# 含银方铅矿表面性质及捕收机理模拟计算研究

# 王 越,宋宝旭\*,祝 亚

(辽宁科技大学 矿业工程学院, 辽宁 鞍山 114001)

摘 要:采用丁铵黑药、乙基黄药和乙硫氮3种硫化矿捕收剂对含银方铅矿进行浮选试验,基于密 度泛函理论对浮选机理进行了模拟计算研究。浮选试验表明,与高碱性矿浆相比,含银方铅矿更适 宜在 pH 为 9.5 的弱碱性矿浆中浮选;丁铵黑药表现出对含银方铅矿更强的选择性和捕收性。捕收 机理研究结果表明,与理想方铅矿相比,含银方铅矿的带隙更窄,此外费米能级附近也新增了银原 子的 4d 轨道,表明含银方铅矿具有更强的电化学反应活性。根据前线轨道理论,当采用丁铵黑药和 乙基黄药做捕收剂时,含银方铅矿的前线轨道有效质量更低,表明含银方铅矿更易与这2种捕收剂 发生吸附;随着银含量的增加,吸附过程的前线轨道有效质量呈明显下降趋势,也表明银原子会增 强捕收剂与矿物表面的吸附过程。分子动力学模拟计算结果表明,丁铵黑药在含银方铅矿表面的吸 附能最低,表明丁铵黑药对含银方铅矿选择性最好。

关键词: 有色金属冶金; 方铅矿; 银; 浮选; 计算机模拟; 密度泛函理论 中图分类号: TD952 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2022)03-0040-10

### Simulation study on surface properties and collecting mechanism of silver-bearing galena

# WANG Yue, SONG Bao-xu\*, ZHU Ya

(School of Mining Engineering, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114001, Liaoning, China)

Abstract: The flotation experiments of Ag-bearing galena were carried out using three sulphides as ore collectors, ammonium dibutyl dithiophosphate (ADD), ethyl xanthate (EX) and diethyldithiocarbamate (DDC), and the flotation mechanism was simulated based on the density functional theory. Flotation experiments show that Ag-bearing galena is more suitable for flotation in weak alkaline pulp with pH 9.5 compared with strong alkaline pulp, and that ammonium dibutyl dithiophosphate has better selectivity and collection for Ag-bearing galena. The harvesting mechanism results show that the band gap of Ag-bearing galena is narrower than that of ideal galena, and that the 4d orbitals of Ag atoms are added near the Fermi energy level. It implies that Ag-bearing galena has stronger electrochemical reaction activity. According to the frontline orbital theory, when ammonium dibutyl dithiophosphate and ethyl xanthate are used as collectors, the frontier orbital effective mass of Ag-bearing galena is lower, indicating that Ag-bearing galena is easier to adsorb with these two collectors. With the increase of silver content, the effective mass of frontier orbitals in the adsorption process decreases significantly, which also indicates that silver atoms can enhance the adsorption process between collectors and mineral surfaces. The molecular dynamics simulation results show that the adsorption energy of ammonium dibutyl dithiophosphate on the surface of Ag-bearing galena is the lowest, indicating that ammonium dibutyl dithiophosphate has the best selectivity to Ag-bearing galena.

Key words: non-ferrous metallurgy; galena; silver; flotation; computer simulation; density functional theory

收稿日期: 2021-08-09

基金项目: 辽宁省高等学校创新团队项目(LT2018010): 低品位难选微细颗粒矿物资源高效分选先进技术与基础理论

第一作者:王 越,男,硕士研究生。研究方向:稀有及贵金属矿产资源综合利用。E-mail: 1821004308@qq.com

<sup>\*</sup>通信作者: 宋宝旭, 男, 博士, 副教授, 高级工程师。研究方向: 稀有及贵金属矿产资源综合利用。E-mail: songbaoxu@ustl.edu.cn

银是重要的贵金属,由于优越的导电性、导热 性、稳定性和延展性,一直是国家战略经济储备之 一。我国银矿产资源的80%是与铅、锌、铜等有色 金属矿床伴生的<sup>[1]</sup>,有些矿床甚至在铅、锌、铜等主 金属品位不高时,由于较高的银品位而得以继续开 发利用。对于银资源,未来的储量和产量仍主要来 自上述有色金属矿床的副产品,因此查明微观尺度 关键金属银元素的赋存状态,攻克银强化分离理论 瓶颈,实现分离理论突破,对稳定我国银资源供给 保障能力具有十分重要的研究意义。

