

氧化铅矿浮选技术研究进展

李宇浩¹, 施显赵¹, 谭泽凌¹, 黄婧¹, 冯瑶²

1. 广西大学 资源环境与材料学院, 广西 南宁 530004;
2. 广西大学 化学化工学院, 广西 南宁 530004

中图分类号: TD952.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2022)03-0115-10
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.03.017

摘要 硫化铅资源的日益减少使氧化铅矿的开发利用受到广泛关注。氧化铅矿石浮选的难点在于其可浮性低且成分复杂, 而硫化可以有效地改善氧化铅矿的可浮性。介绍了氧化铅矿的矿石性质和浮选药剂的研究现状, 以直接浮选法和硫化-浮选法为出发点, 评述了近年来国内外氧化铅矿浮选技术研究进展及当前存在的问题, 展望了氧化铅矿浮选的研究方向, 旨在为氧化铅矿高效、清洁浮选分离提供一定的借鉴。

关键词 氧化铅矿石; 浮选; 浮选药剂; 硫化浮选

引言

铅作为一种重要的有色金属, 被广泛应用于电器、医药、化学、机械、军事和冶金等领域。铅资源在地球上分布较为集中, 全球的铅资源储量达到了8 700万t以上^[1-2]。目前我国的铅资源储量已达1 400万t, 主要分布在四川和云南等地, 居全球第二位, 仅次于澳大利亚^[3-4]。

长期以来, 方铅矿作为硫化铅矿的主要矿物, 是工业中提取铅金属的主要来源^[5]。但随着铅资源保有储量逐渐下降, 硫化铅矿产资源已无法满足日益增长的国民经济发展需求。同时, 再生铅的回收率低, 容易造成环境污染^[6-7], 且中国铅矿还存在铅锌共存、铅少锌多、矿石品位低以及生产工艺复杂等问题。随着工业化进程的不断发展, 我国对氧化铅矿石进行了开发利用, 其中白铅矿作为氧化铅矿物最主要的矿石类型, 因具有较大的工业开采及利用价值^[8-9]而被行业关注。目前氧化铅矿的选别提纯主要采用浮选法, 但因矿物组成复杂、氧化铅易泥化等问题^[10], 所以仍存在着选别难度大和选别指标低等一系列问题^[11]。因此, 关于氧化铅矿石的高效选别和富集的研究具有重要意义。相关研究结果表明, 氧化铅矿石自身性质、浮选药剂和

浮选工艺(包括矿浆pH值、温度、处理时间等)等因素对氧化铅矿石的浮选有较大影响。本文将对此问题的相关研究进展进行综述。

1 氧化铅矿物性质

氧化铅矿物是硫化铅矿受到风化作用和含有碳酸盐的地下水作用而演变成的次生矿物^[12], 氧化铅矿物具有两种形式^[13]: 在低温下形成的红色四方晶体为 α -PbO, 在高温下形成的黄色正交晶体为 β -PbO。由于成矿作用不同, 不同产地氧化铅矿石的矿石性质与构造存在一定差异, 但也存在一些共性, 如矿石中铅的赋存状态复杂, 铅可溶组分含量高, 嵌布粒度不等、嵌布关系复杂, 矿泥微细粒易覆盖矿物表面等^[14-15]。氧化铅矿物中最具代表性的是白铅矿(PbCO_3), 白铅矿主要为斜方晶系, 其晶胞 $\text{Pb}_4\text{C}_4\text{O}_{12}$ 中含有4个Pb原子、4个C原子和12个O原子。其中2个Pb原子与2个O原子在晶胞体1/2处呈平面四边形对称, C和其余O原子主要在晶胞两端, 沿晶胞体心呈结构对称。晶格常数 $a = 5.17 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$), $b = 8.47 \text{ \AA}$, $c = 6.11 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 。白铅矿性质较为稳定, 呈灰白色, 晶体为透明、半透明状, 矿物多为块状、网状和肾状构造等。

收稿日期: 2022-02-28

基金项目: 国家级大学生创新创业训练计划项目(202110593095)

作者简介: 李宇浩(2001-), 男, 山西临县人, 本科生, 主要从事基于密度泛函理论的黄药类和含氧酸类捕收剂对白铅矿浮选的作用机理等研究, E-mail: 1184784164@qq.com。

通信作者: 冯瑶(1996-), 女, 黑龙江哈尔滨人, 博士研究生, 主要从事矿物浮选量子化学、矿产资源综合利用等研究, E-mail: 1127668102@qq.com。

浮选是目前提取铅资源的主要方法,矿物的可浮性越好就越利于浮选。众所周知,氧化铅矿物的可浮性较差,这一现象的根本原因是氧化铅矿物具有较高的溶解性且表面具有很强的水化作用^[16-18]。氧化铅矿物表面水化不利于浮选药剂的吸附,当氧化铅矿物溶解时,大量铅离子会从矿物晶格中释放到矿浆溶液中,使矿物表面不稳定,药剂易从矿物表面脱落,无法发挥作用^[19]。此外,氧化铅矿石组成复杂^[20],含有大量的石膏、硫酸铜、硫酸锌等可溶性盐、碳酸盐以及硅酸盐等组分,这些组分易溶解于矿浆中并产生大量的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Fe^{3+} 等金属难溶离子,难溶离子与捕收剂发生竞争吸附的同时还会消耗浮选药剂^[21]。这些性质给氧化铅矿石的浮选带来了很大的困难。一些学者针对氧化铅矿石的这些性质做了相关研究,谢丹丹^[22]使用扫描电镜及X-射线能谱分析了氧化铅矿物中铅、锌的赋存状态以及与脉石矿物之间的嵌布关系,结果表明,不同矿物之间共生关系复杂,有用矿物以胶状细粒等形式嵌布于脉石矿物中^[23]。也有研究表明矿石表面的可溶性盐会导致矿泥聚结^[24],大量矿泥覆盖在氧化铅矿表面,阻碍了药剂与矿表面发生作用,影响浮选的进行^[25-26]。除了上述的试验研究外,量子化学模拟研究结果还表明,晶体晶面上的表面键断裂、表面能、润湿性及吸附性等性质会因晶面的不同而产生巨大差异^[27-28],丰奇成^[29]借助密度泛函理论以及溶液化学计算对白铅矿进行系统研究,结果表明,白铅矿(110)面的电子结构和体相有较大区别。梁冬云等^[30]发现,白铅矿(110)晶面最有可能发生解离,解离面的铅元素多以 Pb^{2+} 形式存在。张一兵^[31]建立了白铅矿和硫化铅矿物表面模型并进行吸附计算,结果表明,白铅矿表面上的Pb原子的反应活性要比方铅矿表面上的Pb低,同时,N和O原子比S和P原子更容易与白铅矿发生表面作用。

综上所述,目前要实现氧化铅矿石的有效分离还存在许多困难,其主要原因是氧化铅矿石表面疏水性差,使得其天然可浮性弱,加之其成分复杂,易生成次生氧化矿,且含有大量可溶性盐,泥化严重,矿石中不同药剂浮选条件不一,各阶段药剂之间干扰现象严重等。而目前许多能够获得高指标的浮选工艺则由于经济、技术等问题未能得到广泛使用。

2 氧化铅矿物浮选药剂

2.1 捕收剂

捕收剂可增强氧化铅矿物颗粒表面的疏水性,从而使其上浮。捕收剂的选择不仅要考虑其捕收效果,还要兼顾其使用环境与生产成本。氧化铅矿物的捕收剂主要有阴离子捕收剂、阳离子捕收剂、螯合捕收剂、两性捕收剂以及其他新型捕收剂等。

