

黄铁矿浮选抑制剂的研究进展

毕云霄¹, 余攀¹, 丁湛¹, 柏少军^{1,2,*}, 文申明^{1,2}

1. 昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南 昆明 650093;
2. 复杂有色金属资源清洁利用国家重点试验室, 云南 昆明 650093

中图分类号: TD923⁺.14 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2020)04-0157-10
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2020.04.019

摘要 黄铁矿与黄铜矿、闪锌矿和方铅矿等矿物广泛共生。由于黄铁矿具有较好的天然可浮性,且常被铜离子和铅离子活化,容易混入其他精矿产品中,进而影响产品质量。因此需要使用抑制剂对多金属硫化矿中的黄铁矿进行选择性抑制,从而实现硫化矿资源的高效利用。本文介绍了多金属硫化矿中黄铁矿的抑制剂研究进展,从生产成本与绿色环保要求方面考虑,组合抑制剂的使用是黄铁矿浮选领域中重要的发展趋势之一。

关键词 黄铁矿;浮选;抑制剂;多金属硫化矿

引言

黄铁矿是地壳中存在最为广泛的硫化矿物,常常与有色金属硫化矿共生。它不仅是硫资源的重要载体矿物,也是一些贵金属(金和银等)或分散金属资源的主要载体矿物。在多金属硫化矿浮选中,黄铁矿与其它矿物的分离问题一直是矿物加工领域的研究热点。对多金属硫化矿进行浮选分离时往往需要抑制黄铁矿,以便获得合格的浮选精矿。实现黄铁矿有效的抑制对于提高有色金属硫化矿精矿的品质和对硫资源的高效利用具有重要的现实意义^[1]。

浮选实践证明,不同成因类型、含有不同杂质和不同结晶形态的黄铁矿的天然可浮性往往不一样,从而导致黄铁矿的分离效果或浮选指标不尽如人意。多金属硫化矿浮选矿浆中普遍存在一些“难免离子”(如铜离子和铅离子等),它们对黄铁矿具有一定的活化作用,这将容易导致黄铁矿混入有色金属硫化矿精矿中,降低精矿的品质。另外,一些煤炭资源若不预先脱除黄铁矿,煤炭燃烧时将会产生大量二氧化硫,从而形成酸雨,严重污染周边环境^[2]。因此,黄铁矿的高效分离在矿产资源加工中具有显著的经济效益和环境效益。本文将基于黄铁矿晶体结构和浮选特性,对黄铁矿抑制剂的研

1 黄铁矿晶体结构和浮选特性

黄铁矿属等轴晶系,其晶体结构是 NaCl 型结构的一种衍生结构^[3]。常见结晶形态有立方体、六面体和八面体等。黄铁矿晶体结构属于 Pa 空间群,其晶体结构中的各个 FeS₆ 配位多面体相互共顶连结,从而形成黄铁矿型的空间结构^[4]。量子化学计算结果表明,Fe 与 S 之间形成强配位键,S 与 S 之间形成较强的共价键,Fe 与 Fe 之间形成金属键^[5]。不同成因类型的黄铁矿晶体结构有所不同,不同黄铁矿晶体存在不同的晶格缺陷,因此导致了其可浮性的差异^[6]。

黄铁矿的可浮性与其晶体结构、晶体杂质和晶体缺陷密切相关。具体而言,黄铁矿的可浮性与矿床成因类型、矿物表面稳定性、矿物表面氧化性、矿浆的 pH 值、矿物晶体半导体性质以及矿物中 Co、Ni、Cu、Au 等元素的含量具有一定的关系。姜凯等研究发现,被氧化后黄铁矿表面会生成亲水性的氢氧化铁和硫酸铁,导致氧化后黄铁矿的可浮性显著降低^[7]。Leppinen 等研究发现,未被活化的黄铁矿在碱性条件下表现出较差的可浮性^[8]。一些研究者认为,羟基与黄铁矿表面反应形成亲水性羟基铁将降低矿物表面的黄药吸附量^[9]。于宏东和孙传尧等认为,热液叠加改造型黄铁矿的天然可浮性最好,煤系沉积型黄铁矿的可浮性最

收稿日期: 2020-02-22
基金项目: 云南省科技厅面上项目(2019FB078)
作者简介: 毕云霄(1997-),男,硕士研究生,研究方向为浮选理论与工艺。E-mail: byxkust@126.com。
通信作者: 柏少军(1983-),男,教授,博士,研究方向为浮选理论与资源综合利用, E-mail: baishaojun830829@126.com。

差。天然可浮性好的黄铁矿受矿浆 pH 的影响大^[10]。石原透等发现,硫铁比(S/Fe)越接近理论值 2 的黄铁矿的可浮性较好,而在不同酸碱性的介质中,黄铁矿的硫铁比大小也对其可浮性有影响。酸性介质中硫铁比小的可浮性较差,碱性介质中则反之^[11-12]。原田种臣的研究结果表明,黄铁矿的可浮性与黄铁矿的晶格参数有关,被活化时晶格参数大的黄铁矿可浮性较好,被抑制时晶格参数小的黄铁矿可浮性较好^[13]。但陈述文等人的研究表明,可将黄铁矿分为硫铁比高的 N 型半导体、硫铁比接近理论值 2 的 N 型或 P 型半导体和硫铁比低的 P 型半导体三类。虽然黄铁矿的可浮性与化学组成不均匀性有关,但并不仅仅能用硫铁比的差异来反映^[14]。钟建莲等人提出,与间接带隙半导体白铁矿的可浮性相比,低自旋态的直接带隙半导体黄铁矿的可浮性更差^[15]。凌竞宏和胡熙庚的研究发现,温差电动势较大的 P 型黄铁矿的可浮性比 N 型黄铁矿要好^[16]。姜毛等人的研究表明,Au、Co、Cu、Ni 和 Zn 等杂质取代使黄铁矿的整体态密度向低能方向移动,含有这几类杂质的黄铁矿可浮性较好,同时这几种杂质都会增强黄铁矿与黄药的相互作用^[17]。

为了活化被抑制的黄铁矿,通常可以加入硫酸、草酸和磷酸等药剂,以降低矿浆 pH 值,消除黄铁矿表面上的氢氧化物或与钙、铁离子形成的络合物或难溶盐^[18]。同时,也可加入含铜离子和铅离子类活化剂,促使黄铁矿表面上生成铜和铅活性组分,以活化黄铁矿。对于被严重抑制的黄铁矿,可以先经酸洗,再用活化剂进行活化。

