

高碳脆硫锑铅锌矿浮选新工艺研究

摘 要

脆硫锑铅矿是一种重要的锑矿资源。我国广西地区的脆硫锑铅矿是一个富含锑、铅、银、锌、铋、镉、硫等多种有价元素的金属硫化矿，该地区矿物的特点：有用矿物种类多而复杂、品位较低，且碳质矿石的含量较高。本文通过脆硫锑铅矿的纯矿物和实际矿石的浮选试验，研究了捕收剂、起泡剂以及抑制剂对含碳条件下脆硫锑铅锌矿的影响。通过量子化学和组合药剂的协同效应的计算，研究了组合药剂协同发生的机理。研究结果对于含碳条件下硫化矿的浮选研究具有重要的指导意义和学术价值。

本论文研究了捕收剂对高碳脆硫锑铅矿浮选的影响。含碳条件下的脆硫锑铅矿，使用单一、常规的捕收剂，浮选回收率较低，不利于脆硫锑铅矿的回收；而常规捕收剂的联合用药能明显的提高脆硫锑铅矿高精矿的品位及回收率。根据组合药剂的协同效应原理，协同效应的值越大，组合药剂的作用效果越明显。通过对试验中几种不同组合捕收剂的计算，得出协同效应大小关系为：黄药+黑药>黑药+乙硫氮>黄药+乙硫氮；对于实际矿石，黄药和黑药组合的协同效应，对铅的协同效应值为 22.08%，对锑的协同效应值为 8.68%。

在纯矿物浮选试验的基础上进行了含碳脆硫锑铅锌实际矿石的试验。实验结果表明在不需预先脱碳的条件下，采用具有捕收作用的极性起泡剂 SNC 来代替传统起泡剂二号油，能减少起泡剂分子在碳质脉石表面的吸

附，从而有效消除含碳矿物的影响，有利于浮选指标的提高。黄药+黑药以 2: 1 的比例组合使用，能使脆硫锑铅锌矿中铅的回收率提高 14.2%; 锑的回收率提高 8.1%。使用组合抑制剂 D3 来抑制铁闪锌矿，能明显的减少锌在锑铅矿中的互含。根据纯矿物试验和实际矿石的试验结果，该流程用到实际工业中去，通过现场的试验得出精矿的品位提高 5%，总回收率提高了 8%。

对起泡剂性能测定的结果表明：二号油容易受碳质矿物的影响，而 SNC 在受到碳质矿物影响的较小，起泡性能较稳定。从量子化学的角度以及药剂的协同效应角度探讨了组合药剂的作用机理。研究的结果表明极性基团电荷密度越大，基团电子的吸附性越强；电荷密度越小，基团的吸附能力越弱。通过计算可知：三者电荷密度的大小关系为：黑药>乙硫氮>黄药；因此，黑药基团对矿物的粒子的吸附能力要大于乙硫氮和黄药对矿物粒子的吸附能力，即是黑药与脆硫铅锑矿表面阳离子的结合能力比黄药和乙硫氮的吸附能力要强，捕收效果要好。

通过对组合药剂协同效应的计算，表明黑药和黄药的组合存在明显的协同效应，当黄药与黑药的按 2: 1 的比例混合使用时，能够提高铅、锑的回收率和品位。

关键词：高碳 脆硫锑铅矿 铁闪锌矿 组合捕收剂 起泡剂 抑制剂

RESEARCH ON THE NEW TECHNOLOGY OF THE FLOTATION OF Pb-Sb-Zn ORE WITH THE HIGH CONTENT OF CARBON

ABSTRACT

Jamesonite is an important Sb ore. Jamesonite content Sb Pb Ag Zn Bi etc. They are a lot of scarce element sulfide minerals in GuangXi China. The character of ore is a lot of kinds, low grade, with high content of carbon in here. The paper studied that the effect of collectors and frother and depressant on Jamesonite with content carbon to examination of pure mineral and ore of jamesonite. They were counted the value of quantum chemistry and synergistic effect of combination of reagent. Mechanism of combination of reagent was researched. The conclusions of studying have important direct meaning and academic value about research on flotation of sulfide mineral.

The paper studied that the effect of collectors on Jamesonite with high content carbon. Jamesonite with content carbon have a low recovery rate using alone and normal collector .but combination of normal collector can improve recovery and grade of Jamesonite concentrate. According to theory of synergistic effect of combination of reagent, value of synergistic effect of combination of reagent is bigger and the effect of combination of reagent is more distinctness. The values of different combination of collector were calculated. The order of synergistic effect of three kind of combination of reagent was: Xanthate+Aerofloat>Aerofloat+ Ethyl Thio Carbamate>Xanthate+ Ethyl Thio Carbamate. Combined of Xanthate and Aerofloat was better. The value of

synergistic effect is 22.08% to Pb and 8.68% to Sb.

The examination of ore of Jamesonite with content carbon was conducted on the basis examination of pure ore. The result of examination indicate: the frother with function of collector SNC can decrease adsorption in the surface of ore. The SNC can eliminate effect of carbon. The indexes of flotation were easy rose. The combined use of reagent of Xanthate +Aerofloat can rise 14.2% to Pb and rise 8.1% to Sb on Jamesonite concentrate. combination of depressants D3 can decrease Pb-Sb with content of Zn. On the basis the result of examination of pure ore and rough ore. The flowsheet of flotation was applied in industry. The results indicate Pb of recovery rose 5% and Grade rose 8% on Jamesonite concentrate.

Mechanism of combination of reagent was researched from angle of quantum chemistry and synergistic effect of combination of reagent. The results indicate: The value of static electricity is difference in polar group and they have difference orbital energies then agent have difference ability about adsorption and collection to ionic of ore. The electronic energy is lower and ability of collection is stronger. The result of synergistic effect of combination of reagent were counted indicate: the value of synergistic effect of combination of reagent is bigger and the effect of combination of reagent is more distinctness. The recovery rate and grade were rose digger on Jamesonite concentrate.

KEY WORDS: high content of carbon; Jamesonite; Marmatite; Combination of collector; Frother; Depressant

广西大学学位论文原创性声明和使用授权说明

原创性声明

本人声明：所呈交的学位论文是在导师指导下完成的，研究工作所取得的成果和相关知识产权属广西大学所有，本人保证不以其它单位为第一署名单位发表或使用本论文的研究内容。除已注明部分外，论文中不包含其他人已经发表过的研究成果，也不包含本人为获得其它学位而使用过的内容。对本文的研究工作提供过重要帮助的个人和集体，均已在论文中明确说明并致谢。

论文作者签名：张尊

2007年6月18日

学位论文使用授权说明

本人完全了解广西大学关于收集、保存、使用学位论文的规定，即：

按照学校要求提交学位论文的印刷本和电子版本：

学校有权保留学位论文的印刷本和电子版，并提供目录检索与阅览服务；

学校可以采用影印、缩印、数字化或其它复制手段保存论文；

在不以赢利为目的的前提下，学校可以公布论文的部分或全部内容。

请选择发布时间：

即时发布

解密后发布

(保密论文需注明，并在解密后遵守此规定)

论文作者签名：张尊

导师签名：张尊 2007年6月18日

第一章 绪论

1.1 脆硫锑铅矿的资源概述

我国是世界上锑资源最多的国家，矿床类型多，其储量及产量居世界之首，脆硫锑铅矿是其中一种重要的类型^[1-2]，我国广西车河地区的脆硫锑铅矿是一个富含锑、铅、银、锌、铋、铟、硫等多种有价元素的复杂锑矿床，其储藏量很大，占我国锑矿资源的30%-40%，这种矿物中的锑铅以硫化物固溶物的形式存在，锑和铅互相嵌布^[3]。根据有色矿产地质调查中心的报告显示：到2004年初，我国主要有色金属锑查明资源总储量为207万吨。按2002年的世界储量排位，钨锑稀土的产量排在世界第一位^[4]

脆硫锑铅矿 (Jamesonite) 属硫盐矿物。化学成分为 $Pb_4FeSb_6S_{14}$ ，晶体属单斜晶系。英文名来自英国矿物学家 R. 詹姆森 (Robert Jameson) 的姓氏。脆硫锑铅矿呈铅灰色，金属光泽。摩斯硬度 2.5~3，比重 5.6。晶体形态呈柱状或针状；通常呈羽毛状集合体，故有“羽毛矿”之称。主要产于多金属热液矿床中，可作为提炼铅、锑的矿物原料。脆硫锑铅矿属高中温热液成因的矿物，常见于某些多金属矿床，如锡石硫化矿矿床和辉锑矿矿床中，常与黄铁矿、磁黄铁矿以及含铁的闪锌矿共生。硫化锑矿按所选矿工艺不同可以分为三种类型^[5]：

(1) 单一化锑矿石辉锑矿：单一硫化锑矿石含锑大于 10-12%Sb 的富矿石可直接熔炼，而低于 10-12%Sb 的单一锑矿石均要进行选矿。辉锑矿的比重，颜色及金属光泽等均与脉石矿物有显著的差别，并且可浮性又比较好，因此，无论是采用单一浮选或重选并辅以手选进行选分。均能得到较好的结果。目前浮选是辉锑矿主要的选矿方法。重选主要用于氧化锑矿石的选矿及粗粒辉锑矿的选别，重介质选矿与手选则用作锑矿石的预选。因此，单一硫化锑矿的选矿流程有单一浮选流程及重选-浮选联合流程等。

(2) 混合硫化-氧化物锑矿：该矿石粗粒级用重选，细粒级辉锑矿则用浮选及重选-浮选联合流程，但细粒级氧化锑矿石的选矿问题至今仍未完全解决。

(3) 含锑复杂多金属硫化物矿石：金属矿物除了辉锑矿外，还有钨矿及金等。因此又

可细分为铅锑矿，金锑矿等。该矿石主要是辉锑矿与其他共生有用矿物的分选问题，通常采用复杂的流程处理。

1.2 脆硫锑铅矿的性质

脆硫锑铅矿分子式可写为 $Pb_4FeSb_6S_{14}$ 。其理论化学组成为 Pb37.7%、Fe2.38%、Sb35.17%、S22.16%。但成分有时并不完全符合化学式，有时含 Fe 的含量可达 10%；同时还可能混入 Cu、Ag、Zn、Bi、Ag 等。广西车河地区 91 号富矿体矿石为锡石多金属硫化矿。主要金属矿物为锡石 2.39%、铁闪锌矿 9.37%、脆硫锑铅矿 0.90%、磁黄铁矿 21.3 黄铁矿 8.02%、毒砂 2.80% 及少量黄铜矿、黝锡矿和伴生金属银、铜、镉等。脉石矿物为石英、云母、长石、灰质页岩、碳质页岩等。锌主要以铁闪锌矿形态存在，单质矿物中含铁 9.5%-11.8%，属高铁型铁闪锌矿，矿石中铁闪锌矿多与磁黄铁矿连生，两者相互穿插，多数铁闪锌矿颗粒边缘或内部包含大量麻点状脉石颗粒。这些脉石粒度为 0.005-0.02mm，这些麻点状脉石往往是造成锌精矿中含二氧化硅高的原因之一。磁黄铁矿是矿石硫化矿物中数量最大的矿物，化学成分变化较大，按化学式由 Fe_7S_8 到 Fe 变化，结晶由单晶系列到六方晶系变化，其磁性也由铁磁性到中磁性变化。

1.3 脆硫锑铅矿浮选工艺研究进展

脆硫锑铅矿是难选矿石之一，目前选矿的方法有手选、重选、介质选、浮选等^[6]。手选^[7]是利用锑矿石中含锑矿物与脉石在颜色，光泽，形状上的差异进行的，该方法虽然原始，且劳动强度大，但用于锑矿石工业仍具有特殊的意义，因为锑矿物常呈粗大的单体结晶或块状集合体晶体产出，手选常能得到品位叫高的块锑精矿，适合于锑冶金厂竖式焙烧炉的技术要求。手选能降低选矿生产成本和能耗。重选对于大多数锑矿石选厂均适用，且重选费用低廉，能在较粗大粒度范围内分选出大量合格的粗粒精矿，丢弃大量脉石。实践证明，除含晶洞结构的锑矿石外，都可以采用重介质选矿。浮选是选锑矿物主要的选矿方法，硫化锑矿属易浮矿物，大多采用浮选的方法来提高矿石的品位。

1.3.1 优先浮选

这类浮选工艺流程一般用于矿物结构简单，原矿品位较高，各种硫化矿物的可浮性有一定的差异，矿物嵌布粒度以粗，中粒为主，通常采用一段磨矿就可以获得较好的选矿指标。

澳大利亚莱克卓尔茨选矿厂处理铜、铅、锌、硫化铁矿是采用优先浮选流程，其主要过程是添加亚硫酸在磨机中活化黄铜矿后，在 pH 值为 6.5 条件下，用乙黄药和钠黑药浮选铜矿物，然后加氰化物（260 克/吨）和石灰（145 克/吨）抑制闪锌矿和黄铁矿，用乙黄药（用量较小）浮选方铅矿，铅浮选的尾矿进行浓缩并在加温的条件下用硫酸铜（810 克/吨）进行处理，然后混合使用乙黄药和戊黄药（在锌浮选回路中不添加钠黑药）依次浮选黄铁矿和闪锌矿，并在锌浮选回路中添加石灰（440 克/吨）作矿浆的调整剂。

澳大利亚伍德·廊恒（WOOD Lawn）矿选矿厂处理难选复杂的硫化矿石^[8-10]。其中主要的金属矿为方铅矿、闪锌矿与黄铁矿。非金属矿物有滑石、绿泥石和石英。原矿品位：Cu1.7%，Pb5.5%，Zn14.4%，Ag87 克/吨。该厂于 1978 年投产，原流程为多段磨矿多段选别，铜铅混合浮选，然后选锌的流程，铜、铅的精矿质量一直较低，达不到冶炼要求。1980 年改为铜铅锌依次优先浮选流程，铜浮选采用亚硫酸法抑制铅与硫化矿物。铅浮选采用碳酸钠、硫酸锌、氰化钠抑制锌矿物。各浮选回路中，均加羧甲基纤维素抑制滑石。锌浮选用碳酸钠与石灰作调整剂。在采用优先浮选流程的同时，矿山又改善配矿措施，使整个选矿作业稳定。生产指标也有较大的提高，为进一步提高铅精矿品位，于 1981 年 3 月又采用在热矿浆中反浮选工艺，即将铅浮选的矿浆加温到 85℃，铅与锌硫化矿物被抑制，而把黄铜矿、黄铁矿、滑石浮选除去。铜返回到铜浮选回路，以增加铜的回收率，黄铁矿和滑石则作为尾矿丢弃。这样，是铅精矿品位由 30%提高到 35%，其中，铜和铁的含量也降到冶炼允许范围。而铅的回收率，基本保持不变。

铜铅锌多金属硫化矿物的性质一般比较复杂，特别是硫化铜矿物与方铅矿可浮性相似，所以优先浮选流程通常应用较少。

1.3.2 混合-优先浮选流程

该流程是将全部硫化矿物浮选得混合精矿，然后对混合精矿进行优先浮选或部分分选流程。其特点是将矿石经一段磨矿后，把铜、铅、锌等硫化矿物全部浮出，得混合精矿及废弃尾矿。混合精矿有的需要在磨后进行铜铅部分混合浮选得铜-铅混合精矿，然后

进行浮选分离，得铜、铅精矿。铜铅混合浮选得尾矿，在选锌得到锌精矿。若原矿中含黄铁矿较高，将铜铅混合浮选尾矿进行锌硫浮选分离得到锌精矿与硫精矿。

混合-优先浮选工艺流程有如下优点^[11-14]：节省磨矿费用；节省浮选机得数量，减少占地面积；节省浮选药剂；矿石在粗矿条件下浮选，可以减少脆性矿物得过粉碎。

这类流程的主要缺点是：混合精矿中有过剩药剂，给分离浮选作业带来较大得困难，必须要进行脱药，才能获得较好得选矿指标，一般采用硫化钠、活性碳或其他方法进行脱药。

混合-优先浮选工艺流程适用于处理有用矿物呈均匀嵌布，或彼此致密共生，或一种有用矿物在另外一种矿物中呈细粒嵌布，他们的连生体较粗，嵌布在脉石的多金属硫化矿石，较贫的多金属硫化矿。

1.3.3 部分混合浮选流程

这类流程的特点是：将矿物可浮性相近的矿先选到混合精矿中，然后进行浮选分离。例如把易浮的硫化铜、铅矿物与难浮的硫化锌、铁矿物分别选得铜铅及锌硫混合精矿，然后，在浮选分离；或者抑制锌硫矿物，混合浮选铜、铅矿物得到铜铅混合精矿，然后进行铜铅分离浮选并从混合浮选尾矿中回收锌硫矿物，分别获得铜、铅、锌、硫等精矿。

这种流程兼有优先浮选和混合浮选两种流程的优点，分离浮选工艺条件比较容易控制。因此，这类流程在国内外铜铅锌多金属硫化矿选矿实践中得到广泛的应用。

1.3.4 等可浮选流程

这种流程的特点是将可浮性相近的各种有用矿物选到混合精矿中，然后进行分离浮选，如方铅矿、硫化铜矿物；闪锌矿有易浮和难浮两种。首先，将易浮的铜铅锌硫等硫化矿物选出来，进行浮选分离；然后再将难浮的锌硫等硫化矿物选出来，进行分离^[15]。这类流程的主要优点：免去了对易浮选矿物的活化和随后分离浮选的强抑制，免去了对难浮矿物的抑制和随后分离浮选的强活化。这类工艺流程，主要按有用矿物可浮性的难以程度在不同的工艺条件下进行浮选，可以节省药剂用量，选矿指标也能够得到提高。该流程的主要缺点：浮选作业线较长，所需设备也较多；工艺流程的操作控制比较复杂。

1.3.5 微生物浸出工艺

目前, 硫化矿微生物浸出工艺成为一个新的话题。在 20 世纪 40 年代 Colmer^[16], 为生物湿法冶金奠定了基础。最近几十年, 生物湿法冶金陆续应用于某些硫化矿生物提取冶金中, 并且多用于处理传统技术难处理的低品位复杂矿、废弃矿石^[17-20], 它具有污染小, 成本低、投资少、流程短、能耗低, 可以大规模应用等优点。生物提取技术的研究已成为当今矿冶技术的热点^[21-22]硫化矿微生物浸出机理主要包括直接作用机理和间接作用机理和复合作用机理^[23-26]。针对矿石成分的多样性和细菌的生物特性, 目前比较普遍接受的是直接间接作用机理, 即浸出过程直接作用和间接作用综合产生的。浸出过程同时具有附着细菌的直接作用和细菌代谢产物 $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ 间接浸出作用^[27-29]。

1.4 理论研究现状

1989 年 Thomas 和 Forsberg^[30-33]对脆硫锑铅矿的浮选行为及特性进行了研究, 他们认为脆硫锑铅矿更接近方铅矿; 脆硫锑铅矿在一定程度上可无捕收剂浮选, 并且在以黄原酸盐为捕收剂时, 在自然 pH 值下, 可浮性好, 可用重铬酸盐进行抑制, 但他们研究的脆硫锑铅矿是以杂质形式存在黄铜矿中的。

