中 Pb²⁺ 浓度逐渐下降,而铁介质磨矿的矿浆中 Pb²⁺ 浓度仍然上升,直至 11 min 时才呈现下降趋势。

图 6 为磨矿介质对方铅矿矿浆中 Fe³⁺ 浓度影响的试验结果。试验结果表明:采用瓷介质磨矿时,方铅矿矿浆中 Fe³⁺ 浓度基本不变。而采用铁介质磨矿时,随着磨矿时间的延长,方铅矿矿浆中 Fe³⁺ 浓度不断上升。

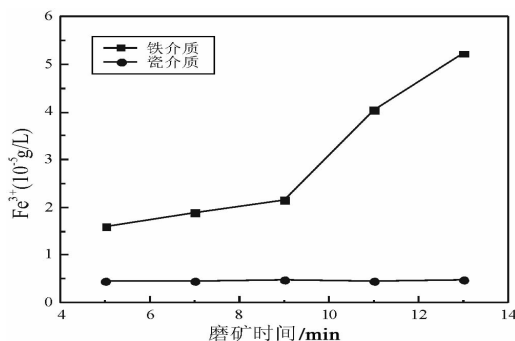


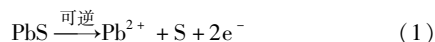
图6 磨矿介质对方铅矿矿浆中 Fe³⁺ 浓度的影响

Fig.6 Effect of grinding media on Fe³⁺ concentration in galena slurry

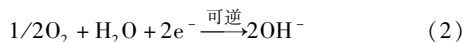
3 磨矿介质对方铅矿矿浆化学性质影响的机理

在方铅矿等硫化矿物磨矿过程中,瓷罐瓷球磨矿体系只存在方铅矿自身的局部电池作用,其主要反应如式(1)和式(2)所示。

阳极反应:



阴极反应:

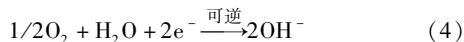


但在瓷罐铁球磨矿体系中方铅矿和铁介质自身会存在局部电池作用,除此之外,铁介质与方铅矿之间还会形成伽伐尼电偶作用。对于铁球,其静电位 ($E^0 = -0.255 \text{ V}$) 比方铅矿静电位 ($E^0 = 0.172 \text{ V}$) 低很多,表明在磨矿过程中由于铁介质与方铅矿的伽伐尼电偶作用将使得铁球表面发生较剧烈的阳极氧化反应,同时在静电位较高的方铅矿物表面发生阴极反应,氧气还原生成 OH^- [12-13]。其主要反应如式(3)和式(4)所示。

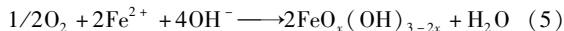
阳极反应:



阴极反应:



铁介质氧化生成的 Fe^{2+} 将进一步被氧化为 Fe^{3+} 并生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 最终亚稳态的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 将被转变为稳态的 $\text{FeO}_x(\text{OH})_{3-2x}$ [14], 其反应如式(5)所示:



由于阴极还原反应会消耗溶解氧产生 OH^- , 故随着磨矿时间的延长, 反应消耗的溶解氧量会增多, 产生的 OH^- 量也会持续增多, 从而导致溶解氧含量降低, 矿浆 pH 逐渐升高。而相比于瓷介质磨矿, 在铁介质磨矿过程中, 由于同时存在局部电池作用和伽伐尼电偶作用, 因而会消耗更多的溶解氧量, 同时产生更多的 OH^- 量。同时, 在铁介质磨矿时阳极反应产生的 Fe^{2+} 也将消耗溶解氧进一步氧化为 Fe^{3+} 。故瓷介质磨矿时矿浆 pH 要比铁介质磨矿时低, 矿浆中溶解氧含量也要远高于铁介质磨矿时的矿浆溶解氧含量。并且由于铁介质磨矿时的磨蚀磨损和伽伐尼电偶作用, 导致磨矿过程在还原性环境中进行, 使得矿浆中的矿浆电位下降 [15]。

对于瓷介质磨矿,随着磨矿时间的延长,方铅矿将进一步氧化溶解, Pb^{2+} 浓度逐渐增加。当超过一定磨矿时间之后, Pb^{2+} 将会和矿浆中的 OH^- 作用产生沉淀,表现为 Pb^{2+} 浓度下降。而对于铁介质磨矿,随着磨矿时间的延长,方铅矿与铁介质之间的伽伐尼电偶作用将会促进方铅矿的氧化溶解,故铁介质磨矿时矿浆中 Pb^{2+} 浓度要远远高于瓷介质磨矿时矿浆中 Pb^{2+} 浓度。同样,随着磨矿时间进一步延长, Pb^{2+} 和 OH^- 反应生成 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 沉淀析出,导致 Pb^{2+} 浓度下降。

