中南大学

博士学位论文

提高锌浸出渣中银浮选回收率的工艺与理论研究

姓名：周国华

申请学位级别：博士

专业：矿物加工工程

指导教师：何伯泉;薛玉兰

20020401

摘 要

为了在不影响锌冶炼主系统生产条件下提高湿法炼锌浸出渣中银的浮选回收率，在进行新型捕收剂研制及组合调整剂研究基础上开发出的新药剂制度使锌浸出渣中银浮选的回收率由 50%提高到 84%。为进一步认识浮选药剂结构与性能的关系，研究了绝对硬度最小原则浮选判据。通过腐蚀极化图（Evans 图）等电化学原理与实验方法等手段，建立硫化矿物浮选体系的 Evans 图理论，阐明了锌浸渣中银矿物浮选体系的电化学作用机理。主要研究结果如下：

1. 提高了锌浸出渣中银浮选的回收率

对含银的锌浸出渣浮选银工艺进行了系统研究。研制出环己酮缩氨基硫脲等几种新型捕收剂，开发出银的特效浮选捕收剂 H-4 及活化剂 NS-6。以 H-4 为捕收剂、NS-6 活化剂为主的用药制度下的闭路实验结果表明，银回收率达 84.5%，银精矿品位为 0.46%。浮选指标超过合同规定的银回收率为 75%的要求。

研究表明，新的用药制度抗矿浆中锌离子影响能力强，银精矿中的锌含量比原厂家使用的用药制度少；而且新的用药制度不改变矿浆 pH。因此，它不会改变锌生产系统中的酸碱平衡。另外，从新的用药组成及结构看，新的用药制度不会影响锌的电解生产。因此，新的浮选工艺有工业应用前景。

2. 进行了银矿物的浮选研究

天然的 Ag_2S、Ag 及合成的银浸染闪锌矿、AgCl、Ag_2SO_4、Ag_2O 的单矿物浮选实验表明，这些矿物在 pH≤5.5（锌浸渣浮选银的 pH）都具有很好的可浮性。锌离子对银浸染闪锌矿浮选有活化作用，而对 AgCl、Ag_2SO_4、Ag_2O 浮选起抑制作用。

3. 提出绝对硬度最小原则浮选新判据

绝对硬度最小原则浮选新判据研究表明，当捕收剂绝对硬度 η_F 和矿物中金

属离子的绝对硬度 η_M 之和为最小时，捕收剂优先与该矿物作用，即 $\Delta\eta_{min}=\eta_F+\eta_M$。该判据与溶度积 K_{sp} 判据、基团电负性判据 X_g、能量判据 ΔE_T 成正比的对应关系。η_F 反映了捕收剂对矿物作用的反应活性及其电化学活性。η_F 越小，捕收剂越易氧化，对矿物的反应活性高，而且与矿物作用的腐蚀电流越大。该判据可预测硫化矿物新捕收剂的浮选性能。对锌浸渣浮选银的应用研究表明，捕收剂 H-4 可把银矿、方铅矿从闪锌矿中分离出来。

4. 提出硫化矿物-捕收剂浮选体系的腐蚀极化图（Evans 图）理论

硫化矿物-捕收剂浮选体系的 Evans 图可以非常直观地分析硫化矿物表面氧化速度大小或硫化矿物-捕收剂反应速度及反应速度控制因素及控制程度，并可判断添加剂的电化学作用机理。

从电化学角度研究了捕收剂的结构与性能关系。硫化矿（方铅矿、黄铁矿）与捕收剂作用的 Evans 图研究发现，矿物与捕收剂作用的腐蚀电流强度与捕收剂的结构有关。捕收剂的极性基团的反应活性越大，则捕收剂与矿物作用的电流越强。该电流可作为浮选剂结构活性的电化学参数，值得进一步研究。

银矿物-捕收剂的 Evans 图研究表明，银矿物-捕收剂作用受氧气阴极还原控制。银矿物-捕收剂作用的腐蚀电流随捕收剂浓度的增加或捕收剂的极性基增强而增大。

5. 探讨浮选抑制剂及浮选活化剂的电化学作用模型

从电化学观点出发，依据参与了矿物电化学反应的浮选抑制剂对矿物浮选体系腐蚀电化学过程发生的主要影响，认为该抑制剂可分成三类：阳极型抑制剂、阴极型抑制剂、混合型抑制剂（阳极、阴极都抑制）。

通过研究锌离子对自然银-捕收剂作用的影响，发现锌离子起阴极型抑制作用。

依据参与了矿物电化学反应的浮选活化剂对矿物浮选体系腐蚀电化学过程的影响，将该活化剂分成三类：阴极型活化剂、阳极型活化剂、混合型活化剂（阴极、阳极都活化）。

研究表明，银浸染闪锌矿中的银离子对闪锌矿的浮选起混合型活化作用，调

整剂NS-6 对银矿物浮选起阳极型活化剂作用。

6. 阐明了银矿物与捕收剂作用的表面疏水产物及电化学反应机理

热力学计算、半导体能带理论分析、红外光谱实验证明银矿物与捕收剂作用的疏水产物是捕收剂金属盐。伏安法、恒电位、恒电流以及交流阻抗法的研究结果表明，银矿物与捕收剂反应是一个不可逆过程。银矿物表面的疏水膜在银矿物表面吸附牢固，且还原时存在较大的过电位，还原速率低。

辉银矿与捕收剂作用的微分电容与电位关系研究表明：当用乙基黄药作为捕收剂时，最适宜的电位区间为 0.2～0.4V；而采用 H-4 的适宜区间为－0.2～0.6V。

关键词： 锌浸出渣　浮选　捕收剂　银矿物　电化学　腐蚀

Technology And Theory Studies of Upgrading Silver Recovery of Flotation from Zinc Leaching Residues

ABSTRACT

In order to upgrade silver recovery of flotation from zinc leaching residues without affecting zinc metallurgical production of main production system, the new chemicals prescription of flotation based on the study of the new flotation collectors and mixed conditioners increases silver recovery from 50% to 84%. The new criterion of flotation reagents has been studied for better understanding structure-reactivity relation of flotation reagents. The theory of electrochemical Evans diagrams of sulphide mineral flotation system has been set up by means of the electrochemical principles and measurements of corrosion Evans diagrams and the electrochemical mechanism of flotation system of silver minerals has been elucidated. The main points of the paper read as follows:

1. Silver recovery of flotation from zinc leaching residues raised

The flotation technology of recovery silver from zinc leaching residues has been systematically investigated. Several kinds of new flotation collectors have been made and the effective new silver collector H-4 and conditioner NS-6 have been developed. The locked cycle tests mainly based on collector H-4 and activator NS-6 demonstrate that silver concentrates grade are 0.45% at 84.5% Ag recovery.

The flotation results clearly show that the new chemicals prescription of flotation has strong ability to resist Zn^{2+} effect and the Zn^{2+} in the silver concentrates obtained by the new chemicals prescription of flotation is less than the old's in the existing zinc plan. The new flotation technology don't change the nature pH of ore slurry and will not destroy the acid-base equilibrium of system of zinc metallurgical production. In addition, the chemicals ingredients of the new chemicals prescription will also not affect the zinc electrodeposition of electrolytic zinc production considering the composition and structure of chemicals. So, the new flotation technology has promising future for the industrial application.

2. Flotation research of pure silver mineral studied

Flotation tests with synthetic silver minerals (chemically precipitated silver chloride, silver oxide and silver sulphosalt) and silver-doped sphalerite show that all the silver minerals and compounds can be readily floated with high recovery at $pH \leqslant$ 5.5 at which silver recovery from zinc leaching residues by using sulphydryl

collectors. $Zinc^{2+}$ activates the flotation of silver-doped sphalerite while depresses the flotation of AgCl, Ag_2SO_4 and Ag_2O.

3. The new criterion of minimum principle of absolute harness for flotation reagents put forth

The new criterion of minimum principle of absolute hardness for flotation reagents has been studied. The results show that the value between absolute hardness of collector, η_F, and absolute hardness of metal ion in mineral, η_M, is smallest, The reaction between collector and mineral first take place, that is $\Delta\eta_{min}= \eta_F+ \eta_M$. By comparing with k_{sp} criterion, radical electronegativity criterion x_g and energy criterion ΔE_T, $\Delta\eta$ can symbolizes the ability of flotation collectors fixed on the surface of minerals and collector's electrochemical activity. When η_F is smaller, the collector is not only easily oxidized but also has high reaction activity on minerals. In addition, η_F is smaller, the corrosion electricity of sulphide mineral-collector is large. The new criterion $\Delta\eta_{min}$ of flotation can be used to predict the flotation property of new collectors. The application of new criterion $\Delta\eta_{min}$ in silver recovery of flotation from zinc leaching residues shows that collector H-4 can separate silver mineral, lead mineral from sphalerite.

4. The theory of Evans diagrams of flotation system of sulphide mineral set up

with Evans diagrams of flotation system of sulphide mineral, not only the oxidizing rate of sulphide mineral, reaction rate of sulphide-collector but also the controlling factors of reaction rate can be explained clearly and directly. The electrochemical mechanism of flotation additives can also be analysed by the theory of the Evans diagrams.

The relation of structures and properties of collectors has been studied from the aspect of electrochemistry. The Evans diagrams of Interactions between sulphide minerals (galena, pyrite) and common collectors show that the value of corrosion electricity is related to the structure of collectors. The stronger the reaction activity of polar group of collector is, The larger the corrosion electricity of interactions of sulphide mineral-collector is. The corrosion electrochemical interaction between sulphide mineral and collector can be used as the electrochemical parameter of structure activity of flotation collectors and is worthy to be further studied.

The Evans diagrams of the reaction of silver minerals-collectors show that the reaction is controlled by the cathodic reaction. The corrosion electricity causing by the reaction between silver minerals and collectors increases as the concentration of

collectors and polar group of collectors increases.

5. The electrochemical pattern of flotation depressants and activators set up

The flotation depressants are divided into three categories according to the effects of flotation depressant on mineral electrochemical corrosion: anode depressant, cathode depressant, mix depressant which anode and cathode are depressed. The experiments show that Zn^{2+} play a role of cathode depressant on natural siver flotation.

There are three kinds of activators according to the electrochemical corrosion principles: anode activator, cathode activator, mix activator which anode and cathode are activated.

The experiment results show that Ag^{+} play a role of mix activator on the flotation of sphalerite and conditioner NS-6 play a role of anode activator on the flotation of silver mineral.

6. The hydrophobic coatings on silver mineral and electrochemical reaction mechanism of Interaction of silver mineral-collector elucidated

Thermodynamic calculations, the analysis of the energy band theory and IR detection show that the hydrophobic coatings on silver mineral are metal-collector. The electrochemical measurements such as cylic voltammetry, potentiostatic, galvanostatic and ac impedance show that the reaction between silver minerals and collectors is irreversible. The redox kinetic behaviors of hydrophobic coatings show that the coating firm adsorb on the silver minerals. The reduction rate is low and rather large overpotential exists when the coating is desorped.

The research results of relation between differential capacitance and potential for silver mineral-collector system show that ethylxanate is used as collector, the best suitable potential range of flotation is 0.2～0.4V(SHE), meanwhile the suitable potential range of flotation is−0.2～0.6V(SHE) as collector H-4 is used.

Key words: zinc leaching residues; flotation; collector; silver mineral; electro-chemistry; corrosion

前 言

世界上大约 80%的银矿资源是以伴生银形式存在于铅、锌、铜等硫化矿中。因此，世界上绝大部分白银生产量是从有色金属生产过程中的副产品回收。在我国，单一的银矿较少，银主要存在于锌、铅、铜等多金属矿中。90%的白银产量出自有色冶炼生产的副产品中的含银原料。随着银资源的不断减少以及银需求的不断增长，从含银的主要物料——湿法炼锌浸出渣中回收银已是急需解决的问题。由于银进入到锌浸出渣后，无论采用冶金或选矿方法，银的回收率都很低。目前，国内大部分的锌浸出渣中的银资源没有得到合理的利用，仅有几家湿法炼锌厂从锌浸出渣中浮选回收银，但银回收率都在 50%以下。

由于锌浸出渣浮选银工艺的改进不能对锌生产主流程有不良影响，即不得影响主流程的酸碱平衡、水量平衡、渣平衡，不影响锌浸出率，锌电解及伴生金属铟等回收，以致不少使锌浸出渣浮选银的回收率提高到 70%以上的研究结果都无法应用于工业生产。这些研究结果要求锌浸出渣需要经过清洗渣以降低矿浆中的锌离子含量后才适用，这样导致锌主系统水量平衡受到影响；或者使用的浮选药剂影响锌电解而没有实际应用价值。

浮选电化学经历半个世纪的发展，逐步形成了日趋完善的硫化矿浮选电化学理论。但由于硫化矿浮选的复杂性，浮选电化学理论还需不断补充和完善。对硫化矿浮选电化学本质更加深入的研究与了解，是推动复杂硫化矿浮选分离技术发展的推动力。电化学腐蚀极化图（Evans 图）是研究电化学腐蚀的重要工具，尚未应用于浮选电化学研究。运用电化学腐蚀极化图建立硫化矿物浮选体系的电化学腐蚀极化图（Evans 图）理论，直观形象阐明硫化矿物浮选的强化或抑制原理以及捕收剂极性基活性与其电化学性质关系是一种新的思路。

本文结合株洲冶炼厂湿法炼锌浸出渣银浮选回收率低的实际问题，系统而且深入地研究锌浸出渣中浮选回收银的工艺，针对性地开发出有效的新捕收剂及调整剂，使银浮选回收率提高到 84%，并提出绝对硬度最小原则浮选新判据。此外，通过运用腐蚀电化学等电化学理论及研究方法对硫化矿（含辉银矿等银矿物）浮选体系的电化学机理进行一些有益的探索，提出了硫化矿浮选体系的腐蚀极化图（Evans 图）理论及浮选调整剂电化学作用模型；研究了锌浸渣中银矿物浮选体系的电化学机理。

第一章　文献综述

在远古时期，人们在生产实践活动过程中就认识到利用矿物的天然疏水性或亲油性的差异可以提纯矿物原料。如淘洗砂金时有所谓“鹅毛括金”的方法，即在鹅毛上蘸油脂粘捕细微金粒。

然而，浮选技术在工业上大规模应用仅有一百多年的历史。在一个多世纪里，浮选技术的工艺及理论有了很大的发展。浮选技术的应用也从单一的选矿领域扩展到其他领域，如工厂废水净化、各种有机物及无机物离子的分离及分析、冶金工业生产的冶炼渣等二次资源中回收有价值元素等。本章对硫化矿的浮选工艺、理论及湿法炼锌浸出渣（主要含银物相为 Ag_2S）浮选银的工艺现状作一阐述。

1.1　硫化矿浮选工艺发展的简要回顾

从浮选捕收剂的历史发展进程来看，硫化矿物浮选工艺的发展经历了全油浮选时期、离子型水溶性捕收剂时期、离子型水溶性捕收剂与非离子型捕收剂同时应用时期。

最早期（1860～1924 年前后）的全油浮选[1,2]属于简单的分选技术。该技术利用硫化矿与脉石之间天然疏水性不同而分离。全油浮选的捕收剂直接使用动物、植物、矿物油及其粗加工产品，它们只适合处理硫化矿。该技术不足之处在于捕收剂用量大，矿物回收率不到 80%，起泡与捕剂作用不分，因而无法分别调整。

离子型水溶性捕收剂时期以 1925 年使用的黄药、1926 年使用的黑药以及脂肪酸皂为标志。浮选工艺也因离子型水溶性捕收剂的出现而大规模地应用于矿物加工工业[3,4]。在这一阶段中，离子型捕收剂的应用使得矿物回收率和精矿品位显著提高，并有可能分别控制捕收和起泡作用，并使药剂用量降低到最早期的油类捕收剂的 1%～0.1%，成本明显降低。离子型捕收剂使硫化矿浮选的回收率达 80%以上，而且能处理各种非硫化物矿石。

20 世纪 60 年代后，随着矿产资源不断开采，矿石的品位越来越低。矿石原料以日趋贫、细、杂为特征，这就对浮选药剂的选择性提出了新的挑战。这时期，除继续使用离子型水溶性捕收剂外，硫胺酯、黄原酸酯及双黄药等非离子型捕收剂相继被研制及应用[3]。其中包括各种典型络合物捕收剂，如羟肟酸、二苯硫脲等。这些非离子型捕收剂的主要特点是选择性更好，许多这类型的捕收剂兼有起泡性能，使用量极少，可少用抑制剂及起泡剂，适用于复杂矿石的分离。

从电化学观点看，正在发展中的电位调控浮选技术引人注目。随着人们对硫化矿浮选本质认识的逐步加深，在伴随着浮选电化学理论发展的同时，电位调控浮选技术逐步形成[5]。该技术将矿浆电位作为一个参数，与矿浆 pH，浮选药剂浓度一起控制硫化矿物的浮选过程。该技术的特点是具有高分选效率、低用量，在理想条件下还可以实现无捕收剂浮选。这一技术已实际用于一些厂家并产生很大的经济效益[6]。

从全油浮选到今天的电位调控浮选实践为浮选理论的形成与发展提供了感性与物质基础，而浮选理论体系的形成与发展又促进了浮选工艺与技术的进步，使之成为有系统理论体系的科学技术。

1.2 硫化矿浮选理论的发展

硫化矿物浮选理论研究经历了三个发展历程[7]：最早是 20 世纪 50 年代以前，从纯化学的观点来解释硫化矿物与捕收剂作用机理；其次是 50 年代后提出的硫化矿物浮选电化学理论；最后是近二十年来在浮选电化学理论发展的同时，电位调控浮选理论的逐步完善。

1.2.1 化学反应理论

化学反应溶度积理论由 Taggart 等人提出[8,9]。该理论认为，黄药与硫化矿物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，浮选越易进行。

Gaudin[10]认为，黄原酸根离子与硫化矿物表面离子发生了交换吸附。这就是“离子吸附假说”。

Wark 和 Cook[11]则提出“分子吸附假说”。他们认为，黄原酸分子在硫化矿

物表面发生吸附而导致矿物表面疏水。

上述理论认为黄药在硫化矿物表面发生一系列的化学反应或吸附。因此，溶液中会存在着黄药及 OH^- 在矿物表面竞争吸附。Barsky[12]提出 $\frac{[X^-]}{[OH^-]}=K$ 的公式说明浮选时黄药浓度与氢氧根浓度的关系。即 pH 越高，浮选时所需要的捕收剂浓度就越高。

以上理论是硫化矿浮选早期的经典理论。其本质是：控制浮选矿浆 pH，捕收剂浓度，调整剂浓度而使矿物表面疏水或亲水，从而达到浮选分离目的。

化学反应理论由于对氧气参与了浮选反应，并且是硫化矿浮选过程中不可缺少的物质的现象无法解释，因此，该理论的应用受到限制。

1.2.2 硫化矿浮选电化学理论

正如恩格斯所说："电和热一样，也具有某种无处不在的性质，只不过方式不同而已。地球上几乎没有一种变化发生而不同时显示出电的现象。"[13]

人们在 50 年代以后就逐步认识到硫化矿浮选涉及电化学机理。在随后的几十年研究中逐步形成了硫化矿浮选电化学理论。其主要内容包括：浮选药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。

1.2.2.1 捕收剂与硫化矿物作用的电化学机理

硫化矿浮选电化学研究把电化学理论与硫化矿浮选理论有机地结合在一起。通过硫化矿与黄药类捕收剂作用的许多研究[14-28]，揭示硫化矿浮选的电化学规律，逐渐形成了硫化矿物浮选电化学理论。

硫化矿物浮选电化学理论的主要论点是：捕收剂与硫化矿物、氧的作用是一个表面电化学反应。阳极反应为捕收剂与硫化矿物作用形成捕收剂金属盐或捕收剂的二聚物；阴极反应则是矿浆中的氧气接受阳极反应给出的电子而被还原。捕收剂、氧气、硫化矿物三者之间通过电化学反应在硫化矿物表面形成疏水性产物而导致硫化矿物可浮。

混合电位模型可以用来阐明捕收剂的疏水机理。许多研究表明[29-31]：有两类混合电位模型与两类硫化矿物的性质相对应。

如果实测得的硫化矿物电极的静电位高于捕收剂阴离子氧化生成二聚物的可逆电位，则捕收剂阴离子比硫化矿物更易氧化。因此，在硫化矿物表面的疏水

产物为二聚物；反之，硫化矿物比捕收剂阴离子更易氧化，矿物表面的疏水产物是捕收剂金属盐。表 1-1 给出一些常见硫化矿物在乙基黄药溶液中的静电位大小及其表面上的作用产物类型[32]。

表 1-1　乙基黄药溶液中硫化矿物表面静电位与反应产物

硫化矿物	静电位 V/SHE	矿物表面反应产物
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

注：乙基黄药的平衡电位为 0.13V（SHE）

1.2.2.2　浮选与电位的关系

硫化矿物表面捕收剂疏水性的混合电位机理阐述电位对捕收剂的阳极氧化反应和氧气的阴极还原反应有极大的影响。因此，硫化矿物-溶液界面间的电位调控硫化矿物表面疏水及浮选。

图 1-1[33]给出黄铜矿、辉铜矿、斑铜矿、黄铁矿四种常见硫化矿物可浮性与电位之间的关系。图 1-1 表明，这些硫化矿物的浮选决定于电位，而且呈现一个趋势：在还原电位时被抑制，在适当的氧化电位下可浮。

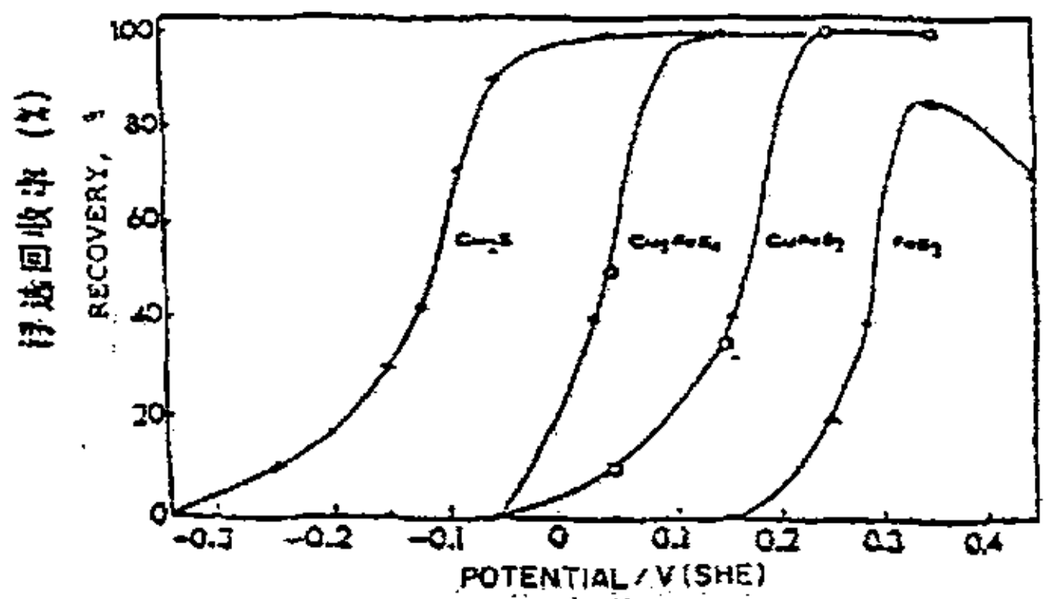


图 1-1 硫化矿物浮选与矿浆电位的关系

（调浆时间 10min，浮选时间 2min，pH=9.2）

辉铜矿浮选时乙黄药浓度：$1.44\times10^{-5}mol\cdot L^{-1}$

斑铜矿、黄铜矿、黄铁矿浮选时乙黄药浓度：$2\times10^{-5}mol\cdot L^{-1}$

浮选电化学研究表明[7,20,23]，硫化矿物的电化学调控捕收剂浮选有一定的适宜电位区间。图 1-2 说明，在该电位区间之外，浮选受抑制。

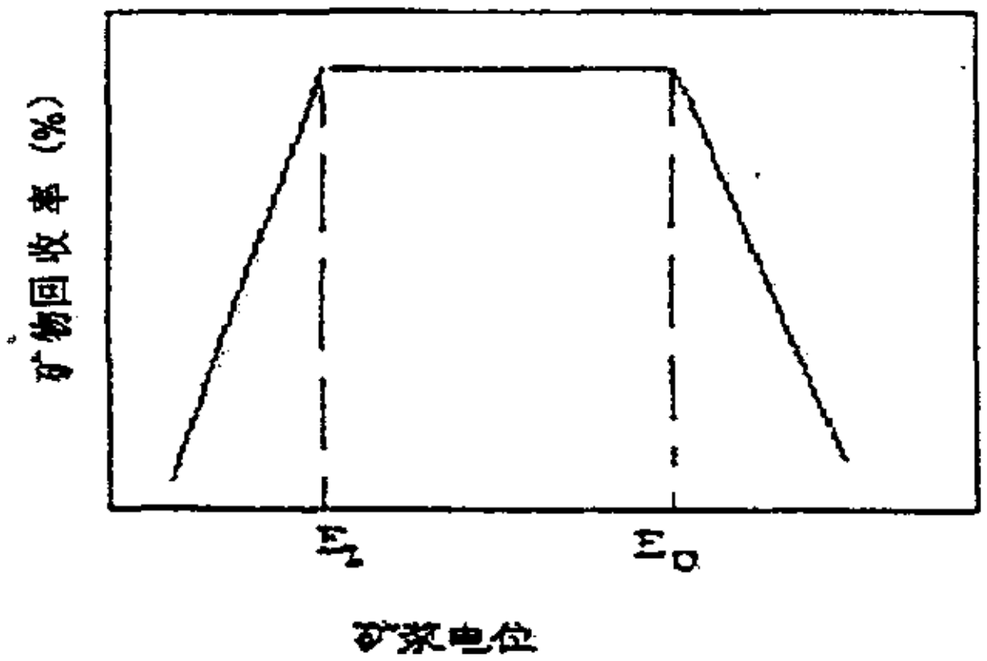


图 1-2 硫化矿电化学调控捕收剂浮选和矿浆电位关系的图示

（一定 pH 和捕收剂浓度下）

Eu—矿浆电位上限；E_L—矿浆电位下限

1.2.2.3 硫化矿物浮选抑制的电化学机理

如前所述，硫化矿与捕收剂的作用是一个电化学过程。因此，控制矿物表面阳极反应和阴极反应过程可以强化或抑制硫化矿物的浮选。

R.Woods[34]从混合电位机理角度考虑浮选，提出改善浮选或抑制浮选的可能方法。并认为可通过讨论图 1-3 的曲线来加以阐明。

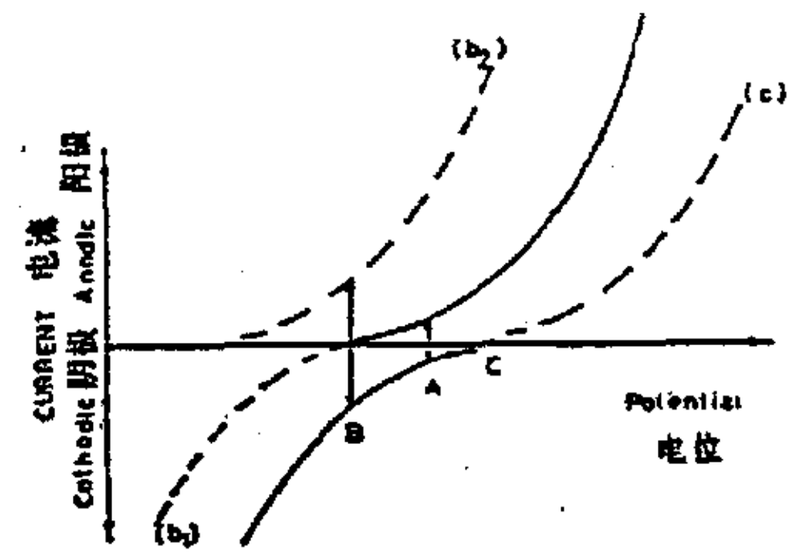


图 1-3 各种因素对捕收剂-氧体系混合电位影响示意图

图 1-3 中的实线表明在混合电位 A 处，捕收剂的氧化和氧气的还原，该体系可以通过下面诸途径加以调整：

（1）如果氧的还原电流降低而变成曲线 b_1，混合电位则滑移至 B，例如，通过加入诸如亚硫酸盐减少氧的含量。此时，捕收剂氧化电流变成零，没有捕收剂氧化产物形成，浮选受抑。

（2）若捕收剂的氧化电流上升，例如，曲线变成 b_2，新的混合电位 B 较 A 有更大的电流，浮选得到改善。这时，可通过提高捕收剂浓度或代之以较长烃基的捕收剂同系物。

（3）若捕收剂的氧化受抑，阳极曲线变成 C，浮选将受到抑制。这种情况下，混合电位将移至 C 点。此时，捕收剂氧化可忽略不计。

（4）浮选亦可通过加入比捕收剂更易氧化即氧化电位更低的物质而受抑。因此，如这个增加的反应用曲线 b_2 表示，则混合电位为 B；此时，无任何捕收剂氧化，无浮选发生。

（5）如溶液条件发生变化，如矿物在低于捕收剂的氧化电位区氧化，则浮选也受到抑制；即矿物氧化变成曲线 b_2 所示的情况，该混合电位下可以排除捕收剂氧化情况。

王淀佐等[5]提出硫化矿浮选选择性抑制的两种基本思想，即如何阻止有捕收剂参加的阳极反应和如何破坏已生成的疏水性捕收剂产物。并依据上述的两种基本思想提出了三种抑制方式：捕收剂及矿物表面作用的电化学调控；矿物表面捕收剂-金属盐（MX_2）的阳极氧化分解及矿物表面捕收剂二聚物（X_2）的阴极还原解吸。第一种抑制方式例如乙硫氮在 pH= 11.6 时，未能在毒砂矿表面阳极氧化成二乙硫氮，毒砂矿的乙硫氮浮选受到抑制；而方铅矿的乙硫氮浮选不受影响。第二种抑制方式如 H_2O_2 能阳极氧化分解方铅矿表面的黄原酸铅，方铅矿浮选受抑制；而黄铜矿表面双黄药不受 H_2O_2 影响，仍然可浮。第三种抑制方式，例如在添加还原剂巯基乙酸（TGA）条件下，黄铜矿表面的双黄药在 TGA 造成的还原性矿浆电位作用下被阴极还原解脱，黄铜矿浮选受到抑制；而此时的辉钼矿浮选不受影响。

1.2.2.4 硫化矿电位调控浮选理论

硫化矿浮选电化学机理研究进一步深化了人们对浮选机理的认识。人们在研究硫化矿浮选电化学的同时，发现电位的调控在浮选中具有十分重要的意义。电位可以调节和控制导致硫化矿表面疏水和亲水的电化学反应，因而可以决定硫化

矿的浮选与抑制。

原生电位浮选理论[35]提出使人们对硫化矿电位调控浮选的认识更加深刻。该理论认为：（1）硫化矿磨矿-浮选体系本身就包含有众多具有氧化-还原性的物质（如氧、铁、硫化矿物等），即使不外加电极、不外加氧化-还原剂，浮选矿浆也具有自身的氧化-还原性，有一个固有的矿浆电位值，即原生电位。（2）原生电位来源于体系内部的各种氧化-还原反应，而各种的氧化-还原反应又受到矿浆化学环境（如 pH、作用时间、温度等）的制约。调节矿浆化学环境即可以调节体系的原生电位。（3）通过调节矿浆化学环境，将矿浆原生电位调节到足以满足电位调控浮选所需要的范围，就可以利用这种硫化矿磨矿-浮选矿浆中的原生电位达到电位调控浮选的目的。

1.2.3 硫化矿浮选半导体电化学机理研究概况

由于硫化矿物具有半导体性质，在硫化矿电化学的发展过程中，硫化矿物的半导体性质对矿物可浮性的影响研究是硫化矿电化学研究的内容之一。

研究硫化矿物半导体性质对浮选的影响可归纳为以下几个历程：首先是研究矿物半导体性质，如半导体的化学计量系数、矿物的导电类型、电子与空穴的比值、矿物的温差电动势等对浮选的影响[36,37]；其次是研究矿物表面的能带结构，如矿物的费米能级、功函数等对浮选过程的影响[38~40]；最后是研究硫化矿物-溶液的固液界面能带结构，如溶液中存在的氧化剂、还原剂与硫化矿物表面作用的能带结构对浮选的影响[41]。

国内学者[41]运用半导体电化学、浮选电化学及有机化学等理论研究硫化矿物半导体与药剂作用的能带理论。其主要结论为：当黄药的费米能级高于硫化矿物的费米能级时，黄药的占满能级（还原能级）电子向矿物传递，其结果是黄药在矿物表面生成双黄药；当黄药的费米能级低于硫化矿物的费米能级时，黄药电子不能向矿物传递，黄药不能失去电子变为双黄药。因此，黄药在矿物表面以金属黄原酸盐形式存在，如黄药在方铅矿表面产物为黄原酸铅。

硫化矿半导体电化学研究的三个发展过程也就是人们对浮选本质认识加深的过程。其研究重点从矿物内部或表面特性转移到矿物-溶液界面上，因而更加符合浮选的实际情况。

浮选理论的发展表明，随着人们对浮选本质认识能力的提高，浮选理论的内

容是不断丰富和发展的。浮选理论的发展是以工业生产的发展为后盾，并对工业生产的改善有指导作用。浮选理论的发展也表明这样的真理：和世界上任何事物一样，科学认识是一个永恒发展的过程；任何科学理论，不论怎样成功，也只能是相对完成的体系；这就决定任何一个科学理论必然地在实践中不断向前发展。

1.3 腐蚀电化学在浮选机理研究中的应用概述

1.3.1 电化学腐蚀简介

材料与周围环境（介质）之间发生作用（化学或电化学）而引起的破坏或变质称之为腐蚀[42]。

化学腐蚀是指材料表面与非电解质直接发生化学作用而引起的破坏。腐蚀过程中电子的传递是在材料与氧化剂之间直接进行的，因而没有电流产生。

电化学腐蚀是指材料表面与离子导电的介质（电解质）发生电化学反应而引起的破坏。任何以电化学机理进行的腐蚀反应至少包含有一个阳极反应和一个阴极反应，并以流过材料内部的电子流和介质的离子流形成回路。

由此可见，与化学腐蚀不同，电化学腐蚀特点在于它的腐蚀历程可分为两个相对独立并可同时进行的过程。由于在被腐蚀的材料表面上存在着在空间或时间上分开的阳极区或阴极区，腐蚀反应过程中电子的传递可通过材料从阳极区流向阴极区，其结果必然有电流产生。这种因电化学腐蚀而产生的电流与反应物质的转移可通过法拉第定律定量地联系起来。

1.3.2 金属腐蚀的电化学历程

金属在电解质溶液中的腐蚀现象是电化学腐蚀，是腐蚀电池作用的结果。腐蚀电池的工作历程主要由下列三个基本过程组成：

（1）阳极过程　金属溶解，以离子形式进入溶液：

$$[M^{n+}\cdot ne] \rightarrow M^{n+}+ne \tag{1-8}$$

（2）阴极过程　从阳极流过来的电子被阴极表面溶液中能够接受电子的物质所吸收，发生了阴极还原反应：

$$D+ne \rightarrow [D\cdot ne] \tag{1-9}$$

（3）电流的流动　电流的流动在金属中是依靠电子从阳极流向阴极，在溶液中则是依靠离子的迁移，即阳离子从阳极区移向阴极区，阴离子从阴极区移向阳极区。在阳极和阴极区界面上则分别发生上述的氧化和还原反应，实现电子的传递。

图 1-4 为腐蚀电池工作示意图。按这种电化学历程，金属的腐蚀破坏将集中在阳极区，在阴极区将不发生可觉察的金属损失，它只起到传递电子的作用。

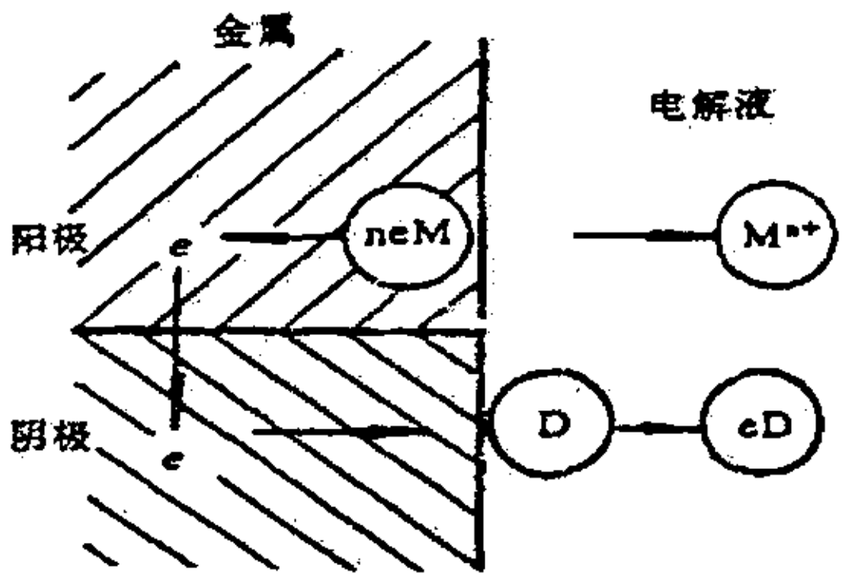


图 1-4 腐蚀电池工作示意图

腐蚀电池工作时所包含的上述三个基本过程是相互独立的，又是彼此紧密联系的：只要其中一个过程受到阻滞，其它两个过程也将受阻而不能进行，从而金属腐蚀将受到阻滞。

1.3.3　电偶电池与微电池

在同一腐蚀介质中相接触的异种金属所构成的宏观腐蚀电池称电偶电池。由该种电池所引起的腐蚀称电偶腐蚀，又称接触腐蚀或异金属腐蚀。此时电位较负的金属腐蚀加快，而电位较正的金属腐蚀减慢。

由于金属表面的电化学不均匀性，在金属表面出现许多微小的电极，从而构成各种各样的微观电池，简称微电池。所谓电化学不均匀性是指金属表面存在电位和电流密度分布不均匀而产生的差别。它是由于金属表面化学成分不均匀性、金属组织不均匀性、金属物理状态的不均匀性、金属表面膜不完整等原因引起的。

1.3.4　腐蚀电化学理论在硫化矿浮选研究中的应用

电化学腐蚀的基本理论主要包括电化学腐蚀过程热力学和电化学腐蚀反应动力学两大部分。热力学主要研究腐蚀的可能性问题，掌握如何判断电化学腐蚀倾向，发生腐蚀的根本原因和机理，腐蚀原电池的类型。动力学主要研究腐蚀进行的速度，掌握不同腐蚀条件下的动力学规律，腐蚀速度的测定与计算，并通过

实验研究与了解解决电化学腐蚀具体问题的方法。其中腐蚀热力学理论的核心是电位-pH 图，腐蚀动力学理论的核心是混合电位及腐蚀极化图（Evans 图）理论、腐蚀动力学方程式。

电位-pH 图是基于化学热力学原理建立起来的一种电化学的平衡图。它是由比利时学者 Pourbaix 在 1938 年首先提出并最早用它来研究金属腐蚀防护问题。它可以用来判断金属在水溶液中腐蚀倾向和估计腐蚀产物。后来在无机、分析、湿法冶金和选矿等 20 门学科领域得到接受并采用该图来指导工作。

电位-pH 图已成为研究硫化矿浮选行为的重要工具。该图不但可以用来解释硫化矿浮选现象[43,44]，而且还可以用来预测硫化矿浮选的条件[45]。因此，电位-pH 图在研究、分析硫化矿浮选问题上带来很大方便。但其仍然存在一些局限性，如不可能预示硫化矿-捕收剂反应速度的大小。电位-pH 图是热力学的电化学平衡图，实际在浮选体系中的有些反应可能达不到平衡状态；另外，在电位-pH 图制作时所采用的是体相热力学数据，但浮选研究往往涉及的是矿物表面相，其热力学性质可能会和体相有差别。因此，在采用电位-pH 图分析硫化矿浮选问题时可能会与实际情况有些差别。

硫化矿浮选的混合电位模型的建立是腐蚀电化学理论在揭示硫化矿物浮选电化学本质中成功运用的典型例子。Salamy 和 Nixon 提出的捕收剂与硫化矿物作用的混合电位机理，认为硫化矿与捕收剂的作用为电化学反应，其阳极过程是由捕收剂转移电子到硫化矿物或硫化矿物直接参与阳极反应而产生疏水物质，其阴极过程为溶液中的氧气从矿物表面上接受电子而还原。图 1-5 给出硫化矿物与捕收剂作用的混合电位作用机理示意图[34]。

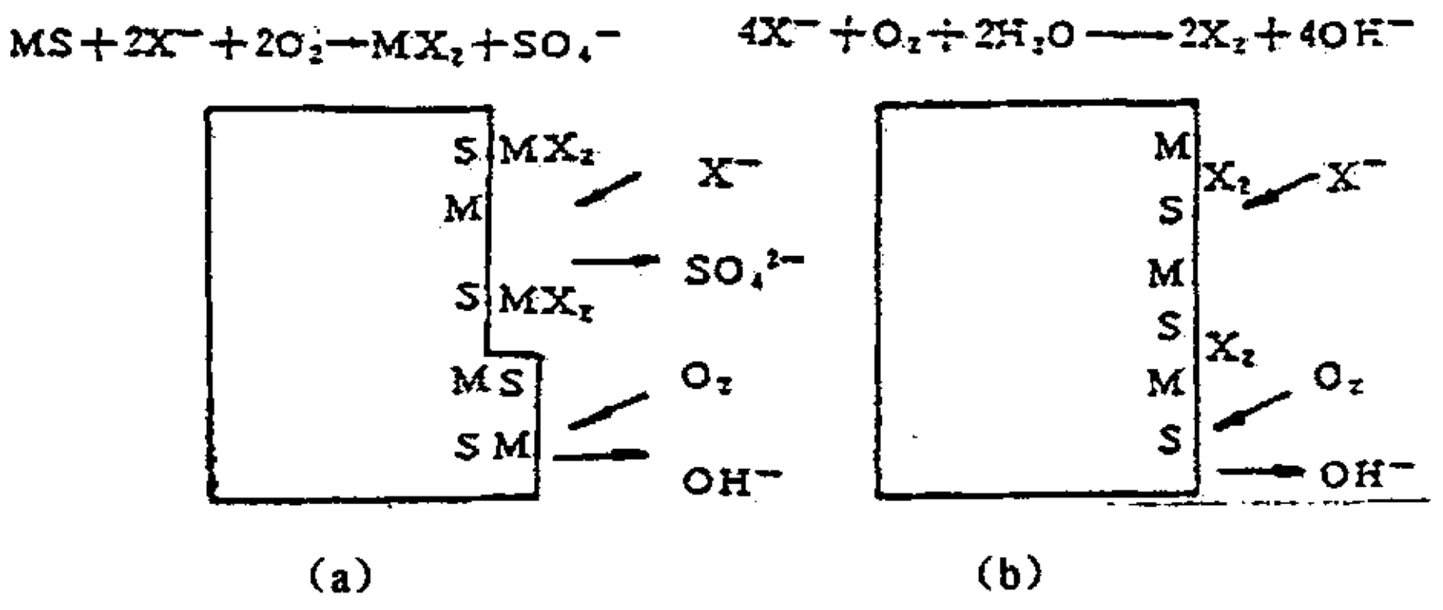


图 1-5　硫化矿物与捕收剂作用的混合电位机理示意图

MS—硫化矿物，X^-—巯基捕收剂离子

图 1-5 （a）中，阳极反应是硫化矿物中的金属质点形成金属巯基捕收剂盐。

图 1-5 （b）中，阳极反应是巯基捕收剂离子氧化成二聚物。

硫化矿物静电位 Ems 的大小决定在硫化矿物表面上发生的阳极反应类型。$Ems<Ex^{-}/x_2$，发生图 1-5（a）中的阳极反应；如果 $Ems>Ex^{-}/x_2$，发生图 1-5（b）中的阳极反应（Ex^{-}/x_2：巯基捕收剂离子氧化二聚物的可逆电位）。

电偶腐蚀在阐述硫化矿物浮选现象中也起到重要作用。近年来，人们观察到在不同硫化矿物之间及硫化矿物和磨矿介质之间发生的伽伐尼电偶腐蚀反应[46,47]，即两种矿物接触时，电子从一矿物转移到另一矿物。矿物之间的这种反应诱导矿物表面电位变化从而影响矿物浮选效果。

Majima[48]研究黄铁矿与其它硫化矿物的伽伐尼反应对浮选效果的影响。结果表明，当方铅矿、黄铜矿、闪锌矿在 pH=2 的硫酸溶液中与黄铁矿接触时，伽伐尼电偶反应强化在硫化矿物表面形成元素硫。

据报道[49,50]，硫化矿物与磨矿介质的伽伐尼反应不利于浮选。

H. Nakazawa[51]研究黄铁矿和磁黄铁矿的伽伐尼接触对这两种矿物可浮性影响。这两种矿物的伽伐尼接触改善了磁黄铁矿物的可浮性，但对黄铁矿可浮性产生不利影响。俄歇电子光谱、X-射线光电子能谱及扫描电镜研究表明，当这两种矿物伽伐尼接触时，在磁黄铁矿表面上形成的铁的氧化物及硫酸盐类物质减少，而黄铁矿表面上的这些物质增加。此外，作者还研究砷化镍和磁黄铁矿的电偶反应对这两种矿物浮选的影响[52]。这两种矿物的电偶反应改善了砷化镍的可浮性，但对磁黄铁矿产生不利影响。XPS 和 SEM 测试表明，伽伐尼接触时，砷化镍表面上的氢氧化镍和三氧化二砷减少，而在磁黄铁矿表面则有氢氧化镍形成。

S.R.Rao[53]研究黄铁矿/方铅矿和黄铁矿/闪锌矿的电偶反应及其对这些矿物浮选的影响。黄铁矿/闪锌矿中的黄铁矿的黄药吸附量比单独的黄铁矿的黄药吸附量少，而闪锌矿的黄药吸附量增加。在空气气氛下，方铅矿/黄铁矿中的方铅矿优先浮选；而在氮气气氛下，则黄铁矿优先浮选。这些现象都可用矿物间的伽伐尼电偶反应来解释。由于空气气氛下的伽伐尼反应，黄铁矿的静电位下降，黄药的吸附量减少而不利于浮选；但在氮气下的伽伐尼反应减弱，氮气消除黄铁矿表面上的氧气，阻滞 OH^{-} 形成，矿物表面黄药吸附量增加而有利于黄铁矿浮选。

以上研究报道表明，发生在硫化矿和介质间及矿物间的伽伐尼电偶腐蚀反应

能影响矿物表面性质及影响矿物的可浮性。

1.4 对硫化矿浮选电化学研究的几点思考

硫化矿物浮选的混合电位模型研究表明，硫化矿与捕收剂、氧气的作用类似于金属电化学腐蚀过程。即硫化矿浮选体系中存在着两个独立的电极过程，捕收剂与矿物反应或捕收剂自身氧化的阳极过程；溶液中的氧气从矿物表面上接受电子而还原的阴极过程。到目前为止，所有硫化矿物浮选电化学研究没有进一步考虑到，矿物表面上发生的电化学反应是由阳极反应控制还是由阴极反应控制以及反应的控制程度。确定硫化矿物浮选体系的电化学反应的控制因素及其程度有助于更加深入地阐明硫化矿物的浮选机理，有助于针对性地调节阳极反应或阴极反应而能达到更好的矿物浮选分离效果。

在混合电位模型的基础上可进一步考虑调整剂的电化学作用模型研究。既然矿物表面存在有导致疏水膜产生阳极反应及氧气的还原反应，那么，只要其中之一反应受阻，则矿物腐蚀受阻，浮选受抑。因此，浮选抑制剂应该存在有三种类型：抑制阳极反应、抑制阴极反应及阳极、阴极都抑制的混合型。同样，活化剂也应存在三种类型：活化阳极反应、活化阴极反应及阳极、阴极都活化的混合型。

硫化矿物与捕收剂作用的电化学参数与捕收剂结构活性之间是否存在对应的关系的研究尚未见报道。因此，这方面的研究有待展开。

由于金属腐蚀电化学理论在研究硫化矿浮选本质中的重要性，因此，运用研究电化学腐蚀的重要工具腐蚀极化图（Evans 图）形象直观地阐明硫化矿浮选的机理及规律将是有益的探索。腐蚀极化图是一种电位-电流图，它把表征腐蚀电池特征的阴、阳极极化曲线画在同一张图上。Evans 腐蚀极化图只是把极化曲线都画成直线的简化腐蚀极化图。它最初由英国剑桥大学的 U.R.Evans 提出并发展起来，当时他已意识到这种图在预测腐蚀行为方面的实用性[54]。因为该图图形简单、直观，用于分析、研究腐蚀问题时十分方便，可以明确说明腐蚀领域中的许多规律。例如可用于确定腐蚀过程的控制类型，比较金属的腐蚀速度，选择最佳防护方法。此外，腐蚀极化图还可用于解释腐蚀现象及分析腐蚀过程的性质、影响因素等。

1.5 浮选剂的结构与性能关系研究概述及研究方向展望

长期以来，世界各地的专家及学者在浮选药剂分子结构与性能关系的研究方面做了大量卓有成效的工作，现简要概述如下：

30 年代由 Taggart[8]提出的浮选药剂与矿物作用的“溶度积假说”是世界上最早的选择矿物浮选药剂的原则。该原则认为，可以按照金属离子与捕收剂形成沉淀的溶度积大小选择适合各种矿物分离的浮选捕收剂。后来，Marabini[85]提出利用捕收剂与金属离子形成的条件稳定常数来选择合理的捕收剂。王淀佐等人[86,87,88]从 70 年代开始对浮选药剂结构与性能关系进行了大量开拓性的研究工作，多种浮选药剂结构与性能的判据相继被报道。例如 CMC 判据、HLB 判据、等张比容判据、基团电负性判据、分子轨道判据和能量判据等，使浮选药剂分子设计进入崭新的定量设计阶段。根据相似结构的化合物应具有相似的物理化学性质这一特点，见百熙利用药物设计方法进行浮选药剂的设计及选择。同系原理、同烯系原理、同电异素原理、同分异构原理、同型原理和拼合原理等浮选药剂分子设计和选择的新方法相继被提出[89]。

近来，一些新的浮选药剂结构与性能关系的新研究也有报道。例如有人[90]研究化学反应电子转移数判据在浮选捕收剂结构与性能关系中的应用。基团连接性指数在捕收剂结构与性能中的研究[91]。

传统选择浮选药剂的主要方法是凭借经验和进行筛选试验。上述浮选剂的结构与性能关系的研究成果加深了人们对浮选药剂结构和性能关系的认识，对提高寻找适合各种矿物分离的浮选药剂的效率，减短新型浮选药剂的研究开发周期具有十分重要的意义。

以往浮选药剂结构与性能关系的研究主要考虑，浮选药剂键合原子性质、极性基几何尺寸及极性基在分子中的位置和数目、空间位阻、非极性基结构及键长对极性基的诱导效应和共轭效应等各种结构因素对浮选药剂性能的影响。由于捕收剂与硫化矿作用是一个电化学过程，因此，捕收剂与硫化矿作用的电化学参数是否与捕收剂的结构及性能有对应的关系是值得研究的。

80 年代初从密度函数理论引出的绝对硬度 η 和绝对软度 σ 这两个与前线轨

道能量有密切相关的化学体系新参数在定量阐明无机化学、有机化学反应的应用研究中取得不少进展[92]，但在浮选领域尚未有研究报道。将绝对硬度 η 和绝对软度 σ 引入浮选药剂结构与性能关系研究中，解释药剂的结构与性能的关系，预测药剂对矿物的分离效果将是有前途的。

1.6 浮选工艺回收湿法炼锌浸出渣中银的研究

在有色金属生产过程中产生的各种有价值渣料，其中有的渣料因有价元素含量低而不便返回冶炼系统；有的渣料虽然可返回冶炼系统，但占用炉床能力。由于浮选工艺处理矿石具有回收率高、富集效果好、处理能力大、生产成本低等优点，国外早在 30 年代就开始用浮选法研究处理铜转炉渣以回收渣中 Cu、Au 元素。到了 70 年代，全世界有十多个铜冶炼厂采用浮选法处理铜炉渣而收到良好的经济效益。后来，浮选工艺在湿法炼锌浸出渣中回收银；铜浸出渣中回收金、银；黄铁矿烧渣中回收金、银等冶金渣料方面也逐渐得到了广泛的应用。

湿法炼锌浸出渣是湿法炼锌过程中产生的有价值的渣料。闪锌矿精矿中的银在湿法炼锌过程中转移到锌浸出渣中，使锌浸出渣成为含银的主要物料之一。

曾经研究过的湿法炼锌浸出渣中银的回收方法有硫脲法[52-59]、氯盐法[60-63]、硫酸盐化焙烧-浸出法[64,65]、浸没溶炼法[66-68]、溶池熔炼法[69]、氰化法[70]、浮选法等。由于采用浮选工艺具有投资少、工艺简单、效果好的特点而在比利时、日本、加拿大等国的锌浸出渣中浮选回收银已有几十年成功的经验。下面将阐述浮选法回收锌浸出渣中银的研究进展及实践。

1.6.1 锌浸出渣中浮选银的研究现状

锌浸出渣中浮选回收银的方法可根据渣的性质用直接浮选法或经一定预处理后再浮选的间接浮选法。

株洲冶炼厂[71]以丁基铵黑药为捕收剂，自然 pH 4～5，矿浆浓度为 40%～50% 条件下，采用一粗、三精、三扫工艺流程浮选锌浸出渣（Ag200～400g/t），获得的技术经济指标为：精矿产率 2%～3%、尾矿产率 97～98%、银回收率约 50%，精矿含银 6000～15000g/t、尾矿含银 100～120g/t。其不足之处是锌离子浓度高时，易导致浮选指标恶化。