邓海波^[34]研究了广西长坡选矿厂提供的脆硫锑铅矿纯矿物的浮选行为, 发现脆硫锑铅矿在自然 pH 中无需活化即可用丁基黄药浮出, 且不受氰化物抑制, 这与常见且与之结构相近的方铅矿相同; 脆硫锑铅矿在 pH 为 5 时可浮性最好, 这点与辉锑矿相同; 但辉锑矿需活化, 在中性或弱碱性条件下难浮或不浮; 而脆硫锑铅矿在中性或弱碱性条件下可浮。与辉锑矿相比^[35], 它的浮选特性更接近方铅矿; 这种矿物通常数量都不大, 但在我国广西大厂矿田, 则为主要有用矿物之一, 其数量之多在世界上亦是罕见的。

张芹, 胡岳华等^[36]通过对脆硫锑铅无捕收剂浮选行为的研究认为, 脆硫锑铅矿在 pH < 13 时, 一定电位范围内, 具有自诱导可浮性, 通过对药剂调控矿浆电位, 确定了不同 pH 条件下, 回收率与矿浆电位关系和浮选电位上下限与 pH 关系, 通过矿物表面提取, 发现不同 pH 条件下, 矿物表面均可提取到一定量的 S, 探讨了脆硫锑铅矿表面的氧化机理, 表明中性硫可能是脆硫锑铅矿表面的主要疏水体, 不具有诱导捕收浮选现象。

巴里选矿厂硫化矿的浮选分离采用混合浮选分离流程,入选粒度为小于 0.3mm。首先不加活化剂浮出锑铅锌矿和部分其它易浮硫化矿,泡沫再磨至小于 0.2mm 后进行铅锑、硫分离,产出合格的铅锑精矿;铅锑、硫分离时,采用高碱无氰工艺,分离时石灰抑制锌和硫,在 $\text{pH}>10$ 条件下用乙硫氮作为捕收剂回收铅锑。在粗选尾矿中添加活化剂硫酸铅,浮出其它的硫化矿,然后进行锌、硫分离,产出合格锌精矿^[37]。长坡选矿厂硫化矿浮选分离工艺采用优先混合浮选分离流程,入选粒度为小于 0.25mm,在中性介质中,用丁铵黑药作为捕收剂,亚硫酸钠和硫酸锌作为锌和硫的抑制剂,优先浮出铅锑矿物。在浮出铅锑的尾矿中添加硫酸铅和黄药,浮出其它硫化矿,然后进行锌、硫分离,产出合格锌精矿。

乙硫氮是重要的金属硫化矿,诸如方铅矿,黄铜矿,脆硫铅锑矿等矿物的常用捕收剂,具有较强的捕收作用^[38]。脆硫锑铅矿($\text{Pb}_4\text{FeSb}_6\text{S}_{14}$)属于我国特有的复杂矿物^[39],是我国广西河池地区的主要的铅锑矿物,国内外对其浮选性质做过一些研究。刘如意等^[40]对脆硫锑铅矿的工艺研究表明,它在 $\text{pH}=4\sim 10.5$ 时具有良好可浮性,许多研究表明矿浆电位对于硫化矿和金属的浮选有重要的影响^[41-43],硫化矿表面疏水产物形成是由于捕收剂在矿物的阳极过程造成的,与之对应的阴极过程是氧气在矿物表面的还原^[44-46];由于阳极过程影响矿物表面的疏水产物性质,所以在浮选体系中,矿浆电位对硫化矿的浮选性质有很大的影响。张芹,徐兢^[47-48]等认为丁铵黑药作为捕收剂,脆硫锑铅矿在 $\text{pH}<10$ 的范围内均有较好的可浮性,当 $\text{pH}>10$ 后回收率开始下降。

1.5 与脆硫锑铅矿相似的矿物的浮选研究现状

1.5.1 辉锑矿的性质与可浮性

辉锑矿化学成分是 Sb_2S_3 ,含 Sb71.4%,辉锑矿的硬度为 2~2.5,密度为 4.63,性脆。颜色为铅灰色,属斜方晶系。其品格构造为链状。根据居里夫-居里原理,解离面往往出现在平行于化学键最坚固的方向,故辉锑矿常具有板面的完全解离,而解离破裂的键型为弱分子键,其表面有较好的疏水性。但受矿浆 pH 值的影响较大,当 $\text{pH}<5$ 时,辉锑矿的可浮性才较好。辉锑矿是在低温热液成矿环境中生成的,此时其他硫化矿物早已形成,故能成为较纯净的锑的硫化矿物。如果是中温热液成矿环境中,则它不易单独生成矿物,而易与其他硫化矿物生成各种混合晶体或固熔体。

辉锑矿是提取锑的重要原料,辉锑矿可用来制作耐磨擦的合金(如铜锌锡合金),这种材料被用来制造坚固的轴承。与锌和铅所熔的合金可制印刷机、抽水机、起重机等零件,还可用于枪弹的材料。锑铅合金可供制作军事上所用的榴霰弹等。锑的化合物可作纺织物的防腐剂,在医药上的用途也较多。辉锑矿常与黄铁矿、雌黄、雄黄、辰砂、方解石、石英等共生于低温热液矿床,是分布最广的锑矿石。中国是著名的产锑国家,储量居世界第一,尤以湖南新化锡矿山的锑矿储量大质量高。

用黄药捕收辉锑矿时,需要预先用 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 活化,硫酸铜活化辉锑矿的 pH 范围是 4~7.4,没有活化的辉锑矿可用中性油捕收。由于辉锑矿与羟基易发生氧化作用,在碱性 pH 时,水解反应产物之多足以使辉锑矿完全受到抑制。辉锑矿在碱性介质中可浮性差的另一主要原因是它在碱性介质中可溶性增大,致使捕收剂不能吸附于矿物表面。

气体在矿物表面上的吸附对浮选有重要影响。在硫化物矿物与捕收剂相互作用过程中氧在浮选中的作用特别重要。因此在无氧时的条件下,纯净的硫化物矿物对水具有很高的稳定性。某些硫化物矿物具有相当的天然可浮性。但未氧化的金属硫化物矿物与黄药的相互作用的反应平衡常数很低(约为 10^{-15} 次方),因此相互作用的可能性很小。新鲜的硫化物矿物表面在无氧水中相当亲水。然而在有氧的情况下,氧的物理吸附进行极快,在适当条件下使硫化物矿物疏水性提高。氧对硫化矿的适度作用,可使捕收剂易于吸附,无论按化学吸附或电化学反应机理进行都对浮选有利。但过度氧化会使硫化矿表面转变为非硫化物,则对浮选不利。氧的吸附对非硫化物矿物的浮选性质也有很大影响。

1.5.2 方铅矿的性质与可浮性

方铅矿是硫化物中非常著名的矿物,它由金属元素铅和非金属元素硫组成,分子式为 PbS ,组成中常含有 Ag、Bi、Sb、As、Cu、Zn、Se 等元素。晶体外形常呈立方体,有时为立方体和八面体的聚形,集合体常呈粒状和致密块状。方铅矿颜色呈铅灰色,在白色瓷板上的条痕呈灰黑色,金属光泽。摩氏硬度 2.5,比重 7.4-7.6,是它重要的鉴定特征之一。方铅矿还有一个重要特征是发育三组相互垂直的完全解理,故它很容易裂成立方体小块。方铅矿是自然界分布最广的含铅矿物,经常在热液矿脉及接触交代矿床中产出,伴生矿物有闪锌矿、黄铜矿、黄铁矿、方解石、石英、重晶石、萤石等。它是炼铅的最重要的矿物原料,而含银的方铅矿又是炼银的重要原料。新鲜的方铅矿表面具有疏水性,未氧化的方铅矿很易浮选,表面氧化后可浮性降低。黄药或黑药是方铅矿的典型

的捕收剂，白药和乙硫氮也是常用捕收剂，其中丁铵黑药对方铅矿有选择性捕收作用。对于乙黄药， $\text{pH}>9.5$ 以后吸附量明显下降。因此，用黄药捕收时，在弱碱性介质中可用低级黄药；而在强碱性和石灰介质中，要用高级黄药。电化学法研究表明，矿物表面生成的产物决定于矿物在黄药溶液中的电极电位。当大于黄药的氧化还原电位时，矿物表面以生成双黄药为主；反之矿物表面以生成金属黄原酸盐为主。

重铬酸盐是方铅矿的有效抑制剂，但对被 Cu^{2+} 活化的方铅矿，其抑制效果下降。被重铬酸盐抑制过的方铅矿，很难活化，要用盐酸或在酸性介质中，用氯化钠处理后才能活化。氰化物不能抑制它的浮选，硫化钠对方铅矿的可浮性很敏感，过量硫离子的存在可抑制方铅矿的浮选；二氧化硫、亚硫酸及其盐类、石灰、硫酸锌或与其它药剂配合可以抑制方铅矿的浮选。

1.5.3 闪锌矿及铁闪锌矿的性质与可浮性

闪锌矿的化学成分为 ZnS ，含锌为 67.1%，硫为 32.9%，闪锌矿属等轴晶系，硫离子成紧密堆积，锌离子位于半数四面体空隙中，配位数为 4，每个 Zn^{2+} 被四个 S^{2-} 离子所包围呈四面状，晶体上常有三角形条纹。一般多呈颗粒状集合体产出，外生者呈肾状。铁闪锌矿，它的化学式为 $(\text{ZnFe})\text{S}$ ，是富含铁的铁闪锌矿。近乎无色，随含铁量的增加，闪锌矿晶格上的锌离子被铁离子取代形成铁闪锌矿，随着闪锌矿晶格上的铁离子增加其颜色也逐渐加深，当铁离子增加到 20%以上时铁闪锌矿为黑色，由于铁离子在晶格上置换的不同，铁闪锌矿所表现出来的性质也有所不同。张芹^[47]等对含铁 15.02%的铁闪锌矿研究表明：铁闪锌矿在酸性条件下可实现无捕收剂浮选，有硫酸铜存在时铁闪锌矿的可浮性得到极大的改善，当硫酸铜用量达到一定程度时，在整个 pH 范围内都具有很好的可浮性。高锰酸钾浓度为 $4\sim 6\times 10^{-5}$ 摩尔/升时对活化的铁闪锌矿有较强的抑制作用，浓度偏高时却使其良好的浮游性。其作用机理为：高锰酸钾浓度低时与铁闪锌矿表面活化膜及表面晶格离子反应生成的金属羟基化合物起抑制作用并使黄药脱附，浓度高时则在矿物表面发生氧化还原反应生成大量元素硫。

不同产地的闪锌矿可浮性差异很大，天然的闪锌矿或多或少受到矿床中铜或其他离子的活化。一些重金属盐如汞、铜、银、铅、镉等都可以活化闪锌矿的浮选。经研究：未经活化的闪锌矿显示出相当的亲水性。通过使用那些更稳定的硫化物的金属离子去取代矿物表面上的锌离子，即可发生活化作用，其反应如下(以铜，铅离子为例)：



因此，闪锌矿颗粒具有铜蓝或方铅矿的表面，从而表现出类似这两者的性质。在工业实践中，广泛使用的闪锌矿的活化剂是硫酸铜。硫酸铜活化闪锌矿与矿浆 pH 有很大的关系，pH=6 时，闪锌矿对两价铜离子的吸附量最大，在酸性和碱性矿浆中，吸附量均下降，但在 pH=11 时，又有一个吸附量升高的峰值。pH=9 时，吸附最小。但在生产中，闪锌矿往往自发活化，其原因是含有铜杂质，在磨矿过程中，被矿浆中的 Cu^{2+} 活化。这是造成闪锌矿与其他矿物分离困难的原因之一。氰化物可以强烈的抑制闪锌矿和铁闪锌矿，此外硫酸锌、硫代硫酸盐等都可以抑制闪锌矿和铁闪锌矿的浮选。

1.6 课题研究内容及意义

脆硫锑铅矿分离是目前多金属硫化矿分离的难题之一，广西河池地区的脆硫铅锑矿和铁闪锌矿是典型的金属复合硫化矿，该矿区的矿石品位低，伴生矿多，碳质脉石的含量较高，在矿物浮选中，由于碳质脉石对药剂的吸附和干扰作用，浮选工艺的稳定性及浮选指标具有非常大的影响，使得是该地区的脆硫锑铅矿更加难于浮选。但是，该矿区矿石的储藏量大，具有很大的回收价值，如能有效的回收利用，则意义重大。

在实践中一般采用两种工艺来克服碳的影响，一是先脱碳，再进行矿物浮选，该工艺的优点是浮选指标相对稳定，但对于可浮性强和磨矿粒度较细的矿物，浮选脱碳工艺将导致大量有用矿物的流失。另外一种工艺就是不预先脱碳直接浮选，该工艺对于含碳较低的矿石具有较好的指标，但对于含碳较高的矿石，不仅药剂消耗大，而且浮选泡沫非常不稳定，生产上不容易实现稳定操作。

广西河池某地脆硫铅锑锌矿含碳量达到 7%-10%，采用先浮选脱碳，再进行铅锌浮选的工艺时，由于矿石含碳高，生产上需要加入大量二号油才能起泡，从而导致可浮性较好的铅锌矿物大量上浮，造成大量金属流失，无法生产。采用不脱碳直接浮选工艺后，仍很难取得较好的指标，其主要原因是因为常规浮选药剂不适应高碳矿石的浮选，尤其是表面活性较好的起泡剂被碳大量吸附后，导致浮选泡沫层不稳定，影响浮选指标。该课题的研究对含碳脆硫锑铅矿的浮选和其它含碳矿石的浮选回收具有重要的参考价值。

第二章 研究方法

2.1 矿样性质及制备

2.1.1 纯矿物制备

脆硫锑铅和铁闪锌矿试样取自广西河池某铅锑矿山，经过锤碎、拣选，瓷球磨，筛分、制成粒度控制在+100-200目之间，并置于干燥器中保存。两种矿物的纯度均在95.0%以上，矿物化学分析见表2-1和2-2，

表 2-1 脆硫锑铅矿纯矿物主要金属含量

Table 2-1 content of main metals of pure jamesonite (%)

元素	Pb	Sb	C	S	Ag(g/t)
含量 (%)	54.01	45.34	0.13	0.23	290

表 2-2 铁闪锌矿纯矿物主要金属含量

Table 2-2 content of main metals of pure Marmatite (%)

元素	Zn	Fe	Sb	Pb	S	C	Ag(g/t)
含量 (%)	40.4	34.8	1.5	1.8	19.9	1.3	90

2.1.2 实际矿石制备

本实验所用的矿样取自广西河池某铅锌矿山，矿石自然晾干后，经过颚式破碎机粗碎、对辊细碎后，用筛子筛分到小于2毫米的粒级，然后采用分堆法混匀。浮选试验时每次取300克混匀好的矿样进行试验。矿石制备流程如图2-1所示。

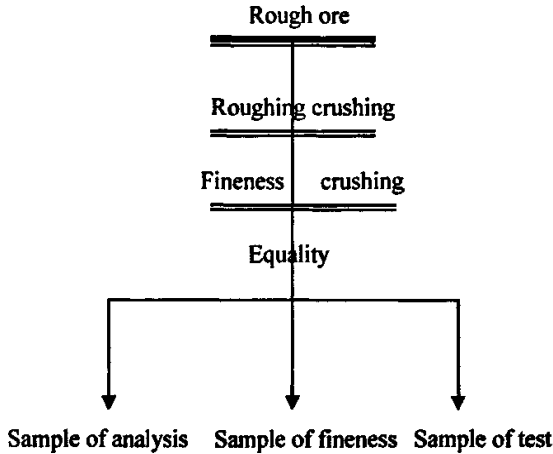


图 2-1 实际矿石矿样制备流程图

Fig 2-1 Preparation of ore sample of flow figure

矿样主要有用矿物成分为脆硫锑铅矿、方铅矿和铁闪锌矿，脉石矿物主要是石英、方解石和碳泥。脆硫锑铅矿呈条形的针状棒晶体，铁闪锌矿均以不同规则的小集合体、他形颗粒块结构嵌生在方解石集合体中。矿石主要元素分析见表2-3

表 2-3 实际矿石主要元素分析结果 (%)

Table 2-3 Result of multi-elements of mineral analysis(%)

元素	Pb	Sb	Zn	S	Sn	Ag(g/t)	SiO ₂	CaO	C
含量/%	1.50	1.05	2.8	3.92	0.063	189	19.65	12.1	7.1

从 2-3 实际矿石主要元素分析结果可以看出，原矿铅锑的品位较低，铅锑品位之和只有 2.61%，锌含量也仅有 2.8%，但该矿含银较高，达到 189g/t，具有较高的回收价值。在浮选时应重点考虑银的回收，不宜采用氰化钠作为抑制剂，以保证银的回收不受影响。并且矿石含碳达到 7.1%，对矿石浮选影响比较大，采用常规浮选药剂难以获得很好的指标。

2.2 实验药剂及设备

2.2.1 试验所用药剂

试验所用的药剂有:捕收剂、起泡剂及调整剂等，见表 2-4。

表 2-4 药剂名称、化学式、纯度

Tab2-4 The name chemical and formula and purity of reagents

药剂名称	分子式	纯度	生产厂家
盐酸	HCL	分析纯	广东汕头市西陇化工厂
氢氧化钠	NaOH	化学纯	重庆川江化学试剂厂
无水碳酸钠	Na ₂ CO ₃	分析纯	重庆川江化学试剂厂
丁基黄药	C ₃ H ₉ S ₂ ONa	工业纯	株洲选矿药剂厂
丁铵黑药	C ₈ H ₁₈ O ₂ S ₂ PNH ₄	工业纯	株洲选矿药剂厂
乙硫氮	C ₃ H ₁₀ S ₂ Na	工业纯	车河选厂
硫酸锌	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	分析纯	重庆吉元化学有限公司
无水亚硫酸钠	Na ₂ SO ₃	分析纯	重庆川江化学试剂厂
煤矸石	-----	-----	-----
活性炭	C	分析纯	广东省台山市化工厂
煤炭	-----	-----	-----
硫酸铜	CuSO ₄ ·5H ₂ O	分析纯	广州化学试剂厂

2.2.2 试验所用设备表

表 2-5 试验所用设备

Tab2-5 The equipment of experiment

仪器、设备名称	型号	制造厂家
充气挂槽浮选机	XFGC-80	长春探矿机械厂
电热恒温干燥箱	-----	上海第二五金厂
超声波清洗器	SB2200	上海必能信超声波有限公司

续表 2-5

仪器、设备名称	型号	制造厂家
精密 PH 计	PHS-3C	上海精密科学仪器有限公司
锥形球磨机	XMQ240×90 型	湖北探矿机械厂
旋片真空过滤机	2XZ-2	浙江黄岩求精真空泵厂
电子天平	BS110S	北京塞多利斯天平有限公司
充气挂槽浮选机	XFGC-1L	长春探矿机械厂

2.3 实验流程

2.3.1 纯矿物浮选试验流程

纯矿物试验所用的基本流程图如图 2-2 所示：浮选实验在 XFGC-80 型挂槽式浮选机中进行，叶轮转速 1700 转/分，每次称取矿样 2.5 克，然后加入 20 毫升水，用超声波清洗器清洗 5 分钟，再用蒸馏水反复清洗，置入有效容积为 50 毫升的 XFGC-80 充气挂槽浮选即上进行浮选试验，然后按顺序添加调整剂、捕收剂、起泡剂，然后浮选，对泡沫产品进行过滤、烘干、称重，计算回收率。

