

硫化铅锌矿浮选药剂研究进展

李潇煜, 姜丽帅, 韩百岁, 杨孟月, 冷红光

(辽宁科技大学矿业工程学院, 辽宁 鞍山 110451)

摘要:这是一篇矿物加工工程领域的论文。铅锌矿是我国的重要战略矿产资源之一, 总体呈贫、细、杂的特点, 其中硫化铅锌矿约占铅锌矿总储量的90%。目前, 浮选是硫化铅锌矿选矿最常用的方法, 而浮选药剂的选择对浮选工艺指标起决定性作用。本文对近些年硫化铅锌矿的浮选药剂的研究进展进行总结, 着重介绍了捕收剂、抑制剂及活化剂, 分析了未来硫化铅锌矿浮选的重点研究方向, 最后指出了微生物作为浮选药剂在未来硫化铅锌矿浮选中的广阔应用前景, 旨在为实现高效硫化铅锌矿分离提供技术及理论支撑。

关键词:矿物加工工程; 硫化铅锌矿; 浮选药剂; 研究进展; 研究方向

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.06.010

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2023)06-0063-08

铅具有抗腐蚀性强、柔软度高、可吸收放射线等优点, 广泛应用于蓄电池、放射性防护、轻工等行业^[1]。锌是人体必需的微量元素, 同时也是重要的有色金属原材料, 因其具有良好的压延性、铸造性和机械性能, 多用于镀锌、合金以及制造干电池等方面^[2]。在自然界中, 铅和锌具有共同的成矿物质来源和十分相似的地球化学行为, 因此单一的铅或锌矿石极为少见, 多以铅锌矿形式存在, 两者共生关系密切^[3]。

铅锌矿作为我国优势矿产资源之一, 查明资源储量位居世界前列, 分布在云南、内蒙古、甘肃和广东等省份。我国铅锌矿床类型复杂, 常呈多元素共生的状态, 数量可达50多种, 包括Cu、Fe、Ag、Au等^[4-5]。据统计, 铅锌矿床中共伴生的贵金属Au、Ag的储量和产量相当可观, 伴生金储量约占全国黄金查明储量的5%, 伴生银产量约占全国银产量的70%, 伴生金属综合利用价值较大^[6]。在自然界中, 根据铅锌矿石氧化程度的不同, 可将其分为氧化铅锌矿、硫化铅锌矿以及混合铅锌矿。其中, 硫化铅锌矿占铅锌矿总储量的90%左右^[7]。

在硫化铅锌矿中, 铅和锌主要分别以方铅矿

(PbS)和闪锌矿(ZnS)的形式存在。方铅矿是分布最为广泛的代表性铅矿物, 晶体结构属于等轴晶系, 往往呈完美的立方体晶形。它在硫化矿物中的天然可浮性仅次于硫化铜矿物, 属于易浮矿物。闪锌矿是一种常见锌矿物, 天然可浮性较差, 且可浮性受其所含杂质的影响, 含铁量超过6%的铁闪锌矿可浮性比闪锌矿更差, 而含镉的闪锌矿可浮性却较好^[8]。

根据不同矿物的物理、化学性质决定了硫化铅锌矿的选矿工艺以浮选为主。选择与矿石性质相符合的工艺流程是实现铅锌分离的基础, 常用的浮选工艺主要有优先浮选、混合浮选、等可浮浮选和电位调控浮选等^[9-11]。绝大多数硫化铅锌矿中铅的含量比锌的低, 因此遵循“先易浮后难浮”和“抑多浮少”原则, 上述工艺流程中的铅锌分离几乎都是采用“抑锌浮铅”方案。常用硫化铅锌矿浮选工艺特点见表1。

以上提到的铅锌矿资源分布广泛但不均衡、矿物组成复杂以及伴生贵金属等特点均是造成铅锌分离困难的原因。有效的实现铅锌浮选分离, 对铅锌产业的可持续发展和生态环境保护具有重要意义。正确选择浮选药剂制度则是实现铅

收稿日期: 2022-08-16

基金项目: 2021年度优秀青年人才项目(2021YQ05)

作者简介: 李潇煜(1998-), 女, 硕士研究生, 研究方向为矿物加工工程。

通信作者: 韩百岁(1987-), 男, 副教授, 硕士生导师, 主要研究方向为硫化矿浮选。

锌分离的关键所在。合适的浮选药剂可以改变矿物表面性质，扩大目的矿物与脉石矿物之间的亲疏水性差异，从而实现矿物的分离。本文以硫化铅锌矿为研究对象，对其所用浮选药剂的研究现状及未来研究重点进行综述，旨在为实现高效硫化铅锌分离提供参考。

表 1 硫化铅锌矿常用浮选工艺特点
Table 1 Characteristics of flotation process of lead-zinc sulfide ore

浮选工艺	工艺流程	矿石适用类型	优点
优先浮选	根据可浮性差异进行铅锌分离，先抑锌浮铅，再活化锌，最终得到铅、锌精矿。	可浮性差异大、脉石含量较少，有用矿物呈粗粒嵌布。	流程简单、所得精矿质量高、指标稳定等。
混合浮选	先混合浮选出铅锌精矿，再进行铅锌分离。	可浮性差异小、脉石含量较多，有用矿物呈集合体嵌布。	减少后续研磨成本、减少药剂用量等。
等可浮浮选	将可浮性相近的硫化铅锌一起选别出来，再进行铅锌分离。通过改变浮选体系的电化学反应来控制矿物表面性质，实现铅锌选择性分离。	适用于包含易浮选和难浮选两部分的铅锌矿物。	药剂用量少、节约能耗，减少药剂后续的不良影响等。
电位调控浮选		复杂多金属低品位硫化铅锌矿	药剂用量少，环境污染小，选择性高等。

