



银含量对方铅矿浮选行为的影响及捕收机理研究

王 越, 宋宝旭, 孙晓妍, 周永星, 祝 亚

(辽宁科技大学 矿业工程学院, 鞍山 114001)

摘 要: 以含银方铅矿为研究对象, 考查了丁铵黑药、乙基黄药、乙硫氮三种捕收剂, 碳酸钠、石灰两种调整剂对其浮选行为的影响, 并通过 Zeta 电位测定和吸附量测定进行捕收机理分析。浮选行为结果表明: 含银方铅矿适合在弱碱性介质下回收, 且含银量越高, 上浮趋势越明显; 与石灰相比, 碳酸钠做调整剂时获得的含银方铅矿回收率更高; 丁铵黑药是弱碱性介质下回收含银方铅矿较好的捕收剂, 乙硫氮在强碱性介质中也可以回收含银方铅矿, 但回收率偏低。机理分析结果表明: 在弱碱性介质下, 丁铵黑药不仅表面 Zeta 电位负移量明显高于其他两种药剂, 而且在含银方铅矿表面的饱和吸附量也最大。根据热力学方法计算得到丁铵黑药和乙硫氮浮选含银方铅矿的临界 pH 值分别为 9.27 和 10.81, 与实际浮选规律一致。

关键词: 含银方铅矿; 浮选; 捕收机理; 回收率

文章编号: 1004-0609(2022)-07-2104-11

中图分类号: TD952

文献标志码: A

引文格式: 王 越, 宋宝旭, 孙晓妍, 等. 银含量对方铅矿浮选行为的影响及捕收机理研究[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(7): 2104–2114. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-37965

WANG Yue, SONG Bao-xu, SUN Xiao-yan, et al. Effect of Ag content on flotation behavior of Ag-bearing galena and study on collecting mechanism[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(7): 2104–2114. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-37965

银是重要的贵金属, 由于优越的导电性、导热性、稳定性和延展性, 一直是国家战略经济储备之一。我国银矿产资源的 80% 是与铅、锌、铜等有色金属矿床伴生的^[1], 有些矿床甚至在铅、锌、铜等主金属品位不高时, 由于较高的银品位而得以继续开发利用。对于银资源, 未来的储量和产量仍主要来自上述贱金属矿床的副产品, 因此, 攻克银强化分离理论瓶颈, 实现分离理论突破, 对稳定我国银资源供给保障能力具有十分重要的研究意义。

古文记载“上有铅者, 其下有银”, 从这可以看出古人已经知道铅和银共生, 有铅的地方就有银, 银常赋存于方铅矿中, 含银方铅矿是获取银资

源的重要途径^[2]。围绕含银方铅矿的高效综合利用, 国内外学者进行了广泛的研究, 一方面, 从微观角度, 发现银原子可以取代方铅矿晶格中的铅原子形成含银方铅矿^[3-4], 并表现出与原方铅矿不同的表面吸附特性^[5]; 另一方面, 从宏观角度, 发现含银方铅矿不仅在浮选速率、矿浆酸碱度、磨矿细度等工艺参数方面需要更为精准的控制^[6-7], 而且已经在尝试采用高选择性的浮选药剂来强化含银方铅矿的回收^[8], 取得了较好的成效。

对于含银方铅矿, 浮选药剂的选择仍主要以铅为主、综合回收银, 常见的有乙基黄药、异丙基黄药、丁基黄药、戊基黄药等黄药类, 25 号黑药、丁

基金项目: 辽宁省教育厅项目(2019LNQN06); 辽宁科技大学青年基金资助项目(2019QN04); 辽宁科技大学博士启动经费

收稿日期: 2021-03-30; 修订日期: 2021-10-18

通信作者: 宋宝旭, 副教授, 博士; 电话: 18802052024; E-mail: songbaoxu@ustl.edu.cn

铵黑药等黑药类, 乙硫氮等硫氮类, Z200 等酯类多种, 起泡剂主要有松醇油、道-250、MIBC、甲酚酸等, 介质调整剂主要有石灰、碳酸钠, 抑制剂有硫酸锌、氰化物等, 但是由于氰化物会溶解金、银, 对伴生金银综合回收不利, 同时又是剧毒药剂, 因此, 现在只有在不得已时才用氰化物做闪锌矿与黄铁矿的抑制剂。

为了考查浮选药剂对含银方铅矿的影响规律, 本文以不同含银量的方铅矿为研究对象, 研究了矿浆 pH 值、调整剂和捕收剂对含银方铅矿浮选行为的影响, 并从表面 Zeta 电位测定、吸附量测定、热力学计算三方面对含银方铅矿的捕收机理进行了分析, 综合分析捕收机理研究结果与实际富集规律, 查明含银方铅矿的浮选特征, 从而规避浮选过程中不利于含银方铅矿回收的有害因素, 实现含银方铅矿的浮选精准调控, 相关研究成果可为有色金属矿山共伴生银资源综合利用水平的提高提供借鉴和参考。

1 实验

1.1 实验样品

实验用所用矿样取自于云南、内蒙古, 原

矿^[9-10]中块状矿物经过手工破碎除杂, 挑出石英等大颗粒脉石矿物, 经过手工破碎后, 矿物颗粒大小约为 2~3 mm, 然后采用三头研磨机再磨, 少量多次, 边磨边筛, 部分经尼尔森离心选矿机再富集, 最终选择筛分粒度在-0.074+0.038 mm 间的粒级, 供浮选实验用。制备的实验样品根据含银量的高低, 可分为不含银、低含银、中含银和高含银方铅矿, 各样品的主要元素含量测定见表 1, X 射线衍射结果见图 1。

为了查明含银方铅矿中银与铅的赋存关系, 采用矿物自动定量分析系统(AMICS), 对样品进行了 EDS 面扫描分析和银赋存状态查定^[11], 分别见表 2

表1 含银方铅矿实验样品的主要元素含量测定结果
Table 1 Main element content determination results of Ag-bearing galena experimental samples

Mineral	Mass fraction/%		
	Pb	S	Ag ¹⁾
Galena	86.12	13.18	—
Low Ag-bearing galena	83.67	13.99	4095.13
Medium Ag-bearing galena	85.38	13.52	14135.21
High Ag-bearing galena	80.25	11.39	72987.33

1) g/t.