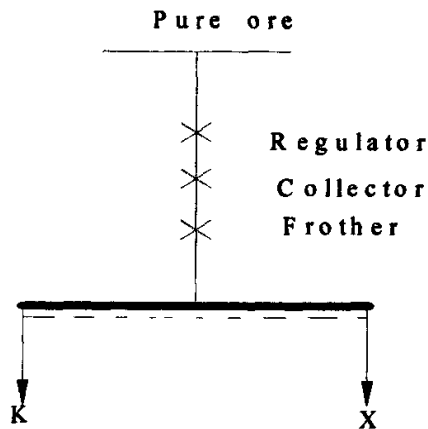


图 2-2 纯矿物浮选流程图

Fig 2-2 The flotation of pure ore of flow figure

2.3.2 实际矿石浮选流程

由于脆硫锑铅矿含碳较高的特点，可浮性容易受石灰的影响，并且矿石含银较高，因此不适合采用铅锑锌硫混合浮选，再用石灰或氰化钠进行铅锌硫分离的工艺。在探索实验的基础上，综合比较后，决定采用优先浮选铅锑，再浮选锌的流程。该流程与目前工业生产的流程一致，一方面可以避免流程改造，另一方面能够最大限度提高银和锑的浮选回收率。实际矿石的浮选条件试验流程如图 2-3 所示，首先进行铅浮选，铅一次粗选和一次扫选，尾矿采用铜离子活化进行锌的浮选。

每次称取 300g 矿样，在行型球磨机中磨矿 90 秒钟，使矿石的解离度达到 85%，然后把矿浆置于 1L 的浮选槽中，按图 2-3 所示浮选流程进行调浆、加药、浮选、所得产品烘干、称重、化验铅锑的品位，计算回收率。

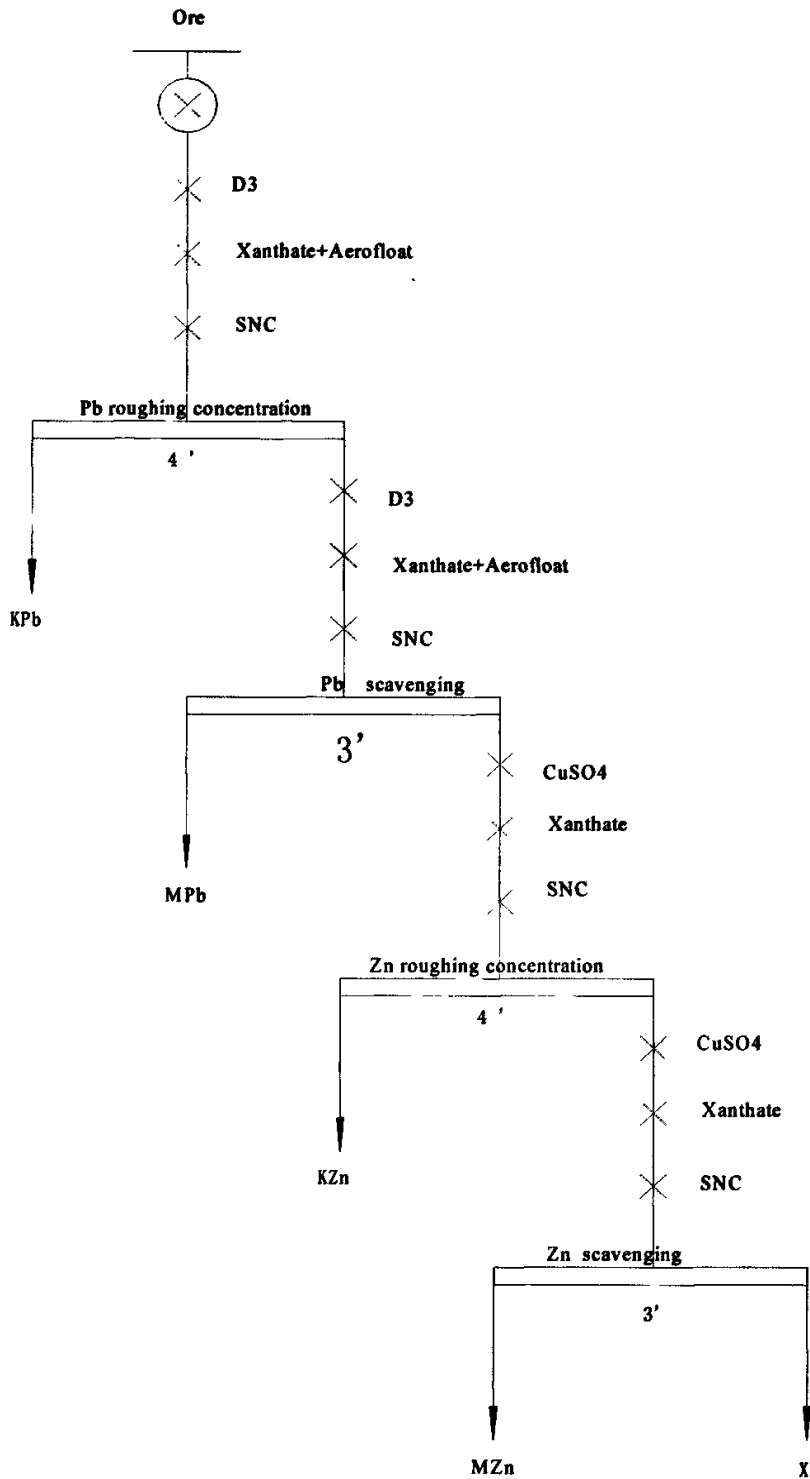


图 2-3 实际矿石浮选流程

Fig 2-3 The flotation of flow figure of rough ore

2.3.3 起泡剂性能试验装置

起泡剂的实验装置如图 2-4 所示。

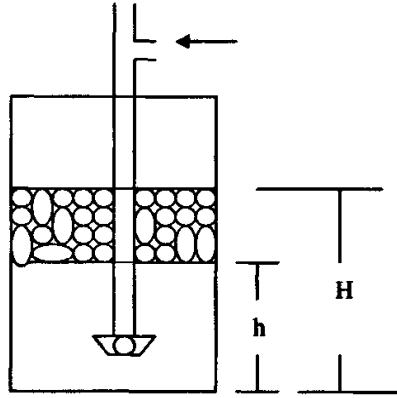


图 2-4 起泡剂性能的试验装置

Fig 2-4 equipment of performance of further test

起泡剂的起泡性能试验装置如图 2-4 所示，试验在经过改造过的 1L 浮选槽中进行，首先，在浮选槽中，加如 250mL 的蒸馏水，记下水面的高度 h ，然后加起泡剂，充气，测出充气后气泡和液面总的高度 H ，用气泡液面总的高度 H 减去充气前液面的高度 h 就是泡沫高度 Δh ，公式可表达为 $\Delta h = H - h$ 即是泡沫的高度。

第三章 脆硫锑铅矿的纯矿物浮选行为的研究

本章研究的主要目的是考查脆硫锑铅矿、铁闪锌矿的可浮性，以及碳质矿石对浮选药剂的影响，并从它们的可浮性差异中寻找出合理的药剂制度和分离条件。

3.1 捕收剂对脆硫锑铅矿浮选行为的影响

3.1.1 单一捕收剂对脆硫锑铅矿可浮性的影响

脆硫锑铅矿常用捕收剂有黄药、黑药、乙硫氮等。对单一捕收剂进行了探索性试验，试验结果见图 3-1 所示。

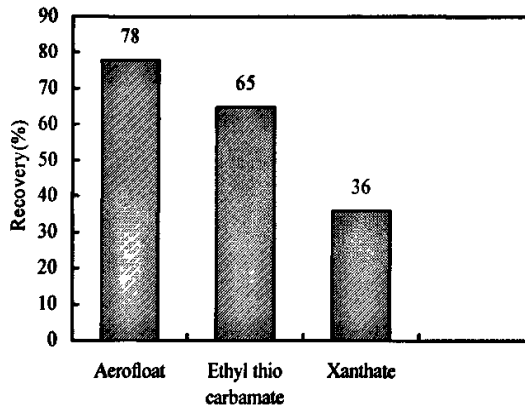


图 3-1 捕收剂对脆硫锑铅矿回收率的影响

Fig 3-1 The effect of collector on recovery of jamesonite

注：丁铵黑药、丁基黄药和乙硫氮浓度：12mg/L；二号油：20mg/L

图 3-1 是在不添加活化剂和调整剂的情况下，单独使用一种捕收剂时，脆硫锑铅矿的回收率与各种药剂之间的关系。由图可以看出，在几种常规药剂中，丁铵黑药对脆硫锑铅矿的浮选效果最好回收率为 78.0%，其回收率要高于其他的几种药剂的回收率。因此，常规的捕收剂对脆硫锑铅矿的浮选回收率普遍较低。结果表明采用单一捕收剂的浮选效果一般，不利于提高浮选指标。

3.1.2 组合捕收剂对脆硫锑铅矿可浮性的影响

不同种类组合捕收剂对脆硫锑铅矿的浮选行为结果如图 3-2 所示。

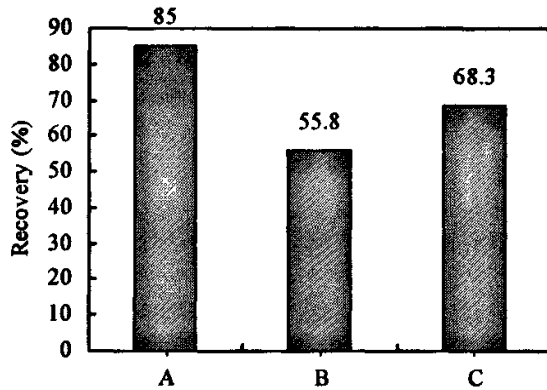


图 3-2 组合捕收剂对脆硫锑铅矿回收率的影响

Fig 3-2 The effect of collector combination on recovery of jamesonite

注：捕收剂：12mg/L (2:1)； 二号油用量:20mg/L ；

A: 黄药和黑药的组合； B: 黄药和乙硫氮的组合； C: 乙硫氮和黑药的组合

图 3-2 是几种不同的捕收剂进行组合时对高碳脆硫锑铅矿纯矿物回收率的影响，从图中可以看出：黄药和丁铵黑药的组合作为脆硫锑铅矿的捕收剂，脆硫锑铅矿的回收率较高为 85.0%；乙硫氮+黑药的组合用药的回收率为 68.3% ，乙硫氮+黄药的组合用药的回收率非常的低仅仅为 55.8%。由此可知，黄药和丁铵黑药以 2:1 的组合作为脆硫锑铅矿的捕收剂，能取得较好的回收率，是较为理想的脆硫锑铅矿的捕收剂。

确定黄药和丁铵黑药以 2:1 组合作为脆硫锑铅矿的捕收剂，二号油的用量为 20mg/L，考察该组合的最佳用量。实验结果如图 3-3 所示。

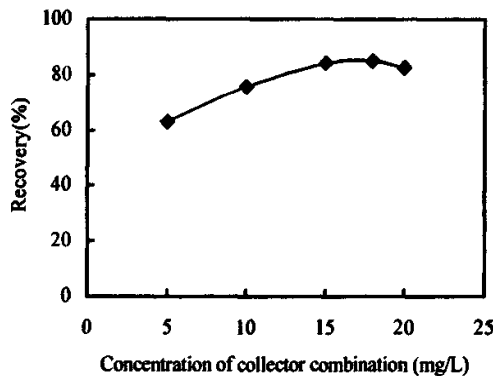


图 3-3 组合药剂的用量对脆硫锑铅矿回收率的影响

Fig 3-3 concentration of collector combination on recovery of jamesonite

注：捕收剂：黄药+丁铵黑药 (2:1)； 二号油： 20mg/L

图 3-3 是组合捕收剂黄药黑药以 2:1 进行组合时, 其用量对脆硫锑铅矿纯矿物回收率的影响。从图中可以看出, 随着组合捕收剂黄药+丁铵黑药用量增加, 脆硫锑铅矿的回收率呈上升的趋势, 当捕收剂用量从 5 mg/L 增大到 15 mg/L 时, 矿物回收率随着捕收剂用量增大而增大; 当捕收剂的用量从 15 mg/L 增大到 20 mg/L 时, 回收率随药剂用量的增加而增加的趋势明显减弱, 而是基本保持不变, 故组合捕收用量应为 16 mg/L 是比较合理的药剂用量。

3.1.3 pH 值对脆硫锑铅矿可浮性的影响

确定黄药+丁铵黑药(以 2:1 组合)作为脆硫锑铅矿的捕收剂, 2 号油的用量为 8mg/L。考察矿浆 pH 值对脆硫锑铅矿可浮性的影响, 试验结果如图 3-4 所示。

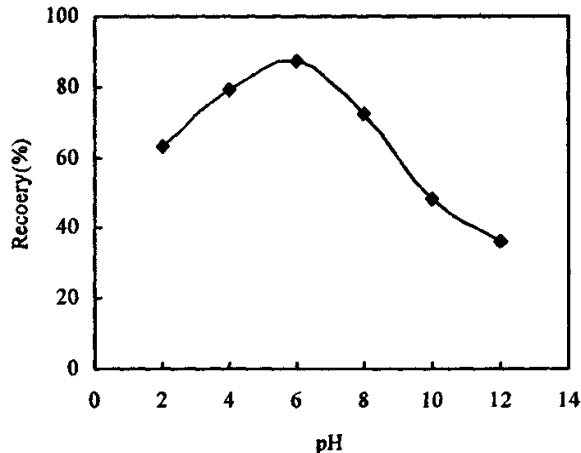


图 3-4 pH 值对脆硫锑铅矿回收率的影响

Fig 3-4 The effect of pH value on recovery of jamesonite

注: 黄药+丁铵黑药 (以 2:1 组合): 16 mg/L; 二号油: 8mg/L

图 3-4 是通过盐酸和氢氧化钠来调整矿浆的 pH 值, 考察矿浆 pH 值对脆硫锑铅矿可浮性的影响的结果。从图中可以看出, 矿浆的 pH=2~8 的过程中, 脆硫锑铅矿的回收率随 pH 值的升高而增加, 捕收剂对两种条件下脆硫锑铅矿的捕收能力均呈现上升趋势, 当 pH=6 回收率达到最高为 90.6%; 当 pH 值大于 6 后, 矿物的回收率随 pH 值的增加而呈现缓慢的下降趋势, 当 pH 值大于 8 后矿物回收率呈现急剧下降的趋势, 脆硫锑铅矿的回收率仅为 23%。因此, 可以得出, 脆硫锑铅矿在酸性条件能有较好的回收率, 在碱性条件下, 脆硫锑铅矿的回收率受到抑制。考虑到原矿浆的 pH=6.7, 所以不需要调整矿浆的 pH 值的情况下, 可以直接进行浮选试验, 就能够达到较为理想的结果。

3.2 含碳脆硫锑铅矿对起泡剂性能的影响

3.2.1 含碳脆硫锑铅矿对二号油性能的影响

在确定了脆硫锑铅矿的捕收剂之后，考虑脆硫锑铅矿中各种碳质矿石对起泡剂的影响，以二号油为起泡剂，实验结果如图 3-5 所示。

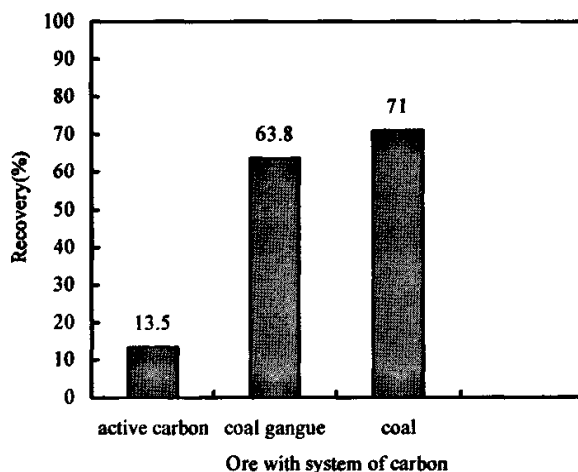


图 3-5 二号油对含碳脆硫锑铅矿回收率的影响

Fig 3-5 The effect of 2¹ oil on recovery of jamesonite with the content of carbon

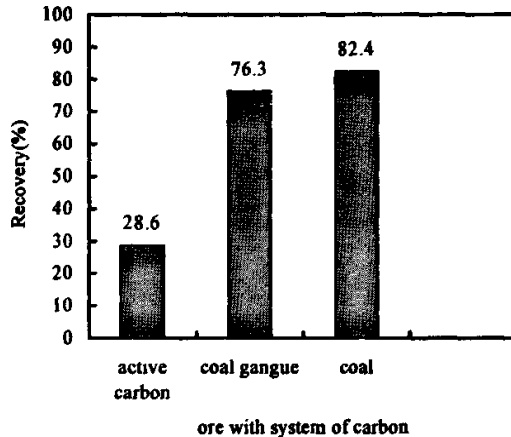
注:黄药+丁铵黑药(以 2:1 组合): 16 mg/L; 二号油: 20mg/L

脆硫锑铅矿中各种碳质杂质的含量均为 8%

图 3-5 是对含有种类不同的碳质的脆硫锑铅矿对二号油的影响。从图中可以看出，在相同的药剂制度条件下，含有活性碳的矿物对起泡剂的影响最大，脆硫锑铅矿的回收率受到的影响也最大，回收率只有 13.5%，这主要是活性碳对药剂的吸附性较强造成的；含有煤炭的脆硫锑铅矿对起泡剂的吸附性最小，回收率所受的影响也最小，回收率为 71%，比纯矿物的脆硫锑铅矿的回收率下降了 14%；煤矸石对脆硫锑铅矿的影响介于活性碳和煤炭之间，而煤矸石对脆硫锑铅矿回收率的影响，介于活性碳和煤炭之间。

3.2.2 含碳脆硫锑铅矿对 SNC 能的影响

以 SNC 为起泡剂，考察脆硫锑铅矿中各种碳质矿石 SNC 起泡剂的影响，实验结果如图 3-6 所示。



3-6 SNC 对含碳脆硫锑铅矿回收率的影响

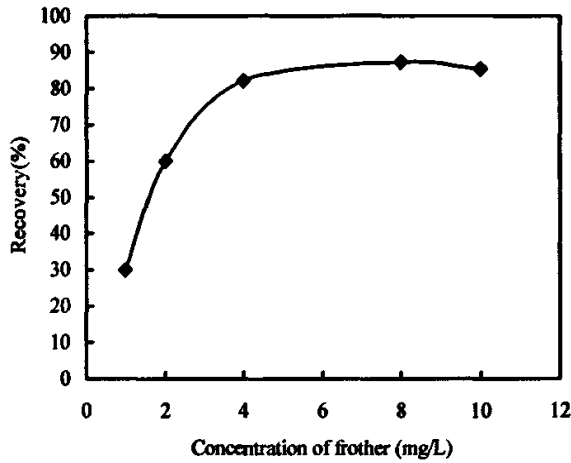
Fig 3-6 The effect of SNC on recovery of jamesonite with the content of carbon