2.1.1 阴离子捕收剂

阴离子捕收剂包括羧酸类、烃基硫酸类、烃基磺酸类、烃基磷(膦)酸类、烃基砷(胂)类和烃基酸类等。其中,羧酸类捕收剂的应用最为普遍,对氧化铅矿石有着良好的浮选效果。氧化铅矿物浮选常用的阴离子捕收剂有黄药、乙硫氮、黑药、油酸等,其中黄药最为常用,其作用机理是捕收剂进入矿浆后发生解离,以捕收剂阴离子的形式吸附在矿物表面,从而增加矿物的疏水性,提高可浮性,促进浮选^[32]。王仁东等^[33]用乙硫氮和新型捕收剂LW13对云南某铅品位8.68%的低品位、深度氧化的复杂氧化铅矿石进行了浮选试验,获得了铅品位59.46%、回收率94.04%的铅精矿。Olivas S等^[34]以戊基钾黄药作为捕收剂、 Na_2S 和 NaHCO_3 作为调整剂,对白铅矿和铅矾做了相关试验研究,研究显示,铅矾浮选会比白铅矿浮选消耗更多的捕收剂, Na_2S 化学吸附在白铅矿和铅矾上,而 NaHCO_3 则只吸附在铅矾上,且白铅矿的 ξ 电位与pH值呈正相关关系,在pH=10的条件下,戊基钾黄药最适宜的用量为 $2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 。严小陵^[35]在浮选新平坑氧化铅矿石时发现,与常用的丁基黄药相比,仲辛基黄药的浮选效果更好且用量更少,仲丁基黄药不仅能提高浮选回收率,还可以降低水玻璃等调整剂的用量。Cases等人^[36]的氧化铅矿石浮选研究显示,脂肪酸类捕收剂有着良好的捕收性能,且在氧化铅矿物表面发生了化学吸附作用。也有研究表明用环己烷黑药浮选氧化铅矿物时效果更好^[37],如柴河铅锌选矿厂在氧化铅矿物的浮选生产中发现,对于微细粒氧化铅矿石,使用黑药作为浮选捕收剂的浮选效果好,其中环己烷黑药的效果最为突出。前苏联扎伊雷姆选矿厂^[38]在浮选氧化铅矿石的过程中发现,黄药和煤油混合使用时可以有效提高铅的回收率。

黄药作为白铅矿浮选最常用的阴离子捕收剂,主要分为高级黄药和低级黄药。Szczypa VJ等^[34]对阴离子捕收剂的浮选行为进行了详细的研究。结合大多数研究结论来看,捕收效果的影响因素主要是黄药烃链长度不同和结构不同两个方面。

(1)黄药烃链长度不同对白铅矿浮选的影响很大。曹飞等人^[39]利用密度泛函理论计算了一系列黄药捕收剂的电子结构和几何构型,研究结果表明,直链黄药(C1~C6)的碳链长度与其浮选性能呈正相关关系。在黄药同分异构体中。连接到烷基中的C原子和O原子的支链越多,捕收剂活性越强。沈同喜^[40]研究发现不同烃链长度的黄药对白铅矿的浮选效果有明显差异。

(2)黄药结构不同也会影响白铅矿的浮选。刘凤霞^[41]基于量子化学方法研究了黄药结构对白铅矿浮选的影响,研究发现,黄药烃链长度越长,其诱导效应

越强,基团的电负性越小,黄药分子极性基中硫原子上的电子密度增加,浮选效果得到增强。魏宗武等^[42]通过试验研究发现,在药剂用量相同的情况下,异构体黄药的捕收能力要优于正构体黄药。

2.1.2 阳离子捕收剂

阳离子捕收剂主要是胺类捕收剂。根据 A·A·阿布拉莫夫等人^[43]对矿物浮选中阳离子捕收剂作用机理的研究可知,本质上,浮选过程中在矿物表面形成的捕收剂吸附层是捕收剂离子与分子形成氢键和胺络合物,中和矿物表面的负电荷,使矿物表面疏水。这为捕收过程的物理吸附提供了合适的外部条件,即通过烃基之间的色散作用,形成半胶束、缔合物和胶束簇,从而促进矿物颗粒的浮选。氧化铅矿物的浮选中,常用的胺类捕收剂有十二胺、十八胺和混合胺等。张万忠^[44]证实十二胺对白铅矿和菱锌矿有一定的捕收能力,同时还发现,以十二胺为主要捕收剂、苯基丙二酸和苯乙基丙二酸为辅助捕收剂配合使用时,可有效提高白铅矿浮选指标,回收率达 91.06%。陈锦全等人^[45]研究发现,不同种类的胺类捕收剂都可以实现对氧化铅矿物的有效捕收,且将多种不同种类的胺混合使用,总用量为 100 g/t 时,对氧化铅矿物的捕收效果尤为显著。

2.1.3 螯合捕收剂

目前,常用于氧化铅矿物浮选的捕收剂,如黄药类、脂肪酸类等,存在捕收性能差、选择性低等缺点,而螯合捕收剂所具有的活性基团可以与矿物表面阳离子发生反应,并生成稳定的螯合物,因此,它们具有很高的稳定性和选择性,并逐渐应用于浮选工业中^[25]。孙广周等^[46]指出,羟肟酸作为螯合剂能与 Pb^{2+} 形成络合离子,可实现对氧化铅矿物的有效捕收。谭欣等人^[47]采用北京矿冶研究总院研制的螯合捕收剂 CF 对氧化铅矿物进行试验研究,结果表明,使用螯合捕收剂 CF 可以在自然 pH 条件下实现白铅矿浮选分离。朱永楷等人^[48]合成了一种新型螯合捕收剂 $\alpha-(3-苯基硫脲基) 烃基膦酸二苯酯$,并证实该药剂能高效、选择性地浮选白铅矿,获得较好的浮选指标。王祖旭^[49]研究了昆明冶金研究院研制的新型螯合捕收剂 C6402 和 C6403,并将 C6402、C6403、丁基黄药和丁铵黑药四种捕收剂对白铅矿的捕收效果加以比较,结果显示,新型螯合剂 C6402 和 C6403 的浮选指标更好,且可有效克服铅锌精矿的含铅问题。

2.1.4 两性捕收剂

两性捕收剂的官能团有阴离子、阳离子两种,其优点是水溶性好、耐低温以及选择性强。其作用机理是在矿物表面产生静电吸附和化学吸附,或与某些金属

离子发生螯合效应,从而实现矿物的浮选分离。两性捕收剂 AE-12^[50]属于烷基氨基酸型两性捕收剂,具有浮选速度快、起泡剂用量少的优点。在厂坝的氧化铅铅矿浮选流程中,将 AE-12 与水解聚丙烯腈溶液混匀使用,可获得与使用混合胺作为捕收剂相同的浮选指标。

2.1.5 其他捕收剂

新型捕收剂以复合类型捕收剂为主,针对性比较强。张心平^[51]使用新型捕收剂 PN 对云南某矿山的氧化矿进行浮选试验时发现,当 PN 用量为 40 g/t 时,铅粗选作业回收率达 21.80%,硫化铅矿物的回收率达 89.49%。张祥峰等^[52]使用自主研发的 OBF 捕收剂对西藏某高银难选氧化铅矿石进行工业试验,综合浮选指标较高,得到了铅品位 50.03% 的硫化铅精矿和铅品位 34.50% 的氧化铅精矿,铅的总回收率达到了 73.10%。王化军等^[53]深入研究了锡铁山氧化铅铅矿石的选矿工艺流程,发现当使用捕收剂 GS-1 与其他药剂联合浮选时,可获得铅品位为 45.3%、回收率为 72.5% 的铅精矿,经济效益较好。张祥峰等^[54]通过试验发现,采用 KAX(戊基钾黄药)和 DDA(十二烷基胺)摩尔比例为 3:1 的混合捕收剂时,其浮选指标比采用传统黄药、胺类捕收剂更优,且用量更低。

2.2 抑制剂

浮选过程中选择合适的抑制剂往往是获得高指标的关键。氧化铅矿石中常伴有碳酸钙、方解石、白云岩类脉石矿物^[55],在浮选过程中加入抑制剂可以增加脉石矿物的亲水性,降低其可浮性,从而实现与氧化铅矿物的浮选分离。通常用于浮选的抑制剂有聚丙烯酸、硫化钠、六偏磷酸钠、水玻璃、石灰、CMC、柴油等。

张心平^[51]等使用新型抑制剂 BD_1 、 BD_2 和六偏磷酸钠进行氧化铅矿石浮选,结果表明,方解石、石英等脉石矿物得到有效抑制,氧化铅矿物的浮选指标明显提高。孟宪毅等^[23]自行研制的调整剂 $MeAO_3$ 可改变氧化铅矿石中矿泥的性质,进而改善浮选条件,在一定程度上解决了贫铅富锌矿中氧化铅矿物的难选问题。叶雪均^[56]采用自主研发的 y-2 组合药剂作为抑制剂处理贫铅富锌的氧化矿石,降低了铅精矿中的二氧化硅含量,得到了铅品位为 44.31% 的铅精矿。陈建华等^[57]利用六偏磷酸钠作矿泥分散剂,以此来减少矿泥对氧化铅矿物浮选的影响。试验结果显示,在不脱泥的情况下进行浮选时,铅精矿品位可达 64.35%,铅浮选回收率超过 89%。黄宝光等^[58]将丁基铵黑药与己基黄药混合作为捕收剂,并利用水玻璃作为抑制剂进行工业试验研究,结果发现铅精矿中砷含量降至 0.76%,铅品位增加到 69.6%,铅的平均回收率大幅度提高到 86%。还有研究发现,当水玻璃用量大时,会