做为我国伴生银资源储量的主体,铅锌硫化矿 山中银资源储量约占银资源总储量的 60%以上[2], 从铅精矿中回收的银约占银总产量的 50%以上,综 合回收银产值一般占铅锌等主金属总产值的20%以 上。对于铅锌矿床共伴生的银矿物,根据银赋存状 态的不同,可分为独立银和载体银两类。独立银的 可浮性普遍优于主金属矿物,可与主金属一并富集 在精矿中[3]。根据负载形式的不同,载体银可分为 以包裹、连生为主的物理负载和以晶格取代为主的 化学负载两类。物理负载的银矿物可以通过强化磨 矿等方法进一步解离出独立的银矿物。但对于被化 学负载的银矿物,特别是晶格取代后的含银方铅矿, 却常常忽视了银晶格取代对方铅矿表面构型、电子 结构及可浮性的影响[4],浮选工艺参数也只按照方 铅矿浮选条件来制定,无法从理论上评价银回收效 果的优劣。

理想方铅矿属等轴晶系,每个单胞包含4个PbS 分子,每个硫原子分别与6个相邻的铅原子配位, 而每个铅原子也分别与6个相邻的硫原子配位,形 成八面体构造,晶胞常数为 *a=b=c=*0.5924 nm, *α=β=γ=*90°<sup>[5]</sup>。当银以晶格取代方式进入方铅矿晶体 中时,通常以微量或痕量元素存在,银含量也在零 到几个百分点之间,一般为0.5%左右,部分可达到 1.0%以上,很少达到2.0%以上。由于 Ag<sup>+</sup>在六配位 中的晶体半径为0.129 nm,与 Pb<sup>2+</sup>晶体半径(0.133 nm)十分接近,因此银主要取代铅原子,从而形成含 银方铅矿。

为了提高铅锌矿山银资源综合利用水平,在实际矿石浮选领域,研究者已经在尝试采用高选择性的浮选药剂<sup>60</sup>和针对性的工艺参数来强化含银方铅矿的回收<sup>[7]</sup>,并且取得了许多积极成果。但由于缺少相关的应用基础理论研究,采用的技术方法往往缺少更为深入的科学依据,各项技术指标也缺少科学合理的评价。

基于此,本论文以含银方铅矿为研究对象,寻 找方铅矿在含银前后的电子结构变化,建立含银方 铅矿与常见浮选剂<sup>[8]</sup>的作用模型,分析方铅矿在含 银前后与浮选剂的界面相互作用机制差异,揭示含 银方铅矿在不同药剂体系下的浮选行为特征。把模 拟计算结果与试验测试结果耦合起来,寻找它们之 间的联系,构建适宜含银方铅矿浮选回收的药剂体 系,实现含银方铅矿浮选的精准调控,为提高有色 金属矿山共伴生银资源综合利用水平提供应用基础 理论依据。

# 1 浮选试验

# 1.1 试验样品

试验样品取自内蒙古赤峰某超大型富银硫化矿 床,块矿经手选除杂、陶瓷球磨机研磨、干式筛分、 尼尔森离心选矿机富集,制成了-0.074+0.025 mm的 含银方铅矿样品。通过矿物自动定量分析系统 (AMICS)的面扫描方法对银赋存状态进行了查定, 查定结果见图 1。结果表明,银和铅重叠分布在方 铅矿中,表明样品中银主要呈晶格取代的形式赋存 于方铅矿中,形成含银方铅矿。根据银含量的不同, 把试验样品分为方铅矿、低含银方铅矿、高含银方 铅矿 3 种,同时制备了实际矿石样品,各试验样品 主要元素分析结果列于表 1。

#### 表1 样品主要元素分析结果

Tab.1 The main elemental analysis results of the samples

样品	Pb/%	S/%	Ag/(g/t)	Zn/%	
方铅矿	86.12	13.18	/	/	
低含银方铅矿	83.67	13.99	4225.1	/	
高含银方铅矿	85.38	13.52	11135.1	/	
实际矿石样品	3.00	2.32	165	1.10	

#### 1.2 浮选试验操作

纯矿物浮选试验<sup>[9]</sup>在体积为 50 mL 的浮选槽中 进行:准备粒级为-0.074+0.025 mm 的样品 2g,超 声清洗 5 min 后,加入到介质浓度为 5%的浮选槽中 形成悬浮液。混合搅拌 5 min 后,先加入 NaOH 处 理 2 min,再分别加入不同浓度的不同捕收剂溶液 处理 3 min。在气流为 20 mL/min 的充气条件下浮 选 5 min。浮选后,得出泡沫和底流产品的重量,采 用重量分析法计算出二者的回收率,试验的平均误 差区间约为 4%。