注：黄药+丁铵黑药（以 2:1 组合）：16mg/L；SNC：20mg/L

脆硫锑铅矿中各种碳质杂质的含量均为 8%

图 3-6 是脆硫锑铅矿中含有不同的碳质矿石对起泡剂 SNC 的影响。从图中可以看出，对于含有不同类型碳质的脆硫锑铅矿石，以 SNC 作为起泡剂，其回收率均大于以二号油作为起泡剂的回收率。其中，影响最大的也是活性炭，矿物的回收率为 28.6%，大于以二号油作为起泡剂的 13.5% 回收率；对含有煤矸石杂质的碳质矿石的回收率为 76.3%，受煤炭影响的矿物回收率为 82.4%。这些数据表明，SNC 既有起泡性，同时还具有捕收性的起泡剂。综合图 3-4、3-5 可以确定用 SNC 作为含碳脆硫锑铅矿的起泡剂。

图 3-7 是 SNC 的用量对脆硫锑铅矿回收率的影响。从图中可以看出含碳脆硫锑铅矿的回收率与 SNC 用量有明显的关系，其用量在从 1mg/L 上升到 4mg/L 的过程中，回收率从 30.0% 上升到 82.5% 呈明显的上升趋势，在从 4mg/L 增加到 8mg/L 的过程中，这种趋势明显减弱，在 4mg/L 上升到 6mg/L 的过程中，回收率由 82.1% 增加到 87.5%，增长率为 5.4%，从 8mg/L 增加到 10mg/L 的过程中，随着药剂用量的增加，回收率没有上升，基本保持在 87.5% 左右，因此 SNC 的用量应该在 8mg/L 是较为合适的用量。



3-7SNC 的用量对脆硫锑铅矿回收率的影响

Fig 3-7 Concentration of frother on recovery of jamesonite with the content of carbon

注：黄药+丁铵黑药（以 2:1 组合）：16 mg/L；起泡剂：SNC

脆硫锑铅矿中各种碳质杂质的含量均为 8%

3.3 不同类型碳质对脆硫锑铅矿浮选行为的影响

不同的碳质对脆硫锑铅矿浮选行为的影响，如图 3-8 所示。

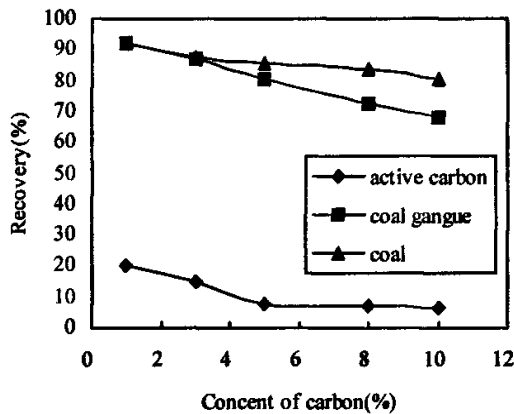


图 3-8 不同的碳质对脆硫锑铅矿回收率的影响

Fig 3-8 The effect of different carbon on recovery of Jamesonite

注：黄药+丁铵黑药（以 2:1 组合）：16 mg/L；SNC：8mg/L

图 3-8 是碳质对脆硫锑铅矿浮选行为的影响。从图中可以看出，脆硫锑铅矿中含有任何一种碳质杂质，在矿物在浮选过程中，矿物的回收率都会受到不同程度的影响。其受影响的程度，取决于碳质矿石对药剂的吸附性，碳质矿石的吸附性越强，其回收率

所受到的影响就越大,回收率也就越低。在三种碳质中,活性碳的吸附性最强,因此,其对矿石的影响也就最为明显,矿石中含碳量从1%增加到5%的过程中,回收率由20.4%锐减到7.8%。同时,以煤矸和煤炭为杂质的纯矿物的回收率也受到不同程度的影响,总体效果上,煤矸石对矿物的影响大于煤炭对矿物的影响,但是两者的影响效果不如活性碳明显,由此可见,三者对药剂的吸附性大小为:活性碳>煤矸石>煤炭。

3.4 抑制剂对铁闪锌矿可浮性的影响

3.4.1 单一抑制剂对矿物可浮性的影响

(1) Na_2CO_3 对铁闪锌矿的抑制作用

考查碳酸钠用量变化对矿物抑制作用。试验结果如图 3-9 所示。

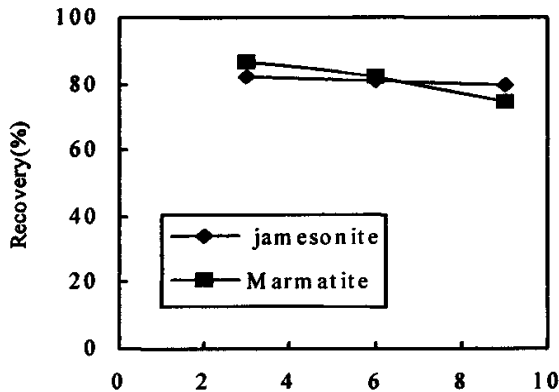


图 3-9 碳酸钠用量对两种矿物可浮性的影响

Fig 3-9 The effect of dosage of Na_2CO_3 on two pure ore

注:黄药: 16 mg/L; SNC: 8mg/L

图 3-9 表明碳酸钠用量变化对矿物抑制作用。从图中可以看出随着碳酸钠用量的增加,脆硫锑铅矿和铁闪锌矿的回收率都在随碳酸钠用量的增加而下降,但是下降的速度并不是很快,当碳酸钠的用量达到 6mg/L 的时候,两者的回收率相同,但是,随碳酸钠用量的增加,对铁闪锌的抑制并没有显著的增加。因此,碳酸钠对铁闪锌的抑制效果并不理想,不利于脆硫锑铅矿和铁闪锌矿的分离。

(2) ZnSO_4 对铁闪锌矿的抑制作用

考察 ZnSO_4 用量变化对矿物的抑制作用。试验结果如图 3-10 所示。

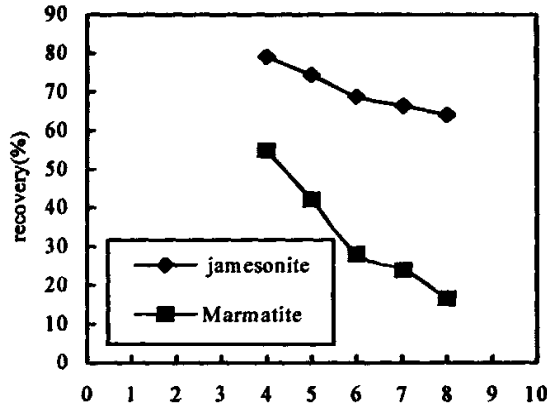
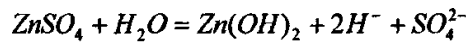


图 3-13 硫酸锌对矿物的可浮性的影响

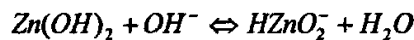
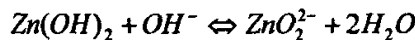
Fig 3-10 The effect of dosage of ZnSO₄ on two mineral

注：黄药：16 mg/L；SNC：8mg/L

图 3-10 显示了 ZnSO₄ 用量变化对矿物的抑制作用。从图中可以看出随硫酸锌用量的增加，脆硫锑铅矿和铁闪锌矿的回收率都在随碳酸钠用量的急剧下降，当硫酸锌的用量达到 8mg/L 的时候，两者的回收率相差最大，但是，随硫酸锌用量的增加，对铁闪锌的抑制并显著的增加，对脆硫锑铅矿的回收率影响显著增大因此，硫酸锌并不是脆硫锑铅矿和铁闪锌矿的分离的理想抑制剂。硫酸锌的抑制闪锌矿的主要机理：硫酸锌水解后，生成 Zn(OH)₂，其化学反应式如下：



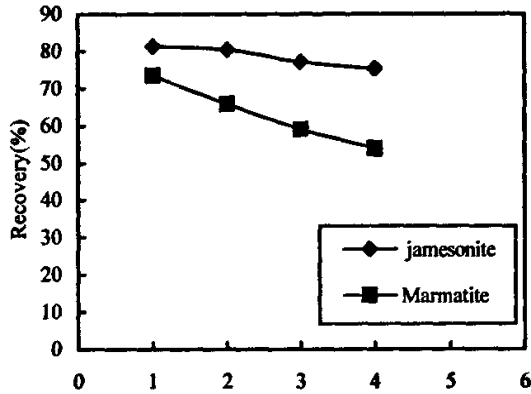
氢氧化锌在 pH 值为 10.5~12 的碱性矿浆中生成 HZnO₂⁻ 及 ZnO₂²⁻ 的胶体吸附在闪锌矿表面上，形成了亲水性的薄膜从而。从而，使闪锌矿受到了抑制。它的反应过程如下：



硫酸锌在碱性矿浆中才有抑制作用，主要是 pH 值越高，生成 HZnO₂⁻、ZnO₂²⁻ 等离子愈多，抑制闪锌矿的效果愈好。除了在碱性矿浆中，单独使用硫酸锌来抑制闪锌矿外，常配合其他药剂来强化对闪锌矿的抑制。

(3) Na₂SO₃ 对铁闪锌矿的抑制作用

考察 Na₂SO₃ 用量变化对矿物的抑制作用。试验结果如图 3-11 所示。

图 3-11 Na₂SO₃ 对矿物可浮性的影响Fig 3-11 The effect of dosage of Na₂SO₃ on mineral

注：黄药：16 mg/L；SNC：8mg/L

图 3-11 反映了 Na₂SO₃ 用量对矿物的抑制作用。由图可知，亚硫酸钠在用量大于 4mg/L 时表现为对脆硫锑铅矿和铁闪锌矿有抑制作用。亚硫酸钠 (Na₂SO₃) 的抑制机理：

(1) 亚硫酸在矿浆中能使二价金属离子还原成一价或零价的金属离子，使它失去了活化作用。(2) 能够与重金属离子生成稳定的络离子，消除这些离子对闪锌矿的活化，从而，使闪锌矿受到抑制(3) 能有选择性的吸附或者解析。亚硫酸钠能降低闪锌矿表面上黄药吸附量。(4) 有预防氧化作用：减少了对闪锌矿的活化，有利于硫化矿的浮选分离。(5) 有清洗硫化矿物表面的作用，若单独使用亚硫酸钠抑制铁闪锌的效果不理想，常与硫酸锌、硫化钠等配合使用

3.4.2 组合抑制剂对铁闪锌矿浮选行为的影响

(1) ZnSO₄ + Na₂SO₃

考查硫酸锌+亚硫酸钠(硫酸锌:亚硫酸钠=比例为 1:1) 用量对矿物可浮性，试验结果如图 3-12 所示。

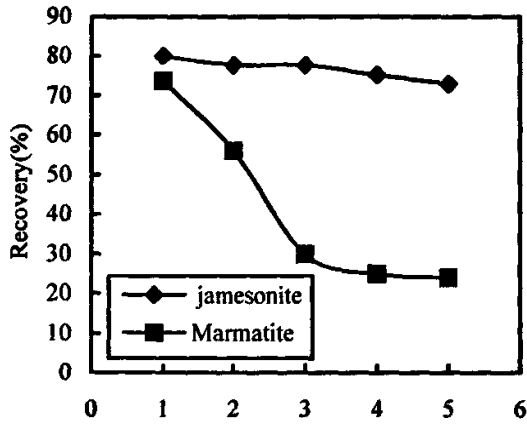


图 3-12 ZnSO₄+ Na₂SO₃ 对矿物可浮性的影响

Fig3-12 The effect of dosage of ZnSO₄+ Na₂SO₃ on two mineral

注：黄药：16 mg/L；SNC：8mg/L

从图 3-12 可以看出，硫酸锌+亚硫酸钠对脆硫锑铅矿抑制作用不明显；但对铁闪锌矿的抑制效果比较明显，但是当达到 3mg/L 升后对铁闪锌矿的抑制效果无明显变化。

(2) ZnSO₄+ NaCO₃

考查 ZnSO₄+ NaCO₃ (ZnSO₄: NaCO₃ 比例为 1:1) 在不同浓度下对各矿物可浮性，试验结果如图 3-13 所示。

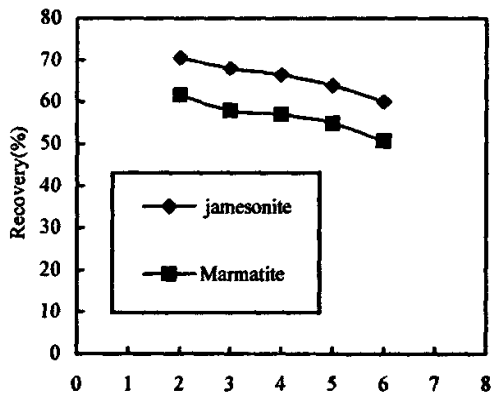


图 3-13 ZnSO₄+ NaCO₃ 对矿物的抑制作用

Fig 3-13 The effect of dosage of ZnSO₄+ NaCO₃ on two mineral

注：黄药：16 mg/L；SNC：8mg/L

从图 3-13 可以看出，ZnSO₄+ NaCO₃ 对脆硫锑铅矿和铁闪锌抑制作用不太明显。因此，ZnSO₄+ NaCO₃ 不是对脆硫锑铅矿和铁闪锌的理想抑制剂。

(3) NaCO₃+ZnSO₄+Na₂SO₃ (D3) 对矿物可浮选性的影响

考查 D₃ (NaCO₃: ZnSO₄: Na₂SO₃ 为 2: 1: 1) 对铁还闪锌矿的抑制作用。试验结果

如图 3-14 所示。

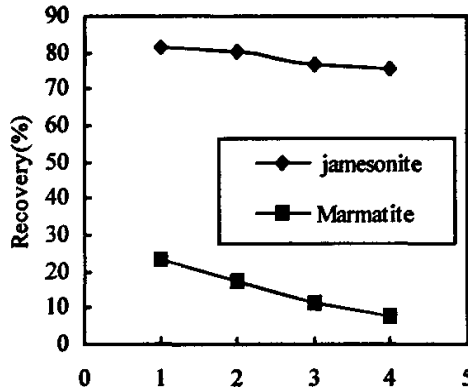
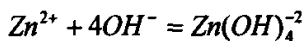
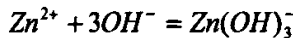
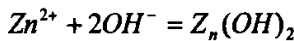
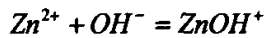
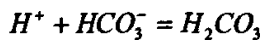
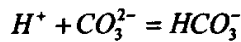
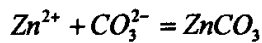
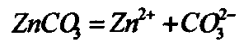
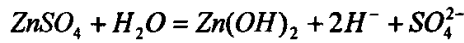


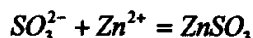
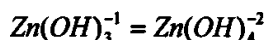
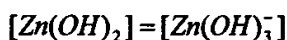
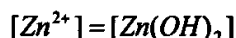
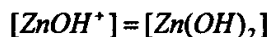
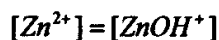
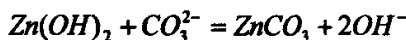
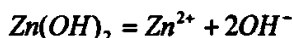
图 3-14 D3 对矿物可浮性的影响

Fig3-14 The effect of dosage of D3 on two mineral

注：黄药：16 mg/L；SNC：8mg/L

图 3-14 显示了 D3 用量变化对矿物的抑制作用。从图中可以看出，随 D3 用量的增加，铁闪锌矿的回收率在急剧下降，当硫酸锌的用量达到 3-4mg/L 的区间，D3 对铁闪锌矿的回收率影响变的缓慢，但总的趋势还是下降的。在 D3 用量的增加过程中，脆硫锑铅矿并不随 D3 用量的增加明显下降。因此 D3 对脆硫锑铅矿的回收率影响不大。所以 D3 可以作为脆硫锑铅矿和铁闪锌矿的分离的抑制剂。D3 抑制闪锌矿的主要机理是：在 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-ZnSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_3$ 水溶液中存在下列平衡。





因此亚硫酸根能与矿浆中的锌离子及能活化铁闪锌矿的一些重金属离子生成络合离子而被除去,降低这种离子在矿浆中的浓度,而使吸附在铁闪锌矿上的这些金属离子解吸,起着清洗表面的作用,使铁闪锌矿受到抑制。(2) SO_3^{2-} 与 Zn^{2+} 反应生成 ZnSO_3 沉积在铁闪锌矿的表面使其亲水,从而受到抑制。(3) 硫酸锌在碱性矿浆中与 OH^- 离子作用生成 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 而引起的:



$\text{Zn}(\text{OH})_2$ 是一种亲水性的胶体,溶解度很小,能吸附在铁闪锌矿表面,使铁闪锌矿亲水,又能阻止捕收剂对铁闪锌矿吸附,故吸附了 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的铁闪锌矿受到抑制。(4) 由于三者的协同作用,亚硫酸根清洗铁闪锌矿表面,而硫酸锌溶解于水后生成 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 胶体吸附于铁闪锌矿表面从而使铁闪锌矿受到抑制。

3.5 人工混合试样分离试验

人工混合试样分离试验流程如图 3-15 所示,试验结果见表 3-1。

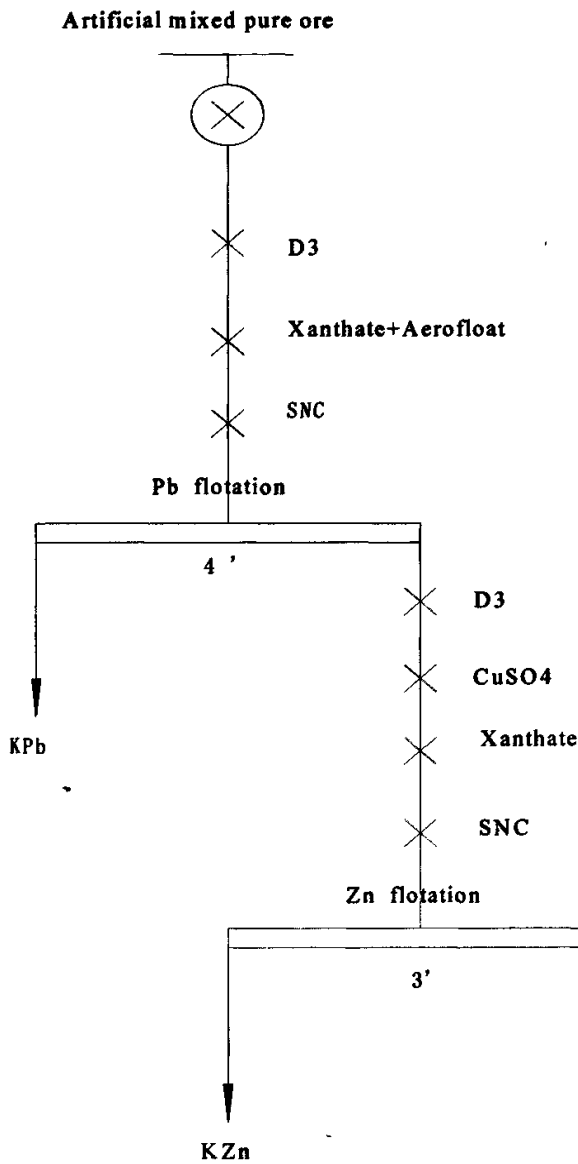


图 3-15 两种纯矿物人工混合样的分离浮选流程

Fig 3-15 The separation flotation of two artificial mixed pure ore of flow figure