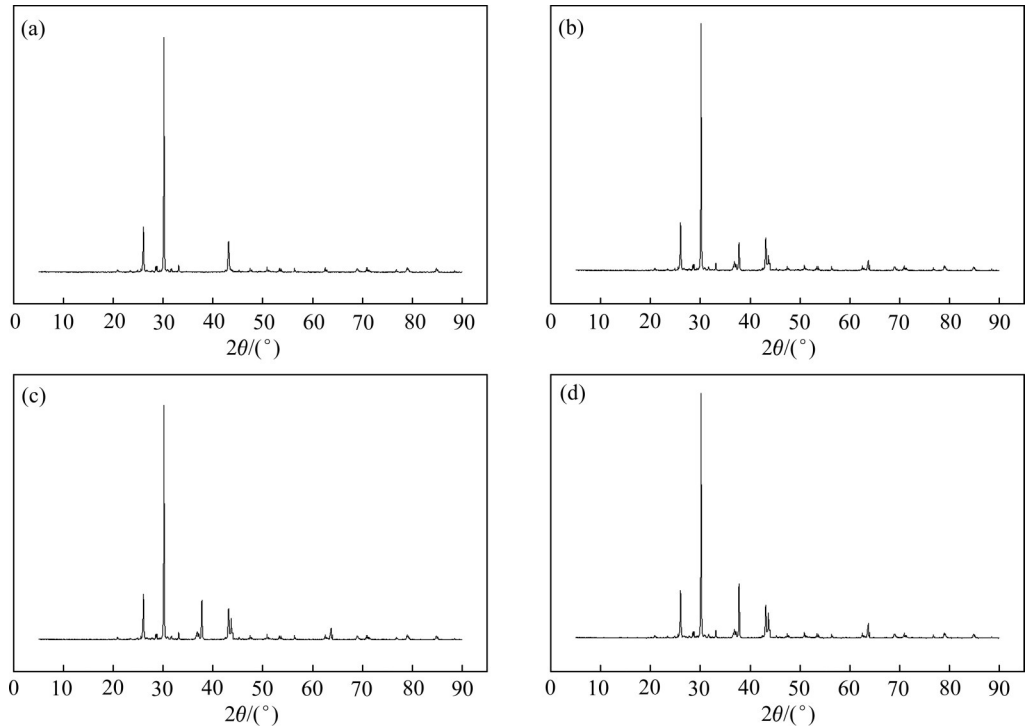


图1 实验样品的XRD谱
Fig. 1 XRD patterns of galena and Ag-bearing galena samples: (a) Galena; (b) Low Ag-bearing galena; (c) Medium Ag-bearing galena; (d) High Ag-bearing galena

和图2。

银赋存状态查定结果表明，在-0.074+0.038 mm间的粒级范围内，除少量银以游离银矿物形式存在以外，银仍主要集中在方铅矿中，分配率高达95%以上。与此同时，EDS面扫描结果也表明，上述方铅矿中的银元素面扫描结果与铅元素面扫描结果高度重合，表明银元素极有可能以化学形式赋存于方铅矿晶格中，形成含银方铅矿。

1.2 实验方法

浮选行为研究^[12-13]采用XFGII型挂槽浮选机，浮选机转速为2000 r/min。在室温下进行实验，每次用电子天秤称取2 g，放入40 mL浮选槽中，加去离子水，调浆2 min，用氢氧化钠调节pH值，用

pH计测量并记录pH值，搅拌2 min；加入调整剂和捕收剂，搅拌3 min，浮选5 min，泡沫产品和槽内产品分别进行过滤、烘干、称取质量，并计算上浮率，即回收率。

捕收机理分析研究包括Zeta电位测定和吸附量测定两部分：捕收剂作用前后矿物表面Zeta电位的测定方法如下，将所需测定矿样磨至5 μm，每次称取50 mg置于小烧杯中，加入适量去离子水，用盐酸、氢氧化钠调节pH值，搅拌2 min，加入捕收剂，搅拌10 min后，采用Zetasizer2000型Zeta电位测定仪进行动电位测定，每次重复3次，取平均值；吸附量测定在紫外分光光度计上进行。首先在某一特定药剂浓度下，测出不同波长与吸光度的关系，找出吸光度最大时所对应的波长λ；在最大的

表2 银赋存状态查定结果

Table 2 Ag occurrence state check results

Mineral	Low Ag-bearing galena			Medium Ag-bearing galena			High Ag-bearing galena		
	Content/ %	Ag content/ (g·t ⁻¹)	Ag distribution rate/%	Content/ %	Ag content/ (g·t ⁻¹)	Ag distribution rate/%	Content/ %	Ag content/ (g·t ⁻¹)	Ag distribution rate/%
Galena	96.69	4132	97.56	96.68	15300	98.67	96.65	75000	99.31
Free silver mineral	0.01	—	2.44	0.02	—	1.33	0.05	—	0.69
Others	3.30	3.50	0.00	3.30	2.30	0.00	3.30	3.10	0.00
Total	100.00	4095	100.00	100.00	14992	100.00	100.00	72987	100.00

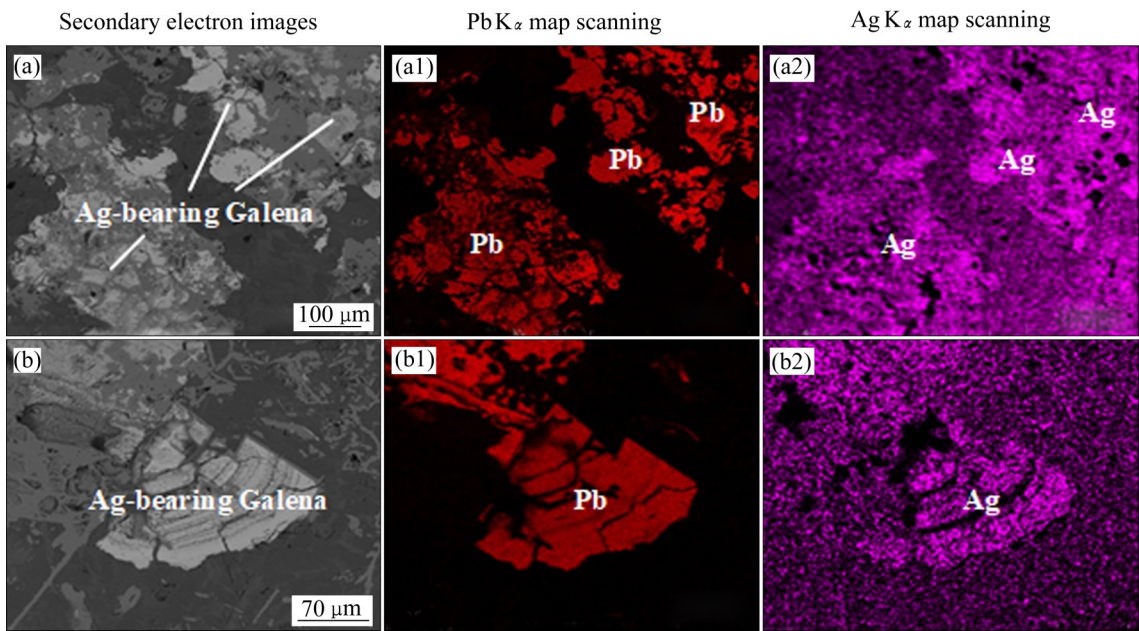


图2 含银方铅矿样品的EDS面扫描分析结果

Fig. 2 EDS surface scanning analysis results of Ag-bearing galena samples

波长 λ 条件下测定不同药剂浓度的吸光度并绘制曲线,得到此药剂的浓度标准曲线;每次称取1 g矿样,经超声波清洗、调浆、加药反应后将矿浆静置1 min,使矿样自然沉降,然后取适量的上层较为清澈矿浆,再用离心机强化固液分离10 min,取上部清澈的溶液测定其吸光度,每次重复测量3次,然后取平均值,再根据浓度标准曲线计算残余药剂浓度。然后采用剩余浓度法测定药剂在矿物表面的吸附量,即根据搅拌前后溶液中药剂的浓度变化确定捕收剂的吸附量。