#### 图1 含银方铅矿样品的 PbKa 面和 AgKa 面的扫描结果



实际矿石样品浮选试验在1500 mL 浮选槽中进行:在试验室球磨机中先将500 g 原矿以容积浓度为50%的条件磨至磨矿细度为-0.074 mm占80%,然后转移到浮选槽中,固定矿浆浓度为35%,搅拌速率和气流分别保持在1500 r/min和20 L/min,用pH 调整剂、捕收剂和起泡剂分别对矿浆进行3 min、2 min和1 min的处理,然后采用一次粗选-两次扫选-三次精选的闭路试验流程,经过5 次闭路后,采集泡沫产品和浮选尾矿,经化学分析查明银在整个浮选过程中的走向。

纯矿物浮选试验<sup>[10]</sup>和实际矿石样品浮选试验 的详细药剂制度如表 2。

#### 1.3 浮选试验结果分析

纯矿物浮选试验结果见图 2,实际矿石浮选试验结果列于表 3。

从图 2(a)可见, pH 值对方铅矿和含银方铅矿的 浮选行为有较大的影响:当 pH 值在 8~10 的弱碱性 矿浆范围内时,用丁铵黑药和乙基黄药做捕收剂时, 含银方铅矿的回收率明显高于方铅矿;当 pH 值为 10~12 的强碱性矿浆范围内时,无论采用哪种捕收 剂,含银方铅矿回收率都明显低于方铅矿,这可能 是由于银与氢氧根生成了亲水性的金属氢氧化物, 从而导致含银方铅矿的可浮性下降。综上所述,含 银方铅矿更适宜在 pH 为 9.5 的弱碱性环境下回收。 在捕收剂对比方面,从图 2(b)可见,在 pH 值 表 2 浮选试验药剂制度

Tab.2 Regime of flotation experimental reagent

类别	药剂	pH 值的影响	捕收剂种	类的影响	
	NaOH	pH=7~12	pH=9.5	pH=11.0	
纯矿物	丁铵 黑药		20/40/60/80/100 mg/L		
浮选试验	乙基 黄药	80 mg/L	20/40/60/80/100 mg/L		
	乙硫氮		20/40/60/80/100 mg/L		
	石灰	1000 (pH=9.5)	1000 (pH=9.5)	5000 (pH=11.0)	
	碳酸钠	2000 g/t	2000 g/t	2000 g/t	
实际矿	硫酸锌	2000 g/t	2000 g/t	2000 g/t	
云(m.) 石浮选	丁铵 黑药	80 g/t	/	/	
试验*	乙基 黄药	/	160 g/t	/	
	乙硫氮	/	/	80 g/t	
	松油	/	40 g/t	/	

\*注:只列出粗选段药剂制度,扫选段药剂用量为粗选的1/4,精选均为 空白精选。

为 9.5 的弱碱性矿浆中,采用丁铵黑药做捕收剂时, 含银方铅矿回收率可以达到 90%以上,明显高于乙 硫氮和乙基黄药,并且随着含银方铅矿中银含量的 增加,高含银方铅矿的浮选回收率更高,表明丁铵 黑药对含银方铅矿具有更强的选择性和捕收性。



#### 图 2 pH(a)和捕收剂用量(b)/(c)对纯矿物浮选行为的影响

Fig.2 Effects of pH (a) and collectors dosage (b)/(c) on the flotation behaviour of the pure mineral

#### 表 3 实际矿石浮选闭路试验结果

Tab.3 The results of conventional flotation tests after five closed-circuits

捕收剂	产品名称	产率/% -	品位			回收率/%		
			Pb/%	Zn/%	Ag/(g/t)	Pb	Zn	Ag
丁铵黑药	浮选精矿	4.14	65.56	2.57	3612.3	90.4	9.7	90.1
(pH=9.5)	浮选尾矿	95.86	0.30	1.03	17.1	9.6	90.3	9.9
乙基黄药	浮选精矿	3.65	68.56	3.02	3725.0	82.5	9.8	82.7
(pH=9.5)	浮选尾矿	96.35	0.55	1.05	29.6	17.5	90.2	17.3
乙硫氮	浮选精矿	3.95	69.25	3.00	3525.0	90.2	10.5	84.2
(pH=11)	浮选尾矿	96.05	0.31	1.05	27.3	9.8	89.5	15.8
	给矿	100	3.00	1.10	165.0	100	100	100

从图 2(c)可以发现,在 pH 值为 11 的强碱性矿 浆中,当采用丁铵黑药和乙基黄药做捕收剂时,含 银方铅矿和方铅矿的浮选回收率比较接近,2 种药 剂并未表现出对含银方铅矿回收明显的优势,但采 用乙硫氮做捕收剂时,方铅矿的回收率明显优于含 银方铅矿,即在高碱介质条件下,乙硫氮虽然可以 较好的回收方铅矿,但对含银方铅矿捕收效果较差。

表 3 结果表明,在 pH 值为 9.5 的低碱性矿浆 中,采用丁铵黑药做捕收剂时,铅和银的回收率均 可达到 90%以上,明显优于乙基黄药。在 pH>11 的 高碱性矿浆中,采用乙硫氮做捕收剂,仍可获得铅 回收率大于90%的铅精矿,但银回收率较弱碱性矿 浆相比,下降至84%左右。实际上,在许多铅锌选 矿厂,为了高效抑制黄铁矿、磁黄铁矿等硫铁矿物, 常常需要加入大量的石灰做抑制剂,导致实际矿石 浮选矿浆 pH 值极易超过11,这在某种程度下也会 对银矿物形成强烈抑制,导致银回收率的降低<sup>[11]</sup>。

# 2 捕收机理的计算机模拟研究

# 2.1 电子结构计算

#### 2.1.1 晶体模型构建

基于密度泛函的第一性原理,采用 Materials Studio 软件中的 CASTEP 模块对含银方铅矿的电子

结构进行了计算<sup>[12]</sup>。首先建立了方铅矿、低含银方铅矿和高含银方铅矿的晶体结构模型,如图 3 所示。

几何优化采用 BFGS 优化算法,交换关联函数 采用广义梯度近似(GGA)下的 PBE 梯度修正函数, 计算用的价电子构型包括: Pb 5d<sup>10</sup>6s<sup>2</sup>6p<sup>2</sup>、S 3s<sup>2</sup>3p<sup>4</sup> 和 Ag 4d<sup>10</sup>5s<sup>1</sup>。截断能设置为 450 eV,K 点设置采 用 Monkhorst-Pack 方案,固定K 点网络为 1×1×1, 采用超软赝势描述价电子和离子间的相互作用,收 敛标准设置为:原子位移不大于 0.0002 nm,原子间 作用力不大于 0.5 eV/nm,原子间的内应力不大于 0.05 GPa,体系总能量的变化不大于 2.0×10<sup>-5</sup> eV/atom,所有的计算均在倒易空间进行,不考虑各 原子的电子自旋作用,计算结果分别考查了银晶格 取代对方铅矿态密度、能带结构和形成能影响。



# 图 3 方铅矿和银原子取代后的含银方铅矿晶体模型

Fig.3 Crystal model of galena and Ag-bearing galena after silver atom substitution

#### 2.1.2 结果与分析

对图 3 建立的方铅矿和含银方铅矿的晶体模型 分别进行了几何优化,其中对含银方铅矿进行了形 成能(Δ*E*)的计算,计算公式如式(1)所示:

$$\Delta E = E_{\text{Ag-bearinggalena}} + E_{\text{Pbatom}} - E_{\text{Galena}} - E_{\text{Agatom}} \quad (1)$$

其中  $E_{Ag-bearing galena}$  和  $E_{Galena}$ 分别是几何优化后的含银方铅矿和方铅矿的总能量,  $E_{Pb atom}$  和  $E_{Ag atom}$ 分别是铅原子和银原子的能量。通过计算,  $\Delta E$  越低,表明银原子越有可能进入方铅矿晶体形成含银方铅矿,计算结果列于表 4。根据表 4,含银量为4000 和 10000 g/t 的含银方铅矿形成能均为 1.8 eV 左右,明显低于含银量为 20000 g/t 的含银方铅矿,表明含银量为 4000 g/t 和 10000 g/t 的含银方铅矿更容易形成。 为了对比方铅矿和含银方铅矿的电子结构差异 性,计算了方铅矿和含银方铅矿的能带结构和态密 度<sup>[13]</sup>,如图 4 和图 5 所示。图 4 和图 5 结果表明, 与理想方铅矿相比,银晶格取代并没有改变方铅矿 原有的半导体性质,但是带隙由原来的 0.54 eV 缩 小至 0.52 eV,更有利于电子的转移,表明含银方铅 矿的电化学反应活性较方铅矿相比更强。此外,态 密度计算结果表明,对于方铅矿,费米能级附近主 价带中硫原子的 3p 轨道贡献,但对于含银方铅矿, 除了硫原子的 3p 轨道贡献,但对于含银方铅矿, 际子硫泉子的 3p 轨道贡献,但对于含银方铅矿, 际子硫泉子的 3p 轨道贡献,但对于含银方铅矿, 际了硫原子的 3p 轨道,银原子的 4d 轨道也穿越了 费米能级,表明含银方铅矿中的银原子会成为表面 吸附的新活性质点,可能是含银方铅矿电化学反应 活性增强的原因。

# 表 4 不同含银量的含银方铅矿形成能计算结果

Tab.4 Formation energies of silver in galena crystals

晶体模型	$\omega(Ag)/(g/t)$	$E_{ m Ag-bearing\ galena}/ m eV$	EPb atom/eV	$E_{\text{Galena}}/\text{eV}$	$E_{\rm Ag \ atom}/e{ m V}$	$\Delta E/\mathrm{eV}$
Pb112AgS112	4015	-123441.0784	-1655.9453	-124073.9363	-1024.9223	1.83
Pb <sub>62</sub> AgS62	12055	-61404.07457	-1655.9453	-62036.9436	-1024.9223	1.85
Pb <sub>22</sub> AgS22	20110	-14875.77662	-1655.9453	-15511.06022	-1024.9223	4.26











Fig.5 DOS of galena and Ag-bearing galena

# 2.2 前线轨道计算

# 2.2.1 模型构建

根据前线轨道理论,药剂分子的最高占据分子 轨道(HOMO)能量与矿物分子的最低未占据分子轨 道(LUMO)能量之差的绝对值越小,两者相互作用 越强。基于此,采用 Materials Studio 软件中的 Dmol<sup>3</sup> 模块对含银方铅矿和浮选药剂进行了前线轨道的计 算<sup>[14]</sup>,计算采用广义梯度近似(GGA)下的 PBE 梯度 修正函数,固定 K 点网络为 Gamma 点,自洽场收 敛阈值为 1.0×10<sup>-5</sup> eV/atom,分别计算了方铅矿、低 含银方铅矿、高含银方铅矿 3 种矿物模型和丁铵黑 药(ADD)、乙基黄药(EX)和乙硫氮(DDC) 3 种捕收 剂分子模型的 HOMO 值和 LUMO 值,并进行前线 轨道分析,其中优化后的药剂结构如图 6 所示。



#### 图 6 优化后的药剂结构和电荷分布图

Fig.6 Optimized drug structure and charge distribution diagram

2.2.2 结果与分析

丁铵黑药、乙基黄药和乙硫氮 3 种捕收剂在矿物表面吸附的前线轨道计算结果见表 5,表中|Δ*E*<sub>1</sub>|、 |Δ*E*<sub>2</sub>|和|Δ*E*<sub>3</sub>|分别是丁铵黑药、乙基黄药和乙硫氮的 HOMO 与矿物的 LUMO 的绝对差。

#### 表5 前线轨道理论计算结果

Tab.5 Orbit energy and effective mass of galena and Ag-bearing

galena					/eV
矿物/药剂	Еномо	Elumo	$ \Delta E_1 $	$ \Delta E_2 $	$ \Delta E_3 $
理想方铅矿	-4.391	-3.306	2.425	1.997	1.44
含银方铅矿(4 kg/t)	-4.192	-6.161	0.430	0.858	1.415
含银方铅矿(10 kg/t)	-4.268	-5.955	0.224	0.652	1.209
含银方铅矿(20 kg/t)	-5.714	-5.531	0.200	0.228	0.785
丁铵黑药(ADD)	-5.731	-0.086	_	_	—
乙基黄药(EX)	-5.303	-0.950	_	_	_
乙硫氮(DDC)	-4.746	-1.679	_	—	—

根据表 5 结果,当采用丁铵黑药和乙基黄药做 捕收剂时,含银方铅矿的 $|\Delta E_1|$ 和 $|\Delta E_2|$ 均明显低于理 想方铅矿,表明含银方铅矿更易与这两种捕收剂发 生吸附;但采用乙硫氮做捕收剂时,含银方铅矿的  $|\Delta E_3|$ 与理想方铅矿比较接近。此外,随着银含量的 增加,无论采用何种捕收剂, $|\Delta E_1|$ 、 $|\Delta E_2|$ 和 $|\Delta E_3|$ 均 呈现明显的下降趋势,表明银原子会增强捕收剂与 矿物表面的吸附过程。综合对比,根据前线轨道理 论,对于方铅矿,3种捕收剂吸附的容易程度排序为:乙硫氮>乙基黄药>丁铵黑药,但对于含银方铅矿,3种捕收剂吸附的容易程度排序为:丁铵黑药>乙基黄药>乙硫氮,与浮选行为研究结果基本一致。

# 2.3 分子动力学模拟计算

#### 2.3.1 模型构建

为了模拟捕收剂分子与含银方铅矿表面的吸附 过程,采用 Materials Studio 软件中的 Focite 模块进 行了分子动力学模拟计算[15]。首先对前期在 CASTEP 模块中几何优化后的方铅矿和含银方铅矿 (10000 g/t)模型,借助 Surface builder 模块,从矿物 原始晶胞中切割出(100)晶面,其中切割离子层厚 度为4,建立厚度为4.2 nm 的真空层,固定最底部 的第四层原子, 进行了表面原子驰豫的几何优化计 算,采用 Smart 算法、Universal 力场和电荷平衡法 Qeq, 规定收敛阈值、原子间作用力和原子位移分别 不大于 0.0001 kcal/mol, 0.05 kcal/(mol·nm)和 5.0× 10<sup>-6</sup> nm。然后,将优化后的药剂分子模型放置在优 化后的矿物表面上方,几何优化后,构建药剂与矿 物表面作用的初始构型。针对初始构型,用 Quench 函数进行动力学模拟计算,计算过程采用 Universal 力场和电荷平衡法 Qeq, 选择微正则系综(NVE), 初 始温度设置为 298 K,用修正的求和法计算原子间 的静电相互作用, 而范德华力则采用 Atom-based 直 接截断的方法进行计算,取截断长度为0.95 nm,当 能量梯度达到 10-3 kcal/mol 时,认为优化过程达到

了收敛。经过分子动力学模拟计算后,得到了三种 浮选药剂分子在方铅矿和含银方铅矿表面上的最佳 构型,根据体系总能量(E<sub>Total</sub>)、药剂总能量(E<sub>Reagent</sub>) 和矿物总能量( $E_{Mineral}$ ), 计算整个过程的吸附能  $\Delta E$ , 如式(2)所示:

 $\Delta E = E_{\text{Total}} - E_{\text{Reagent}} - E_{\text{Mineral}}$ (2)2.3.2 结果与分析

丁铵黑药、乙基黄药和乙硫氮等3种捕收剂在 矿物表面吸附过程的分子动力学模拟[16]结果如图 7~图 9 所示(图内(a)、(b)、(c)分别代表原始构型、 初始构型、最优构型),3种捕收剂在方铅矿和含银 方铅矿表面的吸附能计算结果列于表 6。

由图 7 可知,丁铵黑药离子中,与磷原子连接 的 S1 原子和 S2 原子是主要的电子供体。分子动力 学模拟后的最优构型表明,对于含银方铅矿,吸附 后的 S2 原子和 S1 原子分别与银原子和与银原子相 邻的铅原子较为接近, S1-Pb 键距和 S2-Ag 键距均 在 0.3 nm 以下;对于方铅矿, S1-Pb 键距和 S2-Pb 键距均大于 0.3 nm。综上所述,与方铅矿相比,丁 铵黑药更易与含银方铅矿表面的银原子发生吸附作 用,从而表现出对含银方铅矿更好的选择性。

由图 8 可知,乙基黄药离子中,碳链顶端的 S1 原子和 S2 原子是主要的电子供体。分子动力学模 拟后的最优构型表明,对于含银方铅矿,S-Pb 键距 均低于 S-Ag 键距,表明乙基黄药离子主要与含银 方铅矿表面的铅原子发生吸附,但 S-Pb 键距均大于 0.3 nm, 表明乙基黄药对含银方铅矿表面的吸附作 用弱于丁铵黑药。综上所述,乙基黄药离子主要与 含银方铅矿和方铅矿表面的铅原子发生吸附,银原 子并未成为乙基黄药与矿物表面吸附的活性质点。

由图9可知,乙硫氮离子中,碳链顶端的S1原 子和 S2 原子是主要的电子供体。分子动力学模拟 后的最优构型表明,对于含银方铅矿,S-Ag键距高 达 5.774 nm, 是三种捕收剂中 S-Ag 键距最长的, 表明银原子未成为乙硫氮与含银方铅矿表面吸附的 活性质点。

表	6	三种捕收剂的吸附能计算结果	
---	---	---------------	--

Tab.6 The calculated adsorption energies of the three collectors

/(kJ/mol)

