

文章编号: 1003-7837(2000)02-0079-05

镍黄铁矿浮选中的电化学反应

邱显扬¹, 夏启斌², 戴子林¹, 姜涛²

(1. 广州有色金属研究院, 广东 广州 510651; 2. 中南工业大学矿物工程系, 湖南 长沙 410083)

摘 要: 用电化学观点论述了镍黄铁矿表面氧化, 及其与有机硫化化合物和调整剂的作用机理。镍黄铁矿表面的状态与矿浆 pH 及氧化还原电位有关, 在矿浆中铁或镍哪种元素首先从矿物表面溶解取决于镍黄铁矿的 Fe/Ni 比值等因素; 黄药在镍黄铁矿表面的生成物为双黄药或金属黄原酸盐, 何种产物为主取决于矿浆 pH 及氧化还原电位, 化学调节矿浆电位是目前改善镍黄铁矿浮选最好的方法。

关键词: 镍黄铁矿; 浮选; 电化学; 机理

中图分类号: TD923 **文献标识码:** A

镍黄铁矿($\text{Fe, Ni})_9\text{S}_8$ 是最普通的硫化镍矿物, 在自然界很少见到大的晶体或纯的块状矿物, 其化学成分 Fe/Ni 比值接近 1, 性脆, 无磁性, 为电良导体。镍黄铁矿属等轴晶系, 其晶格结构以硫成立方紧密堆积, 铁和镍可以置换。化学式九个阳离子中有八个充填于半数四面体空隙, 而第九个阳离子则位于八面体的空隙中。镍黄铁矿在自诱导浮选以及捕收剂诱导浮选中都涉及一系列的电化学反应, 这些反应对于确定镍黄铁矿的浮游特性是极其重要的。因此, 可以通过对镍黄铁矿电化学反应机理的深入研究, 找出改善或抑制其浮选的最佳方法来。

1 镍黄铁矿表面氧化的电化学反应

硫化矿属于热力学不稳定体系, 它的新鲜表面与氧接触就会被氧化。天然硫化矿的氧化过程轻则深入到矿物内部的微孔及显微裂隙中, 重则使硫化矿整体变为氧化矿物。大多数研究表明: 硫化矿适度氧化对浮选有利, 甚至是必要条件, 但深度氧化对浮选不利。

目前国内外学者对镍黄铁矿在不同氧化阶段的氧化产物及其对捕收剂吸附的影响等方面, 并未取得一致的结论。胡熙庚^[1]运用化学热力学计算的结果表明: 镍黄铁矿的新鲜表面状态与矿浆的 pH 密切相关。在适当的氧化还原条件下, 镍黄铁矿表面的氧化产物是 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 与 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的混合物。在氧化不充分的条件下, 镍黄铁矿表面还形成镍与铁的碳酸盐或碳酸盐与氢氧化物的混合物。在有碳酸钠存在的介质中, 氢氧化物将代替相应碳酸盐。总之, 在矿浆中镍黄铁矿的新鲜表面将覆盖一层氧化物膜, 这层膜由表面氧化物及一多孔外层(氧化最终产

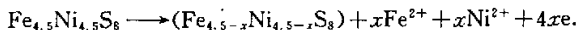
收稿日期: 2000-07-18

作者简介: 邱显扬 (1957-), 男, 广东普宁人, 高级工程师, 在职硕士研究生。

物)所组成。图1表示在25℃常压下,矿浆pH及氧化还原电位对镍黄铁矿表面状态的影响。在高pH下,当镍黄铁矿表面氧化还原电位为负值时,将生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 以至 FeCO_3 。当氧化还原电位升高时,表面仅生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 。当矿浆pH小于7时,随着氧化还原电位的升高,表面成分按如下顺序变化: $\text{S}^0 \rightarrow [\text{Ni}(\text{OH})_2, \text{Fe}(\text{OH})_3] \rightarrow [\text{Fe}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Fe}(\text{OH})_3, \text{Ni}(\text{OH})_2]$,即出现镍和铁的转移。

Heimala^[2]在对镍黄铁矿氧化机理的研究中发现,铁首先从镍黄铁矿表面溶解,而Broomhead和Lavers^[3]得出结论却是镍首先溶解。笔者认为这些差异可能是由于镍黄铁矿中Fe/Ni比值不同造成的,这一结论有待进一步研究证实。

Hodgson和Agar^[4]认为不论矿浆pH高低,镍黄铁矿的初始阳极反应都可用下式来概括:



Buckley和Woods^[5]报道了在pH 9.2时镍黄铁矿的循环伏安曲线。曲线可以解释为:铁从镍黄铁矿晶格中优先脱除,接着是镍的脱除。刚开始,矿物中的硫组分氧化成硫酸盐可以忽略不计,但在高电位区可形成一些硫酸盐。