2 结果与讨论

2.1 浮选行为特征研究

2.1.1 矿浆pH值的影响

根据矿浆pH值不同,选矿行业往往将矿浆环境分为以下五类:强酸性介质(pH为2~4),弱酸性介质(pH为5~6),中性介质(pH为6~8),弱碱性介质(pH为8~10)和强碱性介质(pH为10~12)。对于硫化矿浮选,普遍选择碱性介质。为了详细了解含银方铅矿在碱性环境下的浮选行为特征^[14],分别选择丁铵黑药、乙基黄药和乙硫氮做捕收剂^[15],并与方铅矿浮选行为进行对比,固定捕收剂质量浓度为80 mg/L,即物质的量的浓度分别为 3×10^{-4} mol/L、 5×10^{-4} mol/L和 4×10^{-4} mol/L,采用氢氧化钠做pH值调整剂,实验结果如图3所示。

结果表明:在丁铵黑药和乙基黄药体系下,方铅矿和含银方铅矿的浮选回收率随pH值的增加呈现出明显的先上升后下降趋势,最佳pH值为8.5~9.5,此时丁铵黑药体系下的浮选回收率高于乙基黄药体系。随着pH值增加至10以后,含银方铅矿的浮选回收率下降明显,逐步低于方铅矿,表明采用丁铵黑药和乙基黄药做捕收剂时,含银方铅矿对pH值的变化更为敏感,更易在弱碱介质下被浮选回收。

在乙硫氮体系下,适宜方铅矿和含银方铅矿的浮选pH值范围可放宽至10~11,此时方铅矿、含银方铅矿的浮选回收率可以达到90%以上,表明采用乙硫氮做捕收剂时,含银方铅矿也可在pH值为10左右的高碱介质下回收,但随着pH值的增加,含

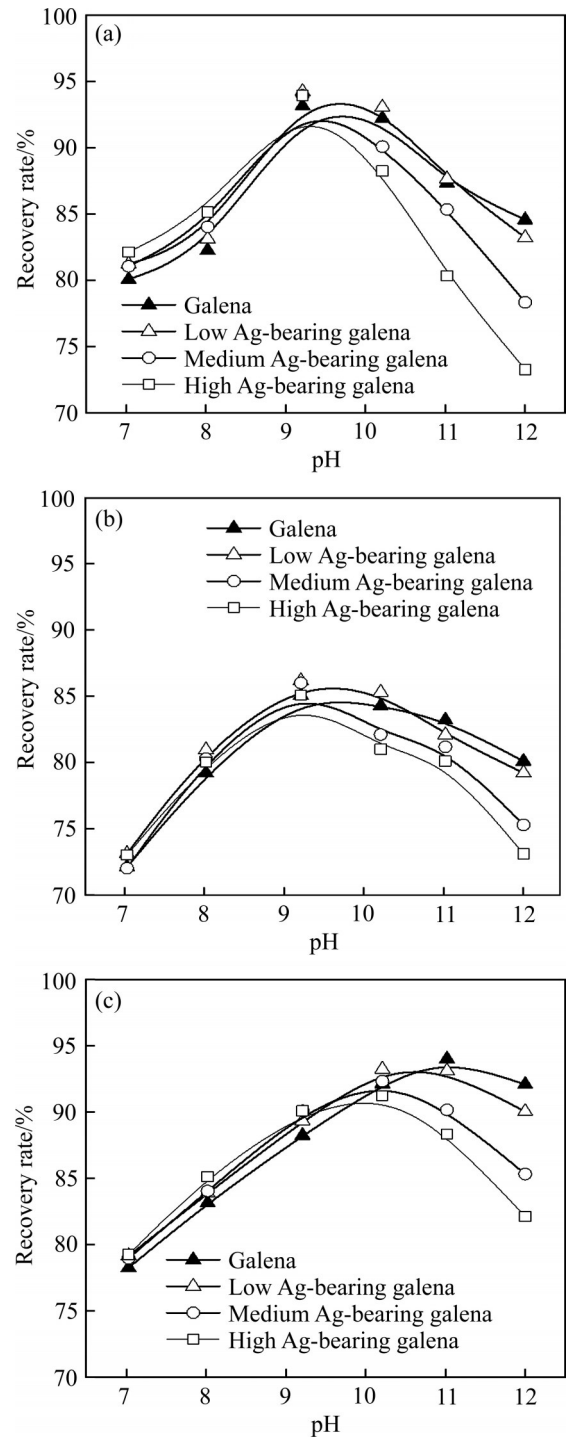


图3 矿浆pH值对含银方铅矿浮选行为的影响

Fig. 3 Influence of pulp pH value on flotation behavior of Ag-bearing galena: (a) ADD system; (b) EX system; (c) DDTTC system

银方铅矿回收率下降趋势明显高于方铅矿,表明含银方铅矿对高碱介质更为敏感,不适宜在高碱介质下回收。

此外,从方铅矿含银量角度也发现,在各捕收

剂适宜的浮选pH值范围内,随着银含量的增加,含银方铅矿回收率也明显更高,表明含银量越高,越有助于含银方铅矿的上浮;反之,在各药剂体系不适宜的浮选pH值范围内,随着含银量的增加,含银方铅矿回收率也明显更低,也说明含银量高低也会影响含银方铅矿的浮选回收。

综上所述,对于含银方铅矿,适宜在pH值为8.5~9.5的弱碱性介质下浮选,但采用乙硫氮做捕收剂时,由于乙硫氮对铅矿物的高选择性,因此,矿浆pH值也可放宽至10~11。此外,与方铅矿对矿浆pH值较高的适应性不同,含银方铅矿对矿浆pH值更为敏感,并且敏感度随含银量的增加也越为明显。

2.1.2 调整剂种类的影响

碳酸钠和石灰是硫化矿浮选常用的调整剂^[16-17]。为了考查调整剂对含银方铅矿浮选行为的影响,分别采用上述调整剂进行调浆,然后选择丁铵黑药和乙硫氮做捕收剂,固定捕收剂质量浓度为80 mg/L,即量浓度分别为 3×10^{-4} mol/L和 4×10^{-4}

mol/L,实验结果如图4所示。

结果表明,采用碳酸钠做调整剂时,矿浆pH值可调整为7~11,当调浆至pH为9.5的弱碱性介质时,在丁铵黑药体系下,含银方铅矿的回收率明显高于方铅矿的,并且整体高于乙硫氮体系;采用石灰做调整剂时,矿浆pH值可调整为7~12,在调浆至pH为9.5的弱碱性介质时,在丁铵黑药体系下,方铅矿的回收率明显高于含银方铅矿的,表明石灰阻碍了含银方铅矿与丁铵黑药之间的吸附作用。