同时,铁介质磨矿过程中铁球的氧化产物 $\text{FeO}_x(\text{OH})_{3-2x}$ 将会罩盖在方铅矿矿物和铁球的表面。随着 $\text{FeO}_x(\text{OH})_{3-2x}$ 量的增加,方铅矿颗粒表面会逐渐被包裹,必然对方铅矿的浮选行为产生较大的影响^[16]。

4 结论

(1)无论采用何种介质磨矿,矿浆温度基本相同,且保持稳定不变。因此,基本可以排除不同磨矿介质温度变化对方铅矿浮选行为的影响。

(2)不同的磨矿介质对方铅矿矿浆pH、矿浆电位、溶解氧含量以及金属离子浓度的影响存在明显的差异。

(3)铁介质磨矿后会生成铁的氢氧化物罩盖在方铅矿矿物和铁球的表面,因而与瓷介质磨矿后相比,方铅矿的浮选行为可能会有较大差异。

综上所述,与瓷介质磨矿相比,铁介质磨矿过程受到局部电池和伽伐尼电偶作用双重影响,方铅矿矿浆化学性质的变化更为复杂和显著,不利于方铅矿的浮选。

参考文献:

- [1] 何发钰. 磨矿环境对硫化矿物浮选的影响[D]. 沈阳:东北大学,2006.
- [2] 胡岳华,孙伟,覃文庆. 方铅矿浮选的机械电化学行为[J]. 中国有色金属学报,2002,12(5):1060-1064.
- [3] 顾幅华. 硫化矿磨矿—浮选体系中的氧化—还原反应与

原生电位浮选[D]. 长沙:中南工业大学,1998.

- [4] Rabieh A, Albijanic B, Eksteen J J. A review of the effects of grinding media and chemical conditions on the flotation of pyrite in refractory gold operations[J]. Minerals Engineering, 2016, 94:21-28.
- [5] Grano S. The critical importance of the grinding environment on fine particle recovery in flotation[J]. Minerals Engineering, 2009, 22(4):386-394.
- [6] Chen X, Seaman D, Peng Y, et al. Importance of oxidation during regrinding of rougher flotation concentrates with a high content of sulfides[J]. Minerals Engineering, 2014, 66-68:165-172.
- [7] Peng Y, Grano S, Ralston J, et al. Towards prediction of oxidation during grinding I. Galena flotation[J]. Minerals Engineering, 2002, 15(7):493-498.
- [8] 康端. 伽伐尼作用对硫化矿物浮选行为及其对电子结构和性质的影响研究[D]. 南宁:广西大学,2014.
- [9] 冯其明. 硫化矿矿浆体系中的电偶腐蚀及对浮选的影响(I):电偶腐蚀原理及硫化矿矿浆体系中的电偶腐蚀模型[J]. 国外金属矿选矿,1999(9):2-4.
- [10] 刘凤霞,陈建华,吴伯增,等. 白铅矿、褐铁矿的硫化浮选试验研究[J]. 矿产保护与利用,2007(1):27-30.
- [11] Peng Y, Grano S. Effect of iron contamination from grinding media on the flotation of sulphide minerals of different particle size[J]. International Journal of Mineral Processing, 2010, 97(1-4):1-6.
- [12] B. E. 维格杰尔加兹,肖凡. 铜—锌—黄铁矿硫化矿石浮选时的氧化—还原电位[J]. 矿产保护与利用,1987(1):43-45.
- [13] 顾幅华,王淀佐,刘如意,等. 硫化矿原生电位浮选体系中的伽伐尼电偶及其浮选意[J]. 中国矿业,2000,9(3):48-52.
- [14] 钟素姣. 磨矿对方铅矿和闪锌矿浮选行为的影响研究[D]. 长沙:中南大学,2006.
- [15] 李文娟,宋永胜,姚国成. 铅锌铁硫化矿磨矿过程中的矿浆电位[J]. 有色金属工程,2009,61(4):105-108.
- [16] M K Yelloji Rao, K A Natarajan. Effect of galvanic interactions between grinding medium and minerals on sphalerite flotation[J]. Int. J. Minner. Process, 1989, 27:95-109.

引用格式:李茂林,江宏强,崔瑞,等. 磨矿介质对方铅矿矿浆化学性质的影响[J]. 矿产保护与利用,2018(1):91-95.

LI Maolin, JIANG Hongqiang, CUI Rui, et al. Effect of grinding media on chemical properties of galena ore pulp [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2018(1):91-95.