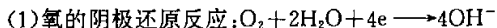
D. L. Legrand^[6]利用XPS能谱研究镍黄铁矿新鲜的及氧化后的表面状态表明:镍黄铁矿表面的镍和铁的氧化速度不同,至少在氧化的早期阶段内,铁的氧化速度更快些。镍黄铁矿在去离子水中处理1.5h后,镍黄铁矿表面只出现铁和氧的富集,而硫和镍的信号峰几乎完全消失。 $\text{Fe}2p$ 的XPS能谱表明大部分的铁元素以氢氧化铁的状态存在。

王伟东等人^[7]也采用XPS能谱研究了镍黄铁矿氧化前后其表面组分的变化。未氧化的镍黄铁矿只存在矿物晶格中的元素硫,即体相硫。氧化后的镍黄铁矿,其表面铁和镍的结合能峰位移显著,说明铁和镍的化学环境发生变化,加温氧化或 KMnO_4 氧化均在169 eV处另外产生一个能峰,169 eV能峰为正六价元素硫的结合能峰。他认为:镍黄铁矿强氧化后,其表面形成大量的氧化最终产物硫酸铁和硫酸镍,从而改变了镍黄铁矿的表面性质。

因此,镍黄铁矿表面形成亲水性的氢氧化铁薄膜是恶化其可浮性的主要原因之一。脱除这一层亲水性薄膜,提高镍黄铁矿的可浮性,将是我们实际浮选中活化被氧化的镍黄铁矿,提高其回收率的有效途径之一。

2 有机硫代化合物与镍黄铁矿的电化学作用

在含巯基捕收剂的作用下,硫化矿物表面存在着相互独立又相互依存的两个电极过程:



(2) 捕收剂阴离子(如黄药阴离子)的阳极氧化反应(代表性的三个反应):

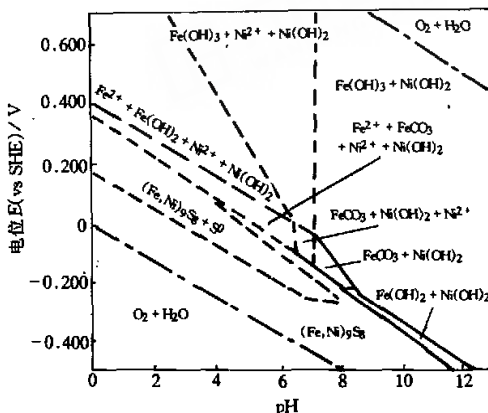
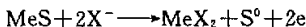
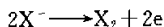
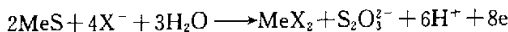


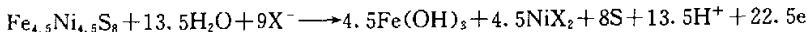
图1 25℃时镍黄铁矿 E_h -pH图

Fig. 1 E_h -pH diagram for pentlandite at 25°C



由于在黄药溶液中重金属硫化矿物表面存在着上述相互独立又相互依存的电极过程, 这样才使黄药得以顺利地在矿物表面吸附, 而氧的积极作用主要就是在参与组成氧化—还原电极时, 夺取阳极氧化反应所丢失的电子。当所丢失的电子是黄药阴离子氧化丢失的价电子时, 则黄药将以双黄药的形式吸附在矿物表面; 反之, 若为矿物晶格硫原子氧化丢失的价电子, 这时黄药将以金属黄原酸盐的形式在矿物表面吸附。

G. D. Senior 等人^[8]在研究镍黄铁矿的黄药诱导浮选时, 得出镍黄铁矿回收率与矿浆电位的关系, 如图 2。随着矿浆电位的增大, 镍黄铁矿的回收率增加, 且在接近 0.1 V 时, 回收率急剧上升。假定镍黄铁矿与黄药之间可能的反应应用下式表述:



已知镍黄铁矿的自由能 -779.0 kJ/mol , NiX_2 溶度积为 1.4×10^{-12} , 可以计算出上式标准氧化还原电位约为 0.16 V。这样在 pH 为 9, 黄药浓度为 $9.3 \times 10^{-5} \text{ M}$ (黄药初始浓度) 时, 计算得出 NiX_2 的生成电位为 -0.06 V , 此值远低于试验得出的结果。