1 硫化铅锌矿常规浮选药剂研究进展

硫化铅锌矿的浮选药剂按其在使用过程中所起到的不同作用可分为三大类，即捕收剂、起泡剂、调整剂（包括抑制剂、活化剂、pH 值调整剂等）。其中最为主要的就是捕收剂和调整剂。

1.1 硫化铅锌矿捕收剂

浮选分离时，捕收剂是浮选最为重要的一类药剂，可以扩大不同矿物的润湿性差异，增强矿物表面疏水性，从而使气泡将疏水矿物颗粒带至气液界面，将亲水矿物颗粒留在矿浆中，实现选择性浮选分离。硫化铅锌矿捕收剂种类繁多，可将其分为传统捕收剂、新型捕收剂以及组合捕收剂。

1.1.1 传统捕收剂

传统捕收剂主要以黄药类、黑药类、硫氮类为主。这些捕收剂分子所含的亲固基均有二价硫原子且有着较短的疏水基链，可以有效捕收硫化矿。

黄药类是硫化矿浮选中应用最为广泛的一种巯基（-SH）捕收剂。随着所含烃基链长度的增长，黄药捕收能力越强，当烃链过长时，其选择性则随之下降^[12]。常用的黄药烃链中一般含有 2~5 个碳原子，例如乙基黄药、丁基黄药和异丙基黄药等。

黑药类捕收剂在硫化矿浮选中的广泛性仅次于黄药类，其捕收性能与黄药相比较低，但稳定性、选择性均较黄药好，尤其是对 Cu、Pb 硫化矿物的选择性^[13]。黑药类与黄药类相似，随着烃链中碳原子数增多，其捕收能力增强。常用的黑药类有 15#黑药、25#黑药、丁基铵黑药、苯胺黑药等。

硫氮类捕收剂是一种捕收性能与选择性兼具的硫化矿捕收剂，能与 Pb²⁺等金属离子生成稳定的螯合物覆盖矿物表面以增强矿物疏水性^[14]。在高碱度条件下浮选可以改善铅、锌分离效果并减少药剂用量。常用的硫氮类捕收剂有乙硫氮、丁硫氮等。

综上所述，黄药类捕收剂具有价格低廉、捕收能力强等优点，但选择性和稳定性较弱，有时需配合石灰在碱性条件下使用；黑药类捕收剂具有起泡性、稳定性高、选择性强等优点，但捕收能力较弱且价格较高，可代替黄药回收伴生贵金属的硫化矿；硫氮类捕收剂具有捕收能力强、浮选速度快、药剂用量少等优点，选择性强等优点。以上三种重要的常用的捕收剂应用历史悠久，对于性质单一的硫化铅锌矿，浮选指标较好。但若矿石性质复杂且有用矿物嵌布粒度较细时，可能会出现选择性差、捕收能力弱等问题，进而影响浮选指标。

1.1.2 新型捕收剂

随着易选硫化铅锌矿石的减少，一些常规捕收剂无法满足选矿厂需求，引起国内外科研工作者在浮选药剂方面的重视和深入研究，近些年研发出 BEAT、2-[(二丙基氨基) 硫亚基甲基] 硫基} 乙-1-羟氨酸（HAPTC）、5-(丁基硫基)-1,3,4-硫杂二氮杂环戊烷-2-硫酚（CSC-1）、三甲基乙酰硫代苯甲酰胺（TTBA）、ATT、DPTZ、BK906、MB 等多种新型捕收剂，在铅锌分离中起到重要作用，改善了浮选指标，降低了生产成本，提高了生产企业的经济效益，有力地推动了硫化铅锌矿浮选产业发展。

ZHANG 等^[15]对黄药的分子结构进行修饰，

合成了一种新型的选择性捕收剂 5-(丁基硫代)-1,3,4-二唑-2-硫醇 (CSC-1), 在优化后的药剂方案下, 可以显著提高浮选品位及铅、锌回收率, CSC-1 与 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 发生螯合作用形成 N-Pb-S / N-Zn-S 配位键。该药剂分子的含氮杂环骨架是其具有优良选择性的原因。电子局域函数 (ELF) 研究表明 CSC-1 分子更容易与 Pb^{2+} 结合。因此, CSC-1 在方铅矿和闪锌矿的工业浮选中具有较大的优势和潜力。

LIU 等^[16] 开发了一种用于方铅矿和闪锌矿浮选分离的新型二硫代氨基甲酸乙酯表面活性剂 (HAPTC)。微浮选结果表明, HAPTC 在方铅矿和闪锌矿表面的选择性吸附导致了疏水程度的不同。与闪锌矿相比, HAPTC 对方铅矿具有较好的亲和力, 药剂分子中的二硫代氨基甲酸酯和羟肟酸酯与方铅矿表面的 Pb 原子结合形成 Pb-S 和 Pb-O 键。研究结果为新试剂的开发提供了参考, 并对其在纳米尺度上对矿物的吸附和疏水作用提供了基本的认识。

ZOU 等^[17] 首次将一种新型表面活性剂 P-(氨基硫基)-O-[2-(丁基氧基)乙基]-P-([2-(丁基氧基)乙基]氧基)硫代次磷酸 (BEAT) 用于方铅矿与闪锌矿的选择性浮选分离。与常规捕收剂二丁基二硫代磷酸铵 (ADD) 相比, BEAT 引入了 C-O-C 基团, 可以大幅度改善方铅矿表面的疏水性。BEAT 通过 P=S 和 P-S 基团在方铅矿表面发生化学吸附, 形成 P-S-Pb 结构的金属化合物。S 原子可能固定在方铅矿表面相同的 Pb 原子上, 形成一个四元环, 也可能只与方铅矿表面不同的 Pb 原子相互作用。

