

有色金属硫化矿低碱介质浮选进展

敖顺福

云南驰宏锌锗股份有限公司, 云南 曲靖 655011

中图分类号: TD923 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2025)01-0114-13
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2024.08.017

摘要 有色金属硫化矿中普遍共伴生硫化铁矿物, 对其高效、清洁、低成本的选别分离一直是难点, 高碱介质浮选分离是常规选矿工艺, 但存在资源回收利用率低、环境污染大及生产成本高等不利影响。有色金属硫化矿的低碱介质浮选工艺日益成熟和完善, 并表现出更好的适用性和先进性, 已逐渐成为有色金属硫化矿选矿常规浮选工艺之一。基于此, 分析了高碱介质浮选工艺存在的主要问题, 概述了主要低碱浮选工艺, 详细阐述了方铅矿、闪锌矿、黄铜矿及辉钼矿等有色金属硫化矿物与硫化铁矿物低碱介质浮选分离应用进展; 然后指出: 有色金属硫化矿低碱介质浮选的关键为选择使用硫化铁矿物的低碱抑制剂和有色金属硫化矿物的高选择性捕收剂, 低碱条件可使有色金属硫化矿物保持天然可浮性和硫化铁矿物抑制后易于活化再选, 使有用成分选矿回收更充分, 其中高选择性捕收剂的使用, 甚至可以不需对硫化铁矿物进行针对性的抑制或活化, 即可实现有色金属硫化矿物与硫化铁矿物的浮选分离, 以及实现从有色金属硫化矿浮选尾矿中采用高级黄药浮选回收硫化铁矿物。

关键词 有色金属硫化矿; 硫化铁; 方铅矿; 闪锌矿; 黄铜矿; 浮选; 低碱

黄铁矿、磁黄铁矿、白铁矿为同质多象矿物, 是非常重要的硫化铁矿物, 可浮性接近, 与浮选药剂的作用相似但又不同, 其中黄铁矿分布最广, 主要用于制取硫酸和炼制硫磺^[1]。硫化铁矿物常与方铅矿、闪锌矿及黄铜矿等有色金属硫化矿共伴生, 有色金属硫化矿主要采用浮选工艺进行选别分离, 硫化铁矿物具有一定的天然可浮性, 如不抑制易上浮进入有色金属硫化矿物精矿中。矿浆 pH 值对硫化铁矿物的可浮性影响明显, 多在碱性矿浆介质条件下对硫化铁矿物进行抑制, 按照矿浆 pH 值可将浮选工艺分为高碱介质浮选工艺和低碱介质浮选工艺^[2]。高碱介质浮选工艺采用石灰、氢氧化钠等 pH 值调整剂调整矿浆 pH 值至高碱性 (pH 值 > 11), 以抑制硫化铁矿物; 高碱介质浮选工艺成熟、稳定, 其中石灰高碱工艺应用最为广泛, 但被抑制的硫化铁矿物难活化回收, 还会降低有色金属硫化矿物的天然可浮性甚至造成抑制, 影响伴生稀贵稀散金属的富集回收, 造成选矿设备设施结垢、选矿废水分质回用困难及 pH 值超标等。而有色金属硫化矿低碱介质浮选工艺, 即在矿浆自然 pH 值或接近矿浆自然 pH 值 (pH 值为 6~9) 的条件下进行有色金属硫化矿浮选, 可降低浮选药剂种类及用量, 使有色金属硫化矿物、硫化铁矿物、伴生稀贵稀散金属充分

选别回收利用, 减少选矿废水的处理回用难度, 降低选矿成本, 使选矿生产更加经济、高效及环保。因此本文分析了高碱介质浮选工艺存在的主要问题, 综述了主要低碱浮选工艺, 详细阐述了方铅矿、闪锌矿、黄铜矿及辉钼矿等有色金属硫化矿物与硫化铁矿物低碱介质浮选分离工艺应用进展, 以期有色金属硫化矿低碱介质浮选研究应用提供参考和借鉴。

1 高碱介质浮选工艺

浮选是有色金属硫化矿最为重要的选矿方法, 为了在浮选过程中抑制硫化铁矿物, 石灰作为硫化铁矿物最为有效且经济的抑制剂, 得到了最广泛的使用, 通常在矿浆 pH 值 > 11 的条件下抑制硫化铁矿物, 其中铜、铅、锌等有色金属硫化矿物的浮选多在 pH 值 > 12 的条件下抑制硫化铁矿物^[3-5], 最终在高碱介质条件下实现有色金属硫化矿物的浮选分离。

1.1 主要碱性介质 pH 值调整剂

矿浆 pH 值是影响矿物可浮性的重要因素之一, 在高碱介质条件下硫化铁矿物可以得到有效抑制, 针对 OH⁻对黄铁矿的抑制机理研究得出^[6-7]: 黄铁矿在高碱环境中表面氧化电位较低, 黄铁矿表面更易于氧化

收稿日期: 2024-05-20

作者简介: 敖顺福 (1982—), 男, 高级工程师, 主要从事选矿技术、矿产资源综合利用及清洁生产的研究及管理工作, E-mail: aoshunfu1982@126.com。

表 1 主要碱性介质 pH 值调整剂及作用
Table 1 Main alkaline medium pH adjusting agents and their effects

类型	名称	水解产物	主要用途
强碱性介质调整剂	石灰	Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 $\text{Ca}(\text{OH})^+$ 、 OH^-	调节 pH 值; 黄铁矿、磁黄铁矿、镍黄铁矿、闪锌矿、脆硫锑铅矿等的抑制剂; 矿泥絮凝剂
	氢氧化钠	Na^+ 、 OH^-	调节 pH 值; 黄铁矿、磁黄铁矿、镍黄铁矿、闪锌矿等的抑制剂; 矿泥分散剂
中碱性介质调整剂	碳酸钠	Na^+ 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-}	调节 pH 值; 矿泥分散剂; 矿浆金属离子调整剂
	碳酸氢钠	Na^+ 、 OH^- 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-}	调节 pH 值; 矿泥分散剂; 矿浆金属离子调整剂

生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 SO_3^{2-} 及 SO_4^{2-} 等亲水物质; OH^- 与黄药离子在黄铁矿表面竞争吸附, 甚至置换、解吸吸附在黄铁矿表面的黄药离子^[8]。

高碱介质条件还与其他浮选药剂准备了必要的条件以发挥更好的强化作用, 有利于氰化物抑制可浮性好的黄铁矿、黄铜矿、斑铜矿等, 硫酸锌可强烈抑制闪锌矿, 硫氮类捕收剂对方铅矿、黄铜矿具有更好的选择性捕收性能, 松醇油具有更好的起泡性能等, 使得高碱介质选择性强化浮选作用具有独特的优势。

常用碱性介质 pH 值调整剂有石灰、氢氧化钠及碳酸钠等(详见表 1)。使用 pH 值调整剂提高矿浆 pH 值使硫化铁矿物表面亲水受抑制, 同时还起到分散、絮凝等不同作用, 以及对其他矿物的抑制作用。

1.1.1 石灰

石灰石、白云石经过煅烧可分别制得高钙石灰、高镁石灰, 高钙石灰通常也会含有少量的氧化镁。石灰廉价易得, 作为常用的无机碱, 可用于提高浮选矿浆 pH 值。石灰使用产生的钙离子或镁离子具有一定的絮凝作用, 使得石灰可作为絮凝剂。石灰主要用作硫化铁矿物的抑制剂, 对闪锌矿、镍黄铁矿、脆硫锑铅矿及硫砷铁矿等也有较强的抑制作用, 还会影响 Au、Ag、Ge 及 In 等伴生稀贵稀散金属的富集^[9-11]。

石灰是硫化铁矿物最为重要且常用的抑制剂, 石灰抑制硫化铁矿物主要是由于在其表面生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaOH^+ 、 CaSO_4 等亲水性钙膜^[12-13]。石灰用作硫化铁矿物抑制剂多为单独使用, 也会与次氯酸钙、碳酸钠等组合使用, 以减少石灰的用量或强化抑制效果^[14-15]。被石灰抑制的硫化铁矿物需要活化后才能浮选, 硫酸铜是被广泛使用的硫化铁矿物活化剂, 但硫化铁矿物表面用于 Cu^{2+} 吸附和活化的活性位点被 CaOH^+ 覆盖, 导致硫酸铜难以活化被石灰抑制的硫化铁矿物^[16]。被石灰抑制的硫化铁矿物常使用硫酸、草酸等酸类活化剂活化, 然而酸会腐蚀选矿设备, 且消耗量大, 在使用硫酸过量后会生成硫化氢气体, 不利于安全、清洁生产。石灰也是镍黄铁矿的有效抑制剂, 主要在镍黄铁矿表面生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 亲水性产物及吸附 Ca^{2+} 和 CaOH^+ , 因而增强了镍黄铁矿表面亲水性^[17]。石灰

是闪锌矿的抑制剂, 主要是 OH^- 和 CaOH^+ 起抑制作用, 吸附在闪锌矿表面的 CaOH^+ 离子又与 OH^- 和闪锌矿氧化产物产生的 SO_4^{2-} 等离子作用形成不溶性亲水表面产物, 从而导致闪锌矿受到抑制^[18]。石灰对被铜离子活化的闪锌矿无抑制作用, 但铁闪锌矿具有硫化铁矿物部分可浮性特点, 大量的石灰对被铜离子活化的铁闪锌矿仍具有抑制作用, 被大量的石灰抑制的铁闪锌矿单独使用硫酸铜活化效果并不理想。石灰很少单独用作闪锌矿抑制剂, 常与硫酸锌组合使用, 甚至再配合亚硫酸钠、硫化钠等组合使用, 以对闪锌矿进行强化抑制^[19-20]。在碱性矿浆环境中, 常使用硫酸锌抑制闪锌矿, 主要为闪锌矿矿物表面会形成 $\text{Zn}_4(\text{CO}_3)(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及类似的晶质衍生物, 使其受到抑制^[21]。石灰是脆硫锑铅矿的有效抑制剂, 主要是脆硫锑铅矿自身氧化以及 OH^- 和 CaOH^+ 等离子的特性吸附, 导致非电活性的羟基化合物和低导电性的钙系化合物附着在其表面, 阻碍电子在电极表面的传递, 从而使脆硫锑铅矿的可浮性降低^[22]。在高碱性介质中辉银矿可浮性降低, 可能是辉银矿表面先生成了氢氧化银沉淀, 后进一步水解生成了亲水性的氧化银薄膜, 阻碍了捕收剂与辉银矿的吸附过程, 从而导致辉银矿可浮性降低^[23]。