对硫化矿物产生抑制作用^[59]。水玻璃可以与碳酸盐和硅铝酸盐等脉石矿物相互作用,使其亲水性增强,降低可浮性,从而防止脉石矿物上浮^[60-63]。刘凤霞等人^[55]研究发现,当 pH 值为 9.5 时,可以增强 CMC 等抑制剂对易浮硅酸盐脉石矿物的抑制作用。柳彦昊等人^[64]将硅酸钠、CMC 和六偏磷酸钠 3 种抑制剂组合应用于浮选氧化铅矿物,也获得了良好的浮选指标。大量研究证明,与其他抑制剂相比,CMC 具有成本低、环境危害性小的优点^[49]。此外,GAO Z Y 等人^[65]研究发现,当 pH 值在 8~10 范围时,CMC 和六偏磷酸钠等抑制剂对氧化铅矿石中易浮硅酸盐脉石矿物的抑制效果将显著提高。胡彬^[66]在处理云南某性质复杂的氧化铅矿石时使用传统的硫化—黄药浮选法,发现用腐殖酸钠作为铁矿物抑制剂,可以得到铅品位 55.62%、回收率 75.45% 的铅精矿。饶强坚^[67]针对某难选铅锌矿嵌布粒度细、氧化率高等特点,在弱碱性矿浆条件下,以硫酸锌和亚硫酸钠为抑制剂,黑药为捕收剂,实现了对铅矿物的捕收。

2.3 硫化剂

氧化铅矿物的可浮性较差,难以采用捕收剂直接捕收。对于氧化铅矿物的浮选分离,先硫化后再浮选是目前的主要研究方向。最常用的硫化剂是硫化钠,其次为硫化氢钠、多硫化钠、硫化钾、硫化钡等^[68],此外还有硫磺等其他类型的硫化剂^[34]。

硫化钠(Na_2S)是氧化矿物浮选中最常用的一种硫化剂,它可以作为大多数硫化矿的抑制剂和有色金属氧化矿物的强硫化剂。陈经华等^[69]考察硫化钠的作用效果时发现,当使用乙基黄药作捕收剂时,加入一定硫化钠不仅能显著降低乙基黄药的用量,还可以提高白铅矿的回收率。罗进^[70]认为,在氧化铅矿石的硫化过程中硫化钠的用量很关键,硫化钠用量过大或过小都不利于氧化铅矿物的浮选,除了适宜的用量外,还需要有一定的起始浓度,这样硫化—浮选才能取得更好的效果。硫氢化钠(NaHS)也被广泛用作硫化剂,迈步拉登选厂^[71]使用硫化钠作为硫化剂,但用量高,矿浆 pH 高,不利于浮选,改用硫氢化钠(NaHS)作为硫化剂,用量减少了 18%,pH 值也得以降低。朱国庆等^[72]选择氧化铅矿物新型硫化剂 SS-01 对吐鲁番某难选氧化铅矿石进行浮选,与硫化钠对比发现,粗选时使用 SS-01 效果更佳,精矿铅品位升高了 1 百分点,在再磨条件下使用 SS-01 使精矿铅品位和回收率分别提高了 2 和 3 百分点。毛益林^[73]通过试验研究发现, NH_4Cl 与硫化剂 EMS-3 混用可以提高硫化效率,进而改善浮选效果,使铅精矿品位提高 2 百分点,还可以回收伴生金属,达到了资源综合回收利用的目的。

3 直接浮选法

直接浮选法和硫化浮选法是浮选氧化铅矿物的两

类方法。直接浮选法是不添加硫化剂对氧化铅矿物进行表面改性,直接添加捕收剂浮选氧化铅矿物的方法,其优点是无需进行硫化处理、操作流程简单,缺点是对脉石矿物复杂的矿石分选能力差。螯合剂法和脂肪酸法是直接浮选氧化铅矿物的两种常用方法。

3.1 螯合捕收剂直接浮选

螯合剂法的浮选机理为:具有两个或两个以上基团的螯合剂与矿物表面或矿浆溶液中的目标金属离子反应生成疏水性的环状金属螯合物,从而使目标金属疏水上浮。此法利用螯合剂的高选择性,同时辅以抑制剂使目标金属更好地与脉石矿物分离。螯合剂则是实现直接浮选的关键药剂,其优点是捕收能力强,选择性好。常用于浮选氧化铅矿物的螯合剂有 8-羟基喹啉、CF、C6403、巯基苯并噻唑和 α -(3-苯基硫脲基)烷基膦酸二苯酯等。

使用螯合捕收剂直接浮选氧化铅矿物的难点在于氧化铅矿物表面疏水性弱,使得螯合捕收剂与矿物表面的有效作用位点少,难以使矿物疏水上浮,因而选择高效的螯合剂以捕收目标矿物并提高生成的金属螯合物的疏水性成为浮选关键。8-羟基喹啉能与未经硫化处理的白铅矿表面发生作用,生成疏水的金属螯合物,而对白铅矿的脉石矿物石英的螯合作用低,故可用于直接浮选白铅矿^[12]。北京矿冶研究总院自主研发的螯合剂 CF^[48],在自然 pH 矿浆条件下可高效捕收白铅矿。当 pH 值为 7.5~8.5 时,白铅矿的回收率约为 81%。针对螯合剂 CF 直接浮选白铅矿时对脉石矿物的分离效果较差的问题,谭欣^[48]等选用六偏磷酸钠和硫酸锌盐化水玻璃作联合抑制剂,很好地抑制了方解石、白云石和褐铁矿的上浮,取得了良好效果。

螯合捕收剂因造价昂贵而未能实现大规模工业化应用,而使用活化剂以降低螯合捕收剂用量则是解决这一问题的有效方法。谭欣等^[48]选用 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 为活化剂,使捕收剂 CF 的用量从 $2.90 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 下降为 $1.29 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$,使用上述联合抑制剂,经一次选别,白铅矿的回收率为 84.11%,分离效率为 81.16%,不仅有效回收了铅且降低了选别成本。昆明冶金研究院研制的新型螯合捕收剂 C6403 对铅离子和铜离子等重金属离子有较高的选择性,而对锌离子的捕收能力弱,可有效分离铅锌。王祖旭^[49]使用这一新型螯合捕收剂很好地解决了云南某铅锌矿精矿铅锌互含高的问题。Marabini^[74]考察了螯合剂巯基苯并噻唑对白铅矿的直接浮选能力,其浮选结果表明,巯基苯并噻唑不仅与白铅矿表面的铅离子发生反应,形成稳定的金属螯合物,还因为其自身拥有较长的烃链,使得生成的金属螯合物具有强疏水性,更易附着于气泡上,从而实现矿物的浮选分离。朱永楷^[47]研究发现,矿浆 pH 值对新型螯合剂 α -(3-苯基硫脲基)烷基膦酸二苯酯的

捕收性能有很大影响,当 pH 值为 7~9 时,该螯合剂可最大程度地使白铅矿疏水上浮,此时白铅矿的回收率为 93%,但该螯合剂对石英等脉石矿物的选择性低,需搭配焦性末食子酸作抑制剂,此时白铅矿的回收率仍能达到 90%。

综上所述,螯合捕收剂用于直接浮选氧化铅矿物的优点是选择性高,稳定性好,但也存在因缺少长烃链而疏水性较差和生产成本高等不足,往后的相关研究可在降低螯合剂生产成本,配合活化剂以降低其用量,增加烃链长度以提高生成螯合物的疏水性等方面进行。

3.2 脂肪酸捕收剂直接浮选

脂肪酸常用于浮选硅酸盐类、磷酸盐类矿物及其他一些氧化矿物,也可用于反浮选,去除矿石中的碳酸盐脉石矿物,提高浮选精矿品位。常见的脂肪酸类捕收剂有油酸、油酸钙、氧化石蜡皂和环烷酸等。其浮选机理为:脂肪酸类捕收剂进入矿浆后,其中的羧基离子与矿物表面的金属离子发生化学吸附,从而使得矿物的表面性质发生改变,进而实现目标矿物疏水上浮。因此,脂肪酸捕收剂通常用于含离子键的氧化矿物的浮选分离。