值得注意的是,无论采用碳酸钠还是石灰做调整剂,当矿浆pH值由9.5的弱碱性进一步增加至强碱性时,含银方铅矿回收率均呈现明显的降低趋势,并且从降幅来看,石灰做调整剂时的降幅远远大于碳酸钠做调整剂时的,且含银量越高,降幅越大,也说明石灰不利于含银方铅矿的浮选回收。

2.1.3 捕收剂种类的影响

浮选含银方铅矿常用的捕收剂有黑药类、黄药类及硫氮类,本文以丁铵黑药、乙基黄药和乙硫氮^[18-19]为例,分别考查了弱碱介质(pH=9.5)和高碱介质(pH=11.0)下三种捕收剂对含银方铅矿浮选行

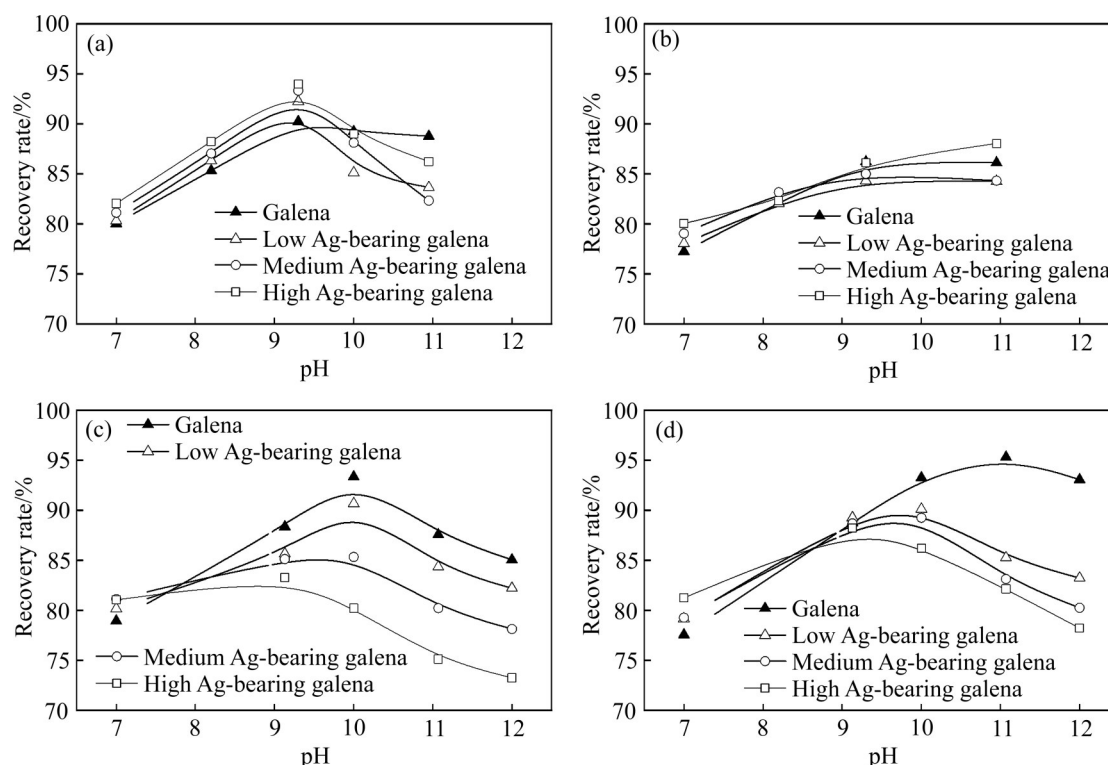


图4 调整剂种类对含银方铅矿浮选行为的影响

Fig. 4 Influence of type of adjuster on flotation behavior of Ag-bearing galena: (a) ADD system, Na_2CO_3 ; (b) DDTC system, Na_2CO_3 ; (c) ADD system, $\text{Ca}(\text{OH})_2$; (d) DDTC system, $\text{Ca}(\text{OH})_2$

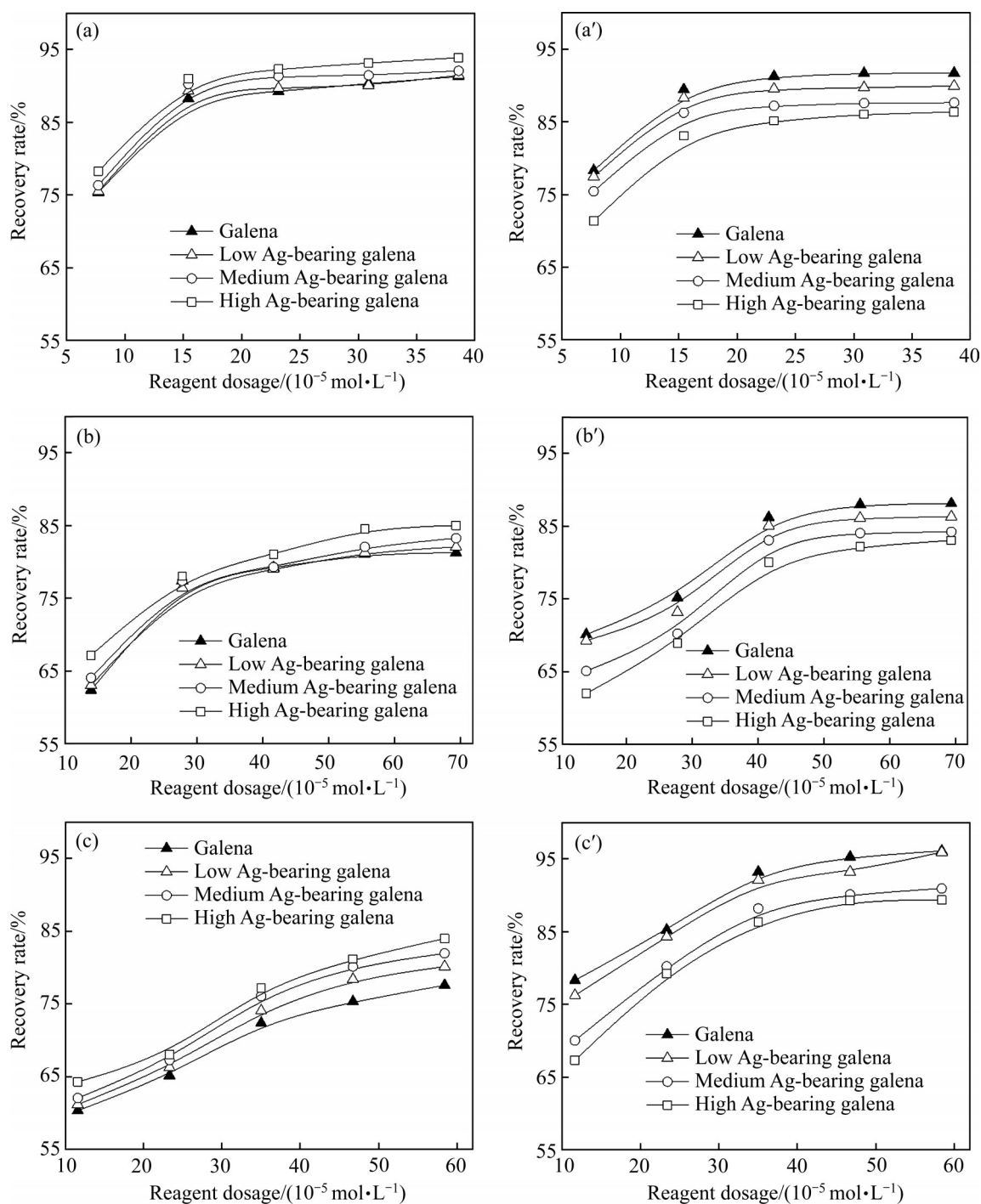


图5 捕收剂种类对含银方铅矿浮选行为的影响

Fig. 5 Influence of collector types on flotation behavior of Ag-bearing galena: (a) ADD system, pH=9.5; (a') ADD system, pH=11.0; (b) EX system, pH=9.5; (b') EX system, pH=11.0; (c) DDTC system, pH=9.5; (c') DDTC system, pH=11.0

为的影响(采用氢氧化钠做pH值调整剂), 实验结果如图5所示。

结果表明, 在pH为9.5的弱碱性介质下, 含银方铅矿的回收率均高于方铅矿的, 且随着含银量越高, 浮选回收率越高, 而在pH为11的强碱性介质

下, 含银方铅矿的回收率均低于方铅矿的, 且随着含银量越高, 浮选回收率越低, 这也再次证明含银方铅矿适合在弱碱性介质下回收。

通过对比发现, 在弱碱性介质中, 丁铵黑药体系下含银方铅矿回收率明显高于乙基黄药体系和乙

硫氮体系,而在强碱性介质中,虽然乙硫氮体系下含银方铅矿回收率略高于丁铵黑药体系,当整体仍明显低于弱碱性介质下的丁铵黑药体系。综上所述,对于含银方铅矿的浮选回收,在弱碱性介质下,更适合采用丁铵黑药做捕收剂,但若矿浆pH值无法满足弱碱性介质的要求,必须在强碱性介质下进行,也可考虑采用乙硫氮做捕收剂。

2.2 捕收机理分析

2.2.1 捕收剂对含银方铅矿表面Zeta电位的影响

矿物表面Zeta电位对矿物浮选^[20-21]有重要的作用,其直接影响捕收剂在矿物表面的吸附行为,并影响矿物浮选效果。首先研究了含银量高低对矿物表面Zeta电位^[22]是否存在影响,测得了方铅矿、含银方铅矿在纯水中的Zeta电位随pH值变化的关系图(见图6)。

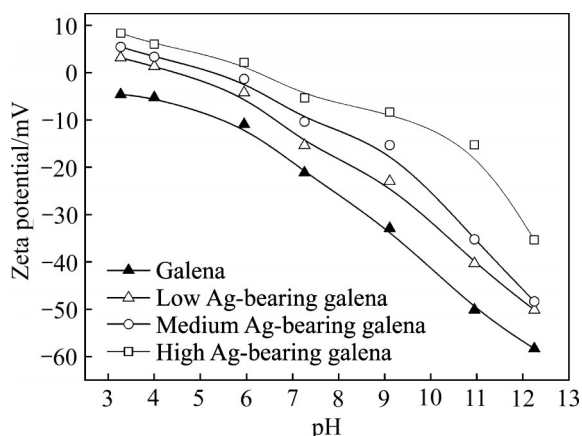


图6 含银量对含银方铅矿表面Zeta电位的影响

Fig. 6 Influence of Ag content on Zeta potential of Ag-bearing galena

结果表明,Zeta电位由不含银方铅矿的负电性逐步正移,并且含银量越高,正移幅度越大,表明银杂质改变了方铅矿的表面电性^[23],当采用阴离子捕收剂时,由于较小的电负性,含银方铅矿会表现出更强的化学溶液反应活性^[24],这也是含银方铅矿对浮选条件更为敏感的部分原因。

根据浮选行为特征研究^[25]结果,分别选择弱碱介质下捕收效果较好的丁铵黑药和强碱介质下捕收效果较好的乙硫氮,固定药剂浓度浓度为 4×10^{-4} mol/L,测得了上述两种捕收剂在不同pH值对高含银方

铅矿表面Zeta电位的影响,其实验结果如图7所示。

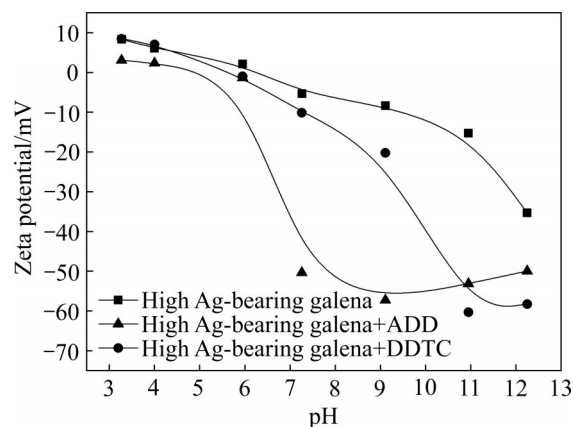


图7 捕收剂种类对高含银方铅矿表面Zeta电位的影响

Fig. 7 Influence of collector types on Zeta potential on surface of high Ag-bearing galena

结果表明,随着矿浆pH值的增加,两种捕收剂对含银方铅矿表面Zeta电位的影响均呈现先下降后略微升高的趋势:当pH值为9时,含银方铅矿的表面电位均较高,非常接近零点,更有利于捕收剂的吸附作用;而当pH值为11时,含银方铅矿表面负电性加强,对捕收剂的吸附作用有所减弱。

对于与捕收剂作用后的含银方铅矿,在pH值为9.5时,丁铵黑药的负移量明显高于乙硫氮,丁铵黑药的浮选效果自然更好;当pH值为11时,含银方铅矿在表面电位呈负电的情况下,仍具有一定的负移量,但与pH值为9时相比,负移量明显减小,此时乙硫氮的负移量略高于丁铵黑药,乙硫氮表现出更强的捕收能力。

2.2.2 捕收剂在含银方铅矿表面的吸附量测定

捕收剂吸附量会直接影响矿物浮选指标。紫外光分析测定法是研究药剂在矿物表面吸附行为的主要方式,它主要利用药剂分子对光进行吸收作用,分析药剂在某一环境中的残余量,从而计算药剂对矿物的吸附量。分别选择丁铵黑药、乙基黄药和乙硫氮做捕收剂,初始量浓度为 5×10^{-4} mol/L,调节矿浆pH值^[26],测定不同pH值下所对应矿浆中的捕收剂残余量浓度,并计算相应的吸附量,测定结果如图8所示。