2 黄铁矿的抑制剂

为了实现黄铁矿与其它金属硫化矿物的有效浮选分离,需要对黄铁矿进行选择抑制。合理使用抑制剂可以提高矿产资源的综合利用率,改善浮选产品的品质,缓解环境污染和提高矿山经济效益。目前,黄铁矿的抑制剂主要包括以下四类:(1)无机抑制剂(氰化物、石灰、氧化剂类和硫氧化物类等);(2)有机抑制剂(多糖类、纤维素类和壳聚糖类等);(3)组合抑制剂(无机抑制剂与无机抑制剂的组合使用,有机抑制剂与有机抑制剂的组合使用,无机抑制剂与有机抑制剂的组合使用);(4)新型抑制剂。

2.1 无机抑制剂

无机抑制剂主要包括氰化物、石灰、硫氧化物类以及氧化剂类 4 种。无机抑制剂具有价廉、原料来源广以及选择性良好等优点,它们在多金属硫化矿分选实践中得到了广泛的应用。石灰是目前使用最广泛的一种黄铁矿抑制剂。

2.1.1 石灰和氰化物

普遍认为石灰对黄铁矿的抑制机理是:高碱度下石灰可促使黄铁矿表面亲水性羟基基团的形成和亲水性钙组元的吸附^[18]。高碱石灰抑制工艺仍然存在生产中管道易结垢,伴生金属(金和银等)综合回收率低和黄铁矿后续处理困难等诸多问题^[19]。氰化物曾广泛用于抑制黄铁矿,因为氰化物可与黄铁矿表面氧化产生的硫或多硫化物反应形成硫氰酸盐,降低黄铁矿浮选的表面电化学活性^[20]。但因氰化物有剧毒,容易造成矿石中金和银的损失,同时对环境存在危害,我国多数有色金属硫化矿浮选厂已经很少使用氰化物^[21]。

2.1.2 硫氧化物

黄铁矿常用的硫氧化物类抑制剂包括硫酸盐、亚硫酸盐、偏亚硫酸盐、二氧化硫和硫化物等。硫氧类抑制剂主要通过 SO_3^{2-} 离子与黄铁矿表面发生交互作用,实现对黄铁矿的抑制。

Yufan Mu 和 Yongjun Peng 的研究结果表明,亚硫酸盐离子与氧气结合后形成氧化性强的基团,促使黄铁矿表面形成亲水性的氢氧化铜和硫酸铜。偏亚硫酸氢钠(MBS)适用于抑制被铜离子活化的黄铁矿,但受矿浆中氧气浓度的影响很大,它的应用将受限^[22]。Olson 等人研究了在黄铜矿与黄铁矿浮选分离中 ZnSO_4 抑制黄铁矿的机理,认为 ZnSO_4 主要在黄铁矿表面上形成了亚硫酸类物质和氢氧化物,减少了捕收剂在黄铁矿表面上的吸附^[23]。梁溢强和刘鹏等采用亚硫酸钠及其络合物在低碱度条件下,实现了铅硫的有效分离,闭路试验获得了铅精矿铅品位 61.13%、铅回收率 88.40% 的浮选指标,并简化了后续尾矿处理工艺^[24]。Janetski 等人研究了硫化钠对黄铁矿浮选的抑制机理。认为由于硫化钠消耗了矿浆中的氧气,降低了矿浆的混合电位,从而阻碍黄铁矿表面上疏水性双黄药的生成^[25]。另外有研究发现,亚硫酸盐类抑制剂可以与疏水性物质相互作用,例如元素硫(S^0)形成硫代硫酸盐($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$),后者可能进一步氧化为硫酸盐,导致黄铁矿表面疏水性降低而被抑制^[26-29]。此外,Bulut 等人的研究表明,亚硫酸盐抑制黄铁矿时需要的药剂剂量比较大,相对较高的药剂成本将限制了此类抑制剂的广泛应用^[30]。

2.1.3 氧化剂类

黄铁矿的氧化剂类抑制剂主要通过药剂的氧化作用,促使黄铁矿表面形成氢氧化铁和硫酸盐等物质,减少捕收剂在黄铁矿表面上的吸附。此外,使用氧化剂类抑制剂浮选时,后续矿浆处理较简单,矿浆对环境的

污染小,也更容易活化被抑制后的黄铁矿与伴生金属。

周源和余新阳研究了多种氧化剂(KMnO_4 、 H_2O_2 、 CaCl_2 和 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$)对黄铁矿的抑制效果,其中 CaClO_2 的抑制能力较强,适用性好^[31]。M·C·杰沃妮崔洪山等采用高锰酸钾代替氰化物处理萨拉伊尔斯克硫化铅锌矿石,有效地抑制了黄铁矿,并获得了较好的选别指标。高锰酸钾易制,能用于工业生产^[32]。邱廷省和方夕辉等研究了 Na_2SO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 NaClO 对黄铁矿的抑制效果。结果表明,在较高 pH 值下,它们对黄铁矿均具有一定的抑制作用,其中 NaClO 的选择性抑制效果较好。上述几种抑制剂都具有氧化性,它们能氧化黄铁矿表面上的硫,增强黄铁矿表面亲水性,价廉而效果优^[33]。柏少军等研究了次氯酸钙抑制黄铁矿的作用,认为中低碱性环境下,次氯酸钙抑制黄铁矿-黄药浮选的重要原因是其促使黄铁矿表面上形成了一定厚度的亲水性钙离子组分(Ca^+ 和 CaOH^+)、钙沉淀(CaSO_4 和 CaCO_3)和亲水性羟基铁等物质。这些物质阻碍黄原酸盐在黄铁矿表面上的吸附。次氯酸钙可以在中低碱性环境下有效地抑制黄铁矿,可代替传统高碱石灰抑制工艺,具有良好的应用潜力^[34]。另外,有文献表明^[35-37],可向矿浆通入氧气来调控矿浆的氧化还原电位,以控制硫化矿的浮选分离,这种工艺已在工业实践中应用。该工艺的缺点在于生产中矿浆电位不稳定,难以调节。

2.2 有机抑制剂

为了实现对黄铁矿的抑制,减少对环境污染,许多选矿工作者研究了有机抑制剂对黄铁矿浮选的影响和作用机理。有机抑制剂的种类主要有:纤维素类、多糖类、有机酸类、壳聚糖类、木质素磺酸盐类聚合物、甘油黄原酸钠和刺槐豆胶等。有机抑制剂的来源广泛、环保无毒害、抑制性强,它是黄铁矿抑制剂研究的热点之一。

2.2.1 纤维素类

纤维素类是有机抑制剂中一类来源广和种类多的黄铁矿抑制剂。它们主要通过吸附在黄铁矿表面上产生亲水性物质,与黄药发生竞争吸附,实现对黄铁矿的抑制。

羧甲基纤维素(CMC)是纤维素经过醚化反应后生成的阴离子聚合物,具有带负电荷的羧基,其结构如图1所示。这种结构将增加 CMC 抑制黄铁矿的选择性。Bicak 等人研究了两种羧甲基纤维素(羧甲基高取代型 LDS-CMC 和羧甲基低取代型 HDS-CMC)对黄铁矿的抑制性能。研究表明:在 $\text{pH} = 9$ 时, LDS-CMC 比 HDS-CMC 更有效,因为 LDS-CMC 电负性更