由于脂肪酸类捕收剂的浮选特性,当使用脂肪酸法浮选氧化铅矿物时,往往需配合抑制剂使用,以解决脉石矿物难以去除的问题。王福良^[75]在白铅矿浮选分离试验中选用油酸作捕收剂直接浮选白铅矿,当油酸用量为 18.75 mg/L、pH 值为 9~11 时,油酸能有效捕收白铅矿,但当矿浆 pH 值大于 11 时,白铅矿的回收率出现急速下降,当 pH 值为 12 时,白铅矿基本不可浮选,从其试验结果可以看出,pH 值对油酸捕收白铅矿能力的影响十分显著。

脂肪酸因其合成简单、成本低廉、原料来源广泛等优点而具有优势。但由于脂肪酸类捕收剂在浮选铅的同时,分离其脉石矿物存在较大困难,故脂肪酸浮选法至今未能在工业上广泛应用。

4 硫化—浮选法

氧化铅矿物的脉石矿物主要为石灰石、白云石、石英及黏土等碳酸盐类、硅酸盐类矿物。而当以钙质脉石矿物为主时,其浮选一直是一个难以解决的复杂问题^[76]。目前,硫化—浮选法是处理氧化铅矿物时最常见、也最经济可行的工艺方法,同时也是唯一应用于工业的浮选技术。氧化铅矿物的天然可浮性差,直接使用捕收剂浮选较为麻烦。虽然增大捕收剂的用量可以获得较好的可浮性,但此时捕收剂的用量大、成本高,经济效益较低。而添加硫化剂后,目的矿物的表面特性发生改变,更有利于捕收剂吸附作用,使用较低用量的捕收剂便能获得理想的可浮性^[77]。因此,硫化过程

是浮选氧化铅矿物的关键步骤。氧化铅矿物常见的硫化方法有机械硫化、水热硫化、煅烧硫化和表面硫化等。其中,机械硫化技术通过机械力的作用改变物料结构和物理化学性质,从而诱发物料与硫化剂之间发生硫化反应。水热硫化是在高温高压下,硫与水进行歧化反应的同时,氧化矿物中的金属以离子形式进入溶液体系中,并快速地与歧化反应生成的硫离子结合形成金属硫化物。煅烧硫化是在惰性气体或还原性气氛下,使用元素硫、黄铁矿等为硫化剂在煅烧条件下将金属氧化矿物转化为人造硫化矿物的一种方法。表面硫化则是在矿浆中添加硫化剂从而改变矿物表面性质的一种方法^[78]。虽然机械硫化、水热硫化和煅烧硫化的硫化程度较高,但其能耗大,工艺复杂,操作困难,对设备要求高,污染也大,故应用较少。表面硫化法的硫化程度虽然低于其他硫化方法,但其反应温和,无需特殊的设备,且耗能小,污染低。因此,尽管存在一些不足,但表面硫化法仍是处理天然氧化铅矿石最经济可行的方法。表面硫化处理所使用的硫化剂一般有硫化钠、硫氢化钠以及多硫化钠。其中,硫化钠的应用范围最广^[79]。

4.1 硫化法与机理

氧化铅矿物表面具有很强的极性,因而具有很强的亲水性。当它进入矿浆时,其表面产生较厚的水化膜,使黄药难以在其表面吸附发生疏水作用,进而不易浮起。且氧化铅矿物溶解度高达 7×10^{-14} ,在接触水时,铅离子就由矿物晶体释放到矿浆水溶液中,这将造成矿物表面的电荷不平衡,而释放出的铅离子也会消耗后期浮选过程中所加入的化学药剂,从而提高生产成本,另外,矿物表面生成的疏水性黄原酸铅物质也会由于白铅矿自身的溶解而脱落,从而难以提高矿物表面疏水性和可浮性。基于这些问题,学者们想出了首先改变氧化铅矿物表面性质,从而使其易于浮选的方法,硫化钠、硫氢化钠和多硫化钠等硫化剂就常用于对白铅矿表面进行硫化预处理,进而提高可浮性。研究人员对硫化剂的选择做了大量的研究。硫化钠因其效果显著、价格低廉而在生产实践中得到广泛应用。硫化钠浮选白铅矿的反应方程式如下:



Marabini A. M. 等^[76]利用红外光谱和 X 射线光电子能谱研究了白铅矿浮选过程中硫化剂和捕收剂之间的相互影响,结果发现,在浮选过程中碳酸盐和 H_2O 同时存在于白铅矿表面。加入硫化钠后,白铅矿表面将覆盖一层 PbS 薄膜,可以有效降低物理吸附水量。陈经华等人^[80]利用 XPS、XRD 和 SEM 技术研究了经过硫化预处理后的白铅矿表面,并通过比较添加硫化钠和不添加硫化钠时其可浮性的变化,得出适量的硫化钠对白铅矿有一定的活化效应,且能显著降低捕收

剂的消耗量。同时,该研究成果还证实,反应过程中所生成的 PbS 覆膜也能起到活化白铅矿的作用。

4.2 硫化存在的问题

4.2.1 硫化理论尚不明确

硫化剂有两个重要作用:一是沉淀矿浆中大量溶解的铅离子从而减少捕收剂的用量;二是在氧化铅矿物表面生成一层硫化铅薄膜,使氧化铅矿物表面更疏水,并且更容易与捕收剂发生作用。其中,第二个作用是硫化剂可以活化氧化铅矿物并进行浮选的根本原因,这是广大科研工作者的共识。但关于硫化剂与氧化铅矿物的作用方式尚存在争议,一种观点认为是化学吸附作用,另一种观点认为是离子交换作用,还有人认为这是二者共同作用的结果^[81]。

刘殿文等^[82]认为,氧化铅矿物的硫化过程是一种固相被另一种固相代替的相变过程。而以往的种种观点仅从化学吸附的角度考虑,因而与实际现象有偏差。就“离子交换”的观点而言,部分研究只是简单地把硫化反应看作是氧化铅矿物表面的络阴离子与硫离子间的交换,这忽略了硫化产物是具有体相结构的独立相。总而言之,以往的硫化理论并没有形成对氧化铅矿物硫化机理统一而深刻的认识。

4.2.2 硫化技术存在缺陷

目前在氧化铅矿石的硫化—浮选中所能应用的硫化技术都存在着各自的缺陷与不足^[83],如机械硫化在硫化过程中所产生的硫化铅薄膜存在一定的晶格缺陷,甚至是晶格畸变,这会影响其晶体结构,从而影响捕收剂的捕收,而且在硫化过程中所应用的硫化介质也会对其可浮性产生影响^[84];此外,机械硫化和水热硫化所生成的硫化产物都有粒度小、捕收不易等问题^[85-86];焙烧硫化虽然改善了晶体结构的问题,但其成本高,环境污染大。表面硫化是应用最为广泛的硫化技术,相较于上述几种硫化技术有流程简单、操作方便、成本低等优势,但也存在着硫化效率低、硫化产物在搅拌过程中易脱落致使金属回收效率不理想等问题^[87-89]。

4.3 硫化剂研究进展

氧化铅矿物的硫化过程实质上是一个化学反应,对于化学反应来说,温度在很多情况下都是重要的影响因素,加温有助于提升化学反应速率,但常温进行也有化学反应体系稳定、节约成本等优点。Stachurski. J 等^[34]对含有 Zn 2.95%、Pb 0.75% 的白铅矿尾矿,在经过 300~450 ℃ 的热处理后,白铅矿的浮选效果可以达到最佳。Chen 等^[90]通过 X 射线衍射、扫描电子显微镜和连续萃取试验研究了 Pb⁺ 离子的吸附行为以及与

其他离子竞争的影响,发现温度和结构对其吸附效果有较大影响。魏宗武等^[91]研究表明,硫化剂在白铅矿表面作用时间不足时,白铅矿表面所形成的硫化膜就不够完整,这会影响捕收剂的捕收效果,降低浮选指标;当作用时间过长时,溶液中的硫化钠又易氧化析出元素硫或氧化成硫酸钠,结果表明硫化时间为 5 min 时,白铅矿的浮选效果最佳。赵文迪等^[92]研究表明,随着硫化钠的用量逐步提高,铅精矿中的铅品位与平均回收率整体呈现上升趋势。不添加硫化钠时,铅精矿中铅品位为 41.52%,而平均回收率仅 27.53%;当硫化钠用量约为 3 333 g/t 时,平均铅品位达到了 56.73%,平均回收率为 81.94%,回收率几乎是原来的三倍以上;但当硫化钠用量大于 3 333 g/t 时,精矿铅品位先下降后缓慢上升,故综合考虑,铅浮选最合理的硫化钠用量应为 3 333 g/t。Cao 等人^[93]也指出硫化钠的用量必须严格控制,因为较高的硫化钠用量会起到抑制剂的作用,并阻碍捕收剂在矿物表面上吸附。Ma 等人^[94]研究显示,当 pH 值超过一定限度后,即使增加捕收剂用量,浮选效率仍会降低。葛宝亮等^[95]研究表明,在 pH 值小于 7.0 时,硫化后白铅矿的回收率随 S/PbCO₃ 比值的增加而增加,当 pH 值大于 7.0 时,硫化后白铅矿的回收率随 S/PbCO₃ 比值的增大而降低。结果表明,最适宜硫化—黄药法浮选白铅矿的 pH 值为 6~7。