假设镍黄铁矿表面生成的疏水物质为双黄药, 其生成电位 (vs SHE) 可通过 Hepel 和 Pomanski^[9]给出的关系式来计算:

$$E_h = -0.079 - 0.0591 \log C_{\text{X}^-}$$

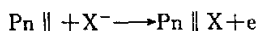
在此试验条件下 ($C_{\text{X}^-} = 9.3 \times 10^{-5} \text{ M}$), 计算得出生成电位为 0.17 V, 且该生成电位与 pH 无关, 与浮选试验得出的结果极为吻合。但计算结果与以上浮选试验结果的一致性, 只能在一定程度上支持镍黄铁矿表面生成的疏水物质可能为双黄药这一结论, 不能作为机理研究中的实质性证据。

李治华和胡熙庚^[10]为了研究丁基黄药在镍黄铁矿表面的作用机理, 在不同 pH 和不同丁基黄药用量的条件下, 测得镍黄铁矿的静电位稳定在 0.4 V 左右, 说明镍黄铁矿的静电位与 pH 和丁基黄药用量无关, 在此矿浆中, 黄药氧化为双黄药的可逆电位可按下式求出:

$$V_{\text{可逆}} = -0.127 - 0.0591 \log C_{\text{X}^-}$$

在已知丁基黄药浓度条件下, 计算得 $V_{\text{可逆}} = 0.073 \text{ V}$ 。此时其静电位稳定在 0.4 V 左右, 大于黄药氧化为双黄药的可逆电位 0.073 V, 因此在镍黄铁矿表面的生成物应为双黄药而不是黄原酸盐。

V. Boztkert 等人^[11]在研究镍黄铁矿与磁黄铁矿的相互作用和黄药的吸附时, 发现黄药与镍黄铁矿或磁黄铁矿的反应产物均为双黄药, 且黄药对镍黄铁矿的吸附强于磁黄铁矿。黄药对镍黄铁矿 (Pn) 的吸附分两步进行: 第一步是黄原酸根离子在镍部位吸附 (该过程称为化学吸附), 见反应 (1); 第二步是化学吸附的黄药氧化生成双黄药, 见反应 (2)。



(1)

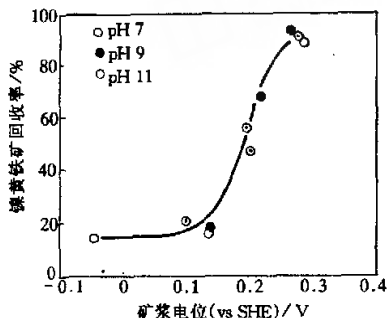


图 2 矿浆电位对镍黄铁矿浮选的影响

Fig. 2 Influence of pulp potential on the flotation of pentlandite



综上所述,黄药在镍黄铁矿表面的存在状态与矿浆的 pH 特别是氧化还原电位有关。在其表面既可能存在呈分子状态的双黄药分子,又可能存在呈化学吸附态的金属黄原酸盐,但还没有找到实质性的证据来证明这一机理,故还有必要作进一步深入研究。从电化学观点出发,可以得出两个有实际意义的结论:(1)可以通过对硫化矿的极化,使表面反应按一定的方向进行;(2)可以通过测定矿浆的氧化还原电位对生产过程进行检测和控制。控制方法有两种:其一是使用大型恒电位仪直接控制矿浆电位;其二是依靠药剂如调整剂或专用氧化还原剂调节矿浆电位。笔者认为第二种,即化学调节矿浆电位是目前最好的方法。

3 调整剂与镍黄铁矿的电化学作用

Woods^[12]等根据矿物表面电化学过程的混合电位观点,提出抑制矿物的六种机理:(1)强化矿物的阳极氧化,使之比捕收剂的阳极氧化更迅速;(2)引入一个比捕收剂氧化过程更容易进行的另一种阳极氧化反应;(3)抑制捕收剂的阳极氧化过程;(4)在矿物表面形成一种足以阻碍捕收剂与其接触的表面覆盖物;(5)减少介质中溶氧的浓度;(6)抑制氧的阳极氧化过程。

亚硫酸氢钠对镍黄铁矿有抑制作用。随着亚硫酸氢钠的加入,矿浆的氧化还原电位降低,加快了镍黄铁矿表面的氧化速度,生成亲水性的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 或 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 薄膜,阻碍了捕收剂与矿物表面的接触,可见亚硫酸氢钠对镍黄铁矿的抑制属于第一种和第四种机理。

过度氧化的镍黄铁矿对浮选不利,其活化就显得极为重要。笔者对其活化机理归纳出以下四点:(1)清洗矿物表面氧化膜,促进捕收剂在矿物表面吸附;(2)增加矿物表面的疏水性;(3)增加矿物表面的活性质点,促进捕收剂的吸附;(4)加快捕收剂的阳极氧化过程。