JIA 等^[18] 采用新型药剂三甲基乙酰硫代苯甲酰胺 (TTBA) 对方铅矿和闪锌矿进行浮选分离实验, 发现 TTBA 的捕收性能和选择性均强于传统捕收剂异丁基黄原酸钠, TTBA 可以通过化学吸附作用在方铅矿表面, TTBA 的 S 原子和 O 原子分别与两个 Pb 原子成键, 形成 Pb-S 和 Pb-O 键吸附在方铅矿表面。

WANG 等^[19] 采用三种含氮捕收剂 1,3-二苯硫脲 (DPTU)、2-乙酰肼-1-碳硫酰胺 (ADCT)、(E)-1,5-二苯硫脲 (DPTZ) 对方铅矿与闪锌矿混合体系中的方铅矿进行了选择性浮选。并以乙基黄原酸钠 (SEX) 进行对照实验。浮选实验结果表明, 4 种捕收剂对方铅矿的选择性浮选能力为 $\text{DPTZ} > \text{ADCT} > \text{DPTU} > \text{SEX}$ 。特别是氮原子含量较

高的捕收剂 DPTZ 对方铅矿回收率达 82%, 而闪锌矿回收率仅为 25%。根据吸附、FTIR 和 XPS 等分析表明, N 原子能提高捕收剂的选择分离效率, 但这需要 N 原子参与配位反应。

ZHANG 等^[20] 通过为浮选、接触角和 XPS 等多种分析测试技术研究 ATT (5-戊基-1,2,4-三唑-3-硫酮) 对方铅矿与闪锌矿浮选分离的性能和机理, 通过结果表明, ATT 是方铅矿浮选的专用捕收剂, 在 pH 值 ≤ 10.5 时实现了方铅矿与闪锌矿的高效浮选分离, ATT 阴离子与方铅矿表面的 Pb(II) 反应生成 Pb-S 键, 形成 C-N=C-S-Pb 结构, 从而实现方铅矿颗粒的疏水浮选。

综上所述, BEAT、HAPTC、CSC-1、TTBA、ATT 和 DPTZ 等新型有机捕收剂具有较好的选择性及捕收作用, 可以达到良好的捕收效果。在分析 DPTZ 作用机理时可以发现,

氮官能团由于其路易斯碱的合理碱度和对金属离子的亲和性, 可以提高分子对方铅矿的选择性捕收能力, 往往为捕收剂分子提供了令人满意的选择性和效率。N、O 和 S 原子是构建分子最重要的杂原子, 其电负性排列为 $\text{O} > \text{N} > \text{S}$ ^[21], 因此调节这些原子的比例是调控捕收剂分子所需选择性的关键。

1.1.3 组合捕收剂

对于某些复杂、难选型硫化铅锌矿, 使用单一药剂往往不能达到理想的选别指标, 为了提高矿产资源利用率, 常使用多种药剂按一定比例混合形成的组合药剂作为捕收剂, 往往会在矿物表面发生协同作用, 以增强药剂的捕收性能, 改善铅锌的分选效果。

对于硫化铅锌矿浮选, 应用最为广泛的组合捕收剂就是发生在黄药类、黑药类以及硫氮类之间的阴-阴离子组合捕收剂。王晓慧等^[22] 以配比为 3:2 的条件下以 25 号黑油+乙硫氮作为铅的捕收剂, 开展了对某多金属硫化矿资源的高效回收实验, 实现了铅锌分离并使镉、锗等微量元素得到较大回收。王强等^[23] 进行了乙硫氮、乙硫氮+乙基黄药、乙硫氮+丁基黄药、乙硫氮+丁基铵黑药四种捕收剂的种类条件实验。结果表明乙硫氮+丁基铵黑药组合捕收剂的效果最好, 获得了铅品位为 66.12% 铅精矿。

除了上述所说的阴-阴离子组合捕收剂外, 还可将阴离子捕收剂与非离子型捕收剂混合使用。肖骏等^[24] 对某硫氧混合铅锌矿进行捕收剂对比实

验, 结果表明在较优配比为 4:1 的条件下, 新型组合捕收剂丁基黄原酸甲酸乙酯+乙硫氮能够最大限度地发挥组合捕收剂对铅矿物的正协同捕收效果, 使得铅回收率提高了 6.76%。

用于铅锌分离的捕收剂由最初的黄药、黑药逐渐发展到乙基黄药、丁基铵黑药、苯胺黑药等衍生药剂, 随着浮选药剂的蓬勃发展, 新型捕收剂与组合捕收剂成为未来铅锌分离药剂的发展重点。从上述新型捕收剂以及组合捕收剂的应用案例可以看出, 新型捕收剂相对于传统捕收剂在捕收能力、选择性以及稳定性方面均有较大改善, 但因其生产成本低、周期长等缺点, 导致在硫化铅锌矿中应用并不广泛; 组合捕收剂的共性是由多种药剂组合而成, 综合了不同药剂的各自优点, 兼具捕收性和选择性, 且绿色经济, 但是对于一些组合捕收剂的作用机理研究, 目前尚未十分清楚, 后续需加强对组合捕收剂作用机理的研究。