在选矿中石灰常采用磨机磨制配成石灰乳进行添加, 制备过程中易产生粉尘; 石灰用量大, 石灰乳管道和阀门受沉渣、结垢影响, 添加量精准控制困难, 其用量波动易影响浮选分离效果。石灰使用会造成矿浆存在大量的游离钙离子, 钙离子与矿浆中的 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 等反应生成沉淀, 进一步在选矿设备、管道等形成结垢, 造成浮选设备性能下降、浮选时间不足、管道堵塞等, 尤其是过滤设备的陶瓷过滤板、滤布等在不断的循环抽滤脱水过程中结晶析出硫酸钙堵塞滤孔更为突出^[24]。石灰的使用还造成浮选泡沫发黏使夹带增加, 选矿废水含大量钙、镁离子导致处理成本高等。因此, 在选矿生产中不影响浮选分离作用时, 应尽可能减少或不用石灰。

1.1.2 氢氧化钠

氢氧化钠为强碱性介质调整剂, 多在需避免钙离子的有害影响时替代石灰; 氢氧化钠可作为分散剂使用, 主要是调节介质的 pH 值使多数矿粒的表面电位

向负值增大,从而使矿浆分散^[25]。氢氧化钠对硫化铁矿物、闪锌矿及镍黄铁矿等也具有抑制作用。

氢氧化钠抑制黄铁矿主要为黄铁矿表面法拉第反应电阻 R_p 随 pH 值的升高而减小,利于黄铁矿表面的电子传递,从而使得黄铁矿表面更易于氧化,导致 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 SO_4^{2-} 等亲水性物质的生成^[26]。氢氧化钠对闪锌矿的抑制作用,主要是在高碱条件下闪锌矿表面生成亲水的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$, 含铁量越高的闪锌矿表面还越容易生成亲水的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 而受到抑制^[11]。

氢氧化钠对硫化铁矿物、闪锌矿及镍黄铁矿等的抑制作用没有石灰强和稳定,主要是石灰使用产生的 CaOH^+ 在硫化铁矿物、闪锌矿及镍黄铁矿等矿物表面吸附量更大、更稳定,产生的抑制作用更强。氢氧化钠的价格远高于石灰,来源不及石灰广泛,且腐蚀性极强,当用作高碱介质调整剂且作为硫化铁矿物、镍黄铁矿及闪锌矿等矿物抑制剂时,氢氧化钠优势不及石灰,使用也不及石灰广泛。

1.2 高碱介质浮选主要问题

以石灰为 pH 值调整剂及硫化铁矿物抑制剂的高碱介质浮选工艺历经多年的发展进步已非常成熟、稳定,但存在的问题也非常突出,主要为资源回收利用率低、环境污染大及生产成本高等,具体表现在以下方面^[2,27-28]:

(1)高碱条件影响有色金属硫化矿物天然可浮性,其中黄铜矿、方铅矿等的可浮性下降,闪锌矿、辉钼矿、辉锑矿及镍黄铁矿等受到抑制,由于可浮性受到影响,制约着有色金属硫化矿物的回收。

(2)高碱条件对伴生 Au、Ag、Pt 等贵金属和硫化矿物造成抑制,使其不能充分富集回收得到有色金属硫化矿物精矿产品中。

(3)受高碱抑制的硫化铁矿物不能直接浮选回收,需要活化后才能再浮选回收,其中硫酸铜难以活化被石灰抑制的硫化铁矿物,使用硫酸活化时需要调节矿浆 pH 值至 ≤ 6.5 , 才能实现硫化铁矿物的活化浮选回收。

(4)高碱条件下需要采用强压强拉的浮选药剂制度,有色金属硫化矿物的可浮性受到影响,需要使用大量捕收剂或捕收能力强的捕收剂以提高其可浮性,又需使用大量的碱性介质 pH 值调整剂提高矿浆 pH 值抑制硫化铁矿物,以实现硫化铁矿物与有色金属硫化矿物的浮选分离,使得浮选药剂种类多、用量大,成本高。

(5)大量石灰、酸等介质 pH 值调整剂的使用,加重选矿设备设施的腐蚀,并增加矿石中难免离子的析出,干扰、恶化浮选分离的选择性。

(6)高碱条件导致选矿废水多呈高碱性,对废水处理循环利用或达标外排不利,且处理成本相对较高。

(7)石灰乳制备易产生粉尘,结垢会堵塞管道、影

响浮选设备及过滤机性能、影响矿浆在线监测仪表的准确性等,制约选矿清洁生产及稳定通畅运行。

2 主要低碱浮选工艺

高碱介质条件有利于抑制硫化铁矿物,但有色金属硫化矿物的可浮性一般随矿浆 pH 值的降低而提高,低碱浮选有利于有色金属硫化矿物保持良好的天然可浮性而充分选别回收,这使得有色金属硫化矿选的低碱浮选成为了主要发展方向和研究重点。有色金属硫化矿选的低碱浮选常在矿浆自然 pH 值条件下进行,不添加介质 pH 值调整剂,或仅添加少量介质 pH 值调整剂,矿浆 pH 值多在 6~9 范围内。目前,主要低碱浮选工艺为低碱介质浮选工艺、电化学调控浮选工艺及加温浮选工艺等^[29-30],其中低碱介质浮选工艺的研究应用最多,且相对成熟。

2.1 低碱介质浮选工艺

有色金属硫化矿物与硫化铁矿物的低碱介质浮选工艺,主要通过低碱条件下硫化铁矿物抑制剂和对有色金属硫化矿物选择性强且对硫化铁矿物捕收能力较弱的捕收剂来实现。

硫化铁矿物的有效抑制是选别分离有色金属硫化矿物与硫化铁矿物的关键和先决条件,在加入捕收剂前预先加入抑制剂,通过抑制剂与硫化铁矿物作用,使硫化铁矿物表面亲水及形成亲水膜,或阻碍、降低捕收剂吸附,或消除矿浆中难免离子的活化作用,最终阻止硫化铁矿物上浮。常用的低碱浮选抑制剂按其组成可划分为无机抑制剂、有机抑制剂及微生物抑制剂(见表 2)^[2,30-33]。氰化物、硫化物、硫氧化物等无机抑制剂的来源相对广泛、抑制效果好,但选择性作用弱,部分无机抑制剂还对有色金属硫化矿物有较强的抑制作用。巯基乙酸、腐殖酸钠等有机抑制剂种类多、选择性强,且对环境污染相对较小,得到越来越多的研究应用。氧化亚铁硫杆菌、氧化硫硫杆菌等微生物抑制剂具有选择性强、能耗低、污染少的优势,为硫化铁矿物的抑制提供了新的途径,但微生物抑制剂培养难度大,与矿物的反应慢且对温度敏感,其生产应用鲜见报道,有待继续研究。

硫化矿捕收剂有许多类型,黄药、黑药、硫氮、酯类、双硫类捕收剂的亲固基为硫离子,它们可与金属硫化矿物表面的金属离子起作用,可作为硫化矿物捕收剂,但其中黑药、硫氮、白药、硫脲等对黄铁矿的捕收能力比较弱(详见表 3)^[2,33],用其作为有色金属硫化矿物捕收剂可降低对硫化铁矿物的捕收。

低碱介质浮选工艺研究及应用中,不断出现基于常规抑制剂、捕收剂的研究改进开发新型药剂,以及药剂组合使用,充分发挥药剂之间的互补协同,拓宽药剂与矿物的作用范围及选择性,使得低碱介质浮选

表 2 硫化铁矿物的抑制剂种类及主要作用机理
Table 2 Types and main mechanisms of inhibitors for iron sulfide minerals

种类	亚类	主要抑制剂名称	主要作用机理
无机抑制剂	氰化物	氰化钠、氰化钾	CN ⁻ 强烈抑制黄药在硫化铁矿物表面作用
	硫化物	硫化钠、硫氢化钠	HS ⁻ 、S ²⁻ 吸附于硫化铁矿物表面使其亲水
	硫氧化物	亚硫酸钠、亚硫酸	降低Eh, 阻碍双黄药的生成
	氧化剂类	次氯酸钙、臭氧	促使硫化铁矿物表面氧化, 使其亲水受抑制
有机抑制剂	含巯基类抑制剂	巯基乙酸、巯基乙酸钠	-SH基吸附在硫化铁矿物表面, 阻碍黄药吸附
		腐殖酸钠	含有大量的极性基可降低黄药在黄铁矿表面的吸附性
	木质素磺酸盐	木质素磺酸盐	-OH基亲水使黄铁矿受抑制
		壳聚糖	通过胺基和羟基与黄铁矿表面发生反应, 以化学吸附作用形成复合物附着在其表面上, 阻碍捕收剂作用
		刺槐豆胶	物理吸附在黄铁矿表面, 阻止捕收剂在黄铁矿表面作用
微生物	氧化亚铁硫杆菌		细菌细胞对黄铁矿的亲合力强, 选择性黏附在黄铁矿表面, 阻碍捕收剂作用
	氧化硫硫杆菌		吸附在黄铁矿表面, 阻碍捕收剂作用
	草分枝杆菌		草分枝杆菌与黄铁矿的结合能力很强, 选择性黏附在黄铁矿表面, 阻碍捕收剂作用

