

硫化铅锌矿物浮选分离研究进展

刘洋¹, 童雄^{1,2,3}, 吕晋芳^{1,2}, 谢贤^{1,2}, 宋强¹, 范培强¹

1. 昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南 昆明 650093;
2. 金属矿尾矿资源绿色综合利用国家地方联合工程研究中心, 昆明 650093

中图分类号: TD952.2; TD952.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2022)03-0106-09
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.03.016

摘要 铅锌资源是我国的战略矿产资源, 浮选法是硫化铅锌矿物常用的分离手段。作者通过文献分析, 介绍了硫化铅锌矿物晶体结构与可浮性的关系, 从浮选电化学理论和量子化学理论方面分析了矿浆环境对铅锌浮选分离的影响, 从分子角度总结了药剂与铅锌矿物表面的作用机理, 归纳了铅锌分离的浮选技术和药剂在工业生产中的应用。目前, 铅锌资源回收难度大、新型药剂缺乏, 因此, 深度揭示药剂作用机理、开发新型绿色药剂是未来铅锌分离的研究方向之一。

关键词 硫化铅锌矿; 晶体结构; 浮选分离; 浮选工艺; 浮选药剂

铅和锌是我国重要的战略有色金属, 我国的铅锌储量均居世界第二, 产量均居世界第一。根据美国地质调查局 2022 年统计^[1], 世界铅储量前三的地区为澳大利亚(3 700 万 t)、中国(1 800 万 t)和秘鲁(640 万 t), 分别占全球总储量的 41.1%、20% 和 7.1%; 世界锌储量前三的地区为澳大利亚(6 900 万 t)、中国(4 400 万 t)和俄罗斯(2 200 万 t), 分别占全球总储量的 27.6%、17.6% 和 8.8%。2021 年全球精炼铅产量将增长 4.4% 至 1 240 万 t、精炼锌产量小幅增加至 1 413 万 t。在自然界中, 铅常与锌共伴生, 铅锌矿床的形成和演化受构造环境制约明显, 主要形成喷流沉积型矿床(SEDEX)、火山块状硫化物型矿床(VMS)、密西西比型矿床(MVT)。代表性的矿山有新疆和田火烧云矿(SEDEX)、青海锡铁山矿(VMS)、云南会泽矿(MVT)^[2]。

我国铅锌矿具有分布广泛、储备丰富、矿床类型众多等特点, 铅锌矿石结构类型复杂, 贫矿多, 富矿少^[3]。硫化铅锌矿物常常与黄铁矿伴生, 表面性质多样、晶体结构复杂, 增加了铅锌矿物浮选分离的难度^[4]。浮选时, 矿浆中溶解的 Pb 和 Cu 离子会吸附在闪锌矿表面产生活化作用, 不利于铅锌的浮选分离。同时, 嵌布粒度细的硫化铅锌矿物, 由于捕收剂的选择性不足, 铅锌矿物难以有效分离^[5]。如何高效分离回收铅锌矿物对加强铅锌矿产资源的综合利用、提升经济效益具有重

要意义^[6]。本文从硫化铅锌矿物的晶体结构和表面性质、浮选理论、浮选工艺和浮选药剂研发等方面进行阐述, 总结了近年来硫化铅锌矿物浮选分离技术的研究进展。

1 硫化铅锌矿物的晶体结构和晶格缺陷

1.1 晶体结构

方铅矿中硫离子按立方最紧密堆积, 晶体的空间群为 $Fm\bar{3}m$, 属于等轴晶系, 晶体常呈立方体、八面体状^[7]。方铅矿中的 Pb-S 键的离子键占比低, 其化学键以共价键为主^[8], 矿物表面化学键的断裂、原子弛豫和重构等引起方铅矿表面疏水性能的变化^[9]。方铅矿的晶格结构中疏水性的硫离子排列紧密, 而每个铅原子也分别与相邻的硫原子配位^[10], 破碎解离后, 硫离子在表面形成一层疏水性薄膜, 具有较好的天然可浮性^[11]。

蓝丽红等^[12]模拟计算得出, 方铅矿(100)面弛豫较小, 几乎不发生表面重构现象。硫原子贡献了理想方铅矿费米能级附近的表面态, 硫原子是表面氧化还原反应活性点。含硫空位的表面能带动整体向低能方向移动, 使方铅矿的半导体类型发生改变, 方铅矿表面氧化性增强, 影响了捕收剂与方铅矿表面的作用。

闪锌矿属于等轴晶系结晶构造, 其中 S^{2-} 和 Zn^{2+}

都呈配位四面体^[13]。由于 Zn^{2+} 离子具有 18 电子构型, S^{2-} 离子又易于变形,因此 Zn-S 键带具有共价键性质^[14-15],进一步根据光谱学表征,闪锌矿具有离子-共价型化学键,具有一定的天然疏水性^[16]。天然的闪锌矿晶格中存在不同的杂质而具有半导体性质^[17],其表面发生氧化后不利于闪锌矿的上浮^[18]。

Chen^[19]研究了空间位阻效应对黄药在闪锌矿表面吸附的影响。由于硫原子半径较大,闪锌矿表面硫原子会阻碍锌原子,产生空间位阻效应。因此,矿物表面锌和黄药硫原子的反应必须克服空间位阻效应引起的最小势垒(5.4 kJ/mol)。研究结果表明,空间位阻效应对矿物表面与药剂的吸附效果有显著影响。

1.2 晶格缺陷

矿物晶体内部质点由于热振动、受到应力作用或辐射,内部质点偏离格子构造而产生空位缺陷^[20]和杂质缺陷^[21],使晶体位能增加,稳定性下降^[22]。晶格缺陷的存在会使硫化铅锌矿物半导体性质、键极性、电子结构和电荷密度^[23]发生改变,从而影响矿物与药剂的作用^[24]。空位缺陷使方铅矿和闪锌矿表面带负电,影响其费米能级和表面吸附的氧,有利于方铅矿的浮选药剂的吸附^[25]。当发生置换型缺陷时,晶格中高价离子代替了原有的低价离子时^[26],如方铅矿含 Ag(呈缺陷存在),晶格常数减小,可浮性下降^[27];闪锌矿含 Fe(呈缺陷存在)时,减少了其表面与 Cu 原子的交换位点,很难被 Cu 活化^[28],浮选回收效果下降。

Song 等^[29]研究了分别以丁铵黑药(ADD)、乙黄药(EX)和二乙基二硫代氨基甲酸酯(DDC)为捕收剂,含 Ag 方铅矿的浮选行为。电子结构研究表明,方铅矿晶体中的 Ag 原子没有改变半导体性的类型,而是提高了含 Ag 方铅矿的电化学反应活性。构建并模拟了 3 种捕收剂与含 Ag 方铅矿(100)表面相互作用的分子动力学模型,其中 ADD 对含 Ag 方铅矿的吸附性能最好。因此,在 pH 值为 9.5 的弱碱性矿浆中,ADD 是含 Ag 方铅矿的优良捕收剂。

Chen 等^[30]通过密度泛函理论计算了闪锌矿(110)表面含 Fe 杂质的电子性质。计算结果表明,Fe 杂质使闪锌矿表面的带隙变窄,费米能级向导带移动,导致与 Fe 键合的 S 原子的 Mulliken 电荷减少。带隙中出现的由 Fe 3d 轨道组成的杂质能级改变了闪锌矿表面电导率和电化学活性、影响了闪锌矿的表面氧化和黄药吸附。Cu 原子不能与 Fe 杂质发生取代,减少了 Cu 原子的交换位点,因此含 Fe 杂质的闪锌矿很难被 Cu^{2+} 活化。

1.3 硫化铅锌矿浮选分离的难点

由于复杂硫化矿石的细粒性质和浮选药剂的选择性不足,浮选过程难以控制,浸染粒度细的铅锌矿物的

综合回收是一项挑战^[31];同时,矿浆中存在的难免离子如 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等,吸附于硫化铅锌矿物表面,造成硫化铅锌矿物分离困难。矿浆中 Cu^{2+} 的存在影响了浮选工艺的制订和浮选药剂制度选择。鱼博等人^[32]采用铜铅混合浮选—铜铅分离—尾矿选锌硫的浮选工艺,石灰+硫化钠+硫酸锌作为被 Cu^{2+} 活化的闪锌矿的组合抑制剂,消除了 Cu^{2+} 的影响。Liu 等^[33]研究了 Pb 离子活化闪锌矿的机理,ToF-SIMS 分析表明, $PbOH^+$ 作为活化物质,其中 Pb 成为黄原酸盐附着的活性位点,使得硫化铅锌矿物分离困难。

硫化矿物浮选中,矿物溶解、氧化和研磨介质的氧化形成金属氢氧化物胶体,给矿物浮选和分离带来困难。研究发现^[34],如果方铅矿溶解明显,并且表面在 pH 值为 9 时带正电,氢氧化铁胶体由于静电吸引吸附在方铅矿表面,大幅削弱了方铅矿的可浮性。Wang 等^[35]发现,电偶相互作用增加了方铅矿的溶解和氧化,导致方铅矿表面的硫化物和氢氧化物成分增加。电流相互作用增强了方铅矿的亲水性,增加了浮选分离的难度。

2 硫化铅锌矿物浮选理论和浮选工艺

2.1 电化学理论

化学反应假说和吸附假说是传统浮选理论中的两大假说,随着研究的深入,需要更为精确的浮选理论来进行指导^[36]。经大量学者的探索和研究,浮选电化学理论被提出并得到了发展。硫化矿物浮选体系中,电化学理论描述了体系中的氧化还原性和硫化矿物与捕收剂反应过程的实质^[37]。通过使用电化学仪器调控或添加化学试剂调控,控制浮选电位,使矿物可浮性达到最佳。实际生产中,电位调控对无捕收剂浮选和降低捕收剂用量有重要意义^[38-40]。

覃文庆等^[41]探索了矿浆电位对硫化铅锌矿物浮选分离的影响。当 pH = 10.0、丁基黄药浓度为 5×10^{-5} mol/L、矿浆电位为 0 ~ 0.70 V 的区间,方铅矿可浮性较好,而此时闪锌矿的可浮性较差,闪锌矿和方铅矿存在浮选分离的可能。

程琨琨^[42]使用电化学仪器直接调控矿浆电位。循环伏安扫描曲线分析得出,经 $CuSO_4$ 活化后的闪锌矿在 pH = 12.8、电位小于 0.2 V 时黄药的捕收性能良好且用量少,铅锌分离效果优良。

骆任^[43]向浮选体系中加入高锰酸钾作为矿浆电位调整剂来控制矿浆电位。调整矿浆 pH 值为 12.3 左右、矿浆电位为 640 mV 左右,同时使用方铅矿抑制剂。结果表明,采用电位调控+抑制剂辅助技术,所获得产品指标明显优于单一方铅矿抑制剂的试验指标。

硫化铅锌矿浮选的电化学过程易受矿浆 pH、溶解氧含量、矿浆电位、氧化剂和还原剂的浓度和类型影

响,且铅和锌的表面性质很容易随时间和环境而变化。如今,矿产资源愈发贫瘠、微细,这也对电位调控浮选的应用提出了更高的要求,研发高效可控的电位调控药剂和设备是电位调控研究的方向。

2.2 分子力学和量子化学理论

2.2.1 分子动力学模拟

相较于电化学对表面化学的研究局限,分子力学和量子化学理论能够从分子层面对浮选理论进行研究^[44]。为此,研究不同药剂基团在矿物表面的吸附形式以及模拟真实条件下水的存在对药剂吸附的影响,为实际硫化铅锌矿石浮选提供理论指导^[45]。近些年,分子动力学模拟以计算机技术为基础,模拟、仿真浮选体系中药剂分子、金属离子在矿物表面的吸附行为,能较好解释矿物浮选中的药剂作用机理,是未来浮选理论研究的重要方向之一^[46]。

Zhang 等^[47] 通过从头运算分子动力学模拟(AIMD)研究了组合药剂对方铅矿与闪锌矿分离的影响。使用丁铵黑药(ADD)和苯胺黑药(AAF)作为浮选捕收剂,浮选结果表明, Zn^{2+} 和 SO_3^{2-} 对闪锌矿具有协同抑制作用。AIMD模拟结果表明,闪锌矿表面形成 $(Zn^{2+})_n - (SO_3^{2-})_m$ 络合物,阻碍捕收剂的后续吸附。计算和模拟结果有助于设计具有良好选择性的新型捕收剂和抑制剂。

罗思岗等^[48]利用分子模拟对铜离子活化闪锌矿进行机理研究,在 Cu^{2+} 与闪锌矿作用模型中, Cu^{2+} 距闪锌矿表面最近S原子距离为2.72 Å(0.272 nm), Cu^{2+} 能够在闪锌矿表面生成铜的硫化物。分子模拟、浮选试验和XPS检测共同表明, Cu^{2+} 在闪锌矿表面产生了化学吸附,吸附后使丁基黄药在闪锌矿表面吸附的结合能增加。经 Cu^{2+} 活化后,闪锌矿表面增强了对丁基黄药的化学吸附。

不同学者通过模拟捕收剂分子、金属离子与硫化铅锌矿物表面的作用,研究了复杂硫化铅锌矿浮选分离机理。使用不同的建模和模拟方法能够更深入了解药剂和矿物表面的物理化学作用,是设计和筛选新型药剂的关键。随着原矿资源越来越复杂,高效绿色回收至关重要,分子模拟是研究硫化铅锌矿物浮选分离的重要手段和发展方向。

2.2.2 密度泛函理论

量子化学方法最早应用于硫化矿的浮选机理研究,随着密度泛函理论逐渐发展成熟,其计算结果更为准确^[49]。基于密度泛函理论计算药剂分子的化学性质,以及药剂在硫化铅锌矿物表面的作用机理^[50],有效研究矿物表面的电子结构、药剂吸附和金属离子吸附^[51],如今密度泛函理论的进一步发展,是矿物浮选表面计算的有

效的理论工具^[52]。通过计算药剂在硫化铅锌矿物表面的吸附,能较好地解释药剂各基团与矿物的作用机理,对后续新药剂的开发能提供理论依据^[53]。

陈建华等^[54]采用第一性原理计算,研究了铁杂质对闪锌矿表面电子结构和活化的影响。结果表明,掺铁后闪锌矿由p型半导体变成n型半导体,铁杂质的存在使闪锌矿(110)面活性位点数量减少,降低了铜在铁闪锌矿表面的吸附量。所以闪锌矿中铁杂质越多,越能削弱铜对闪锌矿的活化作用。

Zhang 等^[55]发现,经 Cu^{2+} 活化和丁黄药(BX)捕收,可以从方铅矿尾矿中充分回收闪锌矿。第一性原理计算表明,BX在闪锌矿表面的吸附能(-142.09 kJ/mol)强于黄铁矿表面(-54.46 kJ/mol), Cu^{2+} 的加入显著增强了BX在闪锌矿表面的吸附强度。最终闭路浮选有效地回收了闪锌矿,达到了预期目的。

基于密度泛函理论从微观角度解释选矿过程中的宏观现象,是浮选理论研究的重要手段。基于该理论,许多学者研究了矿物表面电子结构、药剂吸附和金属离子活化作用,有助于分析矿物表面水化、捕收剂吸附和活化过程,在后续开发新药剂时需要考虑到硫化铅锌矿石自身的性质结构、药剂本身的结构,以及两者相互作用时所产生的效应。表面作用仍然是硫化铅锌矿物浮选分离的关键问题,捕收剂与金属离子缔合、气泡与盐离子的缔合的变化还有待进一步研究。

2.3 硫化铅锌浮选工艺

根据硫化铅锌矿物的可浮性和浮游速度差异,主要有以下几种浮选工艺:优先浮选工艺、混合浮选工

表1 不同硫化铅锌矿浮选工艺特点和应用

Table 1 Characteristics and applications of different flotation process for lead-zinc sulfide minerals

浮选工艺	特点和适用范围
优先浮选	先抑锌浮铅,再活化铅,先后得到铅、锌精矿,精矿品位好,但药剂消耗大。适用于嵌布粒度粗、原矿品位较高的矿石
混合浮选	若铅、锌嵌布关系紧密,则先混合浮选出铅锌,再将铅锌分离。抛尾后进入磨矿的矿量少,能够降低磨矿的能耗、减少后续作业处理量。适用于铅锌矿物共生关系密切、嵌布粒度细的低品位矿石浮选
等可浮选	根据矿物天然可浮性将矿物分成易浮和难浮两部分,在不添加抑制剂仅添加捕收剂前提下将天然可浮性相近的硫化铅锌矿物混合回收,然后分离铅锌。适用于有用矿物包含易浮和难浮两部分的铅锌矿石浮选,产品回收率高的同时药剂消耗不大,但流程复杂,设备多
异步浮选	不同于等可浮选选中让铅一次性全部浮完,方铅矿和闪锌矿不同步地在各自合适的条件下浮选。可浮性好的铅锌矿物和可浮性差的铅锌矿物分别在两步作业中回收,分步骤浮选可浮性不同的硫化铅锌矿物,适用于混合精矿的浮选
电位调控浮选	通过控制硫化矿浮选矿浆中的电化学条件,改变捕收剂在硫化矿表面的反应产物和吸附稳定性,实现硫化矿物选择性浮选分离。具有药剂消耗低和低污染的特点,但电位难以控制,工业应用不广泛

艺、等可浮工艺、异步浮选工艺和原生电位调控浮选工艺等^[56-57]。表1为上述几种浮选分离硫化铅锌矿的工艺流程及其特点^[58-59]。

由于硫化铅锌矿禀赋的差异,不同产地的铅锌矿物浮选工艺也不相同。巴基斯坦杜达铅锌矿^[60]采用铅、锌顺序优先浮选流程,与原工艺相比,生产指标大幅改善,为后续扩产提供了技术支持。

云南某硫化铅锌矿^[61]使用铅锌混合浮选流程,在低碱条件下,以漂白粉和过硫酸钠作为复合抑制剂来代替石灰。最终获得高质量的铅、锌精矿,高效回收的同时避免了传统石灰抑制剂带来的高碱环境。

内蒙古某深部高硫铅锌硫化矿^[62]采用优先浮选工艺时,有部分可浮性好的闪锌矿和黄铁矿无法有效抑制。采用等可浮铅锌硫工艺时,铅锌分离效果显著。最终获得的铅精矿品位为59.26%、回收率为88.73%,锌精矿品位为52.21%、回收率为94.95%。

云南澜沧老厂银铅锌多金属矿^[63]矿物组成复杂,采用异步浮选工艺、使用新型高效复配捕收剂强化铅、锌浮选分离。获得的铅精矿铅品位增加了1.8百分点、铅金属回收率提升了3百分点;锌精矿锌品位增加了2.9百分点、锌金属回收率提升了0.9百分点。

广东凡口铅锌矿^[64]在电位调控理论的指导下,使用高碱电位调控浮选工艺,以混合用药+快速浮选工艺为基础。矿浆pH值达到12.5左右,控制矿浆电位在165~175 mV。凡口铅锌矿电位调控浮选的成功应用提升了铅锌回收率,缩短了流程,带来了巨大的经济效益。

由于方铅矿和闪锌矿天然可浮性的差异,优先浮选应用广泛。若硫化铅锌矿物彼此伴生紧密,呈细粒嵌布状态,混合浮选的选别效果和成本都较好。当原矿中存在可浮性相似的硫化铅锌时,等可浮浮选流程减少了抑制剂使用,铅、锌分离指标好。硫化铅锌矿通常与可浮性较好的黄铁矿伴生,若通过异步浮选工艺分别在两步作业中分离、回收铅锌,则铅、锌精矿含硫超标,所以目前异步浮选工艺应用不广泛。通过调节浮选矿浆中的电化学行为能够实现硫化铅锌矿物的浮选分离,但调节矿浆电位的控制系统和矿浆电位检测设备不完全成熟可靠,还需要进一步研究。

3 硫化铅锌矿浮选药剂

3.1 捕收剂

黄药、黑药、二硫代氨基甲酸酯类等是硫化铅锌矿物的主要捕收剂^[65]。乙硫氮和丁硫氮等,其与方铅矿表面作用使其疏水,对方铅矿捕收能力较强^[66]。乙硫氮不仅捕收力强、选择性好,且反应较快、药剂用量少。另外,为提高选矿效率、减少药剂用量,研究新型药剂或组合药剂来强化硫化铅锌矿物的分离过程是浮选药

剂的发展方向。

针对方铅矿、闪锌矿嵌布粒度较细的难选铅锌矿石,史巾等人^[67]在磨矿细度-0.074 mm 含量为75%的条件下,以硫酸锌为抑制剂、25#黑药为捕收剂经一次粗选二次扫选三次精选“优先选铅”,铅锌分离效率提高,铅精矿中的含锌量明显降低。敖顺福等^[68]采用优先浮选流程,在磨矿细度-74 μm 占65.00%的条件下,以乙硫氮为捕收剂、硫酸锌为抑制剂浮选获得铅粗精矿;铅粗精矿再磨至-37 μm 占82.70%后进行铅精选;选铅尾矿以石灰为矿浆pH调整剂、硫酸铜活化、丁基黄药捕收闪锌矿,最终得到了高质量铅锌精矿。

相比单一捕收剂,组合捕收剂有更好的适用范围、更强的选择性和捕收效果。贺翔^[69]对宝山铅锌银多金属矿进行工艺流程改造,使用乙硫氮+25#黑药+MB黄药为方铅矿的组合捕收剂。以 $\text{Na}_2\text{S} + \text{ZnSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Tj}$ 作为组合抑制剂取代原工艺的 $\text{NaCN} + \text{ZnSO}_4$ 抑制锌和硫,采用无氰工艺的同时提高了银的回收率。最终铅精矿含Pb为65.03%、Pb的回收率为88.53%。王乃玲等^[70]在自然pH、磨矿细度-0.074 mm 占70%条件下,采用硫酸锌+亚硫酸钠为闪锌矿的抑制剂、乙基黄药+乙硫氮为方铅矿的捕收剂,经1粗2精3扫回收铅金属,获得铅品位66.45%、回收率为84.58%的铅精矿。浮选尾矿在以硫酸铜为闪锌矿活化剂、丁基黄药为闪锌矿捕收剂的条件下,经1次粗选2次精选3次扫选,获得锌品位为59.72%、回收率为87.57%的锌精矿。

为了更好地适应不同性质的矿石,众多学者对新型药剂进行了大量研究。Ma等^[71]合成了一种新型二硫代氨基甲酸酯类捕收剂——S-苯甲酰基-N,N-二乙基二硫代氨基甲酸酯(BEDTC)。浮选结果表明,BEDTC比乙硫氮和丁基黄药等常规硫化物捕收剂具有更强的捕收能力,对方铅矿和闪锌矿的选择性更佳。FTIR光谱和XPS分析表明,BEDTC与方铅矿表面的相互作用主要是化学吸附,且BEDTC与Pb原子形成了六元环络合物。Wang等^[72]研究了新型捕收剂1,3-二苯基硫脲(DPTU)从硫化铅锌矿中选择性浮选方铅矿的作用机理。FTIR和XPS分析表明捕收剂分子中N原子提高了选择性分离的效率。DPTU吸附在矿物表面后特征峰(C=S)消失,DPTU与矿物表面通过硫代羰基发生了配位反应。此外,N-H和C-N峰的位移表明DPTU与矿物表面发生了物理和化学吸附。杨延宙等^[73]使用新型方铅矿捕收剂Y2对四川某嵌布关系复杂的硫化铅锌矿进行浮选研究,在高碱条件下使用方铅矿捕收剂Y2,与旧工艺相比,铅精矿中的铅品位提高了6.46百分点、铅回收率提高了7.04百分点、含锌降低2.23百分点。Natarajan等^[74]发现,N-芳基异羟肟酸在没有硫酸铜活化的情况下也能够与闪

锌矿产生作用。根据 N-芳基异羟肟酸的取代类型不同,将化合物分为四种类型,其中 N-羟基肉桂酰-N-苯基羟胺(HCNPHA) 67 g/t 的用量下,闪锌矿的回收率最佳,约为 80%,铅锌互含低,有效地实现了铅锌分离。

新型药剂和组合药剂应用于硫化铅锌矿浮选分离时,精矿质量得到了保证,但合成成本偏高。如今,如何简化新型药剂的合成途径、降低成本普及其应用是亟需解决的问题之一。同时,捕收剂的作用效果是铅锌浮选分离的关键,研发捕收性与选择性兼备的新型环保捕收剂是铅锌浮选分离的发展方向。研究捕收剂的作用机理和协同作用,使用适应性强、作用效果好的组合药剂,也是未来浮选药剂的研究方向之一。

3.2 抑制剂

在铅锌分离中,根据铅锌硫的可浮性和共生关系以及矿浆中溶解的金属离子的活化作用,通常需要抑制闪锌矿。无机抑制剂硫酸锌和氰化物(NaCN、KCN)用于抑制闪锌矿,当抑制效果不足时,新型高效有机抑制剂的开发、应用是铅锌分离药剂研究的发展方向^[75]。

3.2.1 无机抑制剂

硫化铅锌矿物浮选分离过程中,锌矿物能否得到有效抑制直接影响到铅锌分离的效果。李文华等^[76]对铅品位为 2.63%、锌品位为 0.37%、铅锌矿物嵌布粒度细的原矿进行选矿试验研究,采用硫化钠+碳酸钠+硫酸锌为闪锌矿抑制剂,在磨矿细度为-0.074 mm 占 74% 条件下,以 25#黑药+乙黄药为捕收剂浮选方铅矿,经一次粗选二次精选三次扫选闭路浮选,得到的铅精矿铅品位为 63.66%、回收率为 92.71%、含锌为 1.02%。方振鹏等^[77]选用石灰+FZ 作为闪锌矿的抑制剂,获得铅精矿品位 62.37%、回收率高达 97.04%。当闪锌矿表面上有黄药捕收剂附着时,CN⁻能够溶解闪锌矿表面的黄原酸盐起到抑制作用,但在酸性条件下会形成剧毒的 HCN,所以氰化物的使用已极为少见^[78]。

3.2.2 有机抑制剂

Yang 等^[79]研究了新型闪锌矿抑制剂 HPAA(2-羟基膦酸乙酸)的抑制机理。微浮选试验表明,HPAA 可选择性抑制闪锌矿,但几乎不影响异丁基黄原酸钠体系中方铅矿的浮选。Zeta 电位、FTIR 和 XPS 分析结果表明,HPAA 倾向于通过 PO_3^{2-} 和 COO^- 与闪锌矿表面上的 Zn 原子络合以六元螯合环的形式吸附在闪锌矿表面,使闪锌矿表面亲水。研究发现^[80],在乙硫氮捕收剂体系下阳离子瓜尔胶能有效抑制闪锌矿。经 ToF-SIMS 分析表明,方铅矿表面生成的活化产物

$\text{C}_2\text{H}_6\text{C}_2\text{H}_4\text{NCS}_2\text{Pb}^+$ 远大于闪锌矿表面生成的瓜尔胶-金属离子络合物,同时瓜尔胶阻碍了乙硫氮在闪锌矿表面的吸附,增大了铅锌矿物的可浮性差异。Huang 等^[81]使用壳聚糖为闪锌矿抑制剂,壳聚糖分子中的活性基团 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{OH}$ 选择性吸附在闪锌矿表面从而抑制闪锌矿。

相比传统抑制剂,有机抑制剂具有高效、低污染的特点。随着铅锌资源的“贫细杂”特点越来越突出,未来应加快新型高效有机、组合抑制剂的研发。研究硫化铅锌矿表面与抑制剂的作用机理和协同作用。根据实际需求设计含有所需官能团的药剂分子,开发新型、组合抑制剂,是铅锌分离领域研究的热点。

3.3 活化剂

金属阳离子 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 和 Pb^{2+} 能够与黄药离子反应生成疏水的黄原酸盐使闪锌矿上浮。在众多浮选工艺中,由于铅锌分离的需要,闪锌矿被抑制,活化剂的使用对提高闪锌矿回收率、增加经济效益具有重要意义^[82]。

Wang 等^[83]研究了 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 活化受抑制的闪锌矿的作用机理, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 活化闪锌矿是由于铅组分(Pb^+ 和 $\text{Pb}[\text{OH}]^+$)的相互作用、 $-\text{Zn}-\text{O}-\text{Pb}$ 配合物在矿物表面的生成。在用 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 处理后,通过 ToF-SIMS 观察了受 ZnSO_4 抑制的闪锌矿表面的活化产物,形成了厚度约为 12 nm 的 Pb 组分,表明铅离子在闪锌矿表面上吸附并且活化。Dong 等^[84]研究发现,二硫代氨基甲酸壳聚糖(DTC-CTS)上的 S 原子更容易吸附到被 Cu 活化的 $\text{ZnS}(110)$ 表面的 Cu 原子上。结果分析表明,由于 Cu 对 ZnS 的活化作用, S_2 和 S_3 之间形成了更稳定的化学键。这进一步验证了 Cu 对 ZnS 的活化加强了 DTC-CTS 对 ZnS 表面的吸附。

温凯等人^[85]选择硫酸铜+氯化铵复配药剂作为闪锌矿的活化剂,最终得到了锌品位 41.21%、锌回收率 87.45% 的锌精矿,节省了药剂成本。Tong 等^[86]使用硫酸铜与 X-1 混合作为活化剂浮选铁闪锌矿,在足够的活化时间下与单独使用硫酸铜相比,锌的回收率提高了 10 个百分点。谢贤等人^[87]采用铅锌依次优先浮选工艺流程、使用新型活化剂 X-41,最大程度上保证了锌金属的回收率。陈建华等^[88]使用选择性和活化性更强的新型高效活化剂 LJ 代替硫酸铜。对比试验结果表明,高效活化剂 LJ 的铅、锌回收率比硫酸铜活化剂分别高 3.40 百分点、1.45 百分点。

活化剂能够提高金属回收率,是浮选硫化铅锌矿物的关键。对于矿石性质简单的硫化铅锌矿,新型高效活化剂和混合活化剂的适用范围广泛,活化效果明显,药剂成本降低显著。利用计算机模拟、设计新型高效闪锌矿活化剂和混合活化剂是硫化铅锌矿物活化剂的发展方向。

4 结语

矿物加工研究人员对硫化铅锌矿的浮选工艺、浮选理论和浮选药剂进行了数十年的研究,取得了丰厚的成果和长足的进展。由于铅锌矿产资源的不可再生性,随着易选原矿的减少,矿石“贫细杂”的问题会越来越突出。为了资源的合理高效利用,硫化铅锌矿的浮选分离仍需要向以下方向继续研究。

(1) 表面性质、电化学性质和晶体结构能够对可浮性产生影响,对浮选理论从电化学、分子力学模拟和量子化学计算等方面进行研究,有助于摸清矿物与药剂的作用机理、仿真分子的微观行为和模拟分子的物理化学性质。即微观的分子研究能给予硫化铅锌矿浮选研究理论上的支撑。

(2) 硫化铅锌矿属多金属硫化矿,矿物赋存状态和嵌布关系复杂,不同产地、成分相似的硫化铅锌矿可浮性也会存在差异。通过原矿的工艺矿物学分析和实验室试验来制订合适的浮选工艺是硫化铅锌矿高效综合回收的依据。

(3) 无氰工艺、低碱工艺、无毒低污染工艺对浮选的药剂制度和新药剂的研发提出了新要求。药剂制度和新药剂的研发都要遵循高效、低成本、无污染的原则。对复杂难选铅锌矿石,新型药剂对于降低药剂成本、提高选矿产品指标具有十分重要的意义。

参考文献:

[1] USGS. Mineral commodity summaries 2022[R]. Reston: USGS, 2022: 97 + 193.

[2] 江少卿,徐毅,孙尚信,等. 全球铅锌矿资源分布[J]. 地质与资源, 2020, 29(3): 224 - 232.

JIANG S Q, XU Y, SUN S X, et al. Distribution of global lead - zinc ore resources [J]. *Geology and Resources*, 2020, 29(3): 224 - 232.

[3] 杨荣林. 浅析我国铅锌矿资源开发现状及可持续发展建议[J]. 世界有色金属, 2018(1): 148 + 150.

YANG R L. A brief analysis of the development status of lead - zinc ore resources in my country and suggestions for sustainable development [J]. *World Nonferrous Metals*, 2018(1): 148 + 150.

[4] 姜美光,刘全军,杨俊龙,等. 新疆某硫化铅锌矿选矿试验研究[J]. 矿冶, 2014, 23(1): 26 - 30.

JIANG M G, LIU Q J, YANG J L, et al. Research on beneficiation test of a lead - zinc sulfide mine in Xinjiang [J]. *Mining and Metallurgy*, 2014, 23(1): 26 - 30.

[5] 杨招君,徐晓衣,陈龙,等. 青海某低品位硫化铅锌矿选矿试验研究[J]. 中国矿业, 2021, 30(S2): 276 - 280.

YANG Z J, XU X Y, CHEN L, et al. Research on beneficiation test of a low - grade lead - zinc sulfide ore in Qinghai [J]. *China Mining Industry*, 2021, 30(S2): 276 - 280.

[6] 郭学益,田庆华,刘咏,等. 有色金属资源循环研究应用进展[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(9): 1859 - 1901.

GUO X Y, TIAN Q H, LIU Y, et al. Research and application progress of non - ferrous metal resource recycling [J]. *Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2019, 29(9): 1859 - 1901.

[7] 赵珊珊. 结晶学及矿物学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2004: 49 - 53.

ZHAO S R. *Crystallography and mineralogy* [M]. Beijing: Higher Education Press, 2004: 49 - 53.

[8] CHEN J H, WANG L, CHEN Y, et al. A DFT study of the effect of natural impurities on the electronic structure of galena [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2011, 98(3 - 4): 132 - 136.

[9] Becker U, Greatbanks S P, Rosso K M, et al. An embedding approach for the calculation of STM images: method development and application to galena (PbS) [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1997, 107(18): 7537 - 7542.

[10] 蓝丽红,艾光湧,王佳琪,等. 含杂质方铅矿的电子结构和光学性质的第一性原理计算[J]. 科学技术与工程, 2017, 17(12): 152 - 155.

LAN L H, AI G Y, WANG J Q, et al. First - principles calculation of electronic structure and optical properties of galena with doping [J]. *Science Technology and Engineering*, 2017, 17(12): 152 - 155.

[11] 顾幅华,钟素姣. 方铅磨矿体系表面电化学性质及其对浮选的影响[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2008(1): 54 - 58.

GU Y H, ZHONG S J. Electrochemical properties of the surface of the galena grinding system and its influence on flotation [J]. *J. Cent. South Univ. (Science and Technology)*, 2008(1): 54 - 58.

[12] 蓝丽红. 晶格缺陷对方铅矿表面性质、药剂分子吸附及电化学行为影响的研究[D]. 南宁: 广西大学, 2012.

LAB L H. Study on the influence of lattice defects on the surface properties, molecular adsorption and electrochemical behavior of galena [D]. Nanning: Guangxi University, 2012.

[13] 秦善,王长秋. 矿物学基础 [M]. 北京: 北京大学出版社, 2006: 45 - 47.

QIN S, WANG C Q. *Foundations of mineralogy* [M]. Beijing: Peking University Press, 2006: 45 - 47.

[14] WITHERS R L, WELBERRY T R, PRING A, et al. 'Soft' phonon modes, structured diffuse scattering and the crystal chemistry of Fe - bearing sphalerites [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2005, 178(3): 655 - 660.

[15] FENG B, ZHONG C H, ZHANG L Z, et al. Effect of surface oxidation on the depression of sphalerite by locust bean gum [J]. *Minerals Engineering*, 2015, 146: 106142.

[16] 李迪恩,彭明生. 闪锌矿的吸收光谱和颜色的本质[J]. 矿物学报, 1990(1): 29 - 34.

LI D E, PENG M S. Absorption spectra and coloration of sphalerite [J]. *Acta Minera Sinica*, 1990(1): 29 - 34.

[17] 陈晔,陈建华,郭进. 天然杂质对方闪锌矿电子结构和半导体性质的影响[J]. 物理化学学报, 2010, 26(10): 2851 - 2856.

CHEN Y, CHEN J H, GUO J. Effect of natural impurities on the electronic structures and semiconducting properties of sphalerite [J]. *Acta Physico - Chimica Sinica*, 2010, 26(10): 2851 - 2856.

[18] 蒋磊. 闪锌矿的生物氧化与化学氧化对比[J]. 金属矿山, 2011(3): 84 - 86 + 98.

JIANG L. Comparison of biological oxidation and chemical oxidation of sphalerite [J]. *Metal Mines*, 2011(3): 84 - 86 + 98.

[19] CHEN Y, LIU X M, CHEN J H. Steric hindrance effect on adsorption of xanthate on sphalerite surface: A DFT study [J]. *Minerals Engineering*, 2021, 165: 106834.

[20] 陈建华,王樵,陈晔,等. 空位缺陷对方铅矿电子结构及浮选行为影响的密度泛函理论[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(9): 1815 - 1821.

CHEN J H, WANG B, CHEN Y, et al. Density functional theory of effects of vacancy defects on electronic structure and flotation of galena [J]. *Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2010, 20(9): 1815 - 1821.

- [21] 王国彬, 蓝卓越, 王瑞康, 等. 银含量对方铅矿浮选的影响及其机理研究进展[J]. 黄金科学技术, 2021, 29(5): 749-760.
WANG G B, LAN Z Y, WANG R K, et al. Effect of silver content on galena flotation and research progress on its mechanism[J]. Gold Science and Technology, 2021, 29(5): 749-760.
- [22] 陈建华. 硫化矿物浮选晶格缺陷理论[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2012: 10-17.
CHEN J H. The theory of lattice defects in sulfide mineral flotation [M]. Changsha: Central South University Press, 2012: 10-17.
- [23] SMALLMAN R E. Lattice Defects[J]. Nature, 1968, 220(5171): 1001-1002.
- [24] 文书明, 张文彬. 矿物表面药剂吸附层水稳定性理论研究[J]. 有色金属(选矿部分), 1995(6): 34-39.
WEN S M, ZHANG W B. Theoretical study on water stability of adsorbent layer of mineral surface agents [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 1995(6): 34-39.
- [25] 蓝丽红, 陈建华, 李玉琼, 等. 空位缺陷对氧分子在方铅矿(100)表面吸附的影响[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(9): 2626-2635.
LAN L H, CHEN J H, LI Y Q, et al. Effect of vacancy defects on oxygen molecule adsorption on galena surface (100) [J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(9): 2626-2635.
- [26] 印万忠, 孙传尧. 矿物晶体结构与表面特性和可浮性关系的研究[J]. 国外金属选矿, 1998(4): 8-11.
YIN W Z, SUN C Y. Study on the relationship between mineral crystal structure, surface properties and floatability [J]. Foreign Metal Mineral Processing, 1998(4): 8-11.
- [27] CHEN J H, KE B L, LAN L H, et al. Influence of Ag, Sb, Bi and Zn impurities on electrochemical and flotation behaviour of galena [J]. Minerals Engineering, 2015, 72: 10-16.
- [28] CHEN J H, CHEN Y, LI Y Q. Quantum-mechanical study of effect of lattice defects on surface properties and copper activation of sphalerite surface[J]. 中国有色金属学报(英文版), 2010, 20(6): 1121-1130.
- [29] SONG B X, DONG X R, QIU X Y, et al. Electronic structure and flotation behavior of Ag-bearing galena[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 868(83): 159105.
- [30] 陈建华, 曾小钦, 陈晔, 等. 含空位和杂质缺陷的闪锌矿电子结构的第一性原理计算[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(4): 765-771.
CHEN J H, ZENG X Q, CHEN Y, et al. First-principles calculation of the electronic structure of sphalerite containing vacancies and impurity defects [J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(4): 765-771.
- [31] 傅开彬, 宁燕, 肖军辉, 等. 贵州某铅细粒嵌布的高硫铅锌矿浮选工艺研究[J]. 中国矿业, 2016, 25(5): 111-115.
FU K B, NING Y, XIAO J H, et al. Research on the flotation process of a high-sulfur lead-zinc ore embedded with lead fine particles in Guizhou [J]. China Mining Industry, 2016, 25(5): 111-115.
- [32] 鱼博, 王宇斌, 王妍, 等. 某铜铅锌多金属硫化矿浮选分离试验研究[J]. 矿业研究与开发, 2020, 40(9): 117-121.
YU B, WANG Y B, WANG Y, et al. Experimental research on flotation separation of a copper-lead-zinc polymetallic sulphide [J]. Ore Mining Research and Development, 2020, 40(9): 117-121.
- [33] LIU J, EJTEMAEI M, NGUYEN A V, et al. Surface chemistry of Pb-activated sphalerite[J]. Minerals Engineering, 2020, 145: 106058.
- [34] PENG Y J, GRANO S. Dissolution of fine and intermediate sized galena particles and their interactions with iron hydroxide colloids[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, 347(1): 127-131.
- [35] WANG X J, QIN W Q, JIAO F, et al. The influence of galvanic interaction on the dissolution and surface composition of galena and pyrite in flotation system[J]. Minerals Engineering, 2020, 156: 106525.
- [36] 王淀佐, 胡岳华, 李柏淡. 硫化矿物无捕收剂浮选对经典浮选理论挑战[J]. 有色金属, 1992, 44(1): 22-26.
WANG D Z, HU Y H, LI B D. The challenge of collector-free flotation of sulfide minerals to classical flotation theory [J]. Nonferrous Metals, 1992, 44(1): 22-26.
- [37] HU Y H, WU M R, LIU R Q, et al. A review on the electrochemistry of galena flotation [J]. Minerals Engineering, 2020, 150: 106272.
- [38] 冯其明, 陈建华. 硫化矿物浮选电化学[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2014: 71-83.
FENG Q M, CHEN J H. Electrochemical flotation of sulfide minerals [M]. Changsha: Central South University Press, 2014: 71-83.
- [39] CUI W Y, CHEN J H, LI Y Q, et al. Interactions of xanthate molecule with different mineral surfaces: a comparative study of Fe, Pb and Zn sulfide and oxide minerals with coordination chemistry [J]. Minerals Engineering, 2020, 159: 106565.
- [40] CHIMONYO W, CORIN K C, J G. WIESE, et al. Redox potential control during flotation of a sulphide mineral ore [J]. Minerals Engineering, 2017, 110: 57-64.
- [41] 覃文庆, 姚国成, 顾顺华, 等. 硫化矿物的浮选电化学与浮选行为[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(10): 2669-2677.
QIN W Q, YAO G C, GU W H, et al. Flotation electrochemistry and flotation behavior of sulfide minerals [J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(10): 2669-2677.
- [42] 程刚. 含铁闪锌矿的难选铅锌硫化矿电位调控浮选工艺原理与应用[D]. 赣州: 江西理工大学, 2008.
CHENG L L. The principle and application of potential control flotation process for refractory lead-zinc sulfide ore containing iron-bearing sphalerite [D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2008.
- [43] 骆任. 某铜铅混合精矿电位调控浮选分离试验的研究[J]. 湖南有色金属, 2014, 30(6): 17-19+59.
LUO R. Study of a flotation separation of copper and lead concentrates mixed potential regulation [J]. Hunan Nonferrous Metals, 2014, 30(6): 17-19+59.
- [44] 严六明, 朱素华. 分子动力学模拟的理论与实践[M]. 北京: 科学出版社, 2013: 28-35.
YAN L M, ZHU S H. Theory and practice of molecular dynamics simulation [M]. Beijing: Science Press, 2013: 28-35.
- [45] 王瑜, 刘建, 曾勇, 等. 量子化学计算在硫化铅锌矿浮选机理中的研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2018(3): 37-42+48.
WANG Y, LIU J, ZENG Y, et al. Quantum chemistry calculation in lead-zinc sulfide ore flotation: a review [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2018(3): 37-42+48.
- [46] YIN J R, WU W H, XIE W, et al. Influence of line defects on relaxation properties of graphene: a molecular dynamics study [J]. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2015, 68: 102-106.
- [47] ZHANG L M, GAO J D, KHOSO S A, et al. A reagent scheme for galena/sphalerite flotation separation: Insights from first-principles calculations [J]. Minerals Engineering, 2021, 167: 106885.
- [48] 罗思岗. 应用分子力学法研究铜离子活化闪锌矿作用机理[J]. 现代矿业, 2012, 27(3): 7-9.
LUO S G. Application of molecular mechanics to study the mechanism of copper ion-activated sphalerite [J]. Modern Mining, 2012, 27(3): 7-9.
- [49] 曹飞, 孙传尧. 硫化矿浮选机理的量子化学研究进展[J]. 有色金属(选矿部分), 2012(5): 49-52+56.

- CAO F, SUN C Y. The research progress of quantum chemistry on flotation mechanism of sulfide ores [J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, 2012(5): 49–52+56.
- [50] 何桂春,蒋巍,项华妹,等. 密度泛函理论及其在选矿中的应用[J]. *有色金属科学与工程*, 2014, 5(2): 62–66.
HE G C, JIANG W, XIANG H M, et al. Density functional theory and its application in mineral processing [J]. *Nonferrous Metal Science and Engineering*, 2014, 5(2): 62–66.
- [51] DENG Z B, TONG X, HUANG L Y, et al. Density functional theory study of H₂O adsorption on different sphalerite surfaces [J]. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2019, 55(1): 82–88.
- [52] 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(1): 187–190.
SUN W, HU Y H, QIU G Z, et al. Kinetic simulation of ion adsorption on sphalerite (110) surface [J]. *Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2002(1): 187–190.
- [53] 浦家扬. 闪锌矿的物理化学特性及其浮选行为的研究[J]. *国外金属选矿*, 1985(5): 33–43.
PU J Y. Research on physicochemical property and flotation behavior of sphalerite [J]. *Metallic Ore Dressing Abroad*, 1985(5): 33–43.
- [54] 陈建华,陈晔,曾小钦,等. 铁杂质对闪锌矿表面电子结构及活化影响的第一性原理研究[J]. *中国有色金属学报*, 2009, 19(8): 1517–1523.
CHEN J H, CHEN Y, ZENG X Q, et al. A first-principles study on the influence of iron impurities on the electronic structure and activation of sphalerite surface [J]. *Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2009, 19(8): 1517–1523.
- [55] ZHANG L M, GAO J D, KHOSO S A, et al. Interaction mechanism of the adopted reagents in the flotation recovery of sphalerite and pyrite from a galena flotation tailing: first-principles calculations [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 617: 126378.
- [56] 龚明光. 泡沫浮选[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007: 250–256.
GONG M G. Foam flotation [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007: 250–256.
- [57] 尚衍波,陈经华,何发钰. 中国铅锌选矿技术新进展[J]. *世界有色金属*, 2016(6): 11–18.
SHANG Y B, CHEN J H, HE F Y. New progress of lead-zinc beneficiation technology in China [J]. *World Nonferrous Metals*, 2016(6): 11–18.
- [58] 戴晶平. 铅锌选矿技术[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2010: 51–55.
DAI J P. Lead-zinc beneficiation technology [M]. Changsha: Central South University Press, 2010: 51–55.
- [59] 邱廷省,何元卿,余文,等. 硫化铅锌矿浮选分离技术的研究现状及进展[J]. *金属矿山*, 2016(3): 1–9.
QIU T S, HE Y Q, YU W, et al. Research status and progress of flotation separation technology of lead-zinc sulfide ore [J]. *Metal Mines*, 2016(3): 1–9.
- [60] 王立刚,刘万峰,李成必. 巴基斯坦杜达铅锌矿优先浮选工艺工业试验研究[J]. *中国矿业*, 2017, 26(S2): 345–347.
WANG L G, LIU W F, LI B C, et al. Commercial test on Pb-Zn selective flotation in Duddar lead zinc mine, Bakistan [J]. *China Mining Magazine*, 2017, 26(S2): 345–347.
- [61] 梁晓聪,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 under low alkali conditions of a lead-zinc sulfide mine in Yunnan [J]. *Metal Mines*, 2020(12): 119–124.
- [62] 陈京玉,康维刚,谢建平,等. 内蒙古某深部高硫铅锌矿石浮选工艺试验研究[J]. *金属矿山*, 2018(10): 80–85.
CHEN J Y, KANG W G, XIE J P, et al. Experimental study on flotation process of a deep high-sulfur lead-zinc ore in Inner Mongolia [J]. *Metal Mines*, 2018(10): 80–85.
- [63] 敖顺福,王春光. 澜沧老厂银铅锌多金属矿选矿工艺优化与生产实践[J]. *矿冶工程*, 2016, 36(6): 57–60.
AO S F, WANG C G. Optimization and industrial practice for beneficiation flowsheet of Ag-Pb-Zn polymetallic ore from Laochang mine in Lancang [J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2016, 36(6): 57–60.
- [64] 郑伦,张笃. 电位调控浮选在凡口铅锌矿的应用[J]. *中国矿山工程*, 2005(2): 1–4+8.
ZHENG L, ZHANG D. Application of potential adjustment and control flotation in Fankou lead-zinc mine [J]. *China Mine Engineering*, 2005(2): 1–4+8.
- [65] 夏青,欧阳辉,梁菁菁. 硫化铅锌矿浮选分离研究进展[J]. *矿冶*, 2018, 27(2): 9–14.
XIA Q, OU Y H, LIANG J J. Research progress on flotation separation of lead-zinc sulfide ore [J]. *Mining and Metallurgy*, 2018, 27(2): 9–14.
- [66] SRDJAN M B. Flotation of mixed lead zinc sulphide oxide and oxide lead and zinc ores [J]. 2010, 20(1): 67–86.
- [67] 史巾,卜显忠,翁存建,等. 四川某硫化铅锌矿选矿工艺试验研究[J]. *矿业研究与开发*, 2021, 41(1): 141–145.
SHI J, BU X Z, WENG C J, et al. Research on beneficiation technology of a lead-zinc sulfide mine in Sichuan [J]. *Mining Research and Development*, 2021, 41(1): 141–145.
- [68] 敖顺福,王春光,胡红喜,等. 某含银低品位铅锌矿石选矿试验研究[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2019(4): 32–39.
AO S F, WANG C G, HU H X, et al. Processing experimental study on a low-grade lead-zinc ore containing silver [J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Part)*, 2019(4): 32–39.
- [67] 贺翔. 宝山铅锌银多金属矿工艺流程改造与生产实践[J]. *湖南有色金属*, 2015, 31(3): 21–25.
HE X. Transformation and production practice of Baoshan lead-zinc-silver polymetallic ore [J]. *Hunan Nonferrous Metals*, 2015, 31(3): 21–25.
- [70] 王乃玲,宋宁波,卢冀伟. 甘肃某硫化铅锌矿无碱度浮选试验研究[J]. *金属矿山*, 2020(2): 59–64.
WANG N L, SONG N B, LU J W. Experimental study on non-alkalinity flotation of a lead-zinc sulfide mine in Gansu [J]. *Metal Mines*, 2020(2): 59–64.
- [71] MA X, HU Y, ZHONG H, et al. A novel surfactant S-benzoyl-N,N-diethyldithiocarbamate synthesis and its flotation performance to galena [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 365: 342–351.
- [72] WANG J G, JI Y H, CHENG S Y, et al. Selective flotation separation of galena from sphalerite via chelation collectors with different nitrogen functional groups [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 568: 150956.
- [73] 杨延宙,吴明海,张慧婷,等. 新型捕收剂 Y2 提高四川某铅锌硫化矿浮选指标的研究[J]. *矿产保护与利用*, 2020, 40(3): 140–146.
YANG Y Z, WU M H, ZHANG H T, et al. Research on improving the flotation index of a lead-zinc sulfide ore in Sichuan with new collector Y2 [J]. *Conservation and Utilization of Mineral*, 2020, 40(3): 140–146.
- [74] NATARAJAN R, NIRDOSH I. New collectors for sphalerite flotation [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2006, 79(3): 141–148.

- [75] 胡盘金,郑永兴,包凌云,等. 硫化铅锌矿物浮选药剂应用研究进展[J]. 矿冶,2021,30(3):123-128+144.
HU P J, ZHENG Y X, BAO L Y, et al. Research progress in the application of lead and zinc sulfide minerals flotation reagents [J]. Mining and Metallurgy, 2021, 30(3): 123-128+144.
- [76] 李文华,韩俊伟,刘维,等. 新疆某硫化铅矿石选矿试验研究[J]. 金属矿山,2016(6):65-68.
LI W H, HAN J W, LIU W, et al. Experimental study on beneficiation of a lead sulfide ore in Xinjiang [J]. Metal Mines, 2016(6): 65-68.
- [77] 方振鹏,胡岳华,戴晶平,等. 缅甸某铅锌硫化矿选矿工艺试验研究[J]. 国外金属矿选矿,2004(1):29-30+28.
FANG Z P, HU Y H, DAI J P, et al. Research on beneficiation process test of a lead-zinc sulfide ore in Myanmar [J]. Foreign Metal Mineral Processing, 2004(1): 29-30+28.
- [78] 尧章伟,方建军,代宗,等. 闪锌矿抑制剂的作用机理及研究进展[J]. 矿冶,2018,27(4):16-21.
YAO Z W, FANG J J, DAI Z, et al. Reaction mechanism and research progress of sphalerite depressants [J]. Mining and Metallurgy, 2018, 27(4): 16-21.
- [79] YANG B Q, ZHU H Y, ZENG L Y, et al. An environmental-friendly sphalerite depressant (2-hydroxyphosphonoacetic acid) for the selective flotation separation of sphalerite from galena [J]. Journal of Molecular Liquids, 2021, 343:117614.
- [80] TAN X, ZHU Y G, SUN C Y, et al. Adding cationic guar gum after collector: A novel investigation in flotation separation of galena from sphalerite [J]. Minerals Engineering, 2020, 157: 106542.
- [81] HUANG P, CAOM L, LIU Q. Selective depression of sphalerite by chitosan in differential Pb-Zn flotation [J]. International Journal of Mineral Processing, 2013, 122: 29-35.
- [82] GAO Z Y, JIANG Z Y, SUN W, et al. Typical roles of metal ions in mineral flotation: a review [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2021, 31(7): 2081-2101.
- [83] WANG H, WEN S M, HAN G, et al. Activation mechanism of lead ions in the flotation of sphalerite depressed with zinc sulfate [J]. Minerals Engineering, 2020, 146: 106132.
- [84] DONG W C, LIU J, HAO J M, et al. Adsorption of DTC-CTS on sphalerite (110) and Cu-activated sphalerite (110) surfaces: A DFT study [J]. Applied Surface Science, 2021, 551: 149466.
- [85] 温凯,陈建华. 云南某含金银低品位硫化铅锌矿浮选试验 [J]. 金属矿山,2019(4):71-75.
WEN K, CHEN J H. Flotation test of a low-grade lead-zinc sulfide ore containing gold and silver in Yunnan [J]. Metal Mines, 2019(4): 71-75.
- [86] TONG X, SONG S X, HE J, et al. Flotation of indium-bearing marmatite from multi-metallic ore [J]. Rare Metals, 2008, 27(2): 107-111.
- [87] 谢贤,童雄,王成行,等. 某难选高硫铅锌矿的选矿工艺试验研究 [J]. 矿产保护与利用,2010(1):37-40.
XIE X, TONG X, WANG C X, et al. Research on beneficiation technology of a refractory high-sulfur lead-zinc ore [J]. Conservation and Utilization of Mineral, 2010(1): 37-40.
- [88] 陈建华,童雄,甘恒,等. 多金属硫化矿混合浮选高效活化剂试验研究 [J]. 有色金属(选矿部分),2018(3):97-100.
CHEN J H, TONG X, GAN H, et al. Experimental study on high-efficiency activator for mixed flotation of polymetallic sulfide ore [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing), 2018(3): 97-100.

Research Progress on Flotation Separation of Lead-zinc Sulfide Minerals

LIU Yang¹, TONG Xiong^{1,2,3}, LV Jinfang^{1,2}, XIE Xian^{1,2}, SONG Qiang¹, FAN Peiqiang¹

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

2. National Local Joint Engineering Research Center for Green Comprehensive Utilization of Metal Mine Tailings Resources, Kunming 650093, Yunnan, China

Abstract: Lead and zinc resources are strategic mineral resources in China, and flotation is a common separation method for lead-zinc sulfide minerals. The relationship between the crystal structure and floatability of lead-zinc sulfide minerals was introduced, the influence of pulp environment on lead-zinc minerals flotation separation from the aspects of flotation electrochemical theory and quantum chemistry theory was analyzed, the mechanism of the interaction between reagents and the surface of lead-zinc minerals from the molecular point of view was summarized, and the flotation technology of lead-zinc minerals separation and the application of reagents in production were also summarized. At present, it is difficult to recover lead-zinc minerals resources and there is a lack of novel reagents. Therefore, deeply revealing the mechanism of reagents action and developing new green reagents are one of the research directions of lead-zinc minerals separation in the future.

Keywords: lead-zinc sulfide minerals; crystal structure; flotation separation; flotation process; flotation reagents

引用格式:刘洋,童雄,谢贤,宋强,范培强. 硫化铅锌矿物浮选分离研究进展[J]. 矿产保护与利用,2022,42(3):106-114.

LIU Yang, TONG Xiong, XIE Xian, SONG Qiang, FAN Peiqiang. Research progress on flotation separation of lead-zinc sulfide minerals [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022, 42(3): 106-114.