强,它与黄铁矿表面之间的静电斥力更小,从而促使更多的 CMC 吸附在黄铁矿表面上。但 CMC 需要相当高的剂量才能较好地抑制黄铁矿^[38]。Feng 等人认为,羧甲基纤维素抑制黄铁矿的机理是由于羧甲基纤维素和黄药在矿物表面发生了竞争吸附,降低了黄铁矿表面上黄药的吸附量^[39]。Laskowski 等人提出,在 Ca^{2+} 存在下形成的卷曲羧甲基纤维素是一种较好的填充剂,它可以附着在黄铁矿表面进而阻止捕收剂的吸附^[40]。朱贤文和冯博等的研究表明,羟乙基纤维素(HEC, 化学分子式为: $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{3-n}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_n]_x$)对人工混合矿的分离效果较好,获得铜精矿铜品位 21.81%,铜回收率 75.83%。HEC 用于分选内蒙古某铜硫矿石时,获得了铜品位 23.41%、铜回收率 81.75% 的浮选指标^[41]。

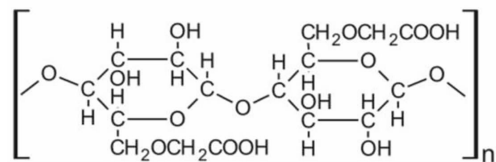


图1 羧甲基纤维素的结构^[40]

Fig. 1 Structural of carboxymethyl cellulose^[40]

2.2.2 多糖类

多糖是一种高分子聚合物。普遍认为多糖类抑制剂对黄铁矿的抑制机理是:它容易在黄铁矿表面上形成亲水性表面涂层,阻碍捕收剂在黄铁矿表面的吸附。多糖类黄铁矿抑制剂的抑制效果通常与多糖的链长、分子大小和取代度密切相关。而且,这些通常会随矿浆成分的变化而变化。

López Valdivieso 研究认为,多糖类抑制剂的添加改变了黄铁矿的表面性质,增强黄铁矿表面的亲水性,它在黄铁矿表面的吸附也显著的减少了黄药的吸附^[42]。然而,使用多糖作为黄铁矿抑制剂时,它们对矿物的吸附没有足够强的选择性,与无机抑制剂相比,他们的选择性要差一些^[43]。

淀粉 $[(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n]$ 是一种最为常见的天然多糖。Guang Han 等研究了低碱度下淀粉对黄铁矿和黄铜矿浮选分离的影响。在低碱度($\text{pH} = 8$)条件下,低剂量的淀粉能对黄铁矿的浮选产生明显的抑制。淀粉对黄铁矿的抑制机理在于淀粉的吸附使得黄铁矿表面上形成大量亲水基团,增强了黄铁矿颗粒的亲水性。此外,它与黄铁矿表面活性位点的捕收剂发生进一步相互作用,淀粉的大分子链结构可能覆盖黄铁矿表面上的疏水性物质。淀粉的来源广,环保无污染易降解,但价格相对高一些^[44]。

糊精 $[(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 也是一种性能良好的多

糖类黄铁矿的有机抑制剂。A·L·瓦尔帝维叶索等的研究表明:矿浆 pH 在 4~6.4 时,静电作用促使糊精吸附在黄铁矿表面上,促使黄铁矿表面亲水。同时,遮盖了黄铁矿表面的双黄药,实现对黄铁矿的抑制。糊精是淀粉在酸性条件下部分热降解而得到的产物,与淀粉的优缺点基本一致^[45]。Dezhi Liu 等研究了从魔芋块茎中提取的天然中性多糖魔芋葡甘露聚糖抑制黄铁矿浮选的作用机理。它的结构如图 2 所示。研究表明:魔芋葡甘露聚糖对黄铜矿和黄铁矿均有吸附作用,魔芋葡甘露聚糖加入之后,黄铁矿表面氧化产物羟基铁与魔芋葡甘露聚糖的羟基作用,导致它在黄铁矿表面上发生吸附,降低了黄铁矿表面的氧化气氛,阻碍了双黄药的形成,从而抑制黄铁矿。它具有高效、无毒、易降解等优点,其抑制作用强于淀粉、糊精和古尔胶等有机抑制剂^[46]。

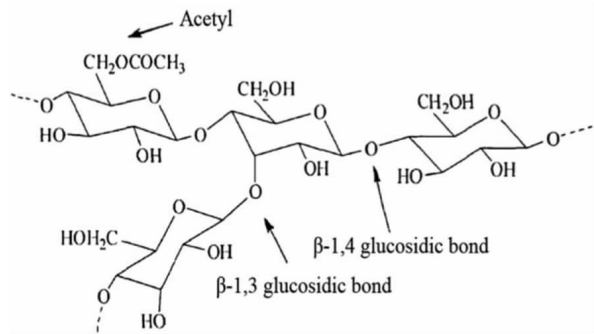


图 2 魔芋葡甘露聚糖的结构^[46]

Fig. 2 Molecule structure of konjac glucomannan^[46]

2.2.3 有机酸类

这类有机抑制剂大多带有羧基和羟基等亲水性较强的官能团,罩盖吸附在黄铁矿表面后将抑制黄铁矿。有机酸类抑制剂环保而无污染,但它们的高成本仍然是限制其广泛应用的主要因素。

Sultan Ahmed Khoso 研究了聚谷氨酸(PGA)对黄铁矿的抑制机理。它是一种由 *D*-谷氨酸单元和 *L*-谷氨酸单元组成的同聚酰胺生物聚合物,其分子式为: $[\text{NHCH}(\text{CH}_2)_2\text{COOHCO}]_n$ 。PGA 会吸附在黄铁矿表面上,形成一层致密的钝化层,降低黄铁矿的表面氧化气氛,阻碍黄药氧化为双黄药,实现对黄铁矿的抑制。PGA 无毒性、适用性广,但价格较高^[47]。Guang Han 等研究了乳酸($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$)对黄铁矿表面性质的影响。研究表明:在低碱条件(pH=8)下,乳酸通过物理吸附和化学吸附罩盖在黄铁矿表面上,同时与矿物表面的铁位点发生相互作用,导致黄铁矿表面上形成大量亲水性羟基铁物质,防止捕收剂在乳酸改性黄铁矿表面上的吸附。乳酸能够在低碱度条件下抑制黄铁矿,