表 3 硫化矿捕收剂种类及主要性能
Table 3 Types and main properties of sulfide ore collectors

分子结构特征	类型	名称	组分	捕收性能特点
阴离子型捕收剂	巯基捕收剂	黄药	ROCSSMe	对Cu、Pb、Zn、Fe等金属硫化矿物的捕收能力强; 且烃链愈长, 捕收能力愈强
		黑药	(RO) ₂ PSSMe	对金属硫化矿物的捕收能力比黄药弱, 对Cu、Pb、Zn等金属硫化矿物选择性强, 对黄铁矿的捕收能力较弱
		硫氮	R ₂ NCSSMe	对Cu、Pb等金属硫化矿物的选择性比黄药强, 对黄铁矿的捕收能力较弱, 低碱介质中选择性较强
		硫脲	(RNH) ₂ CS	对Cu、Mo等金属硫化矿物有较好的选择性, 对黄铁矿的捕收能力较弱
		白药	(C ₆ H ₅ NH) ₂ CS	对Cu、Pb、Zn等金属硫化矿物有较好的选择性, 对黄铁矿的捕收能力较弱
非离子型捕收剂	酯类捕收剂	硫氮酯	ROCSNHR	对Cu、Zn、Mo等金属硫化矿物有较好的选择性, 对黄铁矿的捕收能力较弱
		黄原酸酯	ROCSSR	金属硫化矿物的高效捕收剂
		硫氮酯	R ₂ NCSSR	金属硫化矿物的高选择性捕收剂
	双硫化物捕收剂	双黄药	(ROCSS) ₂	对金属硫化矿物的捕收能力强于黄药
		双黑药	[(RO) ₂ OSS] ₂	对金属硫化矿物的选择性高于黑药
非极性捕收剂	烃油	煤油、变压器油等		对Mo金属硫化矿物有较好的选择性, Pb、Zn等金属硫化矿物的辅助捕收剂

作用效果得到不断提高,也使得选矿药剂成本降低、环境污染得到了改善。

2.2 电化学浮选工艺

根据浮选过程的电化学反应原理,调整矿浆溶液电化学条件,改变和调控矿物自身的可浮性及调控浮选药剂与矿物的作用,从而控制矿物的可浮性,并改善浮选过程。目前硫化矿浮选电化学工艺主要有外加电场、添加氧化—还原药剂及原生电位浮选等。

黄晟针对黄铜矿、辉铜矿与黄铁矿、磁黄铁矿开

展了单矿物电化学浮选行为及实际矿石浮选研究,研究表明,混合矿物和实际矿石在 150 ~ 260 mV 电位区间得到了较好分离,在铜回收率差别不大的情况下,电位调控浮选可显著提高铜精矿的品位,提高达 2.09 百分点^[34]。耿连胜使用矿浆电位控制剂 NT 针对寿王坟铜矿进行电化学调控浮选实验研究,结果表明,在球磨机中加入矿浆电位控制剂 NT,在铜精矿品位提高 2.85 百分点的情况下,使铜浮选回收率提高 4.44 百分点^[35]。电化学浮选工艺选择性强,但矿浆电位难以调控,且稳定性差,使其在生产使用中受到限制。

2.3 加温浮选工艺

加温浮选的实质是利用各种硫化矿物表面氧化速度的差异,通过加温加速硫化矿物表面氧化扩大矿物的可浮性差异进行浮选分离。黄铁矿加温可加速表面氧化,使黄铁矿亲水抑制,从而实现抑制黄铁矿浮选有色金属硫化矿物^[36]。

小山内英世等对黄铁矿加温浮选的抑制效果进行了研究,黄铁矿在浮选温度由 25℃ 升高到 60℃ 时受到强烈抑制,研究认为加温增加了碱性硫酸铁的生成,黄铁矿表面变为亲水性^[37]。俄罗斯诺林斯克选矿厂处理的黄铜矿与镍黄铁矿浮选分离较为困难,通过对混合浮选精矿在石灰介质中通蒸汽加热处理,然后再进行优先浮选分离,获得的铜精矿铜品位提高 4.40 百分点、镍精矿镍品位提高 0.71 百分点、镍回收率提高 12.1 百分点^[38]。

加温浮选可以有效实现黄铁矿的抑制,并减少抑制剂使用造成的环境污染,但加温浮选的成本较高,偶用于混合精矿的浮选分离,针对原矿的加温浮选生产应用甚少。

3 低碱介质浮选应用

为实现有色金属硫化矿的清洁、高效及经济浮选分离,使用低碱条件下硫化铁矿物的组合抑制剂、新型抑制剂进行浮选分离是关键途径,石灰和其他抑制剂组合进行低碱条件下抑制硫化铁矿物应用较多,氧化剂、有机抑制剂低碱条件下抑制硫化铁矿物是重要发展方向。使用对有色金属硫化矿物选择性强且对硫化铁矿物捕收能力较弱的组合捕收剂、新型捕收剂,尤其是高选择性捕收剂,是有色金属硫化矿低碱浮选分离发展的新趋势,高选择性捕收剂可以实现有色金属硫化矿有效分离回收,甚至能省去硫化铁矿物的抑制及再浮选前的活化。

3.1 铅、锌—硫分离

铅锌多形成共生矿床,单铅矿床或单锌矿床较少,含硫铅锌矿是常见的铅锌矿类型,矿石中铅主要以方铅矿形式存在,锌主要以闪锌矿的形式存在,硫主要以黄铁矿、磁黄铁矿等硫化铁矿物形式存在。矿石中矿物共生关系紧密、嵌布粒度粗细不均,磨矿单体解离较为困难,而且方铅矿易过磨泥化,在石灰高碱介质中泡沫发黏造成夹带增加;矿石中同一种矿物具有不同的可浮性、不同矿物又可能具有相似的可浮性,加之铅离子吸附在闪锌矿表面产生活化,导致易选难分,闪锌矿类质同象作用形成的铁闪锌矿对石灰的抑制作用敏感,与硫化铁矿物更加难选难分。含硫化铁矿物的铅锌矿选矿,无论采用何种浮选工艺流程都涉及与硫化铁矿物的分离,主要通过抑制硫化铁矿物来

实现,通常采用石灰高碱条件抑制硫化铁矿物。

方铅矿具有良好的天然可浮性,在高碱介质中其可浮性下降,需要采用高级黄药、硫氮类捕收剂等进行浮选回收;但在低碱介质中方铅矿的可浮性提高,可采用低级黄药且减少药剂用量。方铅矿与硫化铁矿物低碱介质浮选分离,针对硫化铁矿物的抑制,可采用漂白粉+过硫酸钠代替石灰作为抑制剂,以及使用对方铅矿选择性强的捕收剂乙硫氮强化浮选分离效果。针对云南某硫化铅锌矿石,梁李晓等人以漂白粉和过硫酸钠按照质量比为 2:1 组合使用,代替石灰抑制黄铁矿,以 Z200+乙硫氮为捕收剂进行铅锌混浮,铅锌混浮精矿以硫酸锌+亚硫酸钠为抑制剂,以 Z200+乙硫氮为捕收剂,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,与使用石灰相比漂白粉+过硫酸钠组合抑制剂指标更好^[39]。漂白粉+过硫酸钠对黄铁矿具有较好的抑制效果,但漂白粉为化学危险物品,不利于安全和清洁生产,且在使用中不能彻底消除钙离子造成的危害。新型药剂 BK506 可代替石灰作为硫化铁矿物抑制剂,且 BK506 相对漂白粉+过硫酸钠使用更加方便,且安全环保。内蒙古某铅锌矿采用传统的石灰高碱工艺(矿浆 pH 值 11.5 以上)生产,铅精矿中伴生银的回收率不高,蒋传生等采用对黄铁矿、磁黄铁矿等有较好抑制作用的 BK506 替代石灰,实现低碱度(矿浆 pH 值 7~8)选铅,获得铅精矿含铅 61.06%、银 6 293.0 g/t,回收率分别为 88.53%、80.09%,铅精矿中伴生银的回收率提高了 4.18 百分点^[40]。通过捕收剂的选择性, BK906+BK903G 可在不使用硫化铁矿物抑制剂的条件下,实现方铅矿与硫化铁矿物的低碱介质浮选分离。山西某含银铅锌硫化矿石,谭欣等人在银铅混选中采用选择性的银铅捕收剂组合 BK906+BK903G 在近中性 (pH=7.8) 的无碱条件下将银矿物和硫化铅矿物浮出,获得银铅混合精矿,然后通过常规的石灰+硫酸铜+丁基黄药的药剂制度浮选回收硫化锌矿物,得到锌精矿,但黄铁矿未进行活化浮选回收,最终确定了银铅混选(银铅粗精矿再磨)—锌浮选的工艺流程,闭路实验获得含银 5 252.5 g/t、含铅 27.54%、银回收率 73.03%、铅回收率 76.47% 的银铅精矿和含银 359.6 g/t、含锌 54.96%、锌回收率 71.00% 的锌精矿^[41]。

闪锌矿的天然可浮性较差,在酸性介质中闪锌矿易浮,但在碱性介质中闪锌矿需要采用铜离子活化提高可浮性后才能进行浮选回收。闪锌矿与硫化铁矿物的低碱介质浮选分离,目前主要通过捕收剂的选择性作用来实现。黑药捕收性较弱,尤其对硫化铁矿物,但选择性较高,可使用黑药和黄药组合以进行低碱浮选。杨慧武针对七宝山铅锌矿采用丁基铵黑药、乙基黄药及丁基黄药按照质量比 1:1:1 组合使用浮选七宝山铅锌矿,石灰用量降至 700~800 g/t,实现低碱条