为了进一步证实组合捕收剂对脆硫锑铅的回收效果和组合抑制剂 D3 对铁闪锌矿抑制效果，在纯矿物试验的基础上进行了人工混合矿样的分离试验。试验采用容积为 50ml 的 XFG 挂槽浮选机，叶轮转速 1700 转 / 分。(2) 脆硫锑铅矿、铁闪锌矿混合试样分离试验将两种矿物试样即脆硫锑铅矿：铁闪锌矿=1:1(各为 1.3 克)组合，并且添加煤矸石 0.4 克混合样，进行组合抑制剂的浮选分离试验，进一步考察组合抑制剂的分离效果，以及碳质煤矸石对浮选的影响。

表 3-1 脆硫锑铅矿、铁闪锌矿混合样(1: 1)的浮选分离结果

Table 3-1 Result of floatation separation on Pb-Sb-Zn(%)

产品	产率 (%)	品位 (%)			回收率 (%)		
		Pb	Sb	Zn	Pb	Sb	Zn
Pb 精矿	34.28	33.22	30.5	4.42	82.35	75.68	7.48
Zn 精矿	36.44	3.58	3.29	45.23	9.43	16.77	81.36
尾矿	29.28	3.88	3.57	7.72	8.22	7.55	11.16
混合矿	100.00	13.83	12.7	20.26	100.0	100.0	100.00

注：混合矿中混有 8%的煤矸石

由表 3-1 可知，组合捕收剂的使用，大大提高了脆硫锑铅矿的回收率，抑制剂 D3 的使用的确能使脆硫锑铅矿和铁闪锌矿有效的分离开来，减少锑铅产品中对锌的互含。起泡剂能降低碳质矿石对浮选药剂的影响。

3.6 小结

试验表明：组合药剂能明显的提高含碳条件下脆硫锑铅矿中锑、铅的回收率，不同的组合药剂对高碳脆硫锑铅矿的回收率有着不同的影响。黄药和丁铵黑药以 2:1 的组合作为含碳脆硫铅锑矿的捕收剂，较使用其它组合药剂有较好的回收率，是较为理想的脆硫锑铅矿的捕收药剂。

SNC 作为新型的起泡剂，能替代二号油，对含碳条件下脆硫锑铅矿的浮选，不仅能够克服碳对药剂的吸附性，而且表现出极好的捕收能力，是一种高效的脆硫锑铅矿的起泡剂。

活性炭，煤矸石及煤炭等几种碳质矿物对脆硫锑铅矿的浮选行为的影响研究表明，不同的碳质矿石对脆硫锑铅矿的浮选影响不同。活性炭对脆硫锑铅矿的影响最大，在相同的药剂制度情况下，活性炭能吸附大量的药剂，导致脆硫锑铅矿的回收率降低；而煤矸石对脆硫锑铅矿的影响最小，与脆硫锑铅矿中含碳质矿石的影响基本相同。煤炭对脆硫锑铅矿的影响在活性炭与煤矸石之间。脆硫锑铅矿的回收率随含碳质矿石的增加而下降，并且所含碳质的吸附性越强，对脆硫锑铅矿回收率的影响越大。

第四章 脆硫锑铅矿的实际矿石浮选行为的研究

广西河池某地脆硫铅锑锌矿含碳量达到 7%-10%，采用先浮选脱碳，再进行铅锌浮选的工艺时，由于矿石含碳高，生产上需要加入大量二号油才能起泡，从而导致可浮性较好的铅锌矿物大量上浮，造成大量金属流失，无法生产。采用不脱碳直接浮选工艺后，仍很难取得较好的指标，其主要原因是因为常规浮选药剂不适应高碳矿石的浮选，尤其是表面活性较好的起泡剂被碳大量吸附后，导致浮选泡沫层不稳定，从而影响浮选指标。针对这一问题，对广西河池某地高碳脆硫锑铅矿进行了实验室浮选试验和工业应用研究，获得了理想的指标

4.1 起泡剂对脆硫锑铅锌矿实际矿石浮选行为的影响

在试验中发现由于矿石含碳量较高，二号油容易被碳吸附，起泡效果相当差，无法进行浮选试验。采用具有起泡性能的黑药进行浮选时，只有当黑药用量达到 500g/t 时才能获得比较好的效果，但铅锑精矿中含锌较高。通过大量探索试验发现采用具有一定极性和捕收作用的 SNC 代替二号油，能够有效实现起泡作用，浮选效果好。采用两种不同的起泡剂作为试验条件，试验结果如表 4-1 所示。

表 4-1. 起泡剂对含碳脆硫锑铅矿的影响

Tab4-1 The effect of frother on flotation of jamesonite

起泡剂	产品名称	产率(%)	Pb (%)		Sb (%)	
			品位	回收率	品位	回收率
SNC	铅锑精矿	15.3	7.8	70.2	4.95	72.1
	铅锑中矿	6.6	3.25	12.7	1.84	11.62
	铅锑尾矿	78.1	0.1	17.1	0.12	16.28
	原矿	100	1.49	100	0.99	100
二号油	铅锑精矿	14.1	4.24	81.62	4.51	75.9
	铅锑中矿	2.1	2.99	9.5	1.58	9.7
	铅锑尾矿	83.8	0.17	8.88	0.15	14.4
	原矿	100	1.60	100	0.92	100

注：黄药+黑药：300g/t；起泡剂：65g/t

$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{ZnSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3$ （按 2:1:1 混合使用）：330g/t；

由表 4-1 可以看出，使用不同的起泡剂，所得铅锑精矿的回收率有所不同，对于铅来说，以二号油作为起泡剂，回收率为 82.9%，而以 SNC 作为起泡剂其回收率为 94.12%，对于锑来说，使用二号油回收率为 83.72%，使用 SNC 作为起泡剂回收率为 85.6%，虽然两种药剂的回收率相差不大，但是，以 SNC 作为起泡剂时铅和锑主要是在精矿中被浮选上来，而以二号油作为起泡剂有很大部分的金属是在中矿中浮选上来的。因此，综合考虑应采用 SNC 做起泡剂能够有效实现铅锑的浮选回收。该结论与前面纯矿物试验的结论是一致的。

4.2 磨矿细度对脆硫锑铅矿浮选行为的影响

磨矿细度对铅锑回收率的影响；试验结果见表 4-2 和图 4-1 (1)、4-1 (2)。

表 4-2 磨矿细度对含碳脱碳铅矿浮选行为的影响

Tab4-2 The effect of grinding fineness on flotation of jamesonite with concent carbon

产品名称	产率(%)	Pb (%)		Sb (%)		磨矿细度 -200 目含量 (%)
		品位	回收率	品位	回收率	
铅锑精矿	12.0	9.0	57.9	4.7	48.9	78%
铅锑中矿	4.9	4.9	14.0	2.23	10.3	
铅锑尾矿	83.1	0.25	28.1	0.36	59.2	
合计	100	1.48	100	0.97	100	
铅锑精矿	15.3	7.8	70.2	4.95	72.1	85%
铅锑中矿	6.6	3.25	12.7	1.84	11.62	
铅锑尾矿	78.1	0.1	17.1	0.12	83.72	
合计	100	1.49	100	0.99	100	
铅锑精矿	20.0	5.35	62.8	3.4	57.0	91%
铅锑中矿	7.6	4.45	19.9	1.60	10.8	
铅锑尾矿	72.4	0.12	17.3	0.23	32.8	
合计	100	1.49	100	0.97	100	

注：黄药+黑药：300g/t；SNC：65g/t

$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{ZnSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3$ （按 2:1:1 混合使用）：330g/t

表 4-2 可以看出当磨矿细度比较粗（-200 目含量为 78% 时），铅锑精矿中铅品位达到 9%，锑品位达到 4.7%，铅锑品位较高但浮选回收率都较低，经过一次扫选后尾矿品位铅为 0.25%，锑为 0.36%，说明矿物单体解离度还不够，部分连生体还没有浮选上来。当磨矿细度 -200 目达到 85% 的时候，铅锑浮选指标均较好，铅锑粗选精矿中 Pb 的回收率达到 70.2%，Sb 的回收率达到 72.1%，尾矿中铅品位为 0.1%，锑品位为 0.12%，浮选回收情况相当不错。当磨矿细度继续增加，-200 含量目达到 91% 时，铅锑粗选精矿品位下降，金属回收率也下降，Pb 粗选回收率下降到 62.8%，Sb 回收率降低到 57%，说明已经出现过磨现象，矿石泥化，影响铅锑浮选回收。

磨矿细度对脆硫锑铅精矿的品位影响如图 4-1 (1)、4-1 (2) 所示。

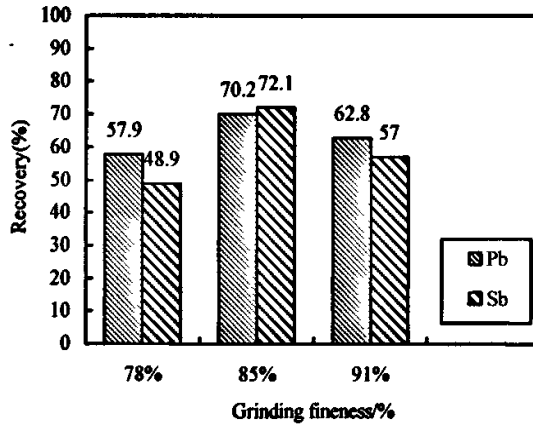


图 4-1 (1) 磨矿细度对脆硫锑铅精矿回收率的影响

Fig 4-1 (1) The effect of grinding fineness on recovery of concentrate of Pb-Sb

表 4-1 (1) 反映了磨矿细度对脆硫锑铅精矿回收率的影响，从图中可以看出当磨矿细度-200 目含量为 78% 时，铅锑精矿的铅、锑的回收率都比较低，铅的回收率为 57.9%，锑的回收率为 48.9%，说明矿物单体解离度还不够，部分连生体还没有浮选上来。当磨矿细度-200 目达到 85% 的时候，铅锑精矿的铅、锑的回收率都有明显的提高，铅锑粗选精矿中 Pb 的回收率达到 70.2%，Sb 的回收率达到 72.1%。当磨矿细度继续增加，-200 含量目达到 91% 时，铅锑精矿回收率又呈现下降趋势，Pb 粗选回收率下降到 62.8%，Sb 回收率降低到 57%，说明已经出现过磨现象，矿石泥化，影响铅锑浮选回收。

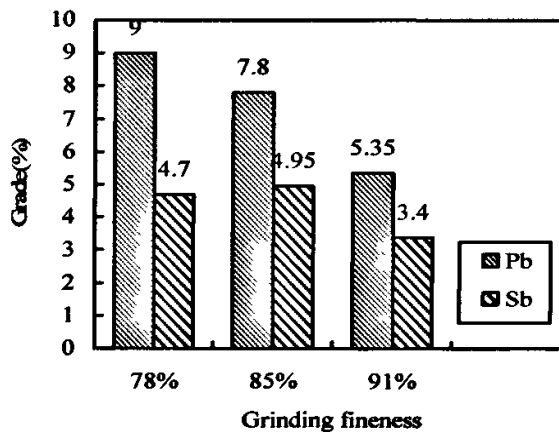


图 4-1 (2) 磨矿细度对脆硫锑铅精矿品位的影响

Fig 4-1 (2) The effect of grinding fineness on grade of concentrate of Pb-Sb

表 4-1 (2) 反映了磨矿细度对脆硫锑铅精矿品位的影响，从图中可以看出当磨矿细

度-200目含量为78%时,铅锑精矿的铅、锑的品位都比较高,其中铅的品位为9.0%,锑的品位为4.7%。当磨矿细度-200目达到85%的时候,铅锑精矿的铅、锑的品位没有明显的提高,还略有下降,其中Pb的品位到7.8%,Sb的回收率达到4.95%。当磨矿细度继续增加,-200含量目达到91%时,铅锑精矿品位下降的更低,Pb粗选品位下降到5.35%,Sb品位降低到3.40%。因此如果仅仅从品位上考虑磨矿细度应为-200目含量为78%,但,综合图4-1(1)可以得出,在矿石的解离度达到85%时,锑铅的回收率和品位都是比较理想的状态,因此确定-200目85%为最佳磨矿条件,在以后的试验中,均以此为磨矿条件。

4.3 捕收剂对脆硫锑铅矿浮选行为的影响

4.3.1 组合捕收剂的选择

经过前期探索试验,对单一捕收剂进行了大量试验,结果表明采用单一捕收剂的浮选效果一般,不利于提高浮选指标,而采用组合药剂能够有效提高金属回收率。因此本试验考虑用组合用药,作为锑铅的捕收剂。实验流程如图4-2,实验结果见表4-3,组合药剂对铅锑精矿的回收率与品位的影响如图4-3(1)、4-3(2)所示。

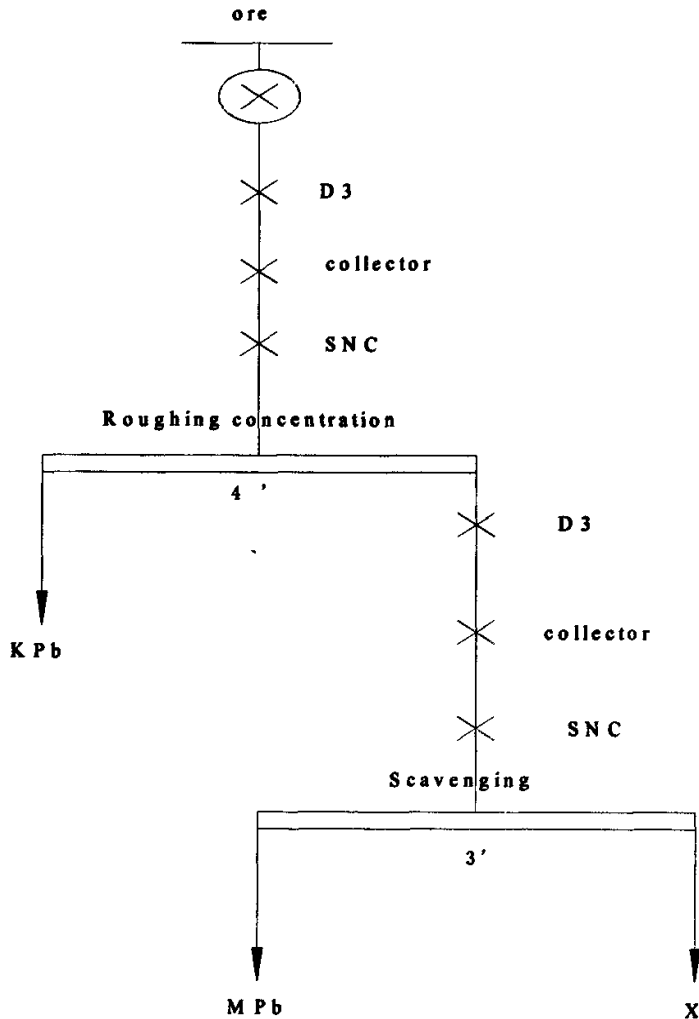


图 4-2 药剂制度

Fig 4-2 reagent schedule and flotation flow of mineral

由表 4-3 可以看出，采用组合捕收剂能够大幅度提高铅锑浮选指标，精矿品位和回收率都有所改善。在这些药剂组合使用中，黄药与黑药组合使用时铅锑浮选效果最好，其中铅锑粗精矿中铅品位达到 10.99%，浮选回收率达到 94.5%，锑品位达到 5.32%，锑浮选回收率达到 79.5%。采用乙硫氮和黑药组合可以获得更高的精矿品位，但金属浮选回收率比黄药和黑药组合要差一些。而采用黄药和乙硫氮组合使用时，铅锑浮选回收率相对要低一些，这可能与乙硫氮起泡性较差有关。采用黄药和黑药组合使用进行铅锑浮选不仅有利于提高金属回收率，还能够提高银的回收率，这主要是因为黄药和黑药两种捕收剂都能提高银的回收率。化验结果表明银的浮选回收率能够达到 87%，尾矿含银仅有 23g/t，远低于生产中的 56g/t。

表 4-3 组合捕收剂对含碳脱硫锡铅矿浮选行为的影响 (组合比例为 2: 1)

Tab 4-3 The effect of collector combination on flotation of jamesonite

组合捕收剂	产品名称	产率 (%)	Pb		Sb	
			品位 (%)	回收率 (%)	品位 (%)	回收率 (%)
黄药+黑药	铅锡精矿	12.8	10.99	94.5	5.32	79.5
	铅锡中矿	3.0	0.52	1.0	0.54	1.8
	铅锡尾矿	84.2	0.08	4.5	0.19	18.7
	原矿	100	1.49	100	0.86	100
黄药+乙硫氮	铅锡精矿	7.6	12.41	65.7	5.9	56.3
	铅锡中矿	7.7	5.57	30.1	2.73	26.6
	铅锡尾矿	84.7	0.09	4.2	0.16	17.1
	原矿	100	1.45	100	0.79	100
乙硫氮+黑药	铅锡精矿	9.0	13.77	83.7	6.29	69.9
	铅锡中矿	7.1	2.38	11.5	1.46	12.8
	铅锡尾矿	83.9	0.08	4.8	0.17	17.3
	原矿	100	1.48	100	0.81	100

注：捕收剂：300g/t (组合比例为 2: 1) SNC：65g/t；

$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{ZnSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3$ (按 2:1:1 混合使用)：330 g/t

组合药剂对铅锡精矿的回收率的影响，试验结果如图 4-3 (1) 所示。

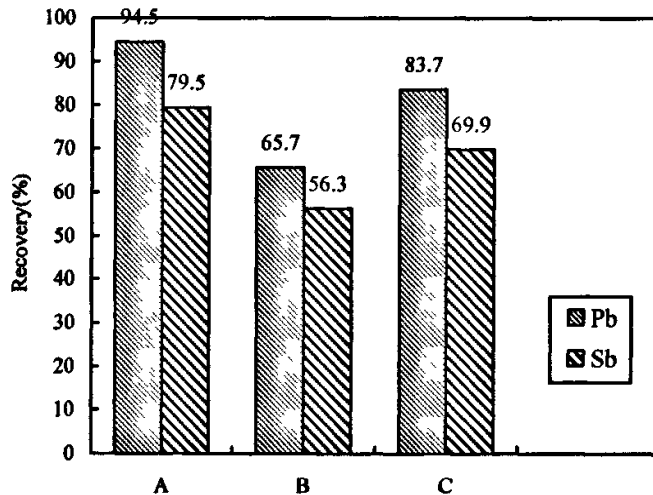


图 4-3 (1) 组合捕收剂对含碳锡铅精矿回收率的影响

Fig 4-3(1) The effect of collector combination on recovery of concentrate of Pb-Sb

注：A:黄药和黑药的组合；B:黄药和乙硫氮的组合；C:乙硫氮和黑药的组合

图4-3 (1) 反映了组合捕收剂对含碳锑铅精矿回收率的影响。从图可知，铅锑精矿回收率是使用黄药和黑药的组合最好，其中铅的回收率能达到94.5%，锑的回收率能达到79.5%，使用三种组合药剂所得到的铅锑的回收率相差很大，黄药和乙硫氮的组合，铅的回收率为65.7%，锑的回收率为56.3%。乙硫氮和黑药的组合也不是三者中最好的。

