

硫化铅锌矿石浮选分离技术研究进展

王潇, 文书明, 韩广, 廖润鹏, 孟胜冰, 丰奇成

昆明理工大学 国土资源工程学院, 省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 云南 昆明 650093

中图分类号: TD952.2; TD952.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2021)05-0168-11
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2021.05.023

摘要 铅和锌是工业生产中必不可少的金属原料, 随着工业的快速发展, 易选别的硫化铅锌矿石难以满足铅锌资源的需求。硫化铅锌矿的分离一直都是矿物加工工程领域的研究热点。但是由于铅锌矿中各目的矿物紧密伴生, 各种离子对目的矿物作用复杂等多种原因导致其高效分离和综合利用困难。本文在前人研究的基础上, 归纳和分析了硫化铅锌矿难以分离的主要因素, 并详细阐述了硫化铅锌矿浮选分离工艺和药剂, 讨论了对硫化铅锌矿分离研究的方向, 以期对硫化铅锌矿高效浮选提供参考。

关键词 硫化铅锌矿; 铅锌分离; 浮选工艺; 浮选药剂

1 前言

我国是铅锌矿的开采和冶炼大国, 也是铅锌的消费大国。世界范围内的铅资源主要分布在中国、俄罗斯和美国等国家, 其储量占世界铅储量的85%左右; 而锌资源则主要分布在中国、美国和印度等国家, 其储量占世界锌储量的69%左右^[1]。我国铅锌矿具有总体储量大、分布地区广泛、资源储备丰富、矿床类型众多、矿石类型复杂、贫矿多而富矿少、共伴生组分多而单一组分少和矿石物质成分复杂等特征。目前勘查确定的新增金属矿资源中铅矿和锌矿等资源储量新增明显^[2]。随着经济的快速发展, 我国对于铅锌等金属需求也是逐步增加而硫化铅锌矿是获得铅锌的主要来源^[3], 然而硫化铅锌矿中往往伴生有黄铁矿和黄铜矿等其他矿物, 增加了选矿的难度^[4-5]。我国铅锌矿石绝大多数为复杂共生的多金属矿石, 并且各种离子对目的矿物作用复杂^[6], 铅精矿和锌精矿中的铅和锌互含现象较为严重, 品位波动也较大^[7]。多种原因导致其高效分离和综合利用困难。因此, 本文围绕硫化铅锌矿的浮选工艺以及浮选药剂展开综述, 以期对硫化铅锌矿高效浮选提供参考。

2 硫化铅锌矿物难以分离的原因

常见的硫化锌矿物为闪锌矿, 硫化铅矿物为方铅矿^[8-9], 在自然界中单一的硫化铅矿或硫化锌矿较少, 主要是硫化铅锌多金属矿石^[10]。由于闪锌矿与方铅矿的表面性质、晶体结构、伴生关系和嵌布状态等方面较为复杂, 因此铅锌矿物分离较为困难。

2.1 硫化铅锌矿物的晶体结构与表面性质

闪锌矿是一种离子晶体结构, 其中 S^{2-} 和 Zn^{2+} 都呈配位四面体。矿物表面原子构型及组成、表面化学键的断裂、表面原子弛豫和重构、缺陷等都会引起闪锌矿表面疏水性能的变化。表面缺陷、电子结构中晶胞参数和带隙的变化等引起闪锌矿半导性的变化, 从而导致闪锌矿表面荷电不均匀。闪锌矿表面性质对铜活化和捕收剂吸附时的浮选性能也有较大的影响^[11]。

方铅矿的晶体结构为等轴晶体, 呈立方体形状。方铅矿的晶格结构中疏水性的硫离子排列紧密, 铅离子嵌布其中; 硫离子在其表面形成一层疏水性薄膜, 因此方铅矿也具有较好的天然可浮性^[12]。方铅矿表面氧化产物随pH值的变化而变化, 一般在酸性条件下

收稿日期: 2021-08-01
基金项目: 云南省“万人计划”青年拔尖人才专项(YNWR-QNBJ-2018-051); 中国博士后科学基金面上资助项目(2017M613007)
作者简介: 王潇(1998-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为浮选理论与工艺、资源综合利用; E-mail: Wx980225@163.com。
通信作者: 丰奇成(1987-), 男, 教授, 博士, 主要研究方向为浮选理论与技术、矿产资源综合利用; E-mail: fqckmust@126.com。

为铅的硫氧化合物,在中性及碱性条件下为铅的氧化物或羟基化合物。方铅矿表面的氧化可分为两种类型,即离子溶解-电化学氧化和氧分子吸附^[13]。通过氧分子和水分子在方铅矿表面吸附的 DFT 计算模拟研究方铅矿的氧化机理,发现 O₂ 分子离解并与表面 S 原子强烈相互作用,而 H₂O 分子与疏水方铅矿表面的相互作用较弱。离解的 H 离子与吸附的 O₂ 分子相互作用生成过氧化氢,过氧化氢随后与表面 Pb 离子反应形成铅羟基(Pb-OH)^[14]。抑制了方铅矿的上浮。

陈建华教授团队在闪锌矿的表面性质和晶体结构研究中发现,闪锌矿表面存在锌缺陷和硫缺陷时,对其缺陷周围的原子几何结构及其电子性质有重要的影响;其中,硫缺陷会导致闪锌矿的带隙变窄,而锌缺陷会导致闪锌矿的带隙变宽,与缺陷相邻的原子的电荷密度明显低于其他原子。完美的闪锌矿表面不能与氧分子作用,但是有了杂质和缺陷的存在,使得闪锌矿表面容易与氧分子发生作用^[15]。闪锌矿表面氧化对其疏水性以及药剂作用机理有着重要影响。闪锌矿表面轻度氧化有利于表面疏水层的生成以及药剂的吸附,过度氧化则对浮选不利。与其他几种硫化矿物相比,闪锌矿在水溶液中比在空气中更容易氧化,其在水溶液中的表面反应活性大大提高,表面化学反应很大程度上受到溶液的 pH 值和电位影响。在高碱性条件下,Zn²⁺会生成亲水性的胶体,并吸附在闪锌矿表面上,抑制闪锌矿的上浮^[16]。在用短链黄药的浮选中,闪锌矿能被 Cu(Ⅱ)、Pb(Ⅱ)、Ag(Ⅰ)、Au(Ⅰ)、Cd(Ⅱ)及 Fe(Ⅲ)之类重金属离子活化。当加入方铅矿和经氧化的铅矿物时,在批量浮选试验中闪锌矿的回收率得到提高。表面分析结果表明,在进入 Pb 精矿中的闪锌矿和暴露在 Pb-Zn 矿石矿浆中的闪锌矿表面有铅存在。虽然提高了闪锌矿的回收率,但这也给铜锌分离、铅锌分离带来了困难^[17]。

方铅矿溶解在溶液中会产生 Pb²⁺,闪锌矿会与溶

液中的 Pb²⁺发生置换反应,促进 Zn²⁺溶出,但部分学者认为,溶液中的反应可能会更复杂。研究发现,在闪锌矿吸附 Pb²⁺的过程中,闪锌矿对 Pb²⁺的吸附并不是单纯的离子交换,由于 Pb²⁺(0.85 nm)的半径比 Zn²⁺(0.74 nm)更大,当 Pb²⁺过多时部分 Pb²⁺无法进入闪锌矿的晶格。此时多余的 Pb²⁺就会发生水解产生氢氧化物,降低 Pb²⁺的浓度,闪锌矿吸附 Pb²⁺及其氢氧化物所发生的离子交换吸附并不稳定,而 Pb²⁺通过闪锌矿表面结合的-OH提供的吸附位点形成的 Pb-O-O-Zn 的吸附结构更稳定。因此推测闪锌矿对 Pb²⁺的吸附并不是单纯的离子交换反应,而是闪锌矿表面与-OH结合后再与 Pb²⁺形成的配合物^[18]。因此,闪锌矿表面与 Pb²⁺发生反应,使两种矿物的可浮性相近,对铅锌分选造成了极大的困难。

2.2 硫化铅锌矿物的伴生关系与嵌布状态

在硫化铅锌矿中,由于方铅矿与闪锌矿和黄铁矿相互伴生而难以浮选分离。部分铅矿物会以微粒状的形式包裹在闪锌矿中,仅仅通过简单的破碎磨矿,难以实现目的矿物的单体解离,从而影响铅精矿和锌精矿的品位和回收率提高。广西某复杂铅锌矿石工艺矿物学研究表明,部分黄铁矿与闪锌矿紧密伴生,难以实现单体解离,从而导致黄铁矿随闪锌矿一起进入锌精矿,降低了锌精矿的锌品位^[19]。

方铅矿的可浮性一般比闪锌矿好,但方铅矿被抑制后难以活化,且在铅锌矿、铜铅锌矿和铅锌硫矿等多金属硫化矿中,铅的含量通常比锌低。因此,国内外广泛采用抑锌浮铅的工艺流程。根据矿物可浮性差异,方铅矿的可浮性优于闪锌矿,因此采用优先浮选的工艺流程先将锌硫矿物抑制,浮选出铅精矿,再抑制硫化铁矿,浮选分离出锌精矿^[20]。

有时铅锌有用矿物的嵌布关系较为复杂,其嵌布或浸染粒度呈不均匀或极不均匀状态存在,矿石中的

表 1 部分铅锌矿最佳磨矿细度下的浮选指标
Table 1 Flotation index of some lead-zinc ores with optimum grinding fineness

不同矿床的矿石	-0.074 mm 含量/%	原矿品位/%		最佳磨矿细度下的浮选指标/%			
		Zn	Pb	Zn 品位	Zn 回收率	Pb 品位	Pb 回收率
栖霞山深部银铅锌矿 ^[31]	70	6.33	4.16	11.00	20.00	32.00	90.00
新疆某铅锌矿 ^[32]	75	2.14	3.86	16.00	41.00	22.00	94.00
云南某低品位铅锌萤石矿 ^[33]	81	1.08	2.56	2.11	8.19	52.13	86.24
广西某难选铅锌矿 ^[34]	80	9.19	0.88	21.60	63.06	26.50	80.88
甘肃某铅锌矿 ^[35]	65	3.14	0.90	2.10	15.00	17.80	85.00
四川某硫化铅锌矿 ^[36]	75	2.14	1.18	4.95	16.10	14.34	77.12
内蒙古某多金属硫化矿 ^[37]	80	3.43	2.17	6.26	18.03	19.78	94.18
云南迪庆铜铅锌硫化矿 ^[38]	80	2.35	1.33	3.10	28.00	3.60	84.00

方铅矿和闪锌矿是铅锌矿物的主要来源^[21],铅锌矿物的最大颗粒可达 1 ~ 20 mm,最小为 0. 004 ~ 0. 01 mm^[22]。此外,矿物粒度过细还会加剧矿物的氧化。当磨矿细度不够细时,闪锌矿和方铅矿容易混入对方的精矿产品中,影响精矿回收率和质量。而磨矿细度过细,则又会造成铅的损失^[23-26]。表 1 列举了部分选矿厂经过试验所确定的最佳磨矿细度,根据对比数据可知,尽管不同的选矿厂中最佳磨矿细度并不完全相同,但是在矿石经过碎磨后, - 0. 074 mm 占 75% 左右时,矿物的分选效果是最好的,能保证方铅矿和闪锌矿的选择性浮选,获得较高的回收率和品位^[27-30]。

我国铅锌矿石普遍具有锌比铅高的特点,在铅锌浮选分离时,需要加入大量的抑制剂抑制硫化锌,加大了药剂的成本,并且因药剂选择性不足,导致铅精矿中锌含量过高,影响铅精矿的质量和锌的回收率。在传

统高碱工艺中闪锌矿很容易被抑制从而影响锌的回收率,降低石灰用量将会导致铅精矿中锌杂质过多^[39]。铅锌矿中伴生金、银和铜等有益组分,在回收铅锌的同时还要兼顾这些伴生矿物的回收,选矿工艺复杂,因此硫化铅锌矿的浮选分离一直是选矿中的难点。

3 硫化铅锌矿石浮选工艺

硫化铅锌矿石的主要浮选工艺流程有优先浮选流程、混合浮选流程、等可浮浮选流程、分速分支浮选流程和电位调控浮选流程等^[40-41]。而对于氧化矿铅锌矿石来说,则主要为硫化一浮选法,此外还有螯合剂—中性油浮选法、重选—浮选—冶金联合选别法、浸出—浮选—冶金联合方法等^[42];对于混合铅锌矿石来说,则可以根据不同的矿石性质来进行综合选择。表 2 是硫化铅锌矿石常用的浮选工艺流程及其特点。

表 2 硫化铅锌矿石常用的浮选工艺流程及其特点^[43-44]

浮选工艺	特点
优先浮选	适用于原矿品位较高的原生硫化矿;对矿石品位变化的适应性强,具有较高的灵活性,可以获得高质量的精矿产品,是硫化铅锌矿浮选的常用工艺
混合浮选	适用于处理硫化矿总含量不高,矿物之间共生关系密切,结构复杂,嵌布粒度细的矿石;有利于降低能耗和药耗,但精矿脱药问题未能很好解决
等可浮浮选	适用于含有不同可浮性的闪锌矿的铅锌矿石;易浮的闪锌矿与方铅矿一起浮出,混合精矿再进行铅锌分离,充分利用了矿物之间的可浮性差异,节省药剂用量,避免了优先浮选的强行抑制和活化
电位调控浮选	适用于细粒嵌布的铅锌矿石,矿浆电位可以影响硫化矿物的疏水性和浮选行为,由于浮选过程中硫化矿物表面发生化学变化,矿物表面的疏水和亲水过程有电化学反应参与,对矿浆电位进行调控,可改善浮选指标。该工艺流程简单,药剂消耗量少,但矿浆电位难以控制
分速分支浮选	适用于原矿品位较低的矿石浮选,当原矿品位较低时,该流程将浮选矿浆分为两支,其中一支矿浆浮选富集物作为入料,给入另一支矿浆进行浮选,从而改善选矿指标
异步浮选	适用于混合精矿的浮选,控制矿浆的性质,使方铅矿和闪锌矿不同步地在各自合适的条件下充分根据其自身特性上浮,该工艺可提高伴生在硫化铅锌矿中贵金属的回收率,减少铅锌互含损失

文涵睿等^[45]成功应用优先浮选工艺处理四川某混合铅锌矿,探索性闭路试验分别获得了 Pb 品位分别为 57. 32% 和 45. 57% 的两种铅精矿、Zn 品位 48. 66% 的锌精矿以及 Pb 品位 29. 22%、Zn 品位 20. 83% 的混合精矿,铅和锌综合回收率分别为 91. 35% 和 88. 63% 的良好技术指标。

梁李晓等^[46]将混合浮选工艺应用于云南某硫化铅锌矿,针对一般硫化铅锌矿浮选中需要加入大量石灰,不利于贵重金属回收的缺点,开发了自然 pH 下硫化铅锌矿物浮选分离技术,用漂白粉和过硫酸钠代替石灰作用,进行了铅浮选,最终获得铅品位 51. 26%、铅回收率 82. 02% 的铅精矿,锌品位 46. 21%、锌回收率 70. 65% 的锌精矿,实现了原矿中有色金属的高效回收。

陈京玉等^[47]对内蒙某深部高硫铅锌硫化矿的优先浮选试验表明,矿石中存在部分易浮的闪锌矿和黄铁矿,不能被有效抑制,进而在铅粗选时进入铅粗精矿中,致使铅粗精矿含锌过高。优先浮选试验不能实现铅锌硫的有效分离。因此,采用等可浮流程最终获得的铅精矿铅品位为 59. 26%、回收率为 88. 73%,锌精矿锌品位为 52. 21%、回收率为 94. 95% 的优异指标。

刘豹等人^[48]在工艺矿物学研究和探索试验基础上,采用电位调控优先浮选工艺处理辽宁某铜铅锌多金属硫化矿。在电位约 - 35 mV、pH 9. 1 条件下,以 SN - 9[#] + 苯胺黑药为捕收剂、Na₂SiO₃ + ZnSO₄ + CMC 为铅锌矿物及脉石矿物的抑制剂优先选铜,接着在电位为 - 225. 6 mV、pH 11. 4 条件下,以 SN - 9[#] + 苯胺黑药为捕收剂浮选铅,最后以硫酸铜为活化剂、乙基黄药