捕收剂	方铅矿	含银方铅矿
丁铵黑药	-115.00	-146.09
乙基黄药	-68.93	-69.18
乙硫氮	-105.91	-61.49



Fig.7 Adsorption models of ADD ions on silver-bearing galena and galena surface





Fig.8 Adsorption models of EX ions on silver-bearing galena and galena surface



由表 6 可知,3 种捕收剂的吸附能均为负值, 表明3种捕收剂的吸附过程都是自发进行的。对于 方铅矿,与乙基黄药相比,丁铵黑药和乙硫氮的吸 附能均更负,两者比较接近,表明丁铵黑药和乙硫 氮均表现出对方铅矿较好的选择性。但对于含银方 铅矿,丁铵黑药的吸附能明显低于乙基黄药和乙硫 氮,表明丁铵黑药是浮选含银方铅矿较好的捕收剂。 上述试验结果与浮选行为研究结果一致。

# 3 结论

 浮选试验结果表明,与 pH>11 的高碱性矿 浆相比,含银方铅矿更适宜在 pH 为 9.5 的弱碱性 矿浆中浮选。对比三种常用捕收剂,丁铵黑药表现 出对含银方铅矿更强的选择性和捕收性。

 2) 电子结构计算表明,银晶格取代并未改变理 想方铅矿的半导体性质,但含银方铅矿的带隙更窄。 此外,费米能级附近除了由原理想方铅矿中的硫原
 子 3p 轨道贡献以外,银原子的 4d 轨道也穿越了费
 米能级,表明银原子可能成为新的吸附活性质点, 也可能是含银方铅矿电化学反应活性增强的原因。

3) 前线轨道计算表明,当采用丁铵黑药和乙基 黄药做捕收剂时,含银方铅矿的前线轨道有效质量 均明显低于理想方铅矿,表明含银方铅矿更易与这 两种捕收剂发生吸附;随着银含量的增加,吸附过 程的前线轨道有效质量呈明显下降趋势,也表明银 原子会增强捕收剂与矿物表面的吸附过程。

4) 分子动力学模拟计算表明,丁铵黑药在含银 方铅矿表面的吸附能最低,表明丁铵黑药对含银方 铅矿选择性最好,通过分子动力学模拟后的吸附最 优构型发现,丁铵黑药分子中,与磷原子相连的 S2 原子和 S1 原子分别与银原子和与银原子相邻的铅 原子接近,S1-Pb 键距和 S2-Ag 键距均在 0.3 nm 以 下,吸附作用较强,表明银原子成为了丁铵黑药吸 附过程的活性质点,从而表现出丁铵黑药对含银方 铅矿更好的选择性。

#### 参考文献:

(1) 蒋琳,李阿俊.内蒙古某含银铅锌矿工艺矿物学研究
 [J].矿产综合利用, 2020(1): 94-97.
 JIANG L, LI A J. Study on process mineralogy for a silver-

containing lead-zinc ore in Inner Monglia[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(1): 94-97.

[2] 叶富兴, 宋宝旭, 胡真, 等. 硫化铅锌矿中共伴生银的 强化综合回收技术研究现状和发展概况[J]. 有色金属 (选矿部分), 2013(S1): 15-18.

YE F X, SONG B X, HU Z, et al. Research status and development survey of enhanced comprehensive recovery technology of associated silver in lead-zinc sulfide mines[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2013(S1): 15-18.

- [3] 霍明春,程晓霞,郝福来,等. 某含银铅锌矿石选矿试验研究[J]. 黄金, 2018, 39(10): 60-64.
  HUO M C, CHENG X X, HAO F L, et al. Experimental study on the processing of an Ag-bearing Pb-Zn ore[J]. Gold, 2018, 39(10): 60-64.
- [4] 蓝丽红. 晶格缺陷对方铅矿表面性质、药剂分子吸附及 电化学行为影响的研究[D]. 南宁: 广西大学, 2012.
  LAN L H. The effect of lattice defect of galena on the surface property, molecular absorption of flotation reagents and electrochemical[D]. Nanning: Guangxi University, 2012.
- [5] 王瑜,刘建,曾勇,等.量子化学计算在硫化铅锌矿浮选机理中的研究进展[J].矿产保护与利用,2018(3):37-42.

WANG Y, LIU J, ZENG Y, et al. Quantum chemistry calculation in lead-zinc sulfide ore flotation: A review[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2018(3): 37-42.