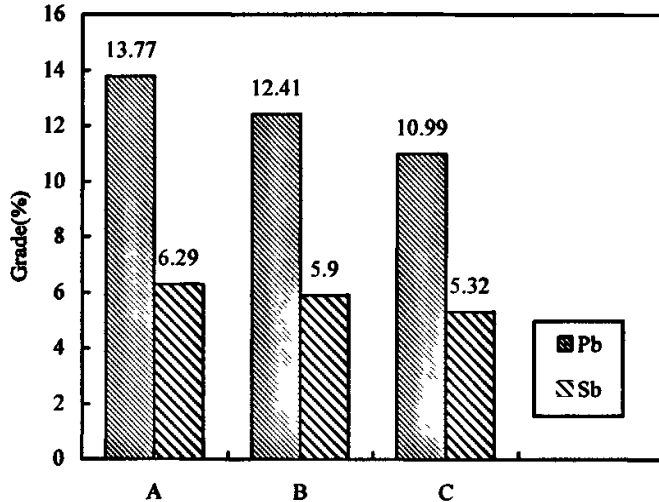


图 4-3 (2) 组合捕收剂对含碳锑铅精矿品位的影响

Fig4-3(2) The effect of collector combination on grade of concentrate of Pb-Sb

注：A: 黄药和黑药的组合；B: 黄药和乙硫氮的组合；C: 乙硫氮和黑药的组合

图4-3 (2) 反映了组合捕收剂对含碳锑铅精矿品位的影响。从图可知，铅锑精矿可知如果仅从铅锑精矿品位上看，所用三种组合药剂得到铅锑精矿的品位相差不大，但如果结合图4-3 (1)，可明显看到黄药+黑药组合使用可明显提高铅锑的回收率。因此综合图4-3 (1)、4-3 (2)、表4-3可知，黄药与黑药组合使用作为捕收剂为较好的药剂制度。

4.3.2 捕收剂用量对脆硫锑铅矿浮选行为的影响

组合药剂用量对脆硫锑铅矿浮选行为的影响如表4-4所示，对铅锑精矿回收率与品位的影响如图4-4、4-5所示。

表4-4是黄药和黑药按比例2:1组合使用时，其用量对铅锑精矿回收率的影响。由表可以看出，随着药剂用量的增加铅锑回收率得到了提高。这是因为矿石中含有碳质矿石，当药剂用量较少时，由于碳的吸附，矿浆中捕收剂有效浓度不够，对铅锑的捕收不足，铅锑精矿回收率不能得到很好的提高。随着捕收剂用量的增大，碳吸附的影响变小，矿浆中捕收剂浓度逐渐增大，铅锑回收率增大。当捕收剂用量达到330g/t时，浮选效果最好，铅锑精矿中铅回收率达到93.8%，锑回收率达到80%。

表4-4 黄药+黑药组合药剂用量对脆硫锑铅矿浮选行为的影响

Tab4-4 The effect of collector combination of xanthate+Aerofloat on flotation of jamesonite

捕收剂用量	产品	产率 (%)	Pb (%)		Sb (%)	
			品位	回收率	品位	回收率
110g/t	铅锑精矿	8.6	4.95	48.9	2.65	22.9
	铅锑中矿	6.0	3.01	20.8	2.15	13.1
	铅锑尾矿	85.4	0.31	30.3	0.75	64.0
	原矿	100	0.87	100	1.0	100
167g/t	铅锑精矿	12.9	12.46	73.3	6.17	66.7
	铅锑中矿	8.1	3.82	14.1	2.37	16.1
	铅锑尾矿	79.0	0.42	17.4	0.14	11.8
	原矿	100	1.95	100	0.96	100
250g/t	铅锑精矿	11.8	11.5	75.2	6.02	73.6
	铅锑中矿	7.5	3.5	13.4	1.88	14.6
	铅锑尾矿	80.7	0.35	12.6	0.26	17.2
	原矿	100	2.2	100	1.20	100
330g/t	铅锑精矿	9.7	13.6	93.8	7.33	80.0
	铅锑中矿	9.5	0.33	2.2	1.07	11.4
	铅锑尾矿	80.7	0.07	4.0	0.1	8.6
	原矿	100	1.42	100	0.90	100

注：捕收剂：黄药和黑药（按比例 2：1 组合使用）；SNC：65g/t
 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{ZnSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3$ （按 2:1:1 混合使用）：330g/t

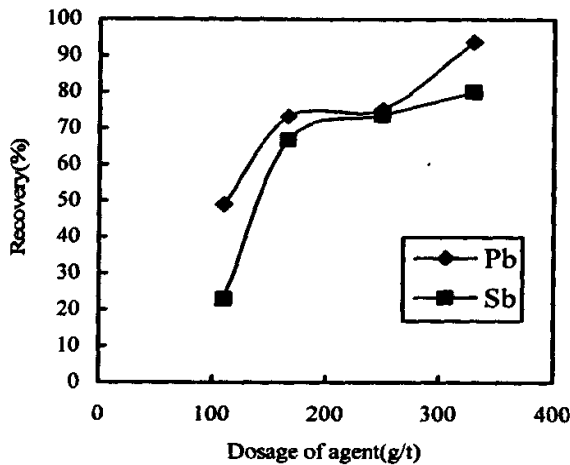


图4-4 组合捕收剂用量对含碳脆硫锑铅精矿回收率的影响

Fig 4-4 concentration of collector combination on recovery of concentrate of Pb-Sb

图 4-4 是黄药和黑药按比例 2: 1 组合使用时, 其用量对铅锑精矿回收率的影响。由图可以看出, 随着药剂用量的增加铅锑回收率得到了提高, 当药剂用量从 100g/t 增加到 330g/t 过程中, 铅、锑的回收率一直呈现增加的趋势, 当药剂用量达到 330g/t 过程铅的回收率达到 93.8%, 锑的回收率达到 80.0%。

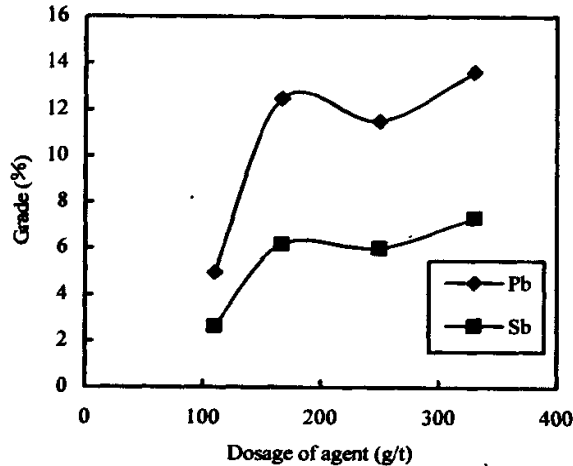


图4-5 组合捕收剂用量对铅锑精矿的品位的影响

Fig 4-5 concentration of collector combination on grade of concentrate Pb-Sb

图4-5是黄药和黑药按比例2: 1组合使用时, 其用量对铅锑精矿品位的影响。由图可以看出, 随着药剂用量的增加铅锑品位得到了提高, 这与该矿石含碳的因素有关。当药剂用量较少时, 由于碳的吸附, 矿浆中捕收剂有效浓度不够, 对铅锑的捕收不足, 精矿铅锑品位不高。随着捕收剂用量的增大, 碳吸附的影响变小, 矿浆中捕收剂浓度逐渐增大, 铅锑回收率增大, 精矿品位也得到提高。

4.4 锑铅锌的分离

根据前面的试验研究, 确定了采用黄药+黑药(黄药: 黑药为 2: 1 组合用药)作为捕收剂浮选铅锑, 采用 SNC 作为起泡剂, $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{ZnSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3(2:1:1)$ 组合使用抑制铁闪锌矿的铅锑浮选药剂制度。在此基础上考察了铁闪锌矿的浮选回收情况。试验流程图如 4-4 所示。

采用 240g/t 的硫酸铜进行活化 5 分钟, 加入 300g/t 丁黄药浮选, 一次粗选锌品位达到 21.5%, 浮选回收率达到 81%, 说明铁闪锌矿比较容易活化, 可以比较好的回收。

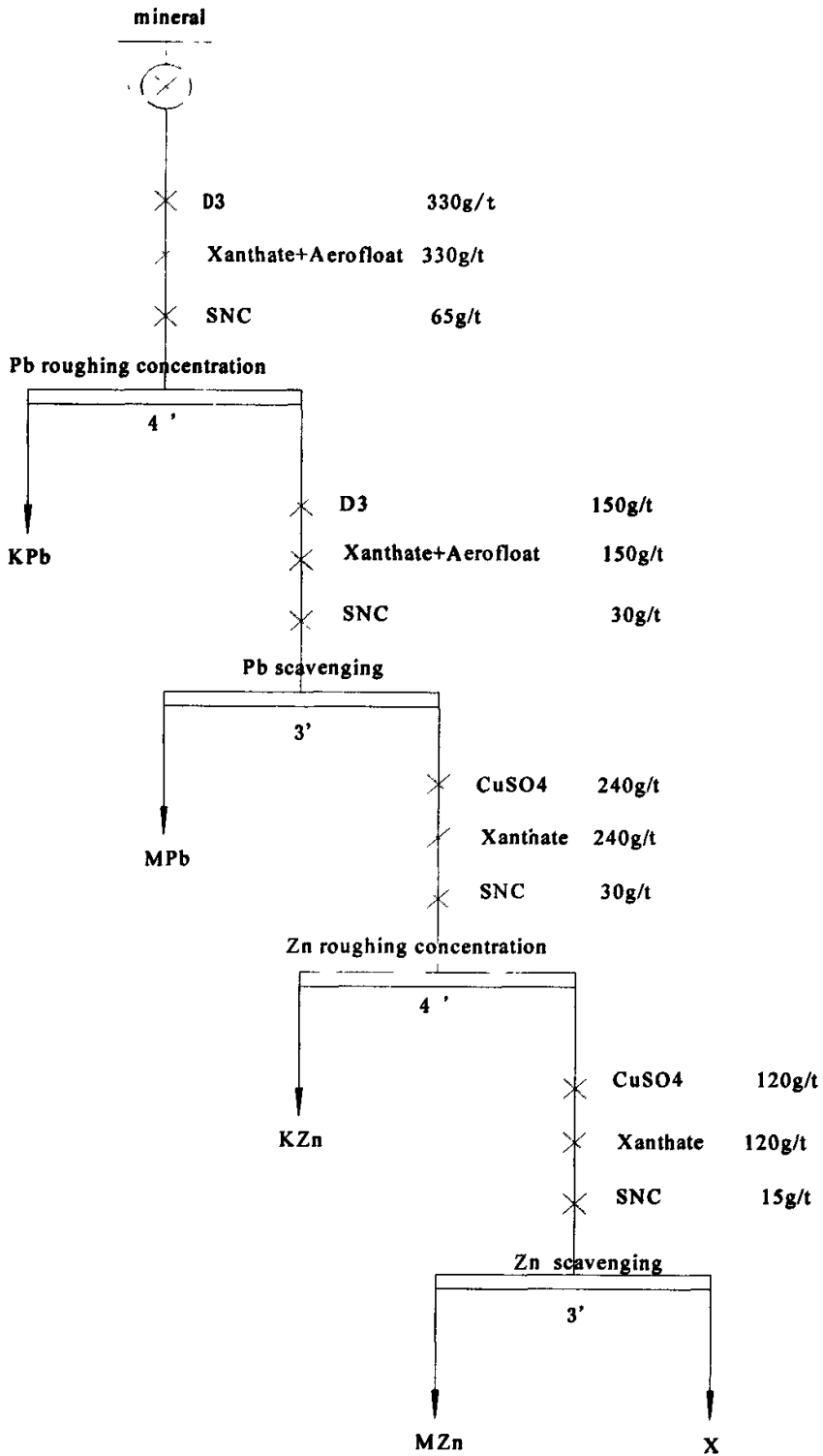


图4-4铅镉锌分离的浮选流程图

Fig4-4 Flotation flow separation of Sb-Pb-Zn of mineral

4.5 工业试验

通过大量的探索性试验,选择图4-6所示的工艺流程进行现场工业试验,与现有的生产工艺流程相比,工业试验的现场改造量小,改造方便,并且可以提高铅、锑回收率。因此,采用实验室所选的工业流程是切实可行的。

经过现场改造和试运行几天后,工业实验于2006年3月进行在广西河池侧岭铅锌选矿厂进行了生产规模为100t/d的工业试验。工业试验流程为铅锑一次粗选,四次扫选,三次精选,锌浮选为一次粗选,四次扫选,三次精选。工业流程如图4-5,试验条件及结果见表4-5。

表 4-5. 铅锑锌浮选工业试验结果

Table 4-5 Result of industrial test of flotation of Sb-Pb-Zn

工艺	产品名称	品位/%			回收率/%		药剂条件
		Pb	Sb	Zn	Pb	Sb	
新工艺	铅锑精矿	32.2	16.5	7.5	95.21	78.28	黄药+黑药: 330gt SNC: 65g/t Na ₂ CO ₃ 、ZnSO ₄ 、Na ₂ SO ₃ 按 2:1:1 混合使用: 300g/t
	铅锑尾矿	0.08	0.24	3.10	4.79	21.72	
	锌精矿			46.3			
	锌尾矿			0.35			
	原矿	1.67	1.05	2.98	100	100	
	铅锑精矿	30.6	16.3	9.8	94.17	70.69	
现厂工艺	铅锑尾矿	0.10	0.30	2.2	5.83	29.31	黑药: 600g/t
	锌精矿			45.8			
	锌尾矿			0.34			
	原矿	1.63	0.98	3.05	100	100	

从表4-5结果可见采用新工艺能够提高铅锑的回收率,铅回收率从94.17%提高到95.21%,锑回收率从70.69%提高到78.28%,增加了7.68个百分点,效果显著,说明采用黄药和黑药组合比单纯的黑药对铅锑的捕收效果要好。另外从表4-5可以看出采用组合抑制剂后,铅锑精矿中锌的互含从9.8%下降到7.5%,并且锌浮选给矿(即铅锑浮选尾矿)中锌的品位从2.2%增加到3.10%,充分说明新工艺对于降低铅锑精矿中的锌互含具有明显效果。锌浮选作业回收率从85.17%提高到89.39%,锌作业回收率提高4.22%。根据分析化验结果表明,采用新工艺后,银的实际回收率比现场工艺提高11.3%。

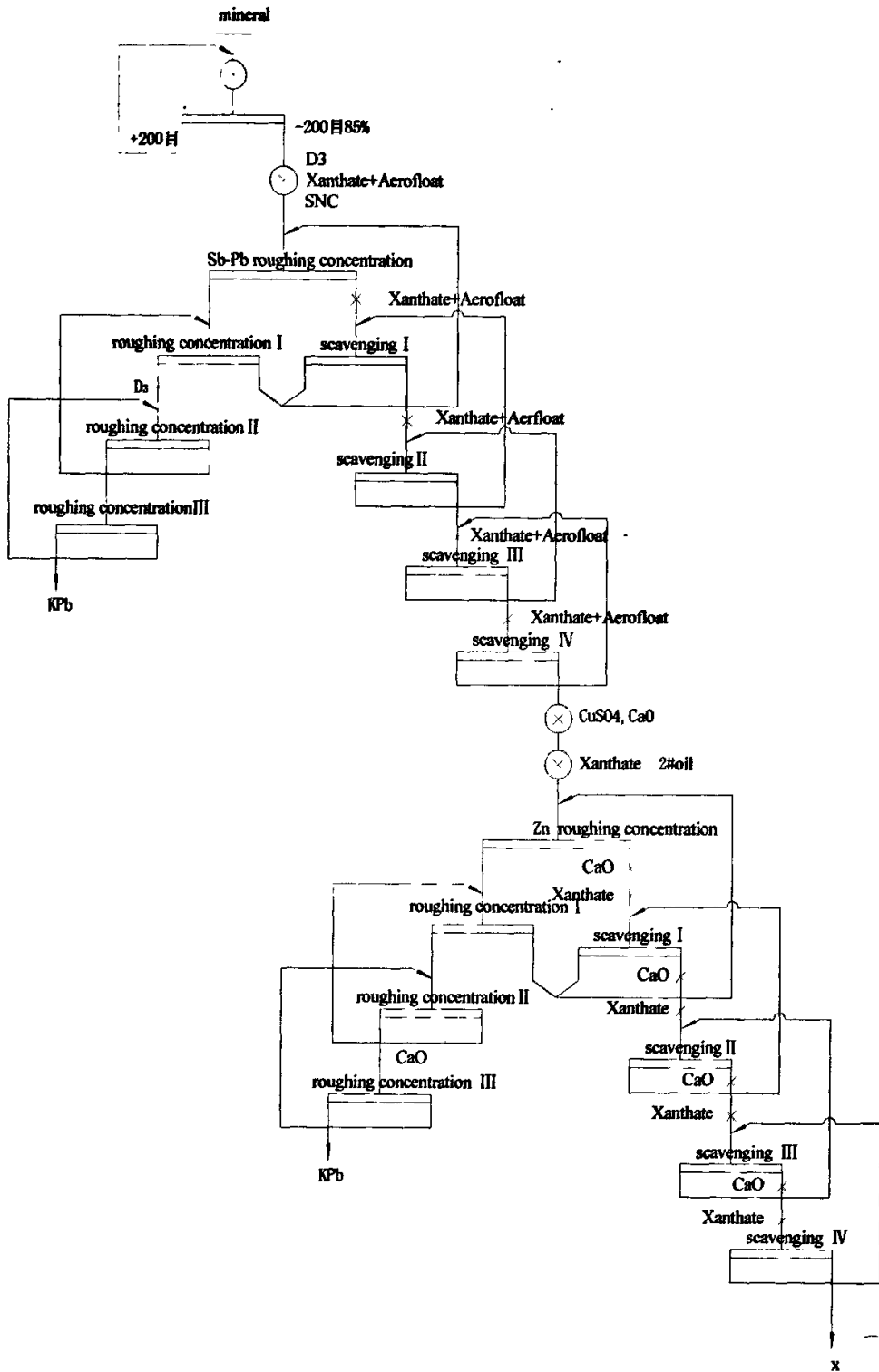


图4-5 锑铅锌矿浮选工业流程

Fig 4-5 industrial flow of flotation of Sb-Pb-Zn

4.6 小结

碳质矿石对脆硫锑铅矿的浮选指标的确有一定的影响，二号油能够被碳质脉石强烈的吸附，而采用具有一定极性和捕收性能的起泡剂SNC能代替二号油，降低碳质脉石对起泡剂分子吸附，有效克服碳质脉石对浮选的影响，提高铅锑浮选效果，降低药剂消耗量。

单一捕收剂，在高碳条件下，能很容易被碳质脉石所影响，捕收效果不理想，在实验中，采用组合捕收剂的药剂制度，发挥药剂的协同效应，能够很好的提高铅锑浮选回收率，其中黄药和黑药按2:1组合使用时，铅、锑、银的浮选回收率最高。

碳酸钠、硫酸锌和亚硫酸钠是铁闪锌矿的常用抑制药剂。三种药剂，在高碳条件下，都不能很好的抑制铁闪锌矿物。三者组合D3的使用能够有效抑制铁闪锌矿，降低铅锑精矿中锌的含量。该技术在工业生产中得到了验证和应用，新工艺能够显著提高锑、锌和银的浮选回收率，并能够降低铅锑精矿中锌的互含。

第五章 矿物作用机理研究

5.1 起泡剂的性能研究

5.1.1 起泡剂性能的测定

起泡剂的性能测定结果如图 5-1 所示。

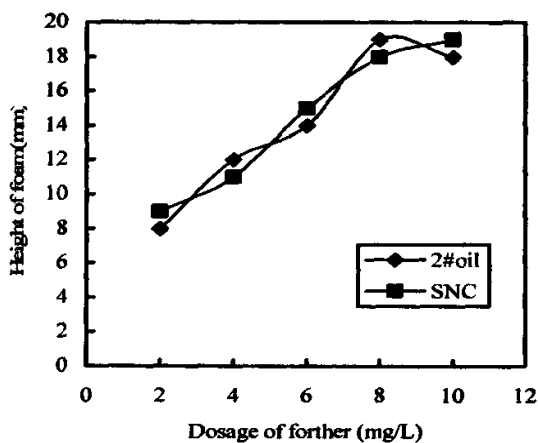


图 5-1 起泡剂对泡沫高度的影响

Fig 5-1 The effect of dosage of frother on height of foam

图 5-1 是在不添加其它的任何药剂与矿物，只在蒸馏水分别加入两种不同的起泡药剂的条件下所得到的实验结果，从图中我们可以看出，随着起泡剂用量的增加，泡沫高度也在不断的增加。并且两者增加的趋势和增加的幅度也基本相同，起泡剂的用量从 2mg/L 增加到 8mg/L 的过程中，泡沫高度呈现直线上升状态，而从 8mg/L 增加到 10mg/L 的过程中，两者的泡沫高度，均没有明显变化，而是停留在 18mm 的高度上。图（5-1）说明在不含碳的条件下，两者的起泡性能基本相同。

5.1.2 碳质对起泡剂性能的影响

活性炭对起泡剂性能的影响如图 5-2 所示。

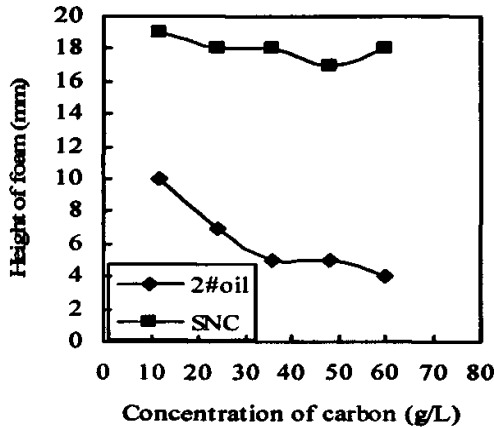


图 5-2 活性炭对泡沫高度的影响

Fig 5-2 The effect of active carbon on height of foam

注：起泡剂：8mg/L

从图 5-2 可以看出，活性炭对起泡剂的起泡性能有着明显的影响，随溶液中含碳量的增加，二号油的泡沫高度明显下降，而 SNC 的泡沫高度并没有明显的下降。含碳量从在从 10g/L 增加到 40g/L 的过程中，二号油的泡沫高度随溶液中活性炭含量的增加急剧下降，随着含碳量的继续增加，二号油的泡沫高度不在发生大的变化而是维持在 6mm 的高度附近。而 SNC 的泡沫高度却随含碳量的增加没有发生明显的变化，基本维持在 18mm 的高度上，这说明 SNC 受活性炭的影响比较小，二号油受到活性炭的影响比较大。

煤矸石对起泡剂性能的影响，如图 5-3 所示。

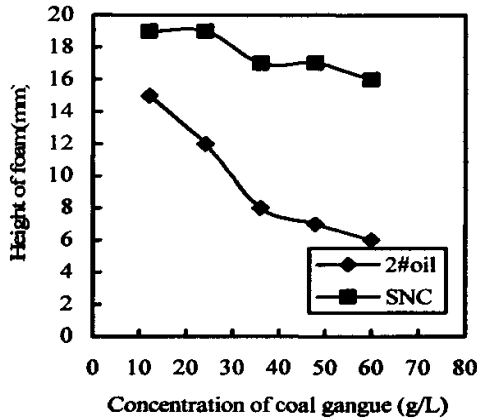


图 5-3 煤矸石对泡沫高度的影响

Fig 5-3 The effect of coal gangue on height of foam

注：起泡剂：8mg/L

从图 5-3 可以看出，煤矸石对两种起泡剂的起泡性能都有影响。随溶液中含碳量的

增加, 二号油的泡沫高度明显下降, 而 SNC 的泡沫高度也有轻度的下降。含碳量从在从 10g/L 增加到 30g/L 的过程中, 二号油的泡沫高度随溶液中活性碳含量的增加急剧下降, 随着含碳量的继续增加, 二号油的泡沫高度继续下降, 但是下降的速度明显减弱。而 SNC 的泡沫高度却随含碳量的也发生变化, 但是这种变化却不是很明显, 只是略微下降, 说明 SNC 受煤矸石的影响比二号油要小的多, 二号油受到煤矸石的影响比较大。

煤炭对起泡剂性能的影响, 如图 5-4 所示。

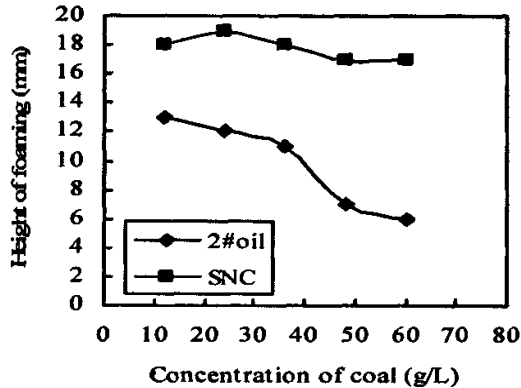


图 5-4 煤炭对泡沫高度的影响

Fig 5-4 The effect of coal on height of foam

从图 5-4 可以看出, 煤炭对两种起泡剂的起泡性能都有影响。随溶液中含碳量的增加, 二号油的泡沫高度随溶液中煤炭含量的增加也急剧下降, 而 SNC 的泡沫高度却只有略微下降。含碳量从在从 10g/L 增加到 35g/L 的过程中, 二号油的泡沫高度随溶液中煤炭含量的增加急剧下降, 随着含碳量的继续增加, 二号油的泡沫高度继续下降。而 SNC 的泡沫高度却随含碳量的增加只发生略微下降, 这说明 SNC 受煤炭的影响比二号油要小, 二号油受到煤矸石的影响比较大。

综合以上各图, 可以看出 SNC 的起泡性能比二号油的性能稳定, 不易受到碳质矿石的影响, 是含碳条件浮游选矿较为理想的起泡剂。根据浮选药剂作用的表面化学原理, 即极性相近的物质容易发生作用。由此可知, 在矿物浮选的过程中, 极性较弱的二号油, 容易被极性较弱的碳所吸附, 而不容易被极性较强的矿物所吸附; 极性较强的起泡剂 SNC 则容易被极性硫化矿吸附在表面, 而不易被极性较弱的碳所吸附。具有捕收作用的极性起泡剂 SNC 来代替传统起泡剂二号油, 能增加起泡剂与矿物的作用, 有效消除碳质矿石的对矿物浮选的影响。

5.2 组合捕收剂的作用机理研究

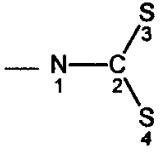
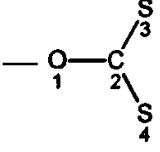
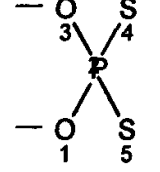
5.2.1 组合捕收剂的机理研究

在量子化学中,最著名也是有机化学中用得最广泛而又很成功的 π 电子理论是 1930 年 Hückel 建立的分子轨道法,常称为 HMO 法。HMO 法是一种简单有效的分子轨道理论,它能提供一个明晰的化学图象和最多只包含少数几个参数的结果(主要是分子中 π 电子的波函数和能级),以定性的或半定量的方式来概括主要的化学现象和预见分子的行为。

根据 HMO 理论,采用 HMO 软件分别算出乙硫氮、黄药和黑药的 MO 指数和分子轨道能量以及电负性,计算结果如表(5-1)所示。

表 5-1 各个及极基团的 HMO 的值

Tab5-1 The HMO values in polar group

极性基	电荷密度 q	净电荷 Q	分子轨道能量	电负性结果
	$q_3=q_4$ $=1.7078$	$Q_3=Q_4$ $=-0.7078$	HOMO=-13.3177 eV	Muliken:
			LUMO=-3.1979 eV	$x_m = 8.2578$
			电子亲和力: $E_A=3.1979$ eV	Pauling:
			离子化势: $I_p=13.3177$ eV	$x_p=3.5936$
	$q_3=q_4$ $=1.6493$	$Q_3=Q_4$ $=-0.6493$	HOMO=-13.3641 eV	Muliken:
			LUMO=-3.6662 eV	$x_m = 8.5151$
			电子亲和力: $E_A=3.6662$ eV	Pauling:
			离子化势: $I_p=13.3641$ eV	$x_p=3.7023$
	$q_4=q_5$ $=1.8262$	$Q_4=Q_5$ $=-0.8262$	HOMO=-13.9739 eV	Muliken:
			LUMO=-1.7481 eV	$x_m = 7.8610$
			电子亲和力: $E_A=1.7481$ eV	Pauling:
			离子化势: $I_p=13.9739$ eV	$x_p=3.4178$

元素的电负性是元素性质的一种定量标度^[57]，它表示在一个分子中，一原子将电子引向自己的能力。是元素非金属性大小的标度。因此，分子中原子的电负性越大，分子的极性或离子性就越强，即分子主要由离子键组成，反之，则离子性就越小或极性弱，也就是分子主要是由共价键组成。但基团的电负性并不是一个不变的常数，它因受到相邻原子，甚至间隔间原子的影响而发生变化，因此，在复杂的分子中，对其中某一原子采用计算“基团电负性”的方法，来表示受到影响后的电负性，所以，基团的电负性可以表示分子内部结构对分子性能的影响。

根据王淀佐^[56]基团电负性与浮选药剂性能之间的关系可以知：在大多数情况下，作为捕收剂，当基团与有色金属硫化矿作用时，电负性越小，其捕收能力越强。从表 5-1 可以看出，从 Muliken 电负性考虑，黑药的电负性为 7.8610，黄药的电负性为 8.5151，乙硫氮的电负性为 8.2578；因此三者电负性大小的顺序为：黄药>乙硫氮>黑药；从 Pauling 电负性考虑，黑药的电负性为 3.4178，黄药的电负性为 3.7023，乙硫氮的电负性为 3.5936；三者电负性的大小关系也是：黄药>乙硫氮>黑药；因此无论是从 Muliken 电负性考虑还是从 Pauling 电负性考虑，黑药的电负性都是最小的，因此它的捕收能力最强，能很好的与矿物表面阳离子作用；黄药的电负性最大，因此，它的捕收能力最弱；乙硫氮的捕收性介于两者之间，这一点与试验的结果相一致。

极性基团电荷密度越大，基团电荷的吸附性越强；电荷密度越小，基团的吸附能力越弱。从表 5-1 中可以知道，黄药极性基团中键合硫原子的电荷密度只有 1.6493，乙硫氮中键合硫原子的电荷密度是 1.7078，黑药极性基团中键合硫原子的电荷密度达到了 1.8262，因此三者电荷密度的大小关系为：黑药>乙硫氮>黄药；因此，黑药基团对矿物的粒子的吸附能力要大于乙硫氮和黄药对矿物粒子的吸附能力，即是黑药与脆硫铅锑矿表面阳离子的结合能力比黄药和乙硫氮的的吸附能力要强，捕收效果要好，这个结论也与前面实验结果相一致。

分子轨道法^[57]是假定分子中的原子先按一定的空间配置排列起来，然后把每个电子逐一加到由原子核（或原子实）和所有其余电子所组成的“有效”势场中，构成分子。分子中每一个电子的运动状态可以用一个函数（波函数） ψ 来描述，这种分子中的单个的电子状态函数（单电子波函数）称为分子轨道。分子轨道除了包含的原子核不止一个以外，在许多方面都和我们所熟悉的原子轨道相似，每个分子轨道中也是最多能容纳两个电子，每个分子轨道具有一定的能量，这能量常用 α 和 β 表示。 α 和 β 可以看成是两

个能量单位，他们都是取负值的量。四个分子轨道能量不同，其中，两个能量较低的 ψ_1 和 ψ_2 称为成键轨道，两个能量较高的 ψ_3 和 ψ_4 称为反键轨道。 π 电子的最高占有分子轨道（Highest Occupied MO 简称 HOMO）；最低空分子轨道(Lowest Unoccupied MO 简称 LUMO)，根据表 5-1 的数据可以做如图（5-1）

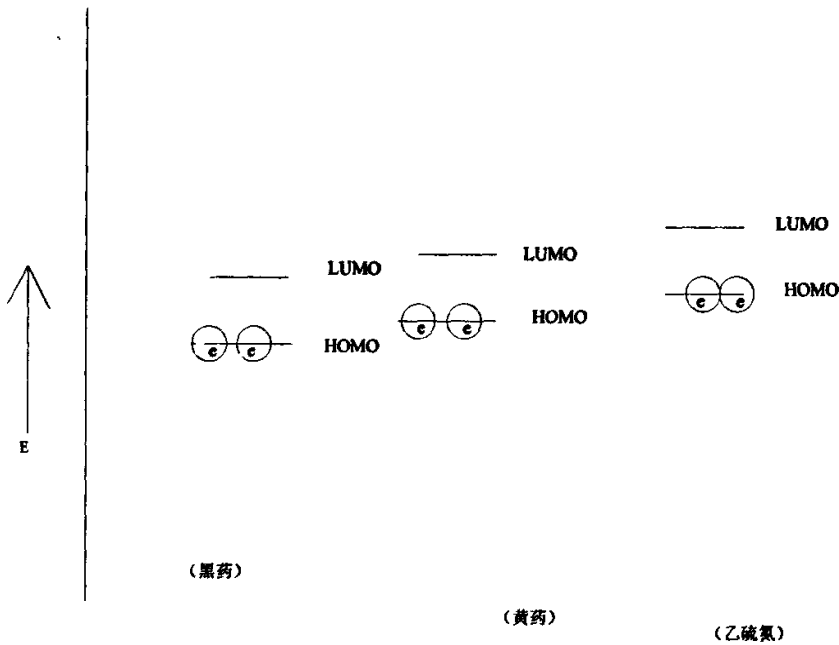


图 5-5 极性基团的电子轨道能量

Fig 5-5 Enere of electrons orbits in polar group

从表 5-1 可以看出，黑药基团 HOMO 的值为-13.9739 eV，黄药的为-13.3641 eV，乙硫氮的为-13.3177 eV，所以，三种极性基团的 HOMO 值的大小顺序为：乙硫氮>黄药>黑药。由三种极性基团的 HOMO 值的大小可知，最容易给出电子的应该是乙硫氮，也就是说如果仅从极性基团的 HOMO 的方面考虑，应该是乙硫氮最容易给出电子，与矿物阳离子作用最强，捕收效果也应该最好，其次是黄药和黑药，即黑药的捕收性能最差，这个结果与前面基团的电负性以及试验的结果不一致，因此仅从极性基团 HOMO 值的大小方面考虑，不能很好的解释浮选结果。这可能因为浮选过程是一个非常复杂的物理与化学过程，在这个过程中，不仅有电子的得失而且会发生化学作用所造成的。

5.2.2 组合捕收剂的协同效应

两种或者两种以上的药剂组合以后,产生了各药单独使用时难以达到的效果,这种效果就是药剂组合后相互作用产生相辅相成的新效果,人们称这种效应为协同效应。说明要研究组合用药效果,必须先研究协同效应,它是药剂组合效果的关键判据,它不但应有确切的定义,而且应有数量上的度量^[55]。

ϵ_s 值是以组合比为权数用两药单独使用时的回收率加权平均求出的,协同效应的回收率表达式为:

$$\epsilon_{sv} = \epsilon - \epsilon_s \quad (5-1)$$

ϵ_{sv} ——协同效应值

ϵ_s ——两种单独使用时所获得回收率值于不同组合比时计算的出的加权平均值

根据公式(5-1)的表达式,计算出的组合捕收剂对脆硫锑铅矿纯矿物作用的协同效应结果,结果见表(5-2)。

表 5-2 组合捕收剂对脆硫锑铅矿纯矿物协同效应的计算结果

Tab5-2 The result of synergistic effect of collectors combination on pure ore

组合药剂名称 (2:1)	组合结果 (%)	加权平均值 (%)	协同效应 (%)
	ϵ	ϵ_s	ϵ_{sv}
黄药+黑药	85.0	50.0	35
黄药+乙硫氮	55.8	45.7	10.1
乙硫氮+黑药	68.3	65.3	3.0

表 5-2 是组合捕收剂对脆硫锑铅矿纯矿物作用的协同效应结果。从表中我们可以看出,黄药和黑药以 2:1 的比例进行组合,其组合药剂的协同效应最大为 35%,黄药和乙硫氮与乙硫氮和黑药的组合捕收剂分别以协同效应为 10.1%和 3.0 的结果,位居其后。根据药剂的协同效应原理,组合捕收剂的协同效应越大,其组合捕收剂的的捕收能力越强,矿物的回收率也就会越高,其组合效果也就会越好。从前面的试验可以看出,这个结论和前面的纯矿物试验和实际矿物的试验结果是一致的。

由于上式只考虑矿物回收率的变化,没考虑品位的影响,所以如果使用 5-1 公式研

究对组合药剂对实际矿石的影响不太合适,不能准确的反映组合药剂的效应,因此,考虑到实际矿石的品位和回收率指标都会有所变化,需要采用同时反映品位和回收率变化的分选效率指标:选矿过程的分选效率计算式,不同学者从不同角度提出公式有数十个。从组合药的特点出发,提出以下效率计算式:

$$E_z = \frac{\beta}{\beta_g} \times \frac{\varepsilon}{\varepsilon_g + (\beta_g - \beta) \frac{100 - \varepsilon_g}{\beta_g - \alpha}} \quad (5-2)$$

式中 E_z ——分选效率, %;

α ——原矿品位, %;

β ——精矿品位, %;

ε ——精矿回收率, %;

β_g ——期望精矿品位, %;

ε_g ——期望精矿回收率, %;

在原矿品位和期望指标都固定的条件下,上式可简化为:

$$E_z = \frac{\varepsilon}{-b + a/\beta} \quad (5-3)$$

a、b 是既定 α 、 β_g 、 ε_g 值规定的常数。 β_g 、 ε_g 是通过矿物工艺学研究的出的,他们近似通常所称的合理品位和合理回收率。

协同效应的效率表达式为:

$$E_{sv} = E_z - E_s \quad (5-4)$$

E_{sv} ——协同效应值

E_s ——两药单独使用时所获得效率在不同组合比的加权平均值, %

根据我们研究矿石的实际情况,在使用不同组合药剂时,精矿的品位也在发生变化,所以,使用公式(5-2)~(5-4)比较符合实际情况。根据(5-3)~(5-4)式可以算出各种组合捕收剂的回收率的协同效应和分选效率的协同效应值,如表5-3。