为捕收剂选锌,最终获得了铜品位为 23.68%、回收率为 85.61 的铜精矿,铅品位为 51.26%、回收率为 70.68% 的铅精矿和锌品位为 52.13%、回收率为 82.13% 的锌精矿。

陈树锦^[49]根据铅锌矿物不同的浮选速度采用分选分支工艺,先将易浮质优的铅、锌矿物快速分选出来,余下的部分按常规浮选方法处理是可行和必要的,实施后铅锌总选矿技术指标能达到与原常规浮选工艺流程的同等水平,不仅实现了早收快收高质量的铅锌矿物,而且对慢浮难浮的铅锌矿物在后续的浮选过程中得到较好的回收。

李俊旺等^[50]通过单因素分批浮选试验表明,会泽铅锌矿中方铅矿、闪锌矿和黄铁矿存在一定的浮游性差异。以乙基钾黄药为捕收剂、硫酸锌为调整剂时,方铅矿和黄铁矿的浮游性较好且相近,而闪锌矿的浮游性较差,可以较好地实现方铅矿和黄铁矿与闪锌矿之间的浮选分离。

综上所述,工艺流程的选择主要取决于矿石本身的性质,主要依据有原矿品位和矿物组成、矿石中有用矿物的嵌布粒度及共生关系、矿石在磨矿过程中的泥化情况、矿物的物理化学特性等。此外,针对多金属伴生硫化矿物,单一浮选流程难以满足多种有用矿物的回收,因此可以考虑采用浮选与其他选矿方法或冶金方法的联合流程。

4 硫化铅锌矿石浮选药剂

4.1 捕收剂

硫化铅锌矿石浮选时,目的矿物的表面疏水性通过捕收剂(表面活性剂)的选择性吸附得以改善,矿物更容易附着于气泡上浮。目前,有机表面活性剂已广泛用于泡沫浮选中,以增强过渡金属矿物的表面疏水性^[51]。

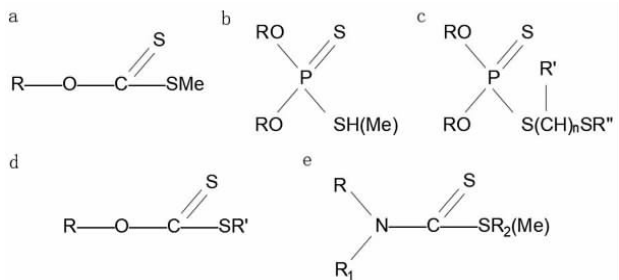


图 1 黄药(a)、黑药(b)、烃基二硫代磷酸硫醚酯(c)、黄原酸酯(d)和二烷基二硫代氨基甲酸酯(盐)(e)结构式
Fig. 1 Structural formula of xanthate(a), aerofloat(b), alkyl dithiophosphate thioether ester(c), xanthogenate(d) and dialkyl dithiocarbamate (salt) (e)

硫化铅锌矿石的传统捕收剂主要有黄药类^[52]、黄药酯类、黑药类、二硫代氨基甲酸(盐)酯类^[53]以及一些新型的螯合捕收剂。这类捕收剂特点是分子内部通常具有二价硫原子组成的亲固基,同时疏水基分子量较小,对硫化矿物有捕收作用,而对脉石矿物如石英和方解石没有捕收作用。

随着矿产资源的日益枯竭,我国铅锌矿贫矿多富矿少的特点更加突出。因此积极研究新型高效的浮选捕收剂,对铅锌矿资源的利用尤为迫切。降低药剂成本和寻找高效廉价药剂对提高铅锌矿石的选别指标具有十分重要的意义。

Jia Yun 等人^[54]合成了一种新型表面活性剂——三甲基乙酰硫代苯甲酰胺(TTBA),首次将其用作方铅矿和闪锌矿的浮选分离捕收剂。通过微浮选研究了 TTBA 和传统捕收剂异丁基钠黄药(SIBX)的浮选性能,Zeta 电位测试表明,TTBA 对方铅矿表面具有良好的吸附选择性。FTIR(傅立叶变换红外光谱)和 XPS(X 射线光电子能谱)测定结果表明,TTBA 化学吸附在方铅矿表面上,并形成新的化学键。然而,TTBA 处理前后,闪锌矿表面无明显变化,表明未发生化学吸附。DFT 计算表明,C = S 和 C = O 基团是 TTBA 的主要反应位点,同时通过 Pb - S 和 Pb - O 键的形成吸附在方铅矿表面上。结果表明,TTBA 对方铅矿的捕收能力强于 SIBX,对闪锌矿的选择性好于 SIBX。TTBA 结构式如图 2 所示。

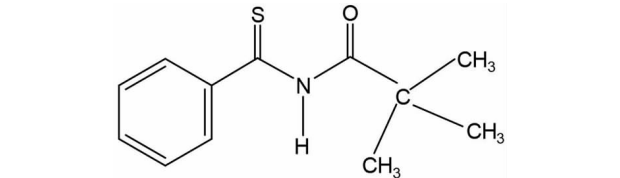


图 2 三甲基乙酰硫代苯甲酰胺(TTBA)结构式
Fig. 2 Structural formula of trimethyl acetyl thiobenzamide (TTBA)

HuangXiaoping 等人^[55]为了实现方铅矿与闪锌矿之间的选择性分离,合成了 2-羟乙基二丁基二硫代氨基甲酸酯(HEBTC),对方铅矿和闪锌矿浮选进行了研究。润湿性测试、FTIR、XPS 分析和吸附试验研究表明,HEBTC 可以通过化学吸附提高方铅矿表面的疏水性,但对闪锌矿的疏水性影响不大。吸附动力学和吸附等温线测试表明,HEBTC 在方铅矿表面上的吸附分别可用伪二级模型和 Langmuir 模型描述,结果表明 HEBTC 在方铅矿表面上的吸附是一个吸热的自发过程。与异丁基黄原酸钠(SIBX)和 O-异丙基-N-乙基硫代氨基甲酸酯(IPETC)两种常用捕收剂相比,HEBTC 对方铅矿和闪锌矿具有更好的选择性。

HEBTC 结构式如图 3 所示。

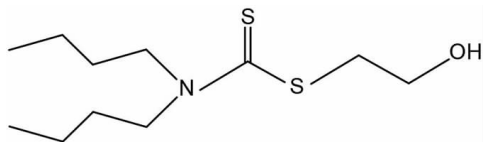


图 3 2-羟乙基二丁基二硫代氨基甲酸酯 (HEBTC) 结构式
Fig. 3 Structural formula of 2-hydroxyethyl dibutyl dithiocarbamate (HEBTC)

JiaYun 等人^[56]合成了一种新型的 β -氧代硫代酰胺表面活性剂 3-(乙氨基)-N-苯基-3-硫氧丙烷酰胺 (EAPhTXPA), 并首次将其用作方铅矿和闪锌矿的浮选捕收剂。浮选试验结果表明, EAPhTXPA 比传统的硫化物捕收剂异丁基黄原酸钠 (SIBX) 具有更强的捕收能力和对方铅矿的选择性。吸附试验表明, EAPhTXPA 比 SIBX 更容易吸附在方铅矿表面上, 而对闪锌矿的吸附亲和力比 SIBX 弱。EAPhTXPA 结构式如图 4 所示。

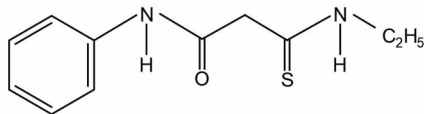


图 4 3-(乙氨基)-N-苯基-3-硫代丙酰胺 (EAPhTXPA) 结构式
Fig. 4 Structural formula of 3-(ethylamino)-N-phenyl-3-thioxopropanamide (EAPhTXPA)

Zhiyong Zhang 等人^[57]首次将 5-戊基-1,2,4-三唑-3-硫酮 (ATT) 作为捕收剂应用于方铅矿与闪锌矿的浮选分离中。浮选试验结果表明, ATT 在 $\text{pH} \leq 10.5$ 时可选择性地从混合矿中浮选出方铅矿。FTIR、吸附容量和接触角测定结果表明, 将矿浆 pH 值从 6.2 提高到 10.0 后, 显著降低了 ATT 在闪锌矿上的吸附, 但对其在方铅矿的吸附影响不大。AFM (原子力显微镜) 可见 pH 在 6.2 ~ 10.0 时, ATT 在方铅矿表面上属于单层吸附。FTIR 和 XPS 测定结果表明, ATT 通过结合表面 Pb(II) 和化学吸附, 生成 Pb-S 键, 使 ATT 的戊基向外定向附着气泡上, 从而实现方铅矿颗粒的疏水浮选。ATT 结构式如图 5 所示。

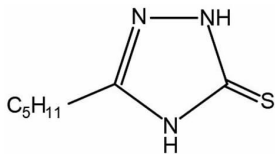


图 5 5-戊基-1,2,4-三唑-3-硫酮 (ATT) 结构式
Fig. 5 Structural formula of 5-ethyl-1,2,4-triazole-3-thione (ATT)

针对硫化铅锌矿的浮选分离, 我国近年来开发了多种高效捕收剂, 如 M3、BK320 和 BK906 等。此类药剂多以复配药剂为主, 在工业上有些已经取得了较好的效果, 并取代了部分传统药剂^[9], 如栖霞山深部银铅锌矿用 BK906 作为铅捕收剂, 提高了产品质量, 实现了铅锌高效分离回收, 最终达到提高有价金属品位和回收率的目的^[19]。

很多研究结果表明, 混合药剂的使用能提高浮选效果, 其主要归因于混合捕收剂在矿物表面吸附特性比单一捕收剂要好^[58]。罗仙平等人^[59]在某复杂铅锌矿伴生银选矿时为提高选矿指标采用了乙硫氮+丁基铵黑药混合捕收剂浮选, 与原工艺相比, 铅精矿中的铅回收率提高了 3.26 百分点, 银回收率提高了 31.98 百分点; 锌精矿中的锌回收率提高了 5.40 百分点, 银回收率提高了 12.05 百分点。此外乙硫氮与黄药混合用药对方铅矿的浮选, 具有浮选速度快、省药、选矿指标高的优点^[60]。

另外, 捕收剂的用量对最后的产品指标也会造成一定的影响, 如在不影响粗精矿品位的情况下, 提高捕收剂用量可以减少闪锌矿的损失^[61]。闪锌矿与其他硫化矿物的浮选分离强烈依赖于矿浆溶液条件, 如酸碱度和 Cu^{2+} 浓度, 但也依赖于温度。即锌的回收率在冬季平均低于夏季, 闪锌矿在较低温度下浮选回收率下降可能是氢氧化铜形成和铜活化动力学较慢的结果, 也有可能是浮选中流体力学和颗粒-气泡相互作用变化的结果^[62]。

研发环境友好的新型高效硫化铅锌矿浮选捕收剂是今后硫化铅锌矿选矿的发展方向, 例如通过对黄原酸酯的分子结构进行改性, 合成一种新型选择性捕收剂, 使其在闪锌矿和方铅矿表面上的吸附比在黄铁矿表面的吸附强, 进而提高其选择性, 优化浮选指标^[63]。目前, 捕收剂的协同作用是国内外研究人员的重点研究方向之一, 从生产上来看, 尤其在复杂多金属硫化矿浮选生产中, 组合药剂浮选性能及效果往往要优于单一药剂, 用组合捕收剂来提高选矿指标是可行的。另外, 随着计算机辅助分子设计 (CAMD) 技术的不断发展, 可以利用此技术来研发新型药剂, 不但能够有目的地、快速地设计出高效浮选药剂, 而且大大提高了研发效率, 节约了研发成本。

4.2 抑制剂

在铅锌矿物浮选分离过程中, 锌矿物能否得到有效地抑制直接影响到铅精矿的质量。铅锌分离时矿浆中易含有较多的铅离子, 由于铅离子对闪锌矿具有活化作用, 增加了铅锌分离的难度^[64]。为实现选择性的增强闪锌矿的表面亲水性, 促使闪锌矿受抑制, 抑制剂

需要满足以下条件:(1)具有与闪锌矿表面发生强烈吸附作用的极性官能团,从而固着于矿物表面上;(2)须选择性地吸附在闪锌矿表面上;(3)含有使闪锌矿表面亲水的基团。

常用的闪锌矿抑制剂分为无机抑制剂和有机抑制剂。其中,无机抑制剂包括氰化钠、硫酸锌和亚硫酸盐等,有机抑制剂包括壳聚糖和二甲基二硫代氨基甲酸钠等。

4.2.1 无机抑制剂

(1)亚硫酸和亚硫酸盐类:亚硫酸(或二氧化硫)、亚硫酸盐和硫代硫酸盐是闪锌矿的常用无机抑制剂,二氧化硫在溶液中形成亚硫酸,亚硫酸不稳定,在溶液中容易发生分解反应,其中 HSO_3^- 的抑制效果更好,因此,亚硫酸类抑制剂往往在弱酸环境下会取得更好的抑制效果^[65]。亚硫酸盐离子还能降低黄药类捕收剂在闪锌矿表面上的吸附量^[66],并且亚硫酸盐与闪锌矿相互作用,能在闪锌矿表面上形成金属亚硫酸盐的亲水性表面层,降低其表面疏水性^[67]。

(2)硫化钠:硫化钠对闪锌矿有抑制作用^[68],体现在两个方面:(1)硫化钠水解生成 HS^- , HS^- 会解吸硫化矿物表面吸附的黄药,同时,它本身也会吸附在闪锌矿的表面,增加闪锌矿表面的疏水性,起到抑制作用^[69];(2)硫化钠可以沉淀矿浆中对闪锌矿起活化作用的铜和铅离子,减少闪锌矿的活化^[70]。

(3)石灰:石灰是硫化矿浮选中常用的抑制剂,也是浮选硫化矿时首选的 pH 调整剂,其活性成分为羟基($-\text{OH}$)和钙离子(Ca^{2+})。在矿浆中释放的钙离子也能与矿物表面发生相互作用,钙离子能够降低闪锌矿表面黄药类捕收剂的吸附量^[71],而且石灰可以有效地抑制黄铁矿类矿物,在铅锌矿浮选中它既可作为抑制剂^[72],又可作为调整剂使用。石灰的来源广泛,获取简单,所以石灰也是浮选硫化矿时首选的 pH 调整剂。

(4)硫酸锌:硫酸锌作为闪锌矿抑制剂常用于铅锌矿石和铜铅锌矿石的浮选分离^[73]。随着 pH 的增加其抑制作用增强,生成物在闪锌矿表面上生成氢氧化锌等亲水化合物吸附在闪锌矿表面上形成亲水膜,从而使闪锌矿被抑制。组合抑制剂使用,可以发挥药剂之间的协同作用,一般抑制效果都会高于单独使用任何一种^[74-76]。另外,组合抑制剂配合新型浮选工艺,如低碱无脱泥工艺与组合抑制剂 $\text{Na}_2\text{S} + \text{ZnSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3$ 浮选方铅矿,也有利于复杂硫化铅锌矿的分离^[77]。

(5)氰化物:氰化物对闪锌矿有较强的抑制效果,而且对方铅矿基本无抑制作用,是抑锌浮铅的理想抑

制剂,当闪锌矿表面上有黄药类捕收剂附着时, CN^- 会先溶去表面上的黄原酸盐,再起到抑制作用^[78]。然而, CN^- 在酸性条件下会形成 HCN 气体,有剧毒。因此,氰化物已基本被其他抑制剂取代^[79]。

无机抑制剂大多价格低廉,化学性能优良。然而,这些抑制剂的使用往往存在许多实际问题,如贵金属在精矿中损失大、硫酸锌的高消耗量以及氰化物毒性对环境的负面影响等,随着环保压力的日益增大,氰化工艺逐渐被其他工艺所取代。如今,开发环保无毒、原料来源广泛、成本低廉且高效和适应能力强的高效抑制剂,是重要的研究方向。单一抑制剂在处理多金属硫化铅锌矿时,得到的产品指标并不理想,采用组合抑制剂成为了提高硫化铅锌矿浮选指标的可行方法之一,因此对于组合药剂之间的搭配以及药剂的抑制机理研究也将是今后的重要研究方向。

4.2.2 有机抑制剂

有机抑制剂一般都具有 $\text{X}-\text{P}-\text{K}$ 这种结构,其中 X 是能固着在受抑制矿物表面的极性官能团;P 是非极性烃基;K 是亲水基团。例如单宁、刚果红^[80-81]、壳聚糖、角豆胶^[82]和腐殖酸等在浮选中都取得了较好的效果^[83]。而且有机抑制剂具有来源广、设计灵活、数量多等优点,一直是国内外的研究热点。但浮选硫化矿的有机抑制剂在性能上和分子结构上与其他药剂有明显的区别,所以硫化矿浮选的有机抑制剂在工业上的应用还是相对较少^[19]。下面列举几种铅锌浮选分离时,闪锌矿的有机抑制剂及其作用机理。

(1)二甲基二硫代氨基甲酸钠(DMDC):DMDC 具有较强的与铅离子的络合能力,可降低铅离子对闪锌矿的活化作用。接触角测试证明,DMDC 能增加闪锌矿表面的亲水性,还可以与闪锌矿表面上的捕收剂发生竞争吸附^[84]。DMDC 结构式如图 6 所示。

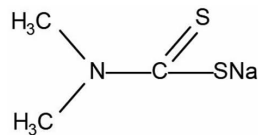


图6 二甲基二硫代氨基甲酸钠结构式

Fig. 6 Structural formula of sodium dimethyl dithiocarbamate

(2)壳聚糖:壳聚糖可作为 $\text{Cu}-\text{Pb}$ 矿物、 $\text{Zn}-\text{Pb}$ 矿物和 $\text{Pb}-\text{Fe}$ 矿物体系的抑制剂,在方铅矿和闪锌矿混合浮选过程中,壳聚糖的加入对这两种矿物的浮选均有明显的抑制作用。用 ToF-SIMS 和 XPS 光谱测定发现,壳聚糖中的氨基($-\text{NH}_2$)和羟基($-\text{OH}$)都参与了其在闪锌矿表面的吸附,但是壳聚糖与方铅矿仅存在弱相互作用,这是使壳聚糖可以造成方铅矿和闪

锌矿之间产生可浮性选择性差异的原因^[85]。壳聚糖结构式如图 7 所示。

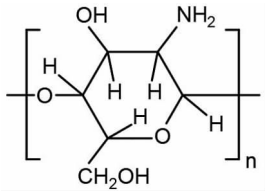


图 7 壳聚糖结构图
Fig. 7 Structural formula of chitosan

(3)果胶:果胶对闪锌矿浮选有选择性抑制作用,可以实现方铅矿和闪锌矿的分离。果胶可在闪锌矿表面上发生强烈的化学吸附,矿物晶格中的锌原子是吸附位点,羧基(-COOH)和羟基(-OH)是果胶的活性基团,果胶通过 -OH 和 -COOH 基团的氧原子以化学吸附的方式吸附在闪锌矿表面上。与闪锌矿相比,果胶通过物理作用和疏水作用弱吸附在方铅矿表面上,因此造成了其可浮性的选择性差异^[86]。图 8 为果胶的结构式,其中 R 为 OH、OCH₃ 或 NH₂。

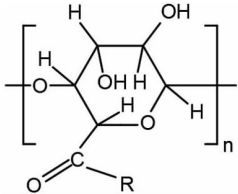


图 8 果胶结构图
Fig. 8 Structural formula of pectin

(4)海藻酸钠:Wei Chen 等人^[87]通过浮选试验、Zeta 电位测量和分子动力学模拟研究了海藻酸钠对不同捕收剂系统中方铅矿浮选的抑制作用。浮选结果表明,海藻酸钠的抑制作用很大程度上取决于捕收剂类型。当二丁基二硫代磷酸铵作为捕收剂时,海藻酸钠

能有效抑制方铅矿浮选。当二乙基二硫代氨基甲酸酐乙酯作为捕收剂时,海藻酸钠只能部分抑制方铅矿浮选。然而,当黄原酸丁酯作为捕收剂时,海藻酸钠对方铅矿浮选没有任何抑制作用。

4.2.3 新型抑制剂

李希掌等人^[88]指出,硫化铅锌矿浮选分离过程中,高碱工艺不仅存在石灰配制和使用困难的问题,还会造成环境污染等负面影响,为此开展寻找替代传统石灰高碱工艺、开发新型硫化铅锌矿无石灰清洁生产新工艺(以下简称无碱工艺)的试验研究,选择了环保型闪锌矿的高效抑制剂 HQD82 - 1、HQD82 - 2 及 HQD52,并对湖南某铅锌矿样开展了新药剂制度代替老药剂制度的选矿清洁生产新工艺小型试验,三种抑制剂搭配使用取得了铅精矿铅品位大于 65%、回收率大于 91%,铅精矿中银回收率大于 42%,锌精矿锌品位大于 45%、回收率大于 93% 的理想指标。试验结果表明,无碱工艺能够取代原选矿厂传统石灰高碱工艺,与旧工艺相比,铅锌浮选指标相当,但可显著提高银回收率,同时大大减轻选矿厂环保压力。

张豪等人^[89]针对硫化铅锌矿浮选过程常采用大量石灰抑制黄铁矿,造成矿浆 pH 过高、管道堵塞等问题,用新型抑制剂 HS - 1 替代部分石灰实现了铅锌硫的高效分离,并且开展了 HS - 1 抑制机理研究。结果表明:矿浆 pH = 10 时,以乙硫氮 + 丁基铵黑药为组合捕收剂、HS - 1 为抑制剂,能有效抑制黄铁矿,部分抑制闪锌矿,而对方铅矿浮选行为基本无影响;抑制剂 HS - 1 对捕收剂在方铅矿表面的吸附几乎没有影响,但是能有效降低组合捕收剂在黄铁和闪锌矿矿表面上的吸附量。

陈广等人^[90]分析了云南某地低品位难选硫化铅锌矿的矿石性质,该矿石矿物嵌布关系复杂,锌入选品位低,且大量磁黄铁矿与铁闪锌矿的可浮性相近,采用

表 3 不同选矿厂铅粗选中所用的捕收剂及抑制剂

Table 3 Collector and depressor types in rough separation of lead flotation in different plants

不同矿床的矿石	原矿品位/%		捕收剂	抑制剂	铅粗选精矿品位/%		铅粗选精矿回收率/%	
	Pb	Zn			Pb	Zn	Pb	Zn
云南某低品位铅锌矿 ^[24]	1.70	7.36	乙硫氮	硫酸锌 + 碳酸钠 + 亚硫酸钠	12.23	8.21	80.19	11.87
新疆某铅锌矿 ^[32]	3.86	2.14	丁基黄药	硫酸锌	22.53	2.32	91.53	16.60
白牛厂铅锌硫化矿 ^[28]	2.46	3.85	丁基黄药 + 乙硫氮	/	12.14	4.20	92.01	20.00
云南某低品位铅锌萤石矿 ^[33]	2.56	1.08	丁基黄药	硫酸锌	52.13	2.11	86.24	8.19
甘肃某铅锌矿 ^[35]	0.90	3.14	SN - 9 + BK338	硫酸锌	17.80	2.10	85.00	15.00
四川某硫化铅锌矿 ^[36]	1.18	2.14	25 号黑药	硫酸锌	12.00	5.50	81.00	20.10
内蒙古某多金属硫化矿 ^[37]	2.17	3.43	异丙基黄药 + 25 号黑药	硫酸锌	19.78	6.26	94.18	18.03
缅甸某硫化铅锌矿 ^[91]	9.87	2.79	乙硫氮	硫酸锌 + QY	58.00	4.50	91.00	22.00
大厂 105 号矿 ^[92]	1.80	13.69	/	亚硫酸钠 + 硫酸锌 + 腐殖酸钠	15.10	4.96	63.69	2.71
七宝山铅锌矿 ^[93]	1.40	2.52	苯胺黑药 + 乙硫氮	硫化钠	10.01	5.30	79.90	21.50

“弱磁选—铅锌优先浮选”流程,使用新型环保锌抑制剂 YDKY-5,闭路流程获得含铅 68.84%、铅回收率 98.31% 的铅精矿,含锌 40.36%、锌回收率 66.86% 的锌精矿。在优先浮铅作业中采用新型环保无毒药剂 YDKY-5 与传统的硫酸锌和亚硫酸钠的锌组合抑制剂,成功地降低了铅精矿中锌的含量,降低了锌在铅精矿中的损失。

表3列出了不同选矿厂在粗选时采用的部分药剂。虽然各选矿厂的药剂制度不同,但均得到了较好的产品指标,根据具体矿石性质的不同,选择不同的药剂组合,使铅锌得到了有效的分离,并且获得了品位和回收率都较好的粗选铅精矿^[30,91]。

抑制剂的研发应该遵循高效、环保的理念。而有机抑制剂具有结构多样、种类繁多、来源广泛且环保等特点,因此有机抑制剂的开发利用对实现硫化铅锌矿的高效、无污染浮选分离具有较大的潜力。随着我国铅锌矿产资源日益复杂化,铅锌矿物浮选分离也越发困难,因此应对浮选过程中锌矿物抑制剂的抑制机理进行深入研究。

4.3 活化剂

硫酸铈、硝酸铅、硝酸银、氯化汞和硫酸铜等均能有效活化闪锌矿^[94]。但是在生产实践中,考虑到成本费用和锌精矿产品质量等,一般采用铜盐作为闪锌矿的活化剂。而硫酸铜效果较好,所以普遍使用硫酸铜作为闪锌矿的活化剂。

硫酸铜作为闪锌矿的活化剂,是因为 Cu^{2+} 与闪锌矿中的 Zn^{2+} 半径接近,直接可以发生置换反应,在闪锌矿的表面形成一层硫化铜薄膜。当闪锌矿被 SO_3^{2-} 等离子抑制时,硫酸铜会首先溶解矿物表面上的亲水性薄膜,再生成疏水的活化膜,使闪锌矿的表面被铜离子附着^[95],这时捕收剂可以与铜离子发生反应,使矿物疏水上浮^[96-97]。虽然在闪锌矿活化剂的研究过程中,很多研究者做了很多努力寻找一种活化效率更高^[98-101]的可以代替硫酸铜的活化剂,但是还未在工业上取得广泛使用^[102]。

由于闪锌矿的半导体性质、矿石内部结构以及矿浆环境等因素均对闪锌矿活化具有明显影响,因此,闪锌矿的高效活化剂研究仍是铅锌分离研究的主要方向之一。通过进一步对锌矿物与药剂作用机理的研究与探索,尤其是针对闪锌矿的有机活化剂的研究,是新型高效硫化铅锌矿活化药剂的重要研发方向。此外,针对硫化铅锌矿浮选过程中矿浆环境复杂、矿物性质多变的特点,利用计算机模拟解决这些问题也会是今后研究的发展方向。

5 展望

我国铅锌矿石绝大多数为复杂共生的多金属矿石,其综合利用和高效分离是矿物加工过程中的难点,铅锌矿的分离在以下几方面仍需要深入研究:

(1)作为浮选的准备阶段,磨矿对浮选效果的影响是具有决定性意义的,磨矿过粗不能单体解离,磨矿过细容易恶化浮选行为,增加药剂消耗,影响浮选指标,未来可考虑采选联合,利用采矿爆破对后续机械破磨效率的影响,通过以爆代破、以破代磨等改善铅锌矿石过粉碎现象。

(2)合成新型选择性捕收剂,对已有的捕收剂结构进行改性,增强其选择性,优化浮选指标。利用计算机辅助分子设计研发新型药剂,有目的、快速设计出高效浮选药剂。

(3)继续研发无氰工艺,选择对环境友好的抑制剂,充分利用药剂间协同作用,增强抑制作用。对有机抑制剂进行特定的设计和合成,同时开发新型抑制剂。

(4)对闪锌矿的活化机理进行研究,继续研究新的活化剂,代替硫酸铜,降低浮选成本和药剂用量,提高选矿指标。

参考文献:

- [1] 唐攀科,王春艳,梅友松,等. 中国铅锌矿产资源成矿特征与资源潜力评价[J]. 地学前缘, 2018, 25(3): 31-49.
- [2] 《中国矿产资源报告(2020)》发布[J]. 地质装备, 2020, 21(6): 3-5.
- [3] FENG Q, WEN S, WANG Y, et al. Investigation of leaching kinetics of cerussite in sodium hydroxide solutions[J]. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 2015, 51(2): 491-500.
- [4] NWOYE CI. Model for predicting the initial solution pH at pre-assumed final pH and concentration of dissolved lead during leaching of galena in butanoic acid solution[J]. Journal of Engineering Science and Technology, 2010, 5(2): 176.
- [5] XIE H, LIU Y, RAO B, et al. Selective Passivation Behavior of Galena Surface by Sulfuric Acid and a Novel Flotation Separation Method for Copper-lead Sulfide Ore without Collector and Inhibitor[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 267(1/2): 118621.
- [6] LIANG ZA, WLA B, WL A, et al. Investigation on matching relationship between surface characters and collector properties: Achieving flotation separation of zinc oxide minerals from quartz[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 617.
- [7] 达娃卓玛,刘潘,李国栋,等. 西藏某混合铅锌矿优先浮选试验研究[J]. 矿产综合利用, 2021(3): 82-87.
- [8] MIKHLIN Y, KUKLINSKIY A, MIKHLINA E, et al. Electrochemical behaviour of galena (PbS) in aqueous nitric acid and perchloric acid solutions[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2004, 34(1): 37-46.
- [9] 尚衍波,陈经华,何发钰. 中国铅锌选矿技术新进展[J]. 世界有色金属, 2016(6): 11-18.
- [10] 程武忠. 铅锌硫化矿选矿工艺及机理浅析[J]. 世界有色金属, 2019(21): 52-53.

- [11] 黄凌云. 闪锌矿晶体结构性质及其铜活化作用[J]. 矿产保护与利用, 2018(3): 26–30.
- [12] 孙若凡, 刘丹, 杜钰, 等. 黄铜矿、方铅矿分离研究现状及进展[J]. 矿产综合利用, 2021(4): 80–86+35.
- [13] 苏超, 刘殿文, 申培伦, 等. 黄铜矿和方铅矿的电化学特性及浮选行为研究进展[J]. 有色金属工程, 2020, 10(9): 79–87.
- [14] CHEN JH, CHEN Y, LONG XH, et al. DFT study of coadsorption of water and oxygen on galena (PbS) surface: An insight into the oxidation mechanism of galena[J]. Applied Surface Science, 2017, 420 (oct. 31): 714–719.
- [15] 陈建华, 曾小钦, 陈晔, 等. 含空位和杂质缺陷的闪锌矿电子结构的第一性原理计算[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(4): 765–771.
- [16] 刘建. 闪锌矿表面原子构型及铜吸附活化浮选理论研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2013.
- [17] F·拉什齐, 汪镜亮, 李长根. 闪锌矿的活化及表面 Pb 离子浓度[J]. 国外金属选矿, 2003(6): 31–36+45.
- [18] 夏玉林. 类质同像置换对闪锌矿和黄铁矿表面反应性的制约[D]. 广州: 中国科学院大学(中国科学院广州地球化学研究所), 2019.
- [19] 李丹, 邵伟, 胡志强. 广西某复杂铅锌矿石工艺矿物学研究[J]. 现代矿业, 2020, 36(8): 163–165.
- [20] 梁溢强, 毛明发, 宋涛, 等. 新型抑制剂在某铅锌硫混合精矿浮选分离中的应用[J]. 矿产保护与利用, 2020, 40(5): 109–115.
- [21] JIA Y, HUANG XP, HUANG K, et al. Synthesis, flotation performance and adsorption mechanism of 3-(ethylamino)-N-phenyl-3-thioxopropanamide onto galena/sphalerite surfaces[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2019, 77(C): 416–425.
- [22] 程德明. 中国硫化铅锌选矿技术的现状与前景[J]. 广东有色金属学报, 1994(1): 6–12.
- [23] 王伊杰, 张谦, 聂文林. 西藏铜铅锌矿矿石工艺矿物学研究[J]. 矿冶, 2019, 28(6): 92–98.
- [24] 薛晨, 魏志聪. 云南某低品位铅锌矿铅锌分离试验研究[J]. 矿冶, 2017, 26(3): 13–18.
- [25] 赵晖, 张汉平. 某高氧化率铅锌矿的选矿试验研究[J]. 矿业研究与开发, 2011, 31(3): 45–47+93.
- [26] 冯晓燕, 姜涛, 赵志强, 等. 某铜铅锌多金属硫化矿选矿试验研究[J]. 矿冶工程, 2020, 40(5): 53–57.
- [27] 马岩, 王红娟. 中国硫化铅锌选矿技术的现状与前景[J]. 中国金属通报, 2018(4): 19–20.
- [28] 磨学诗, 黄伟中, 张雁生, 等. 提高多金属硫化铅锌矿浮选指标的研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2007(1): 9–12.
- [29] 敖顺福. 碳酸盐岩型(MVT)铅锌矿选矿技术进展[J]. 矿产保护与利用, 2020, 40(5): 170–178.
- [30] 赵树玉. 某硫化铅锌矿选矿试验研究[J]. 云南冶金, 2020, 49(4): 31–34.
- [31] 赵志强, 缪建成, 贺政, 等. 提高栖霞山深部银铅锌矿石选别指标新工艺研究及应用[J]. 有色金属(选矿部分), 2019(5): 63–70+80.
- [32] 李飞, 周涛, 李健民, 等. 新疆某铅锌矿选矿工艺试验研究[J]. 世界有色金属, 2019(18): 69–71.
- [33] 徐朝刚, 李光英, 陈红兵. 云南某低品位铅锌萤石矿选矿试验研究[J]. 矿冶工程, 2019, 39(6): 66–69.
- [34] 吴迪, 彭会清, 邵辉, 等. 广西某难选铅锌矿铅锌分离试验[J]. 金属矿山, 2014(7): 84–88.
- [35] 焦跃旭, 肖婉琴, 陈康康. 甘肃某铅锌矿顺序优先浮选试验研究[J]. 矿冶, 2020, 29(6): 40–44.
- [36] 史巾, 卜显忠, 翁存建, 等. 四川某硫化铅锌矿选矿工艺试验研究[J]. 矿业研究与开发, 2021, 41(1): 141–145.
- [37] 简胜, 孙伟, 胡岳华. 内蒙古某复杂多金属硫化矿选矿技术研究[J]. 矿冶工程, 2019, 39(4): 50–53+62.
- [38] 肖炜, 田小松. 云南迪庆铜铅锌硫化矿浮选分离研究[J]. 矿产综合利用, 2020(1): 65–70.
- [39] 夏青, 欧阳辉, 梁菁菁. 硫化铅锌矿浮选分离研究进展[J]. 矿冶, 2018, 27(02): 9–14.
- [40] 王红娟, 马岩. 硫化铅锌矿浮选分离技术的研究现状及进展[J]. 中国金属通报, 2018(4): 142+144.
- [41] 赵福刚. 我国铅锌矿选矿技术现状[J]. 有色矿冶, 2007(6): 20–25.
- [42] 陈军, 卫亚儒, 胡聪, 于伟. 氧化铅锌矿选矿现状及最新进展[J]. 中国矿山工程, 2015, 44(2): 19–23.
- [43] 邹光旭, 吴雪兰, 郭争争, 等. 铅锌矿铅锌浮选的研究进展[J]. 安徽化工, 2017, 43(3): 13–18.
- [44] 何元卿, 余文, 等. 硫化铅锌矿浮选分离技术的研究现状及进展[J]. 金属矿山, 2016(3): 1–9.
- [45] 文涵睿, 李利娟. 四川某混合铅锌矿优先浮选试验研究[J]. 矿业研究与开发, 2021, 41(6): 121–126.
- [46] 梁李晓, 陈建华, 温凯. 云南某硫化铅锌矿低碱条件下浮选分离试验[J]. 金属矿山, 2020(12): 119–124.
- [47] 陈京玉, 康维刚, 谢建平, 等. 内蒙古某深部高硫铅锌矿石浮选工艺试验研究[J]. 金属矿山, 2018(10): 80–85.
- [48] 刘豹, 郝良影, 李强, 等. 辽宁某铜铅锌硫化矿石电位调控优先浮选试验[J]. 金属矿山, 2016(3): 82–85.
- [49] 陈树锦. 硫化铅锌矿分速分支浮选新技术工艺试验研究与应用[J]. 湖南有色金属, 2014, 30(3): 15–20.
- [50] 李俊旺, 孙传尧, 袁闯. 会泽铅锌硫化矿异步浮选新技术研究[J]. 金属矿山, 2011(11): 83–91.
- [51] LIU S, LIU GY, HUANG YG, et al. Hydrophobic intensification flotation; Comparison of collector containing two minerophilic groups with conventional collectors[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2020, 30(9): 2536–2546.
- [52] MIKHILIN YL, KARACHAROV AA, LIKHATSKI MN. Effect of adsorption of butyl xanthate on galena, PbS, and HOPG surfaces as studied by atomic force microscopy and spectroscopy and XPS[J]. International Journal of Mineral Processing, 2015, 144: 81–89.
- [53] LAI H, DENG J, LIU Q, et al. Surface chemistry investigation of froth flotation products of lead–zinc sulfide ore using ToF–SIMS and multivariate analysis[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 254: 117655.
- [54] JIA Y, ZHANG Y, HUANG Y, et al. Synthesis of trimethylacetylthio-benzamide and its flotation separation performance of galena from sphalerite[J]. Applied Surface Science, 2021, 569: 151055.
- [55] HUANG X, JIA Y, CAO Z, et al. Investigation of the interfacial adsorption mechanisms of 2-hydroxyethyl dibutylthiocarbamate surfactant on galena and sphalerite[J]. Colloids and Surfaces A: Physico-chemical and Engineering Aspects, 2019, 583: 123908.
- [56] JIA Y, HUANG X, HUANG K, et al. Synthesis, flotation performance and adsorption mechanism of 3-(ethylamino)-N-phenyl-3-thioxopropanamide onto galena/sphalerite surfaces – ScienceDirect[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2019, 77(C): 416–425.
- [57] ZHANG Z, SUN Q, LIU S, et al. The selective flotation separation of galena from sphalerite with a novel collector of 5-amy-1, 2, 4-tria-

- zole-3-thione[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 332(3): 115902.
- [58] 胡元,钟宏,王帅,等. 铅锌矿的浮选工艺和浮选药剂研究进展[J]. *河南化工*, 2013, 30(7): 21-24.
- [59] 罗仙平,周贺鹏,周跃,等. 提高某复杂铅锌矿伴生银选矿指标新工艺研究[J]. *矿冶工程*, 2011, 31(3): 35-39.
- [60] 张会文. 乙硫氮浮选铅及铅锌分离的研究[J]. *广东有色金属学报*, 1996(2): 89-93.
- [61] CELIK IB. Mineralogical interpretation of the collector dosage change on the sphalerite flotation performance[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2015, 135: 11-19.
- [62] WJ T, ALBRECHT J, et al. Critical copper concentration in sphalerite flotation; Effect of temperature and collector[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2016, 146.
- [63] ZHANG W, FENG Z, MULENGA H, et al. Synthesis of a novel collector based on selective nitrogen coordination for improved separation of galena and sphalerite against pyrite[J]. *Chemical Engineering Science*, 2020, 226: 115860.
- [64] KINAL J, GREET C, GOODE I. Effect of grinding media on zinc depression in a lead cleaner circuit[J]. *Minerals Engineering* 2009, 22(9): 759-765.
- [65] 松全元. 二氧化硫对闪锌矿可浮性影响的研究[J]. *国外金属矿选矿*, 1983(1): 53-60.
- [66] KHMELEVA TN, CHAPELET JK, SKINNER WM, et al. Depression mechanisms of sodium bisulphite in the xanthate-induced flotation of copper activated sphalerite[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2005, 79(1): 61-75.
- [67] WEI Z, WANG H, XUE C, et al. Selective depression of sphalerite by combined depressant $K_3[Fe(CN)_6]$, $ZnSO_4$, and Na_2CO_3 in Pb-Zn sulfide flotation separation[J]. *Chemical Papers*, 2020, 74(2): 421-429.
- [68] 李英霞,王国生. 从选钨锡钨矿中回收铜锌的研究[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2013(2): 26-29.
- [69] 朱玉霜,朱建光. 浮选药剂的化学原理(修订版)[M]. 长沙:中南工业大学出版社, 1996.
- [70] 梁溢强,简胜,吕家云,等. 硫化锌抑制剂的研发及进展[J]. *云南冶金*, 2020, 49(6): 22-28.
- [71] ZHANG S, DENG Z, XIE X, et al. Study on the depression mechanism of calcium on the flotation of high-iron sphalerite under a high-alkalinity environment[J]. *Minerals Engineering*, 2021, 160: 106700.
- [72] ZANIN M, LAMBERT H, PLESSIS CD. Lime use and functionality in sulphide mineral flotation: A review[J]. *Minerals Engineering*, 2019, 143: 105922.
- [73] EL-SHALL HE, ELGILLANI DA, ABDEL-KHALEK NA. Role of zinc sulfate in depression of lead-activated sphalerite[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2000, 58(1): 67-75.
- [74] 吴双桥. 低品位铅锌硫化矿铅锌分离试验研究[J]. *矿产综合利用*, 2010(4): 15-19.
- [75] 陈志强,胡真,叶威. 广东某铅锌矿铅锌分离试验研究[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2011(2): 8-11.
- [76] 祁忠旭,陈代雄,杨建文,等. 宝山铅锌矿抑制剂作用研究[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2011(5): 58-61.
- [77] WEI Q, DONG L, QIN W, et al. Efficient flotation recovery of lead and zinc from refractory lead-zinc ores under low alkaline conditions[J]. *Chemie der Erde - Geochemistry*, 2021: 125769.
- [78] 薛晨,魏志聪. 闪锌矿抑制剂的机理及研究进展[J]. *矿产综合利用*, 2017(3): 38-43.
- [79] 尧章伟,方建军,代宗,等. 闪锌矿抑制剂的机理及研究进展[J]. *矿冶*, 2018, 27(4): 16-21.
- [80] 龙秋容,陈建华,李玉琼,等. 铅锌浮选分离有机抑制剂的研究[J]. *金属矿山*, 2009(3): 54-58.
- [81] BOLIN NJ, LASKOWSKI JS. Polysaccharides in flotation of sulphides. Part II. Copper/lead separation with dextrin and sodium hydroxide[J]. *Elsevier*, 1991, 33(1-4): 235-241. [82] FENG B, ZHONG C, ZHANG L, et al. Effect of surface oxidation on the depression of sphalerite by locust bean gum - ScienceDirect[J]. *Minerals Engineering*, 2020, 146: 106142.
- [83] 冯程,祁忠旭,孙大勇,等. 氧化锌选矿技术现状与进展[J]. *矿业研究与开发*, 2019, 39(9): 105-109.
- [84] CUI YF, JIAO F, QIN WQ, et al. Synergistic depression mechanism of zinc sulfate and sodium dimethyl dithiocarbamate on sphalerite in PbZn flotation system - ScienceDirect[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2020, 30(9): 2547-2555.
- [85] PENG H, CAO M, QI L. Selective depression of sphalerite by chitosan in differential PbZn flotation[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2013, 122: 29-35.
- [86] WANG C, LIU R, SUN W, et al. Selective depressive effect of pectin on sphalerite flotation and its mechanisms of adsorption onto galena and sphalerite surfaces[J]. *Minerals Engineering*, 2021, 170(4): 106989.
- [87] CHEN W, CHEN F, ZHANG Z, et al. Investigations on the depressant effect of sodium alginate on galena flotation in different sulfide ore collector systems[J]. *Minerals Engineering*, 2021, 160: 106705.
- [88] 李希章,曾娜,向平,等. 湖南某铅锌矿无碱浮选试验研究[J]. *矿冶工程*, 2021, 41(3): 75-78+83.
- [89] 张豪,徐宝金,王明莉,等. 硫化铅锌矿的新型硫抑制剂作用机理研究[J]. *金属矿山*, 2021(9): 91-95.
- [90] 陈广,王世涛. 云南某地低品位难选硫化铅锌矿选矿试验研究[C] // 云南省地质学会. 云南省首届青年地质科技论坛优秀学术论文集: 云南省科学技术协会, 2017: 12.
- [91] 阙赛琼,劳忠友,宋涛,等. 缅甸某硫化铅锌矿浮选试验研究[J]. *云南冶金*, 2020, 49(5): 33-37.
- [92] 郑文军. 大厂105号矿体铅锌分离无氰工艺试验研究[J]. *矿业工程*, 2019, 17(5): 23-28.
- [93] 杨慧武. 七宝山复杂难选铅锌硫多金属矿选矿生产实践[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2020(3): 35-40.
- [94] SARVARAMINI A, LARACHI F, HART B. Collector attachment to lead-activated sphalerite - Experiments and DFT study on pH and solvent effects[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 367 (Mar. 30): 459-472.
- [95] 王伊杰,文书明,刘建,等. 铅锌分离中锌矿物的抑制剂和活化剂及作用机理[J]. *矿冶*, 2012, 21(4): 21-25.
- [96] 肖丽颖. 内蒙古某锌矿选矿试验研究[J]. *有色矿冶*, 2020, 36(4): 22-25.
- [97] 廖诗进,何玉良,岳国利,等. 某铅锌矿综合回收工艺技术[J]. *矿产综合利用*, 2021(3): 9-16.
- [98] 林蜀勇,李正要. 河北某铅锌矿铅锌分离试验[J]. *现代矿业*, 2015, 31(6): 77-79+83.
- [99] 胡晓星,朱阳戈,郑桂兵. 含银硫化铅锌矿浮选工艺研究[J]. *中国矿业*, 2020, 29(9): 110-115.
- [100] 李洁,李英,宁新霞. 某含银铅锌矿强化铅锌分离和提高银回收率

选矿试验研究[J]. 有色金属(选矿部分),2015(5):20-23.

[101] 程倩,王明,万宏民,等. 某低品位铅锌矿选矿工艺研究[J]. 矿产综合利用,2021(1):65-71.

[102] BANERJIBK,石大新. 活化闪锌矿的新技术[J]. 国外金属矿选矿,1973(12):22-27.

The Research Development on the Flotation Technology and Reagents of Lead – zinc Sulfide Ore

WANG Xiao, WEN Shuming, HAN Guang, LIAO Runpeng, MENG Shengbing, FENG Qicheng*

State Key Laboratory of Clean Utilization of Complex Nonferrous Metal Resources, Faculty of Land and Resources Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China

Abstract: Lead and zinc are the essential metal raw material in industrial production. With the rapid development of industry, it is difficult to meet the demand of lead and zinc resources for easily sorted lead and zinc sulfide ores. The flotation separation of lead – zinc sulfide ore has always been a research hotspot in the field of mineral processing engineering. However, the high efficient separation and comprehensive utilization of lead – zinc ore are difficult due to the close association of various target minerals in lead – zinc ore and the complex effects of various ions on target minerals. On the basis of previous studies, this paper summarizes and analyzes the main reasons why lead – zinc sulfide ore is difficult to separate. The flotation technology and reagents for the separation of lead – zinc sulfide minerals are described in detail. The prospect of research on separation of lead – zinc sulfide ore is discussed in order to provide reference for high efficient flotation of lead – zinc sulfide ore.

Key words: lead – zinc sulfide ore; lead – zinc separation; flotation technology; flotation reagents

引用格式:王潇,文书明,韩广,廖润鹏,孟胜冰,丰奇成. 硫化铅锌矿石浮选分离技术研究进展[J]. 矿产保护与利用,2021,41(5):168-178.

WANG Xiao, WEN Shuming, HAN Guang, LIAO Runpeng, MENG Shengbing, FENG Qicheng. The research development on the flotation technology and reagents of lead – zinc sulfide ore[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2021, 41(5): 168 – 178.