

铜锌硫化物浮选分离相关药剂研究现状

王 航

(江西理工大学资源与环境工程学院, 江西省赣州市, 341000; hang20215@163.com)

摘 要: 本次研究聚焦于硫化铜锌矿浮选分离技术领域, 系统且深入地阐述了其当前的研究现状。通过广泛查阅国内外核心文献, 结合实地调研与实验数据, 梳理出近年来该技术在全球范围内的发展脉络。研究深入到具体药剂, 详细解析了硫化铜锌矿浮选工艺。同时, 立足当下铜锌分离相关药剂的发展现状, 对捕收剂、抑制剂等关键药剂的研发成果与应用场景展开系统论述, 结合典型矿山案例分析药剂性能对分选指标的影响。此外, 研究还深入探讨了硫化铜锌矿浮选分离技术水平的研究重点, 并结合行业发展趋势, 科学预测了该技术未来在高效、环保等方面的发展方向。

关键词: 铜锌分离; 抑制剂; 捕收剂; 浮选

引言

铜锌硫化矿中铜锌的分离, 向来是选矿领域的难题。矿浆中难以避免存在的 Cu^{2+} 离子, 会对闪锌矿产生活化作用, 让它和黄铜矿的可浮性变得相近, 这也是造成铜锌浮选分离困难的根本缘由。在选矿工作中, 铜锌硫化矿浮选分离药剂的研究一直备受重视, 它也是提升铜锌分离效率的关键要素之一。本文对铜锌硫化矿浮选过程中捕收剂、抑制剂的研究现状展开了详细综述, 对比剖析了不同类型捕收剂与抑制剂在浮选铜锌硫化矿时所具备的优势和不足, 同时阐释了不同类型锌抑制剂的作用机理, 为后续的研究提供了参考。

1. 铜锌分离困难的原因及解决措施

1.1. 铜锌矿物分离困难的原因

选矿业长期以来一直在面临铜锌矿物的浮选分离难题。我国的铜锌矿石通常呈现细粒浸染状态, 导致铜、锌矿物含杂质严重, 铜、锌矿物的可浮性以及有害杂质都成为影响两者分离的因素。以上铜锌硫化物浮选分离困难的原因, 综合起来主要有3种。

首先, 矿物共生关系密切是导致铜锌分离困难的重要因素之一。例如, 某些铜锌硫化物紧密相连且存在有毒砂等有害物质, 导致了它们之间的难分割。虽然阶段式磨浮工艺能在某种程度上有助于提高分离效率, 比如先以粗磨方式选铜, 然后对铜粗精矿进一步研磨后再次挑选出铜, 最后利用剩余的铜渣来提取锌的过程, 经过封闭实验能够得到铜精矿与锌精矿数据[1, 2]。

其次, 这个硅卡岩型的低品位铜锌硫化矿位于海外, 其矿石样本的特点决定需要首先选择浮选出铜, 然后利用剩余的尾矿进一步提取锌来处理这种硫化矿石。然而, 由于铜和锌的可浮性非常接近, 因此在特定的研磨精度下, 使用适当的化学试剂进行分选仍然存在一定的难度[3]。

再者, 有害杂质的存在会干扰铜锌分离。例如, 某种铜锌硫化矿的伴生毒砂等有害杂质, 使得铜锌的分离变得更加困难。

由上可知, 铜锌分离困难主要由于矿物共生程度高, 铜锌矿物可浮性差以及有害杂质干扰因素导致, 在实际生产过程中, 应该依据矿物的差异性, 选择正确的分离工艺和方法, 提升铜锌分离效率。

1.2. 改善铜锌矿物分离的措施

混合浮选再分离: 针对一些铜锌矿物难以通过优先浮选分离的矿石, 可采用混合浮选再分离, 即先将铜锌矿物同时进行浮选, 再分离。需要选择合理的抑制剂和捕收剂, 利于分选效果。优化磨矿细度: 合适的磨矿细度可以使矿物充分解离, 提高铜锌矿物的分离效果。例如, 中国云南省有大量的铜铅锌多金属硫化矿资源, 针对云南迪庆地区的硫化混合精矿, 研究结果表明, 该混合精矿的粒度较细, 各矿物之间存在一定的相

互连生或包裹现象，目的矿物黄铜矿、方铅矿和闪锌矿的单体解离度中等偏低，为69.28%~70.56%。初步预测该混合精矿中铜、铅和锌的理论选分离效率依次为71.63%、62.97%和72.72%。根据实验分析结果，提出进一步提高该混合精矿的磨矿细度促使金属矿物充分解离，是提升铜、铅、锌各矿物选矿分离效率的关键途径。去除药剂处理：在进行铜锌混合精矿分离前，需要对其进行去除药剂处理，以清除闪锌矿表面的捕收剂或金属黄药，以便后续的浮选分离能够顺利进行[4]。