奕良铅锌矿[72]酸浸渣含 Pb10.4%，Zn2.75%，Ag175.2 g/t，Fe17.3%。采用中性浸出、酸浸和加热酸浸三段浸出，再浮选的方法回收铅、锌、银，获得含 Pb55.47%，Ag654.3 g/t 的精矿，银回收率 76.9%，浮选药剂费为 11.5 元/t 渣。

比利时巴伦电锌厂[73]采用浮选法从高温高酸锌浸出渣中生产含银 24kg/t 的银精矿，银的总回收率达 92%以上。导致浮选法成功的原因是该厂有一步有效的热酸浸出，可分解可能存在的铁矾化合物[（K，Na，Pb，Ag）$Fe_3(SO_4)(OH_6)$]而释放出银。

南非及日本专利[74,75]报道过锌浸出渣浮选回收银的方法。锌浸出渣用 H_2SO_4 溶液（150～200g/t），在约 95℃下处理 6～8 小时，随后过滤，洗涤固体，用水调矿浆；在 pH 1～5 条件下用硫化矿捕收剂浮选银，可选择性地回收 80.26%的银。

日本秋田炼锌厂[76]早在 1963 年就进行了浮选法回收锌浸出渣中银的研究，并于 1973 年进行了工业生产。1978 年后又改成硫酸化焙烧浸出渣浮选银，浮选在 pH 3.5～4 的矿浆中进行，捕收剂为巯基苯骈噻唑（350g/t）。当浸出渣含银 215g/t 时，浮选银精矿含银 4150g/t、金 8.98 g/t，银的回收率约为 75%～80%、金的回收率约为 20%～30%。

日本专利[77]提出硫酸化焙烧、浸出、H_2S 处理的浮选流程回收锌浸出渣中的金、银、铜。将 5kg 锌浸出渣（Cu 3.13%，Pb 6.58%，Zn 17.33%，Fe 29.33%，Au 8.00g/t，Ag 57.0g/t）与 0.98L 浓硫酸混合，在 650℃进行硫酸化焙烧 1 小时，然后在 80℃用水浸出，通入 H_2S，过滤，把固体物磨细，用 MIDC 起泡剂和 AP404 捕收剂浮选。精矿中含 Cu 25.21%，Pb 5.39%，Zn 1.64%，Fe 28.44%，Au 28.41g/t，Ag 2450g/t。

梁经冬[76]对湿法炼锌超酸浸出渣进行了浮选研究。以丁铵黑药为捕收剂，硫化钠为活化剂，2 号油为起泡剂，pH<2 的条件下采用一粗、一扫、一次空白精选的流程,可从含银 428.6g/t、金 0.86 g/t、铅 18.22%的锌浸渣中获含银 998.5g/t、金 1.87g/t、铅 34.16%的混合精矿，回收率分别为 93.14%，84.59%和 75.59%。

据报道[78]采用丁铵黑药 450g/t、SN-9 150g/t、活性炭 3000 g/t、松醇油 200g/t 的药方及一粗二精三扫的工艺流程处理中性浸出渣，可获得含银 5980.7g/t 的精矿，回收率为 76.5%。该药方的特点是采用活性炭作载体而有利于微细粒银的回

收。

黄开国[79]以 Na_2S 作调整剂，丁基黄药和辅助辅收剂 XY 混合作捕收剂，RB 为起泡剂，在 pH=6 条件下浮选回收锌浸出渣中的银。结果表明，采用一次粗选、一次精选、一次扫选的闭路试验，可从含银 498.10 g/t 锌浸出渣中获含银 4369.7g/t，回收率 79.44%的银精矿。

梁经冬[79]对低污染铁矾法炼锌厂的高酸浸出渣进行选矿回收银的研究。针对浸出渣的特性，以硫化钠为活化剂，丁铵黑药和丁黄药为捕收剂，2 号油为起泡剂，采用一粗一扫优先银浮选流程，获得银精矿品位 31kg/t，银回收率 91.57%的优良指标。

加拿大某公司[80]开发出硫化-浮选法从中性浸出渣和用酸分解过的黄钾铁矾残渣及赤铁矿渣中回收铅、银、金的有效工艺。银和铅的硫化作用是加入一定量硫化物，此过程在低 pH，并在控制速度的条件下进行。为了加大硫化物的粒度，加入人工铅和银硫化物作晶种。以二硫代磷酸盐和二硫代亚磷酸盐为捕收剂，在 pH2～4 条件下浮选。铅、银、金的回收率分别为 85%～90%，90%～95%和 80%。代表性的精矿含铅 50%～60%，银 3～5kg/t，金 10～15g/t。

英国专利[81]报道了对含铁的锌浸出渣经过选择性硫化后浮选的方法。对不纯黄钾铁矾渣用硫酸浸出、硫化残渣，用二硫代磷酸盐型捕收剂 242 浮选可获金 94.8%，银 88.5%，铅 93.9%的回收率。

沈湘黔[82]开展铁矾法炼锌工艺中回收银的研究。采用超酸浸出，分解渣中的银铁矾型化合物以释放出铅和银。然后采用硫化钠硫化、丁铵黑药、2 号油及辅助捕收剂煤油浮选银。结果为，给矿银品位 961.1g/t，获银精矿产率 16.5%，品位 4456.0g/t，回收率 76.54%。

俄罗斯开发出浸出-浮选联合法从锌浸出渣中回收银的新工艺[83]。在所研究的锌浸出渣中，以氧化银形态存在的银占 65～70%，其余的银结合在硫化物表面。以 1∶1 的 5g/L 硫代硫酸钠、硫代硫酸铵溶液在温度 323K 下，浸取渣中可溶性的银氧化物；以浮选法回收不溶的硫化物。结果表明，银的回收率达 93%左右，而原来只用浮选法的回收率仅 70%。该新方法已被一个新建工厂所采用。

诺兰达研究中心[84]针对锌浸出渣中存在的银矿物及化合物，对天然银矿物（辉银矿、角银矿和自然银）、合成银矿（化学沉淀法制备的氯化银、硫化银、

银黄铁矾和含银的铅黄铁矾）以及表面沉积银的黄铁矿和闪锌矿作了实验室浮选研究。结果表明，除各种黄铁矾外，所有银矿物和含银化合物均可在酸性介质中用常规硫化矿捕收剂以高回收率浮选出。用实际锌浸出渣作试验表明，浮选法是一种可行的处理方案。

由以上文献报道可知，浮选湿法炼锌浸出渣中银的常见捕收剂为黄药、黑药、烃基二硫代甲酸盐、巯基苯骈噻唑等，起泡剂为二号油等，活化剂为 Na_2S 等。

综上所述，锌浸出渣浮选回收银的方法是可行的。但不同的锌浸出渣性质以及矿浆锌离子浓度、pH 等因素导致浮选效果在不同的工厂间有很大的差异。由于浸出渣中银的存在形态复杂，且一部分银被包裹，用硫酸、硫化钠等预处理能改善浮选指标。组合用药制度的研究表明，选择组合用药制度有助于银回收率的提高。将选矿与冶金学科结合起来的浸出-浮选联合法针对渣的组成特性，浸出银的氧化物，然后浮选回收未浸出的含银硫化物而获得令人满意的银回收率。

上述研究不足之处在于：用药制度较为单一，组合用药研究较少，针对锌浸出渣而开发的捕收剂尚未见报道，基础理论研究有待加强。

1.6.2 湿法炼锌浸出渣浮选银的研究发展方向

（1）应加强浸出渣中银的赋存状态研究。银回收方法的选择很大程度取决于锌浸渣的组成。从以上综述可知，锌浸出渣的性质不同对浮选法回收银的指标有很大的影响。查明浸出渣中银的赋存状态有助于选择合理的工艺流程、用药制度以提高银浮选指标。

（2）应开展锌浸出渣浮选药剂组合和开发新型高效捕收剂的研究。实践证明，使用组合药剂可以增加银回收率，降低药剂用量。因此，寻找更有效的组合捕收剂是提高银浮选指标十分重要的途径。另外，组合药剂的组合规律及作用机理更有待探讨。针对锌浸出渣粒度细、形态复杂的特点，结合现代浮选剂结构理论及其分子设计原理开发出选择性好、不受矿浆中存在大量锌离子等影响的新型高效银捕收剂，以提高银的分选效率，降低尾矿银品位。

（3）湿法炼锌浸出渣浮选回收银的基础理论研究基本属空白。因此，应加强基础理论研究，如银矿物与捕收剂作用的电化学机理研究，锌浸出渣中存在的大量锌离子对银矿物浮选的影响以及银矿物浮选溶液化学研究等，以便建立相应的理论体系指导工业生产。

（4）加强物理选矿与化学选矿相结合的处理锌浸出渣回收银的工艺。仅采用传统单一的物理选矿方法在达到一定的银回收率后往往难以使银回收率大幅度提高。随着化学选矿的发展，选用适宜的选-冶联合工艺可强化综合回收银而获更好的处理指标。该法符合选矿技术的发展趋势。

1.7 课题研究的目的及主要内容

1.7.1 研究目的及意义

自然界中的银矿资源主要分为两类：一类是银以银矿物形式存在于独立的银矿床中；另一类是伴生银，银以硫化物形式伴生在铅、锌、铜、锑等硫化矿中。全世界的大部分银资源以后者为主。因此，约 80%的世界白银生产量是从有色金属生产过程的副产品中回收。我国银矿资源总储量在 6 万吨以上，其特点是伴生银占总储量的 90%。因此，作为世界白银生产大国之一的我国，90%的白银生产量是从有色金属生产过程的副产品中加以回收而得。

随着银资源的不断减少，研究从含银的主要物料——湿法炼锌浸出渣中回收银对于银资源的合理利用以及增加企业的经济效益都具有重要的意义。

株洲冶炼厂是我国最大的湿法炼锌厂家，年产 25 万吨锌。该厂从 1980 年初开始采用浮选法从湿法炼锌浸出渣中回收银，银的浮选回收率一直徘徊在 40%左右。虽然曾有报道过一些改进的浮选方法使银回收率提高到 70%以上，但都无法应用到工业生产中。因为不允许因浮选工艺的改进对锌生产主流程产生不良影响，浮选过程不能破坏主流程的三大平衡（水量平衡、酸碱平衡、物料平衡），不能影响锌的生产及其它伴生金属铟等的回收。

提高株洲冶炼厂锌浸出渣中浮选银的回收率是一个急待解决的问题。在锌浸出渣粒度极细，水中存在大量 Zn^{2+}（50～110g/L），不影响锌湿法冶炼主系统三大平衡的情况下提高银浮选的回收率，这是浮选的难题。

另外，经过近二十年来的发展，湿法炼锌浸出渣中浮选回收银的工艺在国外一些工厂及国内少数几个工厂得到应用。但由于该工艺基础理论研究尚未开展，因而限制了人们对湿法炼锌浸出渣浮选银工艺的理性认识和思路的开拓。

电化学性质是硫化矿物浮选体系的基本性质，电化学的研究方法是硫化矿物

浮选理论研究的重要手段。由于硫化矿物与捕收剂及氧气的作用行为与金属的电化学腐蚀极为相似，因此，腐蚀电化学理论及其研究方法在揭示硫化矿物浮选电化学本质及规律中起着非常重要的作用。混合电位理论及腐蚀极化图（Evans 图）是腐蚀电化学中最重要的动力学理论基础。其中混合电位理论已成功地运用到硫化矿浮选体系中，揭示了硫化矿物浮选的电化学本质并阐明了硫化矿物表面捕收剂的疏水膜类型。作为电化学腐蚀研究的重要工具，腐蚀极化图（Evans 图）在直观研究腐蚀问题和解释电化学腐蚀现象时十分方便，但至今尚未有报道该图用于硫化矿物浮选体系的研究。将该图运用到硫化矿物浮选体系中，形象直观地说明浮选的强化或抑制原理，研究调整剂的电化学作用模型，预测添加剂的电化学机理，研究硫化矿物-捕收剂的电化学反应参数与捕收剂的结构参数的对应关系等对于丰富硫化矿浮选电化学理论，拓宽浮选电化学研究手段以及为不同硫化矿物的浮选分离提供理论指导依据将是积极而有益的尝试。

1.7.2 主要研究内容

根据目前世界上硫化矿物浮选体系的理论研究现状及锌浸出渣浮选银的研究现状，结合株洲冶炼厂锌浸出渣浮选银工艺存在的问题，本论文将从理论与工艺相结合的角度开展如下研究：

1. 提高锌浸出渣浮选银回收率的工艺研究；
2. 银矿物可浮性研究（其中包括锌离子对银矿物可浮性影响）；
3. 腐蚀极化图（Evans 图）理论在硫化矿浮选体系中的基础及应用研究；
4. 绝对硬度及绝对软度在捕收剂结构与性能关系的应用研究；
5. 银矿物与捕收剂反应的电化学机理研究。

第二章　锌浸出渣浮选银工艺研究

2.1　前言

株洲冶炼厂锌冶炼分厂采用湿法炼锌，浸出渣中的贵金属银以浮选方法采用一粗三扫三精的工艺流程富集回收，药剂制度为丁铵黑药 400g/t，银回收率指标一直徘徊在 40～60%之间。由于受主系统渣、水、酸三大平衡的制约以及设备处理能力的限制，银回收率有时甚至更低。目前，株洲冶炼厂年产锌浸出渣 22～25 万吨，平均含银 300g/t，提高银浮选回收率，将有利于增加企业经济效益，节约国家宝贵的贵金属资源。

中南大学受株洲冶炼厂的委托，签订了“提高锌浸出渣中银浮选回收率的研究”的技术开发合同。合同规定，通过开发银的高效浮选剂，使株洲冶炼厂锌浸出渣中银的实验室浮选回收率≥75%。

根据合同要求，在浮选剂结构性能理论的指导下，开发研制了多种浮选剂，通过筛选和系统条件试验研究，确定了以 H-4 为捕收剂，配合使用调整剂的两个药剂制度，采用一粗一精三扫的流程进行闭路试验，获得了品位（Ag）4409～4733g/t，回收率 84.14～84.97%的银精矿，达到并远超过了合同规定的技术指标。

2.2　试验器材及实验误差

2.2.1　试样

锌浸出渣取自株洲冶炼厂锌 I 系统，分别于 2000 年 3 月和 2000 年 6 月取得两种代表性试样各 50kg 左右，2000 年 3 月的试样（A 样）经室温晾干、混匀、缩分，按 250g/袋装袋备用。2000 年 6 月的试样（B 样）未经干燥处理直接用于验证试验。A 样的多元素分析、银物相分析及粒度分析结果分别列于表 2-1、表 2-2 和表 2-3 中，A 样、B 样可溶物、锌离子浓度及比重等物理性质的测定见表 2-4。

文中除特别说明外，研究试样均为 A 样。

表 2-1　A 样的多元素分析结果

元素	Ag	Zn	Pb	Cu	Fe	S	SiO_2	其它
含量(%)	291g/t	25.47	2.42	0.61	21.01	6.87	6.37	37.22

表 2-2　A 样中银的物相分析结果

银物相	Ag_2S	单质 Ag	Ag_2SO_4	AgCl	Ag_2O	其它形态银
分布率(%)	61.80	10.03	2.14	3.50	5.44	17.09

表 2-3　A 样的粒度分析结果

粒级 (mm)	分布率 (%)	累积分布率(%)	银品位 (g/t)	银累积品位(g/t)	银分布率 (%)	银累积分布率(%)
+0.15	2.5	2.5	247	247	2.11	2.11
−0.15+0.074	3.3	5.8	154	194	1.73	3.84
−0.074+0.041	7.0	12.8	294	249	7.01	10.85
−0.041	51.7	64.5	506	455	89.15	100.00
可溶物	35.5	100.0	痕量	293	0	100.00

表 2-4　两种试样的部分物理性质

项目	水溶物（%）		锌离子浓度（g/l）			比重
	S_1	S_2	C_1	C_2	C_3	
A 样	23.36	31.4	57.58	44.8	18.50	3.55
B 样	27.40	33.62				

注：S_1、S_2 分别为 100g 干浸出渣在 120ml 和 480ml 水中测定值；

C_1、C_2 和 C_3 分别为 100g 干浸出渣在 100ml、200ml 和 400ml 水中的测定值。

2.2.2　仪器与试剂

浮选试验中使用了 XFD-0.5L、XFD-3.0L、KCII-3.0L 和 75ml 挂槽式浮选机等四种规格型号的浮选机，文中除特别说明外，均采用 XFD-0.5L 浮选机。

采用日立公司的原子吸收分光光度仪（Z-8000）分析矿物中银的含量。

研究所使用的试剂见表 2-5。

表 2-5　试剂一览表

试剂	规格	生产厂家	用途
丁铵黑药	工业品	株洲选矿药剂厂	捕收剂
乙基黑药	含量≥90%	自制	捕收剂
异丙基黑药	含量≥90%	自制	捕收剂
H-4	含量≥90%	自制	捕收剂
二乙基氨荒酸二乙基铵	含量≥90%	自制	捕收剂
呋喃醛缩氨基硫脲	含量≥90%	自制	捕收剂
环己酮缩氨基硫脲	含量≥90%	自制	捕收剂
异戊基黑药	含量≥90%	自制	捕收剂
环己基黑药	含量≥90%	自制	捕收剂
六偏磷酸钠（6P）	化学纯	上海化学试剂公司	分散剂
硫化钠	工业品	平塘化工厂	调整剂
硫化铵	化学纯	上海化学试剂公司	调整剂
氨基硫脲	化学纯	上海化学试剂公司	调整剂
硫脲	化学纯	上海化学试剂公司	调整剂
硫代乙酰胺	化学纯	上海化学试剂公司	调整剂
氰化钾	化学纯	上海化学试剂公司	调整剂
硫氰酸钾	化学纯	成都化学试剂厂	调整剂
NS-6	化学纯	上海化学试剂公司	调整剂
氯化钠	化学纯	湖南化学试剂厂	调整剂
硫酸铜	化学纯	湖南化学试剂厂	调整剂
硫酸	化学纯，98%	株洲市化学工业研究所	pH 调整剂
氢氧化钠	化学纯，98%	齐齐哈尔化工总厂	pH 调剂

2.2.3　实验误差

为考察研究结果的可靠性，对 A 样的同一条件进行了五次浮选试验，结果见表 2-6。

从表中数据可以看出，同一条件下五次试验的精矿 Ag 回收率介于 78.98%～

79.85%之间，极差为 0.87%，标准偏差 0.35%，表明试验结果重现性良好。

表 2-6　同一条件下的五次试验结果

试验次数	产品名称	产率（%）	品位 Ag(g/t)	回收率（%）
1	精矿	32.43	895.0	78.98
	尾矿	67.57	114.3	21.02
	合计	100.00	367.5	100.00
2	精矿	32.70	885.5	79.49
	尾矿	67.30	111.0	20.51
	合计	100.00	364.3	100.00
3	精矿	32.64	890.6	79.85
	尾矿	67.36	108.0	20.15
	合计	100.00	362.0	100.00
4	精矿	31.64	921.7	79.16
	尾矿	68.36	112.0	20.84
	合计	100.00	368.4	100.00
5	精矿	32.09	895.8	79.65
	尾矿	67.91	108.0	20.35
	合计	100.00	360.9	100.00

2.3　提高锌浸出渣中银浮选回收率的技术路线分析

从对锌浸出渣中银的物相分析、粒度分析及现场生产条件对银浮选的要求与限制来看，从锌浸出渣中浮选收银与原生矿物浮选存在以下差别：

①　锌浸出渣的粒度较细，－0.074mm 粒级占 94%以上。现场流程没设磨矿作业，锌浸出渣直接经调浆搅拌后进行浮选收银。增设磨矿作业能否提高银回收率应考察。

②　受湿法炼锌主流程水量平衡的限制，浮选固体浓度必须控制在 45%～

50%。在这样高的固体浓度下，泡沫产品必然夹杂严重。因此，必须要保证矿浆在浮选时保持有效的分散状态。

③ 受锌主流程的酸碱平衡的限制：锌浸出渣浮选收银必须在酸性或弱酸性介质中进行。

④ 浮选矿浆中的离子强度很高，Zn^{2+}浓度高达 50～110g/L。所使用的浮选剂必须能适应这种高离子强度的浮选介质环境。

⑤ 锌浸出渣中银的赋存状态复杂，银物相种类多，既有硫化物，也有氧化物及盐类物质。其中 Ag_2S 和 Ag 只占 71.83%。要想提高银回收率，必须兼顾氧化物及盐类银矿物回收。

⑥ 当锌生产主系统中酸性浓缩槽沉淀不良时，便引起 3 号凝聚剂用量的增加。大量的 3 号凝聚剂及矿浆中的硅、铁胶体将污染浸出渣中的银矿物表面，使浮选收银受到严重影响。

⑦ 锌浸出渣首先进入回收铟锗工段，然后再进浮选工段回收银。铟、锗所用的萃取剂对锌浸出渣表面必然造成污染，对银浮选的回收产生不良影响。

⑧ 锌浸出渣中银的嵌布粒度很细，有 89.15%的银赋存在－0.041mm 粒级的渣中。要回收这种微细粒级的银，浮选机的结构也应当与之相适应。

综上所述，提高银回收率可从以下几个方面着手：

a. 开发对各种银矿物都有特效捕收能力，能抗 Zn^{2+}干扰并且适宜在酸性介质中使用的捕收剂。

b. 调整矿浆，设法消除银矿物的表面污染使其处于可浮状态。为此，应考察活化剂、分散剂及其它调整剂对银浮选指标的影响，寻找既能消除银矿物表面污染又能实现矿浆有效分散的调整剂或调整剂配方。

c. 考察磨矿对于银浮选指标的影响

d. 对比选择适合锌浸出渣浮选银的浮选机。

2.4 单因素试验

考察了磨矿、捕收剂种类与用量、调整剂种类与用量、调整剂组合使用、pH 值等对银浮选指标的影响。

2.4.1 磨矿对浮选指标影响

固定磨矿固体浓度 71.4%，浮选浓度 46.3%，捕收剂 H-4 用量 280g/t，以 B 样按图 2-1 所示的流程考察磨矿时间对银浮选指标的影响，结果如表 2-7 所示。

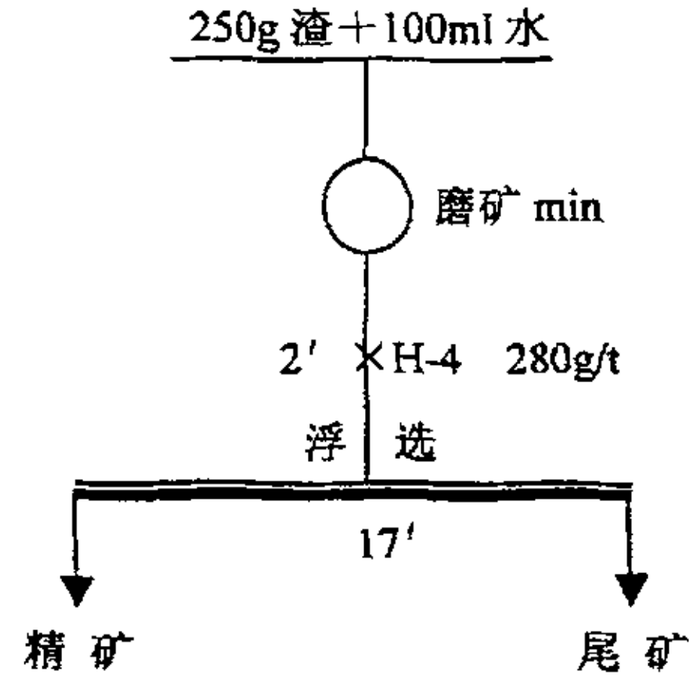


图 2-1 磨矿时间对浮选指标影响试验流程图

从表 2-3 对渣进行粒度分析结果表明，银金属量 89.15%分布在－0.041mm 细粒级渣中。对渣磨矿，势必使渣更加泥化，造成选择性变差。表 2-7 的结果证实了这一点。试样经过球磨后，精矿产率大幅度增加使银浮选回收率有所提高，但尾矿品位并未降低，精矿中 Ag 品位大幅度下降。从精矿品位和回收率综合考虑，磨矿无益于浮选指标的改善。但如果把分级与磨矿相结合，只对＋0.074mm 粒级磨矿，然后与－0.074mm 粒级合并进行浮选也许对提高回收率有好处。

表 2-7 磨矿时间对浮选指标的影响结果（B 矿样）

磨矿时间（min）	产品名称	产率（%）	品位 Ag（g/t）	回收率（%）
0	精矿	22.64	1168.8	80.13
	尾矿	77.36	84.3	19.87
	合计	100.00	328.3	100.0
2	精矿	38.65	710.8	83.34
	尾矿	61.35	89.5	16.66
	合计	100.00	329.6	100.00
4	精矿	48.31	626.0	86.16
	尾矿	51.69	94.0	13.84
	合计	100.00	351.1	100.00
6	精矿	49.24	577.6	86.37
	尾矿	50.76	88.4	13.37
	合计	100.00	329.3	100.00

固定条件：磨矿固体浓度 71.4%　浮选浓度 46.3%　H-4 用量 280g/t

2.4.2 捕收剂种类及用量试验

参考现场工艺条件，固定浮选浓度 46.3%，在自然 pH 条件下（pH5.2～5.6），按图 2-2 所示的流程考察了捕收剂种类及用量对 Ag 浮选指标的影响。试验的捕收剂种类有丁铵黑药、乙基黑药、异丙基黑药、异戊基黑药、环己基黑药、H-4、二乙基氨荒酸二乙基铵、呋喃醛缩氨基硫脲、环己酮缩氨基硫脲，结果分别见表 2-8～表 2-16。

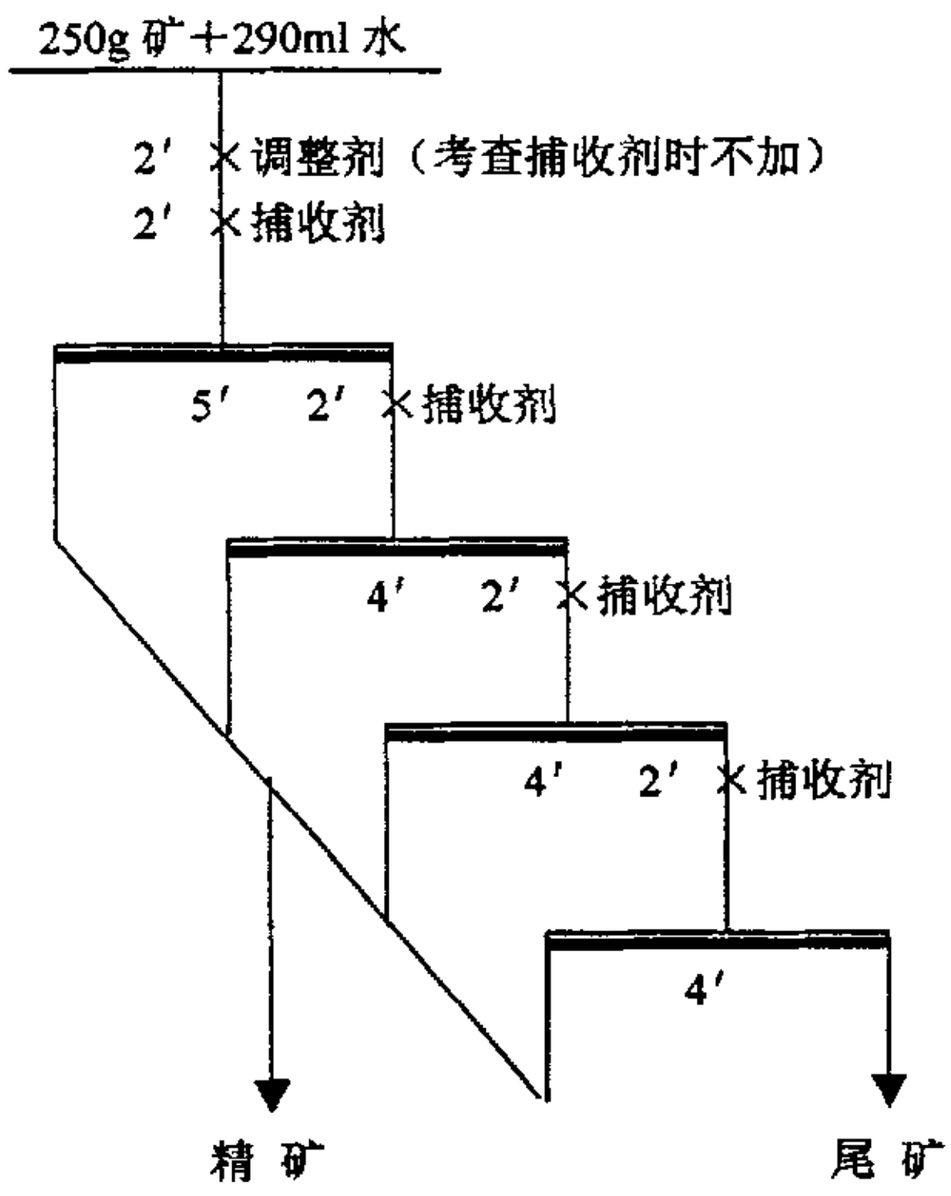


图 2-2 捕收剂筛选试验流程

从表 2-8～表 2-16 的结果可以看出，9 种捕收剂用量与浮选指标间存在共同特点：即随捕收剂用量的增加，银精矿产率减少，品位提高，而回收率下降。这一趋势有别于通常的原生矿浮选。这可能由于锌生产主系统生产铟时使用萃取剂以及沉淀锌浸出渣时使用絮凝剂等有机物使锌浸出渣的表面被污染而复杂化。

表 2-8　丁铵黑药对银的浮选效果与其用量的关系

丁铵黑药用量（g/t）	产品名称	产率（%）	品位 Ag（g/t）	回收率（%）
0	精矿	45.31	653.6	84.65
	尾矿	54.69	98.1	15.35
	合计	100.00	350.00	100.00
88	精矿	34.16	884.4	84.61
	尾矿	65.84	83.5	15.39
	合计	100.00	357.1	100.00
120	精矿	31.65	988.0	82.68
	尾矿	68.35	95.8	17.32
	合计	100.00	378.2	100.00
152	精矿	25.09	1230.5	80.48
	尾矿	74.91	99.9	19.52
	合计	100.00	369.1	100.00
312	精矿	23.67	1264.8	80.85
	尾矿	76.33	92.9	19.15
	合计	100.00	370.3	100.00
408	精矿	16.10	1791.8	79.40
	尾矿	83.90	89.2	20.60
	合计	100.00	363.3	100.00

表 2-9　乙基黑药对银的浮选效果与其用量的关系

乙基黑药用量（g/t）	产品名称	产率（%）	品位 Ag（g/t）	回收率（%）
0	精矿	45.31	653.6	84.65
	尾矿	54.69	98.1	15.35
	合计	100.00	350.0	100.00
88	精矿	30.04	1012.3	82.96
	尾矿	69.96	89.3	17.04
	合计	100.00	366.6	100.00
120	精矿	26.78	1120.3	82.96
	尾矿	73.22	89.7	17.04
	合计	100.00	365.7	100.00
152	精矿	26.20	1113.0	81.75
	尾矿	73.80	88.2	18.25
	合计	100.00	356.7	100.00
312	精矿	24.20	1234.0	82.46
	尾矿	75.80	83.8	17.54
	合计	100.00	362.2	100.00
408	精矿	15.29	1908.7	79.31
	尾矿	84.71	89.9	20.69
	合计	100.00	368.0	100.00

表 2-10　异丙基黑药对银的浮选效果与用量的关系

异丙基黑药用量（g/t）	产品名称	产率（%）	品位 Ag（g/t）	回收率（%）
0	精矿	45.31	653.6	84.65
	尾矿	54.69	98.1	15.35
	合计	100.00	350.0	100.00
56	精矿	39.58	758.9	83.40
	尾矿	60.34	99.1	16.60
	合计	100.00	360.2	100.00
152	精矿	31.13	902.9	80.43
	尾矿	68.87	99.3	19.57
	合计	100.00	350.0	100.00
312	精矿	27.44	1076.8	78.28
	尾矿	72.56	113	21.72
	合计	100.00	377.5	100.00

表 2-11　H-4 对银的浮选效果与其用量的关系

H-4 用量（g/t）	产品名称	产率（%）	品位 Ag（g/t）	回收率（%）
0	精矿	45.31	653.6	84.65
	尾矿	54.69	98.1	15.35
	合计	100.00	350.0	100.00
88	精矿	23.23	1344.2	84.19
	尾矿	76.77	76.4	15.81
	合计	100.00	370.9	100.00
120	精矿	22.16	1390.6	82.09
	尾矿	78.84	84.2	17.91
	合计	100.00	375.4	100.00
152	精矿	21.24	1406.0	80.68
	尾矿	78.76	90.8	19.32
	合计	100.00	370.3	100.00
312	精矿	20.82	1375.3	80.32
	尾矿	79.18	88.6	19.68
	合计	100.00	356.5	100.00

表 2-12　异戊基黑药对银的浮选效果与其用量的关系

异戊基黑药用量（g/t）	产品名称	产率（%）	品位 Ag（g/t）	回收率（%）
0	精矿	45.31	653.6	84.65
	尾矿	54.69	98.1	15.35
	合计	100.00	350.0	100.00
56	精矿	35.35	856.9	82.41
	尾矿	64.65	100.0	17.59
	合计	100.00	367.6	100.00
120	精矿	28.61	1079.7	80.62
	尾矿	71.39	104.0	19.38
	合计	100.00	383.2	100.00
152	精矿	18.28	1503	78.22
	尾矿	81.72	93.6	21.73
	合计	100.00	351.3	100.00
184	精矿	19.40	1534.0	78.02
	尾矿	80.60	104.0	21.98
	合计	100.00	381.42	100.00
312	精矿	18.37	1569.8	76.92
	尾矿	81.63	106.0	23.08
	合计	100.00	374.9	100.00

表 2-13　环已基黑药对银的浮选效果与其用量的关系

环已基黑药用量（g/t）	产品名称	产率（%）	品位 Ag（g/t）	回收率（%）
0	精矿	45.31	653.6	84.65
	尾矿	54.69	98.1	15.35
	合计	100.00	350.0	100.00
56	精矿	40.40	760.4	84.42
	尾矿	49.60	95.1	15.58
	合计	100.00	364.0	100.00
88	精矿	33.52	879.0	82.41
	尾矿	66.48	94.6	17.59
	合计	100.00	357.6	100.00
152	精矿	26.96	1060	80.00
	尾矿	73.04	97.8	20.00
	合计	100.00	357.3	100.00
312	精矿	24.34	1155.7	77.17
	尾矿	75.66	110.0	22.83
	合计	100.00	364.5	100.00

表 2-14　环己酮缩氨基硫脲对银浮选效果与其用量的关系

环己酮缩氨基硫脲	产品名称	产率（%）	品位 Ag（g/t）	回收率（%）
0	精矿	45.31	653.6	84.65
	尾矿	54.69	98.1	15.35
	合计	100.0	350.0	100.0
88	精矿	29.43	1000.5	81.92
	尾矿	70.57	92.1	18.08
	合计	100.0	359.4	100.0
152	精矿	29.20	1010.1	81.89
	尾矿	70.80	92.1	18.11
	合计	100.0	360.2	100.0
312	精矿	29.15	1020.3	82.02
	尾矿	70.85	92.0	17.98
	合计	100.0	362.6	100.0

表 2-15　呋喃醛缩氨基硫脲对银的浮选效果与其用量的关系

呋喃醛缩氨基硫脲用量（g/t）	产品名称	产率（%）	品位 Ag（g/t）	回收率（%）
0	精矿	45.31	653.6	84.65
	尾矿	54.69	98.1	15.35
	合计	100.00	350.0	100.00
88	精矿	30.00	995.6	81.87
	尾矿	70.00	94.5	18.13
	合计	100.00	364.83	100.00
152	精矿	28.00	1040.6	81.53
	尾矿	72.00	91.7	18.47
	合计	100.00	357.4	100.00
312	精矿	27.50	1070.5	81.58
	尾矿	72.50	91.7	18.42
	合计	100.00	360.87	100.00

表 2-16　二乙基氨荒酸二乙基铵对银的浮选效果与其用量关系

二乙基氨荒酸二乙基铵	产品名称	产率（%）	品值 Ag（g/t）	回收率（%）
0	精矿	45.31	635.6	84.65
	尾矿	54.69	98.1	15.35
	合计	100.00	350.0	100.00
88	精矿	29.00	1000.2	81.13
	尾矿	71.00	95.0	18.87
	合计	100.00	357.51	100.00
152	精矿	28.1	1070.5	81.80
	尾矿	71.9	93.1	18.20
	合计	100.00	369.15	100.00
312	精矿	28.0	1075.3	81.81
	尾矿	72.0	93.0	18.19
	合计	100.00	368.04	100.00

比较各种捕收剂与丁铵黑药在相同用量的浮选结果，可以看出，乙基黑药、H-4 及丁铵黑药获得的指标较其它捕收剂要好。

从品位和回收率及成本综合考虑， H-4 与丁铵黑药所得精矿的银回收率相当，而银品位明显比丁铵黑药的高，表明 H-4 的捕收能力与丁铵黑药相当，选择性较丁铵黑药好。考虑到锌浸出渣中有大量锌离子，故着重研究选择性较好的 H-4 捕收剂的浮选最优工艺条件。

2.4.3　调整剂种类及用量试验

为了进一步改善银浮选指标，考查了活化剂及其他调整剂对浮选指标的影响。

2.4.3.1　活化剂种类及用量试验

固定浮选浓度 46.3%，捕收剂 H-4 用量 368g/t（粗选、扫选 I、扫选 II、扫选 III 添加量分别为 288、48、24 和 8g/t），在自然 pH 条件下，按图 2-3 所示的流程考查硫化钠、硫化铵、氨基硫脲、硫脲、硫代乙酰胺和 NS-6 六种活化剂对银浮选指标的影响，活化剂在扫 I、扫 II、扫 III 作业按 1：1：1 添加，结果见表 2-17。

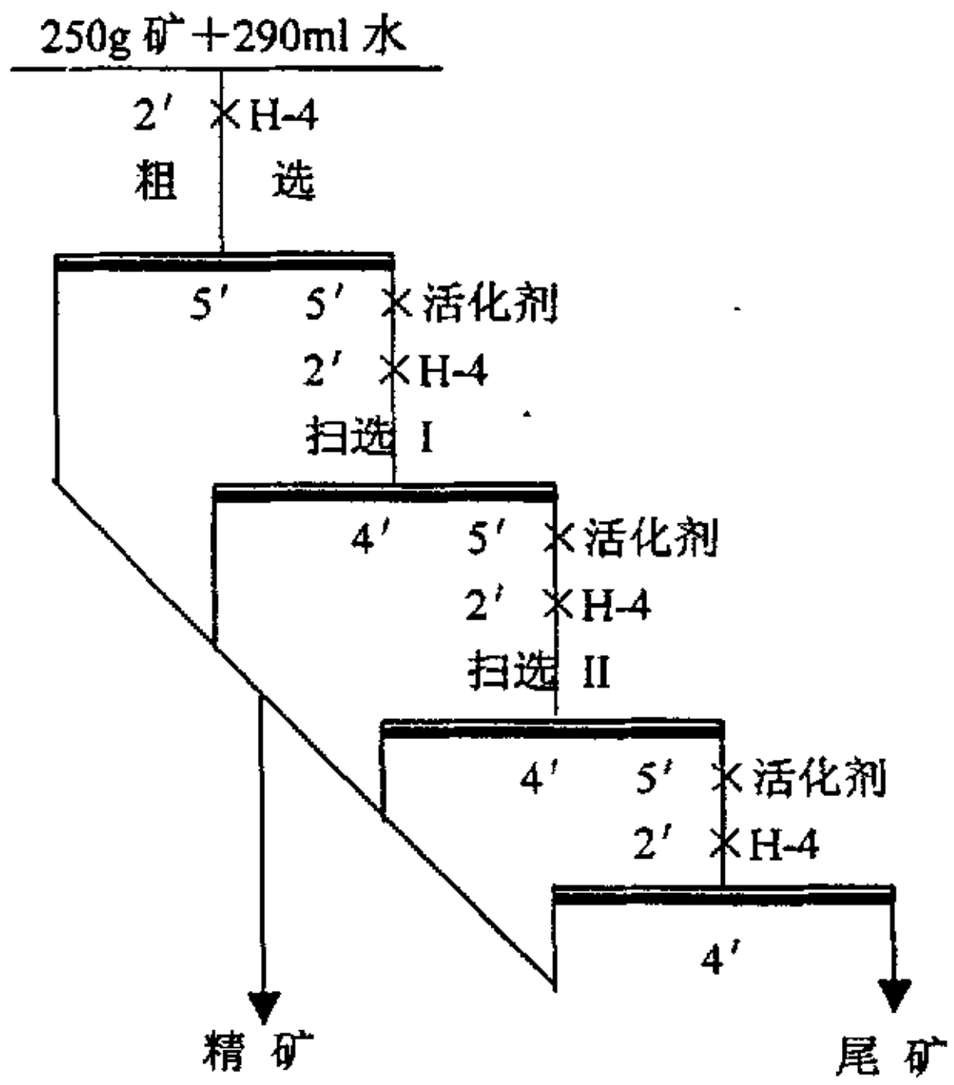


图 2-3 活化剂筛选试验流程

表 2-17 活化剂筛选试验

活化剂种类	用量（g/t）	产品名称	产率（%）	品位 Ag(g/t)	回收率（%）
无	0	精矿	21.48	1356.4	80.64
		尾矿	78.52	89.1	19.36
		合计	100.00	361.3	100.00
硫化钠	900	精矿	20.79	1439.9	85.31
		尾矿	79.21	65.1	14.69
		合计	100.00	350.9	100.00
硫化铵	900	精矿	28.13	1076.1	85.87
		尾矿	71.87	69.3	14.13
		合计	100.00	352.5	100.00
氨基硫脲	150	精矿	19.55	1544.9	84.06
		尾矿	80.45	71.2	15.94
		合计	100.00	359.3	100.00
硫脲	900	精矿	28.55	1067.9	86.08
		尾矿	71.45	69.0	13.92
		合计	100.00	354.2	100.00
硫代乙酰胺	900	精矿	27.64	1118.5	85.85
		尾矿	72.36	70.4	14.15
		合计	100.00	360.1	100.00
NS-6	`900	精矿	19.57	1558.7	86.76
		尾矿	80.43	57.9	13.24
		合计	100.00	351.6	100.00

固定条件：浮选浓度 46.3%，活化剂按 1：1：1 添加于扫 I，扫 II 和扫 III 作业
H-4 用量 368g/t（288+48+24+8） 自然 pH 值

表 2-18　活化剂 NS-6 用量对浮选指标的影响

NS-6 用量（g/t）	产品名称	产率（%）	品位 Ag（g/t）	回收率（%）
0	精矿	21.24	1406.0	80.68
	尾矿	78.76	90.8	19.32
	合计	100.00	370.3	100.00
300	精矿	20.58	1499.8	82.98
	尾矿	79.42	79.7	17.02
	合计	100.00	371.9	100.00
600	精矿	25.13	1253.5	85.58
	尾矿	74.87	71.4	14.42
	合计	100.00	370.7	100.00
900	精矿	26.20	1189.2	86.09
	尾矿	73.80	68.2	13.91
	合计	100.00	361.9	100.00
1200	精矿	24.45	1235.5	85.79
	尾矿	75.55	66.2	14.20
	合计	100.00	352.1	100.00

固定条件：浮选浓度 46.3%　H-4 用量 152g/t（128＋8＋8＋8）　自然 pH 值
NS-6 按 1：1：1 添加于扫选 I、扫选 II 和扫选 III

表 2-19　NS-6 添加方式对银浮选指标的影响

添加地点	产品名称	产率（%）	品位 Ag（g/t）	回收率（%）
扫选 I＋扫选 II＋扫选 III 300＋300＋300	精矿	26.20	1189.2	86.09
	尾矿	73.80	68.2	13.91
	合计	100.00	361.9	100.00
扫选 I＋扫选 II＋扫选 III 900＋0＋0	精矿	22.96	1340.6	85.77
	尾矿	77.04	66.3	14.23
	合计	100.00	358.9	100.00

固定条件：浮选浓度 46.3%　H-4 用量 152g/t（128＋8＋8＋8）　自然 pH 值

表 2-20　NS-6 添加扫选作业时扫选 I 搅拌时间对浮选指标的影响

扫 I 搅拌时间（min）	产品名称	产率（%）	品位 Ag（g/t）	回收率（%）
2.5	精矿	14.92	1980.5	84.38
	尾矿	85.08	64.3	15.62
	合计	100.00	350.2	100.00
5	精矿	19.57	1558.7	86.76
	尾矿	80.43	57.9	13.24
	合计	100.00	351.6	100.00
10	精矿	19.00	1571.8	87.99
	尾矿	81.00	50.3	12.01
	合计	100.00	339.4	100.00
15	精矿	19.90	1533.5	88.83
	尾矿	80.10	47.9	11.17
	合计	100.00	343.5	100.00

固定条件：浮选浓度 46.3%　H-4 用量 368g/t（288+48+24+8）
NS-6 用量 900g/t（0+300+300+300）　自然 pH 值

从表 2-17 结果可以看出，加入硫化钠、氨基硫脲和 NS-6 后，银精矿品位和回收率得到明显改善，其中又以氨基硫脲和 NS-6 的效果最为显著。虽然硫化铵、硫脲和硫代乙酰胺也能使银浮选回收率提高，但引起银精矿品位下降。

从浮选效果、药剂成本和毒性综合考虑，初步筛选出活化剂 NS-6，并对其作用量、添加地点和搅拌时间进一步研究，试验结果分别见表 2-18、2-19、2-20。

表 2-18 结果显示，随着 NS-6 用量的增大，银精矿品位降低，而回收率上升，适宜的用量范围为 600～900g/t。

表 2-19 结果表明，NS-6 分批添加在各扫选作业与一次性添加在扫选 I 的效果相当。

表 2-20 中，随 NS-6 在扫选 I 作业搅拌时间的延长，银精矿品位依次降低，而回收率依次上升，表明适当延长 NS-6 在扫选作业的搅拌时间有利于提高银浮选回收率。但延长 NS-6 的搅拌时间，有可能受到现场生产条件的限制。

2.4.3.2　分散剂用量试验

固定浮选浓度 46.3%，H-4 用量 152g/t（粗选、扫选 I、扫选 II 和扫选 III 作业分别按 128、8、8 和 8g/t 添加），按图 2-2 的流程考察了分散剂六偏磷酸钠（6P）用量对浮选指标的影响，试验结果如表 2-21 所示。

表 2-21　分散剂 6P 对银浮选指标的影响

6P 用量（g/t）	产品名称	产率（%）	品位 Ag（g/t）	回收率（%）
0	精矿	21.24	1406.0	80.68
	尾矿	78.76	90.8	79.32
	合计	100.00	730.3	100.00
30	精矿	21.63	1461.9	83.54
	尾矿	78.37	79.5	16.46
	合计	100.00	378.5	100.00
60	精矿	22.55	1355.2	83.30
	尾矿	77.45	79.1	16.70
	合计	100.00	366.9	100.00
90	精矿	20.38	1475.5	81.97
	尾矿	79.62	83.1	18.03
	合计	100.00	366.9	100.00
固定条件：浮选浓度 46.3%　H-4 用量 152g/t（12+8+8+8）　自然 pH 值				

表 2-21 结果表明，加入 6P 作分散剂，银精矿品位基本不变，精矿中银回收率有所提高，其用量为 30 g/t 左右比较适宜。

2.4.3.3　其它调整剂

按图 2-2 所示的流程，固定浮选浓度 46.3%、H-4 用量 152 g/t（粗选、扫选Ⅰ、扫选Ⅱ和扫选Ⅲ分别按 128、8、8 和 8 g/t 添加），考查氰化钾、硫氰酸钾和氯化钠三种调整剂对银浮选指标的影响，试验结果列于表 2-22 中。

表 2-22　其它调整剂筛选试验结果

其它调整剂及用量（g/t）	产品名称	产率（%）	品位 Ag（g/t）	回收率（%）
无	精矿	21.24	1406.0	80.68
	尾矿	78.76	90.8	19.32
	合计	100.00	370.3	100.00
KCN 20	精矿	19.15	1488.5	80.85
	尾矿	80.85	83.5	19.15
	合计	100.00	352.6	100.00
KSCN 900	精矿	20.45	1475.0	81.37
	尾矿	79.55	86.8	18.63
	合计	100.00	370.7	100.00
NaCl 50	精矿	18.37	1581.0	80.71
	尾矿	81.63	85.0	19.29
	合计	100.00	360.0	100.00
固定条件：浮选浓度 46.3%　H-4 用量 152g/t（128+8+8+8）　自然 pH 值				

表 2-22 结果表明上述调整剂的加入，有的有利于提高银精矿品位但效果不够显著。考虑氰化钾和氯化钠用量小且价格相对便宜，故进一步考察了其用量与银浮选指标关系（结果分别如表 2-23 和表 2-24 所示），结果显示氰化钾和氯化钠的适宜用量分别分 20 g/t 和 50 g/t 左右。

表 2-23　氰化钾用量对浮选指标的影响

KCN 用量（g/t）	产品名称	产率（%）	品位 Ag（g/t）	回收率（%）
0	精矿	21.24	1406.0	80.68
	尾矿	78.76	90.8	19.32
	合计	100.00	370.3	100.00
10	精矿	24.30	1226.9	82.13
	尾矿	75.70	85.7	17.87
	合计	100.00	363.0	100.00
20	精矿	19.15	1488.5	80.85
	尾矿	80.85	83.5	19.15
	合计	100.00	352.6	100.00
30	精矿	21.66	1325.5	80.44
	尾矿	78.34	89.1	19.56
	合计	100.00	356.9	100.00

固定条件：浮选浓度 46.3%　H-4 用量 152g/t　自然 pH 值

表 2-24　氯化钠用量对浮选指标的影响

NaCl 用量（g/t）	产品名称	产率（%）	品位 Ag（g/t）	回收率（%）
0	精矿	21.24	1406.0	80.68
	尾矿	78.76	90.8	19.32
	合计	100.00	370.3	100.00
20	精矿	21.27	1401.0	81.38
	尾矿	78.73	86.6	18.62
	合计	100.00	366.2	100.00
50	精矿	18.37	1581.0	80.71
	尾矿	81.63	85.0	19.29
	合计	100.00	360.0	100.00
100	精矿	18.56	1553.9	80.62
	尾矿	81.44	85.1	19.38
	合计	100.00	357.7	100.00

固定条件：浮选浓度 46.3%　H-4 用量 152g/t（128+8+8+8）　自然 pH 值

2.4.3.4 调整剂组合使用试验

从前面的试验可知，活化剂 NS-6 和分散剂 6P 均有利于提高银浮选回收率，氰化钾和氯化钠有利于改善银精矿质量。为进一步考察调整剂间是否存在交互作用，按图 2-2 所示流程，试验了活化剂 NS-6 与氰化钾或氯化钠、活化剂 NS-6 与分散剂 6P、活化剂 NS-6 与分散剂 6P 及氰化钾（或氯化钠）组合使用对银浮选指标的影响，试验时固定浮选浓度 46.3%、H-4 用量 152 g/t（按粗选 128 g/t、扫选 I 8 g/t、扫选 II 8 g/t、扫选III 8 g/t 添加），结果如表 2-25 所示。

表 2-25 结果显示，各类调整剂组合使用时，浮选指标较 KCN、NaCl 或分散剂单独使用时好；与活化剂单独使用时比较，调整剂组合使用对银回收率大致相当，但银精矿品位明显上升。在所有结果中，以 NS-6、氯化钠、6P 组合使用时效果最好，银精矿品位达到 1499.9 g/t，回收率达到 86.56%。

众所周知，对于硫化矿和天然金属，硫酸铜是一种有效的活化剂。因此，为了进一步提高银的回收率，在自然 pH 条件下考查了硫酸铜与 NS-6 配合使用的浮选效果，试验结果表明硫酸铜与 NS-6 配合使用，能缩短 NS-6 所需的搅拌时间，对浮选指标有一定改善作用，但效果不显著，其适宜用量为 0～150 g/t。

表 2-25 调整剂组合使用时对浮选指标影响

调整剂种类及用量（g/t）	产品名称	产率（%）	品位 Ag（g/t）	回收率（%）
NS-6 900	精矿	26.20	1189.2	86.09
	尾矿	73.80	68.2	13.91
	合计	100.00	361.9	100.00
KCN 20	精矿	19.15	1488.5	80.85
	尾矿	80.85	83.5	19.15
	合计	100.00	352.6	100.00
NaCl 50	精矿	18.37	1581.0	80.71
	尾矿	81.63	85.0	19.29
	合计	100.00	360.0	100.00
6P 30	精矿	21.63	1461.9	83.54
	尾矿	78.37	79.5	16.46
	合计	100.00	378.5	100.00
NS-6 900 NaCl 50	精矿	22.06	1356.0	86.40
	尾矿	77.94	60.4	13.60
	合计	100.00	346.2	100.00

NS-6 900 KCN 20	精矿	21.16	1303.1	85.19
	尾矿	78.84	60.8	14.81
	合计	100.00	323.7	100.00
NS-6 900 6P 30	精矿	22.21	1438.8	85.46
	尾矿	77.79	69.9	14.54
	合计	100.00	373.9	100.00
NS-6 900 NaCl 50 6P 30	精矿	21.58	1499.9	86.56
	尾矿	78.42	64.1	13.44
	合计	100.00	374.0	100.00
NS-6 900 KCN 20 6P 30	精矿	21.72	1428.8	85.64
	尾矿	78.28	66.5	14.36
	合计	100.00	362.4	100.00