件下闪锌矿与黄铁矿的浮选分离^[42]。使用闪锌矿新型捕收剂 T-601 也能减少石灰用量, 实现低碱条件下闪锌矿与硫化铁矿物浮选分离。针对白音诺尔铅锌矿采用优先浮选铅后选锌的浮选流程, 第旺平等人^[43]在低碱条件下选锌, 采用对闪锌矿选择性好且对黄铁矿、磁黄铁矿捕收能力弱的捕收剂 T-601, 最终锌精矿锌回收率提高 1.91 百分点、品位提高 4.24 百分点, 选矿循环水 pH 值由 10 降为 7^[43]。通过闪锌矿捕收剂的优化, 可在石灰低碱条件下进行闪锌矿与黄铁矿的浮选分离, 但石灰使用的弊端仍未得到彻底解决, XK-512 对闪锌矿有良好选择性、对硫化铁矿物捕收能力较弱, 可在不使用硫化铁矿物抑制剂的条件下进行闪锌矿与硫化铁矿物的低碱浮选分离。胡生福等人^[44]针对四川某铅锌矿高碱抑硫浮锌工艺中石灰应用带来的弊端, 采用对闪锌矿有良好选择性的捕收剂 XK-512, 并采用碳酸钠作为调整剂、硫酸铜作为活化剂, 在工业实验中实现低碱选锌, 获得了锌品位 48.54%、作业回收率为 96.15% 的锌精矿, 锌回收率提高 1.67 百分点^[44]。

铁闪锌矿兼有闪锌矿和硫化铁矿物的部分特性, 传统的高碱介质抑制硫化铁矿物时, 铁闪锌矿也会受到强烈抑制, 因此宜在低碱介质中浮选分离铁闪锌矿与硫化铁矿物。针对经大量铜离子活化并被丁基黄药捕收后的铁闪锌矿与磁黄铁矿混合粗精矿, 陈金中等^[45]使用氯化钙+腐殖酸钠的组合抑制剂, 介质 pH 值为 7.2 条件下, 选别获得含锌 43.90%、锌回收率 95.14% 的锌精矿, 组合抑制剂不能解吸矿物表面吸附的疏水物质黄原酸亚铜, 钙离子能选择吸附在磁黄铁矿表面上, 与腐殖酸钠络合生成凝絮状腐殖酸钙胶团, 其强烈的亲水性使磁黄铁矿受到抑制, 而铁闪锌矿几乎不吸附钙离子和腐殖酸钙, 故仍保持良好的可浮性^[45]。何名飞等人^[46]针对某硫化铅锌矿研发了一种低碱浮选工艺生产流程, 使用苯胺黑药+乙硫氮作为选铅捕收剂, 硫酸锌+亚硫酸钠作调整剂, 在矿浆 pH 值 9.5 的条件下, 实现了铅银矿物与铁闪锌矿、磁黄铁矿及黄铁矿等其他硫化矿物的高效分选, 在锌浮选中, X-43 活化浮选闪锌矿, 新工艺获得的铅精矿含铅 62.45%、银 2930 g/t, 铅回收率 85.86%、银回收率 69.07%; 锌精矿含锌 46.78%、铜 480 g/t, 锌回收率达到 90.06%、铜回收率 71.32%^[46]。

随着选矿药剂的研发及使用优化, 现已实现含硫铅锌矿全流程低碱浮选分离, 且选矿技术指标优于石灰高碱工艺, 特别是伴生银回收率明显提升。李希掌等人^[47]针对湖南某铅锌矿研发了方铅矿捕收剂 HQ77、闪锌矿捕收剂 HQ66, pH 值中性条件下黄铁矿和闪锌矿的高效抑制剂 HQD82-1、HQD82-2 及 HQD52, 采用铅锌顺序优先浮选工艺, 以 HQ77+HQD82-1+HQD82-2 替代乙硫氮+硫酸锌+石灰+松醇油选铅及硫酸铜+HQD52+HQ66 替代硫酸铜+MB+石灰+松醇油选锌,

新药剂无碱工艺相对于高碱工艺, 铅精矿铅品位和回收率接近, 银回收率提高 4.46 百分点, 锌精矿锌品位和锌回收率分别提高 0.43 和 0.81 百分点^[47]。

使用对方铅矿、闪锌矿具有良好选择性且对硫化铁矿物捕收能力较弱的捕收剂, 且未使用硫化铁矿物抑制剂和碱性介质 pH 值调整剂, 在方铅矿、闪锌矿分别选别回收后, 硫化铁矿物由于其天然可浮性无需活化可直接进行浮选回收。云南某高硫铅锌矿矿石中黄铁矿含量高达 35%, 采用铅硫混浮—铅硫分离—浮锌的选矿工艺流程, 存在硫精矿锌含量偏高等问题, 李广利等人^[48]采用硫化铅矿物高效捕收剂 P1, 硫化锌矿物高效捕收剂 P2, 且 P1、P2 对黄铁矿的捕收能力较弱, 通过铅锌硫顺序优先浮选, 在铅选别中使用硫酸锌抑制硫化锌矿物, P1 浮选回收硫化铅矿物, 在锌选别中使用硫酸铜活化硫化锌矿物, P2 浮选回收硫化锌矿物, 在硫选别中直接使用丁基黄药浮选回收黄铁矿, 最终实现高硫铅锌矿低碱浮选, 铅精矿铅回收率高 3.85 百分点, 银回收率高 4.21 百分点, 锌精矿中锌回收率高 0.74 百分点, 减少药剂种类且药剂成本低 6.43 元/t, 并实现生产使用^[48]。

硫化铅锌矿与硫化铁矿物低碱浮选分离已经非常成熟可靠且经济实用。低碱浮选分离的浮选药剂种类少、用量低, 方铅矿、闪锌矿及硫化铁矿物在低碱条件下能很好地保持天然可浮性, 采用方铅矿、闪锌矿高选择性捕收剂可使其充分浮选回收, 且能避免硫化铁矿物的抑制及再浮选前的活化, 只需采用高级黄药即可实现铅锌矿浮选尾矿中硫化铁矿物的直接浮选回收。在只使用方铅矿、闪锌矿高选择性捕收剂且不使用硫化铁矿物抑制剂进行浮选分离时, 连生体矿物受到的抑制作用减少, 有利于实现充分上浮回收, 但需确保其充分的单体解离, 否则将因连生体矿物的回收增加而影响铅、锌精矿产品的质量。

3.2 铜—硫分离

铜硫矿石主要为含铜黄铁矿矿床、矽卡岩铜矿床, 矿石中铜矿物种类复杂, 常见的硫化铜矿物为黄铜矿、辉铜矿及斑铜矿等, 硫化铁矿物多以黄铁矿为主, 部分还含有方铅矿、闪锌矿及辉钼矿等杂质矿物。含硫铜矿石的选矿关键是硫化铜矿物与硫化铁矿物的浮选分离, 主要通过抑硫浮铜实现, 硫化铁矿物的有效抑制是先决条件。硫化铁矿物的晶体里面含有杂质铜矿、银矿及镍矿等会对硫化铁矿物产生预活化, 矿石中的铜矿氧化会造成矿浆中存在大量铜离子, 铜离子会活化硫化铁矿物, 导致硫化铁矿物的表面性质与硫化铜矿物性质相似而易浮难分, 加上铜矿物捕收剂的作用, 导致铜硫浮选分离困难。在抑硫浮铜过程中, 硫化铁矿物常用石灰进行抑制, 不易被石灰抑制时可采用石灰+氰化物组合使用进行强化抑制, 但氰化物

有剧毒,易污染环境,且会溶解金、银等贵金属,氰化物用量多还会抑制硫化铜矿物。

黄铜矿在中性及低碱介质中,可长期保持其天然可浮性,但在碱性介质中黄铜矿氧化可生成 SO_4^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 等离子,受 OH^- 离子作用生成氢氧化铁等化合物覆盖在矿物表面,使其可浮性下降。辉铜矿比黄铜矿易被氧化,且辉铜矿性脆,磨矿过程中易过粉碎,会使其氧化加剧,产生更多的铜离子;辉铜矿在低碱介质中可浮性较好,高碱介质中可浮性下降。斑铜矿可浮性介于黄铜矿和辉铜矿之间,且在低碱介质中可浮性较好,在高碱介质中可浮性下降。采用石灰作为抑制剂进行抑硫浮铜,部分铜矿物会受到抑制而损失,且浮铜后的尾矿浮选硫需要再活化,会增加浮选药剂成本。

硫化铜矿物与硫化铁矿物的浮选分离中,石灰因其高效、价廉,常作为硫化铁矿物抑制剂及矿浆 pH 值调整剂,为实现低碱浮选分离,以及减少石灰对黄铜矿、斑铜矿等含铁的铜矿物的抑制作用,选厂大多采用石灰和其他抑制剂组成组合药剂进行使用。城门山铜矿原采用石灰高碱进行抑硫浮铜,喻贵芳采用黄铁矿抑制剂 DT-4[®],可以降低石灰用量,尾矿废水 pH 由 >11 降低至 6~9,铜精矿品位提高 1.23 百分点,回收率提高 0.33 百分点,金品位降低 0.005 g/t,但回收率提高 2.39 百分点,银品位提高 1.66 g/t,银的回收率降低 2.88 百分点^[49]。内蒙古某矿长期采用石灰高碱工艺回收铜硫矿石中的铜,硫未进行综合回收,方夕辉等人选用铜高效捕收剂 QP-03 在石灰调整 pH 值至 8~10 的弱碱条件下优先浮选铜,浮选铜的尾矿采用 QH-01 活化、丁基黄药作为捕收剂浮选硫化铁矿物,与原工艺相比,硫得到了综合回收,铜品位与铜回收率分别提高了 0.5 和 2.47 百分点^[50]。

使用三羧基甲基-二硫代碳酸钠、羟乙基纤维素(HEC)、D82 等硫化铁矿物抑制剂可完全替代石灰,实现含铜硫矿的低碱条件下抑硫浮铜选别分离。熊道陵等人开发了新型有机抑制剂三羧基甲基-二硫代碳酸钠,在 pH 值为 9~12、抑制剂浓度为 $2.4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时,对黄铁矿抑制效果较好,对黄铜矿抑制作用较弱,对黄铁矿、黄铜矿人工混合矿进行浮选实验,获得了铜品位为 31.69%、回收率为 91.36% 的铜精矿^[51]。朱贤文等研究发现,抑制剂 HEC 适宜在 pH=7 的环境下浮选分离黄铜矿与黄铁矿,在分选内蒙古某铜硫矿石时,可获得铜品位为 23.21%、铜回收率为 81.75% 的铜精矿,硫品位为 13.20%、硫回收率 80.83% 的低品位硫精矿^[52]。针对陕西某选矿厂的矿石性质,甘恒等人采用新型高效抑制剂 D82 代替石灰在自然 pH 值下进行了铜硫分离浮选实验,获得铜品位为 18.49%、铜回收率为 91.17% 的铜精矿,对比用传统石灰工艺铜精矿品位提高了 6.07 百分点、回收率提高了 1.03 百分点^[53]。