结果表明,三种捕收剂在含银方铅矿表面的吸

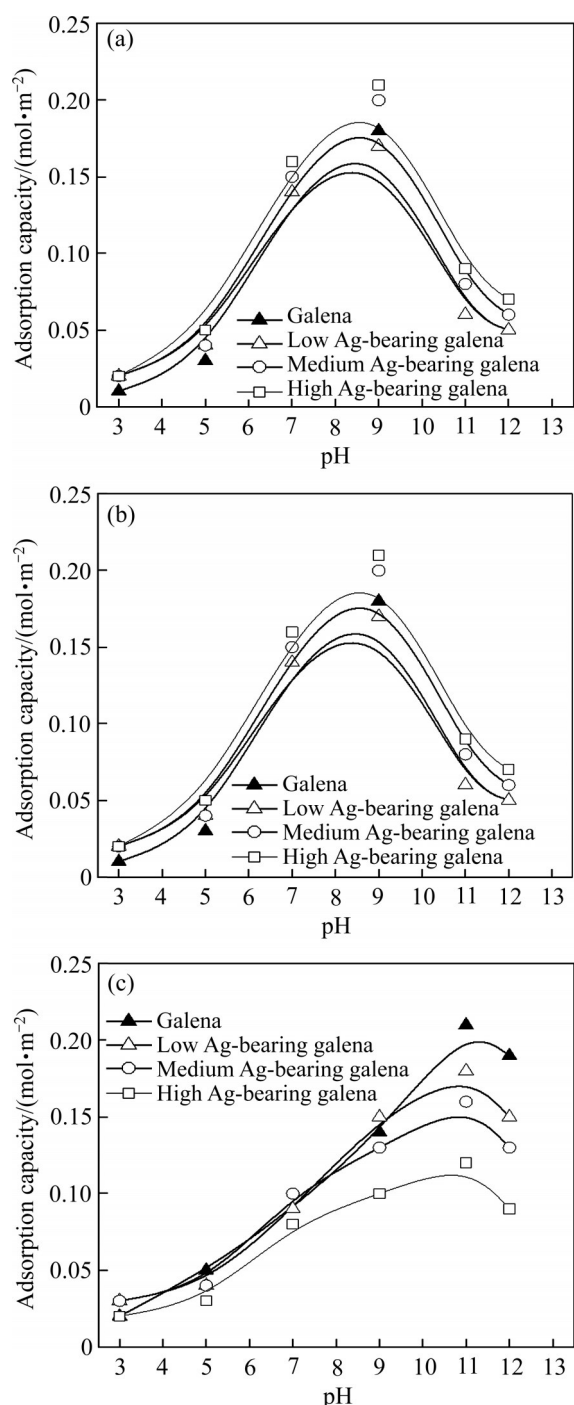


图8 捕收剂在含银方铅矿表面的吸附量测定结果

Fig. 8 Determination results of adsorption capacity of collector on Ag-bearing galena surface: (a) ADD system; (b) EX system; (c) DDTC system

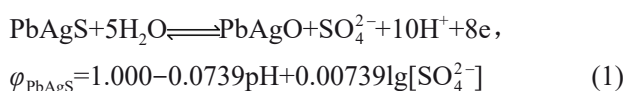
附量随pH值的增加呈现较为明显的先上升再下降趋势,对比三种捕收剂,在pH值为9.5的弱碱性介质下,三种捕收剂在含银方铅矿表面的饱和吸附量由大到小依次为丁铵黑药>乙基黄药>乙硫氮,并且含银量越高,饱和吸附量越高;在pH值为11的

强碱性介质下,三种捕收剂在含银方铅矿表面的饱和吸附量由大到小依次为乙硫氮>乙基黄药>丁铵黑药,并且含银量越高,饱和吸附量越低。上述结果与丁铵黑药在弱碱性环境下浮选含银方铅矿效果较好、乙硫氮在强碱性环境下浮选含银方铅矿效果较好的实验结果基本相符。

2.2.3 含银方铅矿浮选临界pH值

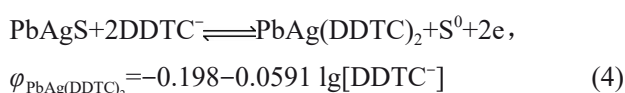
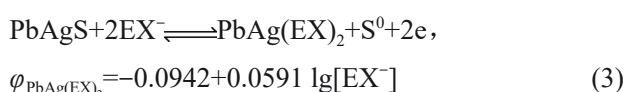
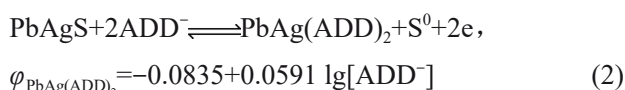
文献研究结果表明,上述捕收剂与含银方铅矿表面生成的疏水膜为捕收剂-银盐^[27],由此可根据pH值来抑制含银方铅矿浮选的电化学机理,通过热力学方法计算含银方铅矿在不同捕收剂体系下的临界pH值。

根据浮选试验结果,含银方铅矿只有在碱性介质中具有较好的可浮性,此时,含银方铅矿在碱性介质中的氧化反应如下:



设 $[\text{SO}_4^{2-}] = 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$,则 $\varphi_{\text{PbAgS}} = 0.956 - 0.0739\text{pH}$ 。

当采用丁铵黑药(ADD)、乙基黄药(EX)和乙硫氮(DDTC)浮选含银方铅矿时,在含银方铅矿表面生成捕收剂-银盐的捕收作用涉及反应如下^[28-29]:



令 $\varphi_{\text{PbAgS}} = \varphi_{\text{PbAg}(\text{ADD})_2} = \varphi_{\text{PbAg}(\text{EX})_2} = \varphi_{\text{PbAg}(\text{DDTC})_2}$,则含银方铅矿用丁铵黑药、乙基黄药和乙硫氮为捕收剂时的浮选临界pH值为:

$$\text{pH} = 14.06 + 0.7997 \lg[\text{ADD}^-] \quad (5)$$

$$\text{pH} = 14.21 + 0.7997 \lg[\text{EX}^-] \quad (6)$$

$$\text{pH} = 16.22 + 0.7997 \lg[\text{DDTC}^-] \quad (7)$$

设 $[\text{ADD}^-] = [\text{EX}^-] = [\text{DDTC}^-] = 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$,代入式(5)、(6)、(7)中,计算含银方铅矿用丁铵黑药、乙基黄药和乙硫氮为捕收剂时的临界pH值见表3。

结果表明,当采用丁铵黑药和乙基黄药浮选含

表3 不同捕收剂条件下含银方铅矿的浮选临界pH值**Table 3** Critical pH values of flotation of Ag-bearing galena under different collector conditions

Collector	Critical pH value of flotation of Ag-bearing galena
ADD	9.27
EX	9.41
DDTC	10.81

银方铅矿时, 浮选临界pH值为9.27和9.41, 而当采用乙硫氮浮选含银方铅矿时, 浮选临界pH值可放宽至10.81, 对比浮选试验结果, 上述计算结果与实际浮选规律一致。

