

# 锌硫分离低碱浮选药剂研究进展

刘承杰, 邵延海, 李金辉, 李睿, 陈红琴, 孟晓

昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南 昆明 650093

中图分类号: TD923<sup>·1</sup> 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2024)03-0038-11  
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2024.03.004

**摘要** 闪锌矿与黄铁矿在低碱条件下的浮选分离一直是选矿领域的热点与难点。传统的锌硫分离方法通常需要在添加石灰的高碱环境下进行, 但是大量使用石灰会造成管道堵塞、后续金属矿物活化困难等问题, 因此无碱或低碱条件下的锌硫分离浮选药剂的选择尤为重要。综述了锌硫分离浮选药剂的研究进展, 介绍了低碱抑制剂(有机抑制剂、无机抑制剂和新型抑制剂)和低碱选择性捕收剂(黄药类、阳离子捕收剂、组合捕收剂和新型捕收剂)的种类以及它们的分选机理, 总结了各类低碱浮选药剂的优缺点, 并探讨了在低碱环境下分离闪锌矿和黄铁矿所用浮选药剂的研究方向。

**关键词** 锌硫分离; 低碱度; 黄铁矿; 闪锌矿; 抑制剂; 捕收剂

锌是我国重要的战略性有色金属, 广泛应用于冶金、电池、合金、化工和医药等领域。闪锌矿是锌的主要来源之一, 然而, 闪锌矿与黄铁矿常常共生在一起, 需采用有效的分离技术实现二者的分离。浮选法作为一种高效的矿物分离技术, 在锌硫矿物的分离中广泛应用。目前浮选中实际应用最为广泛的是以石灰为代表的高碱工艺, 石灰成本低廉, 抑制效果好, 分离效果显著。但高碱工艺需添加大量的石灰, 导致诸多问题: (1)实际生产中石灰用量一般在6~10 kg/t, 易造成管道结垢堵塞, 设备腐蚀, 生产操控难和指标波动大等问题; (2)高碱环境不仅影响Au、Ag、Ge、In等伴生稀贵金属回收, 而且给后续黄铁矿活化浮选带来困难; (3)选矿废水中Ca<sup>2+</sup>和pH值较高, 对环境造成污染, 水处理成本高; (4)石灰对人体健康有一定危害。近年来, 围绕在低碱和无碱条件下闪锌矿与黄铁矿分离的药剂制度, 在理论研究和工业应用方面都取得了较大进展。本文叙述了黄铁矿与闪锌矿的晶体结构和浮选特性, 综述了锌硫分离低碱浮选药剂的研究进展, 介绍了低碱条件下黄铁矿抑制剂和闪锌矿捕收剂的种类以及它们的分选机理, 并探讨了在低碱环境下分离闪锌矿和黄铁矿所用浮选药剂的研究方向。

## 1 锌硫分离的难点

闪锌矿和黄铁矿分离的难点主要在于它们的浮

选特性相近, 难以实现有效分离。具体来说, 二者的密度、表面性质和化学性质相近, 在浮选中都易黏附在气泡上浮起, 并且实际浮选中闪锌矿和黄铁矿往往伴生其他的金属矿物, 这些杂质也会增加分离的难度, 容易造成混选现象, 降低浮选效率。

### 1.1 黄铁矿和闪锌矿的晶体结构和浮选特性

#### 1.1.1 黄铁矿的晶体结构和浮选特性

黄铁矿的化学式为FeS<sub>2</sub>, 属于等轴晶系, 晶体结构属于Pa<sub>3</sub>空间群, 结构中Fe的配位数为6, Fe由6个S离子包围而形成八面体结构, 结构中的S与三个Fe和一个S相联, 构成四面体结构<sup>[1]</sup>。由多个FeS<sub>6</sub>配位多面体相互共顶联结构成黄铁矿的晶体结构。关于黄铁矿表面的电子状态, 其中Fe的3d轨道电离能与S的3p电离能很接近, 所以Fe与S之间形成强共价键, 并且铁原子之间还存在金属键, 导致黄铁矿表面的电子离域性大, 黄铁矿表面的化学反应速率加快<sup>[2]</sup>。

从晶体学角度看, 黄铁矿可浮性主要与其晶体结构、晶体半导体特性、晶体杂质及晶体缺陷等密切相关, 且受矿物表面稳定性、表面氧化程度、矿浆pH及活化程度等多个因素影响。黄铁矿作为半导体, 晶体杂质的存在会改变矿物的电子结构, 显著影响黄铁矿的电导率, 进而影响矿物表面的氧化行为。Ferre等<sup>[3-4]</sup>

收稿日期: 2024-05-29

基金项目: 云南省重大科技专项计划(202302AB080012)

作者简介: 刘承杰, 男, 硕士研究生, 主要从事浮选研究, E-mail: 977233292@qq.com。

通信作者: 邵延海, 男, 博士, 副教授, 主要从事矿物浮选理论及工艺研究, Email: csusyh@126.com。

研究表明, Ni 可以增加黄铁矿的晶胞尺寸, 整体态密度降低, 这些变化有利于黄铁矿的浮选<sup>[5]</sup>。多数研究发现黄铁矿表面的氧化会生成亲水的羟基铁, 羟基铁会使黄铁矿表面亲水性增强, 同时也会减少黄药在矿物表面上的吸附<sup>[7-8]</sup>。Jiang 等人<sup>[6]</sup>发现, 当 pH 值上升时, 黄铁矿表面出现轻微的氧化, 并且羟基化作用也越明显, 羟基化作用下矿物可浮性降低。

### 1.1.2 闪锌矿的晶体结构和浮选特性

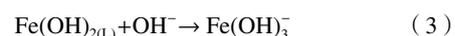
闪锌矿化学式为 ZnS, 闪锌矿与黄铁矿一样同属于等轴晶系, 与黄铁矿不同的是闪锌矿结构中的 S 和 Zn 一样都呈配位四面体, 与金刚石结构相似。由于闪锌矿中微量杂质的种类、含量不同, 受成矿环境、物理化学条件等因素影响一些不能形成独立矿物的元素常以类质同象的形式存在闪锌矿中<sup>[9]</sup>。闪锌矿晶体结构中的锌原子和硫原子的负电性相差不大, 使得 Zn-S 具有离子-共价型化学键, 在相关研究中发现闪锌矿的 Zn-S 键主要由共价键组成, 少部分则由离子键组成, 属于混合键<sup>[10]</sup>, 因此闪锌矿具有一定的天然疏水性。

闪锌矿的可浮性与众多因素相关, 如矿物表面原子构型、表面电子状态、晶体缺陷和杂质等都会使闪锌矿的可浮性发生改变。关于闪锌矿自身的空位缺陷, 陈建华等<sup>[11]</sup>通过计算发现硫空位、锌空位都会使闪锌矿的晶胞参数变小, 同时与这些空位缺陷相邻的四个原子电荷明显下降, 与锌空位相邻的 Zn-S 键共价性增强, 键长变短, 空位缺陷的出现会影响矿物表面疏水性。

闪锌矿中的杂质缺陷一般是由其他金属离子来置换闪锌矿晶格中的锌原子, 其中 Fe 杂质最为常见。当闪锌矿中的锌原子被铁离子所取代时, 矿物晶体内的化合价和电荷状态失衡, 同时置换后出现的部分 Zn<sup>+</sup>会降低闪锌矿晶体的空穴浓度, 电子密度增加。含 Fe 杂质的闪锌矿在浮选时对黄原酸根离子有较强的排斥作用。因此铁闪锌矿的可浮性不如较纯的闪锌矿<sup>[12]</sup>。

### 1.2 锌硫分离的难点

在多金属硫化物的实际选矿生产中通常用石灰来抑制黄铁矿, 石灰作为廉价的 pH 调整剂, 在提高矿浆 pH 的同时, 也可以促进矿物表面的氧化。石灰溶解在矿浆中产生的氢氧根离子与黄铁矿表面水解产生的铁离子反应生成含铁的氢氧化物, 这些含铁的氢氧化物覆盖在黄铁矿表面的活性位点上, 阻碍了矿物与药剂的作用<sup>[13]</sup>。发生的相关反应如下:



起抑制作用的组分不仅仅有氢氧根离子, 还有溶于水后形成的 CaCO<sub>3</sub>、CaSO<sub>4</sub> 和 Ca(OH)<sub>2</sub> 等含钙组分。这些含钙组分能在矿物表面形成亲水性薄膜, 阻碍捕收剂在矿物表面的吸附。以石灰为代表的高碱工艺效果明显, 成本低廉。但是也存在诸多弊端。因此, 很多研究者寻找黄铁矿与闪锌矿浮选分离的低碱工艺。

## 2 低碱硫锌分离浮选工艺

### 2.1 低碱分离工艺所用的抑制剂

目前在锌硫分离中有关黄铁矿低碱抑制剂的研究颇多, 这些低碱抑制剂主要分为有机抑制剂、无机抑制剂和新型抑制剂。

#### 2.1.1 有机抑制剂

有机抑制剂的种类众多、结构丰富多样, 其分子量的范围可以从几十到几百万。按分子量来划分可以将黄铁矿的有机抑制剂分为大分子有机抑制剂和小分子有机抑制剂。相比于小分子抑制剂, 大分子抑制剂对黄铁矿表面的吸附作用更强, 抑制效果也更佳<sup>[14]</sup>。而按种类来划分可将黄铁矿的有机抑制剂具体分为多糖类、腐殖酸类、有机酸类、改性聚合物和含硫有机抑制剂。

##### (1) 多糖类

多糖是一种有机高分子聚合物, 多糖类低碱抑制剂主要包括淀粉聚合物、改性淀粉和糊精等。其在黄铁矿表面的作用机理为: 多糖通过氢键、物理化学吸附和电化学吸附等作用吸附在黄铁矿表面, 在黄铁矿表面形成亲水性薄膜并且覆盖其活性位点, 阻碍黄药的吸附。淀粉是常见的多糖类黄铁矿抑制剂。淀粉由葡萄糖单体聚合而成, 如图 1 所示, 葡萄糖单体有  $\alpha$  和  $\beta$  两种结构<sup>[15]</sup>。单体葡萄糖聚合后每个单体剩三个羟基可以进行反应, 且每个羟基都可以与水分子作用形成氢键, 通过羟基多糖类聚合物可以吸附在矿物表面使矿物表面亲水性增强。Chapagai 等<sup>[16]</sup>研究了不同种类淀粉对铜活化后的黄铁矿的抑制作用, 发现淀粉聚合物(小麦淀粉、糊精等)与被铜活化的黄铁矿之间的作用原理是矿物表面的铜与淀粉聚合物作用形成了共价配位络合物, 而淀粉经氧化后产生了羧基, 羧基比羟基有更好的负电性, 与黄铁矿表面的铜有更强的结合。在 pH 为 9 的条件下只需少量淀粉就可以对被铜活化后的黄铁矿进行有效抑制。另有研究发现, 淀粉对黄铁矿的抑制机理不仅仅与淀粉的官能团有关, 还与淀粉聚合物的分子结构有关, 研究还发现分子结构对被铜活化的黄铁矿的影响更大, Perox3/30 (氧化后的小麦淀粉) 和 CMC 在低用量下的抑制效果

要好于天然小麦淀粉,抑制效果更优的原因是:氧化后的淀粉产生半径接近 12~15 nm 的聚合物,这些较小的聚合物在黄铁矿表面形成一层薄膜,阻止矿物表面与捕收剂作用<sup>[17]</sup>。在黄铁矿的绿色有机抑制剂的探索中,改性淀粉一直是近年来的研究热点。改性淀粉是通过天然淀粉进行化学或物理处理,以改变其性质和应用特性,改性方法有酯化、醚化、氧化、酶解和取代。这些方法可以单独或联合使用。低浓度的改性淀粉可以通过化学吸附和氢键的作用稳定地吸附在黄铁矿表面<sup>[18-19]</sup>,使黄铁矿表面亲水性增强,从而阻碍浮选中黄铁矿的上浮。但改性淀粉的添加达到一定用量会对所有硫化矿物都有抑制效果,在硫化矿物的浮选分离中需严格把控药剂的配比和添加量。总体而言改性淀粉作为能在低碱环境下达到抑制效果的绿色抑制剂,在黄铁矿的低碱抑制方面有广阔的应用前景。

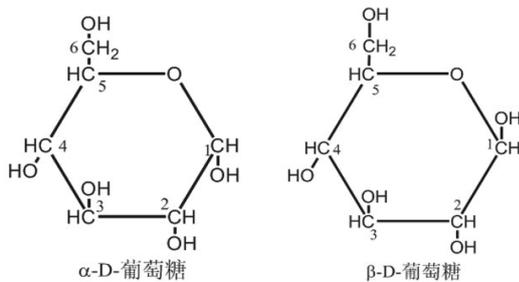


图 1 葡萄糖单体的结构<sup>[15]</sup>

Fig. 1 Structure of glucose monomer

糊精是淀粉发生水解后的中间产物,聚合度介于可溶性淀粉和麦芽糖之间,糊精也含有较多的极性基团,这些极性基团水化后具有较强的亲水性。瓦尔帝维叶索等<sup>[20]</sup>发现,糊精在 pH 值大于 4 时可对黄铁矿有很好的抑制作用,黄铁矿表面氧化会产生氢氧化铁等物质,糊精可以与黄铁矿表面的氢氧化铁发生化学键合从而吸附在矿物表面,糊精分子的亲水基向外延伸从而使黄铁矿表面亲水,另外,糊精和黄药酯在黄铁矿表面发生共吸附,糊精不是通过减少黄药的吸附量来达到抑制,而是通过包裹双黄药来抑制黄铁矿。糊精在黄铁矿表面的吸附构型如图 2 所示。黄铁矿与其他硫化矿物分选时也用糊精作为黄铁矿的抑制剂,但在抑制过程中需控制糊精的用量,糊精达到一定用量时对所有硫化矿物都有抑制作用。这也是多

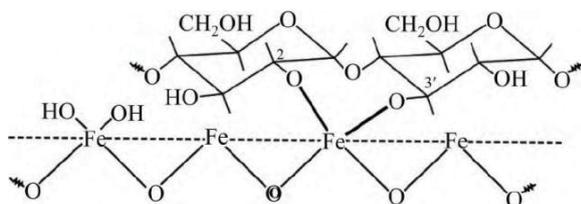


图 2 糊精在黄铁矿表面的吸附构型<sup>[20]</sup>

Fig. 2 Adsorption configuration of dextrin on pyrite surface

糖类抑制剂的普遍缺点,多糖类抑制剂分子量大,结构复杂,所以在作为抑制剂使用时需准确把控用量。

## (2) 腐殖酸类

腐殖酸是自然界中常见的大分子有机物质,由芳环和脂环组成,环上有羧基、羟基、甲氧基等官能团。这些官能团能与金属离子产生交换、吸附、螯合等作用。腐殖酸盐是近年来在硫化矿分选中常用的抑制剂之一。Acai 等<sup>[21]</sup>利用逆相高效液相色谱法研究腐殖酸对黄铁矿的钝化作用,发现腐殖酸可以较好地吸附在黄铁矿表面,腐殖酸吸附后的黄铁矿电化学活性几乎被完全抑制。另外发现 NaHA(腐殖酸钠)和氯化钙混合使用后的抑制效果优于单独使用 NaHA 的抑制效果。氯化钙和 NaHA 混合后具有很高的选择性,如图 3 所示,在 pH 值为 6.5~12.0 的范围内,闪锌矿的回收率达到 90%,而黄铁矿的回收率最低可降为 15%<sup>[22]</sup>。吸附量测试结果表明:黄铁矿表面对钙离子吸附量比闪锌矿表面吸附量更多。而钙离子的存在增加了 NaHA 在矿物表面的吸附密度。腐殖酸铵(AH)也可在中性条件下抑制黄铁矿,与其他硫化矿物相比,腐殖酸铵更容易与黄铁矿形成稳定的聚合物<sup>[23]</sup>。在捕收剂为 Z200 时,腐殖酸铵以化学吸附的形式附着在黄铁矿表面使矿物表面亲水。腐殖酸类对黄铁矿的抑制机理有三种:(1)腐殖酸可以与溶液中的金属离子螯合,比如与铜离子螯合,消除 Cu<sup>2+</sup>对黄铁矿的活化作用。(2)与其他药剂组合使用,在矿物表面生成亲水性物质。(3)腐殖酸的极性基吸附在黄铁矿表面,阻碍捕收剂吸附的同时,其螺旋状高分子结构也阻碍矿物颗粒向气泡附着。

## (3) 有机酸类

有机酸类抑制剂带有亲水性较强的官能团,这些亲水基团通常能与矿物表面的金属离子作用,形成配合物吸附或覆盖在黄铁矿表面,达到抑制效果。有机酸类抑制剂在实验研究中取得良好的抑制效果,并且其环保的优点受到许多研究者的青睐,但有机酸抑制剂的高成本是它们应用受限的主要因素。低碱环境下的有机酸类抑制剂有鞣酸、乳酸、水杨酸和聚谷氨酸等。

鞣酸(TA)是一种天然绿色抑制剂,鞣酸对硫化矿物的抑制机理为:鞣酸中的酚羟基有很强的化学活性,酚羟基能够与矿物表面的金属离子发生化学键合,使其能占据矿物表面的金属活性基点,减少黄药的吸附。同时鞣酸本身含有亲水基,吸附在矿物表面使黄铁矿亲水,同时在硫化矿表面形成不导电的吸附膜,这些吸附膜会影响黄药在矿物表面的电化学作用,使黄药在矿物表面产生的疏水基减少<sup>[24-25]</sup>。Li 研究了 TA 在黄铁矿表面的钝化作用,发现 TA 与黄铁矿表面的铁离子螯合形成 TA-Fe 络合物<sup>[26]</sup>,如图 4 所示,这种络合物可以有效地覆盖在黄铁矿表面,达到抑制效果。乳酸(LA)是一种羧酸,单个 LA 分子含有羟基和

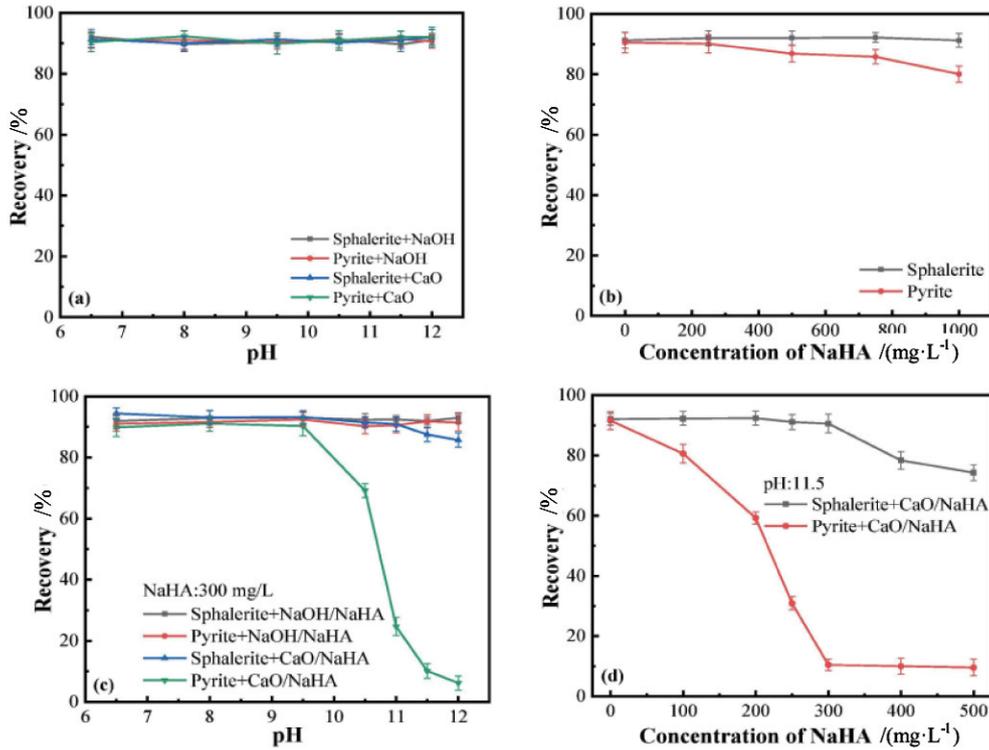


图 3 (a) MIBC 与 pH 值、(b) NaHA 用量、(c) 加 NaHA 后的 pH 值、(d) CaO 存在下 NaHA 用量对黄铁矿和闪锌矿浮选回收率影响的函数图<sup>[22]</sup>

Fig. 3 Function diagrams of the effects of ( a ) MIBC and pH value, ( b ) NaHA dosage, ( c ) pH value after adding NaHA, ( d ) NaHA dosage in the presence of CaO on the flotation recovery of pyrite and sphalerite were obtained

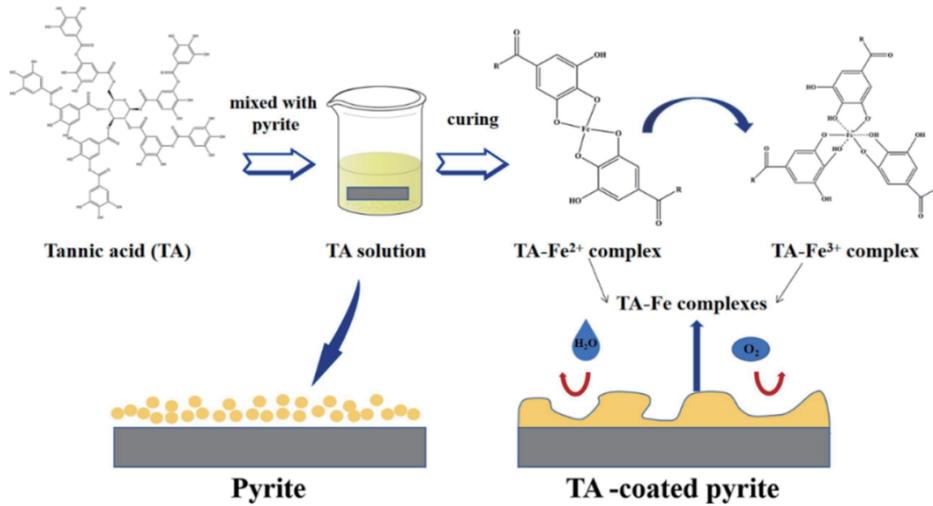


图 4 黄铁矿表面鞣酸钝化膜产生机理<sup>[26]</sup>

Fig. 4 Formation mechanism of tannic acid passivation film on pyrite surface

羧基, 可以与矿物表面的 Fe 位点结合, 从而阻碍捕收剂的吸附。Han 等<sup>[27]</sup> 研究了乳酸在黄铁矿表面的吸附行为, 发现 LA 通过物理和化学吸附作用吸附于黄铁矿表面。LA 的吸附使得在黄铁矿表面形成大量的氢氧化铁亲水基团, 改善黄铁矿颗粒的亲水性, 从而达到在低碱条件下对黄铁矿的抑制。水杨酸(SA)是一种在植物界广泛存在的有机酸, 由于 SA 具有酚羟基和羧基, 这些基团中的氧原子和矿物表面的不饱和原子键合<sup>[28-29]</sup>, 使其能够吸附在矿物表面。水杨酸对黄铁矿的抑制机理和乳酸类似, 都是与黄铁矿表面的

Fe 离子作用, 然后吸附在矿物表面增强矿物颗粒亲水性<sup>[30]</sup>。与上述小分子有机抑制剂不同, 聚谷氨酸(PGA)是一种水溶性的高分子有机抑制剂。PGA 的吸附在黄铁矿表面形成致密的钝化层, 阻止黄药的吸附。在 pH 值为 9 的条件下, 预先加入 PGA 抑制, 使黄铁矿的回收率低于 20%, 实现在低碱条件下抑制黄铁矿<sup>[31]</sup>。PGA 不仅能单独用于黄铁矿的抑制, 其与无机抑制剂的协同作用也能实现在低碱条件下抑制黄铁矿, Khoso 在  $\gamma$ -PGA 和无机抑制剂对黄铁矿的协同抑制方面进行了研究, 有机抑制剂和无机抑制剂的协同作

用是分两步进行的。先添加石灰,石灰溶解出的 Ca 离子预先吸附在黄铁矿表面,使得矿物表面负电荷降低,随后  $\gamma$ -PGA 通过化学吸附与黄铁矿表面的 Ca 络合形成配合物,达到抑制效果。只需加入少量的石灰和聚谷氨酸就能实现有效抑制,同样能在低碱条件下实现对黄铁矿的抑制<sup>[32]</sup>。