固定条件：浮选浓度 46.3%　H-4 用量 152g/t（128＋8＋8＋8 g/t）　自然 pH 值

2.4.4　pH 值对浮选指标的影响

固定浮选浓度 46.3%、H-4 用量 304 g/t（按粗选 160 g/t、扫选 I 、扫选 II 和扫选III各 48 g/t 添加）、NS-6　900 g/t（添加于扫选 I ），用 B 矿样按图 2-4 所示的流程考察 pH 值对银浮选指标的影响，结果如表 2-26 所示（表中的 pH 值指粗选开始的 pH 值）。

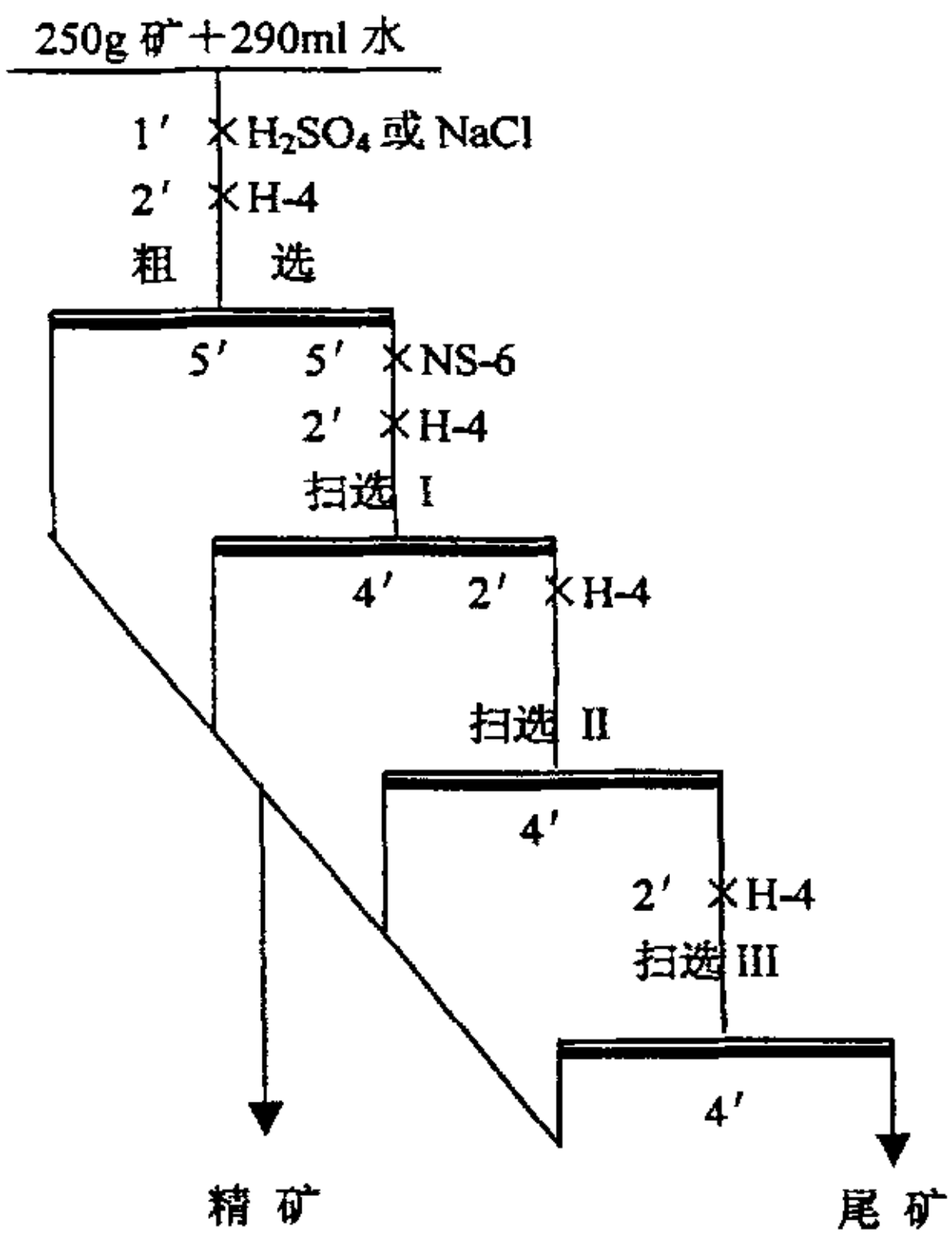


图 2-4　pH 值试验流程

表 2-26　pH 值对浮选指标的影响（B 矿样）

pH 值	产品名称	产率（%）	品位 Ag（g/t）	回收率（%）
5.9	精矿	25.26	1063.6	82.74
	尾矿	74.74	75.0	17.26
	合计	100.00	324.7	100.00
5.6（自然 pH 值）	精矿	17.01	1516.6	80.77
	尾矿	82.99	74.0	19.23
	合计	100.00	319.4	100.00
4.4	精矿	12.75	2086.7	84.96
	尾矿	87.25	54.0	15.04
	合计	100.00	313.2	100.00
3.8	精矿	12.69	2192.8	84.56
	尾矿	87.31	58.2	15.44
	合计	100.00	329.1	100.00
3.0	精矿	11.35	2360.1	85.80
	尾矿	88.65	50.0	14.20
	合计	100.00	312.2	100.00
2.3	精矿	21.89	1156.4	84.58
	尾矿	78.11	59.1	15.42
	合计	100.00	299.3	100.00

固定条件：浮选浓度 46.3%　H-4 用量 304g/t（160＋48＋48＋48）
NS-6　900g/t（加于扫 I）
pH<5.6 用 H_2SO_4 调节　pH>5.6 用 NaOH 调节

从表 2-26 结果可以看出，降低矿浆浮选 pH 值，有利于改善精矿质量，提高银浮选回收率；例如当矿浆 pH 值由自然 pH5.6 降低至 pH3.0 时，精矿品位和回收率分别提高了 843.5g/t 和 5.03%。可见，该浸出渣适宜的矿浆浮选 pH 值为 3.0～4.4。如果条件许可，用废酸调整矿浆浮选 pH，将不失为提高银浮选回收率的良好途径。值得注意的是，矿浆 pH<3.0 时，精矿和尾矿过滤困难，不利于生产操作。

2.5 综合条件调优和精选试验

2.5.1 综合条件调优试验

在前面单因素试验的基础上，进行综合条件调优试验。试验固定浮选浓度46.3%和 NS-6 用量 900g/t，在粗选作业分别加入 6P 30g/t 和 NaCl 50g/t，考查 H-4 用量和添加地点、NS-6 添加地点和搅拌时间、$CuSO_4$ 添加与否等综合条件对银浮选指标的影响，采用的试验流程如图 2-5 所示，试验结果见表 2-27。

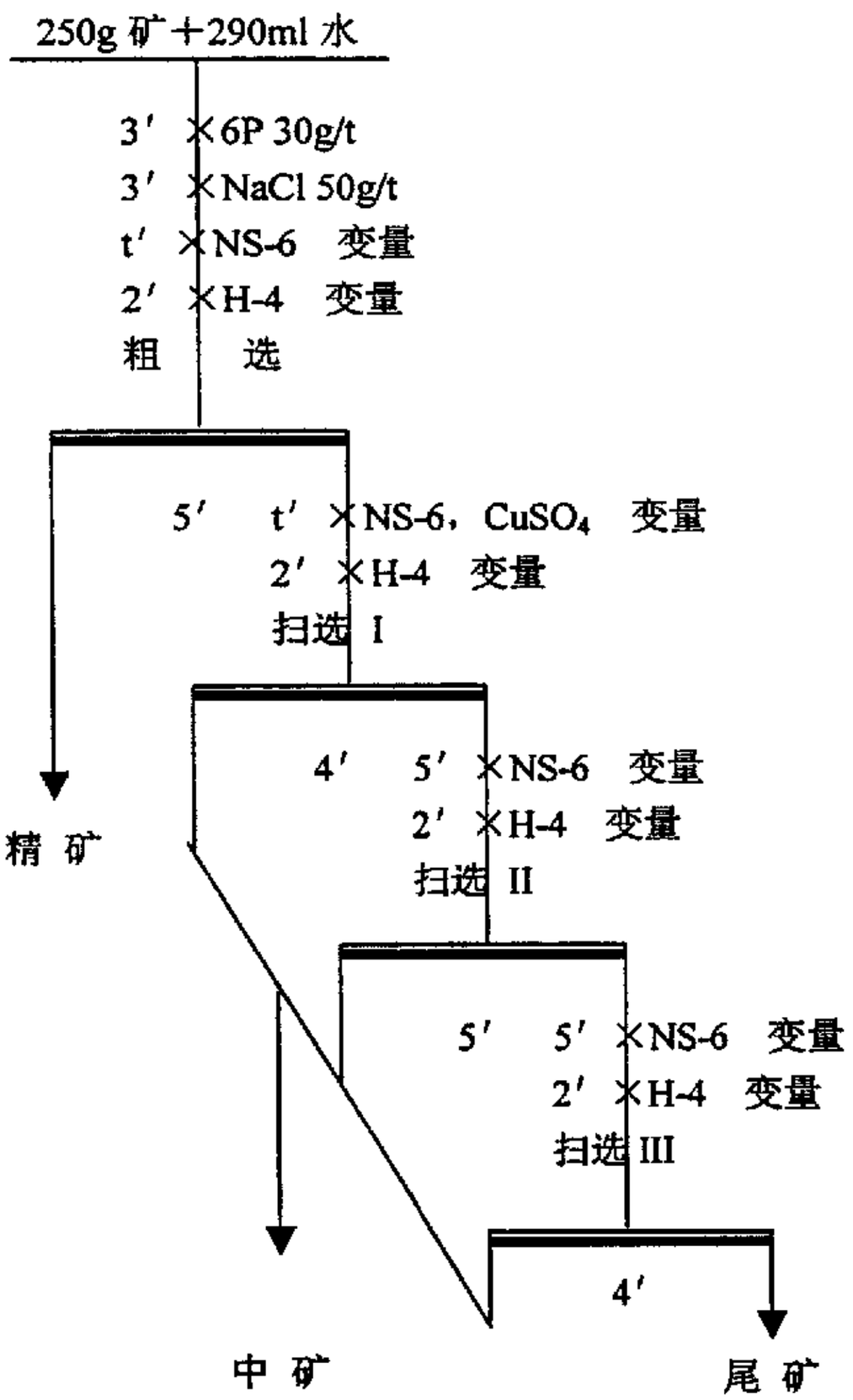


图 2-5 综合条件调优试验流程

表 2-27　综合条件调优试验结果

变化试验条件		产品名称	产率（%）	品位 Ag（g/t）	回收率（%）
A	粗选+扫Ⅰ+扫Ⅱ+扫Ⅲ	精矿	11.84	2235	77.81
H-4	288+48+24+8 g/t	中矿	9.79	305	8.78
NS-6	900+0+0+0 g/t	小计	21.63	1361	86.59
搅拌	10min	尾矿	78.37	58.2	13.41
		合计	100.00	340.1	100.00
B	粗选+扫Ⅰ+扫Ⅱ+扫Ⅲ	精矿	9.89	2626	74.20
H-4	288+48+24+8 g/t	中矿	9.04	527	13.61
NS-6	300+300+300+0 g/t	小计	18.93	1623.6	87.81
搅拌	5min	尾矿	81.07	52.7	12.19
		合计	100.00	350.1	100.00
C	粗选+扫Ⅰ+扫Ⅱ+扫Ⅲ	精矿	9.32	2607	73.15
H-4	160+48+24+8 g/t	中矿	6.30	670	12.71
NS-6	300+300+300+0 g/t	小计	15.62	1825.8	85.86
搅拌	5min	尾矿	84.38	55.0	14.14
		合计	100.00	332.1	100.00
D	粗选+扫Ⅰ+扫Ⅱ+扫Ⅲ	精矿	9.66	2733	72.91
H-4	160+48+24+8 g/t	中矿	8.86	592	14.49
NS-6	0+300+300+300 g/t	小计	18.52	1703.0	87.40
搅拌	5min	尾矿	81.48	56.0	12.60
		合计	100.00	362.1	100.00
E	粗选+扫Ⅰ+扫Ⅱ+扫Ⅲ	精矿	8.76	2761.7	72.13
H-4	160+48+24+8 g/t	中矿	6.05	760	13.70
NS-6	300+300+300+0 g/t	小计	14.81	1944.0	85.83
搅拌	5min	尾矿	85.19	55.8	14.17
		合计	100.00	335.4	100.00
F	粗选+扫Ⅰ+扫Ⅱ+扫Ⅲ	精矿	10.76	2606	74.98
H-4	128+8+8+8 g/t	中矿	10.82	400	11.58
NS-6	0+300+300+300 g/t	小计	21.58	1499.9	86.56
搅拌	5min	尾矿	78.42	64.1	13.44
		合计	100.00	374.0	100.00
G	粗选+扫Ⅰ+扫Ⅱ+扫Ⅲ	精矿	9.68	2713	72.38
H-4	160+48+24+8 g/t	中矿	8.98	624	15.45
NS-6	0+900+0+0 g/t	小计	18.66	1707.7	87.83
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	0+70+0+0 g/t	尾矿	81.34	54.3	12.17
搅拌	5min	合计	100.00	362.8	100.00

固定条件：浮选浓度 46.3%　6P 30 g/t　NaCl 50 g/t　自然 pH 值

表 2-28　B 样验证实验结果

试验条件		产品名称	产率（%）	品位 Ag（g/t）	回收率（%）
	粗选+扫 I +扫 II +扫III				
H-4	160+48+48+48 g/t	精矿	11.75	1966	70.48
		中矿	10.40	417	13.23
NaCl	50+0+0+0 g/t				
		小计	22.15	1218.9	83.71
6P	30+0+0+0 g/t				
		尾矿	77.85	68.5	16.27
NS-6	0+900+0+0 g/t				
		合计	100.00	327.8	100.00
	粗选+扫 I +扫 II +扫III	精矿	11.89	1946	70.75
H-4	160+48+48+48g/t				
		中矿	10.00	416	12.72
NaCl	50+0+0+0 g/t				
		小计	21.89	1247.0	83.47
6P	30+0+0+0 g/t				
		尾矿	78.11	69.2	16.53
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	0+70+0+0 g/t				
		合计	100.00	327.0	100.00
	粗选+扫 I +扫 II +扫III	精矿	12.34	1899	71.09
H-4	160+48+48+48 g/t	中矿	11.17	376	12.74
NS-6	0+900+0+0 g/t	小计	23.51	1175.4	83.83
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	0+70+0+0 g/t	尾矿	76.49	69.7	16.17
		合计	100.00	329.6	100.00

从表 2-27 的结果可知，在 D 和 G 两个试验条件下，取得了银浮选最佳效果。其中 D 条件获得了品位 Ag 2733 g/t、回收率 72.91%的粗精矿，银总回收率达到 87.40%；G 条件获得粗精矿品位 Ag 2713 g/t、回收率 72.38%，银总回收率 87.83%。

表 2-27 的结果也表明：捕收剂 H-4 用量以 240g/t，按粗选 160g/t、扫 I 48 g/t、扫 II 24 g/t、扫 III 8 g/t 添加比较合适；活化剂 NS-6 用量以 900g/t，分批添加在扫选各作业或一次性添加在扫选 I 效果一样，但不宜添加在粗选；$CuSO_4$ 的效果不显著，可能是浸出渣中已含有铜离子的缘故，可在 0～70g/t 使用。

对 B 样的验证试验（结果见表 2-28）也取得了较好的品位和回收率指标。验证实验再次表明，6P 对品位略有帮助；硫酸铜效果不显著。

2.5.2 精选试验

按表 2-27 中 D 的粗扫选条件，采用如图 2-6 所示的流程进行精选试验，结果见表 2-29。

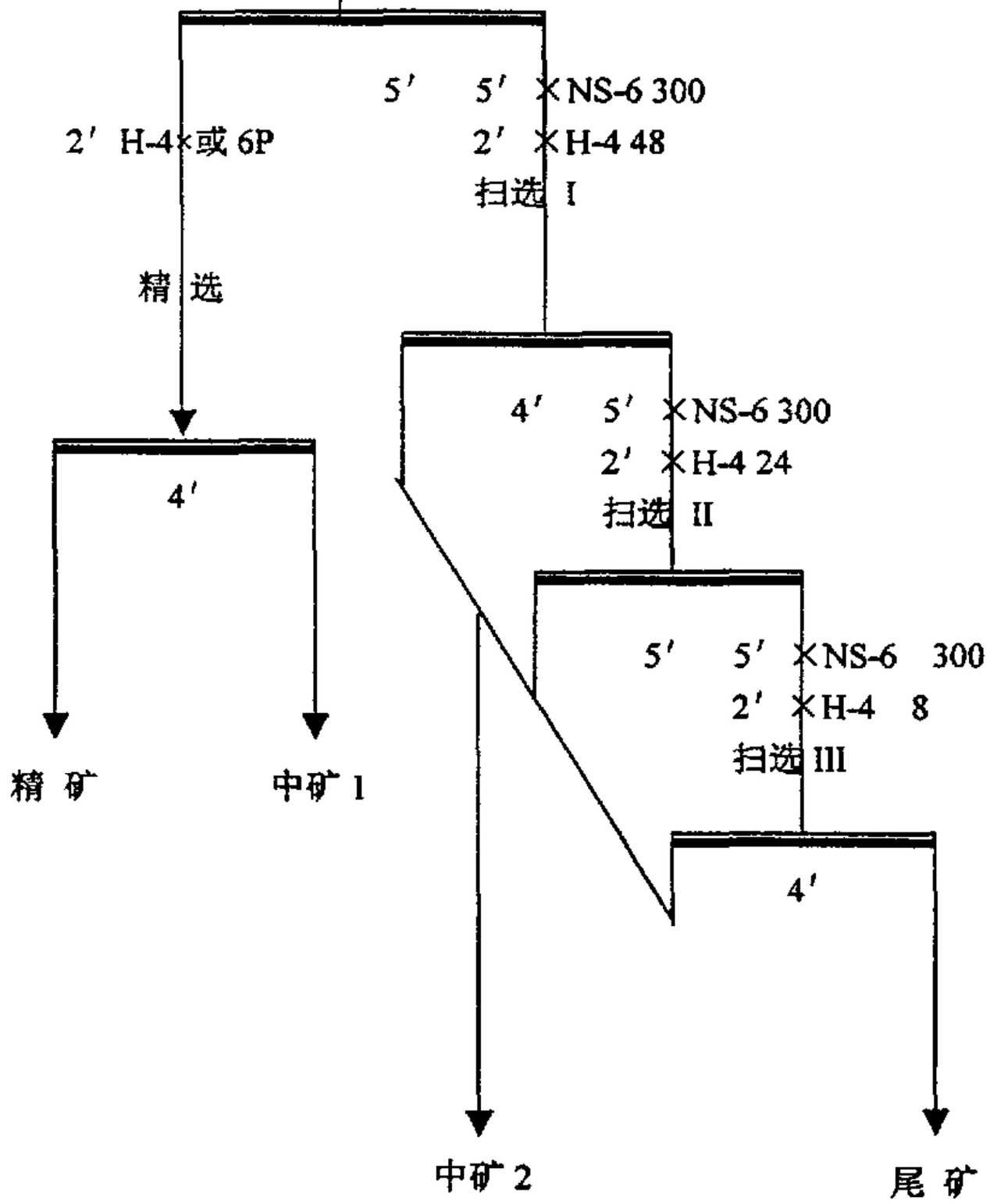


图 2-6 精选条件试验流程

表 2-29　精选条件试验

精选条件	产品名称	产率（%）	品位 Ag(g/t)	回收率（%）	精选作业回收率（%）
空白精选	精矿	3.12	4610	42.05	58.16
	中矿 1	4.76	2174	30.25	
	小计	7.88	3138.5	72.30	
	中矿 2	7.41	642	13.91	
	合计	15.29	1928.6	86.21	
	尾矿	84.71	55.7	13.79	
	原矿	100.00	100.00	100.00	
H-4 8g/t	精矿	3.70	4606	50.09	
	中矿 1	5.06	1508	22.43	69.07
	小计	8.76	2761.7	72.52	
	中矿 2	6.05	760	13.51	
	合计	14.81	1944	86.03	
	尾矿	85.19	55.8	13.97	
	原矿	100.00	340.2	100.00	
H-4 16g/t	精矿	4.33	4593	57.07	80.15
	中矿 1	4.33	1137	14.13	
	小计	8.66	2865	71.20	
	中矿 2	9.63	584	16.14	
	合计	18.29	1664	87.34	
	尾矿	81.71	54.0	12.66	
	原矿	100.00	348.5	100.00	
H-4 24g/t	精矿	4.27	4525	54.14	75.81
	中矿 1	4.53	1361	17.28	
	小计	8.80	2896	71.42	
	中矿 2	9.34	605	15.83	
	合计	18.14	1716.5	87.25	
	尾矿	81.86	55.6	12.75	
	原矿	100.00	356.9	100.00	
6P10g/t	精矿	3.28	4498	45.06	64.65
	中矿 1	5.29	1525	24.64	
	小计	8.57	2662.9	69.70	
	中矿 2	6.83	790	16.48	
	合计	15.40	1832	86.18	
	尾矿	84.60	53.5	13.82	
	原矿	100.00	327.4	100.00	

粗扫选条件：H-4 160＋48＋24＋8 g/t　NS-6 0＋300＋300＋300 g/t
NaCl 50g/t　6P 30g/t　自然 pH 值

从表 2-29 结果可以看出，从精矿品位和回收率综合考虑，在精选作业中加入 H-4 捕收剂取得的指标明显优于加入 6P 或空白精选，H-4 的用量又以 16g/t 为宜。在这一精选条件下，粗精矿经过一次精选后，银品位从 2865g/t 上升到 4593g/t，作业回收率 80%以上。

2.6 药剂制度对 Zn^{2+}浓度的适应性与浮选机对比试验

2.6.1 药剂制度对 Zn^{2+}浓度的适应性

浸出渣浮选矿浆中 Zn^{2+}含量常在 50～110g/L 之间波动，故考查了 H-4 为捕收剂的药剂制度对锌离子浓度的适应性。

对于 A 样，当固体浓度为 46.3%时，矿浆中 Zn^{2+}浓度为 50.58g/L。试验按图 2-5 所示流程，固定 H-4 用量 368g/t（按粗选 288g/t、扫 I 48g/t、扫 II 24g/t、扫 III 8g/t 添加），6P 和 NaCl 用量分别为 30 和 50g/t（加入粗选），通过洗涤或添加 $ZnSO_4$ 改变矿浆中 Zn^{2+}浓度，浮选补加水用相应 Zn^{2+}浓度的水。试验结果见 2-30，现场药剂制度下 Zn^{2+}浓度对浮选指标影响的结果见表 2-31。

表 2-30 H-4 为捕收剂时 Zn^{2+}浓度对浮选指标的影响

Zn^{2+}浓度（g/l）	产品名称	产率（%）	品位 Ag（g/t）	回收率（%）
11.87	精矿	11.90	2366	76.19
	中矿	8.90	500	12.04
	小计	20.80	1567.5	88.23
	尾矿	79.20	54.9	11.77
	合计	100.00	369.5	100.00
50.58（自然浓度）	精矿	9.89	2626	74.20
	中矿	9.04	527	13.61
	小计	18.93	1623.6	87.81
	尾矿	81.07	52.7	12.19
	合计	100.00	350.1	100.00
70.58	精矿	9.13	2663	68.22
	中矿	7.13	887	17.75
	小计	16.26	1884.2	85.97
	尾矿	83.74	59.7	14.3
	合计	100.00	356.4	100.00
90.58	精矿	7.18	3015	61.04
	中矿	9.73	893	24.50
	小计	16.91	1794	85.54
	尾矿	83.09	61.7	14.46
	合计	100.00	354.6	100.00
110.58	精矿	6.78	2926	56.16
	中矿	13.67	735	28.44
	小计	20.45	1461.4	84.60
	尾矿	79.55	68.4	15.40
	合计	100.00	353.3	100.00

固定条件：浮选浓度 46.3%　H-4 用量 368g/t（288＋48＋24＋8）　6P 用量 30g/t（粗选）　NS-6 用量 900g/t（0＋300＋300＋300）　NaCl 用量 50g/t（粗选）　自然 pH 值

为了对比两种药剂制度下银精矿的物质组成，分别检测了 Zn^{2+}浓度为 50.58g/l 和 110.58g/l 时两种药剂制度下粗精矿的 Zn、Pb、Cu 等含量，结果示于表 2-32。

表 2-31　现场药剂制度下 Zn^{2+}浓度对浮选指标的影响

Zn^{2+}浓度（g/l）	产品名称	产率（%）	品位 Ag（g/t）	回收率（%）
11.87	精矿	12.00	2234	71.20
	中矿	7.30	531	10.30
	小计	19.30	1589.9	81.50
	尾矿	80.70	86.1	19.50
	合计	100.00	376.3	100.00
50.58（自然浓度）	精矿	9.85	2564	69.04
	中矿	9.44	473	12.21
	小计	19.29	1540.7	81.25
	尾矿	80.71	85.0	18.75
	合计	100.00	365.8	100.00
70.58	精矿	7.14	3025	60.40
	中矿	6.61	882	16.30
	小计	13.75	1994.8	76.70
	尾矿	86.25	96.8	23.30
	合计	100.00	357.6	100.00
90.58	精矿	5.90	3327	55.55
	中矿	4.63	1422	18.63
	小计	10.53	2489	74.18
	尾矿	89.47	102.0	25.82
	合计	100.00	353.4	100.00
110.58	精矿	6.99	2873	56.99
	中矿	4.45	1217	15.37
	小计	11.44	2228.8	72.36
	尾矿	88.56	110.0	27.64
	合计	100.00	352.4	100.00

固定条件：浮选浓度 46.3%　丁铵黑药 368g/t（288+48+24+8）　自然 pH 值

表 2-32　两种药剂制度的精矿的成分对比

药剂制度	Zn^{2+}浓度（g/l）	银粗精矿品位（%）			
		Ag（g/t）	Zn	Pb	Cu
H-4 368 g/t NS-6 900 g/t 6P 30 g/t NaCl 50 g/t	50.58	2626	37.84	2.43	1.75
	110.58	2926	41.02	1.83	1.91
丁铵黑药 368 g/t	50.58	2564	40.87	2.28	1.71
	110.58	2873	41.30	1.72	1.85

表 2-30 和表 2-31 的结果显示，随着 Zn^{2+}浓度的增加，两种药剂制度的浮选指标都有变化：对 H-4 为捕收剂的药剂制度，Zn^{2+}浓度从 12g/l 增加到 110g/l，银总回收率仅降低了 3.63%，仍达到 84.6%；对现场药剂制度，Zn^{2+}浓度从 12g/l 增加到 110g/l，银浮选总回收率降低了 9.14%，总回收率低于 75%。上述结果表明，以 H-4 为捕收剂的药剂制度优于现场药剂制度，表现在浮选指标好，对 Zn^{2+}浓度变化的适应性强、选择性好。观察表 2-32 可知，新的药剂制度不仅银回收率高，而且银精矿中，银、铅、铜的含量都比现场原药剂制度高；而银精矿中含锌低于现场原药剂制度。

2.6.2　浮选机对比试验

固定浮选浓度 46.3%，捕收剂 H-4 用量 304 g/t（粗选 160 g/t、扫选Ⅰ、扫选Ⅱ和扫选Ⅲ各 48g/t），NS-6 和 $CuSO_4$ 用量分别为 900g/t 和 70g/t（均添加于扫选Ⅰ），6P 和 NaCl 用量分别为 30g/t 和 50g/t（均添加于粗选作业），以 B 样按图 2-5 所示流程在自然 pH 条件下，考察浮选机规格型号对银浮选指标的影响，结果见表 2-33。

表中结果表明，对于该锌浸出渣中银的浮选，采用 KCⅡ型浮选机（KCⅡ型为中南大学开发研制的适于水处理用的浮选机）可取得比 XFD 型浮选机更优越

的指标。这说明浮选机机型对浮选指标也有较大影响。

由此还可以看出，现场生产银回收率不高的原因，一是药剂制度，二是浮选机不合适。因为从锌冶炼渣中浮选银与从原生矿石中收银有很大差别：①矿浆的离子强度远远高于矿石浮选，②固体浓度，矿浆比重（1.4~1.6）高于矿石浮选。导致矿浆粘度大，浮选机吸气量下降，气泡分散变差，严重影响银上浮。再加上渣中银的粒度 90%＜0.041mm，矿粒质量小，与气泡接触时较难突破水化膜能峰而粘附于气泡，使上浮率不高。因此即使有好药剂制度，若浮选机性能不适合，浮选指标也不可能大幅度提高，可见，有必要开展对浮选机参数研究。

表 2-33　浮选机对比试验（B 矿）

浮选机规格型号	产品名称	产率（%）	品位 Ag（g/t）	回收率（%）
XFD-3	精矿	11.42	2244.4	78.62
	尾矿	88.58	78.7	21.38
	合计	100.00	326.0	100.00
KCII-3	精矿	8.38	3097.6	81.04
	尾矿	91.62	66.3	18.96
	合计	100.00	320.3	100.00

固定条件：浮选浓度 46.3%　捕收剂 H-4 用量 160＋48＋48＋48 g/t

6P 用量 30 g/t　NS-6 用量 0＋900＋0＋0 g/t

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 用量 70 g/t　NaCl 用量 50 g/t　自然 pH

2.7　闭路流程试验

根据前面开路试验的结果，进行了组合药方在矿浆自然 pH 值和调整矿浆粗选 pH 值至 4.2 左右的两个闭路流程试验，并对 B 样进行了矿浆自然 pH 值条件下的闭路流程验证试验。

2.7.1 矿浆自然 pH 值下的闭路流程试验结果

按图 2-7 所示的流程和药剂制度进行闭路流程试验，A 样的试验结果如表 2-34 所示，B 样的验证试验结果见表 2-35。其数质量流程分别示于图 2-8 和图 2-9。

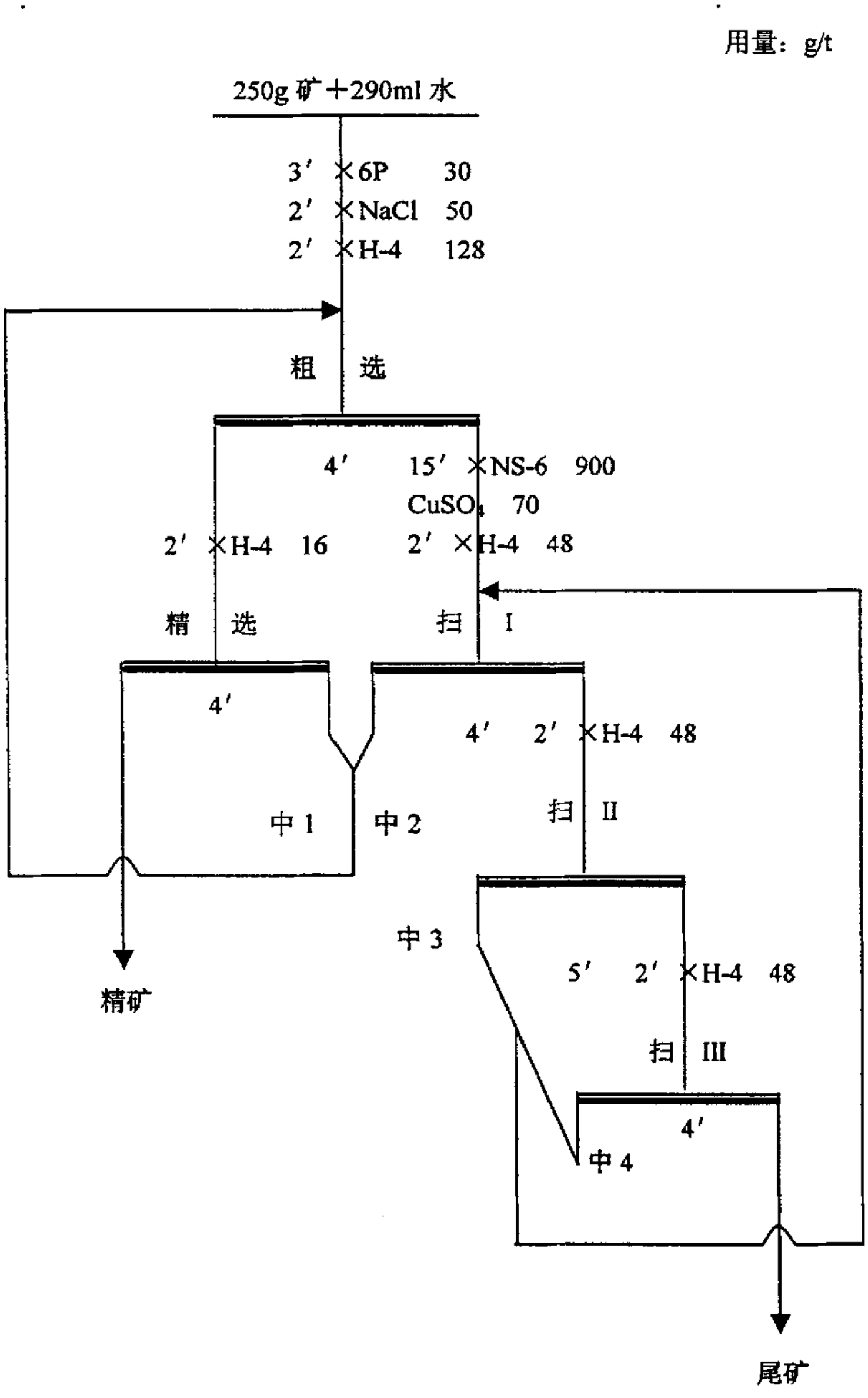


图 2-7 矿浆自然 pH 值下的闭路试验流程与药剂制度（推荐工艺流程）

表 2-34　在自然 pH 值下的闭路流程试验结果（A 样）

产品名称	产率(%)	品位（%）							回收率（%）						
		Ag(g/t)	Zn	Pb	Cu	Fe	S	SiO_2	Ag	Zn	Pb	Cu	Fe	S	SiO_2
精矿	7.10	4409	49.41	5.80	2.61	10.11	28.22	3.30	84.14	14.68	12.95	22.68	2.64	42.57	2.65
尾矿	92.90	63.5	21.94	2.98	0.68	28.46	2.91	9.26	15.86	85.32	87.05	77.32	97.36	57.43	97.35
原矿**（合计）	100.00	372.0	23.89	3.18	0.82	27.16	4.71	8.83	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
原渣（化验）***	130.48	284	25.47	2.42	0.61	21.01	6.87	6.37	84.45*	10.55*	13.04*	23.28*	2.62*	22.35*	2.82*

*　精矿对原渣（化验）的回收率；

**　原矿（合计）指由浮选精矿和尾矿合计所得，即不包含原渣中已溶解物；本闭路试验，已溶解物占原渣的 23.36%。其中银溶解 1.2g/t，占渣中银的 0.3%；

***　原渣（化验）指取自冶炼厂的渣室温晾干后送化验的结果。

表 2-35　B 样在自然 pH 值下的闭路流程验证试验结果

产品名称	产率（%）	品位 Ag（g/t）	回收率（%）
精矿	5.93	4587.0	82.09
尾矿	94.07	63.1	17.91
原矿*（合计）	100.00	331.4	100.00

* 指浮选精尾矿合计的结果，本试验已溶解物占原渣的 27.29%

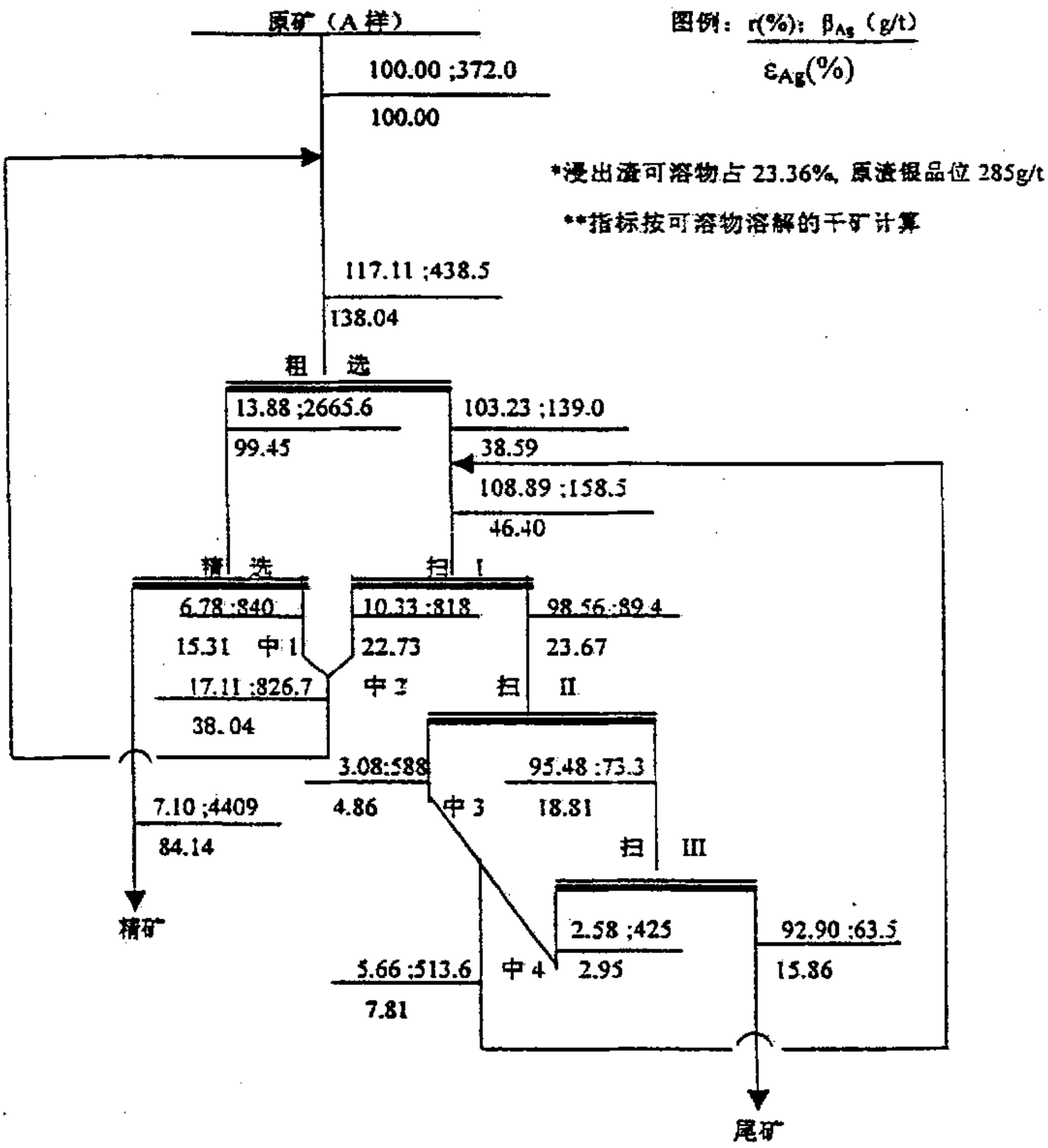


图 2-8　矿浆自然 pH 值条件下闭路试验的数质流程图

（推荐流程的数质量流程图）

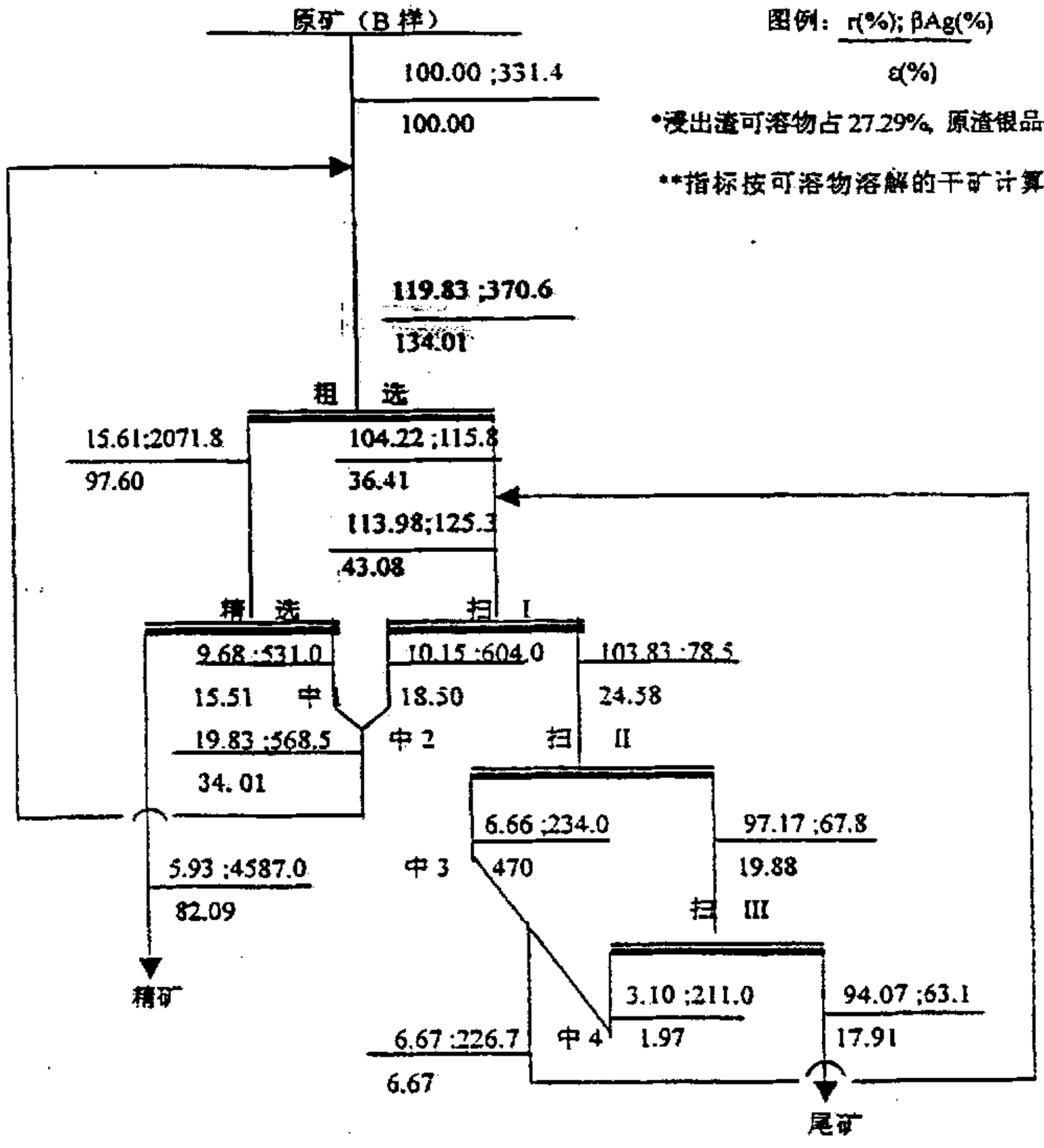


图 2-9　B 样在矿浆自然 pH 值条件下闭路试验的数质流程图

由表 2-34 结果可知，对含银 372 g/t 的浸出渣，采用以 H-4 和 NS-6 为主的药剂制度，在自然 pH（5.5）条件下获得了品位 4409 g/t、回收率 84.14%的银精矿。渣中的 Zn、Pb、Cu 在银精矿中损失率分别为 10.55%，13.04%和 23.28%，绝大部分仍残留在浮选尾矿和矿浆溶液中。

用现场新鲜渣（B 样）验证结果：对含银 331.4 g/t 的渣浮选得到含银 4587 g/t、回收率 82.09%的银精矿。回收率较 A 样少低的原因是渣中含银较 A 样低。A、B 两样浮选尾矿中银品位十分相近，分别为 63.5 g/t 和 63.1 g/t。可见浮选效果相同。

2.7.2 调整矿浆 pH 值的闭路流程试验

按图 2-10 所示的流程和药剂制度在对矿浆 pH 值调整条件下进行 A 样的闭路流程试验，结果见表 2-36，其数质量流程示于图 2-11。

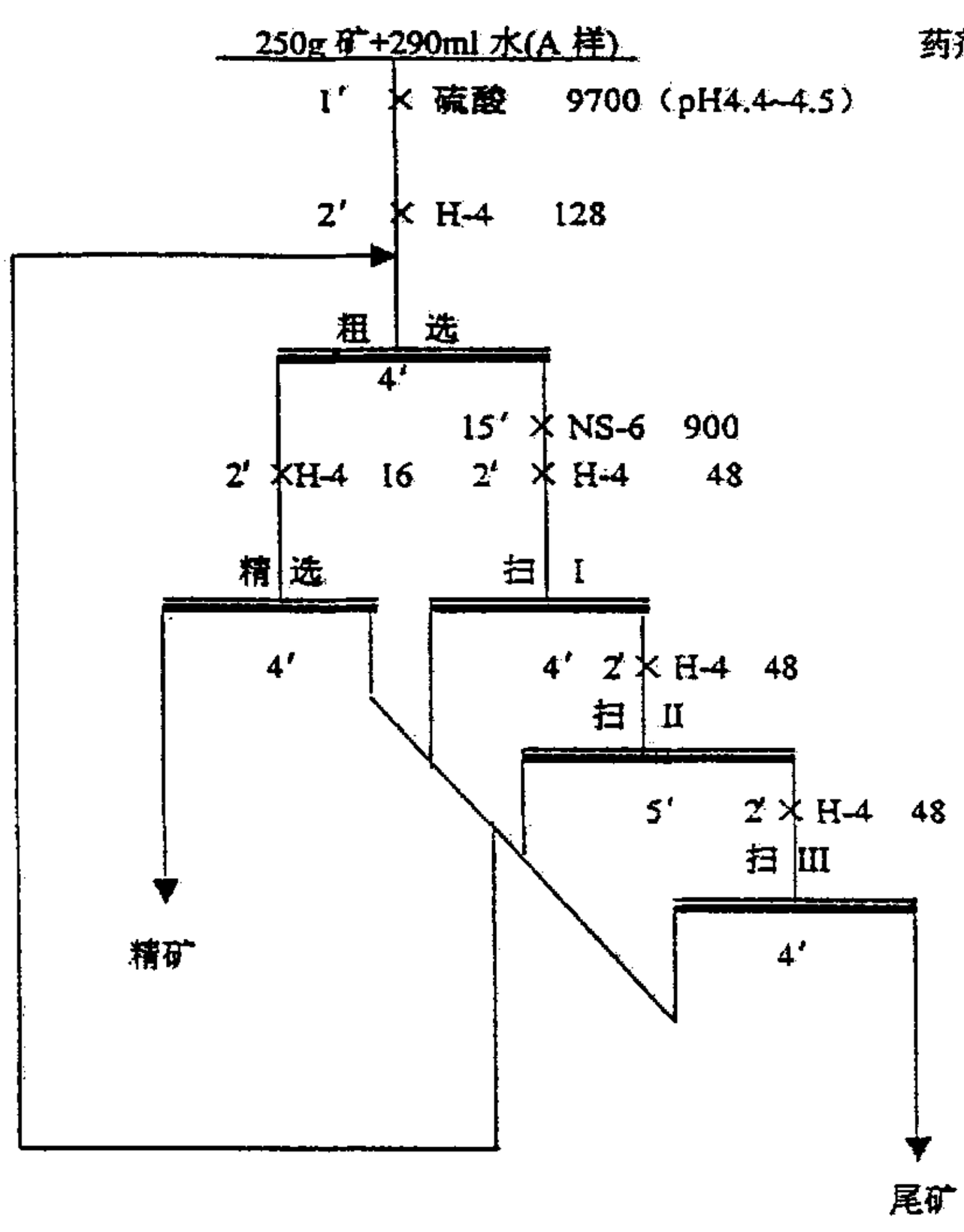


图 2-10 调整矿浆 pH 值的闭路试验与药剂制度（推荐的参考工艺流程）

表 2-36 矿浆 pH 值调整条件下的闭路流程试验结果（A 样）

产品名称	产率（%）	品位 Ag（g/t）	回收率（%）
精矿	6.52	4733.5	84.97
尾矿	93.48	58.4	15.03
合计	100.00	363.2	100.00

从表 2-36 结果可知，对原品位（Ag）363.2g/的浸出渣，以 H-4 为捕收剂的药方在调整矿浆 pH 值条件进行闭路试验，可获得品位 4733.5g/t、回收率 84.97%的银精矿，也达到并超过合同要求的技术指标。

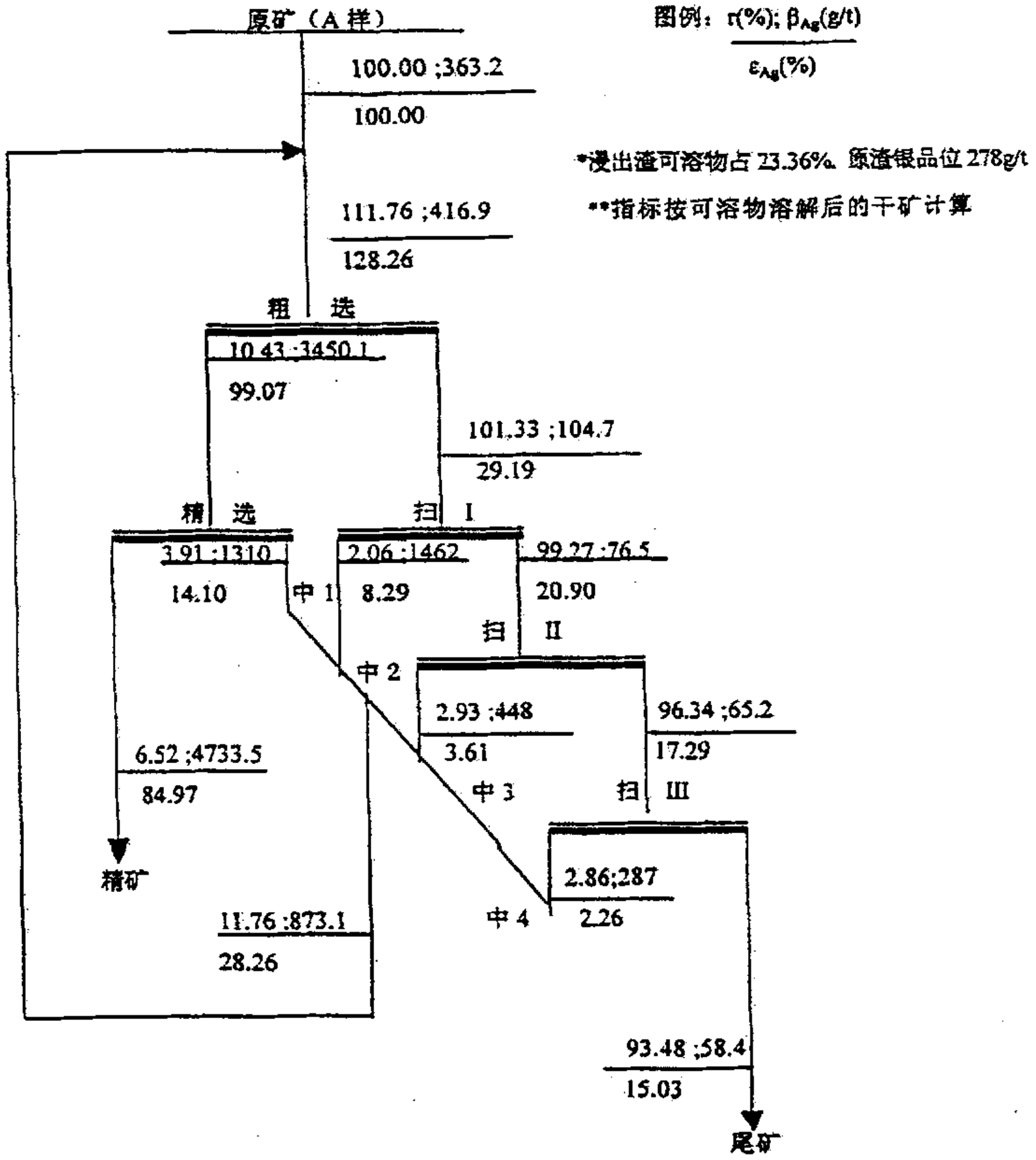


图 2-11　调整矿浆 pH 值条件下闭路试验的数质量流程图

（推荐的参考流程的数质量流程图）

2.7.3 两种浮选回收银工艺的比较

在自然 pH 值（5.5）和酸调 pH 值（4.0～4.5）条件下的浮选结果都十分令人满意。两工艺的浮选指标示于表 2-37，药剂用量及成本示于表 2-38。

表 2-37　两种浮选工艺结果比较

浮选工艺		银品位（g/t）			精矿中银回收率（%）
		原矿*	精矿	尾矿	
自然 pH 值 (5.5)	A 样	372.0	4409.0	63.5	84.14
	B 样	331.4	4587.0	63.1	82.09
酸酸 pH 值（4.0～4.5）	A 样	363.2	4733.5	58.4	84.97

*原矿银品位按可溶物溶解后的干矿计算，即浮选精矿与尾矿合计得出

表 2-38　两种浮选工艺用药成本估算

药剂名称 单价（元/t）		H-4	NS-6	6P	NaCl	硫酸铜	H_2SO_4	合计
		16500	2300	5800	600	7000	430	
自然 pH	药剂用量 g/t	288	900	30.	50	70	0	
	成本（元 / t）	4.752	2.07	0.174	0.03	0.49	0	7.516
酸调 pH	药剂用量 g/t	280	900	0	0	0	9700	
	成本（元 / t）	4.62	2.07	0	0	0	4.171	10.861

