

# 氧化铅锌矿浮选捕收剂研究进展

陈海君<sup>1</sup>, 谢海云<sup>1,2</sup>, 陈家灵<sup>1</sup>, 晋艳玲<sup>1</sup>, 曾鹏<sup>1</sup>, 宋紫欣<sup>1</sup>, 张群丽<sup>1</sup>, 刘殿文<sup>1,2</sup>

1. 昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南 昆明 650093;
2. 云南省战略金属矿产资源绿色分离与富集重点实验室, 云南 昆明 650093

中图分类号: TD952.2; TD952.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2023)05-0042-12  
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2023.05.005

**摘要** 氧化铅锌矿是我国重要的矿产资源, 由于其具有矿物成分复杂、含泥量大、嵌布粒度细等特点, 导致分选困难。在介绍氧化铅锌矿表面特性的基础上, 阐述了脂肪酸类捕收剂、螯合类捕收剂、两性捕收剂等直接浮选氧化铅锌矿的作用机理及应用, 以及硫化一黄药、硫化一胺盐、硫化一黄药一胺盐等硫化浮选氧化铅锌矿的作用机理及应用。最后, 指出加强捕收剂作用机理研究, 探索捕收剂改性、复配技术, 开发高选择性的新型及组合捕收剂是氧化铅锌矿浮选的研究重点。

**关键词** 氧化铅锌矿; 浮选; 捕收剂; 作用机理

## 引言

铅和锌是我国两种重要的有色金属, 在电气、机械、材料、化工、冶金等领域有着广泛应用<sup>[1]</sup>。随着铅锌金属需求量不断增加, 氧化铅锌矿逐渐成为铅锌金属的重要来源。我国氧化铅锌矿储量巨大, 资源优势明显<sup>[2-3]</sup>, 仅云南兰坪氧化铅锌矿储量就高达 1 382.43 万 t<sup>[4]</sup>。但我国铅锌矿资源主要以低品位复杂氧化铅锌矿为主, 综合回收率低。目前, 浮选是分离氧化铅锌矿及其共伴生脉石矿物的主要方法, 其中捕收剂是提高分选效率的关键。

常见的氧化铅锌矿包括白铅矿、铅矾、菱锌矿及异极矿, 它们具有嵌布粒度细、伴生情况复杂等特点, 且与白云石、方解石等脉石矿物浮选性质相近, 矿石泥化现象严重, 现有的浮选捕收剂对氧化铅锌矿分选效率低, 因此, 加强氧化铅锌矿浮选捕收剂研究是高效开发我国大量低品位氧化铅锌矿资源的重要手段。本文主要归纳论述了常用捕收剂对氧化铅锌矿的作用机理及浮选工艺, 总结了氧化铅锌矿浮选捕收剂设计与开发的最新进展, 探讨了氧化铅锌矿浮选药剂存在的问题, 展望了其发展方向, 旨在为氧化铅锌矿捕收剂改进和发展提供一定的参考。

## 1 氧化铅锌矿的表面特性

氧化铅锌矿种类繁多, 其中最具有工业应用价值的有白铅矿、铅矾、菱锌矿和异极矿<sup>[5]</sup>, 白铅矿是由方铅矿先氧化为铅矾, 铅矾再经碳酸盐作用, 最终形成的次生产物, 其晶体中同时存在共价键和离子键, C 和 O 由共价键连接, 而 Pb 和 O 则由离子键连接。白铅矿中 Pb 的理论含量为 77.65%, 且常与方铅矿紧密共生<sup>[6]</sup>。铅矾则属于一种次生铅矿物, 由硫化铅风化后产生, 其 Pb 理论含量为 67.90%。菱锌矿与异极矿理论 Zn 含量相近, 区别在于异极矿属于硅酸盐类矿物, 晶体中主要以离子键为主, 亲水性较强, 泥化程度严重, 易受铁质污染, 较菱锌矿更加难选<sup>[7]</sup>; 菱锌矿则属于碳酸盐, 其晶体价键与白铅矿相似, C 和 O 由共价键连接, 而 Zn 和 O 则由离子键连接。此外, 菱锌矿常与方解石、白云石及铅矿物共伴生, 分离困难<sup>[8]</sup>。

由于氧化铅锌矿组成复杂, 矿物可浮性差, 且铅锌共生较为紧密, 因此氧化铅锌矿的浮选分离具有一定难度<sup>[9]</sup>。主要氧化铅锌矿的晶体结构和表面特性如表 1 所示。

由表 1 可知, 白铅矿、铅矾、菱锌矿和异极矿晶体结构各不相同, 其中白铅矿和菱锌矿两种氧化矿晶体都呈现紧密堆积结构, 铅矾则属于正交晶系, 而异极矿其晶格中 Zn 原子与硅氧四面体所属的三个氧原

收稿日期: 2023-06-16

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52064027); 云南省重大科技专项 (202202AG050015)

作者简介: 陈海君 (2000-), 男, 浙江金华人, 硕士研究生, 主要从事矿物资源加工研究, E-mail: 3266682042@qq.com。

通信作者: 谢海云 (1973-), 女, 甘肃天水人, 博士, 教授, 主要从事矿物加工和湿法冶金研究, E-mail: xie-haiyun@163.com。

表 1 主要氧化铅锌矿的结构及表面特性

Table 1 Structure and surface characteristics of main lead-zinc oxide ores

分类	氧化铅矿		氧化锌矿	
	白铅矿 (PbCO <sub>3</sub> )	铅矾 (PbSO <sub>4</sub> )	菱锌矿 (ZnCO <sub>3</sub> )	异极矿 (Zn <sub>4</sub> [Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ](OH) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O)
晶体结构	主要为斜方晶系, 每个晶胞中含有 4 个 Pb 原子、4 个 C 原子和 12 个 O 原子	白色单斜或斜方晶系结晶。每个晶胞由 4 个 Pb 原子, 1 个 S 原子和 4 个 O 原子构成	集合体以块状、葡萄状、粒状等形式存在, 单晶体呈菱面体。每个晶胞由 8 个 Zn 原子, 8 个 C 原子和 24 个 O 原子组成	以微晶集合体存在, 呈板粒状; 而单晶体一般呈板状晶型。每个晶胞有着 30 个 O 原子, 6 个 Si 原子, 12 个 Zn 原子和 12 个 H 原子
接触角	51.85°	45°	47°	38°~40°
零电点	7.59	7.6 <sup>[10]</sup>	7.4 <sup>[11]</sup>	5.39 <sup>[12]</sup>
伴生脉石		白云石、方解石、石英、辉石等		

子及一个羟基组成新的四面体, 并且 Zn 在晶格中活性较低。而这四类氧化铅锌矿的零电点均介于 5.4~7.6, 接触角为 40°~52°。此外, 白铅矿、铅矾、菱锌矿和异极矿常与白云石、方解石等碳酸盐类矿物和石英、云母等硅酸盐矿物共伴生, 而且氧化铅锌矿嵌布粒度参差不齐, 嵌布关系复杂, 常与这些脉石矿物相互交代, 分离十分困难。

## 2 氧化铅锌矿捕收剂作用机理及应用

近年来, 选矿工作者们针对氧化铅锌矿的浮选分离进行了大量研究, 以浮选捕收剂为切入点, 通过捕

收剂组合使用、捕收剂改性与复配等技术手段, 有效地提升了氧化铅锌矿浮选的效率。目前, 常见的氧化铅锌矿浮选工艺有直接浮选和硫化浮选, 直接浮选是指矿石不经硫化剂活化, 直接使用捕收剂浮选的工艺, 其捕收剂有脂肪酸类、螯合类和两性捕收剂等, 该方法工艺简单, 适用于浮选矿物组成较简单的氧化铅锌矿。硫化浮选是先添加硫化剂改变氧化铅锌矿表面性质, 使其可浮性与硫化铅锌矿相近, 再加入捕收剂浮选被硫化后的氧化铅锌矿。到目前为止, 硫化浮选是工业上浮选氧化铅锌矿应用最广泛的方法, 主要采用黄药类、胺类作为捕收剂。主要氧化铅锌矿常见捕收剂结构式、浮选特性及优缺点如表 2 所示。

表 2 主要氧化铅锌矿捕收剂结构特征、浮选特性及优缺点

Table 2 Structural characteristics, flotation characteristics, advantages and disadvantages of main collectors for lead-zinc oxide ore