3 结论

1) 采用乙硫氮做捕收剂时, 含银方铅矿适宜的矿浆pH值可放宽至10, 但仍然不及矿浆pH值为8.5~9.5时的回收率, 即含银方铅矿更适宜在弱碱性介质下回收, 并且含银量越高, 这一趋势越明显。

2) 无论采用碳酸钠还是石灰做调整剂, 当矿浆由弱碱性增加至强碱性时, 含银方铅矿回收率均呈现明显的降低趋势, 并且从降幅来看, 石灰做调整剂时的降幅远远大于碳酸钠做调整剂时, 并且含银量越高, 回收率降幅越大, 表明石灰不利于含银方铅矿的浮选。

3) 在弱碱性介质中, 丁铵黑药获得的含银方铅矿的回收率明显优于其它两种药剂的, 表明丁铵黑药是弱碱性介质下回收含银方铅矿较好的捕收剂; 在强碱性介质中, 乙硫氮虽然也可回收含银方铅矿, 但整体回收率低于弱碱性介质下采用丁铵黑药做捕收剂时的。

4) 含银方铅矿表面Zeta电位随着含银量的增加, 正移幅度不断加大, 与阴离子捕收剂作用的反应活性也越强, 在弱碱性介质下, 采用丁铵黑药做捕收剂时, 不仅表面Zeta电位负移量明显高于其它两种药剂, 而且在含银方铅矿表面的饱和吸附量也最大。

5) 含银方铅矿的浮选临界pH值计算结果表明, 丁铵黑药浮选含银方铅矿的临界pH值为9.27, 而

乙硫氮浮选含银方铅矿的临界pH值为10.81, 与实际浮选规律一致。

REFERENCES

- [1] 韩玉光, 方建军, 尧章伟. 硫化铅锌矿中伴生银回收研究进展[J]. 贵金属, 2018, 39(1): 79–85.
HAN Yu-guang, FANG Jianjun, YAO Zhang-wei. Research progress of associated silver recovery in lead-zinc sulphide ores[J]. Precious Metals, 2018, 39(1): 79–85.
- [2] 彭再华, 蒋素芳. 提高锡铁山铅锌矿中伴生金银回收率的试验研究[J]. 湖南有色金属, 2013, 29(1): 14–17, 72.
PENG Zai-hua, JIANG Su-fang. Industrial test study of associated gold and silver from Xitieshan lead-zinc ore[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2013, 29(1): 14–17, 72.
- [3] 陈建华, 王 楠, 陈 晔, 等. 空位缺陷对方铅矿电子结构及浮选行为影响的密度泛函理论[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(9): 1815–1821.
CHEN Jian-hua, WANG Lei, CHEN Ye, et al. Density functional theory of effects of vacancy defects on electronic structure and flotation of galena[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(9): 1815–1821.
- [4] CHEN Jian-hua, KE Bao-lin, LAN Li-hong, et al. Influence of Ag, Sb, Bi and Zn impurities on electrochemical and flotation behaviour of galena[J]. Minerals Engineering, 2015, 72(3): 10–16.
- [5] LAN Li-hong, CHEN Jian-hua, LI Yu-qiong, et al. Microthermokinetic study of xanthate adsorption on impurity-doped galena[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2016, 26(1): 272–281.
- [6] 敖顺福. 我国铅锌矿中伴生银的选矿特征及其强化浮选回收技术进展[J]. 中国矿山工程, 2017, 46(5): 17–22.
AO Shun-fu. Processing characteristics of associated silver in lead-zinc ores and technical progress of its strengthening flotation technology in China[J]. China Mine Engineering, 2017, 46(5): 17–22.
- [7] 黄万抚, 陈园园, 文金磊, 等. 某低品位富银铅锌矿选矿试验研究[J]. 矿业研究与开发, 2014, 34(2): 45–49.
HUANG Wan-fu, CHEN Yuan-yuan, WEN Jin-lei, et al. Processing experimental study on a low grade silver-bearing lead-zinc ore[J]. Mining Research and Development, 2014, 34(2): 45–49.
- [8] 赵 杰, 谭 欣, 王中明, 等. 山西某铅锌银多金属矿选矿试验研究[J]. 矿冶工程, 2019, 39(1): 44–48.
ZHAO Jie, TAN Xin, WANG Zong-ming, et al. Experimental study on beneficiation of a polymetallic Pb-Zn-Ag ore in Shanxi[J]. Mining and Metallurgical Engineering,

- 2019, 39(1): 44–48.
- [9] 蒋琳, 李阿俊. 内蒙古某含银铅锌矿工艺矿物学研究[J]. 矿产综合利用, 2020(1): 94–97.
- JIAN Lin, LI A-jun. Study on process mineralogy for a silver-containing lead-zinc ore in Inner Mongolia[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(1): 94–97.
- [10] 霍明春, 程晓霞, 郝福来, 等. 某含银铅锌矿石选矿试验研究[J]. 黄金, 2018, 39(10): 60–64, 68.
- HUO Ming-chun, CHENG Xiao-xia, HAO Fu-lai, et al. Experimental study on the processing of an Ag-bearing Pb-Zn ore[J]. Gold, 2018, 39(10): 60–64, 68.
- [11] 金自钦, 杨毅, 袁威, 等. 云南某含银锌精矿银赋存状态研究[J]. 云南冶金, 2014, 43(2): 102–106.
- JIN Zi-qin, YANG Yi, YUAN Wei, et al. Study on the occurrence state of silver in a silver-bearing zinc concentrate in Yunnan[J]. Yunnan Metallurgy, 2014, 43(2): 102–106.
- [12] 秦伟, 徐盛明, 解强, 等. 某含银铅锌硫化矿石工艺矿物学研究[J]. 有色金属工程, 2013, 3(3): 28–30.
- QIN Wei, XU Sheng-ming, WANG Xue-jun, et al. Study on process mineralogy of a silver-bearing lead-zinc sulfide ore[J]. Nonferrous Metals, 2013, 3(3): 28–30.
- [13] 王艳, 高歌, 陈建龙, 等. 黑龙江伊春某含银铅锌矿石工艺矿物学研究[J]. 黄金, 2015, 36(7): 53–56.
- WANG Yan, GAO Ge, CHEN Jian-long, et al. Mineralogical study on one ore containing silver, lead and zinc from Yichun, Heilongjiang[J]. Gold, 2015, 36(7): 53–56.
- [14] 兰志强. 含银方铅矿的浮选行为及机理研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2017. LAN Zhi-qiang. Study on flotation behavior and mechanism of silver-bearing galena[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2017.
- [15] 叶富兴, 宋宝旭, 胡真, 等. 硫化铅锌矿中共伴生银的强化综合回收技术研究现状和发展概况[J]. 有色金属(选矿部分), 2013(S1): 15–18.
- YE Fu-xing, SONG Bao-xu, HU Zhen, et al. Research status and development survey of enhanced comprehensive recovery technology of associated silver in lead-zinc sulfide mines[J]. Nonferrous Metals(Mineral Processing Section), 2013(S1): 15–18.
- [16] 王成行, 叶富兴, 童雄, 等. 云南某富银硫化铅锌矿中伴生银的综合回收研究[J]. 矿冶工程, 2013, 33(4): 67–69, 73.
- WANG Cheng-hang, YE Fu-xing, TONG Xiong, et al. Comprehensive recovery of associated silver from some silver-rich lead-zinc sulfide ore in Yunnan[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2013, 33(4): 67–69, 73.
- [17] 宋宝旭, 陈明波, 崔波, 等. 铜铅矿共生银矿物浮选强化回收试验[J]. 辽宁科技大学学报, 2020, 43(2): 154–160.
- SONG Bao-xu, CHEN Ming-bo, CUI Bo, et al. Experimental study on improving associated silver flotation recovery of a copper-lead ore[J]. Journal of University of Science and Technology Liaoning, 2020, 43(2): 154–160.
- [18] 胡晓星, 朱阳戈, 郑桂兵. 含银硫化铅锌矿浮选工艺研究[J]. 中国矿业, 2020, 29(9): 110–115.
- HU Xiao-xing, ZHU Yang-ge, ZHENG Gui-bing. Flotation technology research on a silver bearing lead zinc sulfide ore[J]. China Mining Magazine, 2020, 29(9): 110–115.
- [19] 韩彬, 杨波, 童雄, 等. 从铅尾矿中回收载银方铅矿的试验研究[J]. 矿物学报, 2016, 36(3): 365–370.
- HAN Bin, YANG Bo, TONG Xiong, et al. Experiment study on recovery of carrier galena of silver from a lead tailings[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2016, 36(3): 365–370.
- [20] HU Yue-hua, WU Mei-rong, LIU Run-qing, et al. A review on the electrochemistry of galena flotation[J]. Minerals Engineering, 2020, 150: 106272.
- [21] ZHANG Ye, LIU Run-qing, SUN Wei, et al. Electrochemical mechanism and flotation of chalcopyrite and galena in the presence of sodium silicate and sodium sulfite[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2020, 30(4): 1091–1101.
- [22] 江宏强, 李茂林, 崔瑞, 等. 磨矿对方铅矿矿浆电位及浮选行为的影响[J]. 矿产保护与利用, 2018(6): 41–45.
- JIANG Hong-qiang, LI Mao-lin, CUI Rui, et al. Effect of grinding on the pulp potential and flotation behavior of galena[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2018(6): 41–45.
- [23] 苏超, 刘殿文, 申培伦, 等. 黄铜矿和方铅矿的电化学特性及浮选行为研究进展[J]. 有色金属工程, 2020, 10(9): 79–87.
- SU Chao, LIU Dian-wen, SHEN Pei-lun, et al. Research progress in electrochemical characteristics and flotation behavior of chalcopyrite and galena[J]. Nonferrous Metals, 2020, 10(9): 79–87.
- [24] 蓝丽红, 艾光湧, 王佳琪, 等. 含杂质方铅矿的电子结构和光学性质的第一性原理计算[J]. 科学技术与工程, 2017, 17(12): 152–155.
- LAN Li-hong, AI Guang-yong, WANG Jia-qi, et al. First-principles calculation of electronic structure and optical properties of galena with doping[J]. Science Technology and Engineering, 2017, 17(12): 152–155.
- [25] 张晓明, 徐永华, 王振. 人造方铅矿的浮选强化及其机理研究[J]. 现代矿业, 2020, 36(7): 128–130, 141.
- ZHANG Xiao-ming, XU Yong-hua, WANG Zhen. Enhancement on the flotation of artificial galena and its mechanism[J]. Modern Mining, 2020, 36(7): 128–130, 141.

- [26] ABDOLRAHIM F, MAJID A Z H A, YASER K, et al. Critical importance of pH and collector type on the flotation of sphalerite and galena from a low-grade lead-zinc ore[J]. Scientific Reports, 2021, 11(1): 3103.
- [27] 宋宝旭, 邱显扬, 冉金城, 等. 硫化矿浮选体系中辉银矿的浮选行为研究[J]. 贵金属, 2018, 39(2): 24–28.
- SONG Bao-xu, QIU Xian-yang, RAN Jin-cheng, et al. Behavior of argentite in the sulphide flotation system[J]. Precious Metals, 2018, 39(2): 24–28.
- [28] 李立园. 铅锌分离中捕收剂在矿物表面吸附的微量热力学[D]. 赣州: 江西理工大学, 2017.
- LI Li-yuan, Study on the micro-calorimetric kinetics of the adsorption of collector or mineral surface in the separation of galena and sphalerite[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2017.
- [29] James Speight. Lange's handbook of chemistry[M]. New York: Mc Graw-Hill Education, 2005.

Effect of Ag content on flotation behavior of Ag-bearing galena and study on collecting mechanism

WANG Yue, SONG Bao-xu, SUN Xiao-yan, ZHOU Yong-xing, ZHU Ya

(School of Mining Engineering, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China)

Abstract: Using the Ag-bearing galena as a research object, the influence of three types of ammonium dibutyl dithiophosphate (ADD), ethyl xanthate (EX), diethyldithiocarbamate (DDTC), sodium carbonate, lime two regulators on its flotation behavior were investigated. The capture mechanism analysis was carried out by Zeta potential measurement and adsorption measurement. The results of flotation behavior show that the Ag-bearing galena is suitable for recovery in weakly alkaline medium and the upward trend is more obvious with the increase of Ag content. Compared with lime, the recovery rate of Ag-bearing galena is higher when sodium carbonate is used as regulator. Ammonium dibutyl dithiophosphate (ADD) is a good collector for recovery of Ag-bearing galena in weakly alkaline medium, and diethyldithiocarbamate (DDTC) can also be recovered in strongly alkaline medium, but the recovery rate is low. The mechanism analysis results show that, in a weakly alkaline medium, not only the negative shift of Zeta potential on the surface of ammonium dibutyl dithiophosphate (ADD) is significantly higher than that of the other two medicaments, but also the saturated adsorption capacity on the surface of Ag-bearing galena is also the largest. According to the thermodynamic method, the critical pH values for the flotation of Ag-bearing galena in the flotation of ammonium dibutyl dithiophosphate (ADD) and diethyldithiocarbamate (DDTC) are 9.27 and 10.81, respectively, which are consistent with the actual flotation law.

Key words: Ag-bearing galena; flotation; collecting mechanism; recovery rate

Foundation item: Project(2019LNQN06) supported by Education Department of Liaoning Province, China; Project(2019QN04) supported by Youth Fund of University of Science and Technology Liaoning, China; Project supported by Doctoral Start-up Fund of University of Science and Technology Liaoning, China

Received date: 2021-03-30; **Accepted date:** 2021-10-18

Corresponding author: SONG Bao-xu; Tel: +86-18802052024; E-mail: songbaoxu@ustl.edu.cn

(编辑 李艳红)