1.2 硫化铅锌矿抑制剂

抑制剂可以削弱矿物与捕收剂之间的相互作用, 增强矿物表面亲水性, 阻止目的矿物上浮。抑制剂主要分为无机抑制剂和有机抑制剂两大类。

1.2.1 无机抑制剂

对于硫化铅锌矿浮选, 常用的无机抑制剂主要有氰化物、石灰、硫酸锌及其组合抑制剂、亚硫酸及其盐类等。

应用较多的氰化物有氰化钠 (NaCN) 和氰化钾 (KCN) 两种。氰化物电离后水解生成的 CN^- 在矿物表面发生吸附, 与 Zn^{2+} 作用生成锌氰络离子^[25], 增强矿物表面亲水性从而达到抑制闪锌矿的目的。湖南宝山难选铅锌矿因矿石组成复杂, 在浮选中常采用氰化钠作为硫化锌矿物抑制剂, 得到高品质精矿^[26]。氰化物作为抑制剂具有效果好、用量少等优点, 但本身有剧毒易造成环境污染且可溶解金、银等贵金属。因此在工业中逐渐停止使用, 常用低毒或无毒抑制剂来代替。

在浮选过程中常将石灰 (主要成分为 CaO) 加入磨机用于调节矿浆 pH 值, 除此之外还可作为闪锌矿的抑制剂。目前, 部分金属硫化矿的选矿过程是在石灰形成的高碱矿浆环境下进行的。有时单一石灰作抑制剂效果较差, 因此会使用石灰和其他药剂的组合抑制剂。陈军等^[27]采用石灰和硫酸锌作为抑制剂进行选矿实验研究, 闭路流程实验获得铅品位为 42.13%、回收率为 64.25% 的铅精矿。石灰因其价格低廉、经济实用等优点被广

泛应用于选矿领域, 但使用时会存在因用量过大导致贵金属回收率下降、长时间存放生成沉淀导致管道结构等问题, 因此越来越多的选矿厂追求低碱或无碱体系。

硫酸锌 (ZnSO_4) 是硫化铅锌矿分离中常用的闪锌矿抑制剂, 在碱性矿浆环境中, ZnSO_4 水解生成 Zn^{2+} 与 OH^- 发生反应生成两性化合物 $\text{Zn}(\text{OH})_2$, 随着 pH 值的升高, 继续和 OH^- 反应进而生成 HZnO_2^- 和 ZnO_2^{2-} , 这些产物可吸附在闪锌矿表面增强其亲水性进而达到抑制目的。达娃卓玛等^[28]对西藏某铅锌矿进行抑制剂探索实验, 采用单独使用硫酸锌作抑制剂, 最终获得铅品味 58.37%、铅回收率为 77.86% 的铅精矿, 实验指标良好。以硫酸锌为主的组合抑制剂也被广泛应用于生产中。温凯等^[29]采用 $\text{ZnSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ 的混合药剂作为抑锌抑制剂, 对某含银复杂铜铅锌多金属硫化矿进行浮选实验, 最终贵金属得到有效回收。

亚硫酸及其盐类对多数硫化矿 (主要是闪锌矿和黄铁矿) 均有抑制作用, 该类抑制剂可以与一些金属阳离子反应生成较稳定的络离子或将高价金属阳离子还原降低其活化性, 进而起到抑制的作用。王郡等^[30]采用亚硫酸盐对被铜离子活化的闪锌矿和铁闪锌矿进行实验, 结果表明, 在中性矿浆中将 Na_2SO_3 与 ZnSO_4 配合使用, 对经铜活化的闪锌矿及铁闪锌矿的抑制强度极高, 矿浆 pH 值偏离中性会严重削弱抑制强度。因此, 在采用亚硫酸及其盐类作为抑制剂时应严格将矿浆 pH 值控制在 5~7 范围内。在使用中, 为了增强抑制效果往往将该类抑制剂与硫酸锌或硫化钠组合使用。

综上所述, 铅锌分离常用的无机抑制剂抑制效果好, 但存在用量多、对环境污染较大等缺点。随着环境要求的日益严格, 开发和应用低毒、高效、易分解的抑制剂将是未来抑制剂领域的重要方向。

1.2.2 有机抑制剂

部分有机化合物也可作为抑制剂, 具有选择性强、绿色环保等优点。在浮选中, 常将有机抑制剂与无机抑制剂组合使用, 以提高选矿指标。常见的硫化铅锌矿有机抑制剂主要包括单宁类、偶氮类和巯基类等。

单宁是从植物中提取的一种由多种成分混合形成的高分子无定形物质, 具有苯环、羧基等多个官能团, 可用来抑制含 Zn、Ca、Mg 等金属的

矿物。周德炎^[31]等采用单宁类作抑制剂以替代氰化物对长坡选矿厂进行实验研究,将植物单宁类中的MT、YMT、MZT、GZT以及PT分别与氰化物进行组合作为抑制剂,结果表明GZT与氰化物的组合药剂抑制效果最明显,与使用单一氰化物作抑制剂相比,不仅减少了环境污染,而且获得铅回收率由63.45%提高到73.67%、品位由5.10%提高到30.57%的高品位铅精矿。

偶氮类化合物被广泛应用于染色、印刷等方面。研究表明,偶氮类化合物还可作为抑制剂被用于硫化矿浮选中,例如苯胺黑、刚果红等^[32]。根据化合物所含偶氮基数目的不同可将其分为单偶氮、双偶氮、三偶氮和多偶氮类化合物。陈建华等^[33]通过实验发现,单、双偶氮类药剂均对铁闪锌矿没有抑制作用,三偶氮类药剂中AB234与AB210对铁闪锌矿有较强的抑制作用,但在用量达一定程度后随着药剂用量的增加,铁闪锌矿的回收率随之下降,因此在使用时需把握好该类药剂用量。

巯基类抑制剂是一种小分子物质,由极性基(-SH)和非极性基(R-)两部分组成,在生产中最常用的是巯基乙酸($C_2H_4O_2S$)和巯基乙醇(C_2H_6OS)两种。刘润清等^[34]考查了巯基类抑制剂对硫化矿物的浮选行为机理,发现在pH值为6~8时巯基乙酸和巯基乙醇对闪锌矿均有抑制效果,具有亲水性的极性基可以促使其他官能团与目的矿物发生吸附以增强矿物表面的亲水性,达到抑制矿物的目的。

除上述常用有机抑制剂外,近年来涌出多种新型有机抑制剂,对提高选矿指标具有重要意义。阙绍娟等^[35]针对某多金属硫化矿铅锌品味低、矿石性质复杂等问题,采用新型有机药剂FY09代替重铬酸钾+CMC作为铜铅分离中铅的抑制剂、FY12代替石灰作为抑硫浮锌中硫的抑制剂,获得了良好的选别效果。

二甲基二硫代氨基甲酸钠(DMDC)是一种很好的抑制剂,它对铅离子或其羟基络合物有很强的络合能力,可以通过竞争吸附的方式阻止捕收剂吸附在被铅离子活化的闪锌矿表面,从而达到抑制闪锌矿的作用。研究表明^[36],DMDC还能与硫酸锌组合使用,综合两种药剂之间的协同作用,对闪锌矿产生更好的抑制作用。

Zhu等^[37]将常用于水处理的1-羟乙基-1,1-二膦基(HEDP)作为抑制剂应用到闪锌矿与铅锌矿

的浮选分离,并对其开展了铅锌浮选分离实验。发现HEDP在异丁基黄原酸钠(SIBX)体系中选择性地在闪锌矿表面发生优先吸附,但在方铅矿表面的预吸附容易被SIBX取代,因此闪锌矿的浮选受到抑制,而方铅矿的浮选几乎没有影响,取得了有效的浮选分离效果。HEDP通过两个不同的膦酸基团与Zn原子配位,形成六元螯合环。

1.3 硫化铅锌矿活化剂

活化剂可以除去矿物表面的抑制性薄膜,消除抑制剂的作用,增强捕收剂与矿物表面的作用,进而促进目的矿物上浮。针对铅锌分离往往采用金属离子作为活化剂, Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ag^{2+} 、 Hg^{2+} 等对闪锌矿均有活化作用,其中 Cu^{2+} 的活化效果最好。

在硫化铅锌矿浮选中硫酸铜应用最为广泛。在使用黄药类或黑药类作为捕收剂的浮选工艺中,硫酸铜水解后生成的 Cu^{2+} 与闪锌矿表面的 Zn^{2+} 发生交换吸附,生成极难溶的CuS覆盖在矿物表面以提高矿物疏水性^[38]。另外,当采用氰化物或亚硫酸及其盐类作为抑制剂时, Cu^{2+} 能与矿浆中的CN⁻和 SO_3^{2-} 反应生成沉淀或络合物,进而消除CN⁻和 SO_3^{2-} 离子在矿物表面生成的抑制膜。

Cu^{2+} 活化闪锌矿的效果随矿浆pH值发生变化,为防止硫酸铜水解生成的 $Cu(OH)_2$ 沉淀降低矿浆中 Cu^{2+} 浓度,适合在酸性矿浆中发生反应,在pH值=6时活化效果最好。因此,研发适用于碱性介质中的高效型活化剂对提高硫化锌矿物的回收利用具有重要意义。广西大厂的锌矿物主要是铁闪锌矿,导致硫酸铜活化效果较差,且该厂锌硫分离在高碱度条件下进行,削弱了活化效果。陈建华等^[39]针对以上问题研发了具有螯合作用的新型高效活化剂LJ,其活化效果和硫酸铜相当但成本更低,并且能在低碱度条件下实现对铁闪锌矿的活化。

在多项浮选实验过程中,往往采用单一硫酸铜等药剂作为活化剂,但铜离子浓度、矿浆pH值等因素均会影响闪锌矿的活化浮选,因此研发适用于碱性条件下的单一或组合高效新型活化剂将成为未来铅锌分离的一大热点。

2 硫化铅锌矿微生物药剂研究进展

出于环保和经济等问题考虑,绝大多数矿区在整个浮选过程中采用回水利用,这可能导致浮选过程中微生物的聚集。除常规的物化浮选外,

微生物浮选也被用作矿物分离的一种手段,将微生物技术与传统的浮选工艺相结合,吸附于矿物表面的微生物通过自身性质调整和改变矿物的表面性质,这类似于浮选药剂^[40]。有研究表明,某些微生物及其代谢产物可用于硫化铅锌矿浮选体系中。

Vasanthakumar 等^[41]利用巨型芽孢杆菌的细胞和细胞外分泌物对所选矿物进行适应,从闪锌矿和方铅矿混合物中抑制方铅矿而选择性浮选出闪锌矿,细菌在适应闪锌矿的细胞分泌的胞外蛋白量大于适应方铅矿或不适应方铅矿的细胞,与不适应矿物的细胞相比,适应矿物的细菌细胞表面负电荷较少。更多的锌是生物积累的,而更多的铅被生物吸收到细菌细胞上。

氧化硫硫杆菌(T.t 菌)常被用在对硫化物进行生物浸出,但其也可以应用到浮选中。Santhiya 等^[42]通过吸附、电动力学和浮选研究了 T.t 菌与闪锌矿和方铅矿的相互作用。对某方铅矿和闪锌矿混合物的浮选实验表明,T.t 菌在矿物表面上发生特性吸附,在一定 pH 值范围内,方铅矿几乎完全受到抑制而闪锌矿的浮选回收率接近 90%。

各种微生物从矿石、循环水中进入浮选过程。矿石中的矿物质、浮选药剂和适宜的温度等条件都能支持这些微生物的生长^[43]。到目前为止,生物浮选仅在实验室规模使用,且使用的大多是纯微生物培养物。相较于生物浸出法溶解金属在工业上的应用广泛,有关微生物浮选的科学文献有限。微生物对浮选效率有显著的影响,但由于目前对浮选过程中自然产生的微生物的认识存在明显的空白,因此有必要对这一现象进行更多的研究。

3 结论与展望

(1) 在分析新型捕收剂的机理时发现,可以通过调节捕收剂分子所含 O、N、S 等原子的比例来调控捕收剂分子所需选择性,开发兼具捕收性能和选择性的新型捕收剂,同时研究发现组合捕收剂在硫化铅锌矿浮选中也有着很好的效果。

(2) 在硫化铅锌矿浮选中,有效抑制硫化锌矿物对提高选矿指标具有重要意义,通过多项研究可知具有较好抑制效果的无机抑制剂发展较为成熟,但无机抑制剂同样有着污染环境、成本较高等不足,因此未来要加大经济友好、绿色环保的新型有机抑制剂的研发,并将高性能新型抑制

剂更多的应用到实际生产中。

(3) 铅锌分离多数采用金属离子作为活化剂,其中 Cu^{2+} 的活化效果最为高效,可在此基础上研究新型高效活化剂,开发适用范围更广、活化效果更好的单一或组合药剂。

(4) 将传统浮选与微生物浮选相结合对最终指标的影响是不稳定的,与在实验室环境中用微生物纯培养物进行的研究相比,在工艺水中自然产生的混合培养物对浮选的影响可能非常不同。这就需要在实际的选厂进行微生物调查和化学调查,除了化学分析和工艺性能数据外,还需要对微生物的数量和多样性进行了解,以了解微生物对浮选性能的影响。

参考文献:

- [1] 杨晓坤. 我国再生铅产业发展现状与发展思路讨论[J]. 电池工业, 2022, 26(2):81-84,100.
- [2] 李文昌, 彭宇伟, 王地, 等. 浅析中国再生锌现状及发展前景[J]. 资源再生, 2020(3):40-41.
- [3] LI W C, PENG Y W, WANG D, et al. Current situation and development prospect of reclaimed zinc in China[J]. *Resources Regeneration*, 2020(3):40-41.
- [4] Nayak A, Jena M S, Mandre N R. Beneficiation of lead-zinc ores - a review[J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2022, 43(5).
- [5] 文金磊, 朱一民, 周菁, 等. 铅锌矿产资源特征及浮选工艺研究现状[J]. 矿产综合利用, 2015(6):1-6.
- [6] WEN J L, ZHU Y M, ZHOU J, et al. Characteristics of lead-zinc mineral resources and research status of flotation process[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2015(6):1-6.
- [7] 杜五星, 戴惠新, 何东祥, 等. 氧化铅锌矿的选矿研究现状及进展[J]. 矿产综合利用, 2016(4):11-15.
- [8] DU W X, DAI H X, HE D X, et al. Mineral processing research status and progress of lead-zinc oxide ore[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2016(4):11-15.
- [9] 张松, 王宇, 陈婷. 铅锌矿伴生金、银、铟、锗和镓综合利用综述[J]. 贵金属, 2019, 40(S1):111-114.
- [10] ZHANG S, WANG Y, CHEN T. Comprehensive recovery and utilization of associated gold, silver, indium, Germanium and gallium in lead-zinc ore[J]. *Precious Metals*, 2019, 40(S1):111-114.
- [11] 邹光旭, 吴雪兰, 郭争争, 等. 铅锌矿铅锌浮选的研究进展[J]. 安徽化工, 2017, 43(3):13-18.
- [12] ZOU G X, WU X L, GUO Z Z, et al. Research progress of lead-zinc flotation in lead-zinc ore[J]. *Anhui Chemical Industry*, 2017, 43(3):13-18.
- [13] 周跃, 周李蕾, 周贺鹏, 等. 铁闪锌矿选矿技术的现状与进展[J]. 四川有色金属, 2008(4):57,4-7,4.

- ZHOU Y, ZHOU L L, ZHOU H P, et al. Current status and progress of ore dressing technology for marmatite[J]. *Sichuan Nonferrous Metals*, 2008(4):57,4-7,4.
- [9] 杨进忠, 陈晓青, 毛益林, 等. 复杂难选硫化-氧化混合铅锌矿选矿分离技术[J]. *矿产综合利用*, 2012(5):11-14.
- YANG J Z, CHEN X Q, MAO Y L, et al. Beneficiation and separation technology of complex refractory sulfide and oxidation mixed lead-zinc ore[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2012(5):11-14.
- [10] 张磊, 戴惠新, 杜五星. 铜锌硫化矿分离工艺现状[J]. *矿产综合利用*, 2019(1):1-5.
- ZHANG L, DAI H X, DU W X. Current status of separation process of Cu-Zn sulfide ore[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(1):1-5.
- [11] 孙若凡, 刘丹, 杜钰, 等. 黄铜矿、方铅矿分离研究现状及进展[J]. *矿产综合利用*, 2021(4):80-86,35.
- SUN R F, LIU D, DU Y, et al. Research status and progress of separation of chalcopyrite and galena[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(4):80-86,35.
- [12] 曹飞, 孙传尧, 王化军, 等. 烃基结构对黄药捕收剂浮选性能的影响[J]. *北京科技大学学报*, 2014, 36(12):1589-1594.
- CAO F, SUN C Y, WANG H J, et al. Effect of hydrocarbon-based structure on flotation performance of xanthate collector[J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2014, 36(12):1589-1594.
- [13] 左小华, 谭元敏, 苏振宏, 等. 硫化铜矿石浮选捕收剂的最新研究进展[J]. *应用化工*, 2015, 44(9):1733-1736.
- ZUO X H, TAN Y M, SU Z H, et al. Latest research progress of flotation collector for copper sulfide ore[J]. *Applied Chemical Industry*, 2015, 44(9):1733-1736.
- [14] 苏建芳, 肖巧斌, 王中明, 等. 亚硫酸钠在乙硫氮-方铅矿浮选体系中的作用及机理研究[J]. *矿产综合利用*, 2020(3):203-208.
- SU J F, XIAO Q B, WANG Z M, et al. Study on the effect and mechanism of sodium sulfite on the flotation system of ethiothionium-galena[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(3):203-208.
- [15] ZHANG W J, FENG Z T, SUN W, et al. Synthesis of a novel collector based on selective nitrogen coordination for improved separation of galena and sphalerite against pyrite[J]. *Chemical Engineering Science*, 2020, 226.
- [16] LIU S, DONG Y, XIE L, et al. Uncovering the hydrophobic mechanism of a novel dithiocarbamate-hydroxamate surfactant towards galena[J]. *Chemical Engineering Science*, 2021, 245.
- [17] ZOU S, LIN Q Y, WANG S, et al. A novel surfactant o, o'-bis(2-butoxyethyl) ammonium dithiophosphate: synthesis, selective flotation and adsorption mechanism towards galena[J]. *Minerals Engineering*, 2022, 179.
- [18] JIA Y, ZHANG Y, HUANG Y G, et al. Synthesis of trimethylacetyl thiobenzamide and its flotation separation performance of galena from sphalerite[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 569.
- [19] 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.
- [20] ZHANG Z Y, SUN Q C, LIU S, et al. The selective flotation separation of galena from sphalerite with a novel collector of 5-amyl-1, 2, 4-triazole-3-thione[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 332.
- [21] Mundlapati V R, Ghosh S, Bhattacharjee A, et al. Critical assessment of the strength of hydrogen bonds between the sulfur atom of methionine/cysteine and backbone amides in proteins. [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, 6(8).
- [22] 王晓慧, 梁友伟, 惠博, 等. 贵州丹寨铅锌多金属硫化矿资源的高效回收试验[J]. *金属矿山*, 2021(2):85-89.
- WANG X H, LIANG Y W, HUI B, et al. High efficiency recovery test of lead-zinc polymetallic sulfide ore resources in Danzhai, Guizhou[J]. *Metal Mine*, 2021(2):85-89.
- [23] 王强. 新疆某伴生银硫化铅矿石选矿试验研究[J]. *有色金属 (选矿部分)*, 2020(1):38-41.
- WANG Q. Experimental study on beneficiation of an associated silver lead sulfide ore in Xinjiang[J]. *Non-ferrous Metals (Mining Processing Section)*, 2020(1):38-41.
- [24] 肖骏, 黄圣淇, 董艳红, 等. 组合捕收剂提高硫氧混合型铅锌矿浮选回收率试验研究[J]. *湖南有色金属*, 2017, 33(5):13-17.
- XIAO J, HUANG S Q, DONG Y H, et al. Experimental study on improving flotation recovery of sulfur-oxygen mixed lead-zinc ore by combined collector[J]. *Hunan Nonferrous Metals*, 2017, 33(5):13-17.
- [25] 薛晨, 魏志聪. 闪锌矿抑制剂的作用机理及研究进展[J]. *矿产综合利用*, 2017(3):38-43.
- XUE C, WEI Z C. Mechanism and research progress of sphalerite inhibitor[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2017(3):38-43.
- [26] 周菁. 难选铅锌硫矿无毒高效选矿药剂试验研究[J]. *有色金属 (选矿部分)*, 2010(4):4348-48.
- ZHOU J. Experimental study on non-toxic and efficient beneficiation reagent for refractory lead-zinc-sulfur ore[J]. *Non-ferrous Metals (Mining Processing Section)*, 2010(4):4348-48.
- [27] 陈军, 刘苗华, 肖金雄, 等. 福建某高硫、低品位复杂多金属矿选矿试验研究[J]. *矿冶工程*, 2012, 32(2):34-38,41.
- CHEN J, LIU M H, XIAO J X, et al. Experimental study on beneficiation of a complex polymetallic ore with high sulfur and low grade in Fujian Province[J]. *Mining and Metallurgy Engineering*, 2012, 32(2):34-38,41.
- [28] 达娃卓玛, 刘潘, 李国栋, 等. 西藏某混合铅锌矿优先浮选实验研究[J]. *矿产综合利用*, 2021(3):82-87.
- DA W Z M, LIU P, LI G D, et al. Experimental study on preferential flotation of a mixed lead-zinc ore in Xizang[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(3):82-87.
- [29] 温凯, 陈建华. 某含银复杂铜铅锌多金属硫化矿浮选试验[J]. *矿产综合利用*, 2019(6):28-32.
- WEN K, CHEN J H. Flotation experiment of a complex copper-lead-zinc polymetallic sulfide ore containing silver[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(6):28-32.
- [30] 王群, 吴亨魁, 胡熙庚. 亚硫酸盐对铜活化的闪锌矿及铁闪锌矿抑制作用的研究[J]. *中南矿冶学院学报*,

1985(3):126-134.

WANG Q, WU H K, HU X G. Study on inhibition of copper activated sphalerite and iron sprite by sulfite[J]. Journal of Central South University of Mining and Metallurgy, 1985(3):126-134.

[31] 周德炎. 单宁类有机抑制剂对长坡选矿厂全浮硫化矿铅锌分离试验研究[J]. 大众科技, 2012(1):111-113.

ZHOU D Y. Study on separation of lead and zinc from floating sulfide Ore in Changpo Concentrator by tannin organic inhibitors[J]. Popular Science and Technology, 2012(1):111-113.

[32] 龙秋容, 陈建华, 李玉琼, 等. 铅锌浮选分离有机抑制剂的研究[J]. 金属矿山, 2009(3):5458,115-58,115.

LONG Q R, CHEN J H, LI Y Q, et al. Study on organic inhibitor of lead-zinc flotation separation[J]. Metal Mine, 2009(3):5458,115-58,115.

[33] 陈建华, 梁梅莲, 蓝丽红. 偶氮类有机抑制剂对硫化矿的抑制性能[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(11):2239-2247.

CHEN J H, LIANG M L, LAN L H. Inhibition of sulfide ore by azo organic inhibitors[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(11):2239-2247.

[34] 刘润清, 孙伟, 胡岳华, 等. 巯基类小分子有机抑制剂对复杂硫化矿物浮选行为的抑制机理[J]. 中国有色金属学报, 2006 (4): 746-751.

LIU R Q, SUN W, HU Y H, et al. Mechanism of sulfhydryl small molecule organic inhibitors on flotation behavior of complex sulfide minerals [J]. Chinese Journal of Nonferrous

[35] 阙绍娟, 蔡振波, 林榜立. 新型无毒有机抑制剂在广西某多金属硫化矿浮选中的实验研究[J]. 矿业研究与开发, 2017, 37(10):72-75.

QUE S J, CAI Z B, LIN B L. Experimental study on new non-toxic organic inhibitor in flotation of a polymetallic sulfide ore in Guangxi[J]. Mining Research and Development, 2017, 37(10):72-75.

[36] 崔艳芳, 焦芬, 覃文庆, 等. 硫酸锌和二甲基二硫代氨基甲酸钠在铅锌浮选体系中对闪锌矿的协同抑制机理 (英文)[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2020, 30(9):2547-2555.

CUI Y F, JIAO F, QIN W Q, et al. Synergic inhibition mechanism of zinc sulfate and sodium dimethyl dithiocyanate on flasticite in lead-zinc flotation System[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2020, 30(9):2547-2555.

[37] ZHU H Y, YANG B Q, FENG J C, et al. Evaluation of 1-hydroxyethylidene-1, 1-diphosphonic acid as an efficient and low-toxic sphalerite depressant in the selective flotation of galena from sphalerite[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 329.

[38] 邱廷省, 李国栋, 李晓波, 等. 高浓度锌离子对酸性体系中闪锌矿可浮性的影响 (英文)[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2021, 31(7):2128-2138.

QIU T S, LI G D, LI X B, et al. Effect of high concentration zinc ions on floatability of sphalerite in acidic system[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2021, 31(7):2128-2138.

[39] 陈建华, 童雄, 甘恒, 等. 多金属硫化矿混合浮选高效活化剂实验研究[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]. Non-ferrous Metals (Mining Processing Section), 2018(3):97-100.

[40] 毛宇宇, 窦培谦, 张瑞洋, 等. 微生物在矿物浮选中的应用及作用机理研究进展[J]. 金属矿山, 2020(5):171-177.

MAO Y Y, DOU P Q, ZHANG R Y, et al. Research progress of microbial application and action mechanism in mineral flotation[J]. Metal Mine, 2020(5):171-177.

[41] Vasanthakumar B, Ravishankar H, Subramanian S. Microbially induced selective flotation of sphalerite from galena using mineral-adapted strains of bacillus megaterium[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2013, 112.

[42] Santhiya D, Subramanian S, Natarajan K, et al. Bio-modulation of galena and sphalerite surfaces using thiobacillus thiooxidans[J]. International Journal of Mineral Processing, 2001, 62(1).

[43] Kinnunen P, Miettinen H, Bomberg M. Review of potential microbial effects on flotation[J]. Minerals, 2020, 10(6).

Research Progress on Flotation Reagents of Lead-zinc Sulfide Ore

Li Xiaoyu, Jiang Lishuai, Han Baisui, Yang Mengyue, Leng Hongguang

(University of Science and Technology Liaoning, School of Mining Engineering, Anshan, Liaoning, China)

Abstract: This is an essay in the field of mineral processing engineering. Lead-zinc mine is one of the important strategic mineral resources in our country, and it is generally poor, fine and complex. Lead-zinc sulfide deposit is about 90% of total reserves. At present, flotation is the most commonly used method for the beneficiation of lead-zinc sulfide ore, and the selection of flotation reagents plays a decisive role in the flotation process index. In this paper, recent research progress of zinc sulfide flotation reagents is summarized, emphatically introduces the collecting agent, inhibitor and activator, analyzes the future the key research direction of zinc sulfide flotation, finally points out that the microbe as flotation reagents zinc sulfide flotation in the broad application prospect in the future, to achieve efficient vulcanization lead-zinc separation to provide technical and theoretical support.

Keywords: Mineral processing engineering; Lead-zinc sulfide ore; Flotation reagent; Research process; Research direction