虽然国内外的科研人员已经对各种硫化技术开展了大量深入研究,但是这些技术仍然存在着各自的缺点,即使是最常见、最经济的表面硫化技术也存在着硫化效果差、硫化产品在搅拌过程中很容易剥落致使金属回收不理想等缺陷。鉴于此,一些学者提出了表面强化硫化技术^[96]。

铵盐和氯离子强化硫化技术在白铅矿浮选中有多研究。铵盐常与硫化钠同时添加或者在硫化钠之前加入矿浆对矿物进行活化,其活化作用主要表现在:疏水作用、催化作用和稳定作用。曾鹏等^[97]研究发现磷酸乙二胺可以选择性地溶解白铅矿,在白铅矿硫化过程中添加一定量的磷酸乙二胺,可以起到增大反应接触面积、提高反应效率、缩短反应时间的效果。沈同喜^[40]对磷酸乙二胺、硫酸铵强化白铅矿的硫化过程及其机理进行了研究,结果表明,磷酸乙二胺和硫化铵对白铅矿的硫化过程有强化作用,使白铅矿在比较宽泛的 pH 范围内获得理想的浮选回收率,而且可以减少硫化剂和捕收剂的用量。丰奇成等^[29]运用密度泛函理论、溶液化学计算方法,对白铅矿结晶、表面电子构成规律与特性、白铅矿的溶解组分与水溶液中铅离子分配变化规律等开展了系列研究,并利用自动电位变化检测、XRD 检测、SEM-EDS 和 XPS 表面分析以及 DFT 等方式,对比研究了氯离子预处理前后白铅矿表面的硫化效应,结果表明,氯离子对白铅矿的强化硫化

作用在于其增加了矿物表面活性位点的数量,同时还提高了成键原子的反应活性,从而提高了矿物表面的硫化效果,进而改善白铅矿的可浮性。

硫化—黄药浮选法是目前浮选氧化铅矿物最常用最经济可行的一种工艺,已被广泛应用于工业实践。随着相关学者们的不断深入研究,其理论研究也不断完善。但在实际运用中仍存在着硫化剂用量大、捕收效率不高等问题,未来应加强新型硫化剂和高效捕收剂等方面的研究。

5 结论及展望

近年来,氧化铅矿物的浮选药剂及浮选工艺得到了广泛的研究并均取得了一定成果。但由于氧化铅矿石自身特性以及选别工艺的可行性差、经济成本高等原因,许多研究成果尚停留在实验室阶段而未能得到广泛应用。

目前氧化铅矿物特别是白铅矿的浮选分离技术还未有较大突破,工业上仍以硫化—黄药浮选法为主。氧化铅矿物的强化硫化技术虽具有更明显的优势,但未得到广泛应用,其作用机理也有待进一步研究。未来可加强对硫化法的理论研究、探索更清洁高效的强化硫化剂与硫化技术方法,以期克服氧化铅矿石产业化过程中出现的生产过程复杂、能耗大、污染大等问题。

直接浮选法操作流程简单,但对脉石矿物的选择性较差。常用的直接浮选法,如螯合剂法虽然具有选择性好、稳定性高的优点,但也存在螯合产物疏水性较差和螯合剂生产成本高等不足,今后的相关研究可往研发新型螯合捕收剂、降低螯合剂生产成本、配合活化剂以降低用量、增加烃链长度以提高生成螯合物的疏水性等方向进行。

硫化过程是氧化铅矿物硫化—浮选的重要环节,以往的硫化理论存在着明显不足,这在一定程度上制约了氧化铅矿物硫化—浮选的发展,也有观点提出氧化铅矿物的硫化是通过矿物—溶液界面耦合的溶解—沉淀机理实现的^[83]。但未得到广泛认可,未来可加强这一方面的研究。

目前氧化铅矿物的浮选机理仍存在一定争议,未来可借助交叉学科的发展,结合量子化学计算等方法来探索浮选药剂与矿物表面的相互作用过程,探究不同类型浮选药剂对氧化铅矿物浮选的作用机理,从而为更好地研发新型、高效、清洁的浮选药剂提供理论指导。

参考文献:

[1] O'CONNOR D, HOU D, YE J, et al. Lead – based paint remains a major public health concern; A critical review of global production, trade, use, exposure, health risk, and implications[J]. *Environment International*, 2018, 121(Pt1): 85 – 101.

[2] 李新,康欣宇,林靖,等. 中国铅资源流动及其循环效率[J]. *资源科学*, 2021, 43(3): 535 – 545.

LI X, KANG X Y, LIN J, et al. Lead resource flow and cycle efficiency in China [J]. *Resource Science*, 2021, 43(3): 535 – 545

[3] 顾佳妮,张新元,韩九曦,等. 全球铅矿资源形势及中国铅资源发展[J]. *中国矿业*, 2017, 26(2): 16 – 20 + 44.

GU J N, ZHANG X Y, HAN J X. et al. Global lead resources situation and China's lead resources development [J]. *China Mining*, 2017, 26(2): 16 – 20 + 44.

[4] 刘晓,张宇,王楠,等. 我国铅锌矿资源现状及其发展对策研究[J]. *中国矿业*, 2015, 24(s1): 6 – 9.

LIU X, ZHANG Y, WANG N, et al. Study on the current situation and development countermeasures of lead – zinc resources in China[J]. *China Mining*, 2015, 24(s1): 6 – 9.

[5] YU. MIKHLIN, A. KUKLINSKIY, E. MIKHLINA, 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.

[6] 陈军,卫亚儒,胡聪,等. 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.

CHEN J, WEI Y R, HU C, et al. Current situation and latest progress of beneficiation of lead zinc oxide ore [J]. *China Mine Engineering*, 2015, 44(2): 19 – 23.

[7] 兰志强,蓝卓越,张瑞福. 氧化铅锌矿利用工艺技术研究进展[J]. *矿产综合利用*, 2015(5): 8 – 12.

LAN Z Q, LAN Z Y, ZHANG Q F. Research progress on utilization technology of lead zinc oxide ore [J]. *Comprehensive Utilization of Mineral Resources*, 2015(5): 8 – 12.

[8] BOLAN, SHIV, et al. Gut microbes modulate bioaccessibility of lead in soil[J]. *Chemosphere*, 2021, 270: 128657.

[9] LEQUIEN, FLORENCE, et al. The corrosion mechanism initiation of a 75Sn – 25Pb coating on a low – carbon steel sample in HCl environments [J]. *Materials and Corrosion*, 2021, 72(9): 1488 – 1505.

[10] DE SEAUVÉ, THÉA, et al. Continuous wave laser thermal restoration of oxidized lead – based pigments in mural paintings[J]. *Applied Physics B*, 2021, 127(12): 1 – 11.

[11] 王福良,孙传尧. 利用分子力学分析黄药捕收剂浮选未活化白铅矿的浮选行为[J]. *国外金属矿选矿*, 2008(6): 25 – 27 + 31.

WANG F L, SUN C Y. Molecular mechanics analysis of flotation behavior of inactive galena by xanthate collector [J]. *Foreign Metal Ore Beneficiation*, 2008(6): 25 – 27 + 31.

[12] 王涵,文书明,李尧,等. 氧化铅矿浮选研究现状[J]. *矿产保护与利用*, 2018(1): 133 – 139.

WANG H, WEN S M, LI Y, et al. Research status of flotation of lead oxide ore [J]. *Conservation and Utilization of Mine Resources*, 2018(1): 133 – 139.

[13] 贾江平. 铅氧化物纳米线的性质及其相变研究[D]. 长沙:湖南师范大学, 2018.

JIA J P. Properties and their phase transition studies of lead – oxide nanowires [D]. Changsha: Hunan Normal University, 2018.

[14] TIAN M, HU Y, SUN W. Study on the mechanism and application of a novel collector – complexes in cassiterite flotation[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, 522: 635 – 641.

[15] 陈军,卫亚儒,胡聪,等. 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.