黄铁矿极易被氧化,在低碱度介质中次氯酸钙、

双氧水、高锰酸钾、氯化钙等氧化剂可用于抑制黄铁矿,其中次氯酸钙、双氧水的优势较为突出,次氯酸钙用量少且效果较好,双氧水无污染且在低碱条件下抑制能力强。周源等人研究低碱浮选分离黄铜矿与黄铁矿,以高锰酸钾、双氧水、次氯酸钙、氯化钙等分别在矿浆 pH 值为 7~8 的低碱度条件下,几乎都不改变黄铜矿的可浮性,都能一定程度地抑制黄铁矿,但高锰酸钾用量难控制,双氧水用量大,氯化钙抑制不充分,而次氯酸钙用量少且效果较好^[54]。Xu 等人在低碱性海水体系下浮选分离铜硫矿,研究发现加入双氧水,黄铁矿表面比黄铜矿更具亲水性,从而可实现抑硫浮铜分离,其机理主要为黄铁矿表面 Fe^{2+} 氧化成亲水性的 Fe_2O_3 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 FeOOH 及 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ^[55]。Khoso 等人对 H_2O_2 处理后的黄铜矿和黄铁矿对黄药的吸附作用及其浮选分离进行研究,在一定 H_2O_2 浓度条件下,黄铜矿在 pH 为 9.0 时可与黄铁矿选择性分离,此时黄铜矿的回收率达 84% 以上,而黄铁矿回收率低于 24%,机理研究表明双氧水能够使黄铁矿表面生成亲水物质 FeO 、 FeOOH 及 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$,从而抑制捕收剂的吸附,使黄铁矿可浮性下降^[56]。针对某高铁铜硫矿石,解志锋等人采用铜硫混浮—粗精矿再磨—铜硫分离—浮选尾矿磁选的流程进行选矿回收,以碳酸钠为 pH 调整剂,丁基黄药+丁胺黑药为组合捕收剂混合浮选铜硫,铜硫粗精矿再磨,以新型无机抑制剂 DT-2[®](次氯酸钙为有效成分)为黄铁矿抑制剂进行铜硫分离,获得含铜 22.36%、回收率为 87.29% 的铜精矿,含硫 38.43%、回收率为 62.88% 的硫精矿,含铁 66.98%、回收率为 91.34% 的铁精矿^[57]。

传统浮选分离硫化铜矿物与硫化铁矿物,主要是在高碱条件下抑制硫化铁矿物浮选回收硫化铜矿物,之后再活化浮选回收硫化铁矿物,但低碱工艺甚至可以避免硫化铁矿物受到强烈抑制,可在低碱条件下浮选回收硫化铜矿物,硫化铁矿物因还具有一定天然可浮性可无需活化直接从尾矿中进行浮选回收。李超等人针对内蒙古某铜矿使用 BK506 替代石灰作硫化铁矿物抑制剂、BK305 作铜捕收剂在矿浆 pH 值 9.9 的条件下进行低碱度抑硫浮铜分离,然后再用丁基黄药作硫化铁矿物捕收剂浮选硫,实验结果表明,低碱工艺指标优于石灰高碱工艺指标,铜精矿回收率可提高 0.91 百分点,硫精矿回收率可提高 2.96 百分点,同时降低了石灰用量,取消了硫浮选前的加硫酸活化作业^[58]。

铜硫矿资源大多铜品位低,矿石中大量的硫化铁矿物需要抑制,加之硫化铁矿物选矿回收得到的硫精矿为廉价副产品,销售还易受到市场限制,因此含硫铜矿石的选矿需要开发高效低成本的硫化铁矿物抑制剂,以代替价格低廉但高效的石灰,或者开发硫化铜矿物的高选择性捕收剂,以实现含硫铜矿不需抑制硫化铁矿物直接进行浮选分离。

3.3 铜、锌—硫分离

铜锌硫化矿中硫化铜矿物主要为黄铜矿和辉铜矿等, 锌矿物主要为闪锌矿, 常含有大量黄铁矿、磁黄铁矿等硫化铁矿物, 各种硫化矿物可浮性交错, 且铜矿物溶解产生的难免铜离子会活化硫化锌矿物和硫化铁矿物, 使硫化矿物的表面具有类似的可浮性而更加难以浮选分离。含硫化铁矿物的铜锌硫化矿常采用优先浮选、混合浮选及部分混合浮选等工艺流程进行选别分离, 使用石灰、氢氧化钠等作为 pH 值调整剂和硫化铁矿物抑制剂, 同时也会造成硫化锌矿物的抑制, 采用低碱浮选分离能有效提高的硫化锌矿物与硫化铁矿物的选择性。

曹焱鹏等人对某高硫铜锌矿石采用优先浮选工艺流程, 以石灰调节矿浆 pH 值在 9~10 范围内, 以 T-2000 为磁黄铁矿和黄铁矿抑制剂, 组合捕收剂 SN-9、LP-01 为黄铜矿捕收剂, 以 T-207 为铁闪锌矿捕收剂, 获得铜精矿含铜 21.99%、铜回收率 88.27%, 锌精矿含锌 48.32%、锌回收率 83.01%^[59]。郑思勇等人针对四川某铜锌硫化矿采用优先浮铜—铜尾浮锌—锌尾浮硫的原则流程, 使用铜锌高效捕收剂 DF-201、DF-301 和高效硫抑制剂 S601, 利用捕收剂 DF-201 和 DF-301 高选择性的特点, 实现在低碱度条件下铜锌硫高效分离回收, 获得铜精矿品位为 23.17%、回收率为 96.08%, 锌精矿品位为 42.20%、回收率为 75.25%, 硫精矿品位为 35.25%、回收率为 65.00%^[60]。

3.4 铜、钼—硫分离

黄铜矿和辉钼矿主要共伴生于斑岩型铜矿床和矽卡岩型铜床中。黄铜矿和辉钼矿都具有良好的天然可浮性, 导致铜钼浮选分离较为困难, 加之矿石中辉钼矿普遍含量更低且嵌布粒度更细, 采用先浮选钼然后浮选铜的优先浮选, 工艺流程长, 且在钼浮选、铜浮选中相当于全部矿浆都需进行处理导致成本较高, 因此铜钼矿石多采用混合浮选再分离产出铜精矿和钼精矿。矿石中含有的硫化铁矿物会对铜钼浮选分离造成干扰, 在铜钼混合浮选时常采用石灰在高碱条件下对硫化铁矿物进行抑制。石灰使用产生钙离子, 钙离子在辉钼矿“棱”面会发生化学吸附反应, 在其表面形成亲水性钼酸钙薄膜, 从而降低辉钼矿可浮性^[61-62]。大量使用石灰还会抑制部分铜矿物的上浮, 且造成矿浆黏度增加及矿泥夹带, 不利于铜钼混合精矿的浮选分离。采用无钙低碱的硫化铁矿物抑制剂可以促进含硫铜钼矿的高效分选。

王明芳等人对内蒙古某低品位斑岩型铜钼矿以 CTP 为硫化铁矿物抑制剂进行低碱度浮选分离研究, 获得铜、钼品位分别为 24.57%、6.94%, 铜、钼回收率分别为 86.58%、81.52% 的铜钼混合精矿, CTP 在

pH=8 的低碱度环境下能很好地抑制黄铁矿, 且对黄铜矿可浮性影响甚微^[63]。曾令明等人针对云南某斑岩型铜钼矿采用新型高效的铜捕收剂 OL-2 和抑制剂 TL-1 进行无石灰铜硫分离研究, 获得铜、钼品位分别为 25.154% 和 0.095 3%, 铜、钼回收率分别为 90.41% 和 92.21% 的铜钼混合精矿^[64]。

铜钼矿与硫化铁矿物宜采用低碱且无钙浮选工艺进行选别分离, CTP、TL-1 等抑制剂对硫化铁矿物具有较好的选择性抑制作用。

3.5 其他

含硫化铁矿物的铜铅锌矿、铅铋锌矿、铜钴矿等通过使用低碱度硫化铁矿物抑制剂也实现了低碱介质浮选分离。在含硫化铁矿物的铜铅锌矿中, 硫化矿物普遍易浮难分, 选矿工艺复杂。针对某铜铅锌多金属矿, 宛鹤采用铜铅混合浮选、分离—锌浮选的工艺流程, 以乙硫氮+Z-200 为铜铅混浮捕收剂, 硫酸锌+亚硫酸钠为闪锌矿和黄铁矿抑制剂, 锌浮选以硫酸铜为活化剂、丁基黄药为捕收剂, 实现了低碱浮选分离, 并使金银富集在铜、铅、锌精矿中, 金、银的总回收率可达 80.97% 和 82.00%^[65]。针对某高硫铅铋锌多金属矿在高碱度条件下铋矿流失严重的问题, 魏宗武等人等在低碱条件下使用黄铁矿新型抑制剂 WH90 和硫酸锌作为抑制剂, 以 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 作为辉铋矿活化剂, 乙硫氮作为铅铋捕收剂, 实现铅铋与锌硫的高效分离, 在锌硫分离过程中使用高效低廉的锌捕收剂 CZ-08, 实验获得的铅铋精矿含铅 16.35%、铋 41.76%, 铅、铋回收率分别为 88.66% 和 94.24%, 锌精矿含锌 61.44%、回收率 84.87%^[66]。庞威针对海南某铜钴硫矿采用铜钴硫混合浮选流程, 混合精矿再分离得到铜精矿和硫精矿, 其中钴矿物大部分进入硫精矿之中, 铜硫分离使用石灰+SH 组合抑制剂, SH 可部分替代石灰实现在较低碱条件下对黄铁矿的抑制^[67]。

低碱介质浮选工艺不仅只局限于含硫化铁的有色金属矿选矿, 由于其适用性与先进性, 铜镍硫化矿、铜砷硫化矿等也实现了低碱介质浮选工艺代替传统的高碱介质浮选工艺进行应用。铜镍硫化矿中, 铜矿物主要为黄铜矿, 镍矿物主要为镍黄铁矿、紫硫镍矿等。在浮选分离过程中镍黄铁矿抑制主要以石灰为主。通过使用亚硫酸钠、NJ 等与石灰组合, 可降低石灰用量, 实现硫化铜镍矿在低碱条件下浮选分离。王洪君研究得出石灰+亚硫酸钠可在低碱环境下抑镍浮铜, 亚硫酸钠和石灰的组合使用可降低矿浆的氧化还原电位, 加速镍黄铁矿表面的氧化速度, 促使镍黄铁矿表面生成 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 FeCO_3 等亲水化合物, 同时黄铜矿表面生成疏水性物质硫化铜和单质硫, 组合抑制剂的加入增加了黄铜矿和镍黄铁矿的可浮性差异, 并针对云南某混合精矿, 以石灰+亚硫酸钠为抑制剂、乙硫

氨酯为捕收剂实现了铜镍的有效分离,获得了铜品位 26.14%、回收率 80.65% 的铜精矿以及镍品位 3.53%、回收率 96.91% 的镍精矿^[68]。针对某铜镍混合精矿铜镍矿物嵌布粒度细且致密共生、残留药量大、铜离子活化干扰造成铜镍分离困难,李宁钧等人采用活性炭脱药、石灰+新型抑制剂 NJ 抑镍浮铜进行铜镍分离,最终获得铜精矿铜品位 28.26%、铜回收率 84.13%,镍精矿镍品位 8.02%、镍回收率 97.91%,实现 pH 值为 9 低碱条件下的铜镍分离^[69]。铜砷硫化矿中铜矿物主要为黄铜矿,砷矿物主要为毒砂,硫砷铜矿、砷黝铜矿等相对较少。毒砂主要在石灰高碱介质条件进行抑制。针对云南某含银低铜高砷高硫多金属硫化矿,王成行等人在中碱性 pH 环境下,以 GSF31 为毒砂抑制剂,GSB32 为铜和银矿物的选择性捕收剂,采用铜砷等可浮—抑砷浮铜工艺流程,获得了铜品位 20.19%、总回收率 64.15% 的铜精矿,其中砷含量 0.42%、银品位 308.72 g/t,铜精矿中砷含量不超标^[70]。针对云南某高砷硫化铜矿,李伟采用抑砷浮铜的优先浮选工艺,选用对砷矿物抑制作用较强的漂白粉+亚硫酸钠组合抑制剂及选择性较好的铜矿物组合捕收剂乙基黄药+Z-200,实现了铜与硫砷分离,获得品位 21.10%、回收率 83.95%、含砷 0.838% 的铜精矿指标^[71]。

4 结论

有色金属硫化矿低碱浮选工艺获得了长足的发展,在矿产资源综合回收利用及绿色环保生产方面优势突出,但也不是完全优于高碱工艺,在部分边远地区由于硫精矿没有销售市场,选矿过程中硫化铁矿物未回收而排弃于尾矿中,采用高碱工艺使得尾矿中的硫化铁矿物和残留的有色金属硫化矿处于高碱环境不易发生酸化及减少重金属离子的浸出、释放,可减少尾矿产生的污染,而且高碱介质条件预先抑制硫化铁矿物,同时有利于调整及稳定矿浆 pH 值、矿浆电位及金属离子等,减少矿石性质、选矿用水引起的矿浆 pH 值、矿浆电位及金属离子含量等波动对浮选分离效果的影响,特别是因石灰高碱工艺高效和低成本的优势使其仍然被广泛使用。有色金属硫化矿的低碱浮选对浮选药剂制度提出了新的要求,研发低碱介质条件下的低成本、高效、低毒抑制剂及捕收剂具有重要意义。

(1)方铅矿、闪锌矿及黄铜矿等有色金属硫化矿中普遍共伴生硫化铁矿物,在浮选分离时采用石灰和氢氧化钠等调整矿浆 pH 值至高碱性条件抑制硫化铁矿物,其中石灰高碱工艺应用最为广泛,但被抑制的硫化铁矿物难活化回收,会降低有色金属硫化矿物的天然可浮性甚至造成抑制,影响伴生稀贵稀散金属的选择性富集回收,造成选矿设备设施结垢、选矿废水分质回用困难及 pH 值超标等。

(2)采用低碱条件下硫化铁矿物的组合抑制剂、新型抑制剂,对有色金属硫化矿物选择性强且对硫化铁矿物捕收能力较弱的组合捕收剂、新型捕收剂,可实现方铅矿、闪锌矿、黄铜矿及辉钼矿等有色金属硫化矿物与硫化铁矿物在低碱条件甚至自然 pH 值条件下的浮选分离,低碱条件可使有色金属硫化矿物保持天然可浮性和硫化铁矿物抑制后易于活化再选,使有用成分回收充分,其中高选择性捕收剂的使用,甚至可以实现不需对硫化铁矿物进行针对性的抑制或活化,即可实现有色金属硫化矿物与硫化铁矿物的浮选分离,以及实现从有色金属硫化矿浮选尾矿中采用高级黄药浮选回收硫化铁矿物。但在使用有色金属硫化矿高选择性捕收剂且不使用硫化铁矿物抑制剂进行选别分离时,要确保有色金属硫化矿得到充分磨矿单体解离,否则因有色金属硫化矿物连生体的充分选别回收而导致精矿品位降低。

(3)有色金属硫化矿低碱介质浮选可降低浮选药剂的使用种类及用量,使有色金属硫化矿物、硫化铁矿物、伴生稀贵稀散金属充分选别回收利用,减少选矿废水的处理回用难度,降低选矿成本,使选矿生产更加经济、高效及环保。

参考文献:

- [1] 《矿产资源工业要求手册》编委会. 矿产资源工业要求手册[M]. 北京:地质出版社, 2014: 330-338.
Handbook for Industrial Requirements of Mineral Resources' Editors. Handbook for industrial requirements of mineral resources[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2014: 330-338.
- [2] 黄礼煌. 金属硫化矿物低碱介质浮选[M]. 北京:冶金工业出版社, 2015.
HUANG L H. Low alkaline medium flotation of metal sulfide minerals[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2015.
- [3] 彭玉林. 高效铜捕收剂在永平铜矿铜硫分离应用试验研究[D]. 赣州:江西理工大学, 2010.
PENG Y L. Experimental study on the application of high efficiency copper collector in copper sulfur separation at yongping copper mine[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2010.
- [4] 张贺. 葫芦岛八家矿业低硫高锌硫精矿提质降杂试验研究[J]. 现代矿业, 2021, 37(4): 244-245.
ZHANG H. Huludao eight mining low sulfur high zinc sulfur concentrate quality improvement and impurity reduction pilot study[J]. Modern Mining, 2021, 37(4): 244-245.
- [5] 罗良士, 周加和, 刘侦德. 高碱度分离高硫铅锌矿石工艺的研究与实践[J]. 有色金属工程, 1998(S1): 100-111.
LUO L S, ZHOU J H, LIU Z D. The study and practice of technology on high lead zinc sulfide minerals with high alkalinity separation[J]. Nonferrous Metals Engineering, 1998(S1): 100-111.
- [6] 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.
- [7] 覃武林. 高碱抑制硫铁矿及活化浮选机理研究[D]. 长沙:中南大