2. 铜锌硫化矿捕收剂研究进展

一般的铜锌硫化矿捕收剂可以分为黄药及其衍生物、黑药及其衍生物、硫氮类及其衍生物和巯基化合物四大类。

(1) 黄药作为捕收剂是浮选铜锌硫化矿选矿中非常重要的药剂，在捕收性上，铜、锌硫化矿表面金属离子能够与捕收剂黄药分子发生化学反应，形成稳定疏水的金属-黄药络合物，例如与黄铜矿结合的铜离子与黄药形成黄原酸铜，使铜、锌矿等矿物能够顺利地被气泡带至上部与脉石矿物分离。同时在选择性上，可通过精心的调节矿浆pH值及用量，使其能够精准地达到分离铜锌硫化矿的目的，优先选择浮选铜矿石，同时降低了黄铁矿等脉石矿物的浮选几率，保障精矿品位。在成本上，黄药有着成熟的生产工艺，而且来源广泛、价格便宜，这样就大大减少了选矿厂的成本支出，为企业创造了更高的经济效益。而且黄药使用方式方便，不论是直接使用固体粉末还是先溶制成溶液，只要均匀地加入到矿浆中就会发挥相应的效果，能够适应各类铜、锌硫化矿，无论是单一矿物的还是多组分的铜、锌硫化矿。并且在黄药自身的适宜起泡性的配合下，还能够降低起泡剂的用量，降低药剂制度。基于黄药有着如此多的优点，在浮选铜锌硫化矿选矿中是不可或缺的重要药剂。

(2) 黑药的选择性稍胜于黄药，并且能在较低的pH值范围内浮出铜或铅。在铜锌硫化矿的采矿过程中，黑药作为捕收剂展示了其独特和卓越的优点。从捕收性能来说，黑药分子中的硫原子和磷原子赋予了它与铜、锌硫化矿表面的金属离子强烈的亲和力。在浮选的过程中，黑药可以快速地和矿物的表面金属离子产生化学作用，构建出一种稳定且具有疏水性的薄膜，这种薄膜就好比为矿物披上了“防水外套”，大大提高了其对气泡的粘附力，使得矿物轻易就能跟随气泡上升，从而实现了高效的矿物-脉石分隔。以常见的铜锌多金属硫化矿为例，黑药能够精准地捕捉铜、锌硫化矿，大幅提高了金属的回收率。

(3) 硫氮类捕收剂是铜锌硫化矿浮选的优势捕收剂，分子结构与铜、锌硫化矿表面具有化学活性的金属离子进行化学键合，形成疏水性强的金属络合物，从而浮游铜、锌硫化矿物，分离能力强，特别适应复杂铜锌多金属硫化矿；在选择性上，它对铜锌硫化矿物与脉石矿物有着较好的识别能力，通过改变浮选制度，可选择性优先浮游被选矿物，抑制选择性浮游脉石矿物，提高精矿品位；另外硫氮类捕收剂化学稳定性高，在酸性浮选系统中受矿浆组成变化影响小，不易失活而失去捕收活性；捕收剂用量少，降低了浮选药物费用，提高了经济效益。因此硫氮类捕收剂在铜锌硫化矿浮选中具有重要作用，为有色金属选矿的发展做出了贡献。

(4) 巯基化合物类捕收剂用于铜锌硫化矿浮选工艺具有较好的优势。由于其巯基对铜、锌离子的亲合力强，能够快速地与硫化矿表面的金属离子生成疏水络合物，可以大幅度提高矿物和气泡的黏附性，从而达到和脉石矿物分离的效果，达到提高矿物回收率的目的，同时选择性极高，能够对铜锌硫化矿和杂质矿物进行有效地辨识，通过控制矿浆的pH、温度和捕收剂的添加量，能够优先将目标矿物进行浮选，同时对脉石矿物的抑制具有重要意义，能够大幅度地增加精矿的品位。此外，应用巯基化合物类捕收剂有较高的适应性，无论是简单还是复杂铜锌硫化矿，在具体的浮选条件下能够通过对其调节发挥出显著的效果，同样能够在众多的选矿环境中得以应用。从经济角度来看，捕收剂能够达到少添加、节约成本的目的，在矿浆体系中易于分散和溶解，并且可以在较短的时间内完成与矿物的反应，有效提高浮选的效率，减少能耗以及降低生产成本。因此，巯基化合物类捕收剂具有众多的优势，在铜锌硫化矿的浮选中发挥了非常重要的作用，为有色金属选矿事业的进步和发展奠定坚实基础。

3. 黄铜矿高效捕收剂研究进展

黄铜矿捕收剂的分子主要含有硫原子，对硫化矿物有很好的选择性，但对石英、方解石等非硫化矿物没有选择性[5]。在矿产资源开发中，黄铜矿高效捕收剂研究成为热门课题，新开发的单一捕收剂层出不穷，如昆明理工大学研发的吡啶甲醇-乙基黄药，能降低低铜高硫铜硫矿浮选中硫铁矿抑制剂活化剂用量。昆明冶金研究院有限公司铜钼捕收剂，可提高铜钼品位和回收率。针对作用机制，Z-200能够与黄铜矿表面的Cu位点形成稳定的Cu-S键，但体系中存在Fe³⁺后，与捕收剂生成的羟基铁会与黄铜矿竞争吸附，降低浮选回收率。依据QSAR模型开展黄铜矿高效捕收剂开发研究工作也在进行，已完成数据收集等相关工作，后期可依据此模

型用于新型药剂开发。新型捕收剂的开发、组合捕收剂研发和绿色合成技术等将成为未来黄铜矿高效捕收剂开发研究的方向。

3.1. QF-11捕收剂

艾光华等在/处理内蒙古某铜铅锌复杂多金属硫化矿时，由于铜铅锌密切共生，导致了分离的困难[6]。研究人员采用了新型高效的QF-11作为铜铅混合浮选的捕收剂，在闭路实验中，成功地获得了铜品位为21.12%、回收率为75.49%的铜精矿，以及锌品位为46.73%、回收率为86.30%的锌精矿。

3.2. 新型二烷基黄原酸酯捕收剂DIDTC

研究者 Tan等人开发了一种新的双烷基型黄色素提取物——S-十二烷基、O-异丙基的黄色素提取物(DIDTC)[7],该物质被用作一种高效的选择性的浮动筛选工具以实现含金量较高的黄金与含有较少金属元素的其他两种主要成分：硫化铅及氧化亚锡之间的有效分割。通过对比试验发现，这种新研发出的化学试剂能显著提高从混合材料中成功地提炼出高纯度有色金属的能力;同时还观察到其对于Cu²⁺离子的吸引力要强于Fe²⁺,这一现象可以通过使用UV/Visible Spectroscopy来证实并进一步验证。

3.3. 新型捕收剂 EIBXAC

Ma等乙基异丁基黄原酸乙酸酯(EIBXAC)是一种新型捕收剂，它能在二次硫化铜矿物的浮选过程中有效地分离铜与硫元素[8]。通过对比试验的结果可以看出，其对于辉铜矿和蓝辉铜矿的吸附能力明显强过ADD，且对黄铁矿的影响相对较低。此外，人工混合矿物实验进一步证明了该捕收剂能以提升铜精矿品质为代价维持同等的回收率，相较于ADD而言，这意味着更高的工作效力和更好的选择性。吸附以及红外光谱测试结果显示，EIBXAC在辉铜矿、蓝辉铜矿和黄铁矿表面的吸附能力存在较大的差异，在辉铜矿和蓝辉铜矿表面形成Cu-S键，在黄铁矿表面形成Fe-O键，说明EIBXAC在矿物表面为化学吸附。密度泛函理论(DFT)计算结果显示EIBXAC对辉铜矿和蓝辉铜矿的吸附能力强于ADD，对黄铁矿的吸附能力较弱。

3.4. 脂类捕收剂 DLZ

Zhang等在研究中使用浮选实验、吸附量和红外光谱测定的方法，研究了脂类捕收剂 DLZ对黄铁矿的可浮性影响和作用机理[9]。实验结果显示，DLZ对黄铁矿的捕收能力较弱，在整个pH范围内，黄铁矿的回收率不超过24%；在低铜离子浓度下，DLZ对黄铁矿的回收率影响不大；当铜离子浓度为4mg·L⁻¹，pH值为2.7时，黄铜矿的回收率达到42%；在碱性条件下，黄铁矿的回收率与不加铜离子时相当；随着DLZ用量的增加，DLZ在黄铁矿表面的吸附量增大；加入铜离子有助于促进DLZ在黄铁矿表面的吸附；DLZ与黄铁矿相互作用前后，以及加入铜离子后的红外光谱图基本无变化，说明DLZ在黄铁矿表面的吸附属于物理吸附；加入CaO后，在873.7cm⁻¹和797.7cm⁻¹处出现两个吸收峰，表明黄铁矿表面附着Ca(OH)₂等含钙化合物，阻止了DLZ在矿物表面的吸附，降低了黄铁矿的可浮性。

4. 闪锌矿高效捕收剂研究进展

闪锌矿是生产锌金属的重要来源，如何实现它的高效捕收对提高锌资源利用率有重要意义。目前关于闪锌矿高效捕收剂的研究成果颇丰，其中一方面在于研制出新型捕收剂，例如一些含氮、硫等有机化合物类捕收剂，通过改变其分子结构和官能团，使其对闪锌矿的捕收能力有明显的提高，使浮选回收率得到提升。另外一方面是对药物间协作效果的新发现被揭示出来：通过合理的复合使用各种类型的吸附物质来实现它们之间相互的作用力增强;这种方法不但能显著改善了氧化红色金属粉末和金属元素(包括稀土)、有机物及无机盐等多种化学成分的存在形式及其变化规律的研究成果表明，该法可以有效地解决上述难题并获得理想的结果。总之，今后闪锌矿高效捕收剂的研究朝着绿色、低价格以及高选择性方面发展，为研制出适应难选锌矿的新型高效捕收剂，推动我国锌资源选矿技术的发展起到了巨大的作用。

4.1. 新型捕收剂OL-ZN

Zhang等对云南某铁闪锌矿进行了新型收集剂OL-ZN的试验研究[10]。在原矿中锌含量为3.57%的条件下,经过了闭路流程的“一次粗选、两次扫选和一次精选”,得到了锌品位为46.08%、回收率为95.28%的锌精矿。在锌精矿中,硫的回收率仅为23.58%,尾矿中锌的损失率仅为4.72%。该试剂具有浮选速率快、对锌有较好的选择性、锌精矿的回收率高、石灰用量低、设备结垢速度慢、浮选尾矿pH值低等优点,可为类似铁闪锌矿资源的合理开发利用提供参考。

4.2. 利用氧化剂强化刺槐豆胶抑制闪锌矿

经过一系列实验如浮选过程的研究、吸收量的检测并结合了X射线的电离辐射能量(XRD),Feng等探究到过氧化的高锰酸钾对于提取出含有的氟石灰岩或硫磺铁的作用,在添加适度的黄色药物后可以有效地提高磷铜矾或者白银钒的选择性和稳定度;然而由于含有大量酚类物质的花椒树皮会强烈影响这两种金属元素选择性的形成从而降低它们的溶解率进而使得它们无法被有效的分离[11]。

4.3. 新型二硫代氨基甲酸酯捕收剂

Zou等合成了以含有C-O-C结构的吗啉为目的组分而设计的新型吗啉二硫代氨基甲酸酯丙烯酸酯(MDPE),其主要目的在于提高分子的表面活性和选择性[12]。表面张力测试证实了由于引入了吗啉结构,MDPE相较于传统的捕收剂N,N-二乙基二硫代氨基甲酸丙腈酯(Ester-105)具有更高的表面活性和更强的疏水性,而微浮选实验表明在较低的碱度(pH=8.5)下,用 $2 \times 10^{-4} \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ MDPE比用Ester-105获得了更高的方铅矿浮选回收率(90.75%)且对闪锌矿有更优异的浮选选择性。表面润湿性测量表明MDPE相较于闪锌矿更明显地增强了方铅矿表面的疏水性。紫外-可见光谱表明,MDPE更倾向于与 Pb^{2+} 而非与 Zn^{2+} 相作用。吸附实验表明MDPE对方铅矿的吸附能力相较于闪锌矿更强。FTIR光谱和XPS表明,MDPE可能通过形成C-S-Pb的结构在方铅矿表面进行化学吸附。DFT计算表明,引入吗啉结构可以提高分子的化学活性。

4.4. TMA捕收剂

一种名为“TMA”的新型选择型采收药物由辽宁省铁岭市的一家企业研发而成,其主要针对的是具有高含量的铅和银元素而低含量铜、金及汞成分的高纯度金属——即为所谓的闪锌矿(ZnS)。然而这种新颖的产品对于含有大量黄色氧化物如赤铁矿或褐铁矿之类的物质却没有太好的效果;例如:通过使用该产品来提取内蒙古自治区内一特定地区的锌-硫混合物的研究中发现,当把这个新的化合物用作专门用来从富含杂质且复杂难分的混沌状材料里提炼出高质量单体产品的专用工具时,它能使原本只有7.569%原料经过一系列封闭式实验之后最终产出的成品达到了高达48.28%[13]。

5. 闪锌矿抑制剂及其作用机理研究进展

国内外研究人员一直致力于铜锌矿的分离工作。目前的铜锌浮选分离研究主要聚焦于理论探索、新型高效且无毒的环保浮选剂的开发以及浮选分离工艺的优化等。开发新型闪锌矿抑制剂是当前对铜锌浮选分离研究的核心,近年来大量新组成的抑制剂及新的抑制剂的出现,为铜锌分离方案的探索提供了选择。

一般而言,金属的抑制剂可以被划归为两大部分:一是有机的;二是无机的,并且进一步地分成非含氯(即“无氯”)与含有氯元素或其衍生物的形式(“有氯”)。针对铜锌分离的过程,“无氯”类型的化学品如硫酸锌、钙质材料、苏打粉、硫化氢、二氧化硫及其相关产物的应用效果较好[14, 15]。

5.1. 硫酸锌和焦亚硫酸钠

Dong等通过使用由硫酸锌与焦亚硫酸钠构成的抑制闪锌矿的组合药剂并结合Z-200作为捕收剂,“一次初选、一次扫选及二次精选”是他们的实验方式[16]。经过循环实验之后得出的结果为:含铜量达27.87%且回收率为75.65%;含有49.23%和94.31的锌品位与回收率。

5.2. 硫酸锌和硫代硫酸钠

Gao等人对位于黑龙江省黑河市的一个铜锌矿展开研究时，采用了硫酸锌与硫代硫酸钠的组合药剂来抑制闪锌矿的生成[17]。通过封闭式试验得出的数据表明，铜精矿中含有的铜比例达到了24.26%，其回收率高达91.44%；而锌精矿中的锌含量则达51.15%，相应的回收率也达到了73.31%，达到了良好的实验效果。

5.3. 硫酸锌与亚硫酸（钠）组合

Nie等采用了优先浮选的策略，即优选选铜，再选锌，最后选硫的实验过程[18]。实验过程中，选择Z-200为铜提取剂，并以硫酸锌与亚硫酸钠共同作用来抑制锌，同时利用石灰对硫元素进行抑制，而乙基黄药和丁基黄药则被用于锌的提取。经过封闭式测试后，得出铜精矿中的铜浓度达到21.95%，铜的回收率为80.52%；锌精矿中的锌浓度达45.29%，锌的回收率为83.22%；硫精矿中的硫浓度高达49.79%，硫的回收率为85.02%，从而实现了铜锌的有效分离。

5.4. 硫酸锌与石灰组合

石灰水溶液的 Ca^{2+} 、 CaOH^+ 在石灰水溶液中可以在闪锌矿表面构建亲水性薄膜，从而提升其亲水性。同时，石灰也能为硫酸锌创造碱性环境，并与之共同生成锌酸盐离子，对闪锌矿的活性产生抑制效果。

Lu等采用石灰、硫酸锌组合药剂，经一次粗选、粗精矿再磨后三次精选、二次扫选后，成功获得含Cu0.34%、Zn47.25%、As0.24%的锌精矿，锌回收率91.75%，实现铜锌分离[19]。

5.5. 硫酸锌与硫化钠组合

Na_2S 能将黄原酸锌薄膜、 Cu^{2+} 活化膜洗去，同时又能将矿浆中 Cu^{2+} 沉淀下来，避免其活化闪锌矿；与 ZnSO_4 反应生成具有强抑制作用的 ZnS 胶束，在闪锌矿表面被选择性吸附，使闪锌矿亲水性增强，抑制了锌矿的活化[20, 21]。

Dong等对广西一选矿场的铜锌混合精矿的浮选表现展开了实验分析。结果显示，当添加硫化钠时，铜精矿内的锌浓度达到了4.75%，而铜则占到了25.49%，其铜回收率高达92.72%。同时，锌精矿内含有的铜量小于1%且锌量高于45%，最终实现了96.96%的锌回收率[22]。

从对闪锌矿氰化物抑制剂的 research 来看，氰化物抑制剂的采购、运输、储存都必须谨慎，因为其毒性需要特殊的安全措施，这无疑增加了成本。而且使用后，氰胺废水废渣的处理也是一笔不小的开支，还要达到严格的环保标准，否则无法排放。总的来说，闪锌矿氰化抑制剂在毒性、适应性和成本等方面的这些不足，限制了其在矿业中更广泛、更高效的应用。

5.6. 含氰化物的抑制剂

氰化物不仅对闪锌矿存在有效抑制作用，对黄铁矿和黄铜矿也有抑制效果，通常与硫酸锌结合使用，以增强对闪锌矿的抑制效果。氰化钠与硫酸锌联合抑制的机制如下：（1）用氰化物可以清除闪锌矿表面的黄药和铜离子薄膜；（2）氰化物与矿浆中的铜离子反应生成难溶的 $\text{Cu}(\text{CN})_2$ 沉淀，如果矿浆中氰根离子过多，那么 $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$ 沉淀会溶解并与更多的氰根离子形成更稳定的 $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ 离子；（3）氰化钠与硫酸锌协同作用会生成氰化锌胶体沉淀，该沉淀选择性地吸附在闪锌矿表面，显著提升其抑制效果。

Zhang等在实际生产环境下进行了实验研究，他们使用了硫酸锌与微量的氰化钠来实现对铜精矿中的铜含量及回收集成的提高，最终得到了铜品位为20.33%、回收率为83.85%的结果，同时锌精矿的锌含量也达到了44.88%并保持着85.03%的回收率，这使得他们在铜锌分离方面取得了显著的效果[23]。

综上，从含氰抑制剂闪锌矿的研制来看，含氰化物抑制剂必须严格采购、运输、存储，这是由于其毒性必须采取特殊的安全措施，由此可引起成本增加。另外，使用之后处理含氰废水废渣时又是笔不小的支出，须要达到一定严格的环保标准才可排放。总之，含氰化物抑制剂闪锌矿在毒性、针对性和成本等的缺陷，限制其在矿业中的广泛应用。

5.7. 羟基乙叉二膦酸（HEDP）

虽然对方铅矿的影响微乎其微，但HEDP能显著降低闪锌矿的含量。经过深入的研究分析发现，这种现象的原因在于HEDP和闪锌矿之间存在更为紧密的电子交换关系，并且它更容易吸附到闪锌矿的表面。由于稳定的HEDP吸附到了闪锌矿的表面，这使得SIBX无法再对其进行有效的吸附，从而使闪锌矿的数量得到控制。

Zhu通过HEDP作为抑制剂,采用一段粗选后,精矿中方铅矿的回收率达到81.29%,闪锌矿的回收率仅为18.06%。抑制闪锌矿取得显著效果[24]。

5.8. 透明质酸 (HA)

HA有能力选择性地阻止闪锌矿的生成,从而实现方铅矿与闪锌矿的高效分离。研究结果显示,HA在闪锌矿表面的吸附量很大且互动性强。这些吸附在闪锌矿表面的HA阻挡了sibx的吸收,因此有效地抑制了闪锌矿的上浮。Zhu等以透明质酸(HA)为二糖单元,对铅锌硫化物进行了浮选分离。通过微浮选试验,成功实现铜锌分离[25]。

5.9. 新型硫抑制剂 HS-1

在硫化铅锌矿浮选过程中,采用新型抑制剂HS-1替代一部分石灰可实现高效分离铅锌硫。抑制剂HS-1对方铅矿表面的捕收剂吸附基本无效,减少了乙硫氮+丁铵黑药在闪锌矿表面的吸附,有效地抑制组合捕收剂在黄铁矿表面的吸附。通过实验控制矿浆pH=10,采用乙硫氮+丁铵黑药(比例为2:1)作为组合捕收剂,HS-1作为抑制剂,能有效抑制黄铁矿,部分抑制闪锌矿,基本不影响方铅矿的浮选行为[26]。

5.10. 糊精 (dextrin)

作为一种环保型阻垢剂,糊精具有成本低、效率高、无二次污染等特点,在混合锌硫精矿浮选分离中用作抑制剂。Sun等通过微浮选结果发现,糊精对黄铁矿有良好的抑制作用,在低碱性环境下能成功地将闪锌矿与黄铁矿分离[27]。混合矿物浮选结果进一步表明,在pH值为7-9的范围内,以糊精为抑制剂,闪锌矿能有效地从其与黄铁矿的合成混合物中分离出来。测试结果显示,糊精有能力附着在铜活化的黄铁矿表面以提升其疏水性,但对于铜活化的闪锌矿表面则无效。红外光谱和XPS分析结果表明,在低碱条件下,铜离子活化闪锌矿,闪锌矿表面形成硫化铜多硫化物,而不形成氢氧化铜。由于铜离子的活化,黄铁矿表面生成氢氧化铜、氢氧化亚铁和硫化铜。糊精与金属羟基化合物的吸附是黄铁矿被抑制的主要原因,这归因于糊精分子中的亲水性羟基。

5.11. 胡芦巴胶 (fenugreek gum, FG)

胡芦巴胶中的有机物首次被用作抑制闪锌矿的浮选剂从而实现黄铜矿与闪锌矿的分离。Wang等表明,FG选择性地抑制黄铜矿浮选过程中的闪锌矿,因而是潜在的选择性抑制闪锌矿的浮选剂[28]。我们研究了其潜在机理,包括测量接触角、使用原子力显微镜(AFM)成像、傅里叶变换红外(FTIR)光谱和X射线光电子能谱(XPS)。从总体上讲,FG与黄铜矿表面的相互作用较弱,易于被乙基黄药的竞争性吸附取代,同时对闪锌矿的吸附能力更好也更加稳定。根据其详细机理,黄铜矿的Cu和Fe位点不能被FG有效吸附,而闪锌矿的Zn位点比黄铜矿更加活跃,因此有利于其与FG的C-OH和O-C-O基团之间进行的化学螯合,在此FG使用为有效的抑制剂实现了黄铜矿与闪锌矿的选择性分离。

5.12. 鞣酸、刚果红

Long等研究表明,含羟基的鞣酸与包括氨基和磺酸基在内的刚果红对于闪锌矿有明显的抑制效应[29]。然而,只有这些功能团存在于小分子烃类的有机抑制剂时,它们并不能有效地阻止闪锌矿的发展。这是因为刚果红和鞣酸中的苯环、氨基和磺酸基使得它们的极化能力得到提升,使之更容易在带电性质的闪锌矿上吸附,进而实现有效的抑制功效。

经过实验验证,如果鞣酸的使用量低于600 g/t,会明显抑制闪锌矿的浮选效果,导致回收率降至约41%。当用量达到1600g/t时,闪锌矿的回收率降至3%左右,几乎完全被抑制。

研究结果显示,当鞣酸的用量较少时,其对闪锌矿的抑制效果较好,回收率可以降至41%。同样,刚果红在铁闪锌矿的抑制上也表现出良好的效果,当回收率下降到约3%(几乎完全抑制)时,其使用量可以达到1600g/t。

根据闪锌矿有机抑制剂的研究结果可以看出,有机抑制剂的环境适用性较差,温度和pH值的微量变化,就会导致其抑制性能明显变化,难以保证稳定的抑制效果,尤其对于复杂多金属矿的处理而言,由于矿石组成的复杂性,很难做到有机抑制剂对闪锌矿的高选择性抑制,往往对其他伴生矿物造成抑制,使精矿品位难以控制在理想水平,降低选矿经济。

6. 铜锌分离浮选工艺流程

铜锌矿作为重要的有色金属资源，其高效分离与回收对于资源利用和工业发展至关重要。浮选法是实现铜锌分离的常用且有效的方法。本文将对基于浮选方式的铜锌分离相关工艺流程进行综述。

6.1. 优先浮选工艺流程

优先浮选是指在铜锌矿浮选中，首先浮选回收其中一种金属矿物，然后再处理尾矿以回收另一种金属矿物。这种方法适用于铜锌矿物可浮性差异较大的矿石。国外某低品位铜锌硫化矿：该矿为矽卡岩型，铜品位0.38%，锌品位1.26%。针对其特性，采用优先浮选铜，选铜后的尾矿再浮选锌的工艺流程。在磨矿细度为-0.074 mm 占74.60%的条件下，用石灰调整矿浆pH值，硫酸锌和亚硫酸钠作为组合抑制剂抑制锌矿物，Z-200为捕收剂优先浮选硫化铜矿物。选铜尾矿继续用石灰调节pH值，硫酸铜活化被抑制的锌矿物，丁基黄药为捕收剂浮选硫化锌矿物。经“2粗2精”选铜、“1粗3精2扫”选锌的闭路试验，最终铜精矿铜品位达22.55%，回收率85.19%；锌精矿锌品位44.83%，回收率74.36%，有效实现了铜锌分离与回收[30]。甘肃某难选铜锌矿：根据矿石性质特点，确定优先浮铜再选锌的原则工艺流程。在铜浮选作业中，采用高效的锌矿物抑制剂T20及对铜矿物选择捕收性能较好的高效捕收剂A11，实现了铜锌的有效分离。最终获得闭路指标为：铜精矿含铜18.04%，铜回收率88.42%，含锌4.95%；锌精矿含锌40.28%，锌回收率69.88%，为该类型铜锌矿石资源开发提供了技术依据[31]。

6.2. 混合浮选工艺流程

混合浮选是将铜锌矿物一起浮出，得到铜锌混合精矿，然后再对混合精矿进行分离。当铜锌矿物紧密共生，且采用常规选择性浮选难以实现有效分离时，混合浮选可能是一种选择。土耳其Cerattepe矿：该矿含火山成因块状硫化物（VMS）矿床，矿石复杂且矿物解离度低，采用常规选择性浮选法难以有效分离铜锌矿物。因此研究采用顺序选择性浮选，考察了捕收剂类型、用量、粒度和pH条件等浮选参数对获得铜锌混合精矿的影响。结果表明，在粒度 $d_{80}=40\ \mu\text{m}$ ，使用硫代氨基甲酸酯（Aero 3894）和二硫代膦（Aerophine 3418A）捕收剂，pH=11，捕收剂用量60g/t（Aero 3894），起泡剂（MIBC）=50 g/t，固比=32%，浮选时间=8 min的最佳条件下，获得含铜13%、含锌9.5%的铜锌混合精矿，铜回收率84.4%，锌回收率88.9%，精矿产率13%。经粗选和两级扫选后，获得的精矿（粗选精矿+扫选产品）产率为22%，铜和锌回收率分别为91.8%和92.5%[32]。

6.3. 其他浮选工艺流程及相关影响因素

复杂铜锌硫铁型多金属矿：针对该类型矿石原矿锌含量高，优先浮铜-锌硫混合浮选后锌硫分离-磁选回收铁工艺存在的问题，如铜优先分选效率低、合格锌精矿生产困难、高碱度回水影响选别作业等，通过对选铜流程局部改造，优化选铜药剂制度，选锌作业降低碱耗及高pH值回水分用等措施进行选矿工艺技术改造。实践证明，采用石灰和亚硫酸钠调控矿浆pH值、改性LC抑制锌硫并缩短锌矿物浮选时间，可强化铜锌矿物分离，产出锌含量低于6%的合格铜精矿。以BK526和石灰组合使用抑硫浮锌，分储分用调控使用锌硫分离高pH值回水，增强锌硫分离作业稳定性，促成锌品位高于40%的锌精矿连续产出，实现了多金属硫化矿物资源优势利用，企业降本增效显著。云南某铜铅锌多金属硫化矿石：该矿石含铜0.58%、铅0.75%、锌3.01%，有害元素砷含量低。采用在磨矿细度为-0.074 mm 占85%条件下，以硫代硫酸钠、腐殖酸钠、六偏磷酸钠为脉石抑制剂、硫酸锌为锌矿物抑制剂、乙基黄药为捕收剂进行铜铅混合优先浮选，铜铅混合精矿以石灰为pH调整剂、EMY-306为抑制剂、Z-200为捕收剂进行铜铅分离，铜铅混浮尾矿以硫酸铜为活化剂、丁基黄药为捕收剂进行锌浮选的工艺流程，获得较好的分选指标，为该矿石资源开发提供技术依据[33]。温度和水质对浮选的影响：浮选性能会受到季节变化的显著影响，水温、矿浆温度、工艺水中溶解离子的类型和浓度等都会改变浮选效果。极端温度条件可能是影响浮选性能的主要因素，并掩盖水质化学的影响。研究表明，在低温（25℃）下，水质化学（即 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 和 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的浓度）对浮选性能有显著影响；而在高温矿浆温度（60℃）下，温度成为主导参数，掩盖了水质化学的影响。通过统计实验设计和建模方法，研究温度、硫酸根（ SO_4^{2-} ）、硫代硫酸根（ $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ）和钙离子（ Ca^{2+} ）对铜铅锌复杂硫化矿浮选性能的影响，并建立了相应的回归模型，用于确定实现最大锌回收率、最高锌品位或最佳锌品位和回收率所需的溶解离子浓度和矿浆温度[34]。

7. 结论

铜锌硫化矿作为我国铜、锌金属资源的核心原矿石类型，正面临着矿石性质日益呈现“贫、细、杂”特征的多金属复杂硫化矿开发挑战。在此背景下，传统药剂体系的分选效能显著受限，难以满足现代选矿工艺对高效性与环保性的双重需求。因此，开展绿色环保型浮选分离药剂的创新研究，不仅是提升复杂难选矿石资源综合利用率的关键途径，更是破解传统药剂高耗低效困局的核心手段。尽管围绕铜锌硫化矿浮选分离药剂的研究已积累了丰富成果，但针对复杂矿物体系的作用机制尚未完全明晰，且工程化应用中的稳定性与适应性仍待提升，亟需在作用机制解析与工程化应用层面开展系统性突破。未来铜锌分离药剂的研发将聚焦五大方向：一是精准分子设计与高效药剂开发，通过量子化学模拟构建矿物药剂作用模型，设计含巯基、磷基等官能团的捕收剂（如EIBXAC、MDPE）以提升选择性吸附能力，并开发“抑制剂-捕收剂”协同体系（如硫酸锌与亚硫酸钠复配+Z-200），强化分离效率；二是绿色化与可持续发展，推动糊精、胡芦巴胶等生物基抑制剂产业化，同时优化硫酸锌-亚硫酸钠、HEDP等无氰抑制体系，结合纳米包裹技术实现药剂缓释与减量化；三是智能化与精准调控，依托数字孪生模型与机器学习动态优化药剂参数，并开发适应深海、高温高盐等极端环境的复合药剂体系；四是循环经济与资源高效利用，通过锌粉置换-针铁矿法等工艺实现药剂与金属的循环利用，针对含毒砂等复杂矿石开发多药剂协同抑制体系并结合阶段磨浮工艺；五是跨学科技术融合，利用纳米材料（如石墨烯量子点）改性药剂性能，同时通过基因编辑技术优化浸矿微生物代谢路径，提升低品位矿处理效能。

参考文献

- [1] HAN J, ISHIGAKI M, TAKAHASHI Y, et al. Analytical chemistry toward on-site diagnostics [J]. Analytical sciences : the international journal of the Japan Society for Analytical Chemistry, 2023, 39(2): 133-137.
- [2] ZHANG E J. Selective separation of copper and zinc from high acid leaching solution of copper dust using a sulfide precipitation-pickling approach [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2021(156): 100-108
- [3] 谢海云, 柳彦昊. 铜铅锌混合精矿的矿物学特征分析及分离效率探究 [J]. 岩矿测试, 2021(40): 542-549
- [4] 朱永谊. 黄铜矿浮选工艺及捕收剂研究进展 [J]. 世界有色金属, 2020(18): 59-60
- [5] 艾光华. 内蒙古某铜铅锌多金属矿选矿试验研究 [J]. 有色金属（选矿部分）, 2015(3): 15-18
- [6] 谭鑫. 新型二烷基黄原酸酯捕收剂DIDTC浮选机理 [J]. 东北大学学报（自然科学版）, 2015(36): 1748-1752
- [7] MA Y Q. Flotation separation mechanism for secondary copper sulfide minerals and pyrite using novel collector ethyl isobutyl xanthogenic acetate [J]. Colloids & Surfaces A: pHys. Eng. Asp, 2022(634)
- [8] 张麟. 脂类捕收剂DLZ对黄铁矿浮选的影响及其作用机理 [J]. 中南大学学报（自然科学版）, 2009(5): 1159-1164
- [9] 张自江, 牛珊. 云南某铁闪锌矿新型捕收剂试验研究 [J]. 世界有色金属, 2019(14): 249-252
- [10] 冯博, 郭宇涛. 氧化剂在刺槐豆胶浮选分离方铅矿和闪锌矿中的作用及机理 [J]. 中南大学学报（自然科学版）, 2020(51): 1-7
- [11] ZOU, SONG. Synthesis of a novel dithiocarbamate collector and its selective adsorption mechanism in galena flotation [J]. Colloids & Surfaces A: pHysicochemical & Engineering Aspects, 2023(657)
- [12] 范志鸿. 高效选择性锌捕收剂TMA在内蒙某锌硫矿的浮选试验研究 [J]. 有色矿冶, 2015(2): 30-32
- [13] SHEN W Z, . Flotation of spHalerite and pyrite in the presence of sodium sulfite [J]. International Journal of Mineral Processing, 2001(63): 17-28
- [14] 曾桂忠, 张才学. 组合抑制剂在铜锌浮选分离中的试验研究 [J]. 有色金属（选矿部分）, 2013(2): 71-73
- [15] 董继发, 方建军. 云南东川某高锌难选铜锌硫化矿石选矿试验研究 [J]. 矿产保护与利用, 2021(41): 97-104
- [16] 高起鹏, 孟宪瑜. 某铜锌硫多金属矿石选矿试验研究 [J]. 有色金属（选矿部分）, 2003(5): 15-17
- [17] 聂世华. 某铜锌多金属硫化矿石选矿工艺试验研究 [J]. 黄金, 2023(44): 55-58
- [18] PAK T H. Flotation and surface modification characteristics of galena, spHalerite and pyrite in collecting-depressing-reactivating system [J]. Journal of Central South University, 2012(6): 1702-1710
- [19] 陆云骏. 难选铜锌硫化矿浮选分离工艺研究 [J]. 中文科技期刊数据库（引文版）工程技术, 2022(8): 318-322
- [20] WEI M. Differential depression and mechanism of copper ion-activated spHalerite with wheat starch and rice starch as flotation depressants [J]. Advanced Powder Technology, 2024(35)
- [21] 肖金雄. 基于铅锌矿物分选的无氰药剂作用机理研究 [D]. 江西. 江西理工大学, 2009
- [22] 董明传. 提高某选矿厂铜锌分离技术指标的试验研究与生产实践 [J]. 云南冶金, 2019, 48(1): 14-17

- [23] 张成强, 李洪潮. 某难选铜锌硫化矿浮选分离工艺优化研究与实践 [J]. 矿产保护与利用, 2014(3): 23-26
- [24] 朱环宇. 铅锌浮选分离中新型闪锌矿抑制剂的性能及机理研究 [D]. 武汉. 武汉工程大学, 2023
- [25] ZHU H Y. Flotation separation of galena from sphalerite using hyaluronic acid (HA) as an environmental-friendly sphalerite depressant [J]. Minerals Engineering, 2022(187): 107771
- [26] 张豪, 徐宝金. 硫化铅锌矿的新型硫抑制剂作用机理研究 [J]. 金属矿山, 2021(9): 91-95
- [27] SUN X. The selective depression effect of dextrin on pyrite during the Zn-Fe sulfides flotation under low alkaline conditions [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022(650)
- [28] WANG C T. Selective separation of chalcopyrite from sphalerite with a novel depressant fenugreek gum: Flotation and adsorption mechanism [J]. Minerals Engineering, 2022(184): 107653
- [29] 龙秋容, 陈建华. 铅锌浮选分离有机抑制剂的研究 [J]. 金属矿山, 2009(3): 54-58
- [30] SEYRANKAYA, ABDULLAH, YONTAR, et al. Beneficiation of Artvin-Cerattepe copper-zinc ore by flotation[J]. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 2023, Vol. 59(5): 1-14.
- [31] 师伟红, 刘守信. 某铜锌矿浮选分离试验研究 [J]. 世界有色金属, 2019, (11): 31-32.
- [32] 高德水. 复杂铜锌硫铁型多金属矿铜锌浮选分离 [J]. 矿冶, 2020, 29(2): 28-33.
- [33] 王晓慧, 梁友伟, 张丽军. 云南某铜铅锌多金属硫化矿石浮选试验 [J]. 金属矿山, 2015, (10): 80-84.
- [34] BICAK O, CAKIR E, OZCELIK S, et al. The Impact of Pulp Temperature on the Flotation Performance of Copper-Lead-Zinc Sulphide Ore [J]. Minerals, 2023, Vol. 13(1181): 1181.