- [6] 彭再华,蒋素芳. 提高锡铁山铅锌矿中伴生金银回收率的试验研究[J]. 湖南有色金属, 2013, 29(1): 14-17.
  PENG Z H, JIANG S F. Industrial test study of associated gold and silver from Xitieshan lead-zinc ore[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2013, 29(1): 14-17.
- [7] 王成行,叶富兴,童雄,等.云南某富银硫化铅锌矿中 伴生银的综合回收研究[J].矿冶工程,2013,33(4):67-69.

WANG C H, YE F X, TONG X, et al. Comprehensive recovery of associated silver from some silver-rich leadzinc sulfide ore in Yunnan[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2013, 33(4): 67-69.

- [8] 艾光湧, 蓝丽红, 王佳琪, 等. 三种常见捕收剂在方铅 矿表面的吸附行为研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2017(4): 87-92.
  AIGY, LANLH, WANGJQ, et al. Study on the adsorption behavior of three common collectors on galena surface[J]. Nonferrous Metals(Mineral processing section), 2017(4): 87-92.
- [9] 兰志强. 含银方铅矿的浮选行为及机理研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2017.

LAN Z Q. Study on flotation behavior and mechanism of silver-bearing galena[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2017.

- [10] 宋宝旭, 邱显扬, 冉金城, 等. 硫化矿浮选体系中辉银 矿的浮选行为研究[J]. 贵金属, 2018, 39(2): 24-28.
  SONG B X, QIU X Y, RAN J C, et al. Behavior of argentite in the sulphide flotation system[J]. Precious Metals, 2018, 39(2): 24-28.
- [11] 韩玉光,方建军,尧章伟. 硫化铅锌矿中伴生银回收研 究进展[J]. 贵金属, 2018, 39(1): 79-85.
  HAN Y G, FANG J J, YAO Z W. Research progress of associated silver recovery in lead-zinc sulphide ores[J]. Precious Metals, 2018, 39(1): 79-85.
- [12] 蓝丽红,艾光湧,王佳琪,等.含杂质方铅矿的电子结构和光学性质的第一性原理计算[J].科学技术与工程, 2017,17(12):152-155.

LAN L H, AI G Y, WANG J Q, et al. First-principles calculation of electronic structure and optical properties of galena with doping[J]. Science Technology and Engineering, 2017, 17(12): 152-155.

[13] 秦伟. 伴生银铅锌矿浮选药剂的设计、合成与浮选机理研究[D]. 北京: 中国矿业大学, 2013.

QIN W. Design, synthesis and flotation mechanism study on flotation reagents for silver containing lead-zinc ore[D]. Beijing: China University of Mining & Technology, 2013.

- [14] 张行荣, 刘崇峻, 朱阳戈, 等. 采用密度泛函方法研究 铜铅分离的抑制机理[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(4): 843-849.
  ZHANG X R, LIU C J, ZHU Y G, et al. Depressing mechanism of copper-lead separation by density functional theory method[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27(4): 843-849.
- [15] 陈建华, 王檑, 陈晔, 等. 空位缺陷对方铅矿电子结构 及浮选行为影响的密度泛函理论[J]. 中国有色金属学 报, 2010, 20(9): 1815-1821.
  CHEN J H, WANG L, CHEN Y, et al. Density functional theory of effects of vacancy defects on electronic structure and flotation of galena[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(9): 1815-1821.
- [16] LAN L H, CHEN J H, LI Y Q, et al. Microthermokinetic study of xanthate adsorption on impurity-doped galena[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2016, 26(1): 272-281.

蓝丽红, 陈建华, 李玉琼, 等. 含杂质方铅矿吸附黄药的 微量热动力学研究(英文)[J]. 中国有色金属学报(英文 版), 2016, 26(1): 272-281.

#### 

# <u>《贵金属》著作权使用声明</u>

作者投稿如被接受在本刊发表,即代表作者同 意将该论文的部分著作权转让给《贵金属》编辑部。

作者保证该论文为原创作品,无抄袭问题,不 存在一稿多投,符合学术道德规范要求;作者承诺, 论文不涉及泄密,符合所在工作单位保密要求。若 发生侵权或泄密问题,责任由作者承担。

凡本刊登载的文章,将同时被中国知网、万方 数据-数字化期刊群、维普中文科技期刊数据库和超 星期刊域出版平台等以数字化方式复制、汇编、发 行、信息网络传播本刊全文,并供本刊授权和合作 媒体使用。本刊支付的稿酬已包含作者著作权使用 费。所有署名作者向本刊提交文章发表之行为视为 同意上述声明。如有异议,请在投稿时说明,以便 另行处理。

作者投稿本刊,均需签署《著作权转让协议》。 上述内容在协议中均有体现。特此声明。

《贵金属》编辑部

2022年8月