CHEN J, WEI Y, HU C, et al. Current status and latest progress of lead zinc oxide [J]. *China Mining Engineering*, 2015, 44(2): 19 – 23.

[16] LEQUIEN F, MOINE G, LEQUIEN A, et al. The corrosion mechanism initiation of a 75Sn – 25Pb coating on a low – carbon steel sample in HCl environments[J]. *Materials and Corrosion*, 2021, 72(9): 1488 – 1505.

[17] LIU C, ZHANG W, SONG S, et al. A novel insight of the effect of sodium chloride on the sulfidization flotation of cerussite [J]. *Powder Technology*, 2019, 344: 103 – 107.

[18] MATEVELLIOLU N A, YEKELER M. Beneficiation of oxidized lead – zinc ores by flotation using different chemicals and test conditions

- [J]. Journal of Mining Science, 2019, 55(2): 327–332.
- [19] 宋凯伟, 李佳磊, 蔡锦鹏, 等. 典型氧化铜铅锌矿物浮选的表面硫化研究进展[J]. 化工进展, 2018, 37(9): 3618–3628.
- SONG K W, LI J L, CAI J P, et al. Research progress of surface vulcanization in flotation of typical copper oxide lead zinc minerals[J]. Progress in chemical industry, 2018, 37(9): 3618–3628.
- [20] 刘军. 氧化铅锌矿的浮选[J]. 矿业快报, 2006(10): 26–29.
- LIU J. Flotation of lead–zinc oxide ore[J]. Mining Express, 2006(10): 26–29.
- [21] 闫朋, 赵光洲, 蒲锋, 等. 青海玛温根矿区氧化铅银矿工艺矿物学特性及分析研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2019, 38(3): 390–398.
- YAN P, ZHAO G Z, PU F, et al. Technological mineralogical characteristics and analysis of lead silver oxide ore in mawengen mining area, Qinghai[J]. Journal of rock mineralogy, 2019, 38(3): 390–398.
- [22] 谢丹丹. 四川会理难选氧化铅锌矿选矿试验研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2018.
- XIE D D. Study on mineral processing of lead and zinc oxide mine in Sichuan Province[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2018.
- [23] 孟毅毅, 李玲, 王志江. 富含褐铁矿类型的银铅氧化矿选矿工艺研究[J]. 有色金属(选矿部分), 1996(1): 6–8.
- MENG X Y, LI L, WANG Z J. Study on concentration process of silver lead oxide rich in lmonite[J]. Non–ferrous metals (beneficiated part), 1996(1): 6–8.
- [24] 孙瑞, 谢海云, 田小松, 等. 氧化铅矿的硫化浮选试验研究[J]. 矿冶, 2019, 28(4): 51–55+74.
- SUN R, XIE H Y, TIAN X S, et al. Experimental study on sulfide flotation of lead oxide ore[J]. Mining and metallurgy, 2019, 28(4): 51–55+74.
- [25] GRUNINGER H, LIU Z, BRAUCKMANN J O, et al. Hydroxyl defects and oxide vacancies within ringwoodite—toward understanding the defect chemistry of spinel–type oxides[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2020, 124(22): 12001–12009.
- [26] ELIZONDO–ALVAREZ M A, URIBE–SALAS A, BELLO–TEODORO S. Comparative study of the interaction mechanisms between galena, cerussite and anglesite with benzohydroxamate and octanohydroxamate in aqueous solution[J]. Minerals Engineering, 2022, 176: 107355.
- [27] 高志勇. 三种含钙矿物晶体各向异性与浮选行为关系的研究基础[D]. 长沙: 中南大学, 2013.
- GAO Z Y. Research basis for the relationship between anisotropy and flotation behavior of three calcium–containing mineral crystals[D]. Changsha: Central South University, 2013.
- [28] FENG Q, WEN S, ZHAO W, et al. A novel method for improving cerussitesulfidization[J]. International Journal of Minerals Metallurgy & Materials, 2016, 23(6): 609–617.
- [29] 丰奇成. 白铅矿氯离子强化硫化浮选试验及机理研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2017.
- FENG Q C. Test and mechanism study of chloride ion in white lead ore[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2017.
- [30] 梁冬云, 张志雄, 许志华. 白铅矿、菱锌矿晶体化学性质与硫化行为[J]. 广东有色金属学报, 1992(2): 83–88.
- LIANG D Y, ZHANG Z X, XU Z H. Chemical properties and vulcanation behavior of white lead ore and diamond zinc ore crystals[J]. Guangdong Journal of Nonferrous Metals, 1992(2): 83–88.
- [31] 张一兵. 铁铅锌硫化矿物和氧化矿物的电子结构差异及表面吸附性能研究[D]. 南宁: 广西大学, 2018.
- ZHANG Y B. Study on the electronic structure differences and surface adsorption properties of iron–lead–zinc sulfide minerals and oxide minerals[D]. Nanning: Guangxi University, 2018.
- [32] 卜显忠, 陈瑶. 我国氧化铅锌矿石选矿技术研究进展[J]. 金属矿山, 2019(7): 118–123.
- BU X Z, CHEN Y. Research progress on beneficiation technology of lead–zinc oxide ores in China[J]. Metal mines, 2019(7): 118–123.
- [33] 王仁东, 李振典, 杨小峰. 云南某氧化铅矿的浮选试验研究[J]. 矿产保护与利用, 2009(2): 30–32.
- WANG R D, LI Z D, YANG X F. Experimental study on flotation of a lead oxide ore in Yunnan[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2009(2): 30–32.
- [34] 谭欣, 李长根. 国内外氧化铅锌矿浮选研究进展(I) [J]. 国外金属矿选矿, 2000(3): 7–14.
- TAN X, LI C G. Research progress of lead–zinc oxide flotation at home and abroad [J]. Foreign metal ore dressing, 2000(3): 7–14.
- [35] 严小陵. 仲辛基黄药在氧化铅锌矿石浮选中的应用[J]. 云南冶金, 1976(5): 22–29.
- YAN X L. Application of zhongoctyl xanthate in flotation of lead–zinc oxide ore[J]. Yunnan metallurgy, 1976(5): 22–29.
- [36] FILIPPOV L O, SEVEROV V V, FILIPPOVA I V. An overview of the beneficiation of iron ores via reverse cationic flotation[J]. International Journal of Mineral Processing, 2014, 127: 62–69.
- [37] 有色金属选矿情报: 选矿药剂专集[M]. 北京: 冶金工业部有色金属情报网, 1981.
- Nonferrous metal beneficiation information; special collection of beneficiation reagents[M]. Beijing: nonferrous metals information network of the Ministry of metallurgical industry, 1981.
- [38] 吴文丽. 氧化铅锌矿浮选药剂的研究现状[J]. 金属矿山, 2010(9): 63–67+70.
- WU W L. Research status of flotation reagent for lead zinc oxide ore[J]. Metal mine, 2010(9): 63–67+70.
- [39] 曹飞, 孙传尧, 王化军, 等. 烃基结构对黄药捕收剂浮选性能的影响[J]. 北京科技大学学报, 2014, 36(12): 1590–1592.
- CAO F, SUN C Y, WANG H J, et al. Effect of hydrocarbon structure on flotation performance of xanthate collector[J]. Journal of Beijing University of science and technology, 2014, 36(12): 1590–1592.
- [40] 沈同喜. 氧化铅矿硫化浮选强化技术研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2013.
- SHEN T X. Study on strengthening technology of sulfide flotation of lead oxide ore[D]. Ganzhou: Jiangxi University of technology, 2013.
- [41] 刘凤霞. 氧化铅浮选黄药分子结构与性能研究[D]. 南宁: 广西大学, 2007.
- LIU F X. Study on molecular structure and properties of xanthate in lead oxide flotation[D]. Nanning: Guangxi University, 2007.
- [42] 魏宗武, 陈晔. 黄药体系 中白铅矿的浮选行为研究[J]. 江西有色金属, 2008, 22(1): 20–21.
- WEI Z W, CHEN Y. Study on flotation behavior of galena in xanthate system[J]. Jiangxi Nonferrous Metals, 2008, 22(1): 20–21.
- [43] A·A·阿布拉莫夫, 李长根, 崔洪山. 矿物浮选中阳离子捕收剂作用机理的理论基础和规律性[J]. 国外金属矿选矿, 2007, 44(8): 5.
- A·A·ABRAMOV, LI C G, CUI H S. Theoretical basis and regularity of action mechanism of cationic collector in mineral flotation[J]. Foreign Metal Ore Dressing, 2007, 44(8): 5.
- [44] 张万忠. 白铅矿和菱锌矿的辅助捕收剂研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2018, 9.
- ZHANG W Z. Study on auxiliary collectors of galena and smithsonite[D]. Shenyang: Northeast University, 2018, 9.
- [45] 陈锦全, 周德炎, 魏宗武, 等. 高铁泥化氧化铅锌矿的浮选试验研究[J]. 矿业研究与开发, 2007(5): 50–51.
- CHEN J Q, ZHOU D Y, Wei Z W, et al. Flotation test of high–speed lead zinc oxide ore[J]. Mining Research and Development, 2007(5): 50–51.
- [46] 孙广周, 王德英, 罗兴, 等. 新型组合捕收剂浮选氧化铅矿试验研究[J]. 矿产保护与利用, 2012(1): 26–29.
- SUN G Z, WANG D Y, LUO X, et al. Experimental study on flotation of lead oxide ore with a new combined collector[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2012(1): 26–29.
- [47] 谭欣, 李长根. 以 CF 为捕收剂氧化铅锌矿浮选新方法[J]. 有色金

- 属,2002,54(4):86-94.
- TAN X, LI C G. A new flotation method of oxidized lead zinc ore with CF as collector [J]. *Nonferrous Metals*, 2002, 54(4): 86-94.
- [48] 朱永楷,孙传尧,吴卫国.一种新型捕收剂对白铅矿和方解石与石英的捕收性能[J]. *有色金属*,2006,58(3):77-80.
- ZHU Y K, SUN C Y, WU W G. Collection performance of a new collector for galena, calcite and quartz [J]. *Nonferrous Metals*, 2006,58(3): 77-80.
- [49] 王祖旭.用新型螯合捕收剂分选云南某氧化铅锌矿石[J]. *金属矿山*,2014(7):89-93.
- WANG Z X. Separation of a lead-zinc oxide ore in Yunnan with a new chelating collector[J]. *Metal Mine*, 2014(7): 89-93.
- [50] 王桂明,王力生.两性捕收剂 AE-12 及水解聚丙烯腈浮选氧化铅锌矿石[J]. *有色金属(选矿部分)*,1983(5):40-45.
- WANG G M, WANG L S. Flotation of oxidized lead-zinc ore with amphoteric collector ae-12 and hydrolyzed polyacrylonitrile [J]. *Nonferrous Metals (mineral processing)*, 1983(5): 40-45.
- [51] 张心平.氧化铅锌矿石浮选新药剂的应用研究[J]. *矿冶*,1996(3):40-45.
- ZHANG X P. Application of new flotation reagent for lead zinc oxide ore [J]. *Mining and Metallurgy*, 1996(3): 40-45.
- [52] 张祥峰,孙伟,刘润清,等.西藏某难选氧化铅矿浮选试验研究[J]. *矿冶工程*,2015,35(5):35-38.
- ZHANG X F, SUN W, LIU R Q, et al. Study on flotation test of a difficult lead oxide mine in Tibet [J]. *Mining and Metallurgy Engineering*, 2015, 35(5): 35-38.
- [53] 王化军,吴砚红,张强.锡铁山氧化铅锌矿选矿工艺研究[J]. *有色金属*,2002(6):4-6.
- WANG H J, WU Y H, ZHANG Q. Study on Beneficiation Technology of Xitishan lead zinc oxide ore [J]. *Nonferrous Metals*, 2002(6): 4-6.
- [54] 张祥峰,孙伟.阴阳离子混合捕收剂对异极矿的浮选作用及机理[J]. *中国有色金属学报*,2014(2):499-505.
- ZHANG X F, SUN W. Flotation action and mechanism of mixed trap on heterogeneous ore [J]. *Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2014(2): 499-505.
- [55] 刘凤霞,陈建华,魏宗武.氧化铅矿浮选研究进展[J]. *矿产保护与利用*,2008(1):48-55.
- LIU F X, CHEN J H, WEI Z W. Progress in flotation of lead oxide ore [J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2008(1): 48-55.
- [56] 叶雪均.难选氧化铅锌矿石选矿试验研究[J]. *有色金属(选矿部分)*,2001(2):1-5.
- Ye X J. Study on beneficiating of lead zinc oxide ore [J]. *Nonferrous Metals (concentrator part)*, 2001(2): 1-5.
- [57] 陈建华,龙秋容,金锐,等.云南兰坪氧化铅矿强化分散浮选试验研究[J]. *金属矿山*,2008(9):51-53.
- CHEN J H, LONG Q R, JIN R, et al. Experimental study on enhanced dispersion flotation of Lanping lead oxide ore in Yunnan [J]. *Metal Mines*, 2008(9): 51-53.
- [58] 黄宝光.铅精矿降砷试验与生产实践[J]. *广东有色金属*,1997(2):17-19.
- HUANG B G. Arsenic reduction test and production practice of lead concentrate [J]. *Guangdong Nonferrous Metals*, 1997(2): 17-19.
- [59] KUMAR D, JAIN V, RAI B. Can carboxymethyl cellulose be used as a selective flocculant for beneficiating alumina-rich iron ore slimes; a density functional theory and experimental study[J]. *Minerals Engineering*, 2018, 121: 47-54.
- [60] LIU J, ZENG Y, EJTEMAEI M, et al. DFT simulation of S-species interaction with smithsonite (001) surface; Effect of water molecule adsorption position[J]. *Results in Physics*, 2019, 15: 102575.
- [61] WANG J, BAI J, YIN W, et al. Flotation separation of scheelite from calcite using carboxyl methyl cellulose as depressant[J]. *Minerals Engineering*, 2018, 127: 329-333.
- [62] 罗春华,张秀品,苏晓晖.抑制剂 CMC 在青海某硫化铜镍矿浮选中的应用研究[J]. *有色金属工程*,2017,7(1):55-59.
- LUO C H, ZHANG X P, SU X H. Application of inhibitor CMC in flotation of a copper nickel sulfide ore in Qinghai [J]. *Nonferrous Metal Engineering*, 2017, 7(1): 55-59.
- [63] KIM Y, ABDILLA B, YUAN K, et al. Replacement of Calcium Carbonate Polymorphs by Cerussite[J]. *ACS Earth and Space Chemistry*, 2021, 5(9): 2433-2441.
- [64] 柳彦昊,田小松,谢海云,等.低品位氧化铅矿硫化浮选的影响因素研究[J]. *矿物学报*,2021,41(1):78-84.
- LIU Y H, TIAN X S, XIE H Y, et al. Study on Influencing Factors of sulfide flotation of low-grade lead oxide ore [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2021, 41(1): 78-84.
- [65] GAO Z Y, BAI D, SUN W, et al. Selective flotation of scheelite from calcite and fluorite using a collector mixture[J]. *Minerals Engineering*, 2015, 72: 23-26.
- [66] 胡彬.云南某氧化铅矿选矿工艺研究[J]. *云南冶金*,2019,48(2):10-13.
- HU B. Research on mineral processing Technology of a Lead oxide Mine in Yunnan Province [J]. *Yunnan Metallurgy*, 2019, 48(2): 10-13.
- [67] 饶强坚.某氧化铅锌矿浮选试验[J]. *现代矿业*,2017,33(11):117-120.
- RAO Q J. Flotation test of a lead-zinc oxide mine [J]. *Modern Mining Industry*, 2017, 33(11): 117-120.
- [68] ZHOU R, CHANDER S. Kinetics of sulfidization of malachite in hydro-sulfide and tetrasulfidesolutions [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 1993, 37: 257-272.
- [69] 陈经华,孙传尧.白铅矿浮选体系中硫化钠作用机理研究[J]. *国外金属矿选*,2006(2):19-20.
- CHEN J H, SUN C Y. Study on the action mechanism of sodium sulfide in galena flotation system [J]. *Foreign Metal Ore Dressing*, 2006(2): 19-20.
- [70] 罗进.氧化铅矿石硫化浮选工艺研究[J]. *有色金属(选矿部分)*. 2009(5):8-10.
- LUO J. Study on sulfide flotation process of lead oxide ore [J]. *Nonferrous Metals (beneficiation)*. 2009(5): 8-10.
- [71] 施道民,杨敖.氧化铅矿的浮选[M].昆明:云南科技出版社,1996.
- SHI D M, YANG A. Flotation of lead zinc oxide ore [M]. Kunming: Yunnan Science and Technology Press, 1996.
- [72] 朱国庆,郭顺磊,常慕远.某难选氧化铅锌矿选矿试验研究[J]. *矿冶工程*,2014,34(s1):163-165.
- ZHU G Q, GUO S L, CHANG M Y. Experimental study on Beneficiation of a refractory oxidized lead zinc ore [J]. *Mining and Metallurgy Engineering*, 2014, 34(s1): 163-165.
- [73] 毛益林,陈晓青,杨进忠,等.某复杂难选氧化铅锌矿选矿试验研究[J]. *矿产综合利用*,2011(1):6-10.
- MAO Y I, CHEN X Q, YANG J Z, et al. Experimental study on mineral aition of a complex difficult lead zinc oxide mine [J]. *Comprehensive utilization of minerals*, 2011(1): 6-10.
- [74] MARABINI A M, BARLIARO M, PASSARIELLO B. Flotation of cerussite with a synthetic chelating collector [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 1989, 25(1/2): 29-40.
- [75] 王福良.铜铅锌铁主要硫化氧化矿物浮选的基础理论研究[D].沈阳:东北大学,2008.
- WANG F L. Basic theoretical study on flotation of copper, lead, zinc and iron main sulfide oxide minerals [D]. Shenyang: Northeast University, 2008.
- [76] A. M. Marabini,罗树庭,周玲美.氧化铅矿的浮选[J]. *国外金属矿选矿*,1990(7):1-12.
- A. M. marabini, LUO S T, ZHOU L M. Flotation of lead zinc oxide ore [J]. *Foreign Metal Ore Beneficiation*, 1990(7): 1-12.
- [77] 刘思言,刘殿文,李佳磊,等.白铅矿浮选的表面硫化研究进展[J]. *有色金属(选矿部分)*,2019(2):97-102.
- LIU S Y, LIU D W, LI J L, et al. Research Progress on surface vulcanization of galena flotation [J] *Nonferrous Metals (beneficiation)*,

- 2019(2): 97–102.
- [78] 樊丽. 硫化技术在重金属固废综合利用中的具体运用[J]. 中国资源综合利用, 2021, 39(9): 90–92.
- FAN L Specific application of vulcanization technology in comprehensive utilization of heavy metal solid waste [J]. Comprehensive Utilization of Resources in China, 2021, 39(9): 90–92.
- [79] KIM Y, ABDILLA B, YUAN K, et al. Replacement of Calcium Carbonate Polymorphs by Cerussite[J]. ACS Earth and Space Chemistry, 2021, 5(9): 2433–2441.
- [80] 陈经华, 张方齐. 白铅矿硫化浮选体系的电化学性质研究[J]. 矿冶工程, 2017, 37(4): 38–40.
- CHEN J H, ZHANG F Q. Study on electrochemical properties of sulfide flotation system of white lead ore [J]. Mining and Metallurgy Engineering, 2017, 37(4): 38–40.
- [81] JIMOH O A, ARIFFIN K S, HUSSIN H B, et al. Synthesis of precipitated calcium carbonate: a review [J]. Carbonates and Evaporites, 2018, 33(2): 331–346.
- [82] 刘殿文, 李佳磊, 刘端增, 等. 典型氧化铜铅锌矿物浮选硫化及其强化研究新进展[J]. 中国科学基金, 2021, 35(6): 885–894.
- LIU D W, LI J L, LIU R Z, et al. New research progress on sulfide and strengthening of flotation of typical copper oxide lead–zinc minerals [J]. Science Foundation of China, 2021, 35(6): 885–894.
- [83] 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 electronic structure of sphalerite with vacancy and impurity defects [J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(4): 765–771.
- [84] BRUCKARD W J, SPARROW G J, WOODCOCK J T. A review of the effects of the grinding environment on the flotation of copper sulphides[J]. International Journal of Mineral Processing, 2011, 100(1/2): 1–13.
- [85] TIKHOMIROV S G, PYATAKOV Y V, KARMANOVA O V, et al. A technique of calculating the kinetics of the process of nonisothermal vulcanization of large articles[J]. Chemical and Petroleum Engineering, 2018, 53(9): 647–652.
- [86] ECHBARIEH N, HANANIA N, ZAMIR A, et al. Stereoselective diels–alder reactions of gem–diborylalkenes: toward the synthesis of gem–diboron–based polymers[J]. Journal of the American Chemical Society, 2021, 143(16): 6211–6220.
- [87] GARRETT G E, PRATT D A, PARENT J S. Hydrogen atom abstraction from polyolefins: Experimental and computational studies of model systems[J]. Macromolecules, 2020, 53(8): 2793–2800.
- [88] GHOSH J, GHORAI S, JALAN A K, et al. Manifestation of accelerator type and vulcanization system on the properties of silica–reinforced SBR/devulcanize SBR blend vulcanizates [J]. Advances in Polymer Technology, 2018, 37(7): 2636–2650.
- [89] IKEDA Y, SAKAKI Y, YASUDA Y, et al. Roles of dinuclear bridging bidentate zinc/stearate complexes in sulfur cross–linking of isoprene rubber[J]. Organometallics, 2019, 38(11): 2363–2380.
- [90] CHEN H, PENG Y, TANG L, et al. Synergetic enhancement of Pb^{2+} and Zn^{2+} adsorption onto size–selective sludge biochar portions in multiple ion solution systems. ACS omega, 2021.
- [91] 魏宗武, 陈建华, 穆泉. 白铅矿在黄药体系中的浮选行为研究[J]. 湖南有色金属, 2007(1): 7–8+34.
- WEI Z W, CHEN J H, MU X. Study on flotation behavior of galena in xanthate system [J]. Hunan Nonferrous Metals, 2007(1): 7–8+34.
- [92] 赵文迪, 章晓林, 王其宏, 等. 四川绵阳某氧化铅锌矿浮选工艺研究[J]. 矿冶工程, 2018, 38(4): 45–49.
- ZHAO W D, ZHANG X L, WANG Q H, et al. Study on flotation process of a lead zinc oxide ore in Mianyang, Sichuan [J]. Mining and Metallurgy Engineering, 2018, 38(4): 45–49.
- [93] CAO Z, CHEN X M, PENG Y J. The role of sodium sulfide in the flotation of pyrite depressed in chalcopyrite flotation[J]. Minerals Engineering, 2018, 119: 93–98.
- [94] MA X, XIA L Y, WANG S, et al. Structural modification of xanthate collectors to enhance the flotation selectivity of chalcopyrite[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56(21): 6307–6316.
- [95] GE B L, PANG J, ZHENG Y X, et al. Sulfidation mechanism of cerussite in the presence of sulphur at high temperatures[J]. Journal of Central South University, 2020, 27(11): 1516–1524.
- [96] KOH P T L, HAO F P, SMITH L K, et al. The effect of particle shape and hydrophobicity in flotation[J]. International Journal of Mineral Processing, 2009, 93(2): 128–134.
- [97] 曾鹏, 谢海云, 晋艳玲, 等. 典型铜铅锌氧化矿的强化硫化浮选研究进展[J]. 矿冶, 2022, 31(2): 22–28.
- ZENG P, XIE H Y, JIN Y L, et al Research progress on enhanced sulfide flotation of typical copper lead zinc oxide ores [J] Mining and Metallurgy, 2022, 31(2): 22–28.

Research Progress of Lead Oxide Flotation Technology

LI Yuhao¹, SHI Xianzhao¹, TAN Zeling¹, HUANG Jing¹, FENG Yao²

1. School of Resources Environment and Materials, Guangxi University, Nanning 530004, Guangxi, China;

2. School of chemistry and chemical engineering, Guangxi University, Nanning 530004, Guangxi, China

Abstract: The development and utilization of lead oxide ore has attracted wide attention due to the decreasing of lead sulfide resources. The difficulty of lead oxide ore flotation is its low floatability and complex composition, and sulfation can solve this problem by improving the floatability of lead oxide ore. In this paper, the ore properties of lead oxide ore and the development and application status of flotation reagents are introduced. Taking direct flotation method and sulfurization–xanthate method as the starting point, the research progress and current problems of lead oxide flotation technology at home and abroad in recent years are reviewed. The research direction of lead oxide flotation is prospected. The purpose is to provide some reference for efficient and clean flotation separation of lead oxide ore.

Keywords: lead oxide ore; flotation; flotation reagents; sulfurization flotation

引用格式: 李宇浩, 施显超, 谭泽凌, 黄婧, 冯瑶. 氧化铅矿浮选技术研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2022, 42(3): 115–124.

LI Yuhao, SHI Xianzhao, TAN Zeling, HUANG Jing, FENG Yao. Research progress of lead oxide flotation technology[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022, 42(3): 115–124.