- 学, 2009.
- QIN W L. Mechanism of pyrite depression and activation flotation in high alkali environment[D]. Changsha: Central South University, 2009.
- [8] MU Y, PENG Y, LAUTEN R A. The depression of pyrite in selective flotation by different reagent systems: A literature review[J]. *Minerals Engineering*, 2016, 96/97: 143–156.
- [9] 刘承杰, 邵延海, 李金辉, 等. 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 C J, SHAO Y H, LI J H, et al. Research progress on low-alkaline flotation reagents for zinc-sulfur separation[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2024, 44(3): 38–48.
- [10] 敖顺福. 有色金属矿中伴生金银选矿进展[J]. 贵金属, 2024, 45(3): 83–92.
- AO S F. Research progress in the mineral processing of associated gold and silver in nonferrous metal mines[J]. *Precious Metals*, 2024, 45(3): 83–92.
- [11] 邓政斌, 童雄, 王晓, 等. 铜和锗的载体锌矿物及黄铁矿的浮选行为差异研究[J]. 稀有金属, 2015, 39(2): 169–177.
- DENG Z B, TONG X, WANG X, et al. Differences of flotation behavior between indium and germanium carrier zinc minerals and pyrite[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2015, 39(2): 169–177.
- [12] 朱德庆, 陈建华, 冯其明, 等. 高碱高钙介质中黄铁矿活化浮选机理研究[J]. 矿产保护与利用, 1995, 15(5): 34–36.
- ZHU D Q, CHEN J H, FENG Q M, et al. Mechanism study on pyrite activation flotation in high alkali and high calcium media[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 1995, 15(5): 34–36.
- [13] 覃文庆, 龙怀中, 邱冠周, 等. 高碱(石灰)体系中黄铁矿表面性质及其活化[J]. 有色金属工程, 1996(4): 35–38.
- QIN W Q, LONG H Z, QIU G Z, et al. Surface characteristics and activation of pyrite in high alkaline and calcium medium[J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 1996(4): 35–38.
- [14] 马忠臣, 杨长颖, 马延全. 铅锌硫化矿中伴生银综合回收试验研究[J]. 黄金, 2014, 35(11): 64–68.
- MA Z C, YANG C Y, MA Y Q. Experimental research on comprehensive recovery of associated silver in lead-zinc sulfide ores[J]. *Gold*, 2014, 35(11): 64–68.
- [15] 刘建华, 刘述忠. 福建某难选铜铅锌多金属矿石浮选研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2017(4): 11–16.
- LIU J H, LIU S Z. Flotation of refractory Cu-Pb-Zn polymetallic ore in Fujian[J]. *Nonferrous Metals(Mineral Processing Section)*, 2017(4): 11–16.
- [16] LI Y Q, CHEN J H, KANG D, et al. Depression of pyrite in alkaline medium and its subsequent activation by copper[J]. *Minerals Engineering*, 2012, 26: 64–69.
- [17] 王毓华. 石灰抑制镍黄铁矿机理的研究[J]. 矿冶工程, 1998, 18(2): 23–26.
- WANG Y H. Mechanism on lime's depression of pentlandite – a study[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 1998, 18(2): 23–26.
- [18] 孙伟, 胡岳华, 邱冠周, 等. 闪锌矿(110)表面离子吸附的动力学模拟[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(1): 187–190.
- SUN W, HU Y H, QIU G Z, et al. Dynamic simulation of ion adsorption on ZnS(110)[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2002, 12(1): 187–190.
- [19] 权斌. 镇安木桐沟铅锌矿选矿工艺研究[D]. 西安: 西安科技大学, 2019.
- QUAN B. Research on mineral processing technology of Mutonggou lead zinc mine in Zhenan[D]. Xi'an: Xi'an University of Science and Technology, 2019.
- [20] 刘子帅. 低铜含砷难选铜锌硫化矿浮选分离工艺研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2013.
- LIU Z S. Research on flotation separation process of low copper and arsenic containing refractory copper zinc sulfide ore[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Technology, 2013.
- [21] 薛晨, 魏志聪. 闪锌矿抑制剂的作用机理及研究进展[J]. 矿产综合利用, 2017(3): 38–43.
- XUE C, WEI Z C. Reaction mechanism and research progress of depressants in sphalerite flotation[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2017(3): 38–43.
- [22] SUN W, SUN C, LIU R Q, et al. Electrochemical behavior of galena and jamesonite flotation in high alkaline pulp[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2016, 26(2): 551–556.
- [23] 宋宝旭, 邱显扬, 冉金城, 等. 硫化矿浮选体系中辉银矿的浮选行为研究[J]. 贵金属, 2018, 39(2): 24–28.
- SONG B X, QIU X Y, RAN J C, et al. Behavior of argentite in the sulphide flotation system[J]. *Precious Metals*, 2018, 39(2): 24–28.
- [24] 龚惠娟, 陈泽智, 赵红芬, 等. 用于铜精矿过滤的陶瓷过滤机滤板堵塞成因分析[J]. 有色金属(选矿部分), 2013(5): 64–67.
- GONG H J, CHEN Z Z, ZHAO H F, et al. Analysis on the formation of blocked filtration in ceramic filter during dewatering of copper ore slurry[J]. *Nonferrous Metals(Mineral Processing Section)*, 2013(5): 64–67.
- [25] 斯尔詹·布拉托维奇, 魏明安. 浮选药剂手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2014: 40–44.
- SRDJAN M-B, WEI M A. Flotation reagent handbook[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2014: 40–44.
- [26] 张英, 覃武林, 孙伟, 等. 石灰和氢氧化钠对黄铁矿浮选抑制的电化学行为[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(3): 675–679.
- ZHANG Y, QIN W L, SUN W, et al. Electrochemical behaviors of pyrite flotation using lime and sodium hydroxide as depressants[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2011, 21(3): 675–679.
- [27] 杨子轩, 谢贤, 童雄, 等. 石灰在浮选过程中的作用[J]. 矿产综合利用, 2015(2): 17–21.
- YANG Z X, XIE X, TONG X, et al. Research on the effect of lime in flotation process[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2015(2): 17–21.
- [28] 李强, 李淑菲. 黄铁矿低碱度浮选抑制剂的研究进展[J]. 中国矿业, 2024, 33(1): 212–217.
- LI Q, LI S F. The development of research on pyrite low alkalinity flotation depressants[J]. *China Mining Magazine*, 2024, 33(1): 212–217.
- [29] 何桂春, 吴艺鹏, 冯金妮. 低碱环境铜硫分离研究进展[J]. 有色金属科学与工程, 2012, 3(3): 47–50.
- HE G C, WU Y P, FENG J N. Research advances of copper-sulphur separation in low alkaline medium[J]. *Nonferrous Metals Science and Engineering*, 2012, 3(3): 47–50.
- [30] 吴海祥, 邵延海, 张铂华, 等. 低碱度铜硫分离浮选药剂的研究进展[J]. 矿冶, 2021, 30(4): 33–40.
- WU H X, SHAO Y H, ZHANG B H, et al. Research progress of flotation reagents for low alkalinity copper-sulfur separation[J]. *Mining And Metallurgy*, 2021, 30(4): 33–40.
- [31] 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 depressants and activators for pyrite flotation[J]. *Metal Mine*, 2020(10): 34–40.
- [32] 苏超, 申培伦, 李佳磊, 等. 黄铁矿浮选的抑制与解抑活化研究进展[J]. 化工进展, 2019, 38(4): 1921–1929.

- SU C, SHEN P L, LI J L, et al. A review on depression and derepression of pyrite flotation[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2019, 38(4): 1921–1929.
- [33] 张泾生, 阙焯兰. 矿用药剂[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2008.
- ZHANG J S, QUE X L. Mining reagents[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008.
- [34] 黄晟. 典型铜硫单矿物电化学浮选行为及实际矿石浮选研究[J]. 矿山机械, 2023, 51(12): 39–45.
- HUANG S. Study on electrochemical flotation behavior of typical copper-sulfur single minerals and actual ore flotation[J]. *Mining & Processing Equipment*, 2023, 51(12): 39–45.
- [35] 耿连胜. 控制矿浆电位提高铜浮选回收率的研究[J]. 矿业快报, 2001(9): 13–15.
- GENG L S. Research on the increasement of the recovery of the copper flotation through controlling the pulp potential[J]. *Express Information of Mining Industry*, 2001(9): 13–15.
- [36] 胡岳华, 冯其明. 矿物资源加工技术与设备[M]. 北京: 科学出版社, 2006: 242–243.
- HU Y H, FENG Q M. Mineral resource processing technology and equipment[M]. Beijing: Science Press, 2006: 242–243.
- [37] 小山内英世, 等. 黄铁矿加温浮选的抑制效果[J]. 国外金属选矿, 1999, 36(7): 2–5.
- HIDEYOSHI KOYAMA, et al. The inhibitory effect of heated flotation of pyrite[J]. *Metallic Ore Dressing Abroad*, 1999, 36(7): 2–5.
- [38] 钱天任. 国外加温浮选概况[J]. 有色金属(冶炼部分), 1974(3): 61–63.
- QIAN T R. Overview of heating flotation abroad[J]. *Nonferrous Metals (Smelting Part)*, 1974(3): 61–63.
- [39] 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.
- LIANG L X, CHEN J H, WEN K. Flotation separation test of a sulfide lead-zinc ore in Yunnan under low alkali conditions[J]. *Metal Mine*, 2020(12): 119–124.
- [40] 蒋传生, 凌石生. 低碱度选铅提高伴生银回收率的试验研究[J]. 铜业工程, 2021(3): 36–39.
- JIANG C S, LING S S. Study on improving recovery rate of associated silver by lead flotation at low basicity[J]. *Copper Engineering*, 2021(3): 36–39.
- [41] 谭欣, 王中明, 肖巧斌, 等. 银铅无碱混选工艺分选含银低品位铅锌硫化矿石[J]. 矿产保护与利用, 2021, 41(2): 89–98.
- TAN X, WANG Z M, XIAO Q B, et al. Separation of Ag-Pb alkali-free bulk flotation process on a silver-bearing low-grade lead&zinc sulfide ore[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2021, 41(2): 89–98.
- [42] 杨慧武. 和谐选矿低碱度条件选锌生产实践[J]. 铜业工程, 2021(6): 34–37.
- YANG H W. Practice of harmonious zinc flotation in low alkalinity[J]. *Copper Engineering*, 2021(6): 34–37.
- [43] 第旺平, 李艳秋, 尹万里. 白音诺尔铅锌矿低碱选锌技术工业优化试验[J]. 有色矿冶, 2024, 40(1): 25–27.
- DI W P, LI Y Q, YIN W L. Industrial optimization test of low alkali zinc separation technology for Baiyinnuoer lead zinc mine[J]. *Non-Ferrous Mining and Metallurgy*, 2024, 40(1): 25–27.
- [44] 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 new reagent of zinc collector for a lead-zinc mine in Sichuan[J]. *Metal Mine*, 2023(12): 154–157.
- [45] 陈金中, 宣道中. 铁闪锌矿与磁黄铁矿浮选分离新方法研究[J]. 有色金属, 1994, 46(1): 34–40.
- CHEN J Z, XUAN D Z. A new method for separation of marmatite from pyrrhotite by flotation[J]. *Nonferrous Metals*, 1994, 46(1): 34–40.
- [46] 何名飞, 高玉德, 吴迪, 等. 硫化铅锌矿伴生银铜的高效回收利用研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2020(4): 82–87.
- HE M F, GAO Y D, WU D, et al. Study on efficient recycling of associated silver-indium with lead-zinc sulfide ore[J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, 2020(4): 82–87.
- [47] 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): 75–78.
- LI X Z, ZENG N, XIANG P, et al. Experimental study for lime-free beneficiation of a lead-zinc ore from Hu'nan[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2021, 41(3): 75–78.
- [48] 李广利, 惠世和, 张红英, 等. 云南某高硫铅锌矿选矿工艺流程方案对比试验研究[J]. 矿业研究与开发, 2023, 43(7): 212–216.
- LI G L, HUI S H, ZHANG H Y, et al. Comparative experimental study on mineral processing of a high sulfur lead-zinc ore in yunnan[J]. *Mining Research and Development*, 2023, 43(7): 212–216.
- [49] 喻贵芳. 城门山铜矿低碱度铜硫分离技术[J]. 有色冶金设计与研究, 2013, 34(6): 7–10.
- YU G F. Research on process of copper-sulphur separating with low alkalinit from copper ore in chengmenshan copper mine[J]. *Nonferrous Metals Engineering & Research*, 2013, 34(6): 7–10.
- [50] 方夕辉, 朱冬梅, 赵冠飞, 等. 清洁回收铜硫矿石原浆中硫铁矿的浮选试验研究[J]. 矿业研究与开发, 2013, 33(2): 60–62.
- FANG X H, ZHU D M, ZHAO G F, et al. Experimental research on cleanly recovering sulphur from the tailings of copper-sulfide ore[J]. *Mining Research and Development*, 2013, 33(2): 60–62.
- [51] 熊道陵, 张辉, 汪杨, 等. 一种新型有机抑制剂的铜硫分离效果[J]. 金属矿山, 2015, 44(6): 59–64.
- XIONG D L, ZHANG H, WANG Y, et al. Effects of a new organic inhibitor on separation of pyrite from chalcopyrite[J]. *Metal Mine*, 2015, 44(6): 59–64.
- [52] 朱贤文, 冯博, 彭金秀, 等. 以羟乙基纤维素为抑制剂浮选分离铜硫[J]. 金属矿山, 2017, 46(7): 97–100.
- ZHU X W, FENG B, PENG J X, et al. Flotation separation of chalcopyrite and pyrite by hydroxyethyl cellulose as inhibitor[J]. *Metal Mine*, 2017, 46(7): 97–100.
- [53] 甘恒, 陈建华. 自然 pH 值下铜硫分离试验[J]. 现代矿业, 2016(11): 71–73.
- GAN H, CHEN J H. Experiment on Cu-S separation under natural pH[J]. *Modern Mining*, 2016(11): 71–73.
- [54] 周源, 余新阳. 无机氧化剂对黄铁矿和黄铜矿可浮性的影响[J]. 金属矿山, 2005, 34(2): 33–35.
- ZHOU Y, YU X Y. Effect of inorganic oxidizer on flotability of pyrite and chalcopyrite[J]. *Metal Mine*, 2005, 34(2): 33–35.
- [55] XU Y, LI Y B, FAN R. Separation mechanism of chalcopyrite and pyrite due to H₂O₂ treatment in low-alkaline seawater flotation system[J]. *Minerals Engineering*, 2022, 176: 107356.
- [56] KHOSO S A, HU Y H, LI F, et al. Xanthate interaction and flotation separation of H₂O₂-treated chalcopyrite and pyrite[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2019, 29(12): 2604–2614.
- [57] 解志锋, 艾光华, 严华山, 等. 某高铁铜硫矿石的选矿工艺研究[J]. 有色金属科学与工程, 2014, 5(5): 135–140.
- XIE Z F, AI G H, YAN H S, et al. Mineral processing technology of a high iron-Cu-S ore[J]. *Nonferrous Metals Science and Engineering*, 2014, 5(5): 135–140.