表 5-3 组合捕收剂对实际矿石协同效应的结果

Tab5-3 The result of synergistic effect of collectors combination on rough ore

组合药剂名称 (2:1)	组合结果 (%)						加权平均值 (%)		协同效应 (%)	
	Pb			Sb			ϵ_s		ϵ_{sv}	
	β	ϵ	E_z	β	ϵ	E_z	Pb	Sb	Pb	Sb
黄药+黑药	10.99	94.5	26.3	5.32	79.5	11.3	4.22	2.62	22.1	8.68
黄药+乙硫氮	12.41	65.7	20.7	5.9	56.3	9.0	6.01	4.32	14.7	4.68
黑药+乙硫氮	13.77	83.7	29.2	6.29	69.9	12.0	10.3	6.36	18.9	5.64

由以上表 5-3 可以看出：在三种药剂的组合效应中，都属于协同效应类型中的正协同效应。他们的不同点在于，各个药剂的协同效应的值并不相同，黑药+黄药的组合是三种组合中最好的一种，对铅和锑的协同效应分别为 22.08 和 8.68，他们的组合效果大于各自单独使用时的效果，因此这两者的组合相当于一种高效的新药的功能。黄药+乙硫氮组合紧随其后，其协同效应的值分别为 14.68 和 4.68，该组合相对与黑药+黄药的组合效果要低。黑药+乙硫氮的协同效应用于铅、锑分别为 18.9 和 5.64。这个结果与前面的结果相一致。

试验中所用的组合捕收剂从结构和组分上考虑，他们均为异型组合体系中的阴离子型+阴离子型的混用组合类型。其作用机理主要从以下几个方面考虑：

(1) 促进吸附机理。即使一种药剂的存在可以促进另外一种药剂吸附量的提高，甚至产生额外的吸附。试验中所用的药剂黄药的存在，促使黑药的吸附量增多。同理，黑药的存在也促进了黄药的吸附，两者的共同作用使得药剂的性能得以提高，使矿物的回收率和品位得以提高。

(2) 电荷的补偿机理：即矿物先吸附一种药剂使其表面的电性发生变化，以利于另一种药剂的吸附。在矿物的浮选过程中，黄药阴离子先被极性矿物表面吸附，然后再吸附黑药的阴离子。

(3) 功能对应机理：即同时使用两种功能不同的捕收剂以捕收各自适应的矿物，但是，药剂之间不一定产生相互的作用。组合药剂的作用机理可能是几种机理共同作用。组合药剂共同作用的结果是使得药剂的性能得以提高，使矿物的回收率和品位得以提高。在本试验中的组合药剂的使用，正是组合药剂协同效应的应用与说明。

5.3 小节

本章从量子化学的角度以及药剂的协同效应角度探讨了组合药剂的作用机理。讨论了,极性基团的负性、电子轨道与药剂捕收能力的关系,以及组合药剂的协同效应的与组合药剂效果的关系。

从量子化学的角度以及药剂的协同效应角度探讨了组合药剂的作用机理。研究的结果表明极性基团电荷密度越大,基团电子的吸附性越强;电荷密度越小,基团的吸附能力越弱。通过计算可知:三者电荷密度的大小关系为:黑药>乙硫氮>黄药;因此,黑药基团对矿物的粒子的吸附能力要大于乙硫氮和黄药对矿物粒子的吸附能力,即是黑药与脆硫铅锌矿表面阳离子的结合能力比黄药和乙硫氮的的吸附能力要强,捕收效果要好。

作为捕收剂,当基团与有色金属硫化矿作用时,电负性越小,其捕收能力越强。分别从 Muliken 和 Pauling 电负性两个方面进行计算,两种方法计算的三者电负性的大小关系均为:黄药>乙硫氮>黑药;因此,无论是从 Muliken 电负性考虑还是从 Pauling 电负性考虑,黑药的电负性都是最小的,因此它的捕收能力最强,能很好的与矿物表面阳离子作用;黄药的电负性最大,因此,它的捕收能力最弱;乙硫氮的捕收性介于两者之间,这一点与试验的结果相一致。

通过组合药剂的协同效应的计算,发现组合药剂的协同效应的值越大,组合后对矿物的作用越明显,精矿的回收率和品位就提高的越多。通过组合药剂协同效应的计算公式可以算出,以黄药和黑药的组合其协同效应的值为最大:对纯矿物而言,黄药和黑药的组合其协同效应的值 35%,远远大于黄药和乙硫氮组合的 10.1%以及乙硫氮和黑药组合的 3.0%;对实际矿石而言,黄药和黑药的组合其协同效应的值分别为铅的为 22.1%和铋的为 8.68%,同样高于其他的两种组合。

第六章 结论

脆硫锑铅矿是锑资源的一种重要的类型。我国广西河池地区的脆硫锑铅矿是一个富含锑、铅、银、锌、铋、镉、硫等多种有价元素的复杂锑矿床，该地区矿物的特点是有用矿物种类多而复杂、品位较低，并且碳质矿石的含量较高。但是，其储藏量大，占我国锑矿资源的 30%-40%，因此，实现矿物的有效分离，提高矿物的回收率，对于节约国家能源，实现资源最优化利用，有着重要的意义。

本论文考察了捕收剂对含碳矿物浮选行为的影响。在使用单一捕收剂的情况下，矿物的回收率和品位普遍较低。在组合用药的情况下，矿物的回收率和品位普遍得到提高，其中黄药和黑药 (2:1) 组合用药的效果最为明显，能极大的提高矿物的回收率以及精矿的品位。通过组合药剂的协同效应的计算可知，对纯矿物而言，黄药和黑药的组合其协同效应的值 35%，远远大于黄药和乙硫氮组合的 10.1% 以及乙硫氮和黑药组合的 3.0%，对实际矿石而言，黄药和黑药的组合其协同效应的值分别为铅的为 22.1% 和锑的为 8.68%，同样高于其他的两种组合。

通过对起泡剂性能的研究发现：二号油受碳质的影响较大，在碳质的影响下，起泡性能明显受到影响。活性炭由于具有较强的吸附性能，起泡剂性能受到碳质的影响最为明显。煤矸石及煤炭对二号油的影响相对较低。SNC 作为新型的起泡剂，能很好的克服碳对起泡性能的影响，虽然所用三种碳质也能对 SNC 的性能有所影响，但是这种影响非常小。即使是在活性炭的影响下，起泡性能还是比较理想的。

不同的碳对脆硫锑铅矿的浮选影响不一样。其中活性炭对脆硫锑铅矿的浮选行为影响最大，因为，活性炭对药剂的吸附性最强；煤矸石对脆硫锑铅矿的影响最小。煤炭对脆硫锑铅矿的影响在活性炭与煤矸石之间。含碳脆硫锑铅矿的回收率随含碳量的增加而呈现整体下降的趋势，且所含碳质的吸附性越强，对脆硫锑铅矿浮选行为影响越大。

从量子化学的角度以及药剂的协同效应角度探讨了组合药剂的作用机理。研究的结果表明极性基团电荷密度越大，基团电子的吸附性越强；电荷密度越小，基团的吸附能力越弱。通过计算可知：三者电荷密度的大小关系为：黑药 > 乙硫氮 > 黄药；因此，黑药基团对矿物的粒子的吸附能力要大于乙硫氮和黄药对矿物粒子的吸附能力，即是黑药与

脆硫铅锑矿表面阳离子的结合能力比黄药和乙硫氮的吸附能力要强，捕收效果要好。

作为捕收剂，当基团与有色金属硫化矿作用时，电负性越小，其捕收能力越强。分别从 Muliken 和 Pauling 电负性两个方面进行计算，两种方法计算的三者电负性的大小关系均为：黄药>乙硫氮>黑药；因此，无论是从 Muliken 电负性考虑还是从 Pauling 电负性考虑，黑药的电负性都是最小的，因此它的捕收能力最强，能很好的与矿物表面阳离子作用；黄药的电负性最大，因此，它的捕收能力最弱；乙硫氮的捕收性介于两者之间，这一点与试验的结果相一致。

通过组合药剂的协同效应的计算，发现组合药剂的协同效应的值越大，组合后对矿物的作用越明显，精矿的回收率和品位就提高的越多。对纯矿物协同效应的计算，得出协同效应的关系为：黄药+黑药>黑药+乙硫氮>黄药+乙硫氮；对于实际矿物，黄药和黑药组合的协同效应为，对铅的协同效应的值为 22.08%，对锑的协同效应的值为 8.68%。

参考文献

- [1] 董天颂. 提高车河选矿厂指标的研究[J]. 广东有色金属学报, 1993, 5: 8-14
- [2] 许钦毫. 低品位锑铅锌多金属硫化矿物质成分的研究[J]. 广东有色金属学报, 1995, (11): 105-108
- [3] 徐养良, 华一新. 脆硫铅锑矿铅锑分离新工艺研究[J]. 中国有色冶金, 2005(5): 44-46
- [4] 吕勇明. 脆硫铅锑矿生产精锑的工艺总结[J]. 有色金属(冶炼部分), 2001(2): 23-26
- [5] 胡熙庚. 有色金属硫化矿选矿[M]. 北京, 冶金工业出版社, 1987: 52-55
- [6] 选矿手册[M]. 北京, 冶金工业出版, 1990, 8(2): 99-102
- [7] 张兴琼. 大厂 100 号矿体硫化矿浮选的合理工艺[J]. 矿冶工程, 2000(3): 26-28
- [8] 凌竞宏等. 三种不同类型矿床黄铁矿浮选行为的比较[J]. 中南矿冶学院学报, 1982(4): 62-66
- [9] 胡岳华等. 石灰抑制黄铁矿的活化机理研究[J]. 中南工业大学学报, 1995, 26(2): 176-180
- [10] Forssberg T. 含锑矿石现状[J]. 国外金属矿选矿, 1990(8): 27-31
- [11] 俞瑞. 电化学处理在选矿工艺中的应用[J]. 国外金属矿选矿, 1996(10): 1-7
- [12] Richardson P E, Hu Q, Finkelstein N P, et al An Electrochemical Method for the Study of the Flotation Chemistry of Sphalerite [J]. Int J Miner process, 1994, 41: 71-76
- [13] 余润兰, 胡岳华, 邱冠周, 覃文庆. 用循环伏安法研究脆硫锑铅矿与捕收剂的作用机理 [J]. 中南大学学报(自然科学版), 2004, 4(2): 201-205
- [14] 董明传, 陈建民等. 车河选矿厂硫化矿分离的新工艺研究与应[J]. 2005(3): 13-16
- [15] 扬万显, 邱定蕃. 湿法冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998: 22-28
- [16] 童雄. 微生物浸矿的理论与实践[M]. 北京: 冶金出版社, 1996: 32-36
- [17] 《浸矿技术》委员会编. 浸矿技术[M] 北京: 原子能出版社, 1994: 41-42
- [18] Wolfgang Sand, Tilman Gehrke, Peter-Georg Jozsa, et al. Biochemistry of

- bacterial leaching-directvs:indirect bioleaching [J].Hydrometallurgy 2001(59):159-175
- [19] 方兆衍. 硫化矿细菌浸出机理[J]. 黄金科学技术, 2002 10 (5) : 27-31
- [20] Tributsch H. Direct versus Indirect Bioleaching [J]. Hydrometallurgy 2001, 59:177-185
- [21] Lsamu Suzuki. Microbial leaching of metals from sulfide minerals[J] technology Advances, 2001, 19:119-132
- [22] Hansford G S, Vargas T. Chemival and electrochemical basis of bioleaching processes [J] Hydrometallurgy, 2001, 59:135-145
- [23] Pistorio M, Curutchet G, Donati E, et al. Direct zinc sulfide bioleaching by Thiobacillus ferrooxidans and Thiobacillus thiooxidans [J]. Biotechnology Letter , 1994, 16(4):419-424
- [24] Oswaldo Garcia Jr, Jerry M Bigham , Olli H Tuovien . SpHalerite oxidation by Thiobacillus ferrooxidans and Thiobacillus thiooxidans[J]. Can J Microbiol , 1995, 41:578-584
- [25] Boon M, Snijder M , Hansford G S , et al Oxidation kinetics of zinc sulphide with Thiobacillus ferrooxidans [J]. Hydrometallurgy , 1998, 48:171-186
- [26] 张在海, 胡岳华, 邱冠周等. 从细菌学角度探讨硫化矿物的细菌浸出[J]. 冶工程, 2000 (2) : 15-18
- [27] Grundwell F K . Kinetics and mechanism of the oxidative dissolution of a zinc sulfide concentrate in ferric sulfate solution [J]. Hydronmetallurgy, 1987, 19:227-242
- [28] Massacci P . Recinella M , Piga L , Factorial experiments for selective leaching of zinc sulfide in ferric sulfate media [J]. Int J Miner Process, 1998(53) :213-224
- [29] F. 拉什齐等. 闪锌矿的活化及表面 Pb 浓度[J]. 国外金属矿选矿, 2003, 6:31-36
- [30] LagerT, FonssbergKSE. Comparative Study of the Flotation Properties of Jamesonite[J]. Journal of metallurgy, 1989, 18(3):122-130.
- [31] 刘建国. 铋矿石分析[M]. 第一版 1997, 83-88
- [32] 王淀佐 浮选理论的新进展[M]. 北京, 科学出版社:1992:81-84

- [33] 覃文庆, 邱冠周, 吴伯增等. 黄药体系磁黄铁矿电极表面双黄药的稳定性及其浮选研究[M]. 中国矿业, 1999, 8(4):7-49
- [34] 邓海波, 许时. 脆硫锑铅矿的浮选机理和与铁闪锌矿的分离[J]. 有色金属(选矿部分), 1990, 3:15-18
- [35] 冯其明, 陈荃. 硫化矿浮选电化学[M]. 长沙, 中南工业大学出版: 22-26
- [36] 张芹, 胡岳华, 顾帼华等. 铁闪锌矿的浮选行为及表面吸附机理[J]. 中国有色金属学报, 2004, 4:23~26
- [37] Ichardson P E , Hu Q , Finkelstein N P , et al An Electrochemical Methode for the Study of the Flotation Chemistry of Sphalerite [J]. Int J Miner process , 1994, 41:71-76
- [38] Woods R, et al , 硫化矿浮选电化学[J]. 金属矿选矿, 1993(4):12-20
- [39] 杨顺梁, 林任英. 选矿知识问答[M]. 北京, 冶金工业出版社, 1993, 64-68
- [40] 刘如意, 李文杰, 何小川等. 锑铅锌多金属硫化矿综合利用工艺的研究与实践[J]. 有色金属(选矿部分), 1994(4):34-36
- [41] 石透原. 日本矿业会志[J]. 1967, 86(947): 853
- [42] 陈述文, 胡照庚. 黄铁矿的化学组成不均匀性与可浮性的关系[J]. 湖南有色金属, 1991, 7(5): 278-283
- [43] 凌竟宏等. 黄铁矿的半导体性质与可浮性的关系[J]. 中南矿冶学院学报, 1988, 19(1): 10-16
- [44] G. 布鲁特, 白秀梅等. 双黄药在黄铁矿浮选中的作用: 可溶性、吸附研究、Eh 和 FTIR 测定[J]. 国外金属矿选矿, 2002, (12): 17-1
- [45] D.Brion. Etude Par Spectroscopie de photoelectrons de la Degradation Superficielle de FeS₂ , CuFeS₂ , ZnS et PbS a l' air et Daus l' eau. Applications of Surface Science. 1980, (5):133-152
- [46] M. C. Fuerstenau, M. C. Kuhn and D. A. Elgillani. The role of dixanthogen in xanthate flotation of pyrite[J]. Trans. AIME, 1968(241):148-15
- [47] 张芹, 徐兢, 王昌安, 陈铁军 铅锑锌铁硫化矿—丁胺黑药诱导浮选行为的研究[J]. 矿业快报, 2005.10(10):10-12
- [48] 余润兰, 邱冠周, 胡岳华等. 脆硫锑铅矿与捕收剂作用的界面电化学[J]. 中国有色金属学报, 2004, 1:127-131

- [49] 陈家模. 金属硫化矿浮选分离[M] , 2001:7-8
- [50] 陈建华, 冯其明, 卢毅屏, 浮选药剂亲固基团的设计[J]. 有色金属, 1999, 51(2): 19-22
- [51] 王淀佐, 浮选药剂的结构与性能—浮选药剂性能的电负性算法[J]. 有色金属(选冶部分), 1975, 4: 44-47
- [52] 王淀佐, 矿物浮选与浮选剂理论与实践[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1986:72-95
- [53] 陈建华, 吴伯增, 陈波. 硫铅锑矿与铁闪锌矿的浮选行为及其抑制[J], 矿产保护与利用, 2005(4): 27-30
- [54] 王淀佐, 胡岳华. 浮选溶液化学[M]. 湖南科学技术出版社, 1988:290-292
- [55] 张凯. 浮选药剂的组合使用[M]. 冶金工业出版社, 1994:181-182
- [56] 王淀佐. 矿物浮选和浮选剂[M]. 中南工业大学出版, 1986:30-35
- [57] H. A. KakoBckHH: Proceeding of the second International Congress Surface Activatity , vol. p. 225.
- [58] 朱永, 韩世刚, 朱平仇编著. 量子有机化学[M]. 上海科学技术出版社, 1983: 7-8
- [59] 金松寿著. 量子化学基础及其应用[M]. 上海科学技术出版社, 1980: 180-181

致 谢

光阴荏苒，三年紧张而有序的硕士生活很快就要结束了。在这三年的学习生涯中，无论是学习还是生活均有了很大收获。所有成绩的取得都应归功于导师陈建华教授，导师丰富的知识，深邃的学术思想，敏锐的洞察力和平易近人的为人，永远是我学习的典范。令我感动的是吴伯增教授在学术上给我的无私帮助，他对研究的洞察力和渊博的专业知识使我受益非浅，为我论文的撰写打下了良好的基础。老师的严谨的治学态度，渊博的专业知识、精益求精的治学品格，深深的影响着我、激励着我，这些是我一生的精神财富，使我终身受益。

资源与环境学院的许多老师如魏宗武老师，林美群老师、杨梅金老师及王桂芳老师等，无论是在学习和工作上，还是在生活中都给予过我无私的关怀和帮助。师姐陈晔、师妹刘凤霞、李玉琼、师弟周杰强、周波等的大力帮助，在此一并致谢。

最后，衷心的感谢我的父母及家人，在我求学的过程中是他们给予我极大的理解与支持，正是有了他们的理解和支持，才能使我安心学习，顺利完成学业。

攻读学位期间论文发表情况

1. 张尊, 陈建华, 魏宗武等. 含碳条件下脆硫锑铅矿浮选行为研究 化工/生物技术与物质能源 . 化学工业出版社, 2006:550-553
2. 陈建华, 魏宗武, 张尊. 高碳铅锑锌浮选新工艺的研究 矿业研究与开发 已录用