#### (4) 改性聚合物

通过化学改性的方法改变天然聚合物的基团,或者引入新的官能团,增强改性聚合物的水溶性以及对矿物的选择性,获得能够实现目的矿物浮选要求的聚合物叫改性聚合物。聚丙烯酰胺是一种线型高分子聚合物,聚丙烯酰胺结构中含有酰胺基,易产生氢键,使得聚丙烯酰胺有很高的化学活性,容易通过接枝或交联得到支链或网状结构的多种改性物。壳聚糖和聚丙烯酰胺的接枝聚合物对黄铁矿的抑制选择性很高。Monyake 等<sup>[33]</sup>发现在自然 pH 值下壳聚糖和聚丙烯酰胺的聚合物能实现黄铁矿和其他硫化物之间的有效分离,相比于闪锌矿等其他硫化物,该聚合物在黄铁矿表面的吸附量最高,原因是聚合物上的伯胺、酰胺和羟基参与了黄铁矿表面的化学吸附过程,致使该聚合物能在黄铁矿表面稳定吸附,极大地增强了黄铁矿表面的亲水性。在 pH 值为 9 时与闪锌矿的分离效率最好。Boulton 等<sup>[34]</sup>测试了不同取代基的低分子聚丙烯酰胺(PAM)对闪锌矿和黄铁矿的分离效果,发现所有改性聚丙烯酰胺聚合物对黄铁矿都有抑制效果,对闪锌矿的抑制较弱,不同类型的 PAM 对黄铁矿的抑制效果由强到弱的顺序为羟基 PAM、羰基 PAM、硫脲 PAM、磺基 PAM。究其原因,与取代的官能团类型有关,聚丙烯酰胺聚合物与矿物表面有多种相互作用:静电、氢键、化学和物理等相互作用。相互作用的类型取决于矿物表面和聚合物上的反应基团类型,导致不同取代基的改性聚合物抑制效果不同。PAM 通过基团吸附在黄铁矿表面,使矿物表面亲水性增强。另一种阴离子型聚丙烯酰胺(APAM)则是通过聚合物中的酰胺基与黄铁矿表面的氧化产物中的  $\text{Fe}^{3+}$  活性位点作用,达到抑制效果<sup>[35]</sup>。

CMC 是纤维素经甲基化后得到的改性纤维素。Bicak<sup>[36]</sup>研究了瓜尔胶和 CMC 对黄铁矿的抑制性能,发现 CMC 对黄铁矿的抑制机理可能和 CMC 的负电性有关,CMC 上存在带负电荷的羧基,与带负电荷的黄铁矿表面之间存在静电排斥。因此取代基较少的 CMC 可以更好地吸附在黄铁矿表面。另外添加钙离子可以提升 CMC 的抑制效果,原因是钙离子使黄铁矿表面的负电性降低,减少静电排斥作用促进 CMC 的吸附,这点与淀粉和糊精的情况相似。此外,CMC 与捕收剂之间还存在竞争吸附。除静电效应外,CMC 与矿物表面的氢氧化物位点之间形成氢键,CMC 的吸附量增多形成吸附层,在 CMC 吸附层的存

在下,黄药的吸附量减少<sup>[37-38]</sup>。

木质素是植物界中储量第二大的生物质资源,未改性的木质素不具备抑制剂的效果,只有改性后才能对矿物有抑制作用,改性后的木质素磺酸盐亲水性和结构都发生了变化。而其对黄铁矿抑制的作用也取决于改性的程度和类型<sup>[39]</sup>。比如对木质素进行烷基化或胺化反应,可以在木质素表面接枝亲水或亲油的官能团,或者改变表面的电荷性质。另外经氧化反应后的木质素羧基和羟基增多,亲水性增强。在黄铁矿的低碱抑制剂方面,不同分子量的木质素磺酸盐聚合物的研究颇多,这些聚合物的抑制机理主要是它们吸附于黄铁矿表面使其钝化,并降低矿物本身与黄药的电氧化程度,聚合物吸附于黄铁矿表面后聚合物分子官能团的负电荷聚集在黄铁矿表面,增强了表面与黄原酸根离子之间的静电排斥力,同时表面的聚合物分子还在矿物表面充当了空间障碍,阻止黄药的靠近。木质素磺酸盐聚合物对被铜活化的黄铁矿也有抑制作用,经铜活化后的黄铁矿表面会产生硫化铜,木质素磺酸盐聚合物能够加速亚铜离子与黄原酸盐复合物的氧化,不仅如此,木质素磺酸盐聚合物还能与黄铁矿表面的亚铜离子络合,预吸附形成的络合物限制了黄药在黄铁矿表面的吸附,从而加强抑制效果<sup>[40-42]</sup>。上述研究中,黄铁矿的回收率都是随聚合物用量的增加而减少,但要有效抑制黄铁矿的上浮需要大剂量的木质素改性聚合物,这也是这类抑制剂的明显缺点,难以在工业上应用。所研究的三种不同分子量的改性聚合物其中分子量最低的聚合物展现出与分子量最高的改性聚合物相似的抑制能力,原因是这类抑制剂能与钙离子产生协同作用。这为木质素改性聚合物在黄铁矿的低碱抑制剂研究指明了方向,寻求能与木质素改性聚合物有协同作用的离子或药剂,减少大分子抑制剂的用量是未来研究的重点与方向。

#### (5) 含硫有机抑制剂

含硫有机抑制剂是一种小分子有机抑制剂,影响含硫抑制剂作用的因素有矿物表面静电作用、药剂与矿物表面的结构因素、与金属离子相互作用等。小分子含硫抑制剂的抑制效果通常比大分子抑制剂的抑制效果弱,所以含硫抑制剂主要依赖其特定的亲固基来提高对黄铁矿表面的选择性,含硫抑制剂还可以通过消除矿浆中的活化离子,以此来达到对矿物的选择性抑制。陈万雄等<sup>[43]</sup>研究了几种小分子含硫抑制剂对黄铁矿的抑制效果,发现对黄铁矿抑制作用最佳的是二硫代碳酸乙酸二钠和二硫代氨基乙酸二钠。通过计算药剂的抑制指数和测试药剂作用后的动电位,认为影响药剂抑制作用的因素与药剂、矿物的结构和表面因素相关。

二甲基二硫代氨基甲酸钠(SDD)<sup>[44]</sup>是一种性能良好的重金属离子螯合剂,可以与一些金属形成稳定

的络合物。SDD 可实现在低碱条件下抑制被铜活化后的黄铁矿<sup>[45]</sup>, 黄铁矿表面 SDD 电位凹陷机理示意图如图 5 所示。图 5 可看出, SDD 的吸附机理基于药剂结构内的-CSS-基团可以与黄铁矿表面的金属离子形成稳定的络合物, SDD 通过络合矿物表面的金属离子位点, 生成亲水性二硫代氨基甲酸盐, 从而降低黄铁矿的疏水性, 并且有效阻止了铜离子的活化。巯基类有机抑制剂是硫化矿浮选分离中研究较多的一种小分子抑制剂, 巯基类抑制剂中含有-SH、-COOH、-OH 等官能团, 硫醇基具有还原性, 硫醇基在借助其他官能团后能够吸附在矿物表面, 与黄药在矿物表面存在竞争吸附<sup>[46]</sup>。巯基乙酸能够在中性 pH 条件下抑制磁黄铁矿。

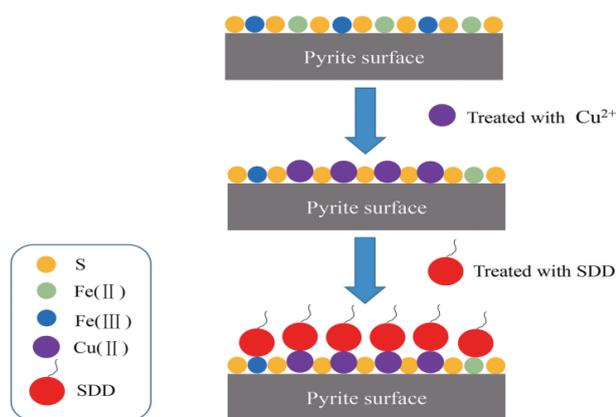


图 5 黄铁矿表面 SDD 电位凹陷机理示意图<sup>[45]</sup>

Fig. 5 Mechanism diagram of SDD potential depression on pyrite surface

## 2.2 无机抑制剂

无机抑制剂主要包括氧化物、石灰、硫氧化物类以及氧化剂类 4 种。无机抑制剂相较于有机抑制剂具有成本低、原料来源广以及分选效果好等优点。在无机抑制剂的四种类型中, 石灰所产生的高碱环境会造成诸多问题, 氧化物有剧毒, 已很少使用。目前在低碱条件下应用的黄铁矿抑制剂主要有硫氧化物以及氧化剂类。

### 2.2.1 硫氧化物

黄铁矿常用的硫氧化物类抑制剂包含亚硫酸盐、亚硫酸氢盐、二氧化硫以及硫化物等。硫氧化物中的低价硫元素相较于黄药更易被氧化, 加入硫氧化物可以有效抑制双黄药的生成<sup>[47]</sup>。硫氧化物在有氧和无氧环境下的抑制效果不同, MU 等<sup>[48]</sup>研究了焦亚硫酸钠 (MBS) 在被铜离子活化黄铁矿浮选中的抑制作用, 当氧气存在时, 亚硫酸根离子和氧气反应生成强化自由基可以氧化亚铜离子形成亲水性的  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  和  $\text{CuSO}_4$ , 使黄铁矿表面活性位点亲水。没有氧气时, 亚硫酸盐则不能抑制黄铁矿表面的铜活性位点。在有氧环境

中, 几乎所有的硫氧化物都可以通过亚硫酸根离子来产生抑制作用。和低价硫抑制剂不同,  $\text{SO}_4^{2-}$  只有在 OH 的存在下对黄铁矿有抑制作用<sup>[49]</sup>。在用  $\text{ZnSO}_4$  作为硫抑制剂的研究中<sup>[50]</sup>, 预先添加  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  来增加黄铁矿的 Eh 值, 以提高  $\text{ZnSO}_4$  的选择性抑制作用, 而在较低的 Eh 值下  $\text{ZnSO}_4$  几乎没有抑制作用, 原因是黄铁矿表面选择性吸附的  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  较少导致。同样 Olsen 等<sup>[51]</sup>通过研究发现,  $\text{SO}_4^{2-}$  对黄铁矿的抑制主要依赖于矿浆的氧化还原电位, 电位越高抑制效果越好。

硫氧化类化合物主要通过  $\text{SO}_3^{2-}$  离子在黄铁矿表面的交互作用来实现对黄铁矿的抑制, 但是亚硫酸盐抑制黄铁矿时需要的药剂剂量较大, 同时该类药剂的高成本也限制了其广泛应用。

### 2.2.2 氧化剂类

对硫化矿物而言, 矿物表面氧化的程度是其浮选的关键因素, 不同硫化矿物表面氧化的难易程度不一样, 黄铁矿表面的硫元素呈最低价态负二价, 容易被氧化。氧化剂类抑制剂通过调整矿浆电位从而在氧化气氛下实现对硫化矿物的抑制, 添加氧化剂类抑制剂后, 抑制剂会氧化黄铁矿表面从而形成氢氧化铁和硫酸盐等物质, 这些物质会阻碍捕收剂的吸附。氧化剂类抑制方法简单, 相较石灰和氰化物有诸多优点, 比如使用氧化剂类抑制剂进行浮选时, 后续矿浆的处理比较简单, 对环境的污染小, 能够在低碱环境下产生抑制效果。但是单一使用时药剂用量太大, 并且氧化剂类抑制剂调节矿浆电位时不稳定, 在实际生产中不易操作。低碱环境下常用的氧化剂类有  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 、 $\text{NaClO}$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  等。

柏少军等研究了  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$  在中性条件下对黄铁矿的抑制效果, 预先添加  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$  然后预搅拌,  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$  在黄铁矿表面形成了一定厚度的亲水性钙离子组分 ( $\text{Ca}^+$  和  $\text{CaOH}^+$ )、钙沉淀 ( $\text{CaSO}_4$  和  $\text{CaCO}_3$ ) 和亲水性羟基铁等物质, 亲水性物质的增加减少了黄原酸盐在黄铁矿表面的吸附。罗仙平等<sup>[52]</sup>研究了多种氧化剂对黄铁矿的抑制效果, 其中过硫酸铵、含钙氧化剂 CK、次氯酸钠都可以在低碱条件下抑制黄铁矿。含钙氧化剂 CK 的抑制效果最好, 抑制机理主要有两方面: 一方面是氧化剂的加入使矿浆电位升高, 增大了黄铁矿与其他硫化矿物的表面性质差异, 亲水性物质在黄铁矿表面优先形成; 另一方面是含钙离子在黄铁矿表面吸附, 从而减少了捕收剂的吸附。

## 2.3 新型抑制剂

目前针对锌硫分离出现了许多新型低碱抑制剂, 这些新型药剂在低碱或无碱条件下能实现锌硫的良好分离, 一些新型药剂的成分复杂。还有许多药剂因为知识产权的关系, 只能以代号药剂的形式出现。一

些药剂已经应用在工业生产中并且取得良好的浮选分离效果,部分药剂与矿物作用的机理尚未明确,在未来的研究中还需深入探究。

李达等人<sup>[53]</sup>探究了国外某高硫低锌尾矿的锌强化浮选,利用新型抑制剂 Kg-1 实现对黄铁矿的有效抑制,在原流程中用 Kg-1 取代石灰,且扫选的药剂用量减半,最终得到 Zn 回收率为 71.93% 的锌精矿,锌精矿的品位提升了 13.76 百分点;Kg-1 分子头部有含硫亲固原子,亲固基通过水解产生 R-CSS<sup>-</sup>,其能与黄铁矿表面的 Cu<sup>2+</sup>和 Fe<sup>2+</sup>反应形成不溶物,覆盖矿物表面活性位点的同时也阻碍了捕收剂在黄铁矿表面的

吸附。类似的代号药剂有许多,例如王体琛等<sup>[54]</sup>研发的 HD12、李希掌和曾娜等人<sup>[55]</sup>用的 HQD52 黄铁矿抑制剂等,这些药剂都能在无石灰的条件下实现复杂硫化矿的资源综合利用,降低尾矿后续处理的难度。但是大部分新型药剂产生的良好效果都是基于实验室条件下的,在工业上难以大规模的生产应用,原因是成本较高和工业生产波动较大,在生产中应用较为困难。同时这些新型抑制剂的抑制机理尚不明确,在不同种类铅锌矿的浮选中浮选指标差异也较大。锌硫分离中常见的低碱抑制剂的种类及作用机理见表 1。

表 1 锌硫分离中低碱抑制剂的种类及其作用机理

Table 1 Types and mechanism of low-alkali inhibitors in zinc-sulfur separation

种类	亚类	药剂名称	pH值	作用机理
有机抑制剂	多糖类	糊精、淀粉	4.0~9.0	通过化学或物理吸附作用在矿物表面,在黄铁矿表面形成亲水性薄膜或覆盖其活性位点
	腐殖酸类	腐殖酸钠、腐殖酸铵	6.0~12.0	极性基吸附在矿物表面,与捕收剂产生竞争吸附
	有机酸类	鞣酸、水杨酸、乳酸	8.0	亲水基团与矿物表面的金属离子作用,形成配合物吸附于矿物表面,或利用化学吸附
	改性聚合物	聚丙烯酰胺、木质素、	6.0~10.0	聚合物与矿物表面有多种作用形式:静电、氢键、化学和物理的相互作用
	含硫抑制剂	二硫代碳酸乙酸二钠、二甲基二硫代氨基甲酸钠	7.0~10.0	依赖特定的亲固基吸附于矿物表面,并且消除矿浆中的活化离子,来达到对矿物的抑制
无机抑制剂	氰化物	氰化钠	8.5~9.5	CN <sup>-</sup> 强烈抑制捕收剂在黄铁矿表面作用,同时消除活化离子
	硫氧化物	亚硫酸盐、亚硫酸氢盐、二氧化硫以及硫化物	7.0~9.0	通过 SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> 离子对黄铁矿表面的交互作用,降低 Eh,阻碍双黄药的生成
	氧化剂类	Ca(ClO) <sub>2</sub> 、NaClO、H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	8.0	调整矿浆电位,在氧化气氛下使黄铁矿表面形成氢氧化铁和硫酸盐等物质
新型抑制剂	Kg-1、HD12、HQD52、HS-1	7.0~10.0	——	

### 3 低碱浮选工艺捕收剂

要实现闪锌矿与黄铁矿的良好分离,在闪锌矿捕收剂方面需要解决两个问题:一是有较好的捕收性能,捕收剂能牢固地结合在闪锌矿表面使闪锌矿表面疏水;二是能够配合黄铁矿抑制剂实现二者的分离。因此,为了实现闪锌矿与黄铁矿的低碱有效分离,除了有相应的黄铁矿抑制剂和适宜的流程外,选择对闪锌矿有良好选择性的捕收剂也是实现锌硫分离的关键因素。目前在锌硫分离中的闪锌矿捕收剂主要有四种:黄药类、阳离子捕收剂、组合捕收剂类和新型捕收剂。

#### 3.1 黄药类

黄药类捕收剂是硫化矿浮选中最常用的一类药剂。闪锌矿浮选一般选用捕收能力较强的长碳链黄药作为捕收剂。在黄药浮选体系内,锌硫分离的主要

原因是黄铁矿表面出现了 Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 和 Fe(OH)<sub>3</sub>。氢氧化铁层的出现阻止了铜和黄原酸盐在黄铁矿表面的吸附<sup>[56]</sup>。但是在低碱条件下或闪锌矿含铁量较高时,黄药类捕收剂的选择性明显不足,难以达到满意的分选效果。

#### 3.2 阳离子捕收剂

锌硫分离过程中,阳离子捕收剂的捕收机理与传统的阴离子捕收剂(如黄药)不同,阳离子捕收剂通过正电荷与矿物表面负电荷的相互作用,实现对闪锌矿的选择性捕收。具有代表性的是胺类捕收剂,胺类捕收剂在浮选中通过与矿物表面的阴离子位点结合形成稳定的化合物,从而实现对闪锌矿的捕收。十二胺是一种常见的阳离子捕收剂,有研究者<sup>[57-58]</sup>用十二胺盐酸盐作为中性和弱酸环境下的闪锌矿捕收剂,吸附机理为:十二胺通过电化学作用吸附在闪锌矿表面,并且捕收效果受 pH 值的影响较大,在有强碱介质存在时,石英和黄铁矿能被较好地抑制。

### 3.3 组合捕收剂

在复杂硫化矿的分选中组合捕收剂的应用越来越受到重视。通过组合捕收剂,可以发挥它们的协同作用,进一步提高闪锌矿的回收率和选择性浮选效果。邓春虎等<sup>[59]</sup>对云南某低品位硫化银铅锌矿的原有选矿方案进行了改进,通过乙硫氮+丁基铵黑药+25#黑药的组合捕收剂来代替原有的单一捕收剂,改进后锌精矿的回收率提高了5.4个百分点,并且改进后石灰用量减少,极大地提升了银的回收率。组合捕收剂的使用基于不同捕收剂对矿物表面作用机制的互补性。组合捕收剂可以改变闪锌矿和黄铁矿表面的吸附特性,同时组合捕收能够增强药剂的浮选选择性和效率。

### 3.4 新型捕收剂

随着锌硫浮选分离的研究和发展,除上述常见捕收剂外,一些新型药剂也得到广泛的应用。胡生福<sup>[60]</sup>针对高碱抑硫浮选工艺中石灰的大量应用所带来的弊端,选择浮选高效捕收剂 XK-512 作为硫化锌的浮选捕收剂,并且在工业应用中取得极好的效果。在确定捕收剂的最佳条件后,低碱工艺闭路试验可获得含锌 55.25%、回收率 95.58% 的锌精矿。李希掌等<sup>[55]</sup>采用闪锌矿高效捕收剂 HQ66 配合黄铁矿抑制剂 HQD52,实现闪锌矿与黄铁矿的有效分离,锌精矿中锌的回收率达到 93% 以上,银的回收率也显著提高。新型捕收剂在闪锌矿浮选中展现了许多优点,包括高选择性、强捕收能力。然而,这些优点也伴随着一些缺点,如较高的成本、适用性研究不足、严格的浮选条件要求、潜在的环境风险和复杂的操作工艺等。未来的研究应致力于优化新型捕收剂的性能,降低成本,并评估其在工业应用中的长期效果和对环境的影响,以实现更高效、经济和环保的硫化矿浮选。

## 4 结论

(1)随着锌硫浮选分离日趋复杂化和环境保护意识的增强,黄铁矿低碱抑制剂的开发愈发重要。目前主流抑制剂的抑制效果良好且各有优势。有机抑制剂更为环保,有多种抑制机制(如络合、吸附、化学键合等)。无机抑制剂则是成本低廉,药剂化学稳定性高。新型抑制剂在锌硫分离中展现出巨大的潜力,其高效性、稳定性和创新性为浮选工艺带来了新的机遇。但这些抑制剂都有其不足之处,在低碱浮选方面还有很大的研究空间,同时需深入探究抑制剂在低碱条件下的抑制机理。有机抑制剂和新型抑制剂的研究重点在于降低合成成本、提高分子稳定性并且需要优化实际应用工艺。无机抑制剂应着重于提高抑制剂的选择性以及减少对环境影响。

(2)目前在锌硫低碱分离中的闪锌矿捕收剂主要

有四种:黄药类、阳离子捕收剂、组合捕收剂类和新型捕收剂。其中黄药类是最常见的捕收剂,单一用黄药类作为闪锌矿的低碱捕收剂分离效果不佳,黄药类通常和其他药剂组合使用,组合后的药剂在低碱环境下选择性更高。而阳离子捕收剂能在中性或弱碱条件下捕收闪锌矿,但是选择性较差,时常需要抑制剂的辅助来提高选择性。新型药剂则有高效的选择性,但是适用性不足,在复杂硫化矿和实际生产中研究较少。因此在探索锌硫分离的低碱捕收剂方面还有很大的研究空间,需深入研究复杂条件下捕收剂的作用机理,进一步研发选择性、捕收效果较强的新型捕收剂,实现在低碱环境下锌硫的有效分离。

### 参考文献:

- [1] 何铸文,杨忆. 黄铁矿型结构的晶体化学[J]. 矿物学报, 1996(4): 423-430.  
HE Z W, YANG Y. Crystal chemistry of pyrite-type structure[J]. Journal of Mineralogy, 1996(4): 423-430.
- [2] 王淀佐,龙翔云,孙水裕,等. 硫化矿的氧化与浮选机理的量子化学研究[J]. 中国有色金属学报, 1991(1): 15-23.  
WANG D Z, LONG X Y, SUN S Y, et al. Quantum chemical study on oxidation and flotation mechanism of sulfide ores[J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1991(1): 15-23.
- [3] LEHNER S W, SAVAGE K S, AYERS J C, et al. Vapor growth and characterization of pyrite (FeS<sub>2</sub>) doped with Co, Ni, and As: Variations in semiconducting properties[J]. Journal of Crystal Growth, 2006, 286(2): 306-317.
- [4] SAVAGE K S, STEFAN D, LEHNER S W, et al. Impurities and heterogeneity in pyrite: Influences on electrical properties and oxidation products[J]. Applied Geochemistry, 2008, 23(2): 103-120.
- [5] FERRER I J, DE LA HERAS C, SANCHEZ C, et al. The effect of Ni impurities on some structural properties of pyrite thin films[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 1995, 7(10): 2115.
- [6] JIANG K, HAN Y, LIU J, et al. Experimental and theoretical study of the effect of pH level on the surface properties and floatability of pyrite[J]. Applied Surface Science, 2023, 615: 156350.
- [7] 姜凯,刘杰,韩跃新,等. 自然氧化对黄铁矿可浮性的影响及其机理研究[J]. 金属矿山, 2019(2): 111-114.  
JIANG K, LIU J, HAN Y X, et al. The effect of natural oxidation on the floatability of pyrite and its mechanism[J]. Metal Mines, 2019(2): 111-114.
- [8] LEPPINEN J O. FTIR and flotation investigation of the adsorption of ethyl xanthate on activated and non-activated sulfide minerals[J]. International Journal of Mineral Processing, 1990, 30(3/4): 245-263.
- [9] 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.  
HUANG L Y. Crystal structure properties of sphalerite and its copper activation[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2018(3): 26-30.
- [10] HARMER S L, GONCHAROVA L V, KOLAROVA R, et al. Surface structure of sphalerite studied by medium energy ion scattering and XPS[J]. Surface Science, 2007, 601(2): 352-361.
- [11] 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.  
CHEN J H, ZENG X Q, CHEN Y, et al. First-principles calculation of

- the electronic structure of sphalerite with vacancy and impurity defects[J]. *Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2010, 20(4): 765–771.
- [12] 曾勇, 刘建, 王瑜, 等. 典型金属离子对闪锌矿浮选行为的影响及作用机制的研究进展[J]. *矿产保护与利用*, 2019, 39(2): 109–117.  
ZENG Y, LIU J, WANG Y, et al. Research progress on the effect and mechanism of typical metal ions on sphalerite flotation behavior[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2019, 39(2): 109–117.
- [13] 黄红军. 低活性难选硫铁矿高效活化应用基础研究[D]. 长沙: 中南大学, 2011.  
HUANG H J. Applied basic research on high-efficiency activation of low-activity refractory pyrite[D]. Changsha: Central South University, 2011.
- [14] 彭建城, 熊道陵, 马智敏, 等. 有机抑制剂在浮选中抑制黄铁矿的研究进展[J]. 2012, 3(2): 61–65.  
PENG J C, XIONG D L, MA Z M, et al. Research progress of organic depressants inhibiting pyrite in flotation[J]. 2012, 3(2): 61–65.
- [15] 魏民, 吕晋芳, 郑永兴, 等. 淀粉对硫化矿物和脉石矿物的选择性抑制作用及机理研究进展[J]. *矿产保护与利用*, 2021, 41(2): 58–64.  
WEI M, LV J F, ZHENG Y X, et al. Research progress on selective inhibition of starch on sulfide minerals and gangue minerals and its mechanism[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2021, 41(2): 58–64.
- [16] CHAPAGAI M K, FLETCHER B, GIDLEY M J, et al. Characterization of structure–function properties relevant to copper-activated pyrite depression by different starches[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2023, 312: 120841.
- [17] FLETCHER B, CHIMONYO W, PENG Y, et al. A comparison of native starch, oxidized starch and CMC as copper-activated pyrite depressants[J]. *Minerals Engineering*, 2020, 156(1).
- [18] RAN J, LI Y, ZHAO X, et al. Utilization of soluble starch as the depressant to flotation separation of pyrite from arsenopyrite[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 310: 123155.
- [19] FLETCHER B, CHIMONYO W, PENG Y, et al. The potential of modified starches as mineral flotation depressants[J]. *Mining, Metallurgy & Exploration*, 2021, 38(2): 739–750.
- [20] VALDIVIESO A L, CERVANTES T C, SONG S, et al. Dextrin as a non-toxic depressant for pyrite in flotation with xanthates as collector[J]. *Minerals Engineering*, 2004, 17(9/10): 1001–1006.
- [21] AÇAI P, SORRENTI E, GORNER T, et al. Pyrite passivation by humic acid investigated by inverse liquid chromatography[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009, 337(1/2/3): 39–46.
- [22] WEI Q, DONG L, JIAO F, et al. The synergistic depression of lime and sodium humate on the flotation separation of sphalerite from pyrite[J]. *Minerals Engineering*, 2021, 163: 106779.
- [23] LÜ C, WANG Y, QIAN P, et al. Separation of chalcopyrite and pyrite from a copper tailing by ammonium humate[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2018, 26(9): 1814–1821.
- [24] 邱仙辉, 孙传尧. 古尔胶和鞣酸添加方式对硫化矿浮选的影响[J]. *工程科学学报*, 2014, 36(3): 283–288.  
QIU X H, SUN C Y. Effects of Guer gum and tannic acid addition methods on sulfide ore flotation[J]. *Journal of Engineering Science*, 2014, 36(3): 283–288.
- [25] 邱仙辉, 孙传尧, 邱廷省, 等. 鞣酸对方铅矿及黄铁矿的抑制作用[J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 2015, 36(1): 124–128.  
QIU X H, SUN C Y, QIU T S, et al. Inhibitory effect of tannic acid on lead and pyrite[J]. *Journal of Northeast University (Natural Science Edition)*, 2015, 36(1): 124–128.
- [26] LI D, LIU C, LIU Y, et al. Tannic acid as an eco-friendly natural passivator for the inhibition of pyrite oxidation to prevent acid mine drainage at the source[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 591: 153172.
- [27] HAN G, WEN S, WANG H, et al. Lactic acid as selective depressant for flotation separation of chalcopyrite from pyrite and its depression mechanism[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 296: 111774.
- [28] AHMADI M, GHARABAGHI M, ABDOLLAHI H, et al. Effects of type and dosages of organic depressants on pyrite floatability in microflotation system[J]. *Advanced Powder Technology*, 2018, 29(12): 3155–3162.
- [29] CHEN J H, LI Y Q, LONG Q R, et al. Molecular structures and activity of organic depressants for marmatite, jamesonite and pyrite flotation[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2010, 20(10): 1993–1999.
- [30] HAN G, WEN S, WANG H, et al. Selective adsorption mechanism of salicylic acid on pyrite surfaces and its application in flotation separation of chalcopyrite from pyrite[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 240: 116650.
- [31] KHOSO S A, HU Y, LYU F, et al. Selective separation of chalcopyrite from pyrite with a novel non-hazardous biodegradable depressant[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 232: 888–897.
- [32] KHOSO S A, GAO Z, TIAN M, et al. The synergistic depression phenomenon of an organic and inorganic reagent on FeS<sub>2</sub> in CuS flotation scheme[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 299: 112198.
- [33] MONYAKE K C, ALAGHA L. Enhanced separation of base metal sulfides in flotation systems using Chitosan-grafted-Polyacrylamides[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 281: 119818.
- [34] BOULTON A, FORNASIERO D, RALSTON J, et al. Selective depression of pyrite with polyacrylamide polymers[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2001, 61(1): 13–22.
- [35] 周艳飞, 姚伟, 付强, 等. 聚丙烯酰胺对黄铁矿浮选行为的影响及其机制研究[J]. *矿冶*, 2023, 32(5): 45–50.  
ZHOU Y F, YAO W, FU Q, et al. The effect of polyacrylamide on the flotation behavior of pyrite and its mechanism[J]. *Mining and Metallurgical*, 2023, 32(5): 45–50.
- [36] BICAK O, EKMEKCI Z, BRADSHAW D J, et al. Adsorption of guar gum and CMC on pyrite[J]. *Minerals Engineering*, 2007, 20(10): 996–1002.
- [37] 于淙权, 李光胜, 朱幸福, 等. 不同抑制剂对黄铁矿的抑制作用研究进展[J]. *山东化工*, 2022, 51(3): 73–75.  
YU C Q, LI G S, ZHU X F, et al. Research progress on the inhibitory effect of different inhibitors on pyrite[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2022, 51(3): 73–75.
- [38] FENG B, FENG Q, LU Y, et al. The effect of PAX/CMC addition order on chlorite/pyrite separation[J]. *Minerals Engineering*, 2013, 42: 9–12.
- [39] 熊兴泉, 张辉, 高利柱, 等. 木质素的功能化与应用研究进展[J]. *应用化学*, 2023, 40(6): 806–819.  
XIONG X Q, ZHANG H, GAO L Z, et al. Research progress on functionalization and application of lignin[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2023, 40(6): 806–819.
- [40] MU Y, PENG Y, LAUTEN R A, et al. The mechanism of pyrite depression at acidic pH by lignosulfonate-based biopolymers with different molecular compositions[J]. *Minerals Engineering*, 2016, 92: 37–46.

- [41] MU Y, PENG Y, LAUTEN R A, et al. The depression of copper-activated pyrite in flotation by biopolymers with different compositions[J]. *Minerals Engineering*, 2016, 96: 113-122.
- [42] MU Y, PENG Y, LAUTEN R A, et al. Electrochemistry aspects of pyrite in the presence of potassium amyl xanthate and a lignosulfonate-based biopolymer depressant[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 174: 133-142.
- [43] 陈万雄, 刘清侠. 煤黄铁矿低分子量有机抑制剂研究[J]. *煤炭科学技术*, 1994, 22(9): 33-36.  
CHEN W X, L Q X, Study on low molecular weight organic inhibitors of coal pyrite[J]. *Coal Science and Technology*, 1994, 22(9): 33-36.
- [44] 邹志红, 严伟, 蒋立建, 等. N, N-二(2-苯并咪唑亚甲基)二硫代氨基甲酸钠的合成[J]. *精细石油化工进展*, 2001, 2(12): 4-6.  
ZOU Z H, YAN W, JIANG L J, et al. Synthesis of sodium N, N-bis(2-benzimidazolymethylene)dithiocarbamate[J]. *Fine Petrochemical Progress*, 2001, 2(12): 4-6.
- [45] BAI X, LIU J, FENG Q, et al. Study on selective adsorption of organic depressant on chalcopyrite and pyrite surfaces[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 627: 127210.
- [46] 刘润清, 孙伟, 胡岳华, 等. 巯基类小分子有机抑制剂对复杂硫化矿物浮选行为的抑制机理[J]. *中国有色金属学报*, 2006(4): 746-751.  
LIU R Q, SUN W, HU Y H, et al. Inhibitory mechanism of thiol small molecule organic inhibitors on flotation behavior of complex sulfide minerals[J]. *Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2006(4): 746-751.
- [47] 杨旭, 李育彪, 彭樱, 等. 黄铁矿抑制剂与活化剂研究进展[J]. *金属矿山*, 2020(10): 34-40.  
YANG X, LI Y B, PENG Y, et al. Research progress on pyrite inhibitors and activators[J]. *Metal Mines*, 2020(10): 34-40.
- [48] MU Y, PENG Y. The role of sodium metabisulphite in depressing pyrite in chalcopyrite flotation using saline water[J]. *Minerals Engineering*, 2019, 142: 105921.
- [49] 贺壮志, 朱阳戈, 肖巧斌, 等. 低碱下含硫化物的抑硫机理和行为研究现状[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2023(4): 156-162.  
HE Z Z, ZHU Y G, XIAO Q B, et al. Research status of sulfur inhibition mechanism and behavior of sulfide under low alkali[J]. *Nonferrous Metals(Mineral Processing Section)*, 2023(4): 156-162.
- [50] HE S, SKINNER W, FORNASIERO D. Effect of oxidation potential and zinc sulphate on the separation of chalcopyrite from pyrite[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2006, 80(2/3/4): 169-176.
- [51] OLSEN C, MAKNI S, HART B, et al. Application of Surface Chemical Analysis to the Industrial Flotation Process of a Complex Sulphide Ore[C]//Proceeding; XXVI International Mineral Processing Congress (IMPC 2012), New Delhi, India. 2012.
- [52] 邱廷省, 罗仙平, 方夕辉, 等. 黄铁矿氧化抑制行为及机理研究[J]. *矿产综合利用*, 2001(5): 17-20.  
QIU T S, LUO X P, FANG X H, et al. Research on oxidation inhibition behavior and mechanism of pyrite[J]. *Comprehensive Utilization of Mineral Resources*, 2001(5): 17-20.
- [53] 李达, 刘建, 杨东, 等. 国外某高硫低锌尾矿锌强化回收试验研究[J]. *矿冶*, 2023(6): 44-51.  
LI D, LIU J, YANG D, et al. [J]. *Mining and Metallurgy*, 2023(6): 44-51.
- [54] 王体琛, 邓久帅, 卢雨, 等. 新型硫抑制剂 HD12 替代石灰的试验研究[J]. *金属矿山*, 2023(9): 98-102.  
WANG T C, DENG J S, LU Y, et al. Experimental study on replacement of lime by a new sulfur inhibitor HD12[J]. *Metal Mine*, 2023(9): 98-102.
- [55] 李希掌, 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): 5.  
LI X Z, ZENG N, XIANG P, et al. Experimental study on alkali-free flotation of a lead-zinc mine in Hu'nan[J]. *Mining and Metallurgy Engineering*, 2021, 41(3): 5.
- [56] 张胜东. 闪锌矿铁含量对其浮选及与黄铁矿分离的影响[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2021.  
ZHANG S D. Effect of iron content of sphalerite on its flotation and separation from pyrite[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2021.
- [57] 翁孝卿, 刘丹章, 李洪强, 等. 胺类阳离子捕收剂表面物理化学性能研究的综合实验[J]. *实验技术与管理*, 2021, 38(6): 5.  
WENG X Q, LIU D Z, LI H Q, et al. Comprehensive experiment on surface physical and chemical properties of amine cationic collectors[J]. *Experimental Technology and Management*, 2021, 38(6): 5.
- [58] J-S-拉斯哥夫斯基, 崔洪山, 李长根. 用阳离子捕收剂浮选硫化矿物[J]. *国外金属矿选矿*, 2003, 40(4): 7.  
J. S. LASKOVSKI, CUI HONGSHAN, LI CHANGGEN. Flotation of sulfide minerals with cationic collector[J]. *Foreign Metal Ore Dressing*, 2003, 40(4): 7.
- [59] 邓春虎, 吕宏芝, 黄虎辉, 等. 云南某低品位硫化银铅锌矿选矿优化研究[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2020(2): 6.  
DENG C H, LV H Z, HUANG H H, et al. Study on beneficiation optimization of a low-grade silver sulfide lead-zinc mine in Yunnan[J]. *Nonferrous Metals (Beneficiation Section)*, 2020(2): 6.
- [60] 胡生福, 彭鑫, 冯媛媛, 等. 四川某铅锌矿选锌新型捕收剂工业试验研究[J]. *金属矿山*, 2023(12): 154-157.  
HU S F, PENG X, FENG Y Y, et al. Industrial experimental study on a new collector for zinc dressing in a lead-zinc mine in Sichuan[J]. *Metal Mine*, 2023(12): 154-157.

## Research Progress on Low-Alkaline Flotation Reagents for Zinc-sulfur Separation

LIU Chengjie, SHAO Yanhai, LI Jinhui, LI Rui, CHEN Hongqin, MENG Xiao

*School of Land and Resources Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, Yunnan, China*

**Abstract:** The separation of sphalerite and pyrite through flotation under low alkali conditions presents a challenging and significant issue within the realm of mineral processing. Conventional methods for separating zinc and sulfur typically require a high-alkali lime environment. Nevertheless, the excessive use of lime can lead to complications such as pipeline obstructions and hinder the activation of metal minerals in subsequent processes. Hence, the careful selection of flotation reagents for zinc-sulfur separation under alkali-free or low-alkali conditions is of paramount importance. The research progress of flotation reagents for zinc-sulfur separation is reviewed. The types of low-alkali inhibitors and low-alkali selective collectors and their separation mechanisms are introduced. The low-alkaline inhibitors encompass organic, inorganic, and novel inhibitors, whereas the low-alkaline selective collectors include xanthates, cationic collectors, combination collectors, and innovative collectors. The advantages and disadvantages of different types of low-alkaline flotation agents are summarized, along with a discussion on the research directions of flotation agents utilized for separating sphalerite and pyrite in a low-alkaline environment.

**Keywords:** zinc-sulfur separation; low alkalinity; pyrite; sphalerite; inhibitor; collector

引用格式: 刘承杰, 邵延海, 李金辉, 李睿, 陈红琴, 孟晓. 锌硫分离低碱浮选药剂研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2024, 44(3): 38-48.

LIU Chengjie, SHAO Yanhai, LI Jinhui, LI Rui, CHEN Hongqin, MENG Xiao. Research progress on low-alkaline flotation reagents for zinc-sulfur separation[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2024, 44(3): 38-48.

投稿网址: <http://kcbhyly.xml-journal.net>

E-mail: [kcbh@chinajournal.net.cn](mailto:kcbh@chinajournal.net.cn)



### 通信作者简介:

邵延海, 中南大学矿物加工工程博士, 昆明理工大学副教授。研究方向为选矿工艺及理论、资源综合利用。已主持国家自然科学基金青年基金、云南省科技重大专项、云南省应用基础研究项目等 10 余项。发表 10 余篇 SCI、多篇中文核心期刊论文, 获得多项研究专利。曾获 2021 年中国有色金属工业科学技术一等奖, 2012 年中国有色金属工业科学技术二等奖, 2021 年度中国有色金属十大进展等奖项。