具有较好的应用前景^[48]。易翀和熊道陵研究了乳酸黄原酸钠对黄铁矿和黄铜矿的作用机理。当 pH 大于 9 时,乳酸黄原酸钠对黄铁矿具有强烈的选择性抑制效果,它可以有效降低药剂与黄铁矿表面作用后的能量。另外,乳酸黄原酸钠合成简单,价格相对较低,在多金属硫化矿石分选中具有一定的应用前景^[49]。邱仙辉和于洋等研究了鞣酸($\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}$)体系下黄铜矿与黄铁矿浮选分离的动力学。研究表明,鞣酸能有效抑制黄铁矿浮选,而对黄铜矿的抑制效果较弱。利用二者在鞣酸体系下浮选速率的差异性,实现了两种矿物的有效分离^[50]。

2.2.4 壳聚糖类

壳聚糖含有胺基、羟基和乙酰胺基等基团,其结构如图 3 所示。壳聚糖及其衍生物常作为吸附剂,用来去除工业废水中的重金属离子。Huang 等使用壳聚糖选择性分离黄铁矿与方铅矿。单矿物浮选结果表明,壳聚糖对方铅矿和黄铁矿的浮选均有抑制作用。黄铁矿和方铅矿同时存在时,壳聚糖更倾向于吸附在黄铁矿表面上。壳聚糖结构中的胺基和羟基与黄铁矿表面发生反应,通过化学吸附作用形成复合物附着在其表面上。同时 Huang 等认为壳聚糖对黄铁矿晶格中金属离子($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$)的亲合力强于对方铅矿晶格中 Pb^{2+} 离子的亲合力,因此壳聚糖优先吸附在黄铁矿表面上,这是壳聚糖选择性抑制黄铁矿的主要原因^[51]。虽然壳聚糖绿色环保,但不易制备,其价格较高。目前,有关壳聚糖抑制黄铁矿作用的研究较少,它是一类较新的黄铁矿有机抑制剂。

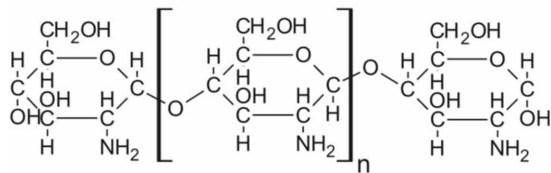


图 3 壳聚糖的结构^[51]

Fig. 3 Molecular Structure of chitosan^[51]

2.2.5 木质素磺酸盐聚合物类

木质素磺酸盐是水溶性阴离子聚合物,它对金属硫化矿浮选的抑制效果取决于其改性的类型和改性的程度。Ouyan 等发现,木质素磺酸盐经过改性后,聚合物将高度交联,羟基、磺酸基和羧基等基团也将接枝到疏水碳链上^[52]。Mu Yufang 等人研究了三种木质素磺酸盐聚合物对黄铁矿的抑制机理。结果表明,这些聚合物吸附到黄铁矿表面上后,起到了绝缘体的作用,使黄铁矿表面钝化,可阻碍双黄药的形成和矿浆中电化

学氧化反应的进行,导致黄铁矿受到抑制。另外,在抑制被铜所活化的黄铁矿时,通过其与亚铜离子之间的相互作用,所形成的螯合物或络合物比亚铜离子 - 黄药作用形成的络合物更稳定,导致木质素磺酸盐优先吸附在黄铁矿表面上而起到抑制作用。但所需要的木质素磺酸盐用量大^[53-55]。这类抑制剂使用需要经过改性,同时分子量也较大,离大规模工业应用还存在一定距离。

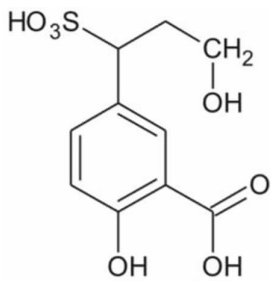


图 4 改性木质素磺酸盐的结构^[52]
Fig. 4 Molecular structure of sulfonated - lignin^[52]

2.2.6 二亚乙基三胺 (DETA)

DETA 是一种多胺化合物,分子式为: $\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$ 。DETA 和类似的多胺化合物是优良的络合剂。Xu 等人的研究结果表明,DETA 对铜离子的络合能力最为强烈,而不与铁离子发生络合反应。亲水性的铜和铅络合物吸附在黄铁矿表面上后,可与黄药发生竞争吸附,从而抑制黄铁矿^[56-58]。Sui 等人的研究结果表明,DETA 与金属离子作用后形成亲水性络合物吸附在黄铁矿表面上,从而阻碍双黄药的形成,并与黄药发生竞争吸附,导致黄铁矿的抑制^[59]。Kelebek 和 Tukul 等发现,DETA 对黄铁矿的抑制机理在于其胺基中的氮原子与溶液中的金属离子形成配合物,除去了黄铁矿表面的铜和铅活化离子,配合物形成的示意图如图 5 所示^[60]。DETA 的结构比较简单,目前认为其抑制机理主要有去除黄铁矿表面上的活化离子和阻碍捕收剂的吸附,对于用 DETA 抑制黄铁矿的作用机理仍需进一步研究。

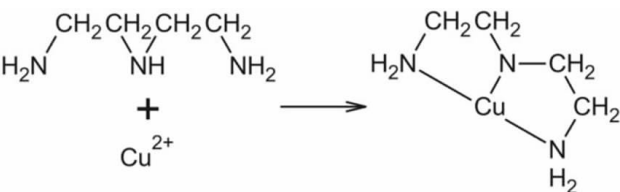


图 5 DETA 与 Cu^{2+} 以 1 : 1 摩尔比形成的配合物的示意图^[60]
Fig. 5 Schematic representation of the complex formed by DETA and Cu^{2+} with the molar ratio of 1 : 1^[60]

2.2.7 甘油黄原酸钠

Zhen Wang 和 Qian Yunlou 等研究了黄铜矿与黄铁矿浮选分离过程中甘油黄原酸钠 (SGX) 对黄铁矿的抑制机理。SGX 的结构如图 6 所示。SGX 可以大量吸附在黄铁矿的表面上,降低黄铁矿表面对黄药的吸附量。由于 SGX 分子中的羟基促使黄铁矿颗粒表面亲水性增强,并在矿物表面形成了较强的亲水性膜,从而对黄铁矿产生选择性抑制。甘油黄原酸钠的有效抑制作用的 pH 范围广,且对环境绿色友好。但目前有关甘油黄原酸钠抑制黄铁矿的研究报道很少^[61]。

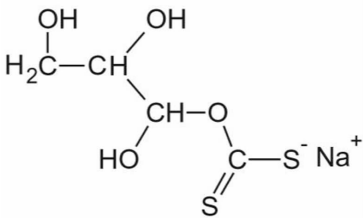


图 6 甘油黄原酸钠的结构^[61]
Fig. 6 Molecular structure of sodium glycerine - xanthate^[61]