- [58] 李超, 凌石生. 内蒙古某铜矿低碱度铜硫分离浮选试验研究[J]. 矿冶, 2024, 33(1): 39–45.
LI C, LING S S. Experimental study on low alkalinity copper sulfur separation flotation of a copper mine in Inner Mongolia[J]. Mining And Metallurgy, 2024, 33(1): 39–45.
- [59] 曹焱鹏, 汶小飞, 王福奎, 等. 某高硫铜锌矿石低碱度浮选试验研究[J]. 有色金属 (选矿部分), 2013(5): 6–9.
CAO Y P, WEN X F, WANG F K, et al. experimental study of the flotation of high-sulfur copper-zinc ore under low alkalinity condition[J]. Nonferrous Metals(Mineral Processing Section), 2013(5): 6–9.
- [60] 郑思勇, 安昌, 戚华强, 等. 某铜锌硫多金属硫化矿高效分离浮选试验研究[J]. 中国矿业, 2023, 32(3): 118–124.
ZHENG S Y, AN C, QI H Q, et al. Experimental study on high-efficiency separation and flotation of a copper-zinc-sulfur polymetallic sulfide ore[J]. China Mining Magazine, 2023, 32(3): 118–124.
- [61] 袁航, 何廷树, 李慧, 等. Ca^{2+} 在粗细粒辉钼矿表面吸附及对可浮性影响[J]. 有色金属工程, 2019, 9(8): 59–65.
YUAN H, HE T S, LI H, et al. Adsorption of Ca^{2+} on the surface of coarse-fine molybdenum ore and its effect on floatability[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2019, 9(8): 59–65.
- [62] 宛鹤, 何廷树, 杨剑波, 等. 钼钨浮选生产回水对脂肪烃类捕收剂选钼效果的影响[J]. 有色金属工程, 2018, 8(1): 66–70.
WAN H, HE T S, YANG J B, et al. Influence of process water from molybdenum-tungsten flotation on molybdenite flotation for aliphatic hydrocarbon oil as collectors[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2018, 8(1): 66–70.
- [63] 王明芳, 徐涛, 赵留成, 等. 某斑岩铜钼矿低碱度铜硫浮选分离研究[J]. 金属矿山, 2012, 41(11): 80–83.
WANG M F, XU T, ZHAO L C, et al. Study on the flotation in low alkalinity and the effect of alkalinity for a low grade copper-molybdenum ore[J]. Metal Mine, 2012, 41(11): 80–83.
- [64] 曾令明, 欧乐明, 李文涛, 等. 某斑岩铜钼矿无石灰铜硫分离研究[J]. 有色金属 (选矿部分), 2017(2): 5–8.
ZENG L M, OU L M, LI W T, et al. study the separation of copper and sulfur without lime on a porphyry copper molybdenum deposit[J]. Nonferrous Metals(Mineral Processing Section), 2017(2): 5–8.
- [65] 宛鹤. 复杂多金属矿石共(伴)生金银综合利用的试验研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2009.
WAN H. Experimental Study on Comprehensive Recovery of Symbiosis Gold and Silver from Complication Polymetallic Ore[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2009.
- [66] 魏宗武, 黄涛, 杨谦, 等. 低碱条件下高硫铅铋锌多金属的高效分离[J]. 矿业研究与开发, 2023, 43(6): 191–196.
WEI Z W, HUANG T, YANG Q, et al. Efficient separation of high sulfur lead-antimony-zinc polymetallics under low alkali condition[J]. Mining Research and Development, 2023, 43(6): 191–196.
- [67] 庞威. 硫化铜与含钴黄铁矿低碱度分离新工艺研究[J]. 湖南有色金属, 2014, 30(1): 5–8.
PANG W. New mineral processing research on the separation between copper sulphide and cobalt-bearing pyrites under a low alkalinity[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2014, 30(1): 5–8.
- [68] 王洪君. 组合抑制剂对乙硫氨酯浮选分离黄铜矿和镍黄铁矿作用机理研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2017.
WANG H J. Study on the mechanism of combination inhibitors in the separation of chalcopyrite and nickelpyrite by ethylthiocyanate flotation [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2017.
- [69] 李宁钧, 罗彩艳, 卢琳. 铜镍浮选分离新型抑制剂 NJ 的试验研究[J]. 矿业研究与开发, 2016, 36(9): 27–30.
LI N J, LUO C Y, LU L. experimental study on a new depressant NJ for flotation separation of copper-nickel ore[J]. Mining Research and Development, 2016, 36(9): 27–30.
- [70] 王成行, 胡真, 邱显扬, 等. 抑钾浮铜工艺过程强化回收银的试验研究[J]. 矿冶工程, 2017, 37(2): 64–67.
WANG C X, HU Z, QIU X Y, et al. Enhanced recovery of silver from chalcopyrite flotation process by depressing arsenopyrite[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2017, 37(2): 64–67.
- [71] 李伟. 高砷硫化铜矿降砷试验研究[J]. 中国矿业, 2012, 21(2): 89–92.
LI W. Study on removal of arsenic from high arsenic content sulfide copper mineral[J]. China Mining Magazine, 2012, 21(2): 89–92.

Progress of Non-ferrous Metal Sulfide Ores Flotation in Low Alkaline Medium

AO Shunfu

Yunnan Chihong Zn&Ge Co., Ltd., Qujing 655011, Yunnan, China

Abstract: Iron sulfide minerals are widely associated with non-ferrous metal sulfide ores, and efficient, clean and low-cost separation has always been a challenge. High alkaline medium flotation separation is a conventional beneficiation process, but it has adverse effects such as low resource recovery, high environmental pollution and high cost. The low alkaline medium flotation of non-ferrous metal sulfide ore is been developed and improved, showing better applicability and superiority, which has gradually become one of the conventional flotation processes for non-ferrous metal sulfide ore. Based on this, the main problems in high alkaline medium flotation were analyzed, and the main processes of low alkaline flotation were summarized. The application progress of low alkaline medium flotation separation for non-ferrous metal sulfide minerals such as galena, sphalerite, chalcopyrite, and molybdenite was elaborated in detail. In summary, it is pointed out that the key to the low alkaline medium flotation of non-ferrous metal sulfide ores is to choose low alkaline depressants for iron sulfide minerals and high selective collectors for non-ferrous metal sulfide minerals. low alkaline conditions can maintain the natural floatability of non-ferrous metal sulfide minerals and make it easy to activate and reselect after inhibiting iron sulfide minerals, making the ore dressing recovery sufficient. The use of highly selective collectors can even achieve the flotation separation of non-ferrous metal sulfide minerals and iron sulfide minerals without the need for depressants and activators of iron sulfide minerals, and achieve the recovery of iron sulfide minerals from flotation tailings of non-ferrous metal sulfide ores using with xanthate.

Keywords: non-ferrous metal sulfide ore; iron sulfide minerals; galena; sphalerite; chalcopyrite; flotation; low alkaline

引用格式: 敖顺福. 有色金属硫化矿低碱介质浮选进展[J]. 矿产保护与利用, 2025, 45(1): 114-126.

AO Shunfu. Progress of non-ferrous metal sulfide ores flotation in low alkaline medium[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2025, 45(1): 114-126.

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

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn