

## 硫化矿浮选体系中辉银矿的浮选行为研究

宋宝旭, 邱显扬, 冉金城\*, 胡真, 李沛伦, 姚艳清  
(广东省资源综合利用研究所 稀有金属分离与综合利用国家重点实验室,  
广东省矿产资源开发和综合利用重点实验室, 广州 510651)

**摘要:** 单矿物浮选实验结果表明, 辉银矿在 pH 为 9~10 的弱碱性介质下可浮性较好, 而在 pH 大于 11 的强碱介质下可浮性明显降低。通过热力学计算了乙基黄药、丁铵黑药和乙硫氮浮选辉银矿的临界 pH 分别为 9.38、9.11 和 11.59。上述 3 种捕收剂在辉银矿表面的吸附量测定结果表明, 弱碱性介质中各捕收剂在辉银矿表面的吸附量已经达到最大值, 进一步增加 pH, 吸附量会大幅降低, 这可能是由于辉银矿表面在强碱性介质中先生成了氢氧化银沉淀, 后进一步水解生成了亲水性的氧化银薄膜, 阻碍了捕收剂与辉银矿的吸附过程, 从而导致辉银矿可浮性降低。此外, 弱碱性介质中 3 种捕收剂在辉银矿表面的饱和吸附量排序为丁铵黑药>乙基黄药>乙硫氮, 表明丁铵黑药更易吸附在辉银矿表面, 对银矿物具有更好的捕收性能。

**关键词:** 有色金属冶金; 辉银矿; 银浮选; 硫化矿浮选; 硫化矿捕收剂

**中图分类号:** TD952 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2018)02-0024-05

### Behavior of Argentite in the Sulphide Flotation System

SONG Baoxu, QIU Xianyang, RAN Jincheng\*, HU Zhen, LI Peilun, YAO Yanqing

(State Key Laboratory of Rare Metals Separation and Comprehensive Utilization,

Guangdong Provincial Key Laboratory of Development and Comprehensive Utilization of Mineral Resource,

Guangdong Institute of Resources Comprehensive Utilization, Guangzhou 510651, China)

**Abstract:** The behavior of argentite during the flotation was studied, and the results showed that the floatability of argentite was much better in the weak alkaline condition (pH=9~10) than in the strong alkalinity condition (pH>11). Thermodynamic calculations revealed that the critical pH for argentite flotation was 9.38, 9.11 and 11.59, respectively, when ethyl xanthate (EX) or ammonium dibutyl dithiophosphate (ADD) or diethyldithiocarbamate (DDTC) was selected as the collector. The adsorption test results indicated that the amount of these collectors adsorbed on the argentite surface reached the maximum in the weak alkaline condition, and declined sharply in the strong alkaline condition as a result of Ag<sub>2</sub>O film newly formed on the argentite surface. The film would block the adsorption process. Besides, in the weak alkaline condition the saturated adsorption of three collectors on the argentite surface ranked in this order: ADD>EX>DDTC, suggesting that ADD has preferable adsorption ability on the argentite surface and should be chosen for argentite flotation.

**Key words:** nonferrous metallurgy; argentite; silver flotation; sulphide flotation; sulphide collector

收稿日期: 2017-10-16

基金项目: 广州市科技计划项目(20170702005)、广东省科学院南粤百杰项目(2017GDASCX-0301)、广东省科学院博士基金项目(2017GDASCX-0839)。

第一作者: 宋宝旭, 男, 博士, 工程师, 研究方向: 稀贵金属的选冶理论与工艺。E-mail: winsbx@163.com

\*通讯作者: 冉金城, 男, 博士研究生, 助理工程师, 研究方向: 稀贵金属的选冶理论与工艺。E-mail: jinchengran@163.com

银是最常见的贵金属, 具有较高的活动性及迁移能力。由于自身较强的亲硫性、亲铁性和亲铜性, 银可在不同构造单元中进入各种类型的硫化矿床中, 形成以铅、锌、铜等硫化矿为主体的伴生银矿床。伴生银矿物根据银赋存状态的不同, 可分为独立银和载体银, 载体银的回收主要取决于主金属的可浮性, 而独立银却可显示自身的浮选行为特征<sup>[1]</sup>。如何加强有色金属硫化矿床独立银的回收, 对提高我国伴生银资源的综合利用水平具有十分重要的研究意义。