由表 2-37、表 2-38 可知，酸调（pH4.0～4.5）条件下的浮选工艺药剂种类少，浮选指标更好。但药剂成本比自然 pH 值工艺高出了 3.3 元/t 渣左右。如果生产上有废酸产品，又不影响锌生产主系统的酸平衡。可以考虑用废酸调整 pH 值的方案。

2.8 本章小结

（1）用新药 H-4 与 NS-6 为主的药剂制度能有效提高锌浸渣中银回收率，采用一次粗选、三次扫选和一次精选流程获得银精矿品位 4409～4733g/t、尾矿中含银 58～64 g/t、回收率 84.14%～84.97%的优良指标，全面达到并超过了合同要求的内容。

（2）在新药剂制度下，介质 pH 对银的回收率有较大影响，适宜的 pH 为 3.0～5.6，最佳为 3.0～4.4，可利用废电解液调节。pH 值在 3 以下时虽然浮选指标也不错，但浮选产品过滤困难。

（3）以 H-4 和 NS-6 为主的药剂制度抗锌的干扰能力较丁铵黑药好。介质 [Zn^{2+}]由 50 g/l 增至 110g/l，使用丁铵黑药时银回收率由 81.25%降到 72.36%，降了 8.9 个百分点；使用新药剂制度时，银的回收率由 87.81%降到 84.6%，降了 3.2 个百分点。而且银精矿中含锌低于使用丁铵黑药时的精矿含锌。

（4）推荐工艺流程为：采用现场原一次粗选、三次扫选、三次精选的浮选流程。推荐药剂制度为：捕收剂 H-4，280～300g/t；NS-6，500～900g/t；6P，0～50g/t；NaCl，0～50g/t；H_2SO_4，0～10000；$CuSO_4 \cdot 5H_2O$，0～70g/t。

（5）初步研究表明：不同类型的浮选机的选银效果相差较大，KCII 浮选机的指标明显高于 XFD 浮选机。可见影响收银浮选指标的因素除了药剂制度和工艺条件之外，还与浮选机结构和操作参数有很大关系。

第三章　硫化矿浮选体系腐蚀极化图（Evans图）理论研究

Evans 图在硫化矿浮选体系中的基础及应用研究尚未见报道。本章从理论及实验两方面研究常见硫化矿物（方铅矿、黄铁矿）浮选体系的 Evans 图从而建立硫化矿物浮选体系的腐蚀极化图（Evans 图）理论，并在第四章中应用于锌浸出渣中银矿物浮选体系研究。

3.1　Evans 图简介

Evans 图是一种电位-电流图。它把表征腐蚀电池特征的阳极、阴极极化曲线画在同一张图上面构成，并且为方便起见，常忽略电位随电流变化的细节，将极化曲线画成直线形式，这样可得到图 3-1 所示的 Evans 图。图中 $E_{o,c}$ 为阴极反应的平衡电位；$E_{o,a}$ 为阳极反应的平衡电位。S 点对应的电位是混合电位 E_{mix}，或称腐蚀电位 E_{corr}，与混合电位 E_{mix} 对应的电流称腐蚀电流 I_{corr}。

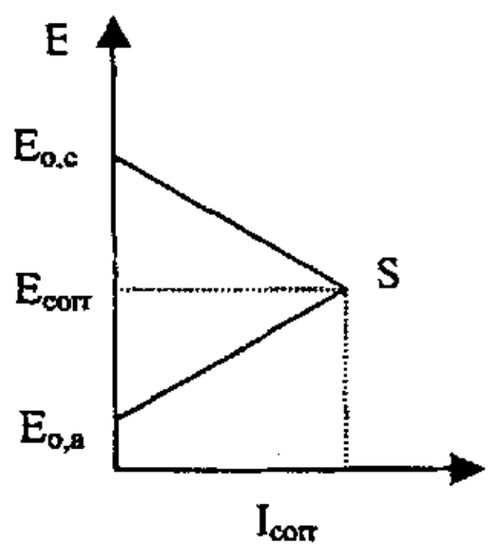


图 3-1 腐蚀极化图（Evans 图）

Evans 图是研究电化学腐蚀的重要工具，用途非常大。利用该图可以确定腐蚀的主要控制因素，解释腐蚀现象，分析腐蚀过程的性质和影响因素，判断添加剂的作用机理等。可以说 Evans 图构成了电化学腐蚀的理论基础，是腐蚀科学最

重要的理论工具。

本章尝试将 Evans 图引进硫化矿浮选体系，利用 Evans 图形象、直观地预测各种影响矿物浮选因素的电化学腐蚀行为；并以黄铁矿、方铅矿浮选体系进行实验研究。

3.2 实验材料及实验方法

3.2.1 矿物试样

方铅矿电极和黄铁矿电极由结晶良好的块矿切割制成。

3.2.2 药剂

电化学测试所用的药剂如乙基黄药、乙硫氮、乙基铵黑药，支持电解质 KNO_3 等均为分析纯；测试所用的水为二次蒸馏水。

3.2.3 电化学测试方法

矿物电极为直径 15mm，厚度 3mm 的圆柱体，电极表观面积 $1cm^2$。测试时用金相砂纸打磨电极至 $6^{\#}$，丙酮脱脂，二次蒸馏水冲洗，真空干燥备用。

测试是在美国普林斯顿 EG & G PARC 电化学测量系统中进行（系统包括 Model 273 恒电位/电流仪、M270、M352、M388 测试软件、636 型电极旋转装置、PC 计算机）。本章采用 M352 测试软件进行实验，测试方法有塔费尔曲线、线性极化测量技术。

电化学测试电路如图 3-2 所示

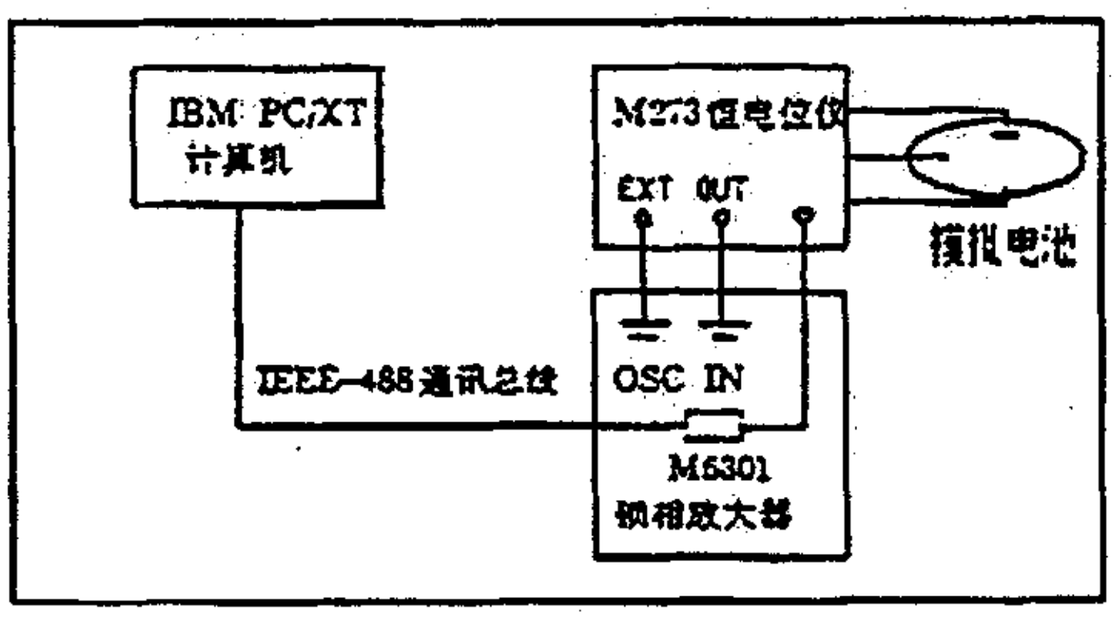


图 3-2 电化学测试框图

3.2.4 腐蚀极化图（Evans 图）的实验测定

Evans 腐蚀极化图不能由实验直接测定。它或者根据在高电流密度下测得的极化曲线的 Tafel 直线段“反推”得到；或者把腐蚀体系的阳极和阴极反应“分离”成单电极反应，单独测定它们的阳极和阴极极化曲线，然后构成腐蚀极化图。

本文采用反推法绘制 Evans 图。首先测定自腐蚀试样达到稳定时的腐蚀电位 E_{corr}，这相当于腐蚀极化图（图 3-3（a））中的 S 点对应的混合电位。然后将试样接到恒电位仪上，用控制电位法测定该腐蚀电极的阳极极化曲线（$I_{A\,外}$）和阴极极化曲线（$I_{C\,外}$）。所得极化曲线以半对数坐标表示，即图 3-3（a）。这种极化曲线的高电流区域为直线段，称为 Tafel 区。沿阴、阳极极化曲线的 Tafel 直线段反推，得交点 S，则 S 点对应的电位为腐蚀电位 E_{corr}，S 点对应的电流为腐蚀电流强度 I_{corr}。将阴、阳极的 Tafel 直线段继续反推，与相应的阴、阳极反应的平衡电位 $E_{e,c}$ 和 $E_{e,a}$ 水平线交于 C 点和 A 点，可得直线 CS 和 AS（图 3-3（a）），从而得到所求的腐蚀极化图（图 3-3（b））。

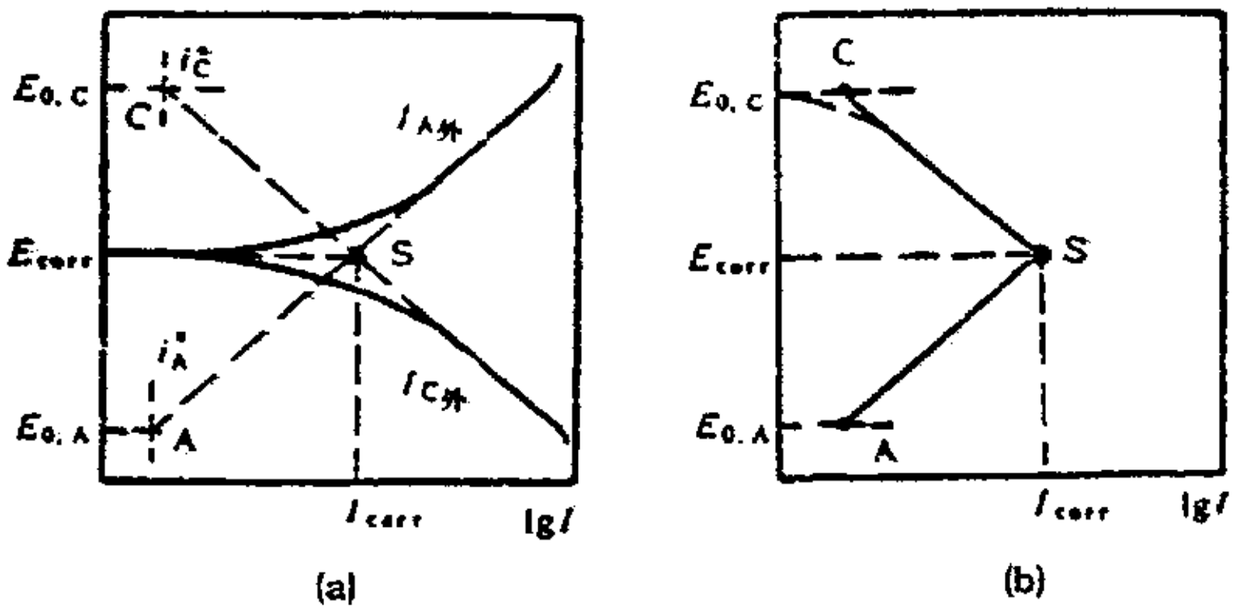


图 3-3　极化图的实验测定

3.3 Evans 图的电化学理论基础

3.3.1 单电极反应的电化学极化方程式

对任何单电极反应过程，设其电化学的反应通式为：

$$R \rightleftharpoons O+ne \qquad (3\text{-}1)$$

反应速度 i 与电位和反应物浓度存在如下关系：

$$\vec{i} = i_0 \exp\left(\frac{\beta nF\Delta E}{RT}\right) \tag{3-2}$$

$$\bar{i} = i_0 \exp\left(-\frac{\alpha nF\Delta E}{RT}\right) \tag{3-3}$$

式中 i_0 为交换电流密度，$i_0=nFk_s C_0^{(1-\alpha)} \cdot C_R^{\alpha}$；F 为法拉弟常数；n 为反应式中的电子数；$\alpha$、β 为传递系数，$\alpha+\beta=1$；ΔE 为过电位 η。

当阳极极化时，阳极极化电流密度 i_A 为：

$$i_A=\vec{i}-\bar{i}=i_0[\exp(\beta nF\eta_A/RT)-\exp(-\alpha nF\eta_A/RT)] \tag{3-4}$$

当阴极极化时，阴极极化的电流密度 i_c 为：

$$i_C=\vec{i}-\bar{i}=i_0[\exp(\alpha nF\eta_C/RT)-\exp(-\beta nF\eta_C/RT)] \tag{3-5}$$

从（3-4）及（3-5）式可以看出，影响电极反应速度的主要因素是电位、反应物浓度及产物浓度。

令 $b_A=\frac{2.3RT}{\beta nF}$；$b_C=\frac{2.3RT}{\alpha nF}$

则（3-4）及（3-5）式可改写为：

$$i_A=i_0[\exp(2.3\eta_A/b_A)-\exp(-2.3\eta_A/b_C)] \tag{3-6}$$

$$i_C=i_0[\exp(2.3\eta_C/b_C)-\exp(-2.3\eta_C/b_A)] \tag{3-7}$$

式（3-6）及式（3-7）就是单电极反应的电化学极化基本方程式。

3.3.2 活化极化控制下的腐蚀速度表达式

金属电化学腐蚀时，金属表面同时进行两对或两对以上的电化学反应。对于硫化矿物浮选体系，存在着两个独立的电极过程，即阳极过程（捕收剂与矿物反应或捕收剂自身氧化）及阴极过程（氧气还原），这两个电极过程为一对共轭反应，总是同时存在，同时以大小相等，方向相反的速度进行。

例如，方铅矿在乙硫氮溶液中发生电化学腐蚀时，方铅矿表面有两对电化学反应：

$$PbS+DDTC^- \underset{\bar{i}_1}{\overset{\bar{i}_1}{\rightleftharpoons}} Pb(DDTC)_2+S^0+2e \tag{3-8}$$

$$2OH^- \underset{\bar{i}_2}{\overset{\bar{i}_2}{\rightleftharpoons}} H_2O+\frac{1}{2}O_2+2e \tag{3-9}$$

在自腐蚀电位下，（3-8）式的净氧化反应的速度i_{A_1}等于（3-9）式的净还原反应速度i_{C_2}，结果造成方铅矿的电化学腐蚀，其腐蚀速度 i_{corr} 为：

$$i_{corr}=i_{A_1}=i_{C_2} \tag{3-10}$$

$$i_{corr}=\vec{i}_1-\overleftarrow{i}_1=\overleftarrow{i}_2-\vec{i}_2 \tag{3-11}$$

将单电极反应电化学极化方程式代入，并考虑腐蚀电位距离（3-8）及（3-9）式的平衡电位 $E_{o,1}$、$E_{o,2}$ 较远时，（3-11）式中的$\overleftarrow{i}$和$\vec{i}_2$可忽略，则可得硫化矿物浮选体系腐蚀电流与腐蚀电位或过电位间的关系式：

$$i_{corr}=i_1^0\exp\left[\frac{2.3(E_{corr}-E_{0,1})}{b_{A1}}\right]=i_1^0\exp\left(\frac{2.3\eta_{A1}}{b_{A1}}\right) \tag{3-12}$$

$$i_{corr}=i_2^0\exp\left[\frac{2.3(E_{0,2}-E_{corr})}{b_{C2}}\right]=i_1^0\exp\left(\frac{2.3\eta_{C2}}{b_{C2}}\right) \tag{3-13}$$

(3-12)及(3-13)式表明，硫化矿物浮选体系腐蚀电流与其内在因素有下列关系：

1）当 $E_{o,1}$ 和 $E_{o,2}$ 及 Tafel 斜率 b_{A1} 和 b_{C2} 不变时，阳极反应和阴极反应的交换电流密度越大，则腐蚀电流密度也就越大。

2）当平衡电位和交换电流不变时，Tafel 斜率越大，即极化曲线越陡，则腐蚀速率越小。

3）阴、阳极反应的起始电位差越大，腐蚀速度越大。虽然起始电位是热力学参数，但它们的差值与动力学有直接联系，是腐蚀过程的驱动力。所以在动力学参数相同或相近的条件下，起始电位差的数值越大，腐蚀速度就越大。

3.3.3 活化极化控制下腐蚀体系的极化曲线

对处于自腐蚀状态下的硫化矿物浮选体系进行极化时，会影响电极上的电化学反应。当进行阳极极化时，电位变正，使电极上的净氧化反应速度增加，净还原反应速度减少，二者之差为外加阳极极化电流：

$$i_{A\,外}=i_{corr}[\exp(2.3\,\eta_A/b_A)-\exp(-2.3\,\eta_A/b_C)] \tag{3-14}$$

阴极极化时：

$$i_{C\,外}=i_{corr}[\exp(2.3\,\eta_C/b_C)-\exp(-2.3\,\eta_C/b_A)] \tag{3-15}$$

（3-14）式及（3-15）式为活化极化控制下电化学腐蚀的动力学基本方程式，也是实验测定电化学腐蚀速度的理论基础。

3.4 硫化矿浮选体系 Evans 图探讨

以乙硫氮 DDTC 浮选方铅矿、黄铁矿为例，其阳极、阴极所发生的反应为：

阳极反应：

$$PbS+2DDTC^- \longrightarrow Pb(DDTC)_2+S^0+2e \qquad (3\text{-}16)$$

$$E_{o,a}=-0.301-0.0591\ \log[DDTC^-]$$

$$2DDTC^- \longrightarrow (DDTC)_2+2e \qquad (3\text{-}17)$$

$$E_{o,a}=-0.068-0.0591\ \log[DDTC^-]$$

阴极反应：

$$O_2+2H_2O+4e \longrightarrow 4OH^- \qquad (3\text{-}18)$$

$$E_{o,c}=0.401+\frac{0.059}{4}\log\frac{P_{O_2}}{[OH^-]^4}$$

强化方铅矿、黄铁矿浮选或抑制的方法都可用 Evans 图来说明。

1）捕收剂捕收能力的影响

据（3-12）式及（3-13）式，腐蚀电池的初始电位差 $E_{o,c}$-$E_{o,a}$ 是腐蚀的原动力。在其它条件相同的情况下， $E_{o,c}$-$E_{o,a}$ 越大,腐蚀电流越大。(3-16)及(3-17)式也表明，捕收剂的捕收能力越强或捕收剂的浓度越大，这意味着 $E_{o,a}$ 越负，$E_{o,c}$一 $E_{o,a}$ 差值越大，阳极反应得到加强，因此，阳极电流增大。此时，混合电位负移，新的混合电位较原来有较大的腐蚀电流，浮选得到加强。图 3-4 中的 S_2 点对应强捕收剂（或浓度大的捕收剂），S_1 点对应弱捕收剂（或浓度低的捕收剂）。该图表明，$E_{mix2}<E_{mix1}$，$I_{corr2}>I_{corr1}$

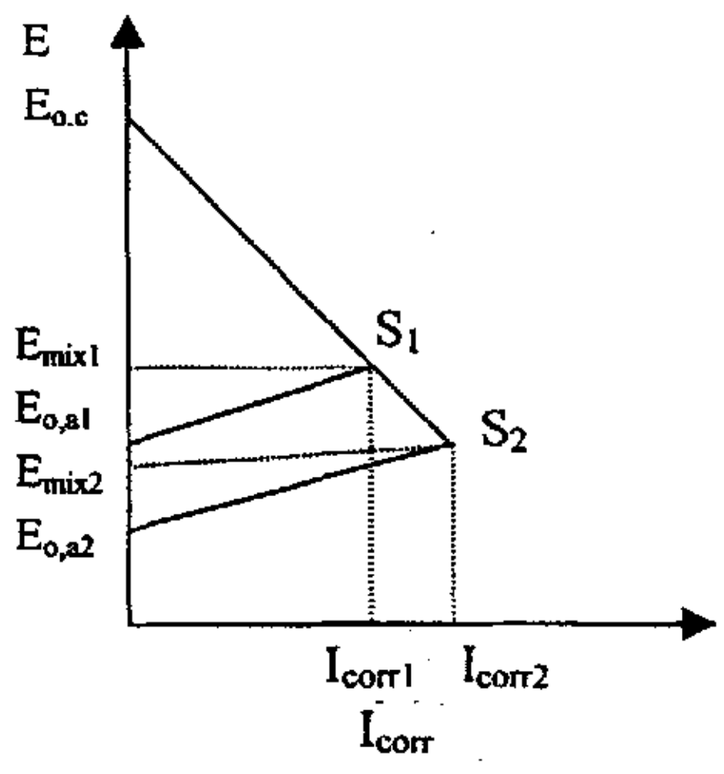


图 3-4 捕收剂捕收性能变化的 Evans 图

S_1：捕收剂捕收能力弱；S_2：捕收剂捕收能力强

2）氧气浓度的影响

氧气浓度减少，据（3-18）式，$E_{o,c}$-$E_{o,a}$ 差值减少，阴极反应减弱。因此，阴极电流减少，氧去极化困难，从而阻止了捕收剂的自身氧化或捕收剂与矿物反应的阳极过程的进行，难有阳极产物产生。此时，混合电位向负方向移动，腐蚀电流减少，浮选受抑。图 3-5 表示由于氧气浓度减少，混合电位从 E_{mix1} 向 E_{mix2} 负移，腐蚀电流也从 I_{corr1} 降低到 I_{corr2}。

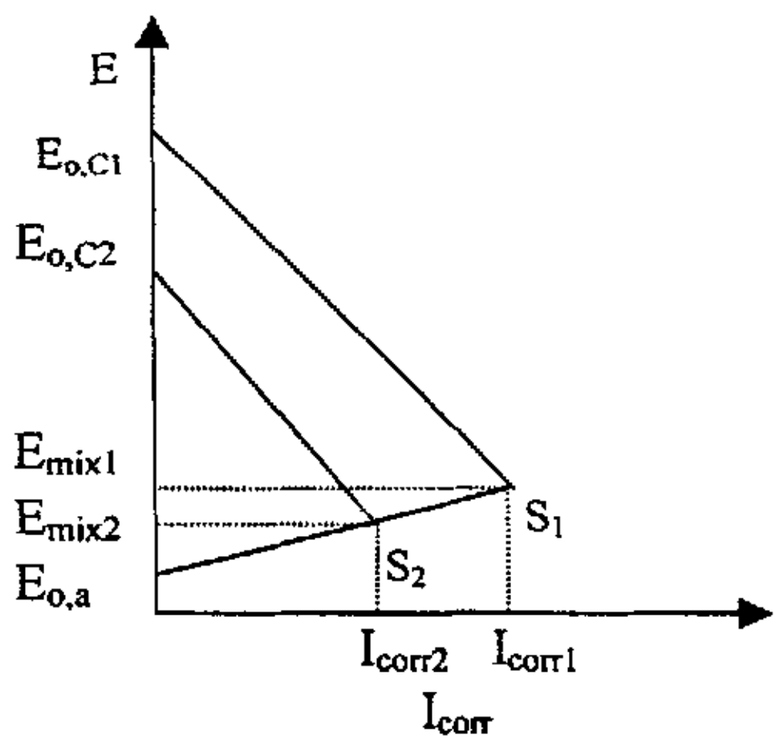


图 3-5　氧气浓度变化对矿物-捕收剂反应影响的 Evans 图

S_1：高浓度氧气；S_2：低浓度氧气

3）提高捕收剂-矿物阳极氧化电位的影响

使捕收剂-矿物阳极氧化电位提高，如图 3-6 所示，混合电位从 E_{mix1} 提高到 E_{mix2}，此时浮选受抑。

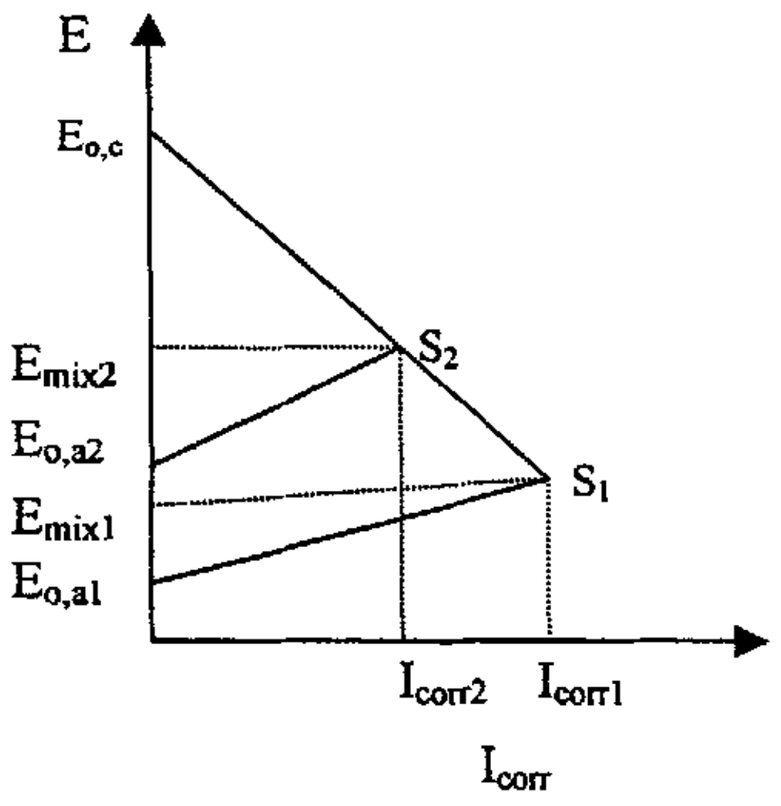


图 3.6 提高阳极氧化电位抑制矿物的 Evans 图

S1：低捕收剂-矿物阳极氧化电位体系，S2：高捕收剂-矿物阳极氧化电位化系

4）非捕收剂阳极反应的影响

如果矿物-浮选体系中存在一个氧化电位比捕收剂自身氧化或捕收剂-矿物作用的阳极过程电位低的非捕收剂阳极反应，该阳极反应和氧气的还原反应构成一对共轭电极反应，此时，浮选受抑。例如，可提高体系 pH，使矿物优先氧化。图 3-7 的 S_1 点对应捕收剂-矿物阳极反应，S_2 对应非捕收剂阳极反应。

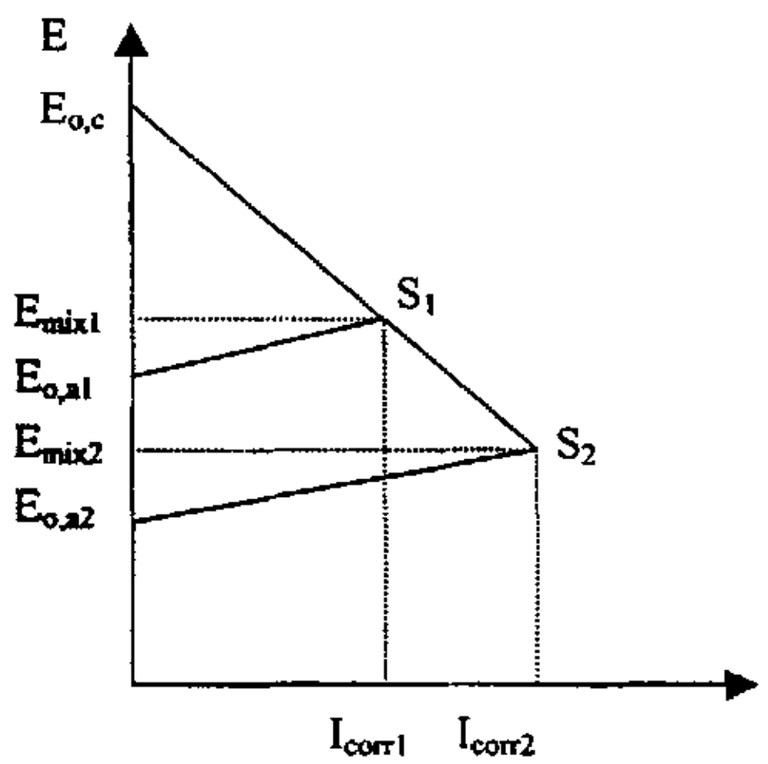
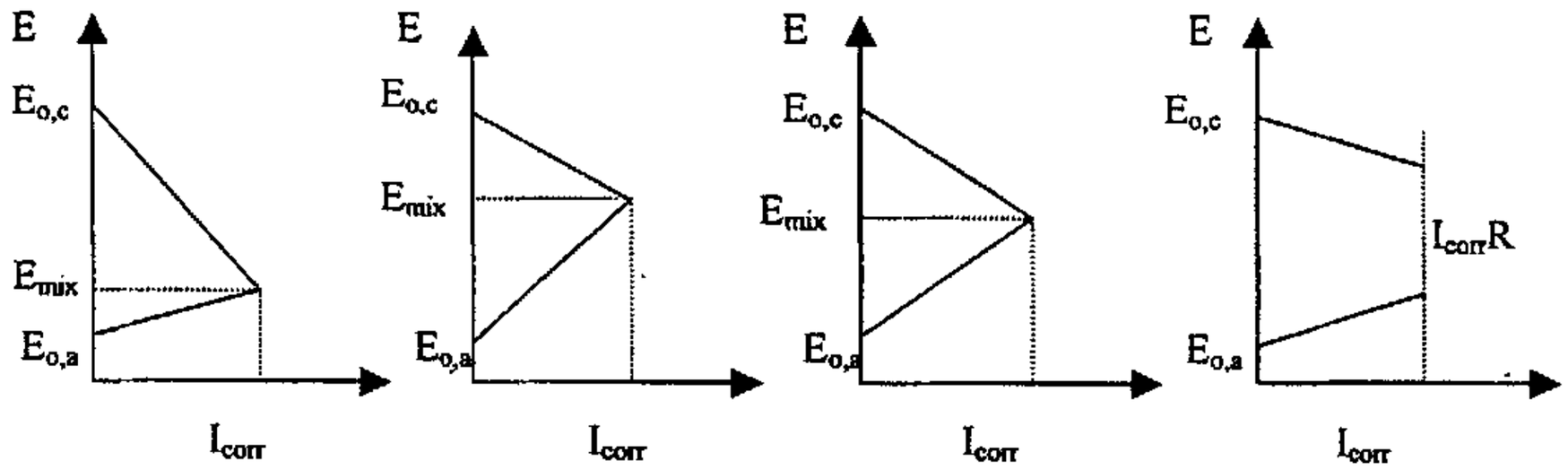


图 3.7　非捕收剂阳极反应抑制矿物的 Evans 图

S_1：捕收剂-矿物阳极反应；S_2：非捕收剂阳极反应

3.5　硫化矿物-捕收剂浮选体系腐蚀速度控制因素讨论

电化学腐蚀速度不仅取决于腐蚀阳极、阴极间的起始电位差（$E_{o,c}$-$E_{o,a}$），而且还取决于阳极、阴极的极化率（极化曲线斜率）P_A、P_c，这是腐蚀的阻力。在腐蚀过程中起控制速度作用的称控制因素。利用 Evans 图可以非常直观地判断硫化矿物-捕收剂浮选体系腐蚀的控制因素。如图 3.8 中的（a）P_C>>P_A，腐蚀电流大小主要取决于 P_C 大小，称之为阴极控制；（b）中的 P_A >>P_C，则腐蚀电流主要由阳极极化决定，称之阳极控制。若 P_A 和 P_C 接近，即同时由阳、阴极极化决定腐蚀电流的大小，称之为混合控制，如（c）所示。如果腐蚀体系的欧姆电阻很大 R>>（P_A+P_C），则腐蚀电流主要由电阻决定，称之为欧姆控制，如（d）所示。



(a)阴极控制　(b)阳极控制　(c)混合控制　(d)欧姆控制

图 3-8　不同控制因素的 Evans 图

从 Evans 图不仅可以判断浮选反应体系的各种控制因素，还可计算出各种因素对反应控制程度的大小。当腐蚀体系的欧姆电阻忽略不计时，阴、阳极控制程度的表达式如下：

$$\text{阳极控制程度 } S_A=\frac{\eta_A}{\eta_C+\eta_A}\times 100\%\ ^{[93]} \qquad (3\text{-}19)$$

$$\text{阴极控制程度 } S_C=\frac{\eta_C}{\eta_C+\eta_A}\times 100\% \qquad (3\text{-}20)$$

η_C：阴极过电位；η_A：阳极过电位。

对于阴极控制的腐蚀，影响阴极过程的因素会使腐蚀速度发生显著变化。任何促进阳极反应的因素（使阳极极化率 P_A 减少）都不会使腐蚀电流显著增加；相反，任何减少阴极极化率 P_c 的因素都将使腐蚀电流显著增加。对于阳极控制的腐蚀，影响阳极过程的因素会明显使腐蚀电流发生显著变化。而任何促进阴极反应的因素都不会使腐蚀电流发生显著增加，而任何减少阳极极化率 P_A 的因素都将使腐蚀电流显著增加，在阴、阳极混合控制的情况下，任何促进阴、阳极反应的因素都将会使腐蚀电流较为显著地增加。

研究矿物腐蚀控制程度的浮选意义在于，硫化矿物表面腐蚀控制程度与硫化矿物无捕收剂浮选有密切相关。据（3-19）式及（3-20）式，调整矿浆电位使硫化矿物生成疏水性物质的过程也就是调节硫化矿物表面腐蚀控制程度的过程。因此，硫化矿物表面疏水化程度及无捕收剂浮选回收率受矿物阳极反应控制程度影响。矿物阳极反应控制程度过低或过高造成矿物表面疏水性物质元素硫 S^0 不足

或 S^0 过度氧化，导致矿物无捕收剂浮选回收率低。

3.6 浮选调整剂电化学作用模型探讨

根据腐蚀电化学原理，在硫化矿浮选体系中，存在硫化矿与捕收剂作用或捕收剂自身氧化的阳极过程及氧气的阴极还原过程。因此，参与了矿物电极反应的调整剂对硫化矿物浮选的强化或抑制必然导致阳极反应或阴极反应的变化，并可用 Evans 图表示。

3.6.1 抑制剂电化学作用模型研究

从电化学观点出发，依据参与了矿物电极反应的抑制剂对矿物电极腐蚀过程阻滞机理不同，即主要抑制阳极反应还是抑制阴极反应，或者两者同时得到抑制，可将使硫化矿物-捕收剂作用的腐蚀电流减少的抑制剂分成以下三大类：

1）阳极型抑制剂

这类抑制剂能抑制阳极反应，增大阳极极化（增加阳极过程的过电位），从而使腐蚀电流下降，并且使混合电位正移（图 3-9（a））。

2）阴极型抑制剂

这类抑制剂能抑制阴极反应，增大阴极极化（增加阴极过程过电位），使腐蚀电流下降，且使混合电位负移（图 3-9(b)）。

3）混合型抑制剂

该类型抑制剂对阴、阳极过程都起抑制作用，同时提高阴、阳极过电位，腐蚀电位变化可能不太大，但腐蚀电流显著下降（图 3-9(c)）。

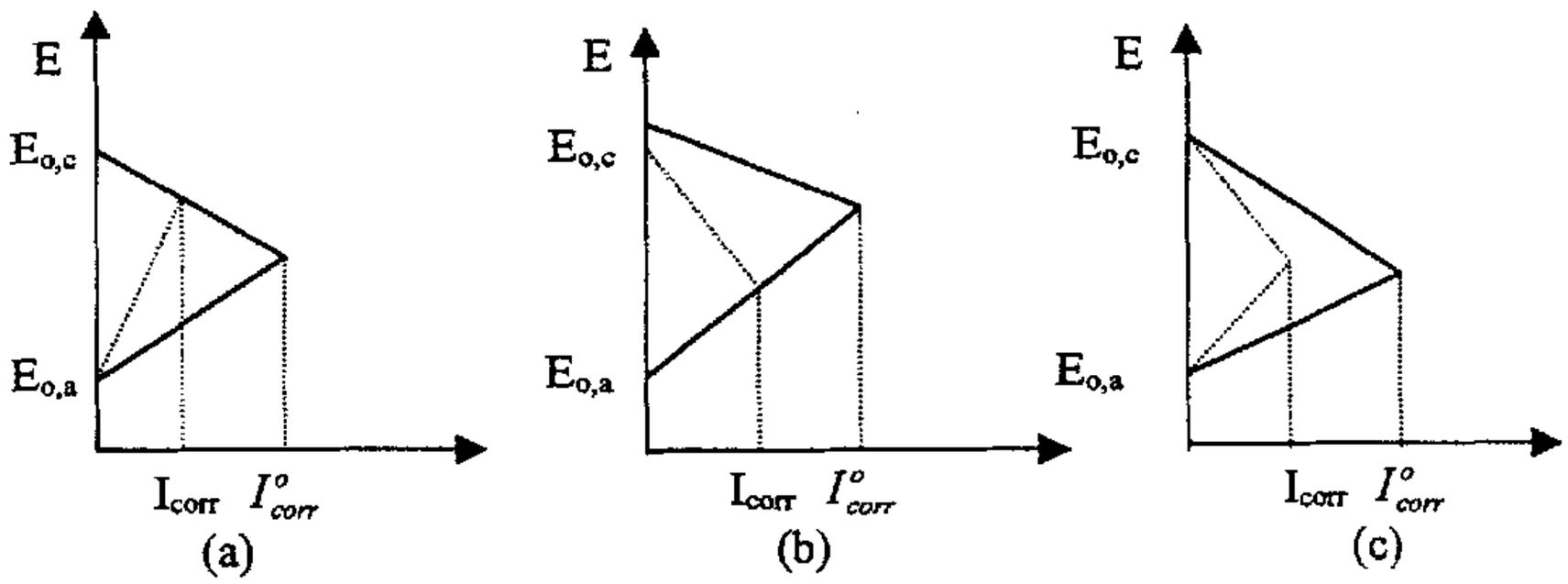


图 3-9 不同类型抑制剂抑制性能的 Evans 图

（a）阳极型抑制剂，（b）阴极型抑制剂，（c）混合型抑制剂

3.6.2 活化剂电化学作用模型研究

从电化学作用机理考虑，可根据参与了矿物电极电化学反应的活化剂对矿物电极腐蚀过程发生的主要影响而将该活化剂分为以下三类：

1）阳极型活化剂

这类活化剂能活化阳极反应，减少阳极极化率，使腐蚀电流增大，且使腐蚀电位负移（图 3-10(a)）。

2）阴极型活化剂

这类活化剂能活化阴极反应，减少阴极反应极化率，使腐蚀电流增大，且使腐蚀电位正移（图 3-10(b)）。

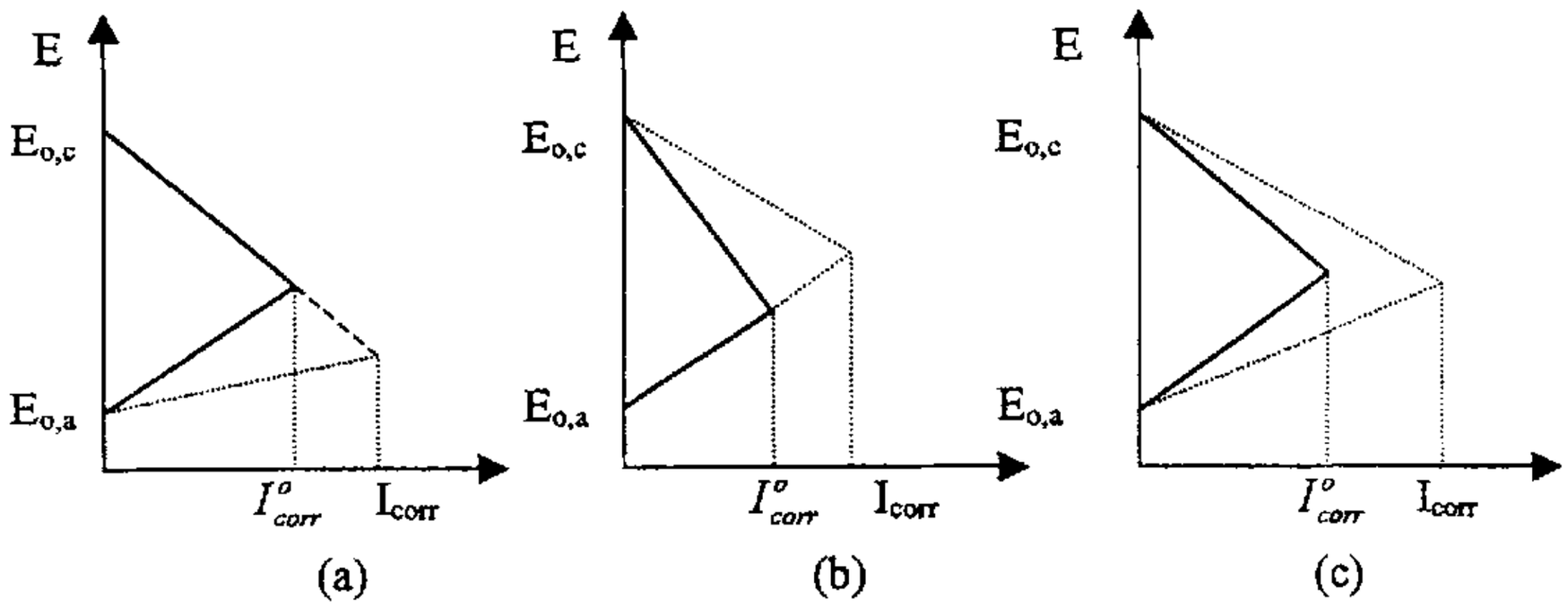


图 3-10 不同类型活化剂活化性能的 Evans 图

（a）阳极型活化剂，（b）阴极型活化剂，（c）混合型活化剂

3）混合型活化剂

该类型活化剂对阴、阳极过程都起活化作用，腐蚀电位可能变化不大，但腐蚀电流显著增大（图 3-10(c)）。

3.7 硫化矿浮选体系的 Evans 图实验研究

本节将实际研究黄铁矿、方铅矿表面氧化以及这两种矿物与捕收剂反应的 Evans 图。

3.7.1 方铅矿、黄铁矿表面氧化及方铅矿、黄铁矿与捕收剂作用的 Evans 图的热力学基础

3.7.1.1 方铅 矿、黄铁矿表面氧化的热力学基础

方铅矿在 pH=6.30 的水溶液中发生有元素硫的氧化反应：

$$PbS+2H_2O \longrightarrow HPbO_2^- + S^0 + 3H^+ + 2e \quad (3\text{-}22)$$

$$E_{o,a}=0.841+\frac{0.0591}{2}\log[HPbO_2^-][H^+]^3$$

设$[HPbO_2^-]=10^{-6}$mol/L，则 $E_{o,a}$=0.042V。

pH≥9.0 时，方铅矿发生如下的氧化反应：

$$2PbS+5H_2O \longrightarrow 2PbO+S_2O_3^{2-}+10H^++8e \quad (3\text{-}23)$$

$$E_{o,a}=0.614+\frac{0.0591}{8}\log[S_2O_3^{2-}][H^+]^8$$

设$[S_2O_3^{2-}]=10^{-6}$mol/L，则 pH=9.0 时，$E_{o,a}$=0.037V；pH=11.0 时，$E_{o,a}$=−0.0816V；pH=12.0 时，$E_{o,a}$=−0.141V。

黄铁矿在 pH=6.30 的水溶液中发生如下反应：

$$FeS_2 \longrightarrow Fe^{2+}+2S^0+2e \quad (3\text{-}24)$$

$$E_{o,a}=0.340+\frac{0.0592}{2}\log[Fe^{2+}]$$

设$[Fe^{2+}]=10^{-6}$mol/L，则 $E_{o,a}$=0.163V。

pH≥9.0，黄铁矿发生如下的氧化反应：

$$FeS_2+11H_2O \longrightarrow Fe(OH)_3+2SO_4^{2-}+19H^++15e \quad (3\text{-}25)$$

设$[SO_4^{2-}]=10^{-6}$mol/L，并考虑 SO_4^{2-} 生成的过电位，则黄铁矿氧化的电位与 pH 的关系如下：

$$E_{o,a}=0.768-0.0747pH$$

如 pH=9.0，$E_{o,a}$=0.0957V；pH=11.0，$E_{o,a}$=−0.0573V；pH=12，$E_{o,a}$=−0.128V。

氧气在中性或碱性条件下的还原反应如下：

$$O_2+2H_2O+4e \longrightarrow 4OH^- \quad (3\text{-}26)$$

$$E_{o,c}=0.401+\frac{0.0591}{4}\log\frac{P_{O2}}{[OH^-]^4}$$

pH=7.0，$E_{o,c}$=0.805V；pH=9.0，$E_{o,c}$=0.686V；pH=11.0，$E_{o,c}$=0.568V；pH=12.0，$E_{o,c}$=0.509V。

3.7.1.2 方铅矿、黄铁矿与乙基黄药、乙硫氮反应 Evans 图的热力学基础

方铅矿与乙基黄药反应如下：

$$PbS+2EX^- \longrightarrow Pb(EX)_2+S^0+2e \quad (3\text{-}27)$$

$$E_{o,a}=-0.124-0.0591\ \log[EX^-]$$

$$2PbS+4EX^-+3H_2O \longrightarrow 2Pb(EX)_2+S_2O_3^{2-}+6H^++8e \quad (3\text{-}28)$$

$$E_{o,a}=0.15-0.0295\ \log[EX^-]-0.04425pH$$

方铅矿与乙硫氮反应如下：

$$PbS+2DDTC^- \longrightarrow PbD_2+S^0+2e \quad (3\text{-}29)$$

$$E_{o,a}=-0.301-0.0591\ \log[DDTC^-]$$

$$2PbS+4DDTC^-+3H_2O \longrightarrow 2PbD_2+S_2O_3^{2-}+6H^++8e \quad (3\text{-}30)$$

$$E_{o,a}=0.0378-0.0295\ \log[DDTC^-]-0.04425pH$$

由于捕收剂在黄铁矿表面形成捕收剂的二聚物，故乙硫氮、乙基黄药在黄铁矿表面形成如下的反应：

$$2DDTC^- \longrightarrow (DDTC)_2+2e \quad (3\text{-}31)$$

$$E_{o,a}=-0.068-0.0591\ \log[DDTC^-]$$

$$2EX^- \longrightarrow (EX)_2+2e \quad (3\text{-}32)$$

$$E_{o,a}=-0.057-0.0591\ \log[EX^-]$$

3.7.2 黄铁矿、方铅矿表面氧化的 Evans 图研究

硫化矿与氧化矿重要的区别之一在于硫化矿物浮选行为往往受硫化矿物表面氧化深度及氧化产物类型的影响。以下采用 Evans 图研究方铅矿、黄铁矿在不同 pH 下的表面氧化速度及其它动力学内容。

图 3-11 及图 3-12 为方铅矿、黄铁矿在 0.5mol/L KNO_3 介质，不同 pH 条件下的 Evans 图。

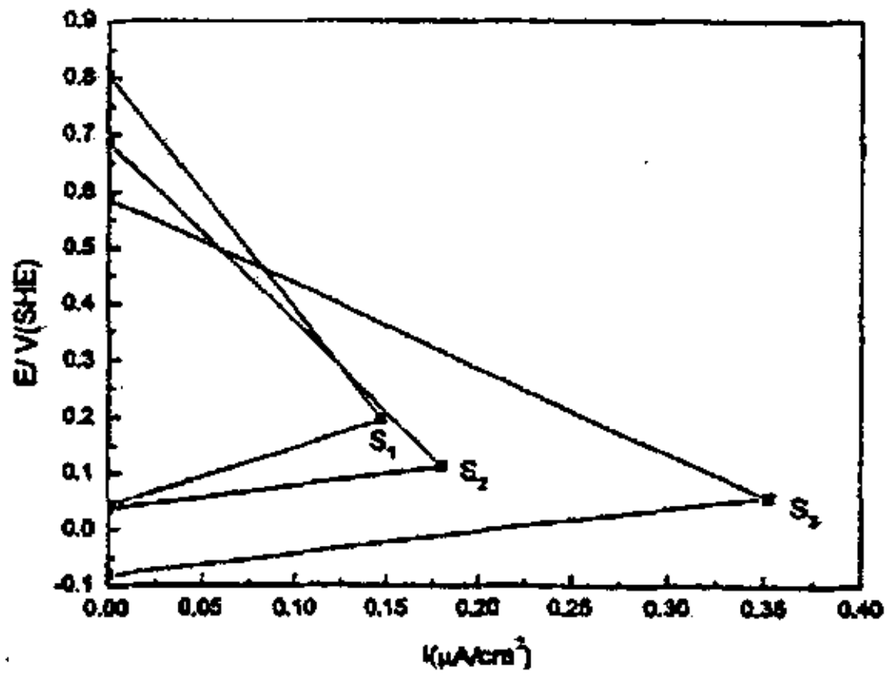


图 3-11　方铅矿表面氧化的 Evans 图

25℃，0.5mol/L KNO_3，扫描速度 0.5mV/s

S_1：pH=7.0，S_2：pH=9.0，S_3：pH=11.0

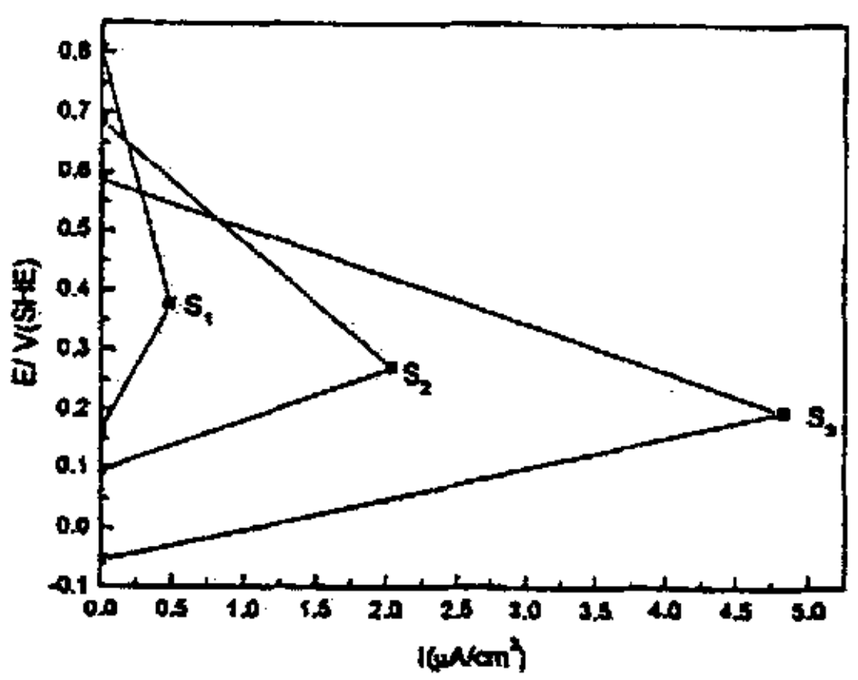


图 3-12　黄铁矿表面氧化的 Evans 图

25℃，0.5mol/L KNO_3，扫描速度 0.5mV/s

S_1：pH=7.0，S_2：pH=9.0，S_3：pH=11.0

图 3-11 表明，pH 对方铅矿的混合电位及方铅矿表面氧化程度有较大影响，随 pH 值提高，阴极极化率 P_C 及阳极极化率 P_A 减少，混合电位负移，氧化速度明显加快。从图中也看出，方铅矿的氧化速度受阴极氧气还原反应控制。

图 3-12 表明，pH 对黄铁矿表面氧化速度有影响。随 pH 增加，阴极反应极化率 P_C 及阳极反应极化率 P_A 减少，混合电位负移，氧化速度加快。该图也表明，pH≤9.0 时，黄铁矿氧化受阴极反应控制；pH=11.0 时，受混合反应控制。

比较图 3-11 及图 3-12，在相同条件下，黄铁矿比方铅矿的表面氧化程度大，并随 pH 增大，这两种矿的氧化速度的差别也越大。

方铅矿、黄铁矿表面氧化的 Evans 图表明，这两种硫化矿在中性溶液中的氧化主要受阴极氧气还原反应控制。溶液中的氧化还原气氛对矿物表面氧化程度影响很大。在碱性溶液中，这两种矿物的氧化受阳极反应控制程度增加，溶液中的氧化还原气氛对矿物表面氧化程度影响减弱。

3.7.3　方铅矿、黄铁矿与捕收剂作用的 Evans 图研究

在 pH=6.30，0.5mol/L KNO_3 介质下，方铅矿、黄铁矿与不同捕收剂乙硫氮、乙黄药、乙基黑药作用的 Evans 图分别见图 3-13 及图 3-14。