2.2.8 刺槐豆胶

刺槐豆胶是由刺槐树种子加工而成的糖胶。郭蔚和彭金秀等研究结果表明,刺槐豆胶在黄铜矿和黄铁矿表面发生了不同程度的吸附,使二者电位发生变化,产生不同程度的抑制作用。以刺槐豆胶作为黄铁矿的抑制剂,在铜品位为 15.58% 的铜硫混合精矿浮选分离时,最终获得铜精矿品位为 21.67%、回收率为 82.13% 的指标。刺槐豆胶主要以物理吸附形式附着在黄铁矿表面上,阻碍捕收剂在矿物表面上吸附。刺槐豆胶纯天然无污染,对选别过程的环境影响较小^[62]。

目前,有机抑制剂的种类繁多,具有绿色环保、无毒害、抑制作用强等优势。但是有机抑制剂的价格相对较高,选择性相对较差,部分有机抑制剂所需的用量也较大,从而限制了它们在工业生产中的广泛应用。因此,通过设计调整其官能团和空间结构,增强对黄铁矿抑制的选择性是未来黄铁矿有机抑制剂研发的趋势。

2.3 新型抑制剂

近年来,许多选矿研究学者开展了多种新型抑制剂的研发工作,以实现对黄铁矿的选择性抑制,实现对资源的综合回收利用,降低尾矿后续处理的难度。这些新型抑制剂的药剂成分相对复杂,其与矿物的作用

机理尚不明确。因知识产权的需求,各种文献当中新型抑制剂常常以代号的形式出现。在小型试验室或工业生产中,这些新型抑制剂对黄铁矿具有较好的抑制效果。

徐会华和蔡振波等针对某复杂难选铜硫尾矿中的黄铁矿,采用新型绿色环保抑制剂 FY-12 进行抑制。结果表明,FY-12 对黄铁矿具有较强的选择性抑制作用,而对黄铜矿的抑制较弱。获得了铜品位为 18.49%、铜回收率为 90.98% 的铜精矿。与石灰高碱工艺相比,技术指标较好^[63]。

甘恒和陈建华针对陕西某选矿厂的矿石性质,采用易溶于水的新型高效抑制剂 D82 代替石灰。试验结果表明,D82 性能良好,可以在自然 pH 条件下取代石灰作为黄铁矿抑制剂,并获得指标较理想的铜品位 18.49%、铜回收率 91.17% 的铜精矿^[64]。

陶坤和魏明安研究了某一新型小分子抑制剂 BKY-1 对黄铜矿和黄铁矿可浮性的影响。在黄药浮选体系中,BKY-1 在较广的 pH 范围内都表现出对黄铁矿的良好抑制作用,而对黄铜矿的抑制作用较弱,具有良好的选择性^[65]。

郎召有和李昕研等用新型无机抑制剂 NS 替代石灰对云南某高硫铅锌矿中的黄铁矿进行抑制,经试验得到的铅精矿铅品位为 55.60%、铅回收率为 98.49%。该抑制剂仍需在高碱性条件下使用,但解决了石灰的结垢问题^[66]。

瑜贵芳用 DT-4 作为黄铁矿抑制剂对城门山铜矿进行浮选分离,实现了在低碱度下抑制黄铁矿。该抑制剂提高了铜精矿铜品位 1.23%、铜回收率 0.33%,伴生金和银的综合回收效果也得到了一定改善,降低了尾矿废水的 pH 值,能将废水 pH 控制在 6~9 内,降低了后续处理的费用^[67]。

付强在铜硫产品再磨后分离过程中用 DT-4 取代石灰实现了低碱度下对黄铁矿的抑制。闭路试验获得了铜精矿铜品位 21.60%、铜回收率 85.11% 的优良指标^[68]。

张新海和李勇等用某碱金属有机盐与石灰按一定比例配置而成的新型抑制剂 JSSK 抑制马来西亚某高硫铜矿中易被铜离子活化的黄铁矿,JSSK 中的有机阴离子与黄铁矿表面铁离子形成络合物,使黄铁矿亲水性增加而被抑制,获得铜品位 13.66%、回收率 73.95% 的铜精矿^[69]。

2.4 组合抑制剂

为了实现对黄铁矿浮选的选择性抑制,改善浮选分离的指标,在越来越多的多金属硫化矿选矿实践中使用了组合抑制剂。目前有关黄铁矿组合抑制剂的研

究也日益受到广大选矿工作者的重视。使用组合抑制剂的优势在于:(1)可以针对特定矿石性质,选择性抑制黄铁矿;(2)可在一定程度上减少药剂用量,降低矿浆浓度和 pH 等条件的要求;(3)可以降低成本,使生产更加绿色环保,实现对价组分的综合回收利用。

何小民和徐其红等多种联合抑制剂进行研究。结果表明,无机盐类药剂 HXM-2 和 CaO 组合使用的抑制效果最佳。HXM-2 和 CaO 组合使用后,铜精矿铜品位为 19.82%,铜回收率为 87.83%。与原浮选指标相比,铜精矿铜品位提高了 0.4%,铜回收率提高了 1.01%。由于 HXM-2 能够在低碱度矿浆下促使黄铁矿表面氧化,增强黄铁矿表面亲水性。此外,使用 HXM-2 减少了石灰用量,使得矿浆泡沫层稳定,操作便利,“跑槽”现象消失^[70]。

黄有成和赵礼兵等将 ZnSO_4 和无机抑制剂 YD 组合使用,实现了对四川某铜铅锌多金属硫化矿中黄铁矿的有效抑制。无机抑制剂 YD 具有较强的氧化性,促使黄铁矿表面形成氢氧化铁和硫酸盐等物质,在 ZnSO_4 的协同作用下,可以显著减少捕收剂在黄铁矿表面的吸附。在工业试验中所得铅精矿的铅品位和回收率比原生产指标分别提高了 0.24% 和 0.49%^[71]。

李凤久和张洪周针对某复杂难选铜硫矿,采用 $\text{CaO} + \text{Na}_2\text{S}$ 的组合抑制剂和合理的工艺流程,有效地解决了该矿石浮选过程中大量铜离子活化黄铁矿所带来的问题。一方面 CaO 可使亲水性羟基铁和亲水性钙组分在黄铁矿表面上吸附,阻碍捕收剂在黄铁矿表面上的吸附。另一方面,硫化钠可以降低双黄药形成的氧化电位并与捕收剂产生竞争吸附。最终获得了铜品位 16.21%、回收率 84.21% 的铜精矿^[72]。

岑正伟使用 $\text{ZnSO}_4 + \text{Na}_2\text{S} + \text{CaO}$ 的组合抑制剂抑制黄铁矿。在合理工艺流程下,获得的铜精矿铜品位在 17% 以上,铜回收率提高了 6%~10%。 ZnSO_4 和 Na_2S 可以阻碍捕收剂在黄铁矿表面上的吸附,CaO 则能在黄铁矿表面生成亲水性物质。上述三种无机抑制剂的联合使用,产生一定的协同效益,该组合抑制剂大幅降低了抑制剂的用量,同时对黄铁矿抑制效果显著改善^[73]。