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 和三亚乙基四胺^[13]混合作用于镍黄铁矿表面,使其表面阴极反应($\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \longrightarrow 4\text{OH}^-$)的反应速率加快,从而促使镍黄铁矿表面的阳极反应——黄药阴离子的吸附以及双黄药的生成速率加快,达到活化镍黄铁矿的目的,此机理属于第四种活化机理;硫酸活化镍黄铁矿属于第一种活化机理;硫化钠活化的主要作用是使已氧化的镍黄铁矿表面硫化,增加矿物表面的疏水性,它属于第二种活化机理;硫酸铜活化镍黄铁矿的机理是铜离子与矿物表层晶格中的镍离子和铁离子相互交换,进而与黄药阴离子产生可浮性更好的黄原酸铜,它属于第三种机理。

4 结 语

(1)镍黄铁矿的表面状态与矿浆 pH 及氧化还原电位有关,在矿浆中铁或镍哪一元素首先从矿物表面溶解,取决于镍黄铁矿的 Fe/Ni 比值等因素。氧化的镍黄铁矿表面形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 覆盖在缺金属的矿物表面使矿物亲水。

(2)黄药在镍黄铁矿表面的作用产物为双黄药或黄原酸盐,何种产物为主取决于矿浆 pH 和氧化还原电位。

(3)活化过度氧化的镍黄铁矿,可用清洗矿物表面的氧化膜或使矿物表面硫化等方法来增加其疏水性。

(4)利用电化学技术可改善镍黄铁矿浮选指标,化学调节矿浆电位是目前最好的方法。

参考文献:

- [1] 胡熙庚. 有色金属硫化矿选矿[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1987. 54—55.
- [2] Heimala S. Investigation of the Electrochemical Processes in Sulfide Flotation[M]. Scand: Acta polytech, 1985. 54.
- [3] Broomhead J A, Laver G. Leaching Studies with Pentlandite and Pyrrhotites[J]. Inst Min Metall, 1976, 259: 19—22.
- [4] Hodgson M, Ager G E. Electrochemical Investigation into the Flotation Chemistry of Pentlandite and Pyrrhotite[J]. Can Metall Q, 1989, 28(3): 189—198.
- [5] Woods R. 硫化矿浮选的电化学[J]. 国外金属选矿, 1993, (4): 1—28.
- [6] Legrand D L. Surface Characterization of Pentlandite ($\text{Fe, Ni}_2\text{S}_3$) by X-ray Photoelectron Spectroscopy [J]. Int J Miner Process, 1997, 51: 217—228.
- [7] 王伟东, 刘金华, 胡熙庚. 金川二矿区流化镍矿石浮选新工艺及机理研究[A]. 第二届全国选矿学术讨论会论文集[C]. 北京: 中国有色金属学会选矿学术委员会等, 1990. 262—268.
- [8] Senior G D, Shannon L K, Trahar W J. The Flotation of Pentlandite from pyrrhotite with Particular Reference to the Effect of Particle Size[J]. Int J Miner Process, 1994, 42: 169—190.
- [9] Hepel T, Pomianowski A. Diagrams of Electrochemical Equilibria of the System Copper-potassium Ethylxanthate-water at 25°C[J]. Int J Miner Process, 1977, 4: 345—361.
- [10] 李治华, 胡熙庚. 金川二矿区镍黄铁矿浮选特性及作用机理研究[J]. 中南矿业学院学报, 1989, 20(4): 488—495.
- [11] Bozkurt V, Xu Z, Finch J A. Pentlandite/Pyrrhotite Interaction and Xanthate Adsorption[J]. Int J Miner Process, 1998, 52: 203—214.
- [12] 卢寿慈. 矿物浮选原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1988. 110—111.
- [13] Kelebek S, Tukul C. The Effect of Sodium Metabisulfite and Triethylenetetramine System on Pentlandite-pyrrhotite Separation[J]. Int J Miner Process, 1999, 57: 135—152.

Action of electrochemistry in pentlandite flotation

QIU Xian-yang¹, XIA Qi-bin², DAI Zi-lin¹, JIANG Tao²

(1. Guangzhou Research Institute of Non-Ferrous Metals, Guangzhou 510651, China;

2. Department of Mining Engineering, Central South University of Technology, Changsha 410083, China)

Abstract: Mechanisms are electrochemically discussed on the interactions of O_2 and pentlandite, organic sulphocompound and pentlandite, adjustor and pentlandite. The surface condition of pentlandite depends on the pulp's pH and redox potential. In the pulp, whether Fe or Ni dissolves first from the surface of pentlandite depends on the factors such as the Fe/Ni ratio in the pentlandite. The resultant on the pentlandite's surface from the reaction of xanthate and pentlandite can be bixanthate or metal xanthate, but which of them is dominant is the responsibility of the pulp's pH and redox potential. At present, it is believed that a chemical adjustment of pulp's potential is the best way to improve the flotation of pentlandite.

Key words: pentlandite; flotation; electrochemistry; mechanism