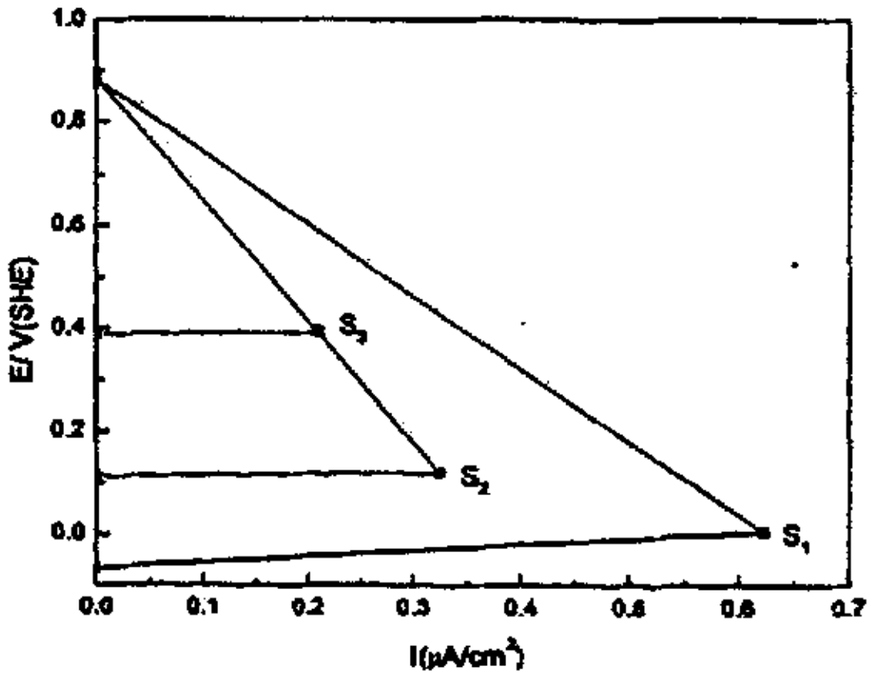


图 3-13 方铅矿与常见捕收剂作用的 Evans 图

25℃，pH=6.30，0.5mol/L KNO_3

扫描速度 0.5mV/s

S_1：[$DDTC^-$]=10^{-4}mol/L

S_2：[EX^-]= 10^{-4}mol/L

S_3：[DTP^-]=10^{-4}mol/L

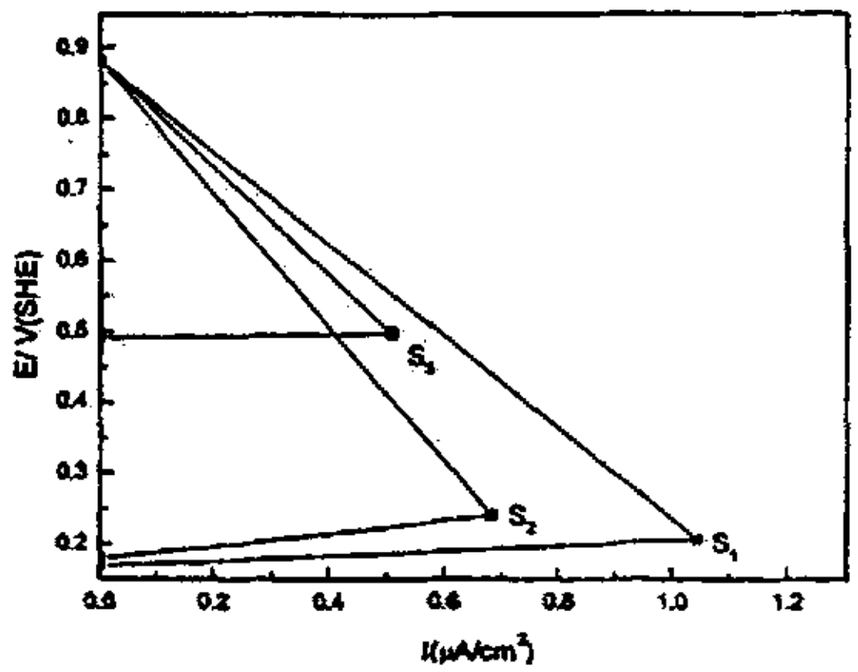


图 3-14 黄铁矿与常见捕收剂作用的 Evan 图

25℃，pH=6.30，0.5mol/L KNO_3

扫描速度 0.5mV/s

S_1：[$DDTC^-$]=10^{-4}mol/L

S_2：[EX^-]= 10^{-4}mol/L

S_3：[DTP^-]=10^{-4}mol/L

图 3-13 及图 3-14 的研究表明，硫化矿与捕收剂作用的腐蚀电流大小与捕收剂的极性基活性有关。捕收剂的极性基的活性越大，捕收剂与矿物作用的腐蚀电流越大，即 $I_{DDTC^-} > I_{EX^-} > I_{DTP^-}$。这表明，硫化矿与捕收剂作用产生的腐蚀电流反映了捕收剂的结构特征。表 3-1、表 3-2 为该电流与捕收剂结构的量子化学参数关系。

表 3-1 方铅矿与常见捕收剂作用的腐蚀电流与捕收剂结构参数关系

捕收剂（10^{-4}mol/L）	腐蚀电流 Icorr (A/m^2)	$\Delta E=E_{LUMO}-E_{HOMO}$ /ev
乙硫氮	6.23×10^{-3}	8.595
乙黄药	3.24×10^{-3}	8.879
乙基黑药	2.09×10^{-3}	12.197

表 3-2　黄铁矿与常见捕收剂作用的腐蚀电流与捕收剂结构参数关系

捕收剂（10^{-4}mol/L）	腐蚀电流 Icorr (A/m^2)	$\Delta E=E_{LUMO}-E_{HOMO}$ /ev
乙硫氮	1.044×10^{-2}	8.595
乙黄药	6.81×10^{-3}	8.879
乙基黑药	5.08×10^{-3}	12.473

表 3-1 及表 3-2 显示，硫化矿物与捕收剂作用的腐蚀电流 Icorr 与捕收剂的前线轨道能量差 ΔE 成反比关系。ΔE 越小，Icorr 越大。因此，硫化矿物与捕收剂作用的腐蚀电流反映了捕收剂前线轨道能量差的大小。

图 3-13 及图 3-14 也显示，方铅矿及黄铁矿与常见硫化矿物捕收剂作用的阳极反应的极化率 P_A 小于阴极反应的极化率 P_C，即 $P_A<P_C$。因此，方铅矿及黄铁矿与常见硫化矿物捕收剂的反应受氧气阴极还原反应控制。

在 pH=6.30，0.5mol/L KNO_3 条件下，方铅矿、黄铁矿与不同浓度的乙硫氮作用的 Evans 图见图 3-15，图 3-16。

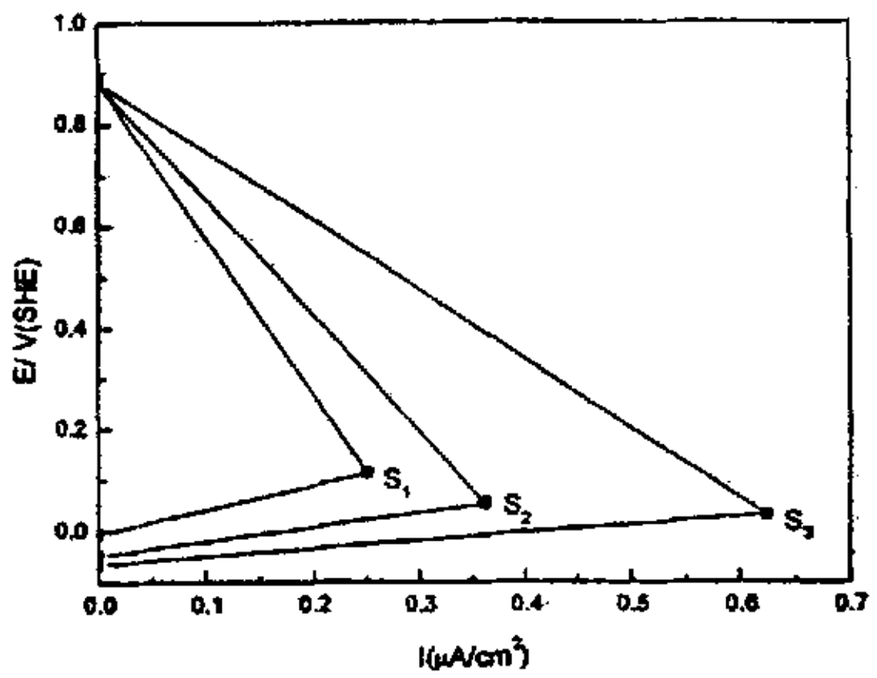


图 3-15　方铅矿与乙硫氮作用的 Evans 图

25℃，pH=6.30，0.5mol/L KNO_3

扫描速度 0.5mV/s

S_1：$[DDTC^-]=10^{-5}$mol/L

S_2：$[DDTC^-]=5\times10^{-5}$mol/L

S_3：$[DDTC^-]=10^{-4}$mol/L

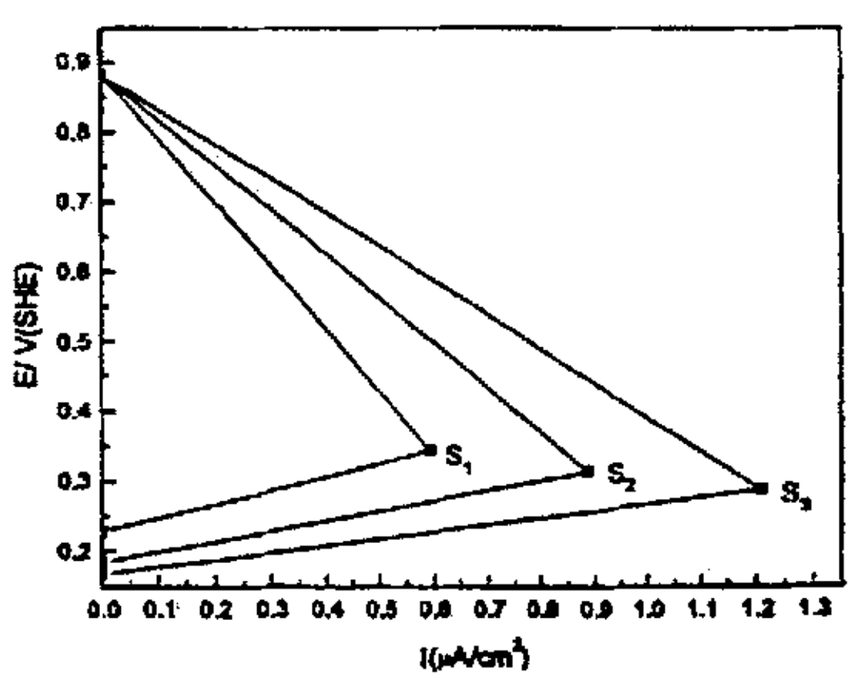


图 3-16　黄铁矿与乙硫氮作用的 Evans 图

25℃，pH=6.30，0.5mol/L KNO_3

扫描速度 0.5mV/s

S_1：$[DDTC^-]=10^{-5}$mol/L

S_2：$[DDTC^-]=5\times10^{-5}$mol/L

S_3：$[DDTC^-]=10^{-4}$mol/L

图 3-15 表明，捕收剂浓度对方铅矿的混合电位及捕收剂与方铅矿作用的腐蚀电流有影响。随捕收剂浓度的增加，阳极反应极化率 P_A 减少，方铅矿表面的混合电位负移，腐蚀电流增大。

图 3-16 表明，捕收剂浓度对黄铁矿表面混合电位及捕收剂与黄铁矿作用的腐蚀电流有影响。当捕收剂浓度增加时，阳极反应极化率 P_A 减少，黄铁矿表面的混合电位负移，腐蚀电流增大。

3.7.4 pH 对硫化矿-捕收剂作用影响的 Evans 图

在 pH=12.0，0.5mol/L KNO_3 介质下，方铅矿、黄铁矿与 10^{-4}mol/L 乙硫氮作用的 Evans 图见图 3-17、图 3-18。

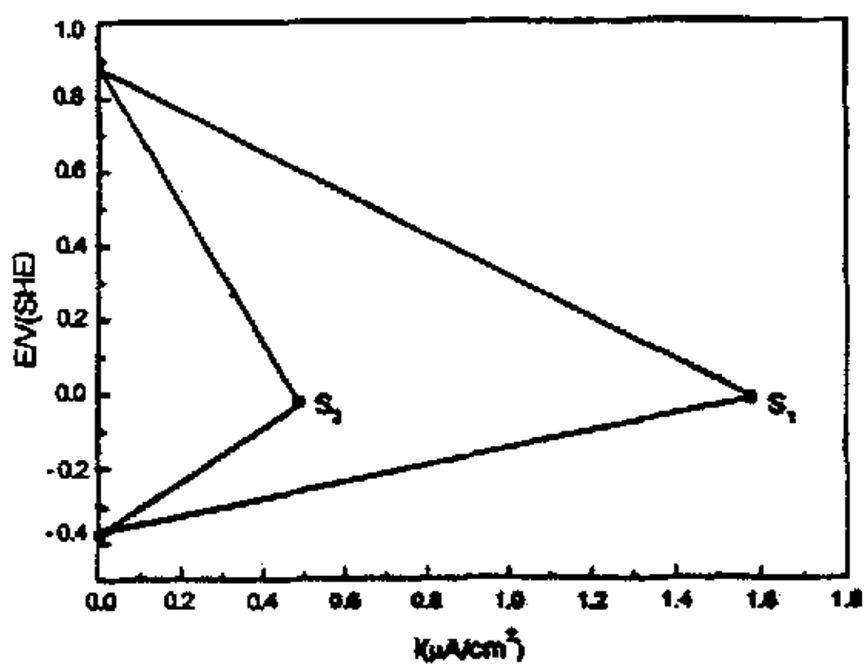


图 3-17 pH=12.0 条件下方铅矿与乙硫氮作用的 Evans 图

25℃， 0.5mol/L KNO_3，扫描速度 0.5mV/s

S_1：方铅矿空白

S_2：方铅矿＋10^{-4}mol/L 乙硫氮

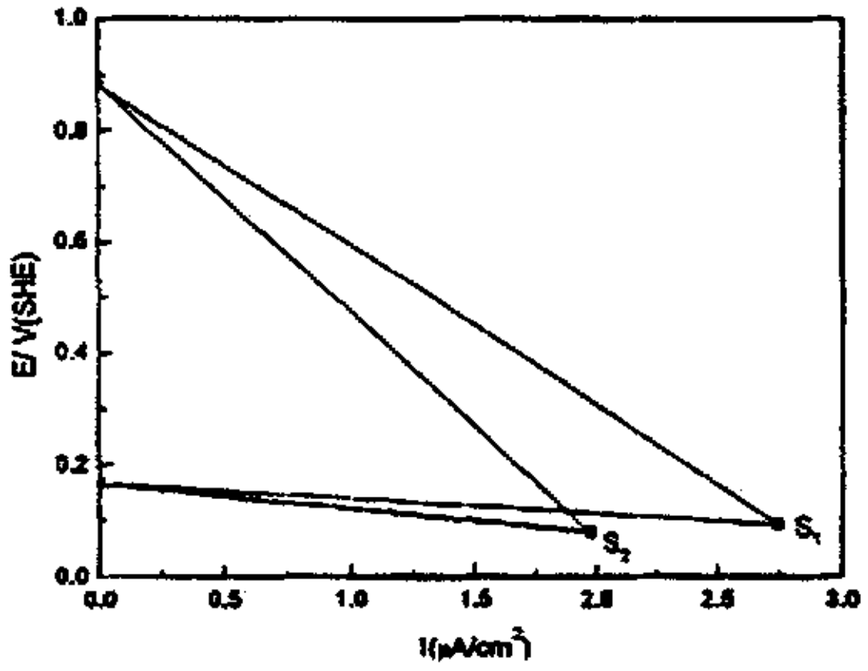


图 3-18 pH=12.0 条件下黄铁矿与乙硫氮作用的 Evans 图

25℃， 0.5mol/L KNO_3，扫描速度 0.5mV/s

S_1：黄铁矿空白

S_2：黄铁矿＋10^{-4}mol/L 乙硫氮

硫化矿物的氧化程度及产物往往受溶液中[OH^-]影响，并影响着矿物的可浮性。矿浆中的[OH^-]越大，硫化矿物被抑制越明显。图 3-17 及图 3-18 表明，由于溶液中[OH^-]高，硫化矿物与乙硫氮的作用受到抑制、腐蚀电流减少。

3.7.5 氧气浓度对黄铁矿、方铅矿与乙硫氮作用影响的 Evans 图研究

氧气是硫化矿物浮选不可缺少的物质，它对黄铁矿、方铅矿与乙硫氮作用影响的 Evans 图分别见图 3-19 及图 3-20。

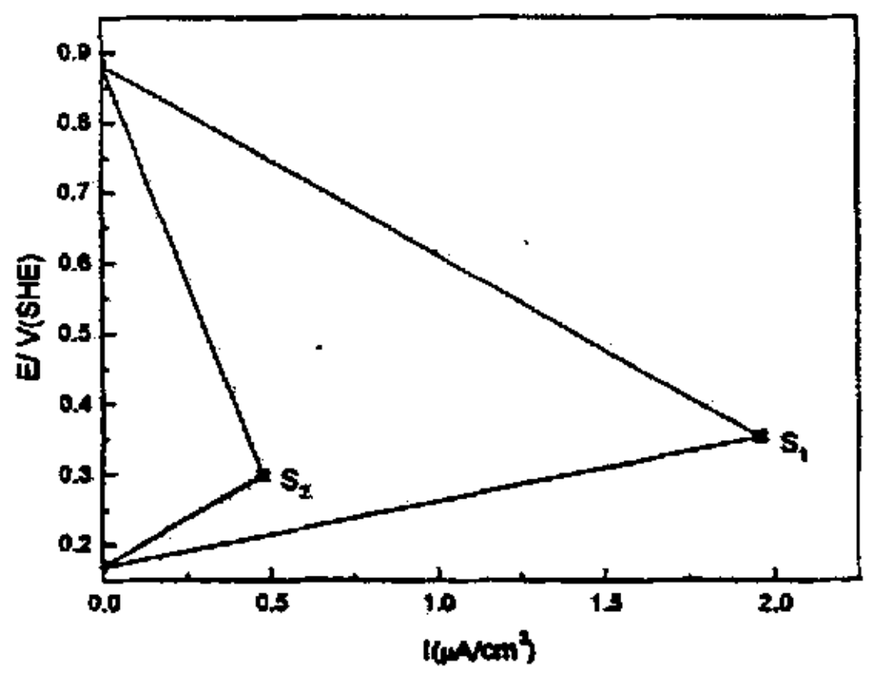


图 3-19　氧气浓度对黄铁矿与乙硫氮作用影响的 Evans 图

25℃，　pH=6.30，0.5mol/L KNO_3

扫描速度 0.5mV/s

S_1：空气，S_2：氮气

[$DDTC^-$]=1.00×10^{-4}mol/L

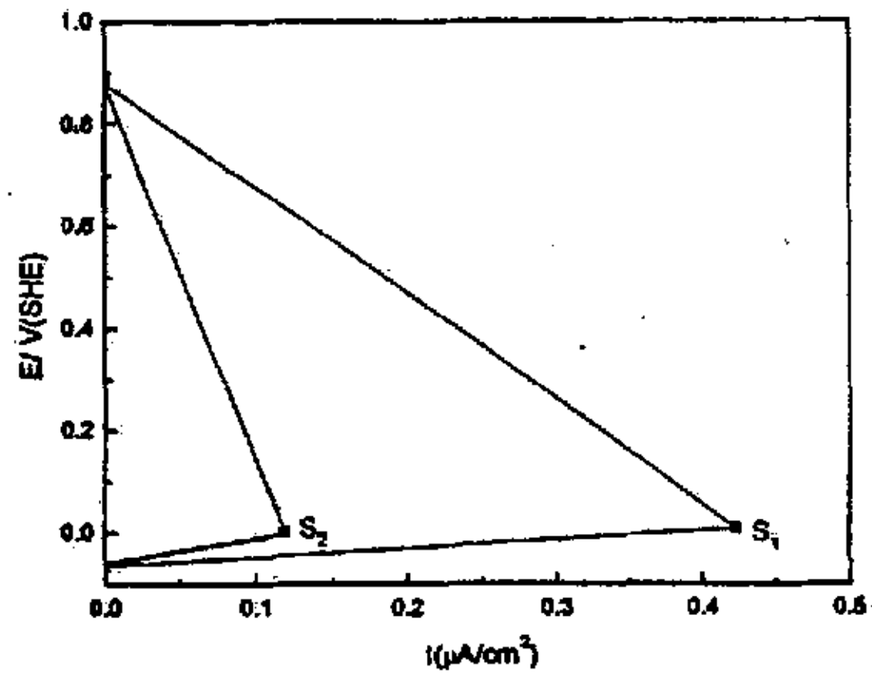


图 3-20　氧气浓度对方铅矿与乙硫氮作用影响的 Evans 图

25℃，　pH=6.30，0.5mol/L KNO_3

扫描速度 0.5mV/s

S_1：空气，S_2：氮气

[$DDTC^-$]=1.00×10^{-4}mol/L

从图 3-19 及图 3-20 看，氧气浓度对硫化矿与捕收剂作用有很大影响。随氧气浓度的下降，阴极还原反应极化率 P_C 增大，硫化矿与捕收剂反应的腐蚀电流减少。因此，硫化矿浮选过程中，适当的氧气浓度是必不可少的。

3.8　本章小结

1）理论推导的硫化矿浮选体系的 Evans 图与实验测定的 Evans 图一致，利用 Evans 图可以直观、形象阐述硫化矿浮选强化或抑制的电化学行为。

2）根据调整剂对电极的作用机理，提出硫化矿浮选调整剂电化学作用模型。调整剂可分成阳极型、阴极型及混合型三类。

3）利用 Evans 图研究方铅矿、黄铁矿表面氧化情况。这两种矿物表面氧化速度随 pH 增加而增加；黄铁矿氧化速度大于方铅矿的氧化速度。

4）利用 Evans 图研究方铅矿、黄铁矿与几种常见捕收剂乙硫氮、乙基黄药

及乙基黑药作用。这两种矿物与捕收剂作用的腐蚀电流随捕收剂极性基活性的增强而增大，并与捕收剂的结构参数——捕收剂的前线轨道能量差成反比。

5）方铅矿，黄铁矿与常见硫化矿物捕收剂的作用受氧气阴极还原反应控制。

第四章　锌浸出渣中银矿物浮选体系腐蚀电化学 Evans 图应用研究

锌浸出渣中主要含银矿物是辉银矿（Ag_2S）、自然银。这两种矿物与捕收剂的电化学作用机理以及锌浸渣中 Zn^{2+}对银矿物-捕收剂作用的影响的电化学研究甚少。本章采用电化学腐蚀 Evans 图直观、形象地阐明银矿物-捕收剂作用机理以及 Zn^{2+}影响规律。

4.1　实验材料及实验方法

4.1.1　矿物试样

试验所用的闪锌矿（含量 94.4%）为天然矿物。由块矿经手选、瓷球磨、干式筛分，取－0.074mm～＋0.043mm 粒级作试验用。

银浸染闪锌矿制备：将 10^{-4}mol/LAg_2SO_4、10^{-2}mol/LAg_2SO_4 在 pH3.2、70℃条件下分别与闪锌矿粉末（液固比 7：1）搅拌反应 7 小时，过滤，洗涤矿物，真空干燥备用。

辉银矿（Ag_2S）电极按文献[94]所述方法制备；金属银电极用 99.99%的银粉在 1000℃熔铸制备；闪锌矿及银浸染闪锌矿电极由－0.043mm 相应的矿物与石墨粉按 3：7 比例压制而成。

4.1.2　药剂

捕收剂乙基黄药、乙硫氮、丁基黄药及丁铵黑药，硫酸锌，调整剂 SN-6，支持电解质 KNO_3 均为分析纯，其余与 3.2.2 相同。

4.1.3　电化学测试方法

本章测试方法与 3.2.3 相同。

4.2 锌浸渣中主要矿物浮选体系腐蚀电化学 Evans 图的热力学基础

在 pH＝5.20，0.5mol/L KNO_3 的溶液体系中，银矿物及闪锌矿表面在腐蚀电位下发生如下的反应，其中阳极反应为：

$$Ag_2S \longrightarrow 2Ag^+ + S^0 + 2e \quad (4\text{-}1)$$

$$E_{0,a}=1.008+0.0591\mathrm{Log}[Ag^+]$$

若取$[Ag^+]=10^{-6}$mol/L，则 $E_{0,a}$=0.653V。

$$Ag \longrightarrow Ag^+ + e \quad (4\text{-}2)$$

$$E_{0,a}=0.799+0.0591\ \log[Ag^+]$$

若$[Ag^+]=10^{-6}$mol/L，则 $E_{0,a}$=0.444V。

$$ZnS \longrightarrow Zn^{2+} + S^0 + 2e \quad (4\text{-}3)$$

$$E_{0,a}=0.265+0.0591\ \log[Zn^{2+}]$$

若$[Zn^{2+}]=10^{-6}$mol/L，则 $E_{0,a}$=－0.0896V。

在上述腐蚀体系中，阴极还原反应为 O_2 的还原：

$$O_2+4H^+ +4e \longrightarrow 2H_2O \quad (4\text{-}4)$$

$$E_{0,a}=1.229+0.0591\ \log[H^+]P_{O_2}$$

大气中 O_2 的分压 P_{O_2} 为 0.21atm，在 pH=5.20 时，$E_{0,c}$=0.882V。

当用乙基黄药（EX^-）、乙硫氮($DDTC^-$)、丁基黄药(BX^-)、丁铵黑药(DTP^-)在 pH=5.20 介质（锌浸出渣浮选银矿物的 pH 介质）中浮选银矿物时，银矿物、捕收剂及氧气三者间发生的反应如下：

阳极反应

$$Ag_2S+2EX^- \longrightarrow 2AgEX+S^0+2e \quad (4\text{-}5)$$

$$E_{0,a}=-0.0920-0.0591\ \log[EX^-]$$

$$Ag_2S+2DTP^- \longrightarrow 2AgDTP+S^0+2e \quad (4\text{-}6)$$

$$E_{0,a}=-0.0725-0.0591\ \log[DTP^-]$$

$$Ag_2S+BX^- \longrightarrow 2AgBX+S^0+2e \quad (4\text{-}7)$$

$E_{0,a}=-0.137-0.0591\ \log[BX^-]$

$Ag_2S+DDTC^- \longrightarrow 2AgDDTC+S^0+2e$ (4-8)

$E_{0,a}=-0.196-0.0591\ \log[DDTC^-]$

$Ag+EX^- \longrightarrow AgEX+e$ (4-9)

$E_{0,a}=-0.285-0.0591\ \log[EX^-]$

$Ag+DTP^- \longrightarrow AgDTP+e$ (4-10)

$E_{0,a}=-0.281-0.0591\ \log[DTP^-]$

阴极还原反应为氧气的还原，其反应式如（4-4）式所示。

4.3 银矿物电极与常见硫化矿物捕收剂作用的腐蚀极化图(Evans 图)研究

图 4-1 为辉银矿在 pH＝5.20，0.5mol/L KNO_3 介质中与常见捕收剂乙基黄药(EX^-)、乙硫氮($DDTC^-$)、丁基黄药(BX^-)、丁铵黑药(DTP^-)反应的 Evans 图。

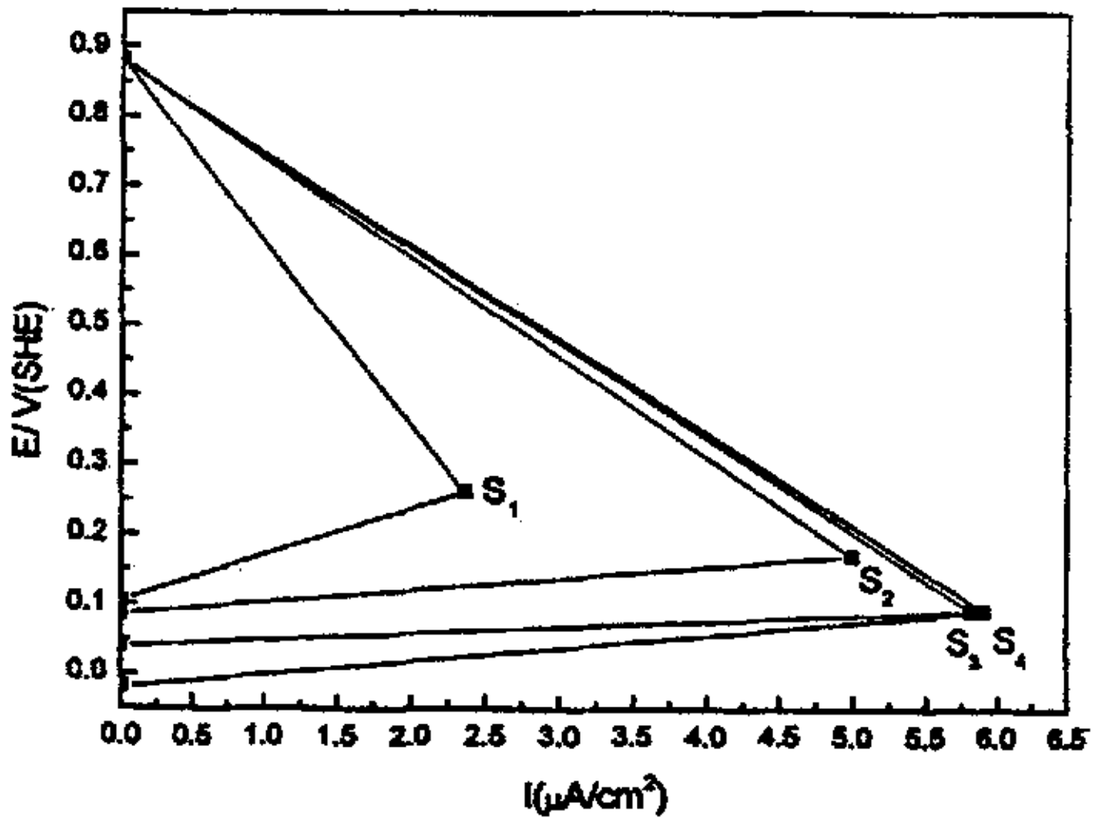


图 4-1　常见硫化矿物捕收剂与辉银矿作用的 Evans 图

25℃，pH=5.20，0.5mol/L KNO_3，扫描速度 0.5mV/s

S_1：$[DTP^-]=10^{-4}$mol/L　　S_2：$[EX^-]=10^{-4}$mol/L

S_3：$[BX^-]=10^{-4}$mol/L　　S_4：$[DDTC^-]=10^{-4}$mol/L

图 4-1 表明，随着捕收剂同系物碳链的增长（由乙基黄药到丁基黄药）或捕收剂的捕收能力增强（由丁铵黑药到乙基黄药、丁基黄药），捕收剂与银矿物反

应的腐蚀电流也随之增加，浮选得到加强。

图 4-1 也说明，常见硫化矿物捕收剂与辉银矿反应的 $P_C > P_A$，因此，该腐蚀受阴极反应控制，而且随着捕收剂的捕收能力增强，辉银矿与捕收剂作用受阴极反应控制程度也增大。

4.4 辉银矿电极与不同浓度的乙基黄药及丁铵黑药反应的腐蚀极化图（Evans 图）研究

图 4-2 及图 4-3 为辉银矿在 pH＝5.20，0.5mol/L KNO_3 介质中分别与不同浓度的乙基黄药、丁铵黑药反应的 Evans 图。

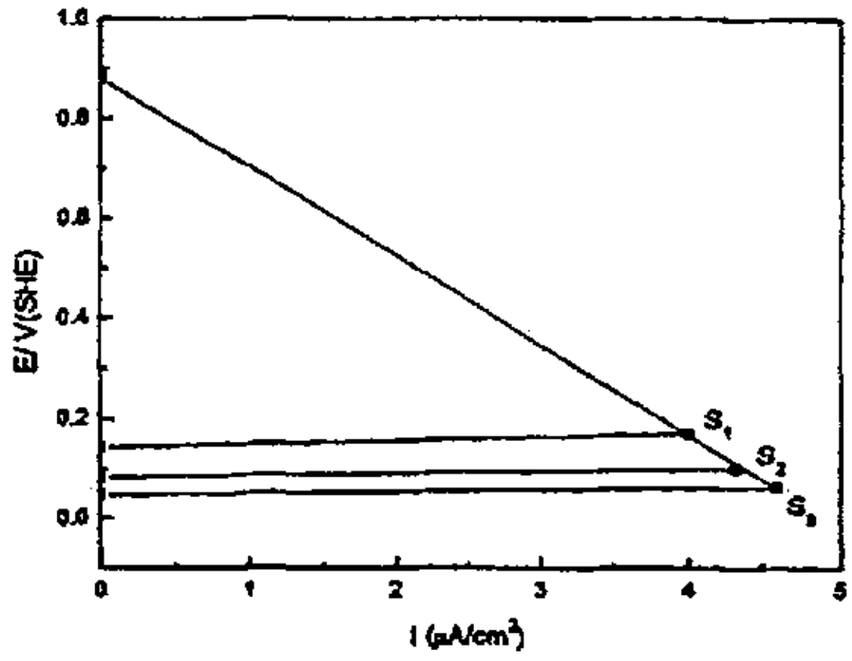


图 4-2 不同浓度的乙基黄药与辉银矿作用的 Evans 图

25℃，PH=5.20，

0.5mol/LKNO_3，

扫描速度 0.5mV/s

S_1：$[EX^-]=10^{-4}$mol/L，

S_2：$[EX^-]=10^{-3}$mol/L，

S_3：$[EX^-]=4\times10^{-3}$mol/L，

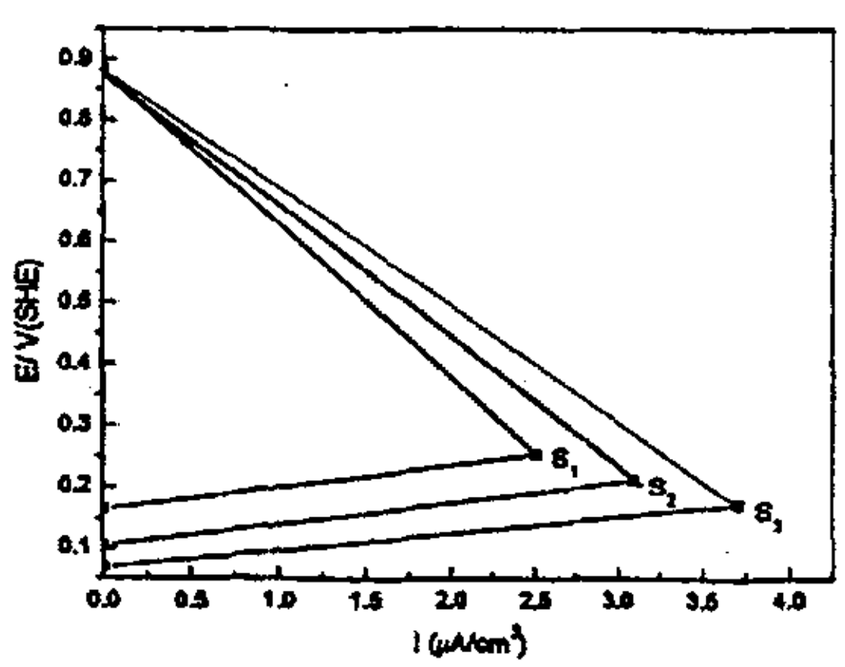


图 4-3 不同浓度的丁铵黑药与辉银矿作用的 Evans 图

25℃，pH=5.20

0.5mol/L KNO_3

扫描速度 0.5mV/s

S_1：$[DTP^-]=10^{-4}$mol/L，

S_2：$[DTP^-]=10^{-3}$mol/L，

S_3：$[DTP^-]=4\times10^{-3}$mol/L，

由图 4-2 及图 4-3 可见，随着乙基黄药、丁铵黑药浓度增大，阳极反应极化率 P_A 减少，腐蚀电流增大。在浮选中，随捕收剂浓度的提高，捕收剂对银矿物

捕收能力也增加。结合 4.3 的研究结果，可得出以下结论：硫化矿物捕收剂的捕收能力越强，其与银矿物在弱酸介质中的腐蚀电流就越大。因此，可用辉银矿与捕收剂作用的腐蚀电流 I_{corr} 值来表征在弱酸介质中捕收剂对辉银矿的捕收能力。

按照浮选捕收剂化学反应理论的“溶度积假说”，K_{SP} 与药剂的捕收性能密切相关，K_{SP} 越小，捕收性越强。因此，K_{SP} 是衡量捕收剂捕收性大小的标度。在此，将常见捕收剂与辉银矿作用的捕收剂-银矿物反应的电流密度与 K_{SP} 的关系加以研究，结果如图 4-4 所示。

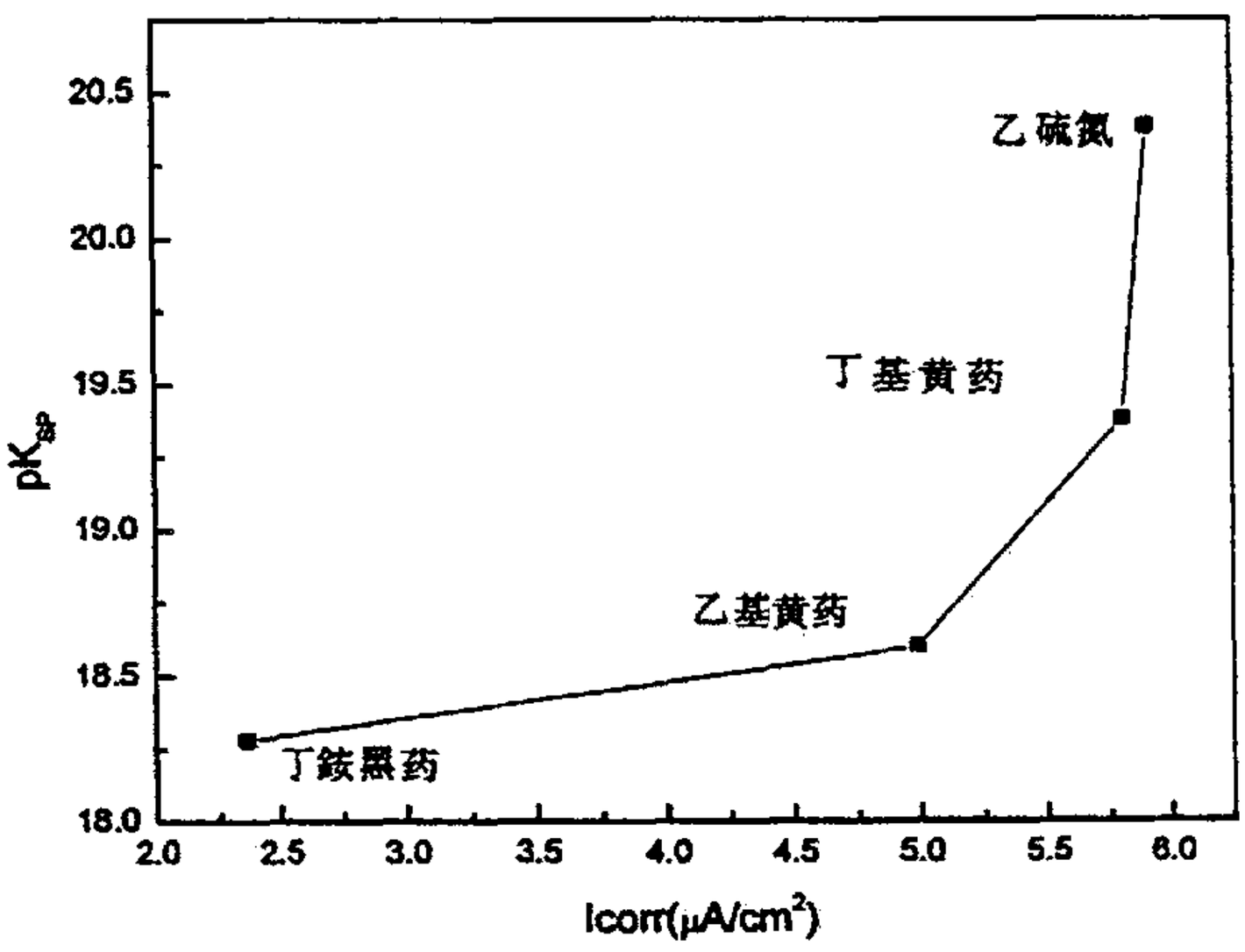


图 4-4　捕收剂银化合物的 pK_{SP} 与辉银矿-捕收剂腐蚀反应电流密度的关系

由图 4-4 可知，银矿物—捕收剂电化学腐蚀反应电流密度反映了捕收剂极性基活性大小。I_{corr} 越大，表明捕收剂的极性基活性大。因此，它是衡量捕收剂极性基活性大小的一种新的电化学标度，值得进一步研究。上述的研究结果与 3.7.3 的结论一致。

4.5　氧气浓度对银矿物-捕收剂体系腐蚀极化图(Evans 图)影响研究

pH=5.20，0.5mol/LKNO_3介质中通$N_2$12 分钟，研究不同氧气浓度对辉银矿－乙基黄药及自然银－乙基黄药作用影响的 Evans 图见图 4-5 及图 4-6。

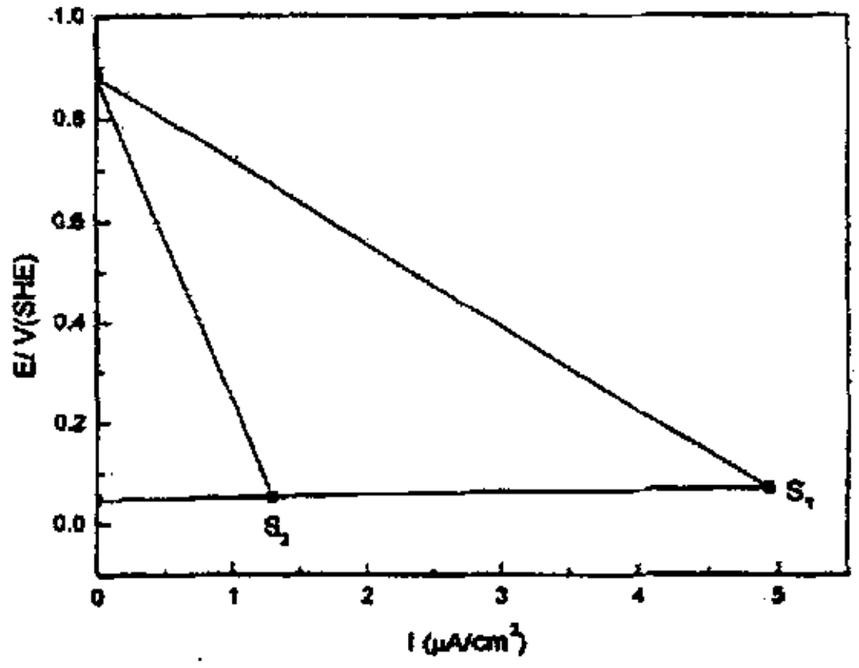


图 4-5 氧气浓度对辉银矿-乙基黄药作用影响的 Evans 图

25℃，PH=25℃，0.5mol/LKNO_3

扫描速度 0.5mV/s，[EX^-]：4×10^{-3}mol/L

S_1：空气；S_2：氮气

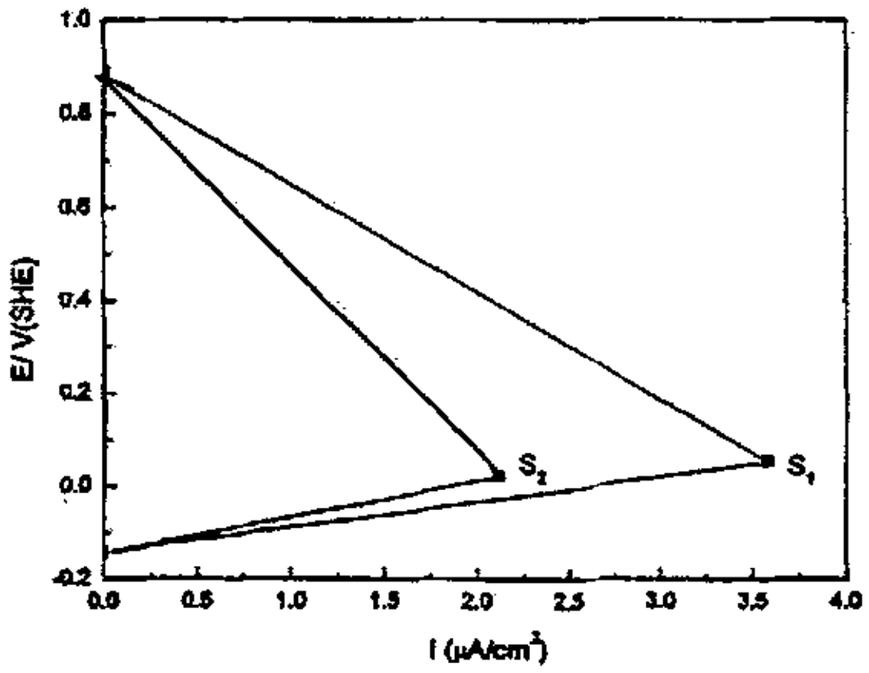


图 4-6 氧气浓度对自然银-乙基黄药作用影响的 Evans 图

25℃，PH=25℃，0.5mol/LKNO_3，

扫描速度 0.5mV/s，[EX^-]：4×10^{-3}mol/L

S_1：空气；S_2：氮气

由于银矿物-乙基黄药的作用受阴极反应控制。由此，降低氧气的浓度会明显使阴极反应的极化率P_C增大而导致银矿物-乙基黄药作用的腐蚀电流下降，图 4-5 及图 4-6 证明了上述观点。从浮选意义上来说，适量的氧气对于捕收银矿物是必不可少的。

4.6 锌离子对银矿物及银矿物－捕收剂浮选体系腐蚀电化学影响的 Evans 图研究

由于湿法炼锌浸出渣中含有锌离子，因此，研究 Zn^{2+}对银矿物及银矿物－捕收剂浮选体系的腐蚀电化学行为的影响，对于了解 Zn^{2+}对浮选锌浸出渣中的银矿物的影响有积极的意义。

在 pH=5.20，0.5mol/L KNO_3介质中，改变 Zn^{2+}浓度，其对银矿物腐蚀影响

及 Ag-捕收剂作用影响的 Evans 图如图 4-7 及图 4-8。

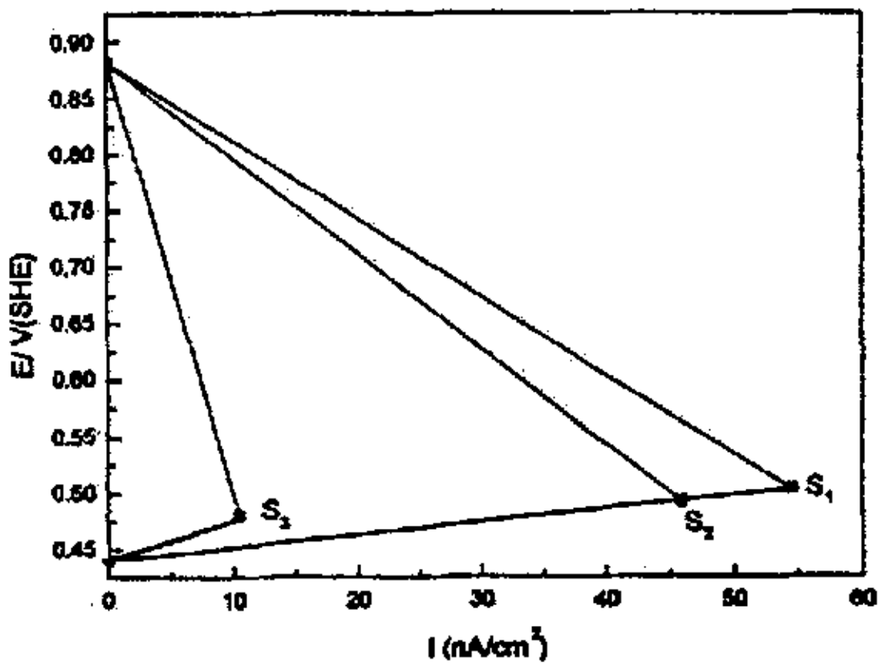


图 4-7　Zn^{2+}对自然银腐蚀

影响的 Evans 图

25℃，pH=5.20，0.5mol/L KNO_3

S_1：$[Zn^{2+}]$=2.5g/L，S_2：$[Zn^{2+}]$=5.0 g/L

S_3：$[Zn^{2+}]$=10.0 g/L。

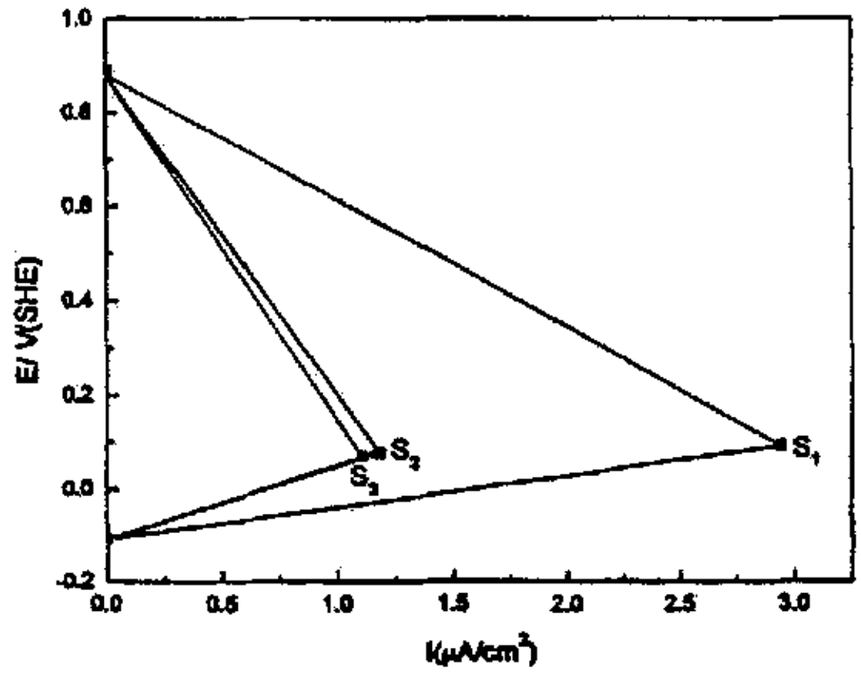


图 4-8　Zn^{2+}对 Ag-乙基黄药腐蚀

反应影响的 Evans 图

25℃，pH=5.20，0.5mol/L KNO_3

S_1：$[Zn^{2+}]$=2.5 g/L，S_2：$[Zn^{2+}]$=5.0 g/L

S3：$[Zn^{2+}]$=10.0 g/L。

由图 4-7 可见，自然银电极的腐蚀电流受 Zn^{2+}浓度的影响。随 Zn^{2+}浓度的增加，银的腐蚀电流下降，反应活性降低。

另外，从图 4-7 也可知，由于 Zn^{2+}能明显降低银的腐蚀电流，且随 Zn^{2+}浓度增大，混合电位向负方向移动，自然银腐蚀的阴极反应控制程度增加（即增大阴极极化率）。因此，Zn^{2+}对自然银电极腐蚀而言是一种阴极型抑制剂，对阴极过程起抑制作用。

由图 4-8 得知，自然银与乙基黄药反应的腐蚀电流受 Zn^{2+}浓度影响。随着 Zn^{2+}浓度增加，Ag-乙基黄药作用的腐蚀电流减少。Zn^{2+}阻碍 Ag 与乙基黄药反应。在浮选意义上来说，Zn^{2+}浓度的增加，会导致捕收剂对银的捕收能力下降。这与文献[95]报道在高浓度 Zn^{2+}存在下，锌浸出渣中自然银在浮选过程中基本未被捕收事实相符合。

4.7　银浸染闪锌矿物腐蚀极化图（Evans 图）研究

图 4-9 为闪锌矿、10^{-4}mol/L Ag^+浸染闪锌矿、10^{-2}mol/L Ag^+浸染闪锌矿在 pH＝5.20，0.5mol/L KNO_3 介质下的腐蚀 Evans 图。

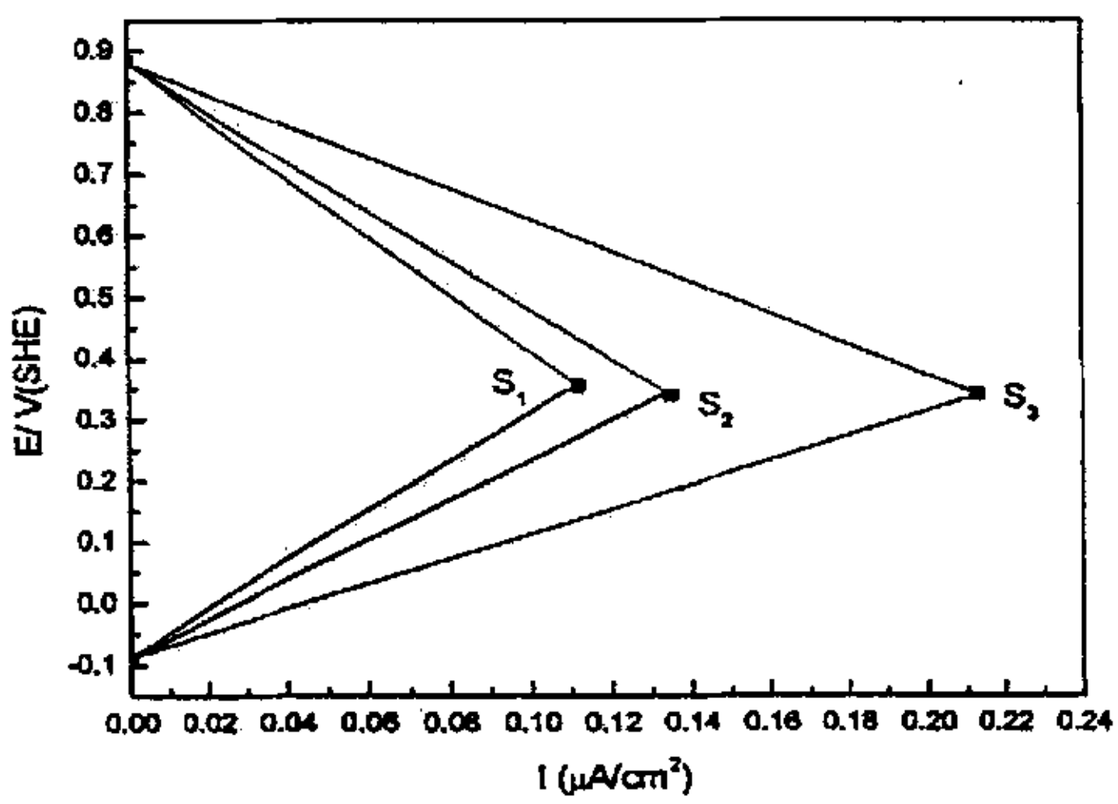


图 4-9　银浸染闪锌矿物腐蚀 Evans 图

25℃，pH=5.20，0.5mol/L KNO_3

S_1：闪锌矿；S_2：10^{-4}mol/L Ag^+浸染闪锌矿；S_3：10^{-2}mol/L Ag^+浸染闪锌矿

图 4-9 表明，在 pH=5.20，0.5mol/L KNO_3 介质中，上述矿物表面氧化速度的大小次序为：

10^{-2}mol/L Ag^+浸染闪锌矿＞10^{-4}mol/L Ag^+浸染闪锌矿＞闪锌矿

上述矿物氧化速度的次序原因在于 Ag^+在闪锌矿表面发生了如下反应：

$$2Ag^+ + ZnS \rightarrow Zn^{2+} + Ag_2S\text{（在 ZnS 表面）}$$

然后，在 ZnS 表面生成的 Ag_2S 又与 ZnS 构成原电池，它们之间会发生微电池的相互作用。静电位高的矿（Ag_2S）作为阴极，其溶解受到抑制，而静电位低的矿物（ZnS）作为阳极会发生溶解。因此，闪锌矿浸染 Ag^+后，闪锌矿表面氧化加剧，腐蚀速度增加，而且 Ag^+浓度越大，腐蚀也越大。