工艺	捕收剂种类	代表性捕收剂	作用机理	优缺点
直接浮选	脂肪酸类	油酸(钠) CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH(Na) 柠檬酸 HOOCCH <sub>2</sub> COH(COOH)CH <sub>2</sub> COOH	与矿物表面的 Zn <sup>2+</sup> 、Pb <sup>2+</sup> 反应生成金属皂	优点: 捕收能力强 缺点: 对温度敏感
	螯合类	羟肟酸类 R-C(=NOH)-OH CF 捕收剂 R-NOH-NOH	与 Zn <sup>2+</sup> 、Pb <sup>2+</sup> 螯合生成难溶疏水性螯合物	优点: 吸附稳定 缺点: 价格高
	两性捕收剂	氨基酸型 NH <sub>2</sub> RCOOH <sup>[13]</sup> 氨基硫酸型 NH <sub>2</sub> RSO <sub>3</sub> <sup>[13]</sup> 氨基磷酸型 NH <sub>2</sub> RH <sub>2</sub> PO <sub>3</sub> <sup>[13]</sup> 氨基磺酸盐型 NH <sub>2</sub> ROSO <sub>3</sub> <sup>[13]</sup>	静电吸附 化学吸附	优点: 抗低温, 溶解性好 缺点: 用量大, 成本高
硫化浮选	黄药类 (硫化—黄药法)	黄药 ROCSSNa(K) 黑药 (RO) <sub>2</sub> PSSH 乙硫氮 (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NCCSSNa	在硫化膜表面, 双黄物理吸附; 黄药化学吸附, 与硫化膜反应生成黄原酸盐	优点: 成本低, 原料来源广泛 缺点: 易分解、选择性差
	胺类 (硫化—胺法)	十二胺 CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> NH <sub>2</sub> 十八胺 CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>17</sub> NH <sub>2</sub>	浓度低时发生静电吸附; 浓度高时发生半胶束吸附; 弱碱性环境形成离子-分子共吸附或形成络合物	优点: 受水质和温度影响较小、浮选性能好, 应用最为广泛。 缺点: 气泡寿命长、选择性差

## 2.1 直接浮选捕收剂作用机理及其应用

在直接浮选氧化铅锌矿时,使用的捕收剂主要包括脂肪酸类捕收剂、螯合类捕收剂、两性捕收剂等<sup>[14]</sup>。

### 2.1.1 脂肪酸类捕收剂

脂肪酸类 [RCOOH(Na, K)] 作为最常见的捕收剂,

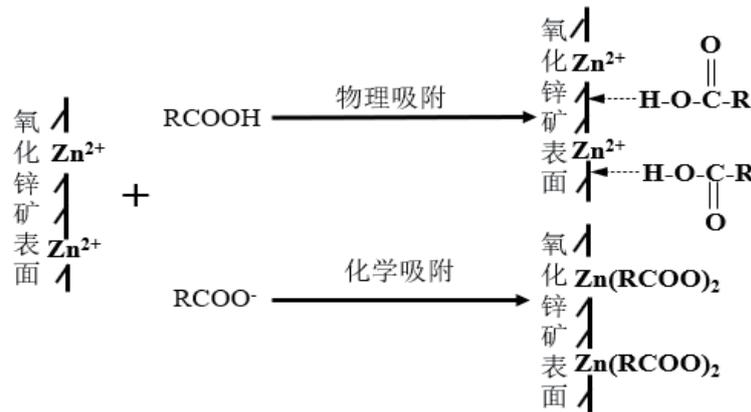


图 1 脂肪酸类捕收剂浮选氧化锌矿示意图

Fig. 1 Schematic diagram of zinc oxide ore collected by fatty acid collectors

郭瑶<sup>[16]</sup>以油酸钠为捕收剂,在 pH=8 时效果最佳,菱锌矿回收率达到了 88%,这是因为油酸钠中的羧基在菱锌矿表面发生了化学吸附,即油酸在菱锌矿表面形成了新的离子配合物  $Zn(RCOO)_2$ ,并在矿物表面形成了一层疏水性薄膜,使得矿物表面疏水性增强。目前在浮选实践中,传统的脂肪酸类捕收剂使用仍占较大比例,其具有捕收能力强、选择性差、水溶性小、在水中不易分散等特点,往往加温使用才可达到较好的分选效果,这使得选矿成本增加。

为改善脂肪酸类捕收剂的性能,国内外专家的研究重点主要集中于改性和复配两方面。改性通常采用三种方法:一是引入极性基团或不饱和键;二是引入强亲电基团如-X(Cl、Br等)、-OH、-COOH、-SO<sub>3</sub>H、-SO<sub>2</sub>H等,以提高脂肪酸类捕收剂的溶解性和捕收能力。曹沁波等人<sup>[17]</sup>提出以十六氨基脂肪酸为基础,引入一个-COOH生成类似于氨基酸的 N-十六烷酰甘氨酸用于浮选菱锌矿,并通过 DFT 计算对其选择性进行了检验,结果表明 N-十六烷酰甘氨酸阴离子通过两个 Zn-O/Ca-O 键吸附在矿物表面,且在菱锌矿表面吸附更加稳定,所以 N-十六烷酰甘氨酸是一种选择性较好的菱锌矿捕收剂,发展前景良好。孙文汉等人<sup>[18]</sup>则是在油酸钠的基础上引入了多个环氧乙烷基团,合成了脂肪醇聚氧乙烯醚羧酸钠,并对其特性和作用机理进行了分析,结果表明, AECNa 捕收剂不会捕收 Ca<sup>2+</sup>活化的石英,而会在氧化铅锌矿表面形成化学键吸附,从而实现氧化铅锌矿的捕收。环氧乙烷基团不仅显著提高了脂肪酸的表面

具有价格低廉、对氧化锌矿捕收能力强的优点<sup>[15]</sup>。氧化锌矿的浮选一般都在中性或碱性环境下进行,当处于碱性环境时,脂肪酸水解产生的 RCOO<sup>-</sup>与氧化锌表面金属离子反应生成  $Zn(RCOO)_2$  形成化学吸附,使得矿物上浮,其作用示意图见图 1。常见的脂肪酸类药剂有油酸钠、羟肟酸及以 N-十六烷酰甘氨酸为代表的改性脂肪酸类捕收剂等。

活性和分散性,同时,环氧乙烷基团中的多个醚键可以静电吸引离子,减弱离子对捕收剂极性基团的作用,从而导致反活化效应。孙伟等人<sup>[19]</sup>提出了金属离子配位调控分子组装理论,他们认为金属离子与有机配体的配位调控分子组装形成的金属有机配合物可以有效增强金属离子的活化效果,其作用机理是 Pb<sup>2+</sup>与油酸钠等脂肪酸形成配合物吸附在矿物表面,并在表面发生羟桥缩水反应,增强捕收剂吸附或 Pb<sup>2+</sup>先吸附在矿物表面,并发生羟桥缩水反应形成沉淀,而油酸钠等脂肪酸与矿物表面铅质点形成 O-O 五元环,实现氧化铅矿捕收。赵亮等人<sup>[20]</sup>则使用辛基氨基二乙酸二钠 (ODA) 作为捕收剂,浮选菱锌矿、异极矿和石英的三元混合矿,并以 Zn<sup>2+</sup>活化,虽然部分石英也会与异极矿一起被活化,但由于 ODA 选择性较强,所以可实现氧化锌矿和石英的有效分离,并获得品位 45.3%、回收率 82.7% 的锌精矿。在组合捕收剂方面,叶建军等人<sup>[21]</sup>针对贵州某低品位氧化铅锌矿采用了组合脂肪酸类捕收剂 FA-1 和 GA-1,结果表明,脂肪酸组合后捕收效果明显优于黄药,一次粗选就可以得到 Zn 品位 22.59% 和回收率 74.04% 的锌精矿。

脂肪酸来源广,价格相对较低,且皂化反应温和,易控制,是常见的氧化铅锌矿捕收剂,但传统的脂肪酸类捕收剂碳链较长,存在选择性较差和低温溶解度低的问题。因此可在传统脂肪酸类捕收剂基础上适当引入不饱和键及强亲电基团改善选择性和水溶性,实现常温浮选。此外,使用超声波对脂肪酸类捕收剂进行乳化、引入活化离子也是提升其浮选性能的一种途径。

### 2.1.2 螯合类捕收剂

螯合捕收剂主要有 GY 系列(羟肟酸和脂肪酸)及 CF 系列(亚硝基苯胍胺盐类)等, 一般与脂肪酸混用, 多用于捕收氧化铅、氧化锌矿, 由于其特殊的分子结构, 可与氧化铅锌矿表面的金属离子生成稳定的螯合物, 从而实现了对矿物的捕收, 具有较好的选择性, 其作用示意图见图 2。目前, 螯合类捕收剂多在中性或碱性环境下使用<sup>[22-23]</sup>。

曾宇辉<sup>[24]</sup>利用 DFT 计算、XPS 分析, 动电位检测等手段对苯丙烯基羟肟酸捕收剂浮选氧化铅锌矿的机理进行了研究, 并将分析结果与油酸钠、苯甲基羟肟酸进行了对比, 通过检测捕收剂吸附前后各矿物的电位变化发现, 苯丙烯基羟肟酸可有效降低菱锌矿和白铅矿的表面电位, 且效果最显著, 而油酸钠吸附则可显著降低白云石表面电位, 说明苯丙烯基羟肟酸多在菱锌矿及白铅矿的表面发生吸附, 而油酸钠更易吸附在白云石表面。此外, 通过 DFT 和 XPS 分析发现, 苯丙烯基羟肟酸可在白铅矿和菱锌矿表面形成化学

吸附, 其原理是分子中的羰基和肟基中 O 原子存在敌对电子, 可以与氧化铅锌矿表面的  $Zn^{2+}$  和  $Pb^{2+}$  形成五元环或六元环螯合结构, 吸附在矿物表面, 从而实现氧化铅锌矿的疏水上浮。而为了了解螯合剂分子结构对于捕收性能的影响, 刘灵<sup>[25]</sup>对新型捕收剂十二烷基脂肪酰氨基酸钠、2-乙基己基磷酸酯和十二烷基羟肟酸进行了浮选性能研究, 结果显示 2-乙基己基磷酸酯中的三个氧原子会吸附在不同锌原子上形成化学吸附, 而十二烷基脂肪酰氨基酸钠则是 C=O 和 C-O 中两个氧原子与锌原子吸附, 并让菱锌矿表面产生形变, 让十二烷基脂肪酰氨基酸钠更易吸附在其表面, 显然, 在三种捕收剂中十二烷基脂肪酰氨基酸钠对菱锌矿的浮选效果最好, 由此可知 C=O 的引入加强了螯合捕收剂的吸附效果。王祖旭<sup>[26]</sup>使用新型螯合捕收剂 C6403 对云南某氧化铅锌矿进行了浮选实验, 结果表明, 在 C6403 作用下, 铅精矿铅品位和回收率分别达到了 42.02% 和 83.22%, 锌精矿锌品位和回收率分别达到了 43.51% 和 89.36%。两个产品均达到了冶炼要求, 有效解决了铅锌互含的问题。

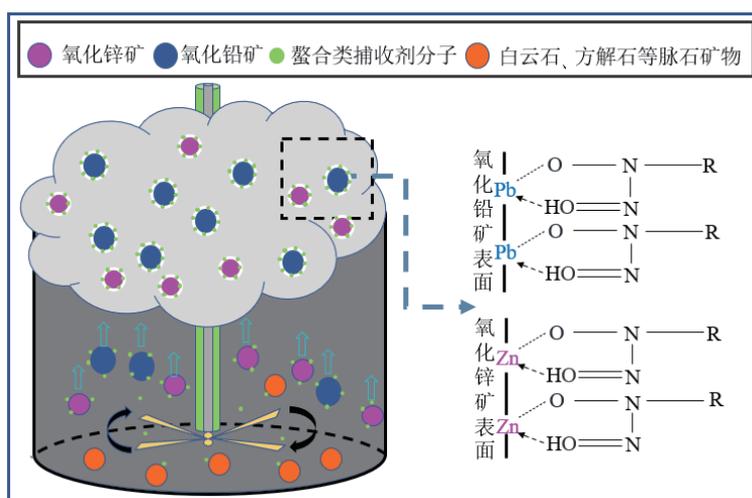


图 2 螯合捕收剂浮选氧化铅锌矿示意图

Fig. 2 Schematic diagram of oxidized lead-zinc ore being collected by chelating collector

螯合类捕收剂分子中有着 O 原子作为配位电子, 对氧化铅锌矿表面金属离子有较强亲和性, 故可与氧化铅锌矿表面金属离子形成螯合环, 而且该类药剂较好地兼顾了捕收性能和选择性, 但其分子结构复杂, 合成周期长, 成本高, 目前在实际生产中推广较为困难, 因此未来的研究重点应集中在降低原料成本和实现分子结构参数化上, 研制以淀粉、氨基酸等来源广泛的天然化合物为原料的螯合类捕收剂, 并建立捕收剂分子物性指数与结构性能之间的相互关系, 通过药剂改性、复配实现浮选过程无毒无害、经济高效。

### 2.1.3 两性捕收剂

两性捕收剂以十二氨基乙酸为代表, 主要特点是

分子同时具有阳离子和阴离子两种亲水基团, 其具有水溶性好、选择性强、抗低温、在矿物表面吸附能力强、有一定起泡性的优点。但目前在实际生产中应用较少。

朱玉霜等人<sup>[27]</sup>对两性捕收剂 RO-X 在菱锌矿、方解石及石英表面的吸附进行了研究, 结果表明 RO-X 与一般的两性捕收剂相比多了一个羰基氧, 由于氧的电负性强于氮的电负性, RO-X 中的氮原子很难与氢离子发生质子化作用, 所以 RO-X 不捕收石英, 而可捕收菱锌矿和方解石。此外, 一些极性基团的引入也对捕收剂浮选性能会产生一定影响, 刘文刚等人<sup>[28-29]</sup>对新型 Gemini 捕收剂对于氧化锌矿的作用进行了系统研究, 研究发现, 新型捕收剂是双链结构, 多种极性

基团可与矿物表面  $Zn^{2+}$  形成多键合作用, 从而增强浮选效果。在纯矿物实验中, 当捕收剂用量为 175 mg/L、矿浆 pH 值为 6.73 时, 异极矿取得最大回收率为 84%; 而在捕收剂用量为 200 mg/L、矿浆 pH 值为 7.35 时, 菱锌矿回收率为 97.36%。蔡景鹏等人<sup>[30]</sup> 则将新型两性捕收剂 R144 用于浮选滇东某氧化铅锌矿, 浮选结果表明, R144 用于浮选氧化锌矿物有较好效果, 其捕收能力及选择性比十二胺、十八胺、混合胺更好。

与脂肪酸及胺类捕收剂等捕收剂相比, 两性捕收剂在多种基团同时与氧化铅锌矿表面作用的情况下, 不仅有更强的捕收能力和选择性, 且有更好的稳定性, 但其原料及合成费用较高, 目前在工业上的应用价值不高。基于两性捕收剂良好的选择性和生物降解性, 两性捕收剂在未来会有广阔的发展前景。

### 2.2 硫化浮选捕收剂作用机理及其应用

与直接浮选相比, 硫化浮选的应用更为普遍, 根据浮选捕收剂种类, 可将硫化浮选分为硫化—黄药法浮选、硫化—胺盐法浮选和硫化—黄药—胺盐法浮选<sup>[31]</sup>。

#### 2.2.1 硫化—黄药法浮选

硫化—黄药法是浮选氧化铅锌矿最常用的方法之一, 但该工艺对锌的硅酸盐类矿物的回收效果不理想, 所以需要添加金属离子或给矿浆加温的方式来增强其捕收效果, 但该方法也有金属离子过度恶化浮选环境的缺陷<sup>[32-33]</sup>。目前该工艺常用的捕收剂有乙黄药、丁黄药、戊黄药等, 浮选时它们会以金属黄原酸盐或双黄药的方式作用在矿物表面, 其作用示意图如图 3 所示。此外, 为增强黄药选择性, 黄药还可与螯合类捕收剂、脂肪酸类捕收剂等混合, 实现组合捕收剂浮选。

刘瑞增等人<sup>[34]</sup> 利用 XPS、TOF-SIMS 及电子显微

镜等检测手段对白铅矿的硫化过程进行了分析, 结果表明硫化过程中, 白铅矿表面  $PbCO_3$  会逐渐向  $PbS$  转变, 而且  $PbS$  并不是单层分布而是多层分布, 这是因为  $PbS$  会在矿物表面不断生长, 最终形成  $PbCO_3/PbS$  的核壳结构。刘思言<sup>[35]</sup> 对白铅矿硫化前后的表面及化学组成进行了系统分析, 结果显示硫化过程中,  $HS^-$  会吸附在白铅矿表面  $Pb$  位点上, 取代  $OH^-$ , 然后与白铅矿反应生成  $PbS$  并形成极薄的  $PbS$  薄膜, 这和刘瑞增的结论一致。此外, 硫化过程是将白铅矿表面  $PbCO_3$  转化为  $PbS$ , 因此黄药吸附实质上是黄药与  $PbS$  作用, 就相当于黄药与方铅矿表面作用, 实质上是一个电化学反应。基于硫化—黄药法硫化效率低、硫化不充分、硫化膜易脱落等缺点, 在硫化—黄药法发展的过程中, 逐步形成了两种方案: 一种是采用新型硫化剂保持稳定的低浓度硫化环境, 满足硫化浮选过程中需要的长时间的还原氛围; 另一种是加入一些活性药剂强化硫化效果。薛继伟等人<sup>[36]</sup> 则使用三聚硫氰酸 (TTCA) 作为硫化剂来浮选白铅矿, 由于其缓释性质可以防止过量的硫化试剂, 并能延长硫化剂与氧化铅矿的作用时间, 从而提高白铅矿浮选效果。当 TTCA 的用量为  $3.46 \times 10^{-6}$  mol/L、pH=8 时, 使用硫化—黄药法浮选白铅矿的最大回收率可达到 93.15%。朱国庆等人<sup>[37]</sup> 选择新型硫化剂 SS-01 对吐鲁番某氧化铅矿物进行浮选, 并与  $Na_2S$  对比发现, 粗选时使用 SS-01 效果更佳、精矿铅品位提升了 1 个百分点。再磨后浮选精矿铅品位和回收率分别提高了 2 和 3 个百分点。毛益林等<sup>[38]</sup> 通过实验研究发现新型硫化剂 EMS-3 可有效提高硫化效率, 进而改善浮选效果。而且 EMS-3 与  $NH_4Cl$  混用可以使铅精矿品位提高 2 个百分点。刘虎<sup>[39]</sup> 提出了利用  $NaCl$  增强白铅矿的硫化程度, 其原理是在  $NaCl$  溶液中, 硫化过程中的白铅矿双电层被不断压缩, 让白铅矿表面出现了更多的铅位点, 促进了硫离子的吸附, 使得白铅矿浮选效率提升。曾鹏等

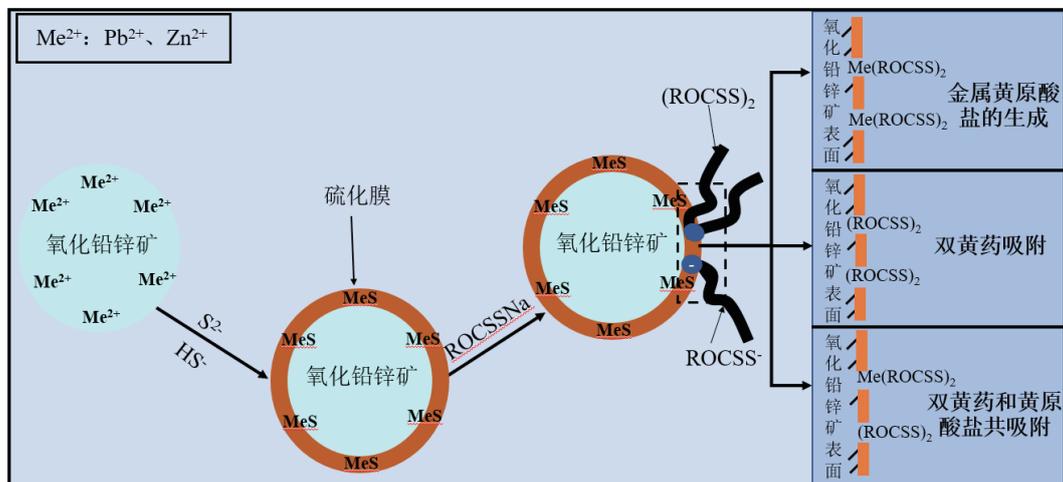


图 3 硫化—黄药法浮选氧化铅锌矿示意图

Fig. 3 Schematic diagram of flotation of oxidized lead—zinc ore by sulfide xanthate method

人<sup>[40]</sup>研究发现,在白铅矿硫化过程中添加一定的磷酸乙二胺可起到增大反应接触面积、提高反应效率、缩短反应时间的效果。沈同喜<sup>[41]</sup>经过实验研究也得出了相似的结论,他发现磷酸乙二胺和硫化铵对白铅矿的硫化过程有强化作用,使白铅矿在比较宽泛的pH范围内获得较好的浮选效果,而且可以减少硫化剂和捕收剂的用量。丰奇成等<sup>[6]</sup>对比研究了氟离子预处理前后白铅矿表面的硫化效应,结果表明,氟离子预处理不仅可以增加矿物表面活性位点的数量,同时还可以提高成键原子的反应活性,从而提高矿物表面的硫化效果,进而改善白铅矿的可浮性。邓容东等人<sup>[42]</sup>使用硫化—黄药法配合 $Pb(NO_3)_2$ 对菱锌矿进行了浮选实验,实验采用先 $Pb(NO_3)_2$ 预处理后硫化—黄药法浮选的工艺,结果表明,在 $Pb(NO_3)_2$ 作用下,部分菱锌矿转化为白铅矿,增加了矿物表面的Pb活化位点,间接增强了硫化剂在菱锌矿表面的吸附,而且在 $Pb(NO_3)_2$ 作用下,菱锌矿浮选回收率从80.3%上升到85.3%。

在组合捕收剂方面,有研究发现黄药与其他捕收剂混用,可提高捕收剂的捕收能力和选择性。毛志丹等人<sup>[43]</sup>选用硫化—黄药法捕收云南某地新开采的硫氧混合铅锌矿时,使用丁铵黑药与丁基黄药组合作为铅捕收剂,结果得到了Pb回收率85.18%、Zn回收率95.46%的良好精矿指标。其机理可能是黄药有着良好的捕收性,而黑药的选择性较好,两者功能互补,使得组合捕收剂浮选可以产生更好的浮选效果。李文雅<sup>[44]</sup>针对郴州某铅锌矿铅锌硫互含较多、生产指标下降的问题,以乙硫氮+25<sup>#</sup>黑药作为铅浮选捕收剂,通过硫化浮选得到了品位60.58%、回收率87.67%的铅精矿。其机理可能是黑药首先吸附在矿物表面,乙硫氮与黑药的疏水基结合,使得矿物表面疏水性增强,此外乙硫氮还可以产生桥连作用,使得微细颗粒的氧化铅团团聚疏水。朱亚光等人<sup>[45]</sup>以氧化铅锌矿为研究对象,选择硫化—黄药法进行捕收,其中选铅段选择SN-9和黑药为铅浮选组合捕收剂,而选锌段则以黄药作为捕收剂,经过1粗1精抑锌浮铅—浮铅尾矿1粗2精1扫浮锌的流程得到了Pb品位49.21%、回收率89.38%的铅精矿和Zn品位44.67%、回收率62.82%的锌精矿。

硫化—黄药法较脂肪酸类捕收剂直接浮选有着更好的耐低温性能和选择性,有一定的优势,但该方法对于硫化钠用量较为敏感,当用量过少时,起不到完全硫化的作用,氧化铅锌矿硫化不充分,造成浮选结果不理想;当用量过多时,则会抑制已被硫化的部分氧化铅锌矿,同时硫化剂还可能受氧化而失效。因此为提高硫化效果,可以利用新型硫化剂的缓释性来满足硫化浮选过程中需要的长时间的还原氛围,延长硫化剂与氧化铅矿作用时间,进而改善硫化不充分的问题;同时也可通过添加活性药剂来增强矿物表面活

性,使得更多的硫化剂吸附在氧化铅锌矿表面,增强硫化效率,进而提高硫化效果。此外,还需要深入了解硫化过程中氧化铅锌矿表面晶体结构及物相的改变,明确硫化过程中的转化机制,并根据转化机制,调整硫化剂种类、捕收剂组合、活性剂搭配、温度、颗粒尺寸等条件形成稳定的硫化膜,从而提高黄药吸附量。

### 2.2.2 硫化—胺盐法浮选

由于直接浮选氧化锌矿时,胺类捕收剂对于氧化锌矿物的选择性并不好,故常采用硫化—胺盐法浮选氧化锌矿。胺类捕收剂的作用可分为以下三类:(1)经过硫化剂作用后,氧化锌矿表面会生成ZnS,低浓度条件下,胺类捕收剂可在静电力作用下吸附在氧化锌矿表面。(2)在高浓度条件下,胺类捕收剂常在氧化锌矿表面形成半胶束吸附。(3)在弱碱性条件下,胺类捕收剂可以离子和分子两种形式与氧化锌矿表面作用,实现氧化锌矿表面疏水。但在实际矿浮选过程中,常规单一胺类捕收剂往往对矿浆温度敏感且浮选泡沫过于稳定难以调控,而组合使用捕收剂可以起到增效作用,克服了对矿浆酸碱度敏感的问题,同时浮选泡沫的稳定性和流动性也得到了改善,提高了氧化锌矿浮选效率,因此在该类捕收剂发展过程中,逐步形成了混合胺硫化浮选和新型胺类捕收剂硫化浮选两种方式。

#### (1)单一胺类捕收剂

单一胺类捕收剂硫化浮选多在弱碱性条件下进行,但当矿物的嵌布粒度过细,且含有大量云母、绢云母、绿泥石等脉石矿物时,胺类捕收剂的选择性会大大降低<sup>[46]</sup>。目前在生产中多使用脒胺或伯胺类来浮选氧化锌矿,其作用过程如图4所示。

许大洪等人<sup>[47]</sup>对硫化—胺盐浮选异极矿的硫化过程进行了研究,结果表明,硫化过程中HS<sup>-</sup>的S原子可与矿物表面的Zn和二配位的O<sub>1</sub>位点成键,但吸附作用不强,因此需要过量的Na<sub>2</sub>S才可以实现异极矿有效浮选。方浩<sup>[48]</sup>则对异极矿表面十八胺的吸附机理进行了研究,结果发现Na<sub>2</sub>S吸附在矿物表面后会增强矿物表面的负电性,而十八胺主要以静电吸附的方式作用在异极矿表面,所以过量的Na<sub>2</sub>S不会对异极矿产生明显抑制作用。而经过对比实验发现,Pb<sup>2+</sup>及铵盐在弱碱性环境下可有效促进异极矿的浮选,但两者并不能产生良好的协同作用,两者结合其作用弱于Pb<sup>2+</sup>单独作用。

虽然硫化—胺盐法是目前浮选氧化铅锌矿最常见的方法,但仍存在泡沫黏性大、寿命长的缺点。基于此,一些选矿学者提出了改性胺类捕收剂来提升捕收能力,改性胺类捕收剂具有较强的亲水性和其他表面活性特性,能够降低矿石颗粒与水之间的表面张力,使其更容易被水吸附和浮选。改性过程中引入的官

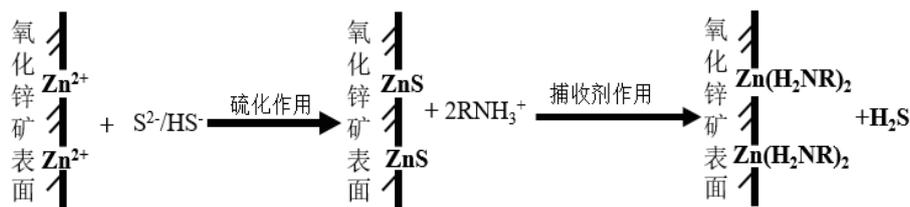


图4 硫化—胺盐法浮选氧化锌矿示意图

Fig. 4 Schematic diagram of zinc oxide ore flotation by sulfide—amine salt method

能团包括 $-\text{X}(\text{Cl}, \text{Br} \text{等})$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{OH}$ 等,李来顺等人<sup>[49]</sup>采用先硫化—黄药法浮铅,后硫化—胺法浮锌的工艺流程,并对比了伯胺与醚胺的浮选效果,最终选择了醚胺类捕收剂CE-609用于实验,获得了锌精矿回收率71.32%、锌品位23.71%的良好指标。靳晨曦等人<sup>[50]</sup>使用新开发的新型改性胺类捕收剂F210为硫化浮选捕收剂,以极低品位的泥质氧化锌矿为研究对象,采用两次粗选两次精选闭路浮选流程,得到Zn品位28.64%、回收率52.24%的良好指标,实现了对氧化锌矿的有效回收。谢丹丹<sup>[51]</sup>以醋酸十八胺为捕收剂,在六偏磷酸钠和硅酸钠用量为150 g/t、 $\text{NaCO}_3$ 用量为1 kg/t、 $\text{Na}_2\text{S}$ 用量为9 kg/t、粗选捕收剂用量120 g/t的条件下硫化浮选氧化锌矿,经过一次粗选一次扫选两次精选可得到Zn品位47.46%、回收率82.45%的氧化锌精矿。其机理是在十八胺的基础上引入 $-\text{COOH}$ 可有效提高其选择性和水溶性。此外,胺类捕收剂碳链长度、药剂种类及数量也会影响其捕收性能,陈晔等人<sup>[52]</sup>对比不同碳链长度的胺类捕收剂对异极矿硫化浮选的效果,结果表明,随着碳链长度的增加,胺在矿物表面的吸附自由能就越大,烃基的诱导效应越强,对异极矿的捕收效果越好,其中碳链最长的十八胺浮选异极矿,当十八胺和硫化钠的用量为最佳浓度时,异极矿的回收率最高可达到84.3%。张万忠<sup>[53]</sup>以白铅矿为研究对象,采用十二胺与苯基丙二酸、苯乙基丙二酸组合,在弱碱性条件下,获得铅精矿回收率91.06%,较十二胺单独浮选增加了16.86个百分点。余江鸿等人<sup>[54]</sup>采用浮铅的高效辅助捕收剂S-8与浮锌的胺类组合捕收剂A-9对四川某氧化铅锌矿石进行了选矿实验,结果表明在经过先硫化浮铅,后脱泥浮锌的流程处理后,铅锌得到了分离,铅精矿铅品位和回收率分别为63.40%和76.96%,而锌精矿锌品位和回收率则分别达到了38.31%和81.83%,浮选效果良好。

除了胺类捕收剂改性可以改善捕收效果外,一些离子如 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{F}^{-}$ 等也会对胺类捕收剂捕收氧化锌矿的过程产生影响。为深入了解 $\text{Pb}^{2+}$ 促进硫化过程的机理,王美丽<sup>[55]</sup>利用菱锌矿表面动电位、XPS、ToF-SIMS等手段进行了研究,结果表明, $\text{Pb}^{2+}$ 的加入不仅让菱锌矿表面电位升高,而且让 $\text{O}-\text{Pb}$ 组分吸附在矿物表面,增加菱锌矿表面的活性位点,导致更多的 $\text{Na}_2\text{S}$ 吸附

在矿物表面,使得矿物表面的疏水性进一步增强,但过量的 $\text{Pb}^{2+}$ 则会抑制菱锌矿的浮选。邢定权等人<sup>[56]</sup>还提出了利用氟离子腐蚀菱锌矿表面使得Zn裸露,形成更多的ZnS,从而增强吸附的理论。

单一胺类捕收剂浮选氧化锌多与硫化剂配合在弱碱环境下进行,其硫化剂用量更大,且不需要担心硫化剂过量。但胺类捕收剂存在泡沫黏性大、寿命长、难以降解等缺陷。因此为了能够高效选别氧化锌矿,并让胺类捕收剂无害化降解,不仅需要增强改性胺类捕收剂在矿物表面作用方式的研究,深入了解多个极性基团产生的协同效果,并探索生成新型多官能团胺类捕收剂;而且要利用胺类捕收剂引入含氧官能团后生物降解性最好的特点,实现生物无害化处理胺类捕收剂。

## (2) 混合胺

为弥补胺类捕收剂气泡黏性强的缺点,常将不同碳链长度的脂肪胺以一定比例混合,长链脂肪胺与短链脂肪胺组合使用,两者可以形成共吸附,短链脂肪胺先吸附在其矿物表面,长链脂肪胺再吸附在矿物表面,强化其表面疏水,两者相互结合,从而改变氧化锌矿物颗粒及气泡的黏附程度,改善浮选效果<sup>[57]</sup>。

宋凯伟<sup>[58]</sup>以兰坪某低品位混合锌矿为原料,针对其矿物性质复杂,泥化程度严重的特点,使用硫化—胺盐法对其进行捕收,并对比了十二胺、十八胺及混合胺硫化浮选的结果,发现在六偏磷酸钠用量1000 g/t、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  1000 g/t、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  1000 g/t、 $\text{Na}_2\text{S}$  1500 g/t、捕收剂用量固定为200 g/t的条件下,混合胺的浮选效果要强于十二胺和十八胺,其机理可能是长碳链的十八胺与短碳链的十二胺相互结合后,改善了矿粒和气泡的黏附强度,从而改善了浮选。冉金城<sup>[59]</sup>将十二胺、十八胺及十二烷基硫酸钠以3:6:1的质量比混合使用,对腾冲某高泥氧化锌矿进行了硫化浮选,结果表明,异极矿的零电点为 $\text{pH}=6$ ,当 $\text{pH}<6$ 时,捕收剂加入后产生的 $\text{RNH}_3^{+}$ 会与矿物表面阴离子生成盐;当 $6<\text{pH}<11$ 时,捕收剂多以静电吸附形式作用在异极矿表面;而当 $\text{pH}>11$ 时,混合胺捕收剂分子会通过N原子上的孤对电子与矿物表面的 $\text{Zn}^{2+}$ 形成胺络合离子,对异极矿表面电位影响较小,故常在 $\text{pH}=11$ 的条件下浮选。为验证混合胺的浮选效果,陈锦全等人<sup>[60]</sup>通过实验得知不同种类的胺类捕收剂混合使用,当总用量为

100 g/t 时, 对氧化锌矿的浮选效果最好。李红侠等人<sup>[61]</sup>经过实验也得到了相似的结论, 他们对某嵌布粒度较细的菱锌矿进行了硫化浮选实验, 结果发现在混合胺和其他药剂共同作用下, 经过两粗一扫, 粗精矿再磨后五次精选的实验流程可得到 Zn 品位 33.08%、Pb 品位 4.42%、Zn 回收率 69.11%、Pb 回收率 63.04% 的铅锌混合精矿。

在强碱性环境下, 碳链较长与碳链较短的胺类捕收剂混合后不仅兼具了选择性和捕收性能, 对于氧化锌矿的捕收效果较单一捕收剂更好, 而且对矿泥也有了较强的适应性, 使用更加方便, 但不是所有的胺类捕收剂混合都可以产生协同作用, 目前只有脂肪胺或醚胺混合可以对氧化锌矿浮选产生积极作用, 而且高碱性环境对设备要求较高, 且会产生大量的碱性废水, 增加了选矿成本, 因此, 研发可在低碱条件下实现氧化锌矿浮选的混合胺药剂有着重要意义。

### 2.2.3 硫化—黄药—胺盐法浮选

由于硫化—黄药法浮选和硫化—胺法浮选都存在缺陷, 故常组合使用黄药类捕收剂与胺类捕收剂浮选氧化锌。在碱性条件下, 胺类捕收剂会首先吸附在矿物表面, 并通过静电吸附增强黄药的吸附, 从而提高捕收剂的吸附量, 提高浮选效果。此外, 黄药类与胺类捕收剂混合可能产生另一种电价绝对值更小的捕收剂, 降低捕收剂之间的排斥力, 提高吸附量<sup>[62-63]</sup>

由于混合胺与仲辛基黄药混合可以产生协同效应<sup>[64-65]</sup>, 并增强捕收剂对于异极矿和铁菱锌矿等难选氧化锌矿的浮选效果, 昆明冶金研究所在选别会泽氧化锌矿时, 将混合胺与仲辛基黄药进行了混用, 并与胺类捕收剂脱泥浮选指标进行了对比, 结果表明当混合胺与仲辛基黄药以 2:1 的比例混合后, 在 pH=11.5 的条件下, 进行不脱泥硫化浮选, 可以有效减少硫化钠、混合胺的用量, 而且浮选精矿的品位和回收率较胺类捕收剂脱泥后浮选得到的精矿更高<sup>[66]</sup>。其机理可能是混合胺吸附在氧化锌矿表面后形成正电中心, 可以令黄药吸附, 同时黄药的加入也让混合胺的吸附量得到增加。陈园园等人<sup>[67]</sup>以某高泥高氧化率氧化铅锌矿为研究对象, 采用硫化浮选法对其进行浮选实验, 实验过程中对比了多种捕收剂组合浮选氧化铅锌矿的

效果, 结果表明, 戊基黄药与胺类捕收剂 132<sup>#</sup>的组合可以有效回收氧化锌矿, 且使用戊基黄药与胺类捕收剂 132<sup>#</sup>作为氧化锌捕收剂, 锌精矿品位及回收率均高于戊基黄药和十二胺、十八胺、混合胺的组合捕收剂。

从上述的一些研究结果来看, 采用黄药类和胺类捕收剂的组合, 在低碱度、高电位条件下浮选氧化铅锌矿, 可以取得较好的浮选效果, 这已经成为氧化铅锌矿高效浮选的一个主要研究方向, 但目前组合捕收剂浮选的研究多集中于工艺方面, 对于基础理论研究仍较为薄弱, 如组合捕收剂的协同、互补及递进捕收过程及机理、矿物浮选动力学等尚未揭示清楚。因此, 还需要对黄药与胺类捕收剂的组合浮选及新型捕收剂浮选展开深入研究。

### 2.3 小结

由表 3 可知, 直接浮选有流程简便、药剂制度简单的优点, 但药剂价格高、用量大, 让其只能用于特定的易选矿物, 在工业上适用性差。硫化浮选的捕收效果要优于直接浮选, 使用捕收剂更为常见且用量更少, 更适合工业生产, 但存在污染较大的问题。综上所述, 硫化浮选和直接浮选比较, 硫化浮选的工业适用性优于直接浮选, 但对于微细粒矿物选别效果较差, 且对环境污染较大, 需要深入研究, 开发高效清洁的微细粒矿物捕收药剂, 并利用与微生物浮选结合等手段减少药剂对环境的危害。

## 3 结论

(1) 以白铅矿、铅矾、菱锌矿及异极矿为主的氧化铅锌矿均具有较强的亲水性且与脉石矿物浮选性质相近, 浮选难以分离, 因此如何扩大不同氧化铅锌矿之间的浮选性质差异并实现氧化铅锌矿的高效浮选, 仍然是选矿面临的重要难题。

(2) 直接浮选捕收剂包括脂肪酸类、螯合类及两性捕收剂, 其中脂肪酸类是氧化铅锌矿直接浮选最常见的捕收剂, 但其对于脉石矿物的选择性较差, 而且其在常温下较难溶解。而螯合类和两性捕收剂不仅对氧化铅锌矿的捕收能力和选择性更强, 而且稳定性好, 但其工业应用尚未商业化, 原因是其选矿成本高、

表 3 硫化浮选和直接浮选的作用形式及优缺点

Table 3 Action forms, advantages and disadvantages of sulfide flotation and direct flotation

浮选类型	捕收剂	优点	缺点	作用形式
直接浮选	脂肪酸类捕收剂 螯合类捕收剂 两性捕收剂 胺类捕收剂	流程简单、对环境 污染小	对脉石的选择性差、药剂 用量大、捕收剂价格高、 无法浮选细粒级矿物	(1) 直接与矿物表面作用, 生成螯合物或金属盐, 实现疏水。(2) 物理吸附在矿物表面, 通过疏水 基实现疏水
硫化浮选	胺类捕收剂 黄药类捕收剂	捕收效果好、捕收 剂常见且用量小、 成本低、适用 范围广	Na <sub>2</sub> S 用量不好控制、 环境污染大、受泥沙等 微细粒影响	硫化剂先与矿物表面生成硫化膜, 后捕收剂吸 附在硫化膜上, 形成金属盐或物理吸附

药剂污染大。目前常通过引入强亲电基团或不饱和键、利用超声波辅助增强溶解来提高这些捕收剂的捕收效果,因此,未来的直接浮选药剂的研究应注重于实现分子结构参数化及提高捕收剂的生物降解性能两方面,不仅要形成捕收剂分子物性指数与结构性能之间的相互关系的规律性认识,还要从构效关系出发,针对性地合成带特定官能团的新型捕收剂,提高其生物降解性。

(3)硫化—黄药法和硫化—胺法浮选氧化铅锌矿各有优缺点,两者结合后不仅可以提高浮选效率,还可以降低药剂用量,减少成本;但仍存在基础理论研究薄弱的问题,因此黄药与胺类捕收剂的组合浮选及新型捕收剂浮选还存在较大的研究空间,需要深入开展多重碱度和电位条件下组合捕收剂的耦合作用机理研究,进一步研发捕收效果好、适应性强的新型高效捕收剂,达到经济综合回收、提高资源利用率的目的。此外,利用酸性预处理与捕收剂浮选相结合的方法处理氧化铅锌矿应是未来铅锌分离的研究重点之一。

### 参考文献:

- [1] MASDARIAN M, AZIZI A, BAHRI Z. Mechanochemical sulfidization of a mixed oxide-sulphide copper ore by co-grinding with sulfur and its effect on the flotation efficiency[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2020, 28(3): 743-748.
- [2] USGS. Mineral Commodity Summaries 2022[R]. 2022.
- [3] GROUP I L A Z S. World directory of lead and zinc mines[R]. 2021.
- [4] 曾茂青,孙广周,叶家笋. 新型捕收剂KZ在氧化铅锌矿浮选中的应用[J]. *矿冶*, 2014, 23(6): 9-13.  
ZENG M Q, SUN G Z, YE J S. The application of the new collector KZ in oxide lead-zinc flotation[J]. *Mining and Metallurgy*, 2014, 23(6): 9-13.
- [5] 刘生长. 富氧侧吹炉处理铅锌氧化原矿工艺的设计研究[J]. *湖南有色金属*, 2018, 34(3): 24-26.  
LIU S C. Design of oxygen-enrichen slide-blown smelting process for oxidized lead-zinc deposit[J]. *Hu'nan Nonferrous Metals*, 2018, 34(3): 24-26.
- [6] 丰奇成. 白铅矿氯离子强化硫化浮选试验及机理研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2016.  
FENG Q C. Study on chloride ion enhanced sulfide flotation test and mechanism of cerussite[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2016.
- [7] 张亚东. 低品位氧化锌矿和硫氧混合锌矿相重构与浸出的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2016.  
ZHANG Y D. Study on phase reconstruction and leaching of low-grade zinc oxide ore and sulfur-oxygen mixed zinc ore [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2016.
- [8] 王纪镇,孙兆辉,白俊智. 菱锌矿晶体各向异性与表面性质研究[J]. *矿产保护与利用*, 2021, 41(2): 1-6.  
WANG J Z, SUN Z H, BAI J Z. Research on crystal anisotropy and surface properties of smithsonite[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2021, 41(2): 1-6.
- [9] 邓攀. 某硫磺混合铅锌矿选矿试验研究[J]. *现代矿业*, 2022, 38(11): 120-123.  
DENG P. Experimental study on beneficiation of an oxysulfide mixed lead-zinc ore[J]. *Modern Mining*, 2022, 38(11): 120-123.
- [10] 张涛. 某冶炼厂锌浸出渣中残余离子对铅矾回收的影响与消除方法研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2016.  
ZHANG T. A dissertation submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of master in engineering[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2016.
- [11] 李来顺. 硫化—胺法浮选菱锌矿的理论与工艺研究[D]. 长沙: 中南大学, 2013.  
LI L S. Study on theory and process of sulphidizing-amination flotation of smithsonite[D]. Changsha: Central South University, 2013.
- [12] 韩聪,魏德洲,沈岩柏,等. 十二胺体系中异极矿和菱锌矿的浮选行为[J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 2016, 37(11): 1582-1587.  
HAN C, WEI D Z, SHEN Y B, et al. Flotation behavior of hemimorphite and smithsonite in dodecylamine system[J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science Edition)*, 2016, 37(11): 1582-1587.
- [13] 杨婕. 两性捕收剂的合成及其浮选性能研究[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2016.  
YANG J. The synthesis and flotation performance of amphoteric collector[D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2016.
- [14] 韦迪,李智力,李进,等. 氧化矿常温浮选脂肪类捕收剂的研究现状[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2023, 23(2): 161-172.  
WEI D, LI Z L, LI J, et al. Research status of fatty acid collectors for flotation of oxidation ore at ambient temperature[J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, 2023, 23(2): 161-172.
- [15] COOK B K, GIBSON C E. A review of fatty acid collectors: implications for spodumene flotation[J]. *Minerals*, 2023, 13(2): 212-213.
- [16] 郭姚. 新型分散剂强化含泥菱锌矿浮选行为的研究[D]. 江西理工大学, 2022.  
GUO Y. Study on flotation behavior of slime-bearing smithsonite enhanced by new dispersant [D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2022.
- [17] CAO Q B, ZHOU H, LIU D W, et al. Flotation separation of smithsonite from calcite using an amino-acid collector[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 281: 119980-119989.
- [18] SUN W H, LIU W G, DUAN S J, et al. Inserting EO groups to improve the performance of fatty acid collectors: flotation and adsorption study performed with calcite, dolomite, and quartz[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 272: 118952-118960.
- [19] 孙伟,王若林,胡岳华,等. 矿物浮选过程中铅离子的活化作用及新理论[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2018(2): 91-98.  
SUN W, WANG R L, HU Y H, et al. Activation and new theory of lead ion in minerals flotation process[J]. *Nonferrous Metals (mineral processing part)*, 2018(2): 91-98.
- [20] ZHAO L, LIU W G, LIU W B, et al. Investigation on matching relationship between surface characters and collector properties: Achieving flotation separation of zinc oxide minerals from quartz[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 617: 126392-126400.
- [21] 叶军建,张翠,姜毛,等. 组合捕收剂浮选氧化锌矿试验研究[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2014(6): 46-50.  
YE J J, ZHANG Q, JIANG M, et al. Flotation study on zinc oxide ore by using combined collector[J]. *Nonferrous Metals(mineral processing part)*, 2014(6): 46-50.
- [22] NAZYM S, RUDOLF B, SERGEY M, et al. Optimization of conditions for processing of lead-zinc ores enrichment tailings of east kazakhstan[J]. *Metals*, 2021, 11(11): 802-803.

- [23] 庞杰. 典型氧化铅锌矿物水热硫化-浮选基础理论研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2020.  
PANG J. Study on the basic theory of hydrothermal sulfidation-flotation of typical lead-zinc oxide minerals[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2020.
- [24] 曾宇辉. 苯丙烯基羟肟酸对氧化铅锌矿的浮选特性及机理研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2022.  
ZENG Y H. Study on flotation characteristics and mechanism of phenylallyl hydroxamic acid on lead-zinc oxide ore[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2022.
- [25] 刘灵. 难选氧化锌矿石全粒级浮选新药剂研究[D]. 南宁: 广西大学, 2019.  
LIU J. Study on new reagents for full-size flotation of refractory zinc oxide ore[D]. Nanning: Guangxi University, 2019.
- [26] 王祖旭. 用新型螯合捕收剂分选云南某氧化铅锌矿石[J]. 金属矿山, 2014(7): 89-93.  
WANG Z X. Application of a new chelating-agent collector on beneficiation of a lead-zinc oxide ore in Yunnan[J]. Metal Mine, 2014(7): 89-93.
- [27] 朱玉霜, 赵景云, 朱建光. RO-X系列捕收剂浮选氧化铅锌矿试验[J]. 湖南有色金属, 1991(2): 84-90.  
ZHU Y S, ZHAO J Y, ZHU J G. RO-X series collectors flotation of lead-zinc oxide ores[J]. Hu'nan Nonferrous Metals, 1991(2): 84-90.
- [28] LIU W G, Zhao L, Liu W B, et al. Synthesis and utilization of a gemini surfactant as a collector for the flotation of hemimorphite from quartz[J]. Minerals Engineering, 2019, 134: 394-401.
- [29] ZHAO L, LIU W G, Duan H, et al. Sodium carbonate effects on the flotation separation of smithsonite from quartz using N, N'-dilauroyl ethylenediamine dipropionate as a collector[J]. Minerals Engineering, 2018, 126: 1-8.
- [30] 蔡锦鹏, 宋凯伟, 申培伦, 等. 滇东某多金属氧化铅锌矿高效回收选矿工艺[J]. 过程工程学报, 2018, 18(3): 612-617.  
CAI J P, SONG K W, SHEN P L et al. High efficient recovery of oxidized lead-zinc minerals from a multi-metal ore in the eastern region of Yunnan province[J]. Process Engineering, 2018, 18(3): 612-617.
- [31] 巩明辉, 李国栋, 王婷霞. 某高氧化率铅锌矿选矿试验研究[J]. 金属矿山, 2022(5): 117-122.  
GONG M H, LI G D, WANG T X. Experimental study on beneficiation of a lead-zinc ore with high oxidation rate[J]. Metal Mine, 2022(5): 117-122.
- [32] ZHANG M, HUANG L Y, SUN X, et al. A new perspective on copper oxide flotation: Synthesis and mechanism study of a surfactant for sulfide-free flotation[J]. Inorganic Chemistry Communications, 2023, 155: 110990-110999.
- [33] QI Z, YANG J, SHI Y, et al. Activating hemimorphite using a sulfidation-flotation process with sodium sulfosalicylate as the complexing agent[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(5): 10110-10120.
- [34] LIU R Z, LIU D W, LI J L, et al. Improved understanding of the sulfidization mechanism in cerussite flotation: An XPS, TOF-SIMS and FESEM investigation[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 595: 124508-124515.
- [35] 刘思言. 白铅矿硫化浮选硫化膜表面形貌及晶相结构初探[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2020.  
LIU S Y. Preliminary study on the surface morphology and crystal structure of sulfide film in sulfidation flotation of cerussite[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2020.
- [36] XUE J W, QU Y B, CHEN Y, et al. Effective sulfide flotation of cerussite by using trithiocyanuric acid as a novel sulfurizing reagent[J]. Minerals Engineering, 2023, 198: 108087-108093.
- [37] 朱国庆, 郭顺磊, 常慕远. 某难选氧化铅锌矿选矿试验研究[J]. 矿冶工程, 2014, 34(z1): 163-165.  
ZHU G Q, GUO S L, CHAN M Y. Experimental study on beneficiation of a refractory lead-zinc oxide ore[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2014, 34(z1): 163-165.
- [38] 毛益林, 陈晓青, 杨进忠, 等. 某复杂难选氧化铅锌矿选矿试验研究[J]. 矿产综合利用, 2011(1): 6-10.  
MAO Y L, CHEN X Q, YANG J Z, et al. Experimental research on mineral processing technology for separating a complex and refractory oxide lead-zinc ore[J]. Comprehensive Utilization of Minerals, 2011(1): 6-10.
- [39] LIU C, ZHANG W, SONG S, et al. A novel insight of the effect of sodium chloride on the sulfidization flotation of cerussite[J]. Powder Technology, 2019, 344: 103-107.
- [40] 曾鹏, 谢海云, 晋艳玲, 等. 典型铜铅锌氧化矿的强化硫化浮选研究进展[J]. 矿冶, 2022, 31(2): 22-28.  
ZENG P, XIE H Y, JIN Y L, et al. Research progress of enhanced sulfide flotation for typical copper-lead-zinc oxide ores[J]. Mining & Metallurgy, 2022, 31(2): 22-28.
- [41] 沈同喜. 氧化铅矿硫化浮选强化技术研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2013.  
SHEN T X. Study on sulfide flotation strengthening technology of lead oxide ore [D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2013.
- [42] DENG R D, WANG Y, DUAN W T, et al. Induced crystallization of  $Pb^{2+}$  on smithsonite surface during sulfidation-xanthate flotation[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 650: 129576-129585.
- [43] 毛志丹, 谢克强, 孔德全, 等. 云南某复杂硫、氧混合铅锌矿浮选实验研究[J]. 矿冶工程, 2021, 41(6): 34-37.  
MAO Z D, XIE K Q, KONG D Q, et al. Flotation of mixed sulfide-oxide lead and zinc ore from Yunnan[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2021, 41(6): 34-37.
- [44] 李文雅. 郴州某铅锌矿的浮选分离试验研究[J]. 科技风, 2017(11): 130-131.  
LI W T. Experimental study on flotation separation of a lead-zinc mine in Chenzhou[J]. Technology Wind, 2017(11): 130-131.
- [45] 朱亚光, 张周位, 黄苑龄. 贵州织金某铅锌矿石浮选试验[J]. 现代矿业, 2018, 34(4): 109-111+114.  
ZHU Y G, ZHANG Z W, HUANG W L. Flotation test of a lead-zinc ore in Zhijin, Guizhou[J]. Modern Mining, 2018, 34(4): 109-111+114.
- [46] WANG M T, ZHANG G F, CHEN Y F, et al. Effect of surface oxidation on quartz slime coating in the sulfidization-amine flotation of smithsonite[J]. Minerals Engineering, 2022, 188: 107847-107854.
- [47] 许大洪, 陈晔. 高硅型异极矿硫化-胺类捕收剂浮选机理研究[J]. 矿产保护与利用, 2022, 42(1): 28-33.  
XU D H, CHEN Y. Study on sulfide-amine flotation mechanism of hemimorphite with high content of silicon[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022, 42(1): 28-33.
- [48] 方浩. 十八胺作用下 $Pb^{2+}$ 强化异极矿浮选试验及机理研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2018.  
FANG H. The  $Pb^{2+}$  enhance flotation of hemimorphite while octadecylamine as collector and its mechanism[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2018.
- [49] 李来顺. 硫化-胺法浮选菱锌矿的理论与工艺研究[D]. 长沙: 中

- 南大学, 2013.
- LI L S. Theoretical and technological study on flotation of smithsonite by sulfidation-amine method [D]. Changsha: Central South University, 2013.
- [ 50 ] 靳晨曦, 马子龙, 曹亦俊, 等. 极低品位泥质难选氧化锌矿浮选试验研究[J]. 矿产综合利用, 2017(1): 70-75.
- JIN C X, MA Z L, CAO Y J, et al. Flotation study on separating the extremely low-grade and argillaceous refractory oxide zinc[J]. *Comprehensive Utilization of Minerals*, 2017(1): 70-75.
- [ 51 ] 谢丹丹. 四川会理难选氧化铅锌矿选矿试验研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2018.
- XIE D D. Experimental study on beneficiation of refractory lead-zinc oxide ore in Huili, Sichuan[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2018.
- [ 52 ] 陈晔, 陈建华, 覃华. 胺类捕收剂对异极矿等4种矿物浮选行为的影响[J]. 矿业研究与开发, 2008(1): 32-34.
- CHEN Y, CHEN J H, QIN H. Effect of amine collectors on flotation behavior of four minerals such as hemimorphite[J]. *Mining Research and Development*, 2008(1): 32-34.
- [ 53 ] 张万忠. 白铅矿和菱锌矿的辅助捕收剂研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2018.
- Zhang W Z. Investigation on auxiliary collectors of cerussite and smithsonite[D]. Shenyang: Northeast University, 2018.
- [ 54 ] 余江鸿, 周涛, 刘守信. 四川甘洛县某氧化铅锌矿石选矿试验研究[J]. 金属矿山, 2009(12): 77-79+98.
- YU J H, ZHOU T, LIU S X. Experimental study on beneficiation of a lead-zinc oxide ore in Ganluo County, Sichuan Province[J]. *Metal Mine*, 2009(12): 77-79+98.
- [ 55 ] 王美丽. 铅离子在菱锌矿表面的吸附特性及其对硫化浮选的影响机制[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2022.
- WANG M L. Adsorption characteristics of lead ions on the surface of smithsonite and its influence mechanism on sulfide flotation[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2022.
- [ 56 ] XING D Q, HUANG Y Q, LIN C S, et al. Strengthening of sulfidization flotation of hemimorphite via fluorine ion modification[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 269: 118769-118778.
- [ 57 ] HAN J H, LI X A, DAI S J, et al. The flotation separation of magnesite and limonite using an amine collector[J]. *Adsorption Science & Technology*, 2021, 2021(5534274): 1-12.
- [ 58 ] 宋凯伟. 氧硫混合锌矿氨铵溶蚀-活化浮选机理与工艺[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2021.
- SONG K W. Mechanism and process of ammonium ammonia dissolution-activation flotation for mixed zinc oxide-sulfur ore[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2021.
- [ 59 ] 冉金城, 刘全军, 张治国, 等. 腾冲高泥氧化锌矿选矿实验研究[J]. 过程工程学报, 2015, 15(4): 559-566.
- RAN J C, LIU Q J, ZHAO Z G, et al. Research on concentration of zinc oxide ore with high content slime from Tengchong[J]. *Journal of Process Engineering*, 2015, 15(4): 559-566.
- [ 60 ] 陈锦全, 周德炎, 魏宗武, 等. 高铁泥化氧化铅锌矿的浮选试验研究[J]. 矿业研究与开发, 2007(5): 50-51+93.
- CHEN J Q, ZHOU D Y, WEI Z W, et al. Experimental study on flotation of high iron mud lead-zinc oxide ore[J]. *Mining Research and Development*, 2007(5): 50-51+93.
- [ 61 ] 李红侠, 卫亚儒. 某微细嵌布氧化铅锌矿选矿工艺研究[J]. 中国矿山工程, 2017, 46(2): 27-30.
- LI H X, WEI Y R. Study on mineral separation technology of a fine dissemination lead-zinc oxide ore[J]. *China Mine Engineering*, 2017, 46(2): 27-30.
- [ 62 ] 孙广周, 王德英, 罗兴, 等. 新型组合捕收剂浮选氧化铅矿试验研究[J]. 矿产保护与利用, 2012, 26(1): 26-29.
- SUN G Z, WANG D Y, LUO X, et al. The research on flotation of a lead oxide ore using new combined collectors[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2012, 26(1): 26-29.
- [ 63 ] MONTE M B, PIMETEL D A, ALBUQUERQUE M D, et al. Synergism of mixed cationic collectors in the flotation of quartz unveiled by AFM, solution chemistry and quantum chemical calculations[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2023, 376: 121397-121409.
- [ 64 ] GAO Z Y, DING B, SUN W, et al. Selective flotation of scheelite from calcite and fluorite using a collector mixture[J]. *Minerals Engineering*, 2015, 72: 23-26.
- [ 65 ] JIN J X, GAO H M, CHEN X M, et al. The flotation of aluminosilicate polymorphic minerals with anionic and cationic collectors[J]. *Minerals Engineering*, 2016, 99: 123-132.
- [ 66 ] 曹世明. 硅质氧化锌矿活化浮选机理研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2014.
- CAO S M. Study on activation flotation mechanism of siliceous zinc oxide ore[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2014.
- [ 67 ] 陈圆圆, 文金磊. 高泥高氧化率氧化铅锌矿浮选工艺研究[J]. 湖南有色金属, 2022, 38(6): 13-16+72.
- CHEN Y Y, WEN J L. Study on flotation process of oxidized lead-zinc ore with high mud and high oxidation rate[J]. *Hunan Nonferrous Metals*, 2022, 38(6): 13-16+72.

## Research Progress of Flotation Collectors for Lead–Zinc Oxide Ore

CHEN Haijun<sup>1</sup>, XIE Haiyun<sup>1,2</sup>, CHEN Jialing<sup>1</sup>, JIN Yanling<sup>1</sup>, ZENG Peng<sup>1</sup>, SONG Zixin<sup>1</sup>, ZHANG Qunli<sup>1</sup>,  
LIU Dianwen<sup>1,2</sup>

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

2. Yunnan Key Laboratory of Green Separation and Enrichment of Strategic Mineral Resources, Kunming 650093, Yunnan, China

**Abstract:** Lead–zinc oxide ore is an important mineral resource in China, and its separation is difficult. Because of its complex mineral composition, large mud content, and fine dissemination size. Base on summarizing the surface characteristics of lead–zinc oxide ore, the mechanism and application of direct flotation of lead–zinc oxide ore such as fatty acid collector, chelating collector and amphoteric collector were summarized, as well as the mechanism and application of sulfide flotation of lead–zinc oxide ore such as sulfide–xanthate, sulfide–amine salt and sulfide–xanthate–amine salt. Finally, it was pointed out that strengthening the research on the mechanism of collectors, exploring the modification and compounding technology of collectors, and developing novel and combined collectors with high selectivity are the research focus of flotation of lead–zinc oxide ore.

**Keywords:** lead–zinc oxide ore; flotation; collector; flotation mechanism

引用格式: 陈海君, 谢海云, 陈家灵, 晋艳玲, 曾鹏, 宋紫欣, 张群丽, 刘殿文. 氧化铅锌矿浮选捕收剂研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2023, 43(5): 42–53.

CHEN Haijun, XIE Haiyun, CHEN Jialing, JIN Yanling, ZENG Peng, SONG Zixin, ZHANG Qunli, LIU Dianwen. Research progress of flotation collectors for lead–zinc oxide ore[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2023, 43(5): 42–53.

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

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