周源和刘亮研究对比了多种黄铁矿的组合抑制剂在低碱度条件下对黄铁矿的影响。研究结果表明,在低碱度下,少量 NaClO 与腐殖酸钠的组合使用就能抑制黄铁矿。分析认为,NaClO 具较强的氧化性,它将在黄铁矿表面上形成氢氧化铁和硫酸盐等物质,在腐殖酸钠的协同作用下,可以显著减少捕收剂在黄铁矿表面上的吸附。该组合抑制剂可替代石灰,而且它对伴生金和银等贵金属回收影响小,有利于资源的综合利用^[74]。

徐蛟和吴金鑫等采用 $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CaO}$ 组合抑制选钼尾矿中的黄铁矿,相比原工艺铜精矿铜品位提高了 5.16%,铜回收率提高了 18.55%。研究发现, CaO 的适量添加使泡沫更加稳定。 Na_2SO_4 和 CaO 都能够在黄铁矿表面发生化学反应形成亲水膜, Na_2SO_4 还可以阻碍捕收剂对黄铁矿的捕收,有效抑制了黄铁矿^[75]。

张月和高延雄等采用新型环保硫抑制剂 D82 与 D6958 为组合抑制剂进行细粒级硫化铜与黄铁矿的分离,获得了铜精矿铜品位 18.49%,铜回收率 91.17% 的指标。与单一石灰抑制剂工艺相比,采用该组合抑制剂后,铜精矿铜品位提高了 6.07%,铜回收率提高了 11.56%,经济效益显著提高。该组合抑制剂可替代石灰可工业推广使用^[76]。

肖骏和莫振军等的研究表明,使用组合抑制剂 $\text{CaO} +$ 巯基乙酸钠抑制黄铁矿后,获得了铜精矿铜品位 21.90%、铜回收率 83.89% 的选矿指标。分析认为,小分子巯基乙酸钠可与黄药发生竞争吸附,同时与石灰产生协同作用使黄铁矿表面亲水。该组合抑制剂用于工业生产后,降低了石灰的用量,同时也使得黄铁矿能在较低 pH 条件下被抑制^[77]。

Sultan Ahmed Khoso 等研究了有机聚合物三羧酸钠淀粉 (TCSS) 和石灰 (CaO) 对黄铁矿的联合抑制作用。发现联合抑制剂的效果普遍优于单一抑制剂的效果。 CaO 和 TCSS 的联合使用对黄铁矿的抑制机理在于 CaO 和 TCSS 产生了协同效益。钙离子在黄铁矿表面的吸附减少了黄铁矿表面的负电荷,促进了三羧酸钠淀粉在黄铁矿表面上的吸附,三羧酸钠淀粉使黄铁矿表面亲水。浮选铜精矿中黄铁矿的回收率小于 19%,黄铜矿的回收率大于 80%,对黄铁矿抑制效果明显。此外,二者混合使用使得浮选 pH 降低,石灰的用量降低,这也将消除大量石灰带来的问题^[78]。

$\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 可氧化黄铁矿表面使之亲水,并在其表面产生亲水性钙组分和亲水性羟基铁,腐殖酸钠则能削弱 Cu^{2+} 等离子对黄铁矿的活化作用。方夕辉等使用腐殖酸钠 + $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 抑制黄铁矿,发现二者组合使用的效果较好,存在明显的协同作用,能在低碱度下实现对黄铁矿的选择性抑制,比单独使用效果更好^[79]。

3 结语

(1) 多金属硫化矿分选实践中,黄铁矿抑制剂的地位和作用日益突出。合理使用抑制剂可以提高矿产资源的综合利用率,改善浮选产品的品质,缓解环境污染和提高矿山经济效益。

(2) 黄铁矿的抑制剂主要包括无机抑制剂、有机抑制剂、新型抑制剂和组合抑制剂四类。其中,无机抑

制剂具有价廉、原料来源广和选择性好等优点。有机抑制剂具有抑制能力强、绿色环保等优势。通过设计调整官能团和空间结构,增强对矿物抑制作用的选择性是黄铁矿有机抑制剂研发的焦点。新型抑制剂与矿物的作用机理有待深入研究,它们在多金属硫化矿分选实践中应用的效果较好。组合抑制剂总体呈现良好的选择性抑制效果,兼顾生产成本与绿色环保优势,在未来黄铁矿的抑制剂研究与应用中是一个重要趋势。

(3) 随着未来对矿产资源需求量的加大以及绿色环保高效化生产的要求,多金属硫化矿石有效浮选分离将面临更大的挑战。因此,强化硫化矿石中黄铁矿抑制剂的基础理论研究和优化浮选工艺流程,对低碱度下黄铁矿与其它金属硫化矿物的绿色有效浮选分离具有重要的意义。

参考文献:

- [1] 胡熙庚,等. 有色金属硫化矿选矿[M]. 北京:冶金工业出版社,1987.
- [2] CHENG H F, LIU Q F, HUANG M, et al, Application of TG - FTIR to study SO_2 evolved during the thermal decomposition of coal - derived pyrite[J]. Thermochim Acta, 2013, 555: 1 - 6.
- [3] 赵珊茸. 结晶学及矿物学[M]. 北京:高等教育出版社,2004.
- [4] 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.
- [5] 王淀佐,龙翔云,孙水裕. 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(1):15 - 23.
- [6] 杨升旺,李江丽,李佳磊,等. 矿物学因素对黄铁矿浮选行为影响的研究进展[J]. 有色金属(选矿部分),2019(6):12 - 17.
- [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.
- [8] LEPPINEN, JO. 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] WARK, IW, COX AB. Principles of flotation, I An experimental study of the effect of xanthates on contact at mineral surfaces[J]. Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, 1934, 48: 189 - 244.
- [10] 于宏东,孙传尧. 不同成因类型黄铁矿的浮游特性[J]. 有色金属, 2009,61(3):111 - 115.
- [11] 石原透. 黄铁矿选矿的相关研究[J]. 日本矿业会志,1967,83 (947):532 - 534.
- [12] 金泉常正. 晶格缺陷对黄铁矿浮选特性的影响[J]. 日本矿业会志, 1970,86(992):853 - 858.
- [13] 原田种臣. 性状不同的黄铁矿可浮性差异比较[J]. 日本矿业会志, 1967,83(949):749 - 753.
- [14] 陈建华,钟建莲,李玉琼,等. 黄铁矿、白铁矿和磁黄铁矿的电子结构及可浮性[J]. 中国有色金属学报,2011,21(7):1719 - 1727.
- [15] 凌亮宏,胡熙庚,吴亨魁. 三种不同类型床黄铁矿浮选行为的比较[J]. 中南矿冶学院学报,1982(4):62 - 69.
- [16] 陈述文,胡熙庚. 黄铁矿化学组成不均匀性与可浮性关系[J]. 湖南有色金属,1991(5):278 - 283.
- [17] 姜毛,张覃,李龙江. 杂质对黄铁矿电子性质及可浮性影响的密度泛函理论研究[J]. 矿物学报,2014,34(4):528 - 534.

- [18] 胡岳华,章顺力,邱冠周,等. 石灰抑制黄铁矿的活化机理研究[J]. 中南工业大学学报,1995(2):176-180.
- [19] 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.
- [20] Bao Guo, Yongjun Peng, Rodolfo Espinosa-Gomez. Effects of free cyanide and cuprous cyanide on the flotation of gold and silver bearing pyrite[J]. Minerals Engineering, 2015, 71: 194-204.
- [21] 黄有成,赵礼兵,代淑娟. 黄铁矿浮选抑制剂研究现状[J]. 有色矿冶,2011,27(3):24-29,37.
- [22] MU Y F, PENG Y J. The role of sodium metabisulphite in depressing pyrite in chalcopyrite flotation using saline water[J]. Minerals Engineering, 2019, 142: 105921.
- [23] OLSEN, C, MAKNI S, HART B, et al. Application of surface chemical analysis to the industrial flotation process of a complex sulphide ore [C]. In: XXVI International Mineral Processing Congress, IMPC 2012, New Delhi, India.
- [24] 梁溢强,刘鹏,宋涛,等. 低碱度下高硫铅锌矿的无钙浮选分离工艺研究[J]. 有色金属(选矿部分),2019(5):71-75.
- [25] JANETSKI ND, WOODBURN SL, WOODS R. An electrochemical investigation of pyrite flotation and depression[J]. International Journal of Mineral Processing, 1977, 4(3): 227-239.
- [26] LI J, MILLER JD, WANG RY. The ammoniacal thiosulfate system for precious metal recovery[C]. In: Proceedings XIX International Mineral Processing Congress, SME, Littleton, Colorado, USA, 1995, pp: 37-42.
- [27] KHMELEVA TN, SKINNER W, BEATTIE DA. Depressing mechanisms of sodium bisulphite in the collectorless flotation of copper-activated sphalerite[J]. International Journal of Mineral Processing, 2005, 76(1-2): 43-53.
- [28] KHMELEVA TN, CHAPELET JK, SKINNER WM, et al. Depression mechanisms of sodium bisulphite in the xanthate-induced flotation of copper activated sphalerite[J]. International Journal of Mineral Processing, 2006, 79(1): 61-75.
- [29] DÁ VILA-PULIDO GI, URIBE-SALAS A, ESPINOSA-GÓ MEZ, R. Comparison of the depressant action of sulfite and metabisulfite for Cu-activated sphalerite[J]. International Journal of Mineral Processing, 2011, 101(1-4): 71-74.
- [30] BULUT G, CEYLAN A, SOYLU B, et al. Role of starch and metabisulphite on pure pyrite and pyritic copper ore flotation[J]. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 2011, 48(1): 39-48.
- [31] 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(2):33-35,41.
- [32] M·C·杰沃妮,崔洪山,肖力子. 有色金属矿石浮选过程中的高锰酸钾法[J]. 国外金属矿选矿,2006(2):21,37.
- [33] 邱廷省,方夕辉,钟常明. 几种黄铁矿抑制剂的抑制性能比较[J]. 矿产综合利用,2005(3):6-9.
- [34] BAI S J, PAN Y, LI C L, et al. Depression of pyrite in a low-alkaline medium with added calcium hypochlorite: Experiment, visual MINTEQ models, XPS, and ToF-SIMS studies[J]. Minerals Engineering, 2019, 14:1-10.
- [35] OWUSU C, ADDAI-MENSAH J, FORNASIERO D, et al. Estimating the electrochemical reactivity of pyrite ores-their impact on pulp chemistry and chalcopyrite flotation behavior[J]. Advanced Powder Technology, 2013, 24(4): 801-809.
- [36] BOULTON A, FORNASIERO D, RALSTON J. Depression of iron sulphide flotation in zinc roughers[J]. Minerals Engineering, 2001, 14(9): 1067-1079.
- [37] 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(2-4): 169-176.
- [38] BICAK O, EKMEKCI Z, BRADSHAW DJ, et al. Adsorption of guar gum and CMC on pyrite[J]. Minerals Engineering, 2007, 20(10): 996-1002.
- [39] 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.
- [40] LASKOWSK JS, LIU Q, OCONNOR CT. Current understanding of the mechanism of polysaccharide adsorption at the mineral/aqueous solution interface[J]. International Journal of Mineral Processing, 2007, 84(1-4): 59-68.
- [41] 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(7):97-100.
- [42] LÓ PEZ VALDIVIESO A, CELEDÓN CERVANTES T, 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.
- [43] LIU Q, ZHANG Y, LASKOWSKI JS. The adsorption of polysaccharides onto mineral surfaces: an acid/base interaction[J]. International Journal of Mineral Processing, 2000, 60(3-4): 229-245.
- [44] HAN G, WEN S M, WANG H, et al. Effect of starch on surface properties of pyrite and chalcopyrite and its response to flotation separation at low alkalinity[J]. Minerals Engineering, 2019, 143: 106015.
- [45] A·L·瓦尔帝维叶索,崔洪山,林森. 在黄药作捕收剂浮选时用糊精作为黄铁矿的无毒抑制剂的研究[J]. 国外金属矿选矿,2004(11):29-32,28.
- [46] LIU D Z, ZHANG G F, CHEN Y F, et al. Investigations on the utilization of konjac glucomannan in the flotation separation of chalcopyrite from pyrite[J]. Minerals Engineering, 2020, 145: 106098.
- [47] SULTAN AHMED KHOSO, HU Y H, 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.
- [48] HAN G, WEN SM, 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.
- [49] 易翀,熊道陵. 乳酸黄原酸钠合成及其对黄铁矿与黄铜矿抑制的作用机理[J]. 有色金属科学与工程,2018,9(2):81-88.
- [50] 邱仙辉,于洋,张春菊. 鞣酸体系下黄铜矿与黄铁矿浮选动力学分析[J]. 化工进展,2016,35(7):2258-2262.
- [51] HUANG P, CAO M, LIU Q. Selective depression of pyrite with chitosan in Pb-Fe sulfide flotation[J]. Minerals Engineering, 2013, 46-47: 45-51.
- [52] OUYANG X, QIU X, CHEN P. Physicochemical characterization of calcium lignosulfonate-A potentially useful water reducer[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2006, 282-283: 489-497.
- [53] MU YF, PENG Y J, ROLF A LAUTEN. The flotation of pyrite and chalcopyrite in the presence of biopolymers[C]. In: Yianatos, J. (Ed.), Juan Yianatos, Proceedings of the XXVII International Mineral