据不完全统计, 自然界中含银矿物种类多达 200 余种, 其中独立银矿物种类大概在 60 种左右, 而选矿回收的银矿物主要包括 12 种<sup>[2]</sup>: 自然银、银金矿、辉银矿、深红银矿、淡红银矿、角银矿、脆银矿、铋银矿、硒银矿、碲银矿、锌铋方辉银矿、硫铋铜银矿。

辉银矿做为最简单的银硫化物, 在硫化矿山中最为常见, 具有极高的工业利用价值。与其它硫化矿类似, 辉银矿具有较好的天然可浮性, 普遍采用浮选法回收。然而, 国内外选厂在回收辉银矿等共伴生银矿物时, 只能通过银在精矿和尾矿的含量来粗略判断银的走向, 大多数硫化矿山的银浮选指标也一直处于随意的状态, 导致大量宝贵的银资源白白流失到尾矿中<sup>[3]</sup>。

为了查明辉银矿在硫化矿浮选体系中的浮选行为特征, 本文分别考查了介质 pH 值、调整剂、捕收剂对辉银矿单矿物浮选行为的影响, 并对硫化矿浮选体系下辉银矿的浮选机理进行了分析, 为我国共伴生银资源综合利用率的提高提供参考和借鉴。

## 1 实验部分

### 1.1 实验样品

辉银矿单矿物主要来源于多年积累的辉银矿矿物标本, 部分采自于内蒙某富银硫化矿床, 由块矿经手选除杂、用陶瓷球磨机研磨、干式筛分、尼尔森离心选矿机富集, 制成了粒度为-74  $\mu\text{m}$ 、纯度大于 90% 的粉末, 供单矿物浮选试验用。

### 1.2 实验方法

单矿物实验每次取矿样 2 g, 放入烧杯中, 并把烧杯置于超声波清洗机中, 加入一次性蒸馏水, 清洗矿物表面 5 min, 倒出上层清液, 然后将剩余固体转入 40 mL 浮选槽中, 加入一定量的蒸馏水, 搅拌调浆 2 min, 同时用一定浓度的盐酸和氢氧化钠

调节 pH 值, 再加入适量的捕收剂溶液搅拌 2 min, 继续加入起泡剂, 搅拌 2 min 后, 开始计时, 刮泡 5 min。泡沫产品(精矿)和槽内产品(尾矿)分别过滤、真空干燥和称重, 计算辉银矿单矿物的回收率。

各捕收剂在辉银矿表面的吸附量测定方法如下: 首先绘制捕收剂溶液的标准曲线, 测试原始溶液的吸光度。称取 1.0 g 样品置于 50 mL 烧杯中, 加水后在磁力搅拌器上搅拌 30 min, 调节 pH 值, 再加入药剂浓度为  $2 \times 10^{-4}$  mol/L 的捕收剂, 磁力搅拌 10 min, 静置后取上层清液 10 mL 于 50 mL 容量瓶中, 测定其吸光度, 根据测定的标准曲线算出上层清液的药剂浓度, 通过浓度差计算辉银矿表面的捕收剂吸附量, 计算公式如下:

$$\Gamma = (c_1 - c_2)V / (mA) \quad (1)$$

式(1)中,  $\Gamma$  为矿物表面捕收剂吸附量, mol/g;  $c_1$  为捕收剂初始浓度, mol/L;  $c_2$  为与矿物作用后残余的捕收剂浓度, mol/L;  $V$  为溶液体积, 0.05 L;  $m$  为矿物质量, 1 g;  $A$  为矿物比表面面积,  $25 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 辉银矿的浮选行为研究

#### 2.1.1 pH 值的影响

根据矿浆 pH 值的不同, 往往将矿浆环境分为以下 5 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)。对于铜铅锌硫化矿, 硫化铜矿物一般在中性、弱碱性和强碱性介质下具有较好的可浮性, 硫化铅锌矿物一般在弱碱性、强碱性介质下具有较好的可浮性, 硫化铁矿物一般在弱酸性和中性介质下具有较好的可浮性<sup>[4]</sup>。

大量生产实践表明, 银矿物浮选时对矿浆 pH 值的变化很敏感<sup>[5]</sup>。为了详细了解辉银矿在上述不同矿浆环境下的浮选行为差异性, 分别选择丁铵黑药、乙基黄药和乙硫氮做捕收剂, 考查了 pH 对辉银矿浮选行为的影响, 结果如图 1 所示。

表 1 结果表明, 当采用丁铵黑药和乙基黄药为捕收剂时, 辉银矿的浮选回收率在 pH 为 8~10 的范围内时达到最大值, 而继续增加 pH 值, 辉银矿的浮选回收率呈现明显下降的趋势。当采用乙硫氮为捕收剂时, 辉银矿的浮选回收率在 pH 为 10~11 的范围内时达到最大值, 进一步增加 pH 至 12 后, 辉银矿的浮选回收率也呈现明显下降的趋势。

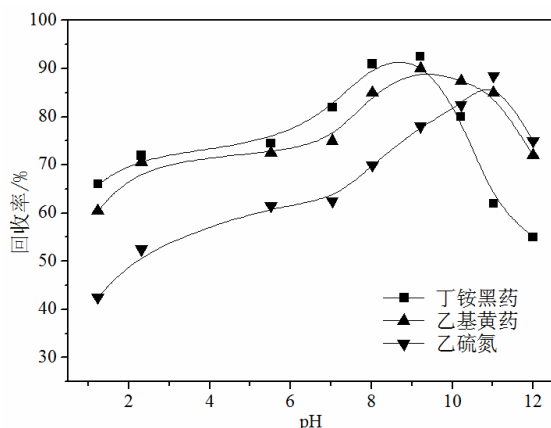


图 1 pH 值对辉银矿浮选效率的影响

Fig.1 Effect of pH the flotation recovery of argentite

综上所述, 丁铵黑药和乙基黄药在弱碱性介质中更易捕收辉银矿, 而硫氮类捕收剂虽然在弱碱性介质中的捕收性能较弱, 但在 pH 为 10~11 的强碱性介质下, 也可较好的捕收辉银矿。值得注意的是, 无论采用上述哪种捕收剂, 当  $\text{pH} > 11$  时, 辉银矿的可浮性均明显降低, 表明高碱介质不利于辉银矿的浮选回收。

### 2.1.2 调整剂的影响

在硫化矿浮选前, 通常需要加入一定量的调整剂进行调浆, 较为常见的为碳酸钠和石灰。为了考察上述 2 种调整剂对辉银矿浮选行为的影响, 分别采用不同浓度的上述调整剂进行调浆, 然后选择丁铵黑药做捕收剂, 绘制了调整剂对辉银矿浮选行为的影响曲线, 如图 2 所示。

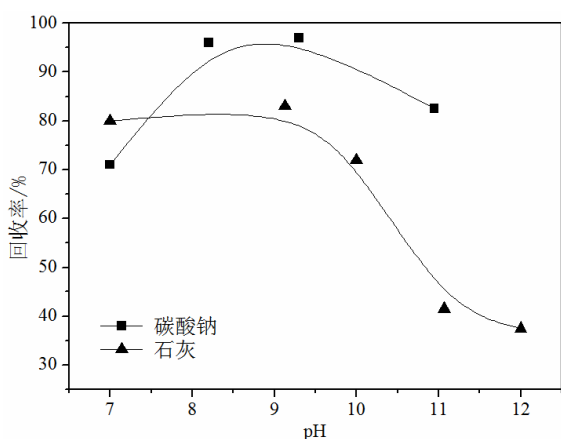


图 2 调整剂对辉银矿浮选效率的影响

Fig.2 Effect of the regulators on the flotation recovery of argentite

图 2 结果表明, 当采用碳酸钠调浆时, pH 的可调控范围在 7 至 11, 其中在 pH 为 8~9 时, 辉银矿

的浮选回收率可以达到最大值, 此时单矿物浮选回收率在 95% 左右。当采用石灰调浆时, pH 的可调控范围在 7~12, 但辉银矿的回收率却呈现明显的下降趋势, 并且整体回收率也远远低于碳酸钠做调整剂时。综上所述, 采用碳酸钠调浆更有利于辉银矿的浮选回收, 适宜的浮选介质 pH 为 8~9。

### 2.1.3 捕收剂的影响

为了考查不同硫化矿捕收剂对银矿物浮选行为的影响, 采用碳酸钠调浆至 pH 为 8~9, 再分别加入丁铵黑药、乙基黄药和乙硫氮做捕收剂, 绘制了捕收剂对辉银矿浮选行为的影响曲线, 如图 3 所示。

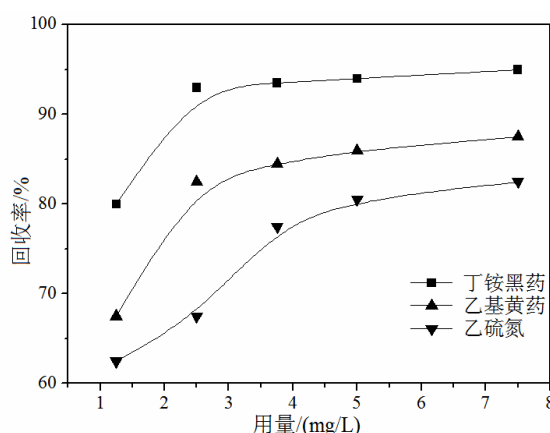


图 3 捕收剂对辉银矿浮选效率的影响 (pH=8.5)

Fig.3 Effect of the collectors on the flotation recovery of argentite

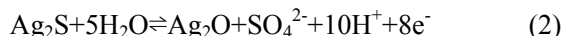
图 3 结果表明, 在最佳的药剂浓度条件下, 丁铵黑药、乙基黄药和乙硫氮对辉银矿单矿物的浮选回收率分别为 93%、85% 和 80%, 说明 3 种捕收剂在弱碱性介质中对辉银矿的捕收能力高低为: 乙硫氮 < 乙基黄药 < 丁铵黑药。

## 2.2 捕收剂与辉银矿的作用机理分析

### 2.2.1 辉银矿浮选临界 pH 值的热力学计算

不同的硫化矿物均只在一定的 pH 范围内可选, 而可浮性的最高 pH 值即为临界 pH 值。根据 pH 抑制辉银矿浮选的电化学机理, 可通过热力学方法计算辉银矿在不同捕收剂体系下的临界 pH 值<sup>[6]</sup>。

根据单矿物浮选实验结果, 辉银矿只有在碱性介质中具有较好的可浮性, 此时, 辉银矿在碱性介质中的氧化反应如下:



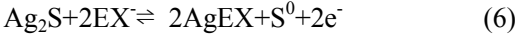
$$E_{\text{Ag}_2\text{S}} = 1.000 - 0.739\text{pH} + 0.00729 \lg[\text{SO}_4^{2-}] \quad (3)$$

设  $[\text{SO}_4^{2-}] = 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ , 则  $E_{\text{Ag}_2\text{S}} = 0.956 - 0.0739\text{pH}$ 。当采用乙硫氮、乙基黄药和丁铵黑药浮选辉银

矿时，主要是在辉银矿表面生成捕收剂-银盐的疏水膜<sup>[7-8]</sup>，此时捕收剂对辉银矿的捕收作用反应为：



$$E_{\text{AgDDTC}} = -0.255 - 0.0591 \lg[\text{DDTC}^-] \quad (5)$$



$$E_{\text{AgEX}} = -0.0920 - 0.0591 \lg[\text{EX}^-] \quad (7)$$



$$E_{\text{AgADD}} = -0.0725 - 0.0591 \lg[\text{ADD}^-] \quad (9)$$

令  $E_{\text{Ag}_2\text{S}} = E_{\text{AgDDTC}} = E_{\text{AgEX}} = E_{\text{AgADD}}$ ，则辉银矿用乙硫氮、乙基黄药和丁铵黑药为捕收剂时的浮选临界 pH 为：

$$\text{pH} = 16.39 + 0.0799 \lg[\text{DDTC}^-] \quad (10)$$

$$\text{pH} = 14.18 + 0.0799 \lg[\text{EX}^-] \quad (11)$$

$$\text{pH} = 13.92 + 0.0799 \lg[\text{ADD}^-] \quad (12)$$

设  $[\text{DDTC}^-] = [\text{EX}^-] = [\text{ADD}^-] = 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ ，计算得到辉银矿用乙硫氮、乙基黄药和丁铵黑药为捕收剂时的临界 pH 值，如表 1 所列。

表 1 不同捕收剂条件下辉银矿的浮选临界 pH 值

Tab.1 Critical pH values of argentite under different collectors

捕收剂	乙硫氮 (EX)	乙基黄药 (ADD)	丁铵黑药 (DDTC)
临界 pH 值	11.59	9.38	9.11

表 1 结果表明，当采用乙基黄药和丁铵黑药浮选辉银矿时，辉银矿的浮选临界 pH 值为 9 左右，而当采用乙硫氮浮选银矿物时，浮选临界 pH 值可放宽至 11.59，对比辉银矿单矿物的浮选实验结果，电化学计算结果与实际浮选规律一致，再一次表明辉银矿适宜在弱碱性介质中回收，而高碱性介质不利于辉银矿的浮选回收。

### 2.2.2 捕收剂在辉银矿表面的吸附量测定

为了进一步分析捕收剂在辉银矿表面的作用机理，对捕收剂在辉银矿表面的吸附量进行了测定，首先考查了 pH 值对辉银矿表面捕收剂吸附量的影响，结果见图 4。

从图 4 可知，随着 pH 值的增加，各捕收剂在辉银矿表面的吸附量逐步增大。当 pH 达到 9 时，丁铵黑药和乙基黄药的吸附量已经达到最大值，进一步增加 pH 至 10 左右时，乙硫氮的吸附量也达到了最大值。然而，当 pH 达到大于 11 的强碱性介质时，各捕收剂在辉银矿表面的吸附量均呈现明显下降的趋势，这与单矿物浮选实验结果一致，表明在强碱性介质下各捕收剂不易吸附在辉银矿表面，这可能是由于在高碱介质中辉银矿表面先生成了氢氧

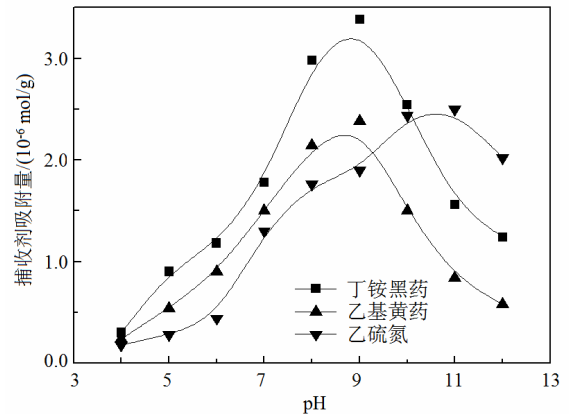
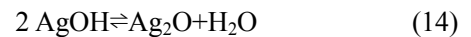


图 4 不同 pH 值时辉银矿捕收剂的表面吸附量

Fig.4 Adsorption of the collectors on the argentite surface at different pH

化银沉淀，后进一步水解生成了亲水性的氧化银薄膜，从而阻碍了捕收剂与辉银矿的吸附过程，反应如下：



为了进一步查明上述 3 种捕收剂对辉银矿的捕收能力高低，在 pH 为 9 时，分别考查了不同捕收剂浓度对辉银矿表面吸附量的影响，根据实验结果，绘制了捕收剂在辉银矿表面的吸附等温线，如图 5 所示。

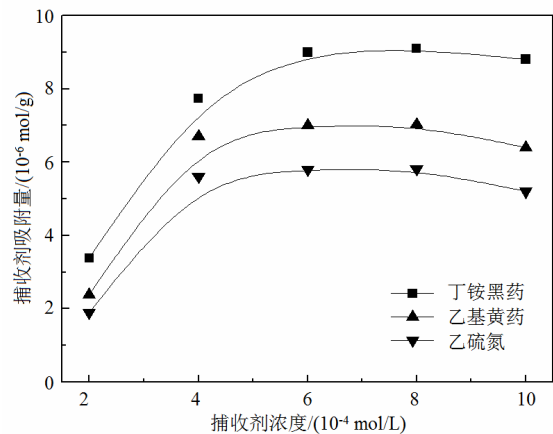


图 5 捕收剂在辉银矿表面的吸附等温线

Fig.5 Adsorption isotherms of the collectors on the argentite surface

从图 5 可知，3 种捕收剂在辉银矿表面的吸附曲线随药剂浓度的增加呈现逐步增大的趋势。在药剂浓度由  $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  增加至  $6.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  时，吸附曲线表现为陡峭上升的趋势，以化学吸附为主，此时辉银矿表面主要生成捕收剂-银盐的疏水膜。继

续增加药剂浓度, 吸附量增加并不明显, 捕收剂在辉银矿表面已经达到了饱和吸附量, 此时测定丁铵黑药、乙基黄药和乙硫氮在辉银矿表面的饱和吸附量分别为  $9.0 \times 10^{-6}$ 、 $7.0 \times 10^{-6}$  和  $5.80 \times 10^{-6}$  mol/g, 饱和吸附量排序为丁铵黑药 > 乙基黄药 > 乙硫氮, 表明弱碱性介质中, 丁铵黑药更易吸附在辉银矿表面, 对银矿物具有良好的捕收性能。

### 3 结论

1) 辉银矿单矿物浮选行为研究结果表明: 在 pH 为 9~10 时, 采用碳酸钠调浆, 丁铵黑药和乙基黄药对辉银矿捕收能力均较强。当 pH 提高至 10~11 时, 乙硫氮也可较好的捕收辉银矿。但当 pH > 11 时, 特别是加入石灰做调整剂时, 辉银矿的可浮性明显降低, 表明强碱介质不利于辉银矿的浮选回收。

2) 硫化矿捕收剂主要是在辉银矿表面生成捕收剂-银盐的疏水膜, 根据热力学计算结果, 在乙基黄药和丁铵黑药体系下, 辉银矿的浮选临界 pH 值为 9 左右, 乙硫氮浮选体系下, 辉银矿的浮选临界 pH 值可放宽至 11.59, 与实际浮选规律基本一致。

3) 随着 pH 值的增加, 各捕收剂在辉银矿表面的吸附量呈现先增大后降低的趋势, 在 pH 为 9~10 时基本达到了最大值, 进一步增加 pH, 捕收剂在辉银矿表面的吸附量大幅降低, 也与实际浮选规律一致, 这可能是由于在强碱介质中辉银矿表面先生成了氢氧化银沉淀, 后进一步水解生成了亲水性的氧化银薄膜, 从而阻碍了捕收剂与辉银矿的吸附过程。

4) 在 pH 为 9 的弱碱性介质中, 3 种捕收剂在辉银矿表面的等温吸附线随药剂浓度的增加呈现出逐步增大的趋势, 在药剂浓度达到  $6.0 \times 10^{-4}$  mol/L 时达到了饱和吸附量, 饱和吸附量排序为丁铵黑药 > 乙基黄药 > 乙硫氮, 表明弱碱性介质中, 丁铵黑药更易吸附在辉银矿表面, 对银矿物具有更好的捕收性能。

### 参考文献:

[1] 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 F X, SONG B X, HU Z, et al. The research status and

development on strengthening comprehensive utilization of associated silver from the lead-zinc sulphides deposit[J]. Non ferrous metals (Mineral processing section), 2013(S1): 15-18.

- [2] 李艺, 覃朝科. 中国有色金属伴生银矿床中若干银矿物的初步研究[J]. 矿物学报, 1999(4): 426-434.  
LI Y, QIN C K. A preliminary study on some silver minerals in the nonferrous metal-associated silver deposits in china[J]. Acta mineralogical sinica, 1999(4): 426-434.
- [3] 冯博, 朱贤文, 彭金秀, 等. 有色金属硫化矿中伴生金银资源回收研究进展[J]. 贵金属, 2016, 37(2): 70-76.  
FENG B, ZHU X W, PENG J X, et al. Research process in recovering associated gold and silver from non-ferrous metal sulfide ores[J]. Precious metals, 2016, 37(2): 70-76.
- [4] 王淀佐. 硫化矿浮选与矿浆电位[M]. 北京: 高等教育出版社, 2008.  
WANG D Z. Sulphide ore flotation and pulp potential[M]. Beijing: Higher Education Press, 2008.
- [5] 于慈雁. 某银矿自然银和辉银矿浮游特性试验[J]. 新疆有色金属, 2012, 35(S2): 101-103.  
YU C Y. Flotation behavior of argentite and native silver of a silver deposit[J]. Xinjiang non-ferrous metals, 2012, 35(S2): 101-103.
- [6] 秦伟, 徐盛明, 解强. 巯基苯并咪唑类捕收剂的设计合成与性能[J]. 中国矿业大学学报, 2014, 43(2): 309-313.  
QIN W, XU S M, XIE Q. Directional synthesis and characterization of mercaptobenzo flotation reagents[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2014, 43(2): 309-313.
- [7] 周国华. 提高锌浸出渣中银浮选回收率的工艺与理论研究[D]. 长沙: 中南大学, 2002.  
ZHOU G H. Technology and theory studies of upgrading silver recovery of flotation from zinc leaching residues[D]. Changsha: Central South University, 2002.
- [8] 秦伟. 伴生银铅锌矿浮选药剂的设计、合成与浮选机理研究[D]. 北京: 中国矿业大学, 2013.  
QIN W. Design, synthesis and flotation mechanism study on flotation reagents for silver containing lead-zinc ore [D]. Beijing: China University of Mining & Technology, 2013.