图 4-9 也表明，银浸染闪锌矿后能使闪锌矿的腐蚀电流增大，但腐蚀电位变化不太大。因此，Ag^+起混合型活化剂作用。

闪锌矿表面被 Ag^+浸染后，氧化速度加剧。这在浮选意义上来说，有利于阴

离子型捕收剂在闪锌矿表面吸附而有助于闪锌矿的浮选。这与文献报道[96]的事实相符合。

4.8 调整剂 NS-6 对银矿物-捕收剂作用的腐蚀 Evans 图研究

锌浸出渣中浮选银工艺的研究表明，调整剂 NS-6 能明显提高银的浮选回收率。本节从电化学腐蚀角度出发，研究 NS-6 对银矿物-捕收剂作用的影响。

图 4-10 为 pH=5.20，0.5mol/L KNO_3 条件下自然银与 NS-6 作用的 Evans 图。

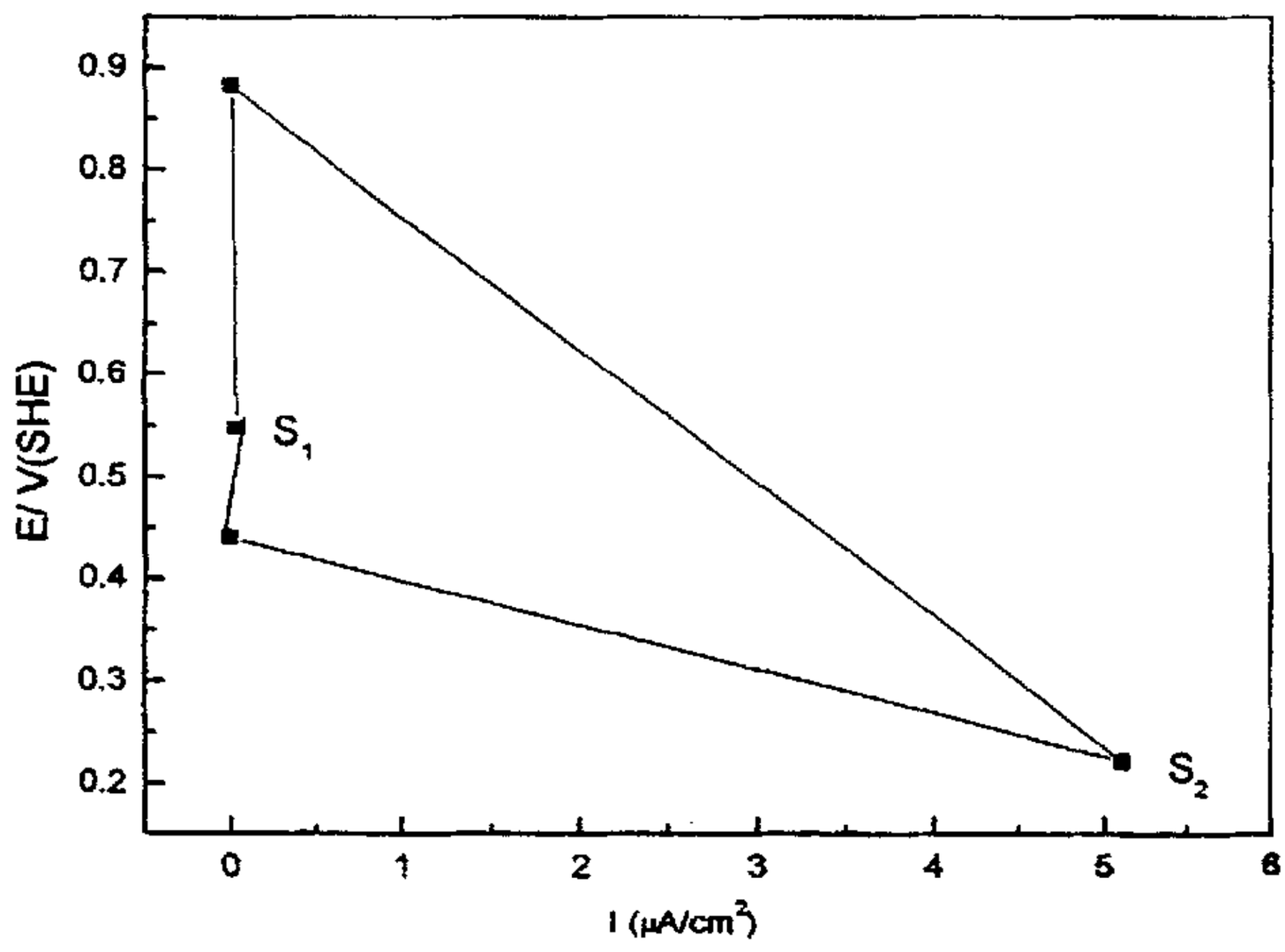


图 4-10 NS-6 对自然银腐蚀影响的 Evans 图

25℃，pH=5.20，0.5mol/L KNO_3 S_1：自然银；S_2：自然银＋1.43 g/L NS-6

图 4-10 表明，NS-6 对银矿腐蚀有明显促进作用，而且 NS-6 是一种阳极型活化剂。它起促进阳极反应的作用。

在 pH＝5.20，腐蚀介质 KNO_3 为 0.5mol/L，捕收剂乙基黄药、H-4 浓度为 10^{-4}mol/L 的条件下，调整剂 NS-6 对自然辉银-捕收剂腐蚀反应行为影响的 Evans 图分别见图 4-11 图、4-12。

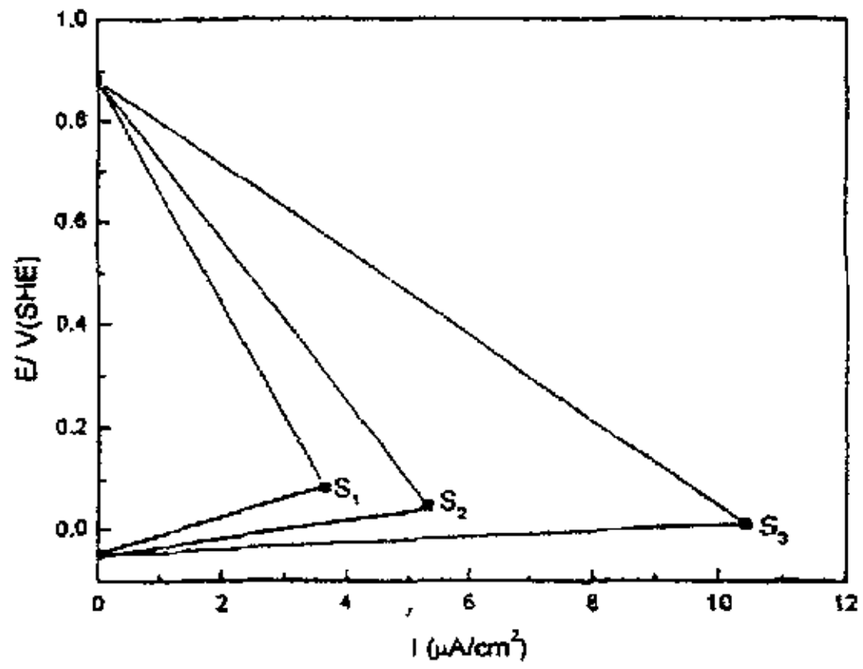


图 4-11　NS-6 对自然银-乙基黄药反应影响的 Evans 图

25℃，pH=5.20，0.5mol/L KNO_3

S_1：自然银＋10^{-4}mol/L 乙基黄药

S_2：自然银＋1.43 g/L NS-6＋10^{-4} mol/L 乙基黄药

S_3：自然银＋5.17 g/L NS-6＋10^{-4} mol/L 乙基黄药

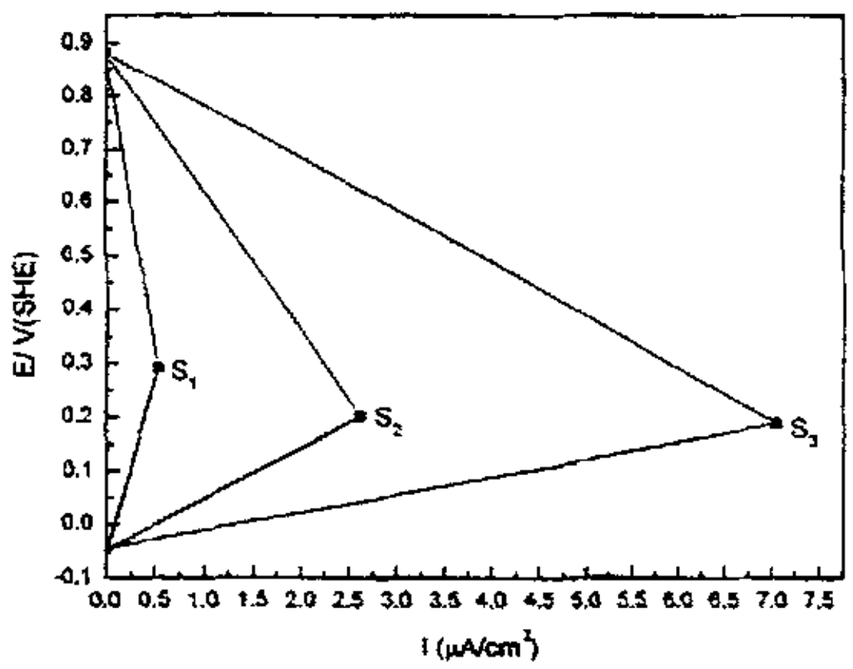


图 4-14　NS-6 对自然银-H-4 反应影响的 Evans 图

25℃，pH=5.20，0.5mol/L KNO_3

S_1：自然银＋10^{-4}mol/L H-4

S_2：自然银＋1.43 g/L NS-6＋10^{-4} mol/L H-4

S_3：自然银＋5.17 g/L NS-6＋10^{-4} mol/L H-4

图 4-11 及图 4-12 表明，除增大银矿物—捕收剂反应的腐蚀电流外，NS-6 也使混合电位负移。因此，调整剂 NS-6 是阳极型的活化剂，它促进银矿物-捕收剂的阳极反应。这在浮选意义上则有利于捕收剂与银矿物作用，有助于提高银浮选回收率。

4.9　调整剂（NS-6+$CuSO_4$）活化银矿物浮选作用模型分析

表 4-1 给出在加或不加调整剂（NS-6+$CuSO_4$）情况下锌浸出渣中各种银矿物的回收情况。

表 4-1　锌浸出渣中各种银矿物回收情况

银矿物回收率(%) 银矿 / 药剂	Ag_2S	Ag	Ag_2SO_4	AgCl	Ag_2O	Ag 分散于脉石
H-4	83.0	0	90.4	91.0	30.0	0
H-4＋NS-6＋$CuSO_4$	99.0	50.0	96.5	95.5	52.0	0.5

从表 4-1 中可见，加入调整剂 NS-6＋$CuSO_4$ 后，银矿物回收率有明显提高。因此，调整剂主要作用是改善了银矿物的可浮性，从而使锌浸出渣中银的回收率显著提高。

4.8 所做的研究表明，NS-6 是一种阳极型活化剂。它与阳极发生反应，减少阳极极化率。因此，可推测 NS-6 活化银矿物的浮选机理。

银盐类：

$$Ag^{+}+NS\text{-}6^{2-} \xrightarrow{Cu^{2+}} Ag(NS\text{-}6)_2^{3-} \xrightarrow{H^{+}} Ag_2S \xrightarrow{捕收剂} 上浮$$

辉银矿

$$Ag_2S+NS\text{-}6^{2-}+O_2+H_2O \xrightarrow{Cu^{2+}} Ag(NS\text{-}6)_2^{3-}+S^0 \xrightarrow{H^{+}} Ag_2S \xrightarrow{捕收剂} 上浮$$

自然银

$$Ag+NS\text{-}6^{2-}+O_2+H_2O \xrightarrow{Cu^{2+}} Ag(NS\text{-}6)_2^{3-} \xrightarrow{H^{+}} Ag_2S \xrightarrow{捕收剂} 上浮$$

可见，NS-6 与各种银矿物表面作用后的中间产物 $Ag(NS\text{-}6)_2^{3-}$ 在酸性条件下容易转化为易于浮选，而且不受 Zn^{2+} 干扰的辉银矿，从而改善了锌浸出渣中各种银矿物的表面可浮性质。因此，NS-6 有利于提高银回收率。

另外一种可能的机理是中间产物 $Ag(NS\text{-}6)_2^{3-}$ 与捕收剂直接发生反应而上浮，其反应式如下：

$$Ag(NS\text{-}6)_2^{3-}+H\text{-}4 \rightleftharpoons Ag\text{-}H\text{-}4+2NS\text{-}6^{2-} \qquad (4\text{-}13)$$

$$平衡常数\ K=\frac{[NS\text{-}6^{2-}]^2[Ag\text{-}H\text{-}4]}{[Ag(NS\text{-}6)_2^{3-}][H\text{-}4]}=\frac{[Ag^{+}][NS\text{-}6^{2-}]^2[Ag\text{-}H\text{-}4]}{[Ag^{+}][Ag(NS\text{-}6)_2^{3-}][H\text{-}4]}$$

$$\frac{1}{\beta_{Ag(NS-6)_2^{3-}}\cdot L_{Ag-H-4}}=\frac{1}{10^{13.46}\times 5.2\times 10^{-19}}=6.66\times 10^{4}$$

可见，此反应式的平衡常数较大。因此，以该反应而上浮的银是存在的。

4.10 本章小结

1）电化学腐蚀 Evans 图能直观，形象地阐述银矿物-捕收剂作用机理及 Zn^{2+} 影响规律。

2）银矿物-捕收剂作用的腐蚀电流 I_{corr} 大小可表征弱酸介质中银矿物与捕收剂作用的强弱。I_{corr} 越大，捕收剂对银矿物的捕收能力越强。因此，I_{corr} 反映了捕收剂的极性基活性大小。

3）银矿物与捕收剂的作用受氧气阴极还原反应控制，适量的氧气对于银矿物浮选是有利的；氮气气氛下，则不利于银矿物浮选。

4）调整剂电化学作用模型能较好地阐明锌离子对银矿物浮选的影响。Zn^{2+} 抑制自然银的反应活性，起阴极型抑制作用，不利于自然银浮选。

5）闪锌矿表面被 Ag^{+} 浸染后，Ag^{+} 起混合型活化作用，有利于捕收剂在矿物表面吸附而有助于闪锌矿浮选。

6）调整剂 NS-6 对银矿物起阳极型活化作用。

7）NS-6 改善银矿物表面可浮性而能提高银矿物的回收率。

第五章　锌浸渣中主要银矿物与捕收剂作用的电化学基础研究

5.1　实验材料与实验方法

电极：辉银矿、自然银、闪锌矿及银浸染闪锌矿（制备见 4.1）。

药剂：捕收剂乙基黄药为分析纯，H-4 为自制产品，支持电解质 KNO_3 为分析纯。

电化学测试方法：循环伏安法、恒电位法、恒电流法、交流阻抗法。

电化学测量以美国的 EG & G PARC 的 M270 及 M388 测量软件来完成。其中交流阻抗的测量频率范围为 10^5Hz～0.005Hz，高频域（10^5Hz～5Hz）以锁定技术完成，低频域（5Hz～0.005Hz）以快速富里叶变换技术完成。测试电路图如图 3-2 所示。

5.2　银矿物表面捕收剂疏水膜类型研究

5.2.1　热力学分析

硫化矿物表面生成的捕收剂疏水膜有两种：一种为捕收剂-金属盐，另一种为捕收剂二聚物。以下从热力学角度分析银矿物表面捕收剂疏水膜产物。

当用乙基黄原酸（EX^-）或丁铵黑药（DTP^-）浮选辉银矿、自然银时，捕收剂对上述两种银矿物的捕收作用可能涉及的反应如下：

$$Ag+EX^- \longrightarrow AgEX+e \qquad (5\text{-}1)$$

$$E_1=-0.301-0.0591\log[EX^-]$$

$$Ag_2S+2EX^- \longrightarrow 2AgEX+S^0+2e \qquad (5\text{-}2)$$

$$E_2=-0.0920-0.0591\log[EX^-]$$

$$Ag_2S+DTP^- \longrightarrow 2AgDTP+S^0+2e \qquad (5\text{-}3)$$

$$E_3=-0.0725-0.0591\log[DTP^-]$$

$$2EX^- \rightleftharpoons (EX)_2+2e \quad (5\text{-}4)$$

$$E_4=-0.06-0.0591\ \log[EX^-]$$

$$2DTP^- \rightleftharpoons (DTP)_2+2e \quad (5\text{-}5)$$

$$E_5=0.122-0.0591\ \log[DTP^-]$$

考虑反应式（5-4）与（5-1）式、（5-2）式，（5-5）式与（5-3）式之间的析出电位的大小：

$E_4-E_1=0.241V>0$，$E_4>E_1$，$E_4-E_2=0.0320V>0$，$E_4>E_2$，$E_5-E_3=0.195V>0$，$E_5>E_3$。

由此可见，乙基黄药与银矿物反应生成疏水产物乙基黄原酸银 AgEX 的电位总是低于乙基黄药的氧化电位。因此，乙基黄药在银矿物表面优先生成捕收剂-金属盐产物 AgEX，而不生成捕收剂二聚物$(EX)_2$。同样，丁铵黑药与辉银矿反应生成疏水产物为捕收剂-金属盐 AgDTP。

5.2.2 半导体能带理论分析

锌浸出渣中常见银矿物的能级数据见表 5-1。

表 5-1 锌浸出渣中常见银矿物的能级（eV）

银矿物	辉银矿[97]	自然银[98]	角银矿[99]	氧化银[100]
价带	−0.4	0.19	−0.12	−0.05
导带	−0.05		0.15	0.04
费米能级	−0.17	0.19	0.02	−0.01

从表 5-1 可见，表中所列的银矿物（除自然银外）的禁带宽度较小，属于半导体矿物，而且费米能级高。

常见的硫化矿物捕收剂乙基黄药(EX^-)的最高电子占据轨道的能量 HOMO 为−3.299eV，丁基铵黑药 DTP^-的 HOMO 为−3.76eV。这两种捕收剂的最高电子占据轨道的能量 HOMO 比表 5-1 中所列银矿物的价带、导带的能量都低。因此，捕收剂离子不能向银矿物表面转移电子，故不能在银矿物表面形成捕收剂二聚物。由于银矿物的费米能级高，易失去电子在银矿物表面发生捕收剂-银盐反应。因此，锌浸出渣中银矿物与捕收剂的反应产物应为捕收剂-银盐。

另据 Gerischer 推导[101]，电极的费米能级 E_F 与电极电势 Vredox（氧化还原电势）之间的关系为：

$$E_F=-e_0V_{redox}+E_F\ (SHE，真空) \quad (5\text{-}6)$$

IUPAC 建议[102]，水溶液中的标准氢电极在 298.15K 的绝对电势为 4.44eV。因此：

$$E_F = -e_0 V_{redox} - 4.44eV \qquad (5\text{-}7)$$

对于自然银电极，当溶液中乙基黄药浓度为 4.00×10^{-3}mol/L 时，据（5-1）式，$V_{Ag/AgEX}$=－0.16V。因此，E_F（Ag 电极）=0.16－4.44=－4.26eV。而据（5-4）式，乙基双黄药$(EX)_2$电对的$V_{EX^-/(EX)_2}$=0.0847V，因此，$E_F(EX^-/(EX)_2)$=－0.0847－4.44=－4.525eV。由上述数据可见，E_F（Ag）＞$E_F(EX^-/(EX)_2)$，乙基黄药的电子不能向银表面转移，因此，乙基黄药在自然银表面形成乙基黄原酸银。

同样，对于辉银矿与 4.00×10^{-3}mol/L 的乙基黄药、4.00×10^{-3}mol/L 的丁铵黑药作用时，也可以按上述方法计算，其结果见表 5-2。

表 5-2　辉银矿与 4.00×10^{-3}mol/L 乙基黄药、丁铵黑药反应的能级

EX^-	$V_{Ag_2S/AgEX}$=0.0497V	$E_F(Ag_2S)$=－4.500eV	$E_F(EX^-/(EX)_2)$=－4.525eV
DTP^-	$V_{Ag_2S/AgDTP}$=0.0692V	$E_F(Ag_2S)$=－4.509eV	$E_F(DTP^-/(DTP)_2)$=－4.704eV

由表 5-2 中的数据可知，$E_F(Ag_2S)$＞$E_F(EX^-/(EX)_2)$，$E_F(Ag_2S)$ ＞ $E_F(DTP^-/(DTP)_2)$。因此，辉银矿与乙基黄药、丁铵黑药反应的疏水膜属于捕收剂-银盐。

5.2.3　银矿物与捕收剂反应的红外光谱研究

图 5-1 为辉银矿、自然银与 1.00×10^{-4}mol/L 乙基黄药作用的红外光谱图。

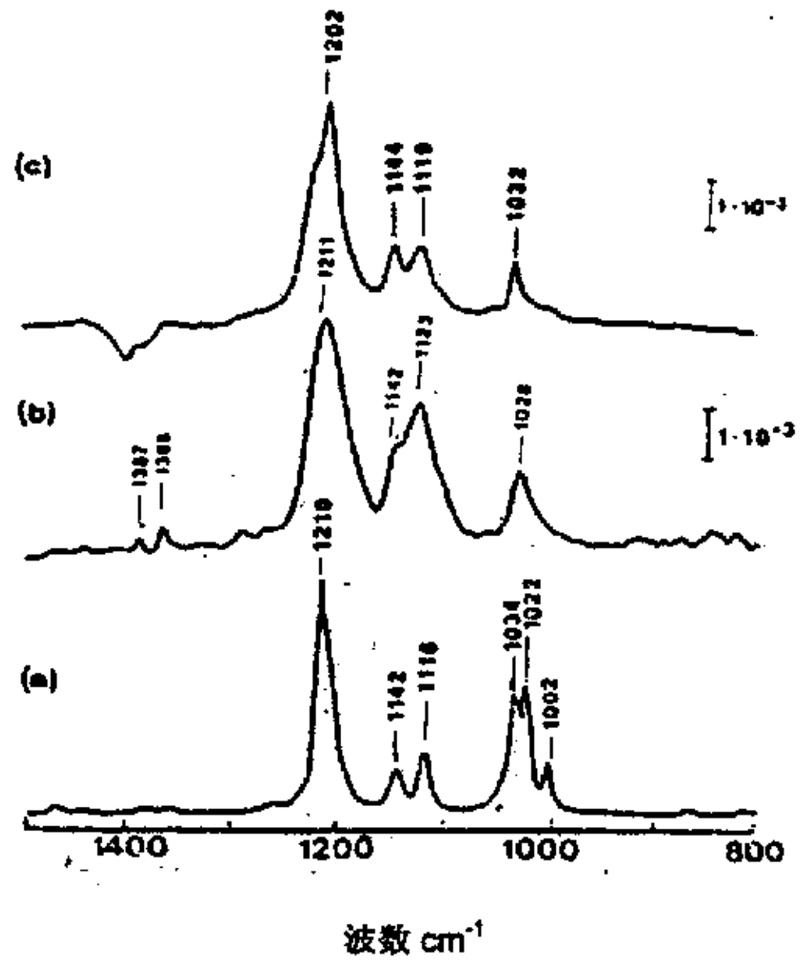


图 5-1 银矿物与乙基黄药作用的红外光谱图

(a)：AgEX，(b)：Ag_2S 与 EX^-反应，(c)：Ag 与 EX^-反应

25℃，$[EX^-]=10^{-4}$mol/L，pH=5.20

图 5-1 中的（a）为纯 AgEX 的红外光谱图。1200cm^{-1} 是 C—O—C，S—C—S 基团非对称伸展振动引起的；999—1032cm^{-1} 为 S—C—S 基团的伸展振动导致的。

该图中的（b）为辉银矿与乙基黄药作用的红外光谱图。图中峰的位置与 AgEX 谱图非常相似，可以认为，辉银矿与乙基黄药溶液作用时，在银表面形成了 Ag(I)EX。

同理，根据对该图中（c）的分析，可以确定自然银与乙基黄药作用的产物也是 Ag(I)EX。

5.3 银矿物-捕收剂相互作用的循环伏安曲线

为深入研究辉银矿、自然银与捕收剂相互作用的机理，对银矿物-捕收剂在 pH=5.20，电位在－0.5～0.20V（SHE）之间进行循环伏安法研究。

5.3.1 银矿物-捕收剂循环伏安曲线

图 5-2 为自然银在 pH=5.20 中与 4×10^{-3}mol/L 乙基黄药作用的循环伏安曲线。

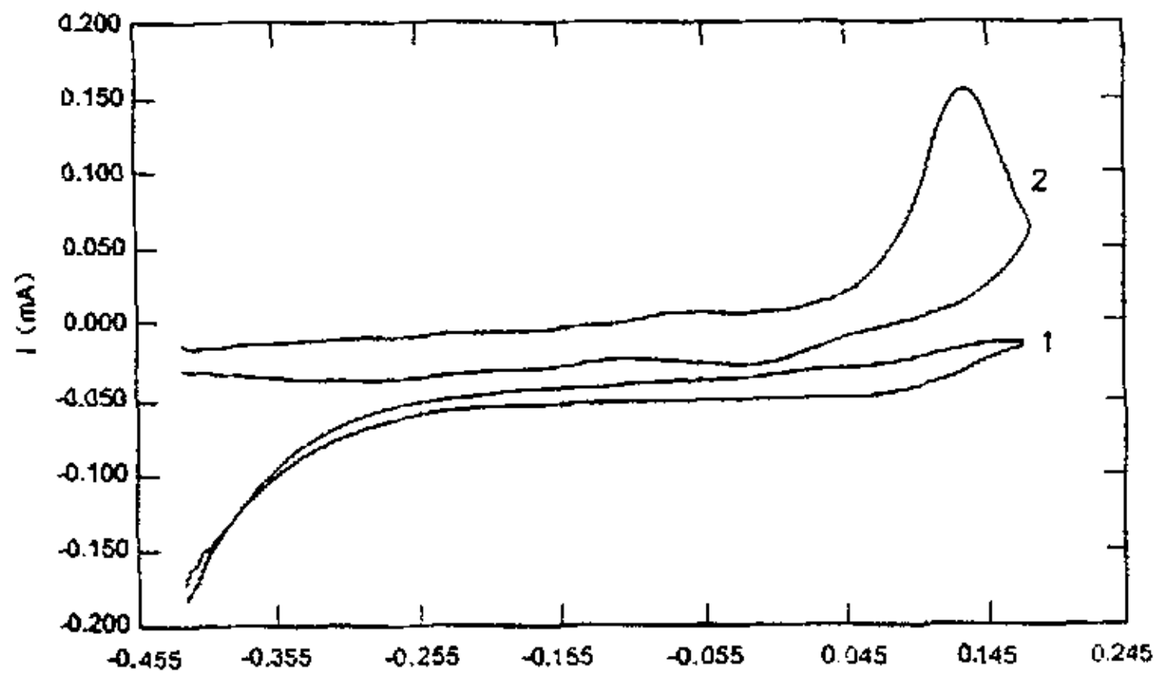


图 5-2 自然银与乙基黄药作用的循环伏安曲线

25℃，pH=5.20，0.5mol/L KNO_3，扫描速度 20mV/s，[EX^-]=4×10^{-3}mol/L

1：自然银　　2：自然银+EX^-

由图 5-2 可见，在阳极反应开始形成乙基黄药-银盐主峰之前，约在－0.14 伏

（SHE）存在一个乙基黄药在银表面形成的化学吸附峰，其反应式如下：

$$EX^- \rightarrow EX_{ads}+e^- \quad (5\text{-}8)$$

在 0.045 伏（SHE）形成乙基黄原酸银主峰的反应式如下：

$$Ag+EX^- \rightarrow AgEX+e \quad (5\text{-}9)$$

当阴极还原时，这两个阳极峰相应被还原而形成两个还原峰。但逆向扫描时的阴极峰电流并未等幅于阳极峰电流，这说明在矿物表面形成的产物 AgEX 在阴极还原过程中并未完全还原。

图 5-3 是辉银矿在 pH=5.20 中与乙基黄药作用的循环伏安曲线。在约 0 伏（SHE）形成乙基黄原酸银主峰的反应式如下：

$$Ag_2S+2EX^- \rightarrow 2AgEX+S^0+2e^- \quad (5\text{-}10)$$

该反应的热力学电位对应于$[EX^-]=4\times10^{-3}$mol/L 时，为 0.050 伏（SHE），与图中的阳极反应起始氧化电位相符合。

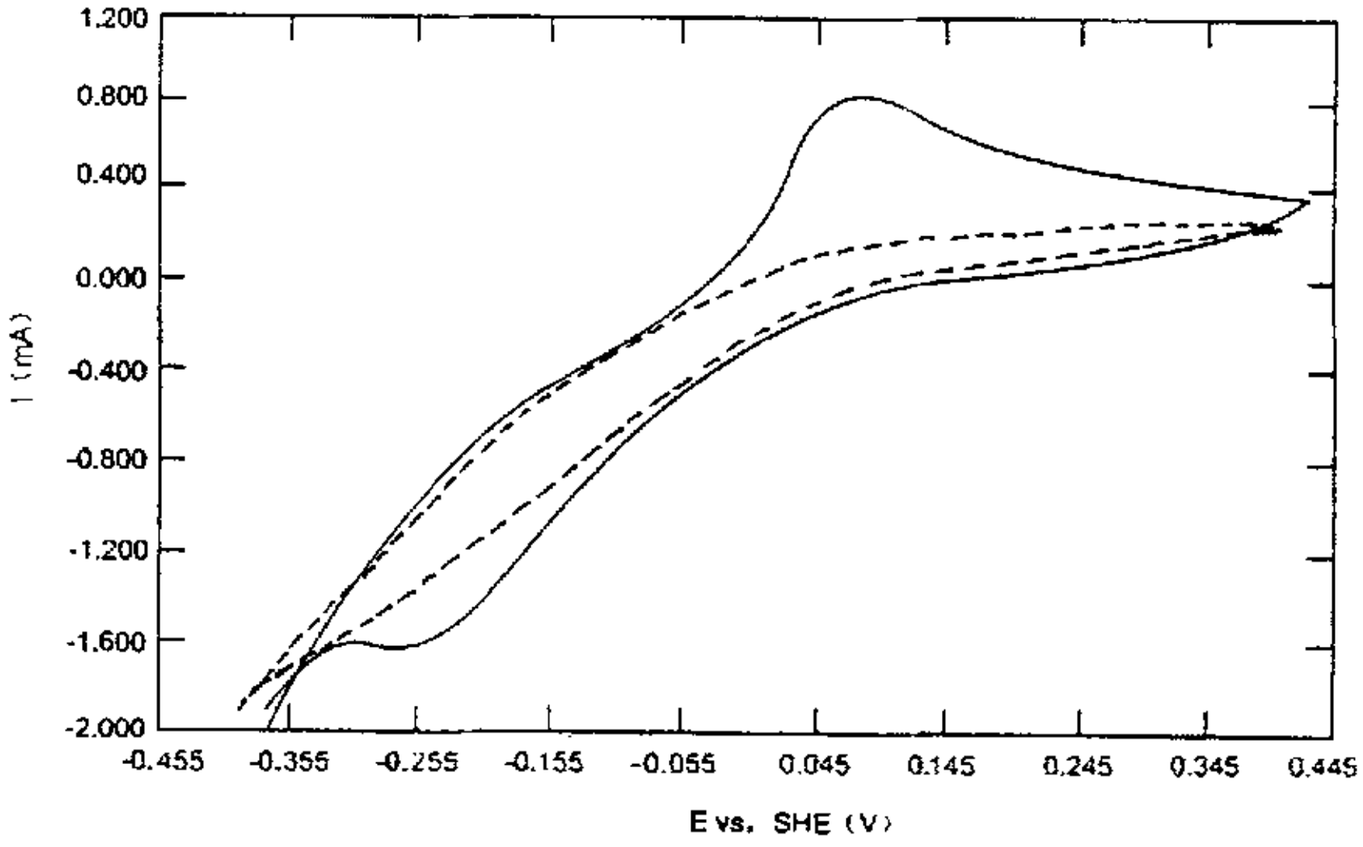


图 5-3 辉银矿与乙基黄药作用的循环伏安曲线

25℃，pH=5.20，0.5mol/L KNO_3，扫描速度 20mV/s，$[EX^-]=4\times10^{-3}$mol/L

……辉银矿，——辉银矿+4×10^{-3}mol/L $[EX^-]$

图 5-4 为辉银矿与 4.00×10^{-3}mol/L H-4 在 pH=5.20 介质中的循环伏安曲线。

图中显示，辉银矿与 H-4 在约 0.2V（SHE）发生如下的阳极峰反应：

$$Ag_2S+2H\text{-}4 \rightarrow 2AgH\text{-}4+S^0+2e \quad (5\text{-}11)$$

当阴极还原时，相应阳极峰被还原而形成阴极峰。从图中可见，阳极峰与阴极峰的电流值并不相等。因此，该反应是不可逆的反应。

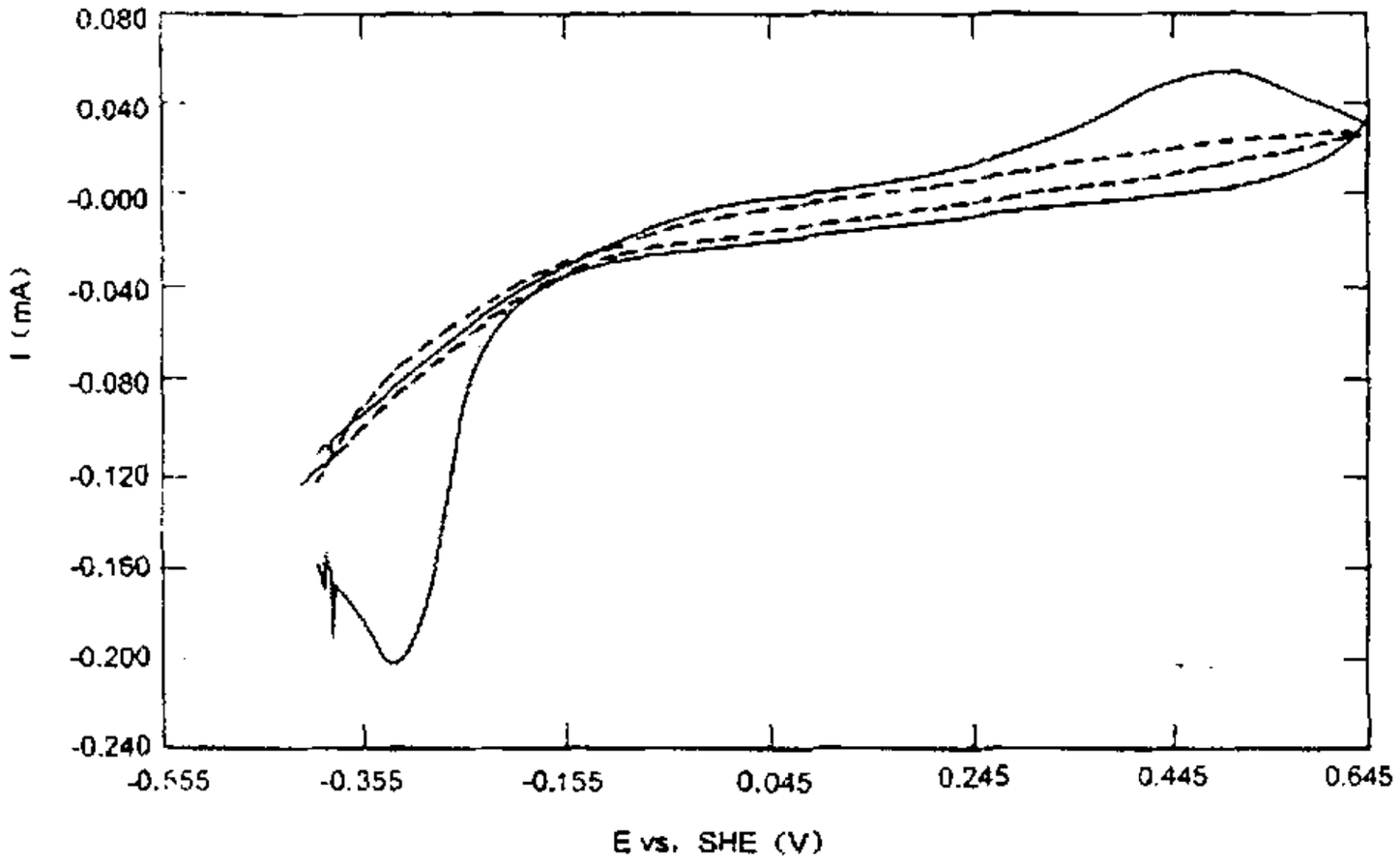


图 5-4 辉银矿与 H-4 作用的循环伏安曲线

25℃，pH=5.20，0.5mol/L KNO_3，扫描速度 20mV/s，[H-4]=4×10^{-3}mol/L

……辉银矿，——辉银矿+4×10^{-3}mol/L H-4

5.3.2 闪锌矿及银浸染闪锌矿与捕收剂作用的循环伏安法研究

图 5-5 及图 5-6 分别是闪锌矿、10^{-4}mol/L Ag^{+}浸染闪锌矿与 5×10^{-3}mol/LH-4 在 pH=5.20，0.5mol/L KNO_3 介质中反应的循环伏安图。

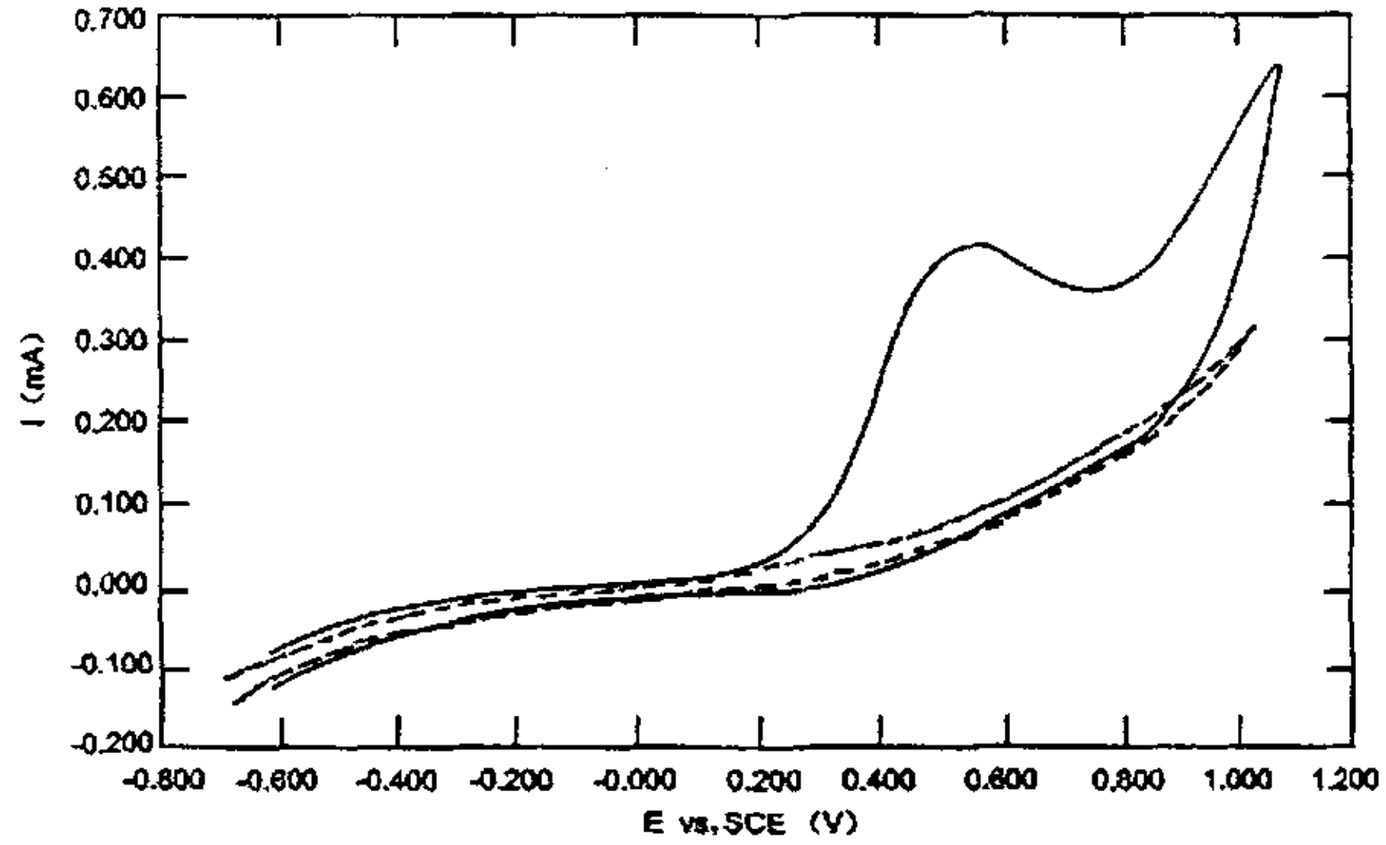


图 5-5 闪锌矿与 5×10^{-3}mol/L H-4 作用的循环伏安曲线

25℃，pH=5.20，0.5mol/L KNO_3，扫描速度 20mV/s，[H-4]=5×10^{-3}mol/L

……闪锌矿，——闪锌矿+5×10^{-3}mol/L H-4

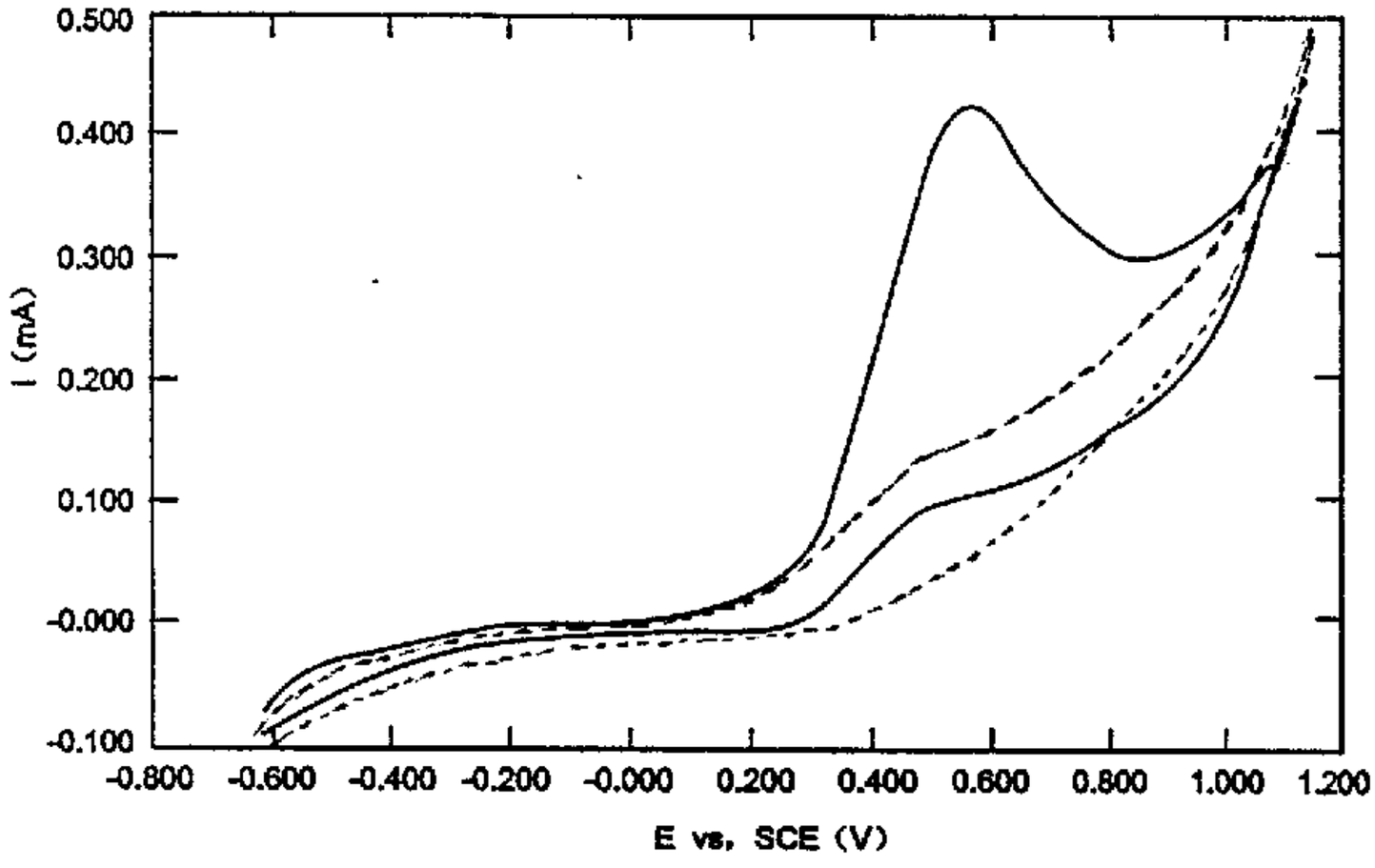


图 5-6　10^{-4}mol/LAg^{+}浸染闪锌矿与 5×10^{-3}mol/L H-4 作用的循环伏安曲线

25℃，pH=5.20，0.5mol/L KNO_3，扫描速度 20mV/s，[H-4]=5×10^{-3}mol/L

……10^{-4}mol/LAg^{+}浸染闪锌矿，——10^{-4}mol/LAg^{+}浸染闪锌矿+5×10^{-3}mol/L H-4

上述图显示，由于 Ag^{+}的存在，银浸染闪锌矿与 H-4 反应的阳极峰电流密度比闪锌矿的增加；反应的初始电位也比闪锌矿的负。因此，在浮选意义上银浸染闪锌矿的浮选活性较闪锌矿好。

5.4　银矿物与捕收剂作用的恒电位、恒电流法研究

对不同的矿物，捕收剂与之反应形成的疏水产物不尽相同，而且疏水产物的覆盖厚度、稳定性也不尽相同。以下针对银矿物做这些方面的研究。

5.4.1　银矿物与乙基黄药作用的恒电位法研究

在乙基黄药浓度为 4×10^{-3}mol/L，pH=5.20 的水溶液中，对银矿物电极进行恒电位阶跃实验，所得的电量一时间曲线如图 5-7 所示。

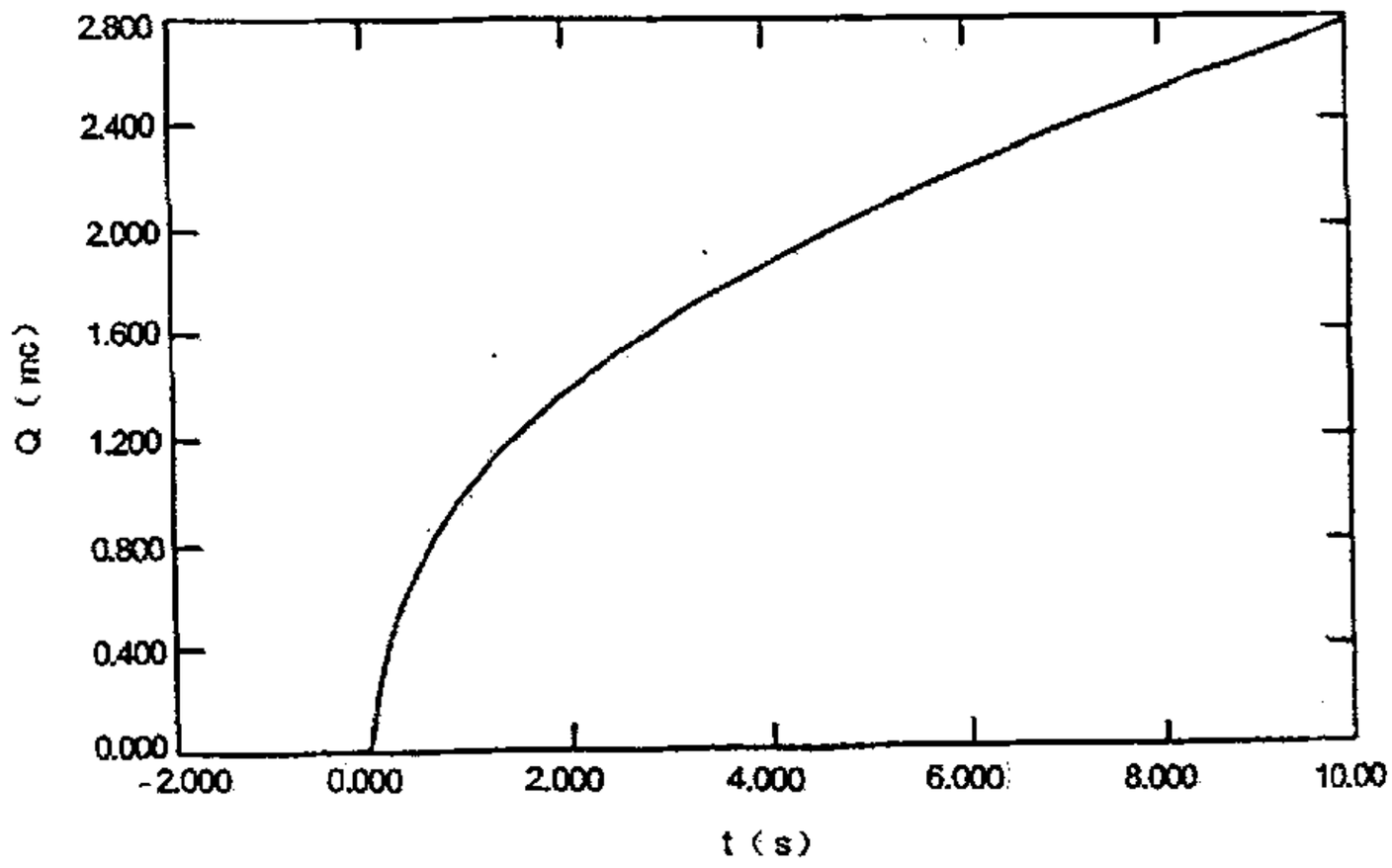


图 5-7　辉银矿与乙基黄药作用的恒电位价跃——电量与时间关系

25℃，pH=5.20，0.5mol/L KNO_3，$[EX^-]=4\times10^{-3}$mol/L

当阶跃时间为 10 秒时，辉银矿表面通过的电量为 $Qa=28.00C/m^2$。

辉银矿具有赤铜矿型结构，且辉银矿的晶格参数为 4.89Å。一个乙基黄原酸银 AgEX 单分子层在电极表面形成所需要的电量为 $1.341C/m^2$。假设电极的粗糙度为 4，则乙基黄药在辉银矿表面形成约 5 个分子层。

5.4.2　银矿物电极表面捕收剂产物的电化学还原动力学研究

控制电流的暂态技术是研究电极表面覆盖层和表面转化过程的重要方法。本节用该方法研究辉银矿与乙基黄药反应产物乙基黄原酸银的稳定性。

5.4.2.1　银矿物表面乙基黄原酸银 AgEX 电化学还原动力学研究

在 pH=5.20，乙基黄药浓度为 4×10^{-3}mol/L 的溶液中采用恒电位阶跃法，使得辉银矿电极表面形成 AgEX。然后在电流密度 $i=6.00A/m^2$ 的恒电流条件下进行电流阶跃实验，结果见图 5-8。该图表示 AgEX 电化学还原时，电位随时间的变化关系。

从图 5.8 中可以求出过渡时间为 4.4 秒。在过渡时间内通过的电量 Q_C 为：

$$Q_C=i_k\cdot\tau_0=600\times4.4=2640\ \mu C/cm^2=26.40C/m^2$$

前面 5.4.1 中的研究结果：AgEX 生成所需电量 $Qa=28.00\ C/m^2$。Qc 与 Qa 的比值为：

$$\frac{Q_C}{Q_a}\times100\%=\frac{26.40}{28.00}\times100\%=94.28\%$$

这表明，辉银矿电极表面的乙基黄原酸银 AgEX 在该电极表面吸附牢固，94.28%的 AgEX 只能以法拉弟方式在电极表面解脱。

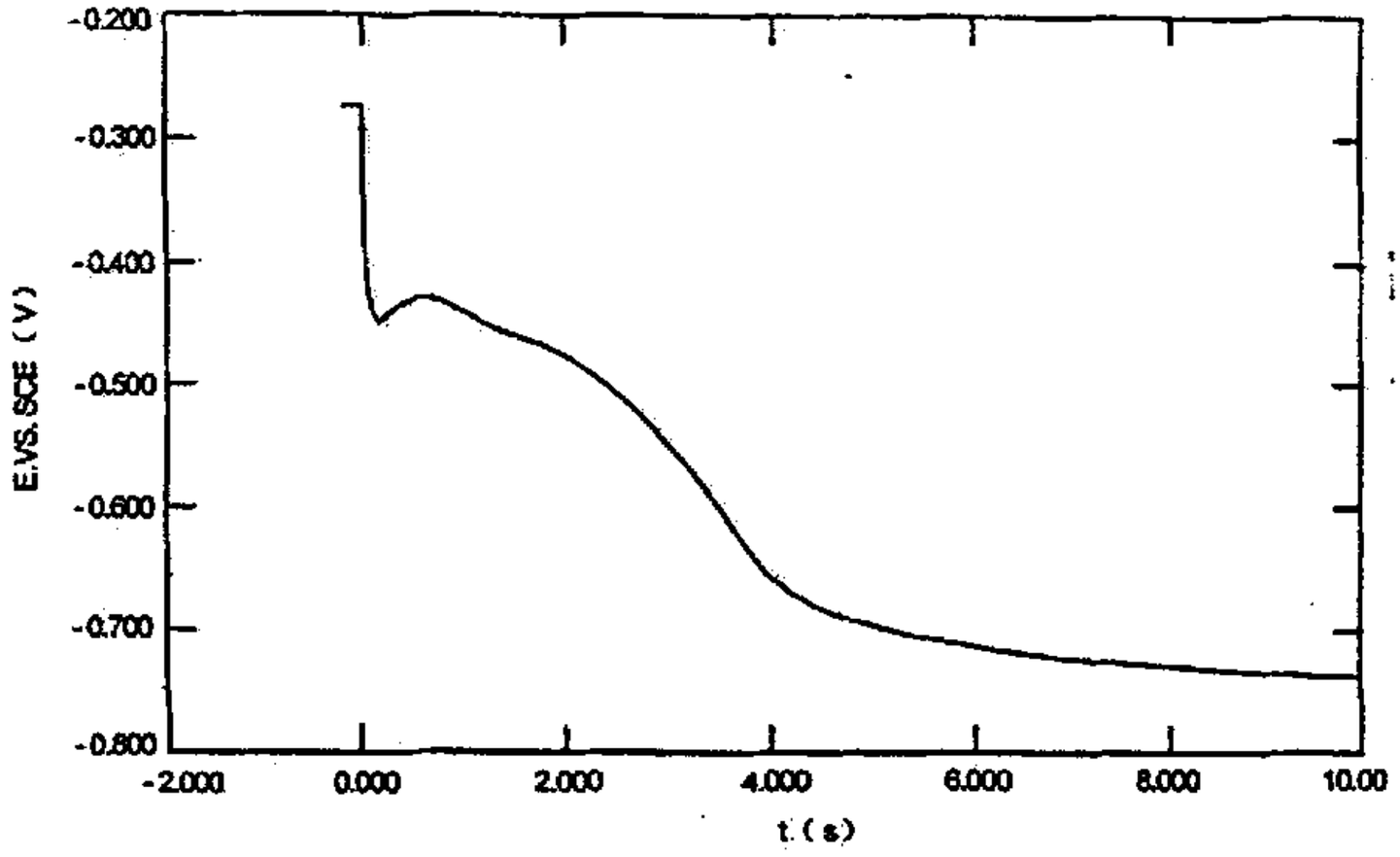


图 5-8　表面覆盖有 AgEX 的辉银矿电极恒电流极化时的电位 E 与时间 t 的关系

25℃，pH=5.20，0.5mol/L KNO_3，$[EX^-]=4\times10^{-3}$mol/L，$I=-6.00$ A/m²

5.4.2.2　银矿物表面乙基黄原酸银电化学还原动力学方程及参数

银矿物电极上的乙基黄原酸银 AgEX 电化学还原是一个不可逆电极过程，存在阴极过电位 η_k。

对于一个简单电荷传递反应的不可逆电极反应：

$$O+ne\rightarrow R \tag{5-12}$$

如果忽略反应物质的电迁移、对流，只存在扩散引起的浓度变化，则在恒电流极化时可推导出反应物浓度与极化时间的关系[103]：

$$C_0(o,\ t)=C_0^o\left(1-\sqrt{\frac{t}{\tau_o}}\right) \tag{5-13}$$

式中，$C_0(o,\ t)$为反应物 o 在电极表面 t 时间的浓度；C_0^o 为反应物的初始浓度；τ_0 为过渡时间。

对于银矿物电极表面产物 AgEX 的电化学还原，反应物的初始浓度即为 AgEX 覆盖率（θ）。随着恒电流还原极化的进行，银矿物电极表面上的 AgEX 逐步还原，θ值也逐步减小，直至 $t=\tau_0$ 时，$\theta=0$。因而恒电流极化时，银矿物表面的 AgEX 量可以表达如下：

$$\theta_0(o,t)=\theta_0^{\circ}(1-\sqrt{\frac{t}{\tau_0}}) \qquad (5\text{-}14)$$

对于存在电化学极化和浓差极化的不可逆电极反应，则电化学反应电流与过电位之间存在如下关系[103]：

$$i_k=i_0\frac{c_0(o,t)}{C_0^o}\exp(\frac{anF\eta_k}{RT}) \qquad (5\text{-}15)$$

式中，i_k 为电化学反应电流；i_0 为交换电流；α 为传递系数；η_k 为过电位；n 为电极反应的电荷数；F 为法拉第常数；R 为热力学常数；T 为绝对温标。把（5-14）式代入（5-15）式可得：

$$\eta_k=\frac{2.303RT}{anF}\log\frac{i_k}{i_0}-\frac{2.303}{anF}\log(1-\sqrt{\frac{t}{\tau_0}}) \qquad (5\text{-}16)$$

从上式可知，η_k 与 $\log(1-\sqrt{\frac{t}{\tau_0}})$ 为线性关系，从直线的斜率和截距可以求出电极反应的动力学参数：交换电流密度 i_0 和传递系数 α。

对辉银矿所属的图 5-8 的数据进行转换，得图 5-9 所示的 η_k 与 $\log(1-\sqrt{\frac{t}{\tau_0}})$ 的直线关系。直线的斜率和截距分别为－0.233，0.207。因此，辉银矿电极表面 AgEX 还原的动力学方程为：

$$\eta_k=0.207-0.233\log(1-\sqrt{\frac{t}{\tau_0}}) \qquad (5\text{-}17)$$

由（5-16）式及（5-17）式可求出辉银矿电极上 AgEX 电化学还原的动力学参数如下：

$$\alpha=0.127$$

$$i_0=77.36\,\mu A/cm^2=0.7736A/m^2$$

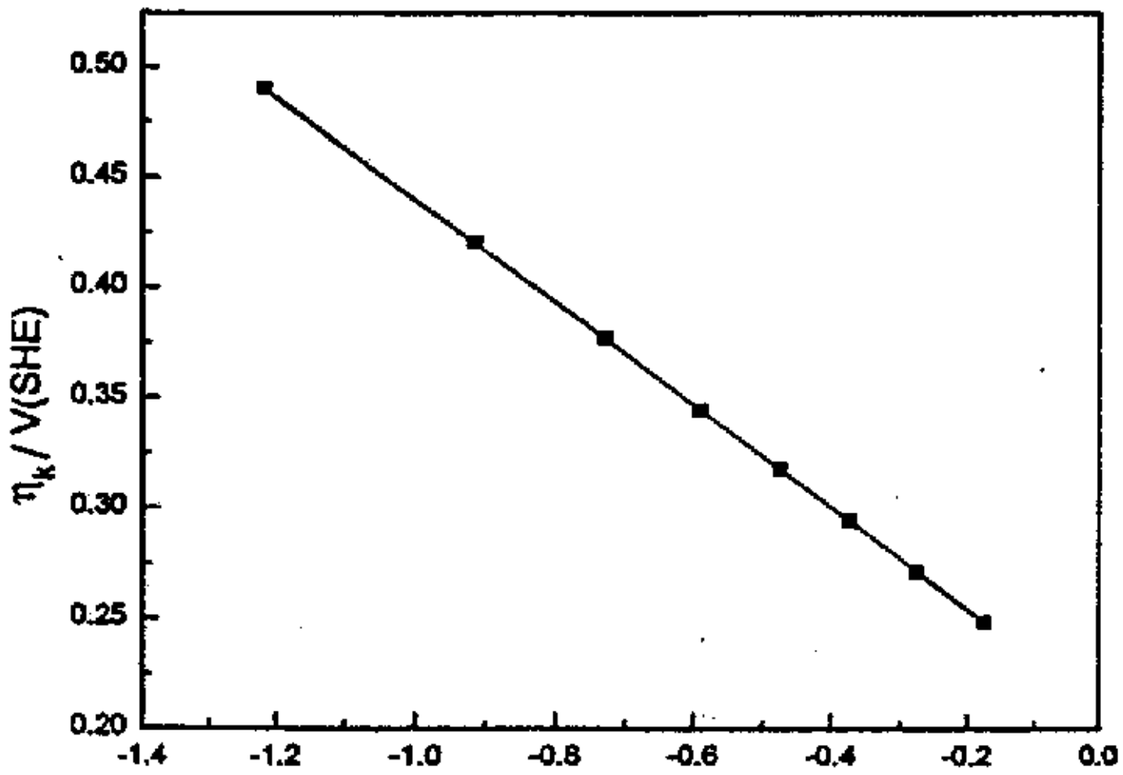


图 5-9　表面覆盖有 AgEX 的辉银矿电极恒电流极化时 η_k 与 $\log(1-\sqrt{\frac{t}{\tau_0}})$ 关系

25℃，pH=5.20，0.5mol/L KNO_3，I=—600μA/cm^2 =—6.00A/m^2

上述研究表明，辉银矿电极表面上的 AgEX 电化学还原的过电位在 207mV 上，AgEX 热力学还原电位为 49.72mV。在动力学上要使辉银矿表面 AgEX 还原的电位必须小于—157.3mV。在浮选意义上来说，辉银矿只有在较强还原矿浆电位下才失去可浮性。

5.5　银矿物与捕收剂反应的交流阻抗研究

电极交流阻抗实验是控制电极电流（或电位）使之按正弦波规律随时间而变化，同时测量作为其响应的电极电位（或电流）随时间的变化规律，后者经常从直接测量电极的交流阻抗来代替，进行计算各种电极参数。该技术具有如下特点：（1）对电极电位的干扰幅度较小而且呈正弦波式的周期性变化，所以不至引起浓差极化的积累性发展，电极的表面状态也不会发生明显改变，实验的重现性好。（2）若电极原处平衡电位，则较小的过电位下的电流与电位呈线性关系，这就使动力学的数学处理大为简化。（3）交流阻抗技术是研究电极表面及界面过程的最有效的方法之一。利用该技术可以获取有关矿物/溶液界面的更多信息。

以下采用交流阻抗技术研究银矿物与捕收剂乙基黄药、H-4 的反应机理。

5.5.1 辉银矿与乙基黄药作用的交流阻抗研究

图 5-10 为 pH=5.20，0.5mol/L KNO_3 介质下辉银矿电极与不同浓度的乙基黄药作用的交流阻抗图谱。

由图 5-10 可见，辉银矿在腐蚀电位下的氧化阻抗复数平面图为一条直线。此特征是判断浓差极化的理论依据，因此，辉银矿在 pH=5.20，0.5mol/L KNO_3 介质的腐蚀属于扩散控制。

从图 5-10 中可知，辉银矿与乙基黄药反应的交流阻抗复数平面图为半圆形。由此可推测辉银矿与乙基黄药的反应属电化学控制。

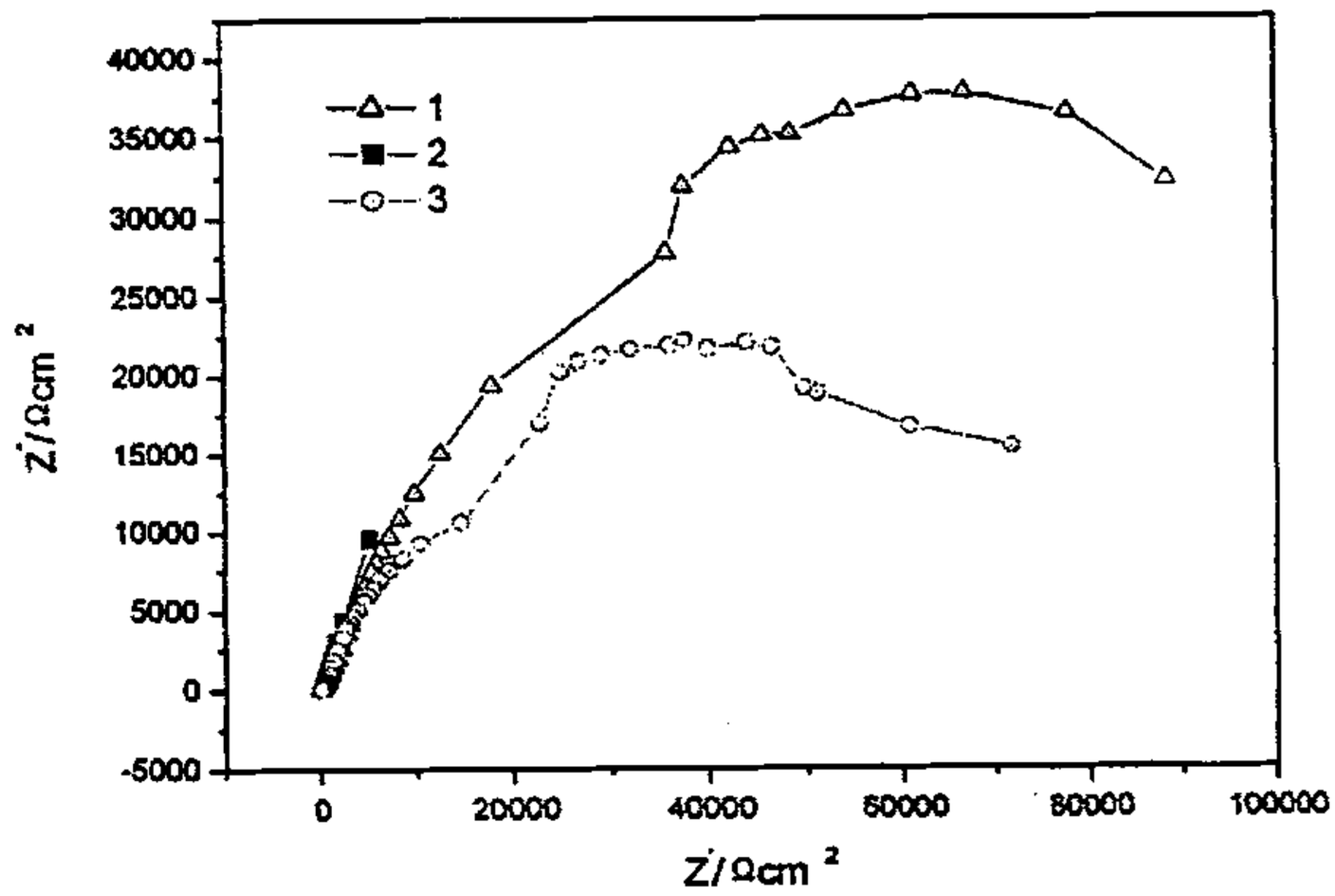


图 5-10 辉银矿与不同浓度乙基黄药反应的交流阻抗复数平面图

25℃，pH=5.20，0.5mol/L KNO_3

1：$[EX^-]=4\times10^{-3}$mol/L，2：$[EX^-]=0$，3：$[EX^-]=10^{-3}$mol/L

由图 5-10 中看出，辉银矿与乙基黄药反应的复数阻抗图显示两个阻抗圈。它表明，这是一个有吸附性中间产物电极反应的复数阻抗图。高频部分的电容圈是双电层电容和电化学反应步骤电阻的贡献，低频部分的电容圈则是吸附性中间产物的贡献。因此，辉银矿与乙基黄药的电极反应为：

$$EX^- - e \longrightarrow EX_{ads} \qquad (5\text{-}18)$$

$$Ag_2S+2EX_{ads} \longrightarrow 2AgEX \tag{5-19}$$

即 EX^-先从溶液内部扩散到电极， 然后吸附在电极表面。 吸附在电极表面的EX^-才进行电化学反应。

5.5.2 辉银矿与 H-4 反应的交流阻抗研究

图 5-11 为腐蚀电位下，溶液的 pH=5.20，0.5mol/L KNO_3 介质中，辉银矿与 H-4 反应的交流阻抗图谱。

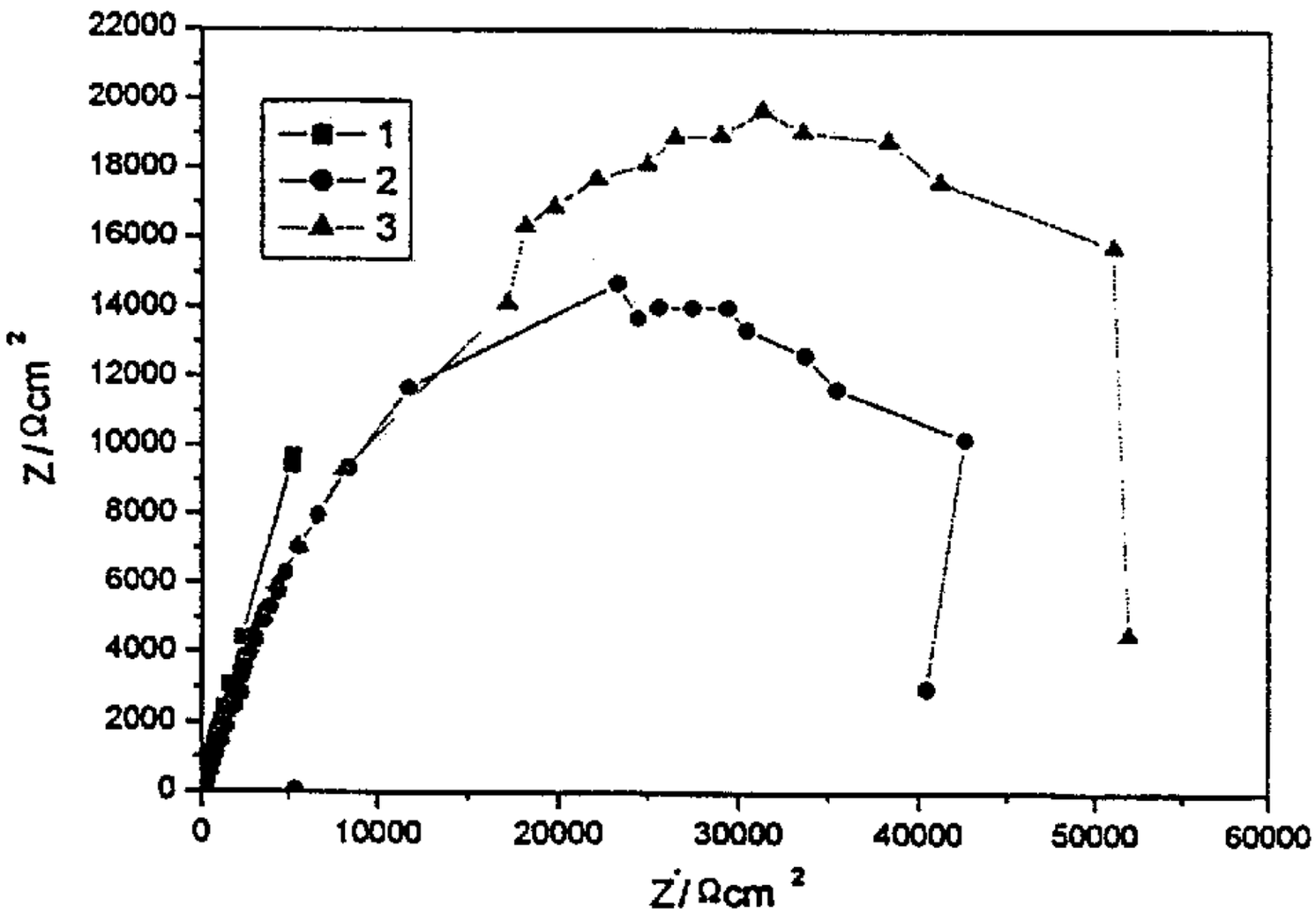


图 5-11 辉银矿在腐蚀电位下与 H-4 反应的交流阻抗复数平面图

25℃，pH=5.20，0.5mol/L KNO_3

1：辉银矿，2：[H-4]=10^{-3}mol/L，3：[H-4]=5×10^{-4}mol/L

图 5-11 表明，辉银矿与 H-4 的反应属电化学控制。图 5-11 也表明，随 H-4 浓度增加，界面反应电阻 R_t 值减少。因此，H-4 浓度的增加，H-4 与矿物作用的反应程度增加。

图 5-11 显示，辉银矿与 H-4 作用是一个实部收缩的半圆，这是含有吸附型阻抗体系的特征图。当表征吸附过程的时间常数 τ 与电极反应的时间常数 R_tC_d 值接近时，表征吸附过程的容抗弧将逐渐萎缩与表征电化学反应的容抗弧叠合，直至最终出现一个变形的容抗弧，或称实部收缩的半圆。

捕收剂与硫化矿物作用的电极过程比较复杂，常受吸脱附、前置或后继化学反应等控制，加之捕收剂结构及固相疏水产物生成的影响等，使电极系统的等效电路较为复杂。复数阻抗平面轨迹可能存在于各个象限中，并呈现各种形状。

5.6 银矿物与捕收剂作用的微分电容研究

双电层微分电容 C_d 的公式如下：

$$C_d=\frac{1}{9\times10^5}\cdot\frac{\varepsilon S}{4\pi d} \tag{5-20}$$

式中 ε 为介电常数；S 为电极表面积（cm^2）；d 为双电层间的距离（cm）；C_d 为双电层微分电容（$\mu F/cm^2$）。

当捕收剂与矿物电极发生吸附作用后，其表面双电层中的介电常数 ε 降低，双电层厚度 d 增大，从而使微分电容下降。随着捕收剂浓度的增加，捕收剂吸附量也增加，电极的微分电容下降也愈多，直至达到恒定。电位的变化也会影响捕收剂在电极表面上的吸附而改变电极的微分电容。因此，由银矿物与捕收剂相互作用的微分电容 C_d 随电位变化的研究可以判断捕收剂与银矿物发生作用的电位区间及发生作用的强弱程度，从而可以判断银矿物浮选的最佳电位区间。

图 5-12 及图 5-13 为辉银矿在 pH=5.20，0.5mol/L KNO_3 介质中与 10^{-4}mol/L 乙基黄药、10^{-4}mol/LH-4 反应的微分电容随电位变化的曲线。

图 5-12 表明，加入乙基黄药后，辉银矿表面的微分电容值下降，在 0.2V～0.4V 之间 C_d 值下降显著。这表明，在 0.2～0.4V 之间乙基黄药在辉银矿表面的吸附量最多。电位>0.4V 时，C_d 值增大。这说明，电极表面的疏水膜 AgEX 开始被破坏，辉银矿表面吸附捕收剂的量减少。当电位≥0.6V 时，电极上的微分电容值大于辉银矿空白的 C_d 值。此时，辉银矿电极上已无捕收剂吸附。因此，在浮选意义上，0.2～0.4V 之间最有利于辉银矿浮选。

图 5-13 为辉银矿在－0.6V～0.6V 之间与 1.00×10^{-4}mol/L H-4 作用的微分电容曲线。图中显示，加入 H-4 后，辉银矿表面的微分电容值下降。这表明有 H-4 吸附在银矿物表面上。在电位≥－0.2V 时，C_d 值明显下降，而在－0.2V～0.6V 间随电位的增加，C_d 值一直下降。这表明 H-4 在较宽的电位区间内能与辉银矿作用产生疏水性物质。

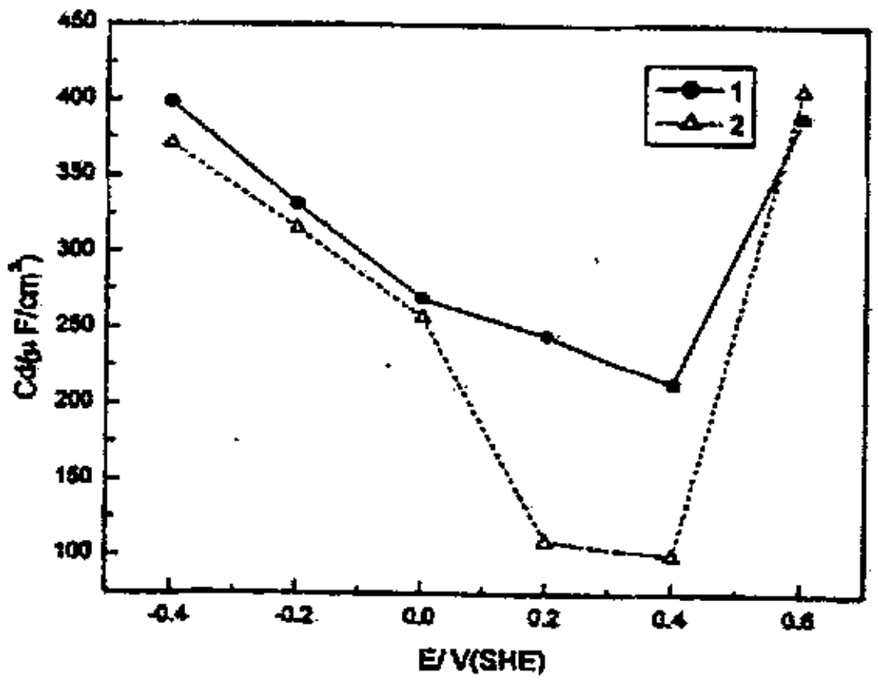


图 5-12　辉银矿电极与乙基黄药作用的微分电容与电位关系

25℃，pH=5.20，0.5mol/L KNO_3

$[EX^-]=1.00\times10^{-4}$mol/L

1：辉银矿，2：辉银矿+乙基黄药

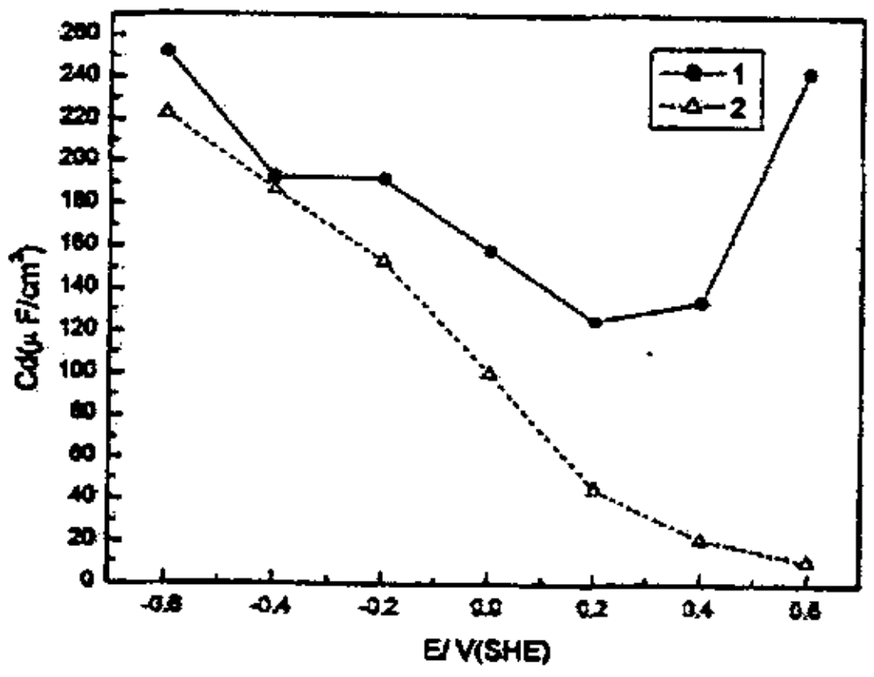


图 5-13　辉银矿电极与 H-4 作用的微分电容与电位关系

25℃，pH=5.20，0.5mol/L KNO_3

[H-4]=1.00×10^{-4}mol/L

1：辉银矿，2：辉银矿+H-4

此外，图 5-12 及图 5-13 可以定性地说明乙基黄药、H-4 在银矿物表面的吸附状态。加入捕收剂后，银矿物表面的微分电容明显下降。合理的解释是捕收剂分子是以直立形式吸附在银矿物表面，如图 5-14 所示。乙基黄药亲水基团吸附在电极表面上，疏水基团指向溶液。这样的吸附状态必然增加双电层厚度，使微分电容减少。捕收剂分子不太可能以平卧方式吸附在电极表面，因为这样对双电层厚度无多大影响，不致明显改变电容数值。

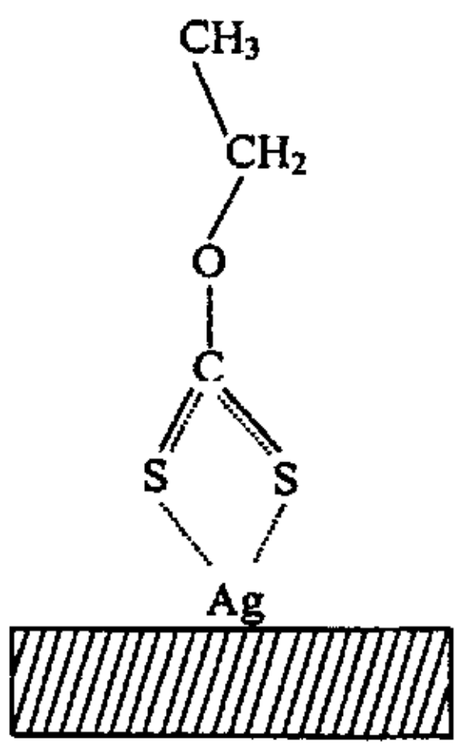


图 5-14　乙基黄药分子在辉银矿表面上的吸附状态

5.7 本章小结

1）热力学计算、半导体能带理论分析及红外光谱证明辉银矿、自然银与乙基黄药、丁铵黑药作用的疏水产物是捕收剂-银盐。

2）乙基黄药在辉银矿表面形成五个分子层，辉银矿与乙基黄药作用产物 AgEX 在银矿物表面上吸附牢固，其中辉银矿表面上 94.3%的 AgEX 以法拉第方式在矿物表面上解脱；银矿物表面上的 AgEX 还原有较大的过电位，还原速率较小。

3）辉银矿在 pH=5.20，0.5mol/L KNO_3 介质中的氧化反应属扩散控制。

4）辉银矿与 H-4 的反应属电化学反应控制，辉银矿与乙基黄药的反应也属电化学反应控制。

5）辉银矿与乙基黄药的反应是一个有吸附性中间产物的电极反应；辉银矿与 H-4 的反应是一个有吸附性产物的电极反应。

6）H-4 浮选辉银矿的适宜电位区间为－0.2V～0.6V；而乙基黄药浮选辉银矿的最适宜电位区间为 0.2～0.4V。

7）银浸染闪锌矿与捕收剂反应的电流密度比闪锌矿的大，反应的起始电位也比闪锌矿的负。

第六章　绝对硬度最小原则判据在浮选剂结构与性能关系的应用研究

3.7.3 的研究结果表明，捕收剂与矿物作用的腐蚀电流与捕收剂的前线轨道能量差 ΔE 有对应关系。受此结论启发，本章以与捕收剂前线轨道能量差 ΔE 有直接联系的绝对硬度 η 及绝对软度 σ 为基础，利用 $\eta_{捕}+\eta_{矿}$（$\sigma_{捕}+\sigma_{矿}$）作为浮选药剂结构与性能关系的新判据并取得较好的结果。

6.1　绝对硬度 η 和绝对软度 σ 概念及计算公式

6.1.1　绝对硬度 η 及绝对软度 σ

从密度函数理论可引出对化学非常重要的两个概念[103, 104]。即对任何化学体系（原子、分子、离子、基团）可以用化学势 μ 和绝对硬度 η 来表征：

$$\mu=\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_V \qquad \eta=\frac{1}{2}\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_V \tag{6-1}$$

E：体系的电子能量；N：体系的电子数；V：与原子核有关的势能。

μ、η 值不能精确计算，其近似的计算定义是：

$$-\mu=\left(\frac{I+A}{2}\right)=x \qquad \eta=\left(\frac{I-A}{2}\right) \tag{6-2}$$

I：离子化势能；A：电子亲和能；x：绝对电负性。

绝对软度 σ 与绝对硬度 η 为倒数关系：

$$\sigma=\frac{1}{\eta} \tag{6-3}$$

6.1.2　绝对硬度 η 与分子前线轨道的关系

化学势 μ、绝对硬度 η 和绝对电负性 x 都是表征体系的性质，是状态函数，它们与分子轨道理论是相容的。根据 Koopmans 定理[105]，分子前线轨道能量与离子化势能、电子亲和能关系如下：

$$-E_{HOMO}=I \qquad -E_{LUMO}=A \tag{6-4}$$

因此，只要知道分子的前线轨道能量，便可求出分子的 μ、x、η、σ 值。

分子前线轨道能量与绝对电负性 x、绝对硬度 η 的几何关系见图 6-1[92]。

从图 6-1 中看出，绝对电负性 x 是前线轨道 HOMO 和 LUMO 的能量平均值

（异号）。HOMO 和 LUMO 的能量差距等于 2 η。因此，一个硬的分子（离子）有较大的 HOMO 和 LUMO 能量差，而一个软的分子（离子）有较小的 HOMO 和 LUMO 能量差。

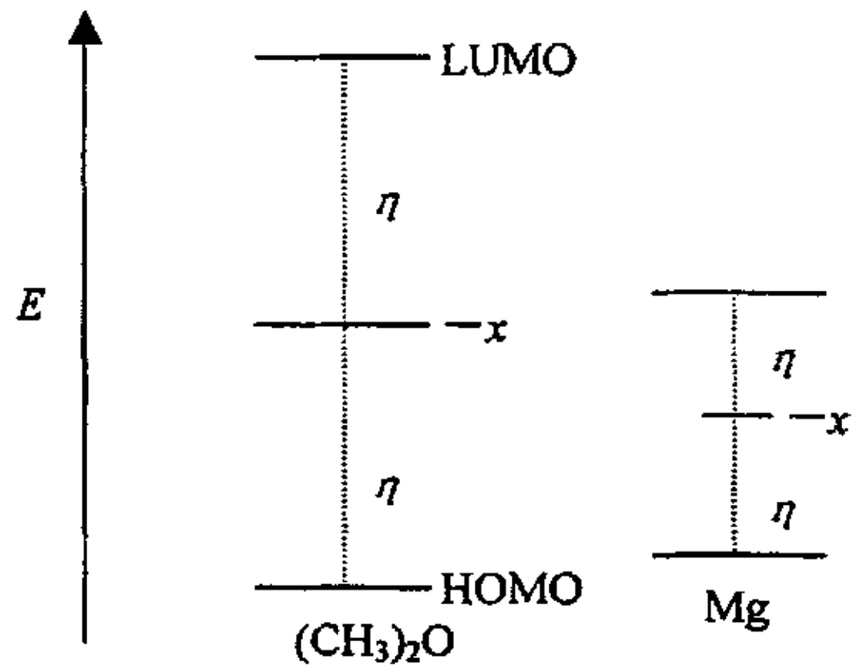


图 6-1　分子前线轨道能量与绝对电负性 x、绝对硬度 η 关系图

6.2　常见金属离子、常见硫化矿物及硫化矿物捕收剂离子的绝对硬度、绝对软度计算

根据（6-2）式及（6-3）式计算出常见金属离子的绝对硬度 η_M 和绝对软度 σ_M 见表 6-1（I、A 为同一实验方法测定的实验值）。

表 6-1　常见金属离子的绝对硬度 η_M 和绝对软度 σ_M

离子	I（ev）[106]	A(ev)[106]	η_M	σ_M
Au^+	20.50	9.23	5.6	0.179
Ag^+	21.49	7.58	6.96	0.144
Pb^{2+}	31.94	15.03	8.46	0.118
Cu^{2+}	36.83	20.29	8.27	0.121
Cu^+	20.29	7.73	6.28	0.159
Zn^{2+}	39.72	17.96	10.88	0.092
Fe^{2+}	30.65	16.18	7.24	0.138
Cd^{2+}	37.48	16.91	10.29	0.0972
Fe^{3+}	54.8	30.65	12.08	0.083
Ni^{2+}	35.17	18.17	8.50	0.118
Mo^{2+}	27.16	16.15	5.51	0.181
K^+	31.63	4.34	13.64	0.073
Ca^{2+}	50.91	11.87	19.52	0.0512
Na^+	47.29	5.14	21.08	0.0474

表 6-1 显示，硬酸的离子有大的绝对硬度 η 值，软酸离子有小的绝对硬度 η 值；硬酸离子的绝对软度值 σ 小，软酸离子的绝对软度 σ 值大。因此，绝对硬度 η 及绝对软度 σ 的物理意义和已知的化学中的硬酸（碱）、软酸（碱）概念一致的。

常见硫化矿物都是半导体，其结构中存在价带及导带。导带对应于 LUMO，价带对应于 HOMO，禁带宽度 Eg 相对应于前线轨道的 HOMO-LUMO 的能量差值。因此，常见硫化矿物的绝对硬度 η 及绝对软度 σ 可用下式计算：

$$\eta_{矿} = \frac{Eg}{2} \qquad \sigma_{矿} = \frac{2}{Eg} \tag{6-5}$$

根据(6-5)式计算出的常见硫化矿物的绝对硬度 $\eta_{矿}$ 及绝对软度 $\sigma_{矿}$ 见表 6-2。

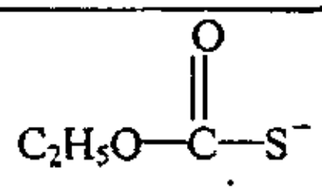
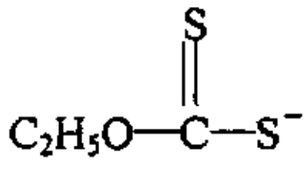
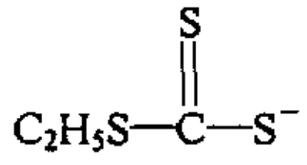
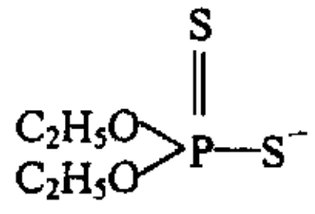
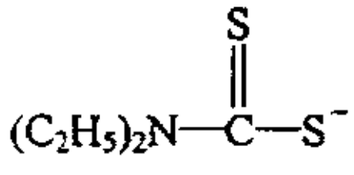
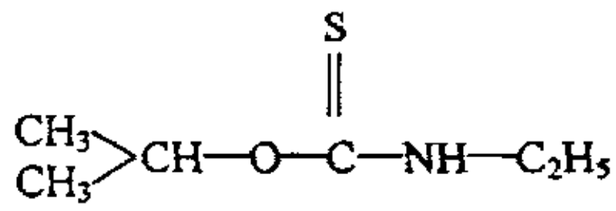
表 6-2 常见硫化矿物的绝对硬度 $\eta_{矿}$ 和绝对软度 $\sigma_{矿}$

硫化矿物	Eg(ev)[7]	$\eta_{矿}$	$\sigma_{矿}$
Ag_2S	0.35	0.175	5.714
PbS	0.41	0.205	4.878
$CuFeS_2$	0.50	0.250	4.00
FeS_2	0.90	0.450	2.222
Sb_2S_3	1.72	0.860	1.163
As_2S_3	2.44	1.22	0.820
ZnS	3.60	1.80	0.556
CdS	2.45	1.25	0.800

表 6-2 显示，常见硫化矿物的绝对硬度 $\eta_{矿}$ 和绝对软度 $\sigma_{矿}$ 值的大小与硫化矿物中的金属离子的绝对硬度 η_M、绝对软度 σ_M 值的大小次序基本成正比关系。

根据（6-2）式和（6-3）式计算出常见捕收剂的绝对硬度 η_F 和绝对软度 σ_F 与捕收剂基团电负性 x_g、硫氢捕收剂离子氧化为相应二聚物的标准可逆电位值 E^0 的对应关系见表 6-3（I、A 值采用量子化学 ZINDO/1 方法计算）。

表 6-3　常见捕收剂离子的绝对硬度 η_F和绝对软度 σ_F与捕收剂基团电负性 x_g、硫氢捕收剂离子氧化为相应二聚物的标准可逆电位 E^0

捕收剂	分子式	*I*/ev	*A*/ev	η_F	σ_F	x_g	E^0/SHE
一硫代碳酸盐		3.734	−6.593	5.164	0.194	3.1	0.002
二硫代碳酸盐		3.947	−4.932	4.439	0.225	2.7	−0.057
三硫代碳酸盐		4.357	−4.102	4.229	0.236	2.6	—
二硫代磷酸盐		3.337	−9.136	6.235	0.160	3.0	0.225
乙硫氮盐		3.887	−4.708	4.297	0.233	2.6	−0.06
苯硫酚盐	$C_6H_5S^-$	3.912	−4.312	4.112	0.243	2.6	
硫氨酯		8.503	−0.145	4.324	0.231	2.7	
十二胺	$C_{12}H_{25}NH_2$	10.832	−5.629	8.23	0.121	3.7	

基团电负性 x_g表征捕收剂对硫化矿的捕收能力。x_g越小，捕收剂的捕收能力越强。表 6-3 表明，x_g越小，相应的 η_F越小（σ_F越大）。因此，可用 η_F、σ_F值来表征捕收剂的反应活性。

表 6-3 也表明：捕收剂的绝对硬度 η_F、绝对软度 σ_F与捕收剂的氧化还原性有对应关系。η_F越小（σ_F越大），对应的捕收剂氧化为二聚物的标准可逆电位 E^0 值越低。因此，η_F、σ_F值也反映了捕收剂的电化学活性。η_F越小（σ_F越大），则捕收剂易氧化，电化学活性高；η_F越大（σ_F越小），则捕收剂较难氧化，电化学活性低。

6.3 绝对硬度最小原则浮选判据与其它浮选判据关系研究

6.3.1 绝对硬度最小原则浮选判据

当两个孤立的化学体系接触时，这两个体系的绝对硬度之和最小时，最有利于新体系能量的降低[107]。据此，本文将该原理引入选矿领域中，提出绝对硬度最小原则浮选判据：

$$\Delta\eta_{min} = \eta_F + \eta_M \tag{6-6}$$

即捕收剂的硬度与矿物金属离子硬度之和最小时，最有利于捕收剂与矿物作用。

6.3.2 绝对硬度最小原则判据 $\Delta\eta_{min}$ 与溶度积判据 K_{sp}、基团电负性判据（$x_g - x_M$）、能量判据 ΔE_T 关系研究

溶度积 K_{sp} 判据、基团电负性判据（$x_g - x_M$）及能量判据 ΔE_T 是众所周知与浮选药剂活性密切相关，表示药剂对矿物金属离子键合力强弱的标度。以下将绝对硬度最小原则判据 $\Delta\eta_{min}$ 与上述三种判据进行比较研究。

6.3.2.1 乙基黄药对不同金属离子反应的绝对硬度最小原则判据 $\Delta\eta_{min}$ 与其相应金属盐溶度积 K_{sp}、基团电负性判据（$x_g - x_M$）关系

捕收剂与矿物作用的溶度积理论说明，捕收剂与金属离子的溶度积越小，捕收剂与矿物作用越强，越易于浮选。而基团电负性判据（$x_g - x_M$）越小，捕收剂对硫化矿物的亲固力越强，越易于浮选。表 6-4 数据显示，乙基黄药-金属盐的溶度积越小，基团电负性判据（$x_g - x_M$）越小，相应的绝对硬度最小原则判据 $\Delta\eta$ 越小。显然，$\Delta\eta = \eta_F + \eta_M$ 的大小体现了浮选捕收剂与矿物亲固能力的大小。

表 6-4 乙基黄药与不同金属离子反应 $\Delta\eta_{min}$ 判据与($X_g - X_M$)、K_{sp} 关系

捕收剂	金属离子	$\eta_F + \eta_M$	$x_g - x_M$	pK_{sp}
EX^-	Au^+	10.039	0.3	29.22
	Cu^+	10.719	0.8	19.28
	Ag^+	11.399	0.8	18.60
	Pb^{2+}	12.899	0.9	16.10
	Ni^{2+}	12.930	0.9	11.85
	Zn^{2+}	15.319	1.1	8.20
	Fe^{2+}	11.679	1.0	7.10

6.3.2.2 一些常见捕收剂对银离子反应的绝对硬度最小原则 $\Delta\eta_{min}$ 判据与其相应金属盐溶度积 K_{sp}、基团电负性判据（$x_g - x_M$）关系

表 6-5 显示，不同的捕收剂对银离子反应的绝对硬度判据 $\Delta\eta$ 与溶度积判据 K_{sp}、基团电负性判据（$x_g - x_M$）也有对应关系。K_{sp}、（$x_g - x_M$）越小，$\Delta\eta$ 也越小。因此，$\Delta\eta$ 可用作衡量捕收剂与矿物作用程度的标度。

表 6-5 一些常见捕收剂与银离子作用的 $\Delta\eta_{min}$ 判据与 K_{sp}、（$x_g - x_M$）关系

捕收剂	分子式	$\eta_F + \eta_M$	（$x_g - x_M$）	K_{sp}
一硫代碳酸盐	$C_2H_5O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-S^-$	5.164+6.96=12.12	(3.1－1.9)=1.2	
二硫代碳酸盐	$C_2H_5O-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-S^-$	4.439+6.96=11.40	(2.7－1.9)=0.8	4.4×10^{-19}
三硫代碳酸盐	$C_2H_5S-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-S^-$	4.229+6.96=11.19	(2.6－1.9)=0.7	
乙硫氮盐	$(C_2H_5)_2N-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-S^-$	4.297+6.96=11.26	(2.6－1.9)=0.7	4.4×10^{-21}
二硫代磷酸盐	$(C_2H_5O)_2\overset{\overset{S}{\|}}{P}-S^-$	6.237+6.96=13.197	(3.0－1.9)=1.1	1.4×10^{-16}
苯硫酚盐	$C_6H_5S^-$	4.112+6.96=11.07	(2.6－1.90)=0.7	2.4×10^{-21}

6.3.2.3 一些捕收剂对黄铜矿及黄铁矿作用的绝对硬度最小原则判据 $\Delta\eta_{min}$ 与能量判据 ΔE_T 的关系

能量判据[88]的研究表明，ΔE_T 越小，捕收剂与矿物作用下降的能量越多，捕收剂与矿物越易反应。表 6-6 的数据显示，绝对硬度 $\Delta\eta$ 越小，相应于 ΔE_T 越小。因此，$\Delta\eta_{min}$ 体现了捕收剂与矿物作用时，新体系能量下降最大，有利于捕收剂与矿物作用。图中也显示，$\Delta\eta_{黄铜矿} < \Delta\eta_{黄铁矿}$。因此，捕收剂优先浮选黄铜矿，此

结论与能量判据 ΔE_T 结论一致。

表 6-6　一些常见捕收剂对黄铜矿及黄铁矿作用的绝对硬度最小原则 $\Delta\eta_{min}$ 判据与能量判据 ΔE_T 的关系

捕收剂	分子式	能量判据 ΔE_T^{RL}(a.u.)		绝对硬度最小原则判据 $\Delta\eta_{min}$	
		黄铜矿	黄铁矿	黄铜矿	黄铁矿
一硫代碳酸盐	$C_2H_5OCS^-$	−1.127	−0.274	11.44	17.24
二硫代碳酸盐	$C_2H_5OC(=S)S^-$	−1.470	−0.313	10.72	16.52
三硫代碳酸盐	$C_2H_5SC(=S)S^-$	−2.014	−0.364	10.51	16.31
乙硫氮盐	$(C_2H_5)_2NC(=S)S^-$	−1.647	−0.281	10.58	16.38
二硫代磷酸盐	$(C_2H_5O)_2P(=S)S^-$	−1.458	−0.276	12.52	18.32
硫醇盐	$C_6H_5S^-$	−1.528		10.39	16.19

6.3.3　绝对硬度最小浮选原则 $\Delta\eta_{min}$ 与电化学反应参数的对应关系

一些常见捕收剂与 Ag_2S 作用的绝对硬度 $\Delta\eta$ 和相应的捕收剂与 Ag_2S 作用的腐蚀电流关系见表 6-7。

表 6-7　一些捕收剂与 Ag_2S 作用的绝对硬度最小原则判据 $\Delta\eta_{min}$ 与腐蚀电流 I_{corr} 关系

捕收剂	$\eta_F+\eta_M$	捕收剂-Ag_2S 作用的腐蚀电流 I_{corr}(A/m^2)
丁铵黑药	13.059	2.30×10^{-2}
乙基黄药	13.191	2.50×10^{-2}
乙硫氮	11.257	3.60×10^{-2}

表 6-7 显示，捕收剂与 Ag_2S 作用的绝对硬度 $\Delta\eta$ 与腐蚀电流有对应关系。$\Delta\eta$ 越小，对应的捕收剂与 Ag_2S 作用的腐蚀电流就越大。因此，绝对硬度最小原则 $\Delta\eta_{min}$ 能反映捕收剂与矿物发生电化学作用的强弱程度。

6.4 几种新捕收剂捕收性能的预测

丁铵黑药及几种新捕收剂 H-4、环已酮缩氨基硫脲、二乙基氨荒酸二乙基铵与银作用的绝对硬度 $\eta_F+\eta_{Ag^+}$ 值见表 6-8。

表 6-8 几种新捕收剂的绝对硬度 η_F 及与银离子作用的（$\eta_F+\eta_M$）值

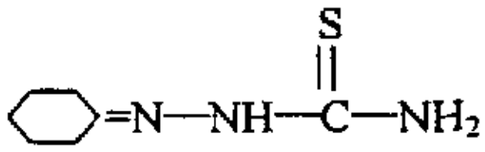
捕收剂	分子式	I/ev	A/ev	Δ E/ev	η_F	$\eta_{F+}\ \eta_{Ag^+}$
丁铵黑药	$(C_4H_9O)_2P(=S)-S^-$	3.352	−9.097	12.450	6.225	13.185
H-4		3.342	−9.119	12.462	6.231	13.191
环已酮缩氨基硫脲		6.979	−6.916	13.896	6.948	13.908
二乙基氨荒酸二乙基铵	$(C_2H_5)_2NCSSN(C_2H_5)_2$	7.057	−6.856	13.914	6.957	13.917

表 6-8 中的 η_F 值表明，H-4 与丁铵黑药的捕收能力相当，而环已酮缩氨基硫脲、二乙基氨荒酸二乙基铵的捕收能力比 H-4 及丁铵黑药弱。运用绝对硬度最小原则对 $\eta_F+\eta_{Ag^+}$ 数值分析表明，这些捕收剂对银的捕收能力大小也符合上述结论。以上预测的结果与实验结果相一致（实验结果见 2.4.2）。

锌浸出渣中浮选银矿物时，涉及到辉银矿、方铅矿与闪锌矿浮选分离问题。当采用 H-4 作为捕收剂时，采用绝对硬度最小原则判据分析其可行性。

$$\Delta\eta_1=\eta_{H-4}+\eta_{Ag^+}=6.231+6.96=13.19$$

$$\Delta\eta_2=\eta_{H-4}+\eta_{Pb^{2+}}=6.231+8.48=14.71$$

$$\Delta\eta_3=\eta_{H-4}+\eta_{Zn^{2+}}=6.231+10.88=17.11$$

根据绝对硬度最小原则判据 $\Delta\eta_{min}$，H-4 对辉银矿、方铅矿的亲固能力大于闪锌矿。因此，采用 H-4 从锌浸出渣中分离出辉银矿、方铅矿是可行的。

6.5 本章小结

（1）捕收剂的绝对硬度 η_F 及绝对软度 σ_F 反映了捕收剂对矿物的反应活性。

η_F越小（σ_F越大），捕收剂对矿物的作用力越大。η_F及σ_F也反映了捕收剂的电化学活性，η_F越小（σ_F越大），捕收剂的电化学活性越高，越易氧化成对应的二聚物。

（2）绝对硬度判据$\eta_F+\eta_M$，能反映药剂对矿物亲固能力的大小或电化学反应强弱程度。$\eta_F+\eta_M$越小（$\sigma_F+\sigma_M$越大），表明捕收剂与矿物作用越强，即捕收剂的活性越高。

（3）具体的应用例子表明，绝对硬度最小原则浮选判据$\Delta\eta_{min}$可作为预测浮选药剂性能的新方法，值得进一步研究。

第七章　银单矿物浮选实验

湿法炼锌浸出渣中存在的银矿物有辉银矿、自然银、银浸染闪锌矿、角银矿、硫酸银、氧化银。辉银矿、自然银在 pH3.0～9.0 有良好的可浮性是众所周知的事实[84]，但上述其余的银矿物的可浮性以及锌离子对其可浮性影响的实验研究尚未有报道。为此，本章在银矿物可浮性及 Zn^{2+}对银矿物可浮性影响研究方面作一些初步探讨。

7.1　硫化矿物浮选临界 pH 的热力学计算原理

各种硫化矿物都只在一定 pH 范围内可以浮选，可浮选的 pH 最高值称之为临界 pH。临界 pH 与捕收剂及矿物的性质密切相关，可根据 pH 抑制硫化矿物浮选电化学机理，用热力学方法计算一定的浮选体系的临界 pH 值。

若硫化矿物（MS）的氧化反应如下：

$$MS+6H_2O \longrightarrow M(OH)_2+SO_4^{2-}+10H^++8e \qquad (7\text{-}1)$$

该反应的氧化电位 E_{MS} 随 pH 变化的关系式可用下式表示：

$$E_{MS}=f(pH) \qquad (7\text{-}2)$$

硫化矿物（MS）与捕收剂离子 X^-的阳极反应可用下式表示：

$$MS+2X^- \longrightarrow MX_2+S^0+2e \qquad (7\text{-}3)$$

或

$$2X^- \longrightarrow X_2+2e \qquad (7\text{-}4)$$

上述阳极反应的电位与捕收剂浓度关系可用下式表示：

$$E_{X^-}=f([X^-]) \qquad (7\text{-}5)$$

混合电位模型表明：$E_{MS}>E_{X^-}$时，在硫化矿物表面发生（7-3）或（7-4）式的生成反应。此时，硫化矿物可浮。当 $E_{MS}<E_{X^-}$时，（7-1）式反应优先于（7-3）式或（7-4）式发生。此时，硫化矿物不能浮选。由此可见，$E_{MS}=E_{X^-}$的 pH 即为硫化矿物浮选的临界 pH[7]。

7.1.1　自然银浮选临界 pH 计算

自然银在碱性介质中的氧化反应如下：

$$2Ag+H_2O=\!=\!=Ag_2O+2H^++2e \quad (7\text{-}6)$$

$$E_{Ag}=1.173-0.0591pH \quad (7\text{-}7)$$

乙基黄原酸银 AgEX 生成反应：

$$Ag+EX^-=\!=\!=AgEX+e \quad (7\text{-}8)$$

$$E_{AgEX}=-0.285-0.0591\ \log[EX^-] \quad (7\text{-}9)$$

令 $E_{Ag}=E_{AgEX}$，则自然银用乙基黄药为捕收剂时的浮选临界 pH 为：

$$pH=24.67+\log[EX^-] \quad (7\text{-}10)$$

若$[EX^-]=1.00\times10^{-5}$mol/L，则浮选临界 pH 为 19.67。可见，在常规 pH 介质下，自然银具有可浮性。

同理，可以计算出不同捕收剂浮选自然银的临界 pH，所得结果如表 7-1 所示。

表 7-1　不同捕收剂条件下自然银浮选临界 pH 值

捕收剂	$E^0_{A^-/A_2}$	临界 pH	备注
乙基黄药	−0.06	20.67	
丁基黄药	−0.128	21.70	捕收剂浓度 1.00×10^{-4}mol/L
丁铵黑药	0.255	20.60	
乙硫氮	−0.068	22.70	

7.1.2　辉银矿浮选临界 pH 计算

辉银矿在碱性中的氧化反应：

$$Ag_2S+5H_2O=\!=\!=Ag_2O+SO_4^{2-}+10H^++8e \quad (7\text{-}11)$$

$$E_{Ag_2S}=0.613-0.0739pH+0.00739\ \log[SO_4^{2-}] \quad (7\text{-}12)$$

考虑到SO_4^{2-}形成的过电位为$\frac{3\cdot114}{n}$V[108]，则辉银矿氧化的电位与 pH 的关系为：

$$E_{Ag_2S}=1.00-0.0739pH+0.00739\ \log[SO_4^{2-}] \quad (7\text{-}13)$$

若设$[SO_4^{2-}]=1.00\times10^{-6}$mol/L，则 $E_{Ag_2S}=0.956-0.0739pH$

AgEX 生成反应：

$$Ag_2S+2EX^- \rightleftharpoons 2AgEX+S^0+2e \quad (7\text{-}14)$$

$$E_{AgEX}=-0.0920-0.0591\ \log[EX^-] \quad (7\text{-}15)$$

令 $E_{Ag_2S}=E_{AgEX}$，则辉银矿用乙基黄药为捕收剂时的浮选临界 pH 为：

$$pH=14.18+0.800\log[EX^-] \quad (7\text{-}16)$$

设$[EX^-]=1.00\times10^{-5}$mol/L，则辉银矿浮选临界 pH 为 10.18。这表明，辉银矿在 pH≤10.18 下浮选具有可浮性。

同理，可以计算出不同捕收剂浮选辉银矿的临界 pH，结果列入表 7-2。

表 7-2　不同捕收剂条件下辉银矿浮选临界 pH 值

捕收剂	$E^{\circ}_{A^-/A2}$	临界 pH	备注
乙基黄药	-0.06	10.98	
丁基黄药	-0.128	11.59	捕收剂浓度 1.00×10^{-4}mol/L
丁铵黑药	0.225	10.72	
乙硫氮	-0.068	12.39	

表 7-1 及表 7-2 显示，捕收剂的捕收能力越强，浮选辉银矿、自然银的临界 pH 越高。

7．2　银矿物单矿物浮选实验

7.2.1　实验方法

矿物试样：闪锌矿及银浸染闪锌矿见 4.1.1。AgCl、Ag_2SO_4 及 Ag_2O 银盐类矿物用 $AgNO_3$ 溶液分别与等量的 NaCl、K_2SO_4 及 NaOH 溶液反应制备。

药剂：捕收剂为 H-4，硫酸锌为分析纯。浮选用水为一次蒸馏水。

单矿物试验方法：单矿物浮选在 25ml 挂槽式浮选机上进行。试验时称取纯矿物 2.00 克（浮选前用超声波清洗 3 分钟），加蒸馏水，调整 pH，加入捕收剂（H-4）并搅拌 2 分钟后浮选 5 分钟，获精矿和尾矿，将精矿及尾矿低温烘干称重，计算回收率。

7.2.2　辉银矿及自然银可浮性研究

图 7-1 及图 7-2 为辉银矿及自然银在 pH3.0～9.0 介质下用常规硫化矿捕收剂浮选的结果[89]。

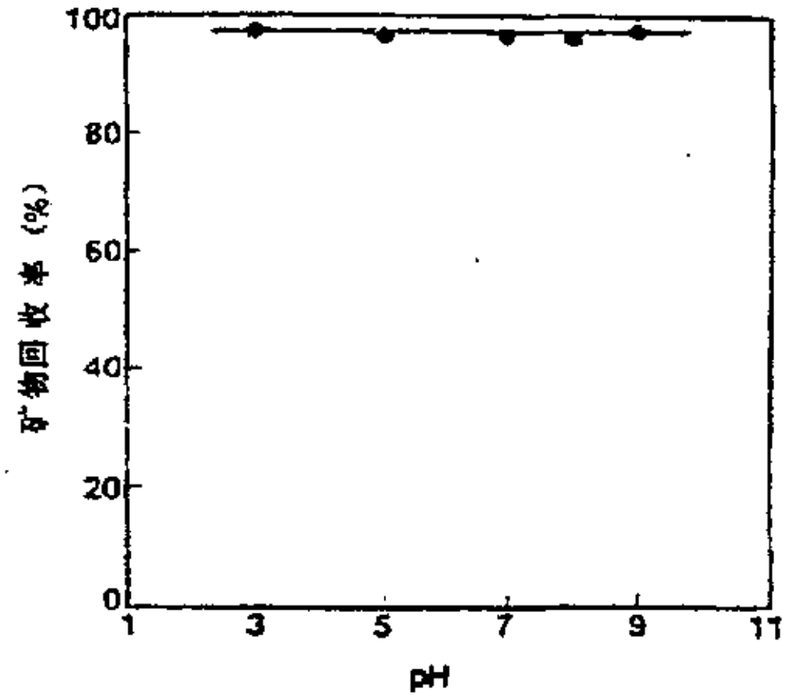


图 7-1　pH 对辉银矿可浮性影响

25℃，[丁铵黑药]＝1.00×10^{-5}mol/L

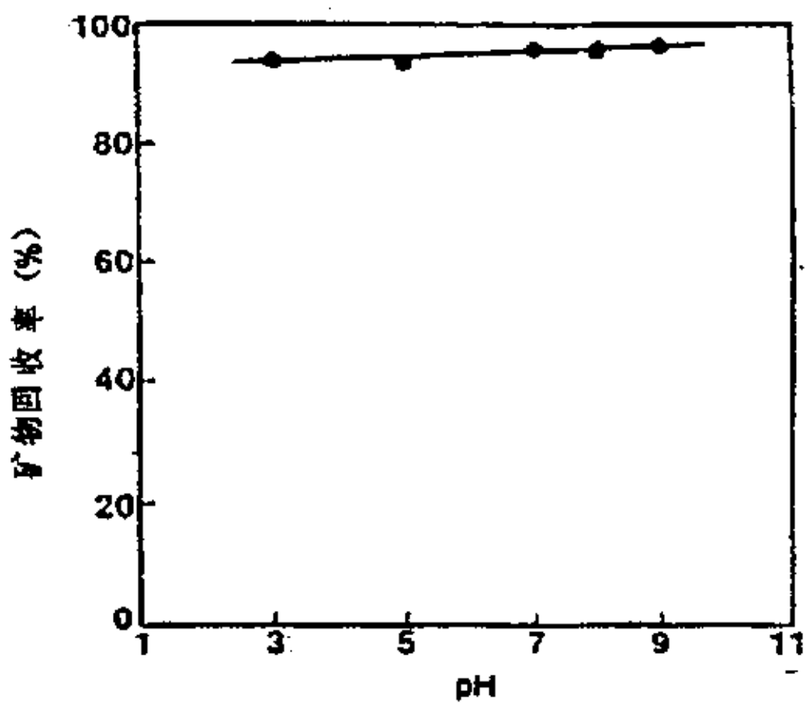


图 7-2　pH 对自然银可浮性影响

25℃，[丁铵黑药]＝1.00×10^{-5}mol/L

图 7-1 及图 7-2 显示，辉银矿及自然银在 pH3.0～9.0 范围内，具有好的可浮性（回收率＞90%以上）。另外，辉银矿的回收率（＞97.0%）高于自然银的回收率（93～96.0%）。因此，辉银矿可浮性比自然银可浮性好。

7.2.3　银盐可浮性研究

7.2.3.1　pH 对银盐可浮性影响

固定 H-4 浓度为 1.00×10^{-5}mol/L,进行不同 pH 介质下的 Ag_2SO_4、AgCl、Ag_2O 浮选试验，结果见图 7-3。

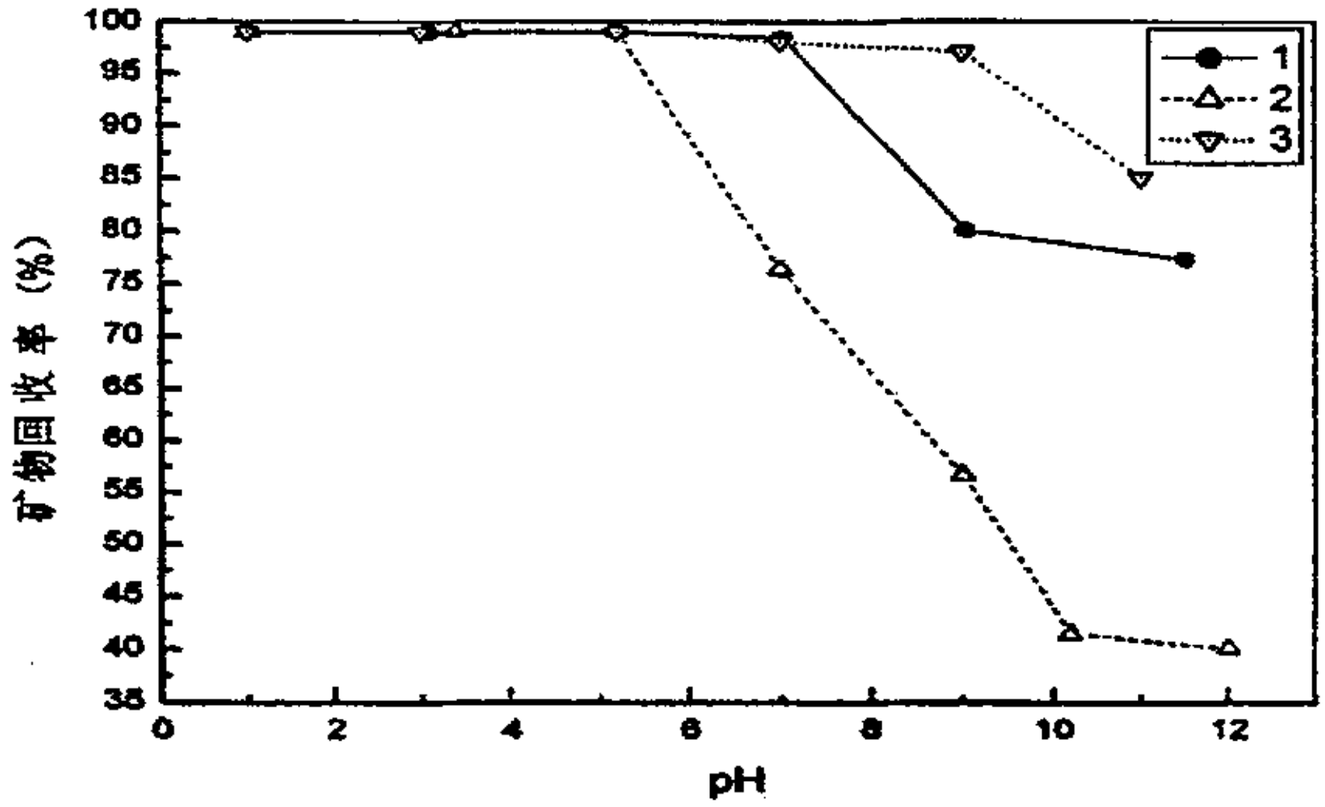


图 7-3　pH 对 Ag_2SO_4、AgCl、Ag_2O 可浮性影响

25℃，[H-4]＝1.00×10^{-5}mol/L

1：Ag_2SO_4，2：Ag_2O，3：AgCl

从图 7-3 可见，pH 值对上述银盐可浮性有较大影响。在强酸、弱酸及中性介质下，其可浮性好。但在 pH＞7.0 以后，随 pH 增加，其可浮性逐渐变差。

7.2.3.2 捕收剂浓度对银盐可浮性影响

pH=5.20 条件下，进行 H-4 浓度对 Ag_2SO_4、Ag_2O、AgCl 可浮性影响试验，结果见图 7-4。

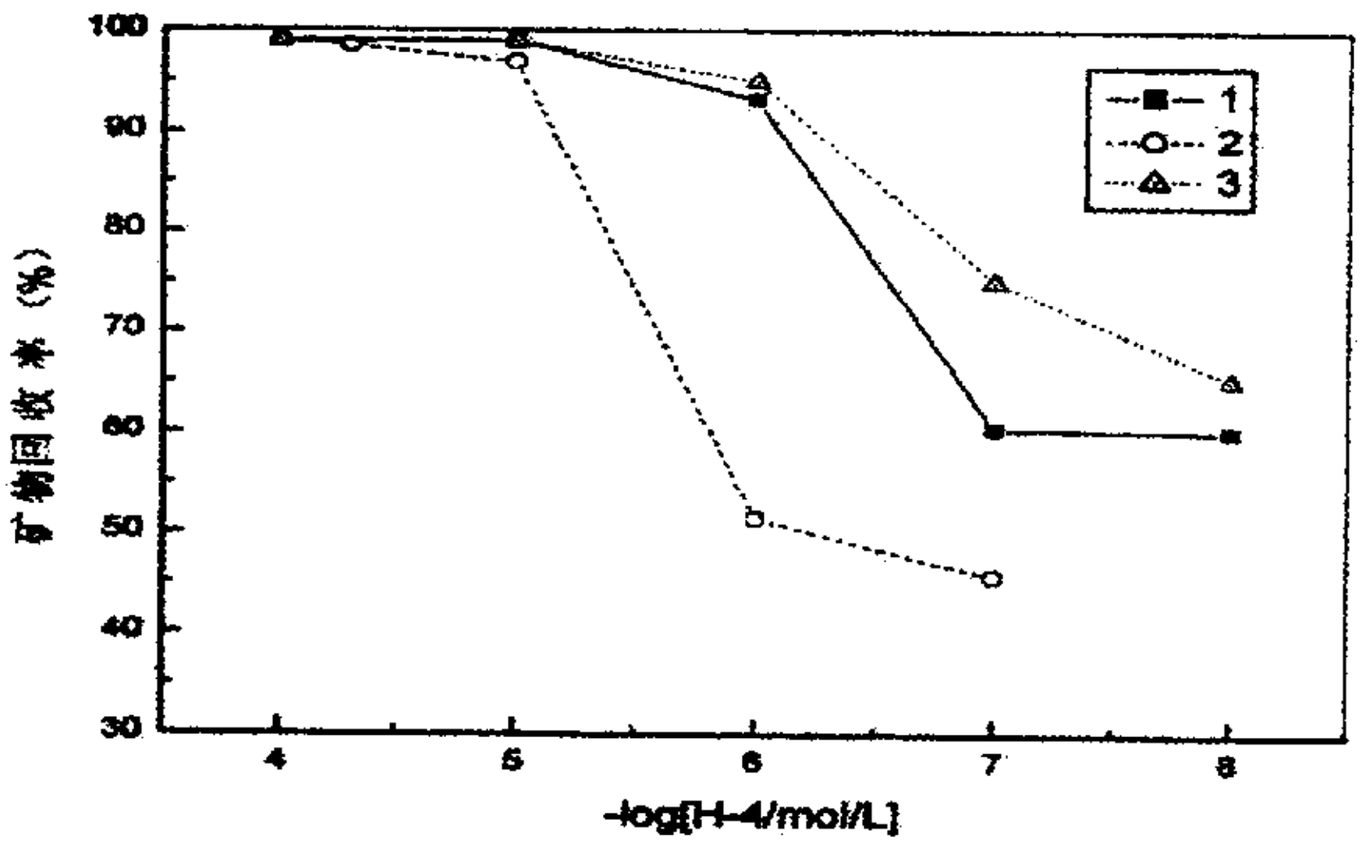


图 7-4 H-4 浓度对 Ag_2SO_4、AgCl、Ag_2O 可浮性影响

25℃，pH=5.20

1：Ag_2SO_4，2：Ag_2O，3： AgCl

图中显示，H-4 浓度在 10^{-6}～10^{-4}mol/L，Ag_2SO_4、AgCl 具有很好的可浮性。但当 H-4 浓度 ＜10^{-6}mol/L 时， Ag_2SO_4、AgCl 可浮性下降。而 Ag_2O 在 H-4 浓度＜10^{-5}mol/L 时，可浮性变差。

7.2.3.3 锌离子对银盐可浮性影响

固定 pH＝5.20，H-4 浓度为 1.00×10^{-5}mol/L，进行 Zn^{2+}对 Ag_2SO_4、Ag_2O、AgCl 可浮性影响试验，结果见图 7-5。

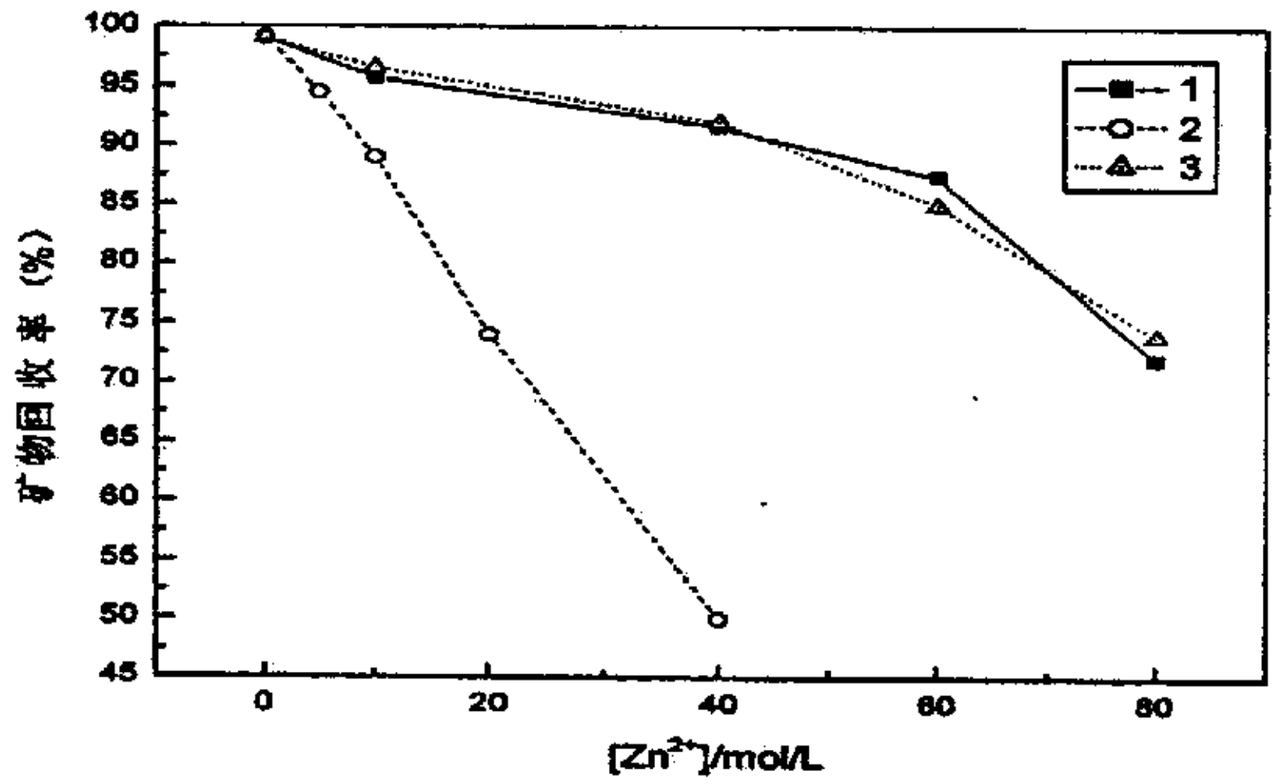


图 7-5　Zn^{2+} 浓度对 Ag_2SO_4、Ag_2O、AgCl 可浮性影响

25℃，[H-4]＝1.00×10^{-5}mol/L　　1：Ag_2SO_4　2：Ag_2O　3：AgCl

图中表明 Zn^{2+}对银盐可浮性有较大影响。随 Zn^{2+}浓度增加，银盐的回收率下降。

7.2.4　银浸染闪锌矿可浮性研究

在锌精矿焙烧条件下，大部分硫化物形态的银都应转变成 Ag_2SO_4。当浸出焙烧砂中的 $ZnSO_4$ 时，Ag_2SO_4 与未被焙烧的闪锌矿表面将发生如下反应：

$$2Ag^{+}+ZnS\longrightarrow Ag_2S+Zn^{2+}\quad \Delta G=-33.62kJ/mol \qquad (7\text{-}21)$$

因此，锌浸出渣中含有银浸染闪锌矿。

7.2.4.1　pH 对 10^{-4}mol/L Ag^{+}浸染的银浸染闪锌矿可浮性影响

固定 H-4 浓度为 1.00×10^{-5}mol/L,研究 pH 对银浸染闪锌矿可浮性影响，结果见图 7-6。

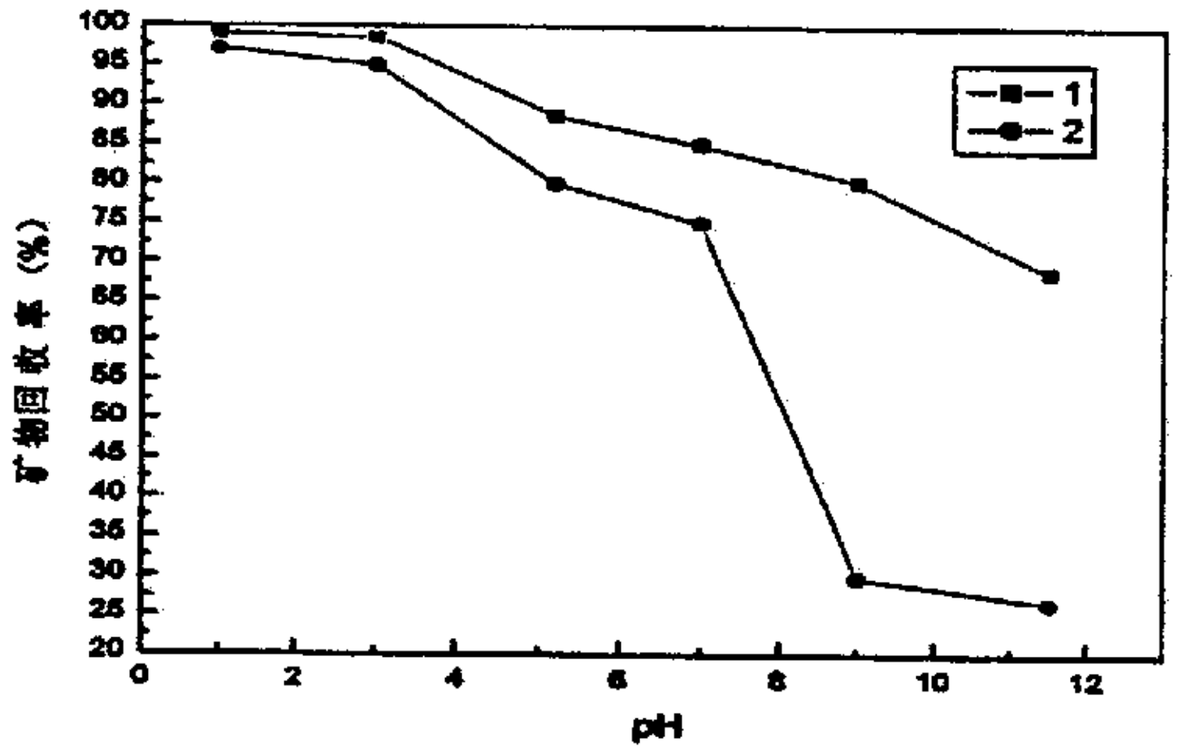


图 7-6　pH 值对银浸染闪锌矿可浮性影响

25℃，[H-4]＝1.00×10^{-5}mol/L

1：银浸染闪锌矿，2：闪锌矿

图 7-6 表明，银离子活化闪锌矿使银浸染闪锌矿在很宽的 pH 范围内较闪锌矿具有较好的可浮性。本文 4.8 研究表明，Ag^+活化闪锌矿的原因是 Ag^+起阳极型活化剂作用。

7.2.4.2 捕收剂浓度对 10^{-4}mol/L Ag^+浸染的银浸染闪锌矿可浮性影响

固定 pH 为 5.20，研究 H-4 浓度对银浸染闪锌矿可浮性影响，结果如图 7-7 所示。

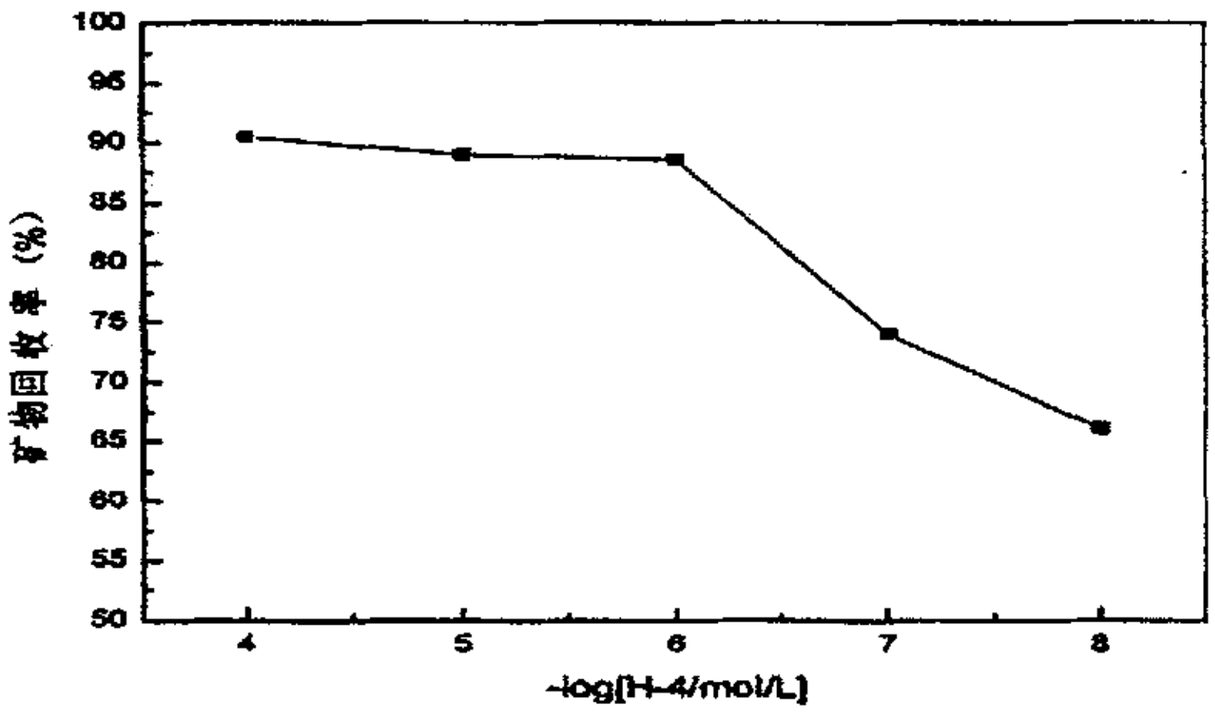


图 7-7 H-4 浓度对银浸染闪锌矿可浮性影响

25℃，pH=5.20

从图中看出，捕收剂浓度在 10^{-6}～10^{-4}mol/L 范围内，银浸染闪锌矿有好的可浮性。当 H-4 浓度<10^{-6}mol/L，该矿可浮性下降。

7.2.4.3 锌离子对 10^{-4}mol/L Ag^+浸染的银浸染闪锌矿可浮性影响

固定 pH 为 5.20，H-4 浓度为 1.00×10^{-5}mol/L，研究 Zn^{2+}对银浸染闪锌矿可浮性影响，结果见图 7-8。

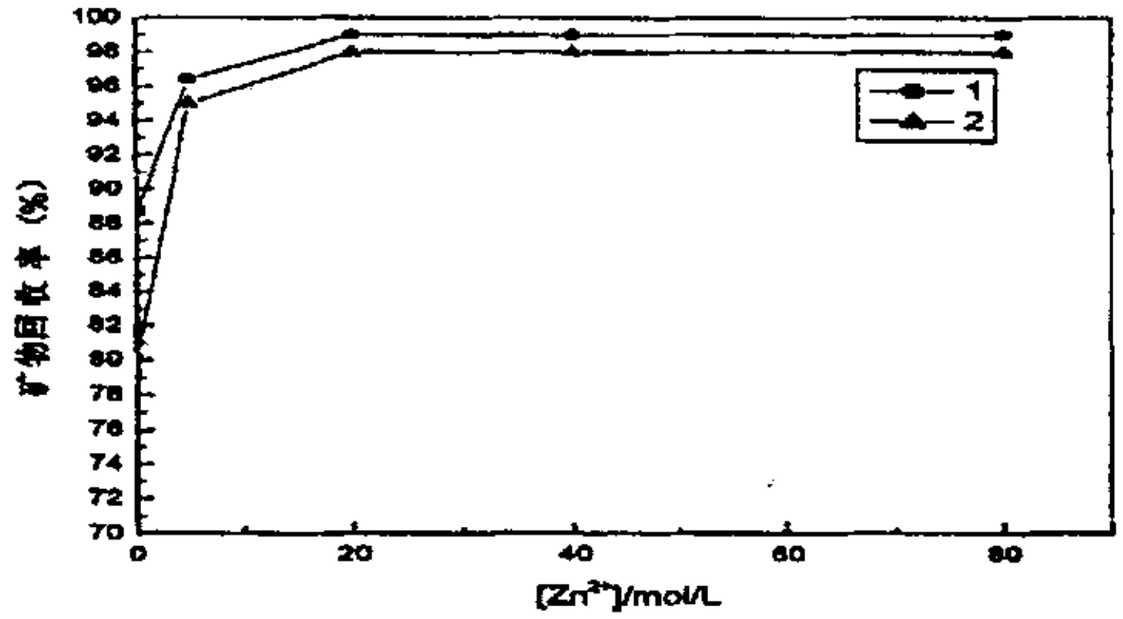


图 7-8 Zn^{2+}对银浸染闪锌矿可浮性影响

25℃，pH=5.20，[H-4]＝1.00×10^{-5}mol/L

1:银浸染闪锌矿；2：闪锌矿

图中显示，Zn^{2+}对银浸染闪锌矿及闪锌矿的可浮性有影响，Zn^{2+}起到活化银浸染闪锌矿及闪锌矿浮选作用。实验中也观察到，加入 Zn^{2+}后，槽内泡沫增多，浮选速度加快。这可能是由于添加 Zn^{2+}而增加矿物的 Zeta 电位[109]，从而有利于阴离子型捕收剂与矿物作用。

7.3 本章小结

1) 辉银矿、自然银的浮选临界 pH 计算表明，上述银矿物在锌浸渣浮选 pH5.2～5.4 介质下都具有可浮性。

2) 实验表明：辉银矿、自然银、银浸染闪锌矿、硫酸银、氯化银在 pH≤9.0 条件下具有较好的可浮性；氧化银在 pH＜7.0 条件下具有较好的可浮性。

3) Zn^{2+}对硫酸银、氧化银、氯化银可浮性产生不利影响。随着 Zn^{2+}浓度增大，上述银矿物回收率下降。但 Zn^{2+}对银浸染闪锌矿的可浮性起活化作用。

4) 锌浸渣中存在的银矿物在弱酸及酸性条件下有好的可浮性研究表明，要提高锌浸渣中银浮选的回收率，必须消除银矿物表面污染，使银矿物处于可浮状态。本论文第二章的工艺研究结果证实了上述推论。

第八章 结论

本文对湿法炼锌浸出渣浮选银工艺进行了系统而深入地研究，并运用腐蚀电化学 Evans 图等电化学原理及实验方法对硫化矿（含 Ag_2S）浮选体系进行研究，研究了绝对硬度在浮选药剂结构与性能关系中的应用，全文得出下述结论：

1. 对湿法炼锌浸出渣浮选银工艺的系统研究表明，以 H-4 为捕收剂，NS-6 为调整剂的新的用药制度经一次粗选、三次扫选和一次精选流程可获银精矿品位 4409～4733g/t，尾矿中含银 58～64g/t，回收率 84.14～84.97%的优良指标，所获得的指标超过合同要求（Ag 回收率 75%）。

2. 新的药剂制度抗锌离子干扰能力较现场使用单一丁铵黑药好，而且银精矿中含锌量低于使用丁铵黑药时的精矿含锌量。

3. 研究表明，不同类型的浮选机的选银效果相差较大，KC 浮选机的浮选指标明显高于 XFD 浮选机。因此，影响回收银的浮选指标的因素除了药剂制度和工艺条件之外，还与浮选机结构和操作参数有很大的关系。

4. 研制出环已酮缩氨基硫脲等几种新型的硫化矿物捕收剂。

5. 辉银矿、自然银、硫酸银、氯化银、氧化银及银浸染闪锌矿的单矿物浮选研究表明，这些银矿物在锌浸渣浮选 pH 介质中（pH=5.2～5.4）具有好的可浮性。锌离子对银浸染闪锌矿浮选起活化作用，但对硫酸银、氯化银及氧化银浮选起抑制作用。

6. 运用腐蚀电化学极化图（Evans 图）原理建立硫化矿浮选体系的腐蚀极化图（Evans 图）理论。该理论能直观、形象地阐明矿物表面氧化速度大小及矿物与捕收剂相互作用的强弱程度及其主要控制因素，判断调整剂的电化学作用机理。

7. 硫化矿-捕收剂作用的电化学反应参数与捕收剂结构有关。研究表明，硫化矿物与捕收剂作用的腐蚀电流能反映捕收剂极性基活性的大小。捕收剂的极性基活性越大，捕收剂与硫化矿物作用产生的腐蚀电流也就越大。

8. 银矿物与捕收剂作用受氧气阴极还原反应控制。氮气气氛不利于浮选银矿物。

9. 浮选调整剂的电化学作用模型的探讨。提出将参与了矿物电极反应的抑制剂、活化剂分成三类：（1）阳极型抑制剂（活化剂）；（2）阴极型抑制剂（活化剂）；（3）混合型抑制剂（活化剂）。该模型能较好地解释调整剂的电化学行为。

10. Zn^{2+}在自然银浮选中起阴极型抑制剂作用；在银浸染闪锌矿中的银离子对闪锌矿起混合型活化作用；调整剂 NS-6 对银矿物起阳极型活化作用。

11. 热力学计算、半导体能带理论分析及红外光谱实验证明，银矿物与捕收剂作用生成的疏水膜是捕收剂一金属盐。

12. 循环伏安法、恒电流、恒电位及交流阻抗等电化学研究方法的研究表明，银矿物与捕收剂的作用是一个不可逆过程。

13. 捕收剂与银矿物作用的微分电容与电位关系的研究表明，采用乙基黄药浮选辉银矿的最适宜区间为 0.2～0.4V；而采用 H-4 的适宜区间为－0.2～0.6V。

14. 根据本文研究发现的捕收剂与硫化矿物作用产生的腐蚀电流与捕收剂前线轨道能量差有对应关系而提出的绝对硬度最小原则浮选新判据与溶度积判据、基团电负性判据、能量判据有很好的对应关系，并成功地运用于新捕收剂浮选性能预测及锌浸渣中银、铅与锌的分离预测。

参 考 文 献

[1] Hayes. W. British Patent [P] : GB488.

[2] Everson. C. U. S. Patent [P]: US348145.

[3] 王淀佐. 矿物浮选与浮选剂 [M]. 长沙：中南工业大学出版社，1986，1.

[4] 胡为柏. 浮选 [M]. 北京：冶金工业出版社，1987，1.

[5] 王淀佐. 浮选理论的新进展 [M]. 北京：科学出版社，1992，70～90，128～135.

[6] Hogan. P. Trans. Inst. Min. Metall., 1979, 88: 83.

[7] 冯其明，陈荩. 硫化矿浮选电化学 [M]. 长沙：中南工业大学出版社，1992，1～2, 84～85, 77～79, 154～158.

[8] Taggart. A. F. Trans. AIME., 1930, 87: 217～260.

[9] Taggart. A. F. Handbook of Mineral Dressing; Ores and Industrial Minerals [M]. John Wiley. New York, 1945.

[10] Gaudin. A. M. and Fuerstenau. D. W. Trans. AIME., 1955, 202: 66.

[11] Wark. I. W. Trans. AIME., 1934, 112: 189～244.

[12] Barsky. G. Trans. AIME., 1934, 112: 246.

[13] 恩格斯. 自然辩证法 [M]. 北京：人民出版社，1971，95.

[14] Woods. R. The Oxidation of Ethyl-Xanthate on Relation to the Mechanism of Mineral Flotation [J]. J. Phys. Chem., 1971, 75: 354～362.

[15] Allison. S. A. Determination of the Product of Reaction Between Various Sulphide Minerals and Aqueous Xanthate Solution and a Correction of the Products with Electrode Rest Potentials [J]. Metal. Trans., 1972(3): 2613～2618.

[16] Kowal. A.Cyclic Voltammetry of Ethyl-Xanthate on a Natural Copper Sulphide Electrode [J]. J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochemistry, 1973, 46: 411～420.

[17] Gaudner. J. R. An Electrochemical Investigation of Contact Angle and of Flotation in the Presence of Alkyl-Xanthate. II: Gelena and Pyrite Surface [J].

Aust. J. chem., 1977, 30: 981~991.

[18] Usual. A. H. Electrochemical Study of the Pyrite-Oxygen-Xanthate System [J]. Int. J. Miner. Process., 1974, (1): 135～140.

[19] Ahmed. S. M. Electrochemical Studies of Suphides II: Measurment of the Galvanic Currents in Galena and the General Mechanism of Oxygen Reduction and Xanthate A dsorption on Sulphides in Relation to Flotation [J]. Int. J. Miner. Process., 1978, (5): 175～182.

[20] 胡庆春. 方铅矿-毒砂浮选分离的电化学 [D]. 长沙：中南工业大学，1988.

[21] 周荣华. 巯基乙酸-乙黄药-黄铜矿体系的电化学研究 [D]. 长沙：中南工业大学，1987.

[22] 王云楚. 黄铜矿-黄铁矿诱导浮选的研究 [D]. 长沙：中南工业大学，1989.

[23] 孙水裕. 黄铜矿-方铅矿浮选分离的电化学 [D]. 长沙:中南工业大学,1987.

[24] Toperri. D. Electrochemical Studies and Thermodynamic Equilibria of the Galena-Xanthate Flotation System [J]. Transations of the Institute of Mining and Metallurgy. Section C, 1969, 78: 191～197.

[25] Woods. R. The Anodic Oxidation of Ethyl-Xanthate on Metal and Galena Electrode [J]. Australian Journal of Chemistry, 1972, 25: 2329～2335.

[26] Gardner. J. R. and Woods. R. A Electrochemical Investigation of Contact Angle and of Flotation in the Presence of Alkyl-Xanthates. I: Platinum and Gold Surface [J]. Australian Journal of Chemistry, 1974, 2139～2148.

[27] Tolun. R. Trans. Inst. Min. Metall., 1964, 73: 313～322.

[28] Woods. R. Electrochemistry of Sulfide Flotation [A]. In A. M. Gaudin Memorial Volume [C]. M. C. Fuerstenau (ed.), Vol. 11: 298～333.

[29] Woods. R. Flotation. Vol. 1: 298～333.

[30] Toper. R. Trans. Inst. Miner. Metal., 1969, 78: 191～197.

[31] Woods. R. Principles of Mineral Flotation [M]. The Wark Symposium, Rd. Jones. M. H. and Wood cock. J. T., 1984, 91～115.

[32] Finkelstein. N. P. Mineral Sci. Eng., 1977, 9(4): 117.

[33] Richardson. P.E. 在电化学浮选槽中浮选辉铜矿、斑铜矿、黄铁矿、黄铜矿 [A]. 第 15 届国际选矿学术会议论文集 [C].1994.

[34] Woods. R. 硫化矿浮选的电化学 [J].国外金属矿选矿. 1993, 30(4): 1～28.

[35] 顾国华. 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.

[36] Richardon. P. E. Semiconducting Characteristics of Galena Electrodes Relationship to Mineral Flotation [J]. J. Electrochem. Soc., 1985, 132(6): 1350～1356.

[37] 胡熙庚等. 浮选理论与工艺 [M]. 长沙：中南工业大学出版社，1991，26～28.

[38] Carta. M. The Influence of The Surface energy Structure of Minerals on Electric Seperation and Flotaion [A]. 6th International Mineral Processing Congress (impc), Prague, 1970: 47.

[39] Carta. M. Improvement in Electric Seperation and Flotation by Modification of Energy Levels in Sulface Layers [A]. 10th International Mineral processings Congress (impc), London, 1973, Vol. 1: 1～22.

[40] Hobery. H. Investigation into the Improvement of Floatability of Minerals by Means of Radiation [A]. 11th International Mineral Processings Congress, Cagliari, German, 1975: 467～490.

[41] 陈建华. 电化学调控浮选能带理论及其在有机抑制剂研究中的应用 [D]. 长沙：中南工业大学，1999.

[42] Woods. R. J. Electroanal. Chem., 1992, 328: 179.

[43] Toperi. D. Electrochemical Study and Thermodynamic Equilibria of the Galena-Xanthate Flotation System [J]. Transation of the Institute of Mining and Metallurgy. Section C., 1969, 78: 191～197.

[44] Janetsei. N. and Woods. R. An Electrochemical Investigation of Pyrite Flotation and Depression [J]. Int. J. Min. Process., 1977(4): 227～239.

[45] Palsson. B. Computer Assisted Calculation of Thermodynamic Equilibria in Galena-Ethyl Xanthate System [J]. Int. Min. Process., 1988, 23: 93～121.

[46] Berry. V. K. Galvanic Interaction Between Chalcopyrite and Pyrite during Bacterial Leaching of Low-Grade Waste [J]. Hydrometallurgy, 1973, 3: 209.

[47] Hiskey. J. B. Met. Trans. B., 1975, 6B: 183.

[48] Majima, H. How Oxidation Affects Selective Flotation of Complex Sulfide Ore [J]. Can. Met. Quart., 1969, 8: 269.

[49] Pavlica, J. J. Electrochemical and Magnetic Interaction in Pyrrhotite Flotation [J]. Trans. SME-AIME, 1982, 272: 1885～1889.

[50] Learment. Effect of Grinding Media on Galena Flotation [J]. Minerals and Metallurgical Processing. 1984, 1: 136～142.

[51] Nakazawa. H. Effect of Pyrite-Pyrrhotite Contact on Their Floatabilities [J]. Minerals and Metallurgical Processing, 1985, (11): 206～211.

[52] Nakazawa. H. Galvanic Conact Between Nickel Arsenide and Pyrrhotite and Its Effect on Flotation [J]. International Journal of Mineral Processing, 1986, 18: 203～215.

[53] Rao. S. R.Galvanic Interaction Studies on Sulphide Minerals [J]. Can. Met. Quart., 1988, 27(4): 253～259.

[54] Evans. U. R. J. Franklin Inst., 1929, 45: 208.

[55] 黄开国. 硫脲法从锌的酸浸渣中回收银 [J]. 中南工业大学学报，1998，29（6）：538～541.

[56] Europe Patent [P]: EPO 257548, 1980.

[57] 游力挥译. 用硫脲法从锌浸出渣中回收银 [J]. 株冶科技，1990，18：29.

[58] 比利时专利 [P]：No. 847441.

[59] 加拿大专利 [P]：CA1090141.

[60] 谢颂明. 氯盐溶液处理锌热酸浸出渣回收铅银新工艺研究 [J]. 重有色冶炼，1994，（1）：5～7.

[61] 挪威专利 [P]：No. 142406, 1980.

[62] U. S. Patent [P]: US8602477.

[63] Vinals. J.Hydrometallurgy, 1991, 26(2): 179.

[64] U. S. Patent [P]: US4225342, 1980.

[65] Tachan Kwangsan. Metal. Abs., 1980, (10): 11.

[66] 赵德铮等. 浸没熔炼技术及其在锌渣处理上的应用 [J]. 株冶科技，1989，17（2）：10～15.

[67] Robilliard. K. R. Sirosmelt Technology for Solving the Lead and Einc Industry

Waste Problem [J]. The Mineras, Metals and Materials Society, 1991, 331.

[68] 傅作健. 湿法炼锌挥发窑渣处理方法的讨论 [J].有色金属（冶炼部分），1988，（1）：41.

[69] 周洪武，徐子平. 熔池溶炼法从锌窑渣中回收银 [J].有色金属（冶炼部分），1991，（6）：18.

[70] Bere Zowsry. R. M. G. S. Silver and Gold Recovery from zinc Pressure Leach Residue [A]. Lead-Zinc' 90 [C]. 1990: 135.

[71] 选矿手册编辑委员会. 选矿手册，第四分册. [M]. 北京：冶金工业出版社，1990，487~491 。

[72] 孟繁杓. 铅锌冶炼废渣的处理及综合利用 [A]. 1988 年第二届全国矿产资源综合利用学术会议论文集 [C].184～185.

[73] 游力挥. 老山公司银浮选生产 [J]. 株冶科技，1990，18（1）：64～65.

[74] 南非专利 [P]：ZA7602986，1977.

[75] 日本专利 [P]：特开昭 52-35197，1977.

[76] 梁经冬. 浮选理论与选冶实践 [M]. 北京：冶金工业出版社，1995，186～191.

[77] 田广荣等. 黄金、白银及铂族金属回收方法 [M]. 重庆：科学技术出版社重庆分社，1965，2000～2001.

[78] 邓华. 银浮选改进 [J]. 株冶科技，1994，22（4）：50.

[79] 黄开国. 从锌浸出渣中浮选回收银 [J]. 中南工业大学学报，1997，28（6）：530～532.

[80] 徐文贤译. 硫化-浮选法从炼锌过程的残渣中回收铅、银和金 [J]. 有色金属文摘，1991 年增刊：89～97.

[81] 英国专利 [P]：GB2084491，1975.

[82] 沈湘黔. 铁矾法炼锌工艺中回收银的研究 [J]. 矿冶工程，1992，12（2）：51～55.

[83] 李华译. 浸出浮选联合法从锌渣中回收银 [J]. 国外金属矿选矿，1996，（8）：22～24.

[84] Kim. J. Y. 在酸性介质中浮选银矿物及其沉淀物 [J]. 国外金属矿选矿，1990，（10）：53.

[85] Marabini. A. M. Trans IMM, 1983, (20): 92.

[86] 王淀佐. 矿物浮选和浮选剂 [M]. 长沙：中南工业大学出版社，1986.

[87] 王淀佐. 浮选剂作用原理及应用 [M]. 北京：冶金工业出版社，1986.

[88] 蒋玉仁. 能量判据及应用 [J]. 中南大学学报. 1999，(4)：28.

[89] 见百熙. 浮选药剂的分子结构及其规律性 [J].国外金属选矿，1983，(1)：8～16.

[90] 周国华等. 化学反应电子转移数判据在浮选捕收剂结构与性能关系的应用研究 [J]. 有色金属（季刊），2001，53（1）：19～21.

[91] 曹育才. 基团连接指数在捕收剂结构与性能研究中的应用 [D]. 长沙：中南工业大学矿物系，1998.

[92] Ralph G. Pearson. Inorg. Chem., 1988, 27(4): 734～740.

[93] 刘永辉. 金属腐蚀学原理 [M]. 北京：航空工业出版社，1993.

[94] Price. D. W. The Electrochemical Behaviour of Silver Sulfide in Sulphuric Acid Solutions [J]. J. of Applied Electrochemistry, 1986, 16: 719～731.

[95] 株洲冶炼厂科研所. 从混法炼锌渣中回收银的试验 [J]. 株冶科技，1982，(2)：1.

[96] M. A. 巴尼尔. 人工合成闪锌矿表面的金属离子吸附及其无捕收剂浮选 [J]. 国外金属矿选矿，1997，(10)：45.

[97] Mostafa. S. N. Electrochemical Investigations on Silver Sulfide [J]. Electrochim Acta, 1985, 30(5): 635.

[98] Fong. C. Y. Comparison of Band Structures on Charge Distributions of Copper and Silver [J]. Physical Review B, 1975, 11(8): 2759.

[99] Peter M. Scop. Band Structure of Silver Chloride and Silver Bromide [J]. Physical Review, 1965, 139(3A): 934.

[100] Czyzyk. M. I. Ag_2O Band Structure and X-ray-absorption near-edge spectra [J]. Physical Review B, 1989, 39(14): 9831.

[101] Gerischer. H. Appl. Phys. Lett., 1983, 43: 393.

[102] Transatti. S. Pure And Appl. Chem., 1986, 58: 955.

[103] Parr,R.G. Chem. Phys, 1978, 63: 3801.

[104] Parr,R.G, Pearoson R.G. J. Am. Chem. Soc., 1983, 105: 1503.

[105] Koopmans T. Physica, 1933, 1: 104.

[106] Moore, C. E. Ionization Potentials and Ionization Limits [M]. Natl. Stand. Ref. Data Ser. (U. S. Natl. Bur. Bur. Stand.); 1970, NSRDS-ND334.

[107] Robert G. Parr. J. Am. Soc., 1983, 105: 7512～7516.

[108] 王淀佐，胡岳华. 浮选溶液化学 [M]. 长沙：湖南科学技术出版社，1988，303.

[109] El-Shall, H. Mechanisms Involved in Activation and Depression of Zinc Sulfide by Zinc Sulfate [J]. Muslim Sci., 1981, 10(4): 512～513.

攻读博士学位期间公开发表的论文

1. 铝土矿选矿除铁研究进展概况. 矿产保护与利用，1999，(4)：44～47.

2. 室温下用氨性硫代硫酸盐从含铜金矿中浸出金. 矿产综合利用，1999，(5)：15～18.

3. 湿法炼锌浸出渣中浮选回收银的研究进展. 有色矿冶，2000，(4)：21～23.

4. 硫代硫酸盐浸金过程中硫代硫酸盐消耗浅探. 矿产综合利用，2000，(5)：15～18.

5. 浅谈铝土矿生物选矿. 矿产综合利用. 2000，(6)：38～40.

6. 湿法炼锌浸出渣中回收银的研究及实践. 矿产综合利用. 2001，(1)：23～26.

7. 化学反应电子转移数判据在浮选捕收剂结构与性能关系的应用研究. 有色金属（季刊）. 2001，(1)：19～21.

*8. 赤泥在环境保护中的应用. 轻金属. 2001，(2)：24～26.

注：* 为第二作者，其余为第一作者。

致　谢

本论文是在导师们指导下完成的。在此，向他们表示感谢。

感谢中南大学资源加工与生物工程学院广大师生的鼎力协助。

最后，感谢我的家人的理解与支持；感谢所有曾给予我帮助的人们。

周国华

二 OO 二年四月十八日

长沙・岳麓山

提高锌浸出渣中银浮选回收率的工艺与理论研究

作者：周国华
学位授予单位：中南大学
被引用次数：2次

引证文献(2条)

1. 余润兰 铅锑铁锌硫化矿浮选电化学基础理论研究[学位论文]博士 2004

2. 王强 强化铅锌矿中伴生银回收的试验研究[学位论文]硕士 2004

本文链接：http://d.g.wanfangdata.com.cn/Thesis_Y627105.aspx