- Processing Congress; Impe 2014. Gecamin Publications, Santiago, Chile, 2014; 132 – 142.
- [54] MU YF, PENG Y J, ROLF A LAUTEN. Electrochemistry aspects of pyrite in the presence of potassium amyl xanthate and a lignosulfonate – based biopolymer depressant[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 174: 133 – 142.
- [55] MU YF, PENG Y J, ROLF A LAUTEN. The depression of copper – activated pyrite in the flotation by biopolymers with different compositions [J]. *Minerals Engineering*, 2016, 96 – 97: 113 – 122.
- [56] RASHCHI F, FINCH JA, SUI C. Action of DETA, dextrin and carbonate on lead – contaminated sphalerite [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2004, 245 (1 – 3): 21 – 27.
- [57] AGORHOM EA, SKINNER W, ZANIN M. Diethylenetriamine depression of Cu – activated pyrite hydrophobised by xanthate [J]. *Minerals Engineering*, 2014, 57: 36 – 42.
- [58] XU ZH, RAO SR, FINCH JA, KELEBEK S, WELLS P. Role of diethylene triamine (DETA) in pentlandite – pyrrhotite separation – Part 1: complexation of metals with DETA. *Transactions – Institution of Mining and Metallurgy*[J]. Section C. Mineral processing & extractive metallurgy, 1997(106): 15 – 20.
- [59] SUI C, FINCH JA, XU Z. Effect of diethylenetriamine on xanthane interaction with Pb – contaminated pyrite [J]. *Minerals Engineering*, 1998, 11(7): 639 – 649.
- [60] KELEBEK S, TUKEL C. The effect of sodium metabisulfite and triethylenetetramine system on pentlandite – pyrrhotite separation[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 1999, 57(2): 135 – 152.
- [61] WANG Z, QIAN YL, XU LH, et al. Selective chalcopyrite flotation from pyrite with glycerine – xanthate as depressant[J]. *Minerals Engineering*, 2015, 74: 86 – 90.
- [62] 郭蔚,彭金秀,冯博,等. 刺槐豆胶在铜硫分离中的抑制作用及机理分析[J]. *矿产保护与利用*, 2018(1): 76 – 80.
- [63] 徐会华,蔡振波,林榜立. 新型有机抑制剂在铜硫分离试验中的应用[J]. *现代矿业*, 2016, 32(11): 68 – 70.
- [64] 甘恒,陈建华. 自然 pH 值下铜硫分离试验[J]. *现代矿业*, 2016, 32(11): 71 – 73.
- [65] 陶坤,魏明安. 新型铜硫分离有机抑制剂 BKY – 1 的机理研究[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2013(5): 73 – 77.
- [66] 郎召有,李听妍,刘志成,等. 某高硫铅锌矿新型硫抑制剂的试验研究[J]. *云南冶金*, 2019, 48(5): 34 – 40.
- [67] 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.
- [68] 付强. 某铜矿低碱度铜硫分离试验[J]. *现代矿业*, 2016, 32(1): 74 – 77.
- [69] 张新海,李勇,马荣锴,等. 某整合捕收剂协同有机盐抑制剂浮选国外某高硫铜矿[J]. *矿产保护与利用*, 2019, 39(4): 135 – 139.
- [70] 何小民,徐其红,杨政国,等. 新型抑制剂 HXM – 2 在铜硫分离中的应用研究[J]. *矿冶工程*, 2016, 36(4): 41 – 44.
- [71] 黄有成,赵礼兵. 无机抑制剂在低碱度铅锌硫分离中的作用研究[J]. *现代矿业*, 2012, 27(1): 23 – 29, 46.
- [72] 李凤久,张洪周. 某复杂难选铜硫矿铜硫分离试验研究[J]. *矿产综合利用*, 2017(5): 31 – 36.
- [73] 岑正伟. 大宝山铜硫矿选铜抑制剂的研究与应用[J]. *南方金属*, 2018(4): 15 – 19.
- [74] 周源,刘亮,曾娟. 低碱度下组合抑制剂对黄铜矿和黄铁矿可浮性的影响[J]. *金属矿山*, 2009(6): 69 – 72.
- [75] 徐姣,吴金鑫,张月,等. 组合调整剂在细粒级尾矿铜硫分离中的研究与应用[J]. *中国钨业*, 2018, 42(5): 33 – 36.
- [76] 张月,高延雄,张硕,等. 新型环保抑制剂在细粒级硫化铜硫分离中的试验研究[J]. *湖南有色金属*, 2019, 35(2): 19 – 22.
- [77] 肖骏,莫振军,陈代雄,等. 某矽卡岩铜铁矿综合回收铜铁试验研究[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2016(6): 15 – 20.
- [78] SULTAN AHMED KHOSO, LYU F, MENG XS, et al. Selective separation of chalcopyrite and pyrite with a novel and non – hazardous depressant reagent scheme [J]. *Chemical Engineering Science*, 2019, 209: 115204.
- [79] 方夕辉,钟常明,邱廷省. $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 与腐殖酸钠对黄铜矿和黄铁矿浮选的影响[J]. *中国矿业*, 2007(8): 48 – 51.

The Development of Research on the Pyrite Flotation Depressants

BI Yunxiao¹, YU Pan¹, DING Zhan¹, BAI Shaojun^{1,2,*}, WEN Shuming^{1,2}

1. Faculty of Land Resources Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. State Key Laboratory of Clean Utilization of Complex Nonferrous Metals, Kunming 650093, China

Abstract: Pyrite is widely associated with chalcopyrite, sphalerite, galena and other minerals. The pyrite is easily subjected to mix into other concentrate products, resulting in a decrease in concentrate quality. This is because the pyrite has good natural floatability, and it also can be activated by copper and lead ions. Therefore, it is necessary to use depressant to selectively inhibit pyrite during the flotation separation of polymetallic sulphide ore to complete the efficient utilization of resources. In this paper, the depressant progress of the pyrite flotation in recent years was reviewed. Considering the production cost and green environmental protection requirements, the use of the combined depressant is one of the important development trends in the pyrite flotation.

Key words: pyrite; flotation; depressants; polymetallic sulphide ore

引用格式:毕云霄,余攀,丁湛,柏少军,文书明. 黄铁矿浮选抑制剂的研究进展[J]. 矿产保护与利用,2020,40(4):157-166.

Bi YX, Yu P, Ding Z, Bai SJ, Wen SM. The development of research on the pyrite flotation depressants[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2020, 40(4): 157-166.

投稿网址: <http://kebh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn