

doi: 10.3969/j.issn.1005-7854.2021.03.019

硫化铅锌矿物浮选药剂应用研究进展

胡盘金^{1,2} 郑永兴¹ 包凌云¹ 黄宇松¹ 宁继来¹

(1. 省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 昆明 650093;

2. 昆明理工大学 国土资源工程学院, 昆明 650093)

摘要: 浮选是多金属硫化矿分离铅锌最有效的方法之一。铅锌分离困难的主要原因是方铅矿和闪锌矿具有相近的可浮性、二者致密共生且嵌布关系复杂, 而解决该问题的关键在于高效浮选药剂的选择与应用。系统概述了硫化铅锌矿捕收剂、抑制剂、活化剂和 pH 值调整剂的主要应用研究进展, 分析了各种浮选药剂的适用范围以及优缺点。指出药剂制度的优化和新药剂的研发应遵循高效、低成本和无污染等原则。

关键词: 硫化铅锌矿; 浮选药剂; 铅锌分离

中图分类号: TD952; TD923

文献标志码: A

文章编号: 1005-7854(2021)03-0123-07

Research development in the application of flotation reagent for the lead-zinc sulfide ore

HU Pan-jin^{1,2} ZHENG Yong-xing¹ BAO Ling-yun¹ HUANG Yu-song¹ NING Ji-lai¹

(1. State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization, Kunming 650093, China;

2. Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: The flotation is one of the most effective methods for separation of lead and zinc from lead-zinc polymetallic sulfide ore. The difficult separation of lead and zinc is due to the similar floatability of galena and sphalerite, the dense symbiosis and complex dissemination relationship. The key to solve this difficult problem is the selection and application of efficient flotation reagents. In this paper, the major research advances of lead-zinc sulfide ore collector, depressant, activator and pH value modifier are overall summarized. The sphere of application, merits and demerits of flotation reagents are analyzed. It was pointed out that the optimization of reagent system and the development of new reagent should follow the principles of high efficiency, low cost and no pollution.

Key words: lead-zinc sulfide ore; flotation reagent; separation of lead and zinc

铅和锌是两种重要的有色金属, 广泛应用于蓄电池、电子、机械、焊料和放射性防护等领域。铅和锌主要来源于多金属硫化铅锌矿。随着工业的迅速发展, 铅和锌的消耗量日益增加, 多金属硫化铅

锌矿的生产对国民经济的发展至关重要。铅、锌常共生于一矿床中, 单一矿床较少。我国多金属硫化铅锌矿中锌矿物所占比例较大, 矿石组成复杂, 多伴生稀贵金属, 综合利用价值高, 但分选困难。有用矿物的种类、数量、侵染特点以及嵌布特征是影响硫化铅锌矿分选的主要因素。

硫化铅锌矿通常采用浮选工艺分离铅锌, 主要有优先浮选、混合浮选、等可浮、异步浮选、电位调控浮选和高浓度浮选等^[1-3], 而浮选工艺的关键是采用高效、环保、廉价的浮选药剂。除浮选外, 近年来还报道硫酸化焙烧^[4]和生物湿法冶金^[5]等铅

收稿日期: 2021-01-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51964027); 昆明理工大学分析检测基金资助项目(2020M20192228031, 2019M20182228026)

第一作者: 胡盘金, 硕士研究生, 研究方向为 有色金属选矿。
E-mail: muzi2027@163.com

通信作者: 郑永兴, 副教授; E-mail: yongxingzheng2017@126.com

锌分离工艺。本文着眼于浮选药剂,围绕捕收剂、抑制剂、活化剂和 pH 值调整剂 4 个方面综合评述了硫化铅锌矿浮选药剂的研究进展,以期优化浮选药剂制度和研发新药剂提供参考。

1 铅、锌分离捕收剂应用研究进展

1.1 硫化铅矿捕收剂

硫化铅矿物的捕收剂主要有阴离子型和非离子型捕收剂两大类。阴离子型捕收剂主要包括黄药、黑药和硫氮等,这类捕收剂易溶于水,能电离出含硫原子的阴离子与硫化铅矿物表面相互作用使其疏水。非离子型捕收剂是一类不能在水中电离的极性油类化合物,主要有黄药酯、硫氮酯和硫胺酯等。阴离子型捕收剂的捕收能力一般强于非离子型捕收剂,但其选择性较差。

硫化铅矿捕收剂的选择与矿石性质密切相关。丁声强针对四川某铅锌硫化矿石矿物组成复杂、嵌布粒度不均且具有一定程度氧化的特点,以捕收能力和选择性兼具的 QF-11 作为方铅矿捕收剂,经闭路浮选后得到的铅精矿铅和银的品位分别为 60.67%、4 668.35 g/t,铅的回收率为 88.03%^[6]。其捕收原理是 QF-11 分子中的 C=O 和 C=S 键与方铅矿表面发生强烈的化学吸附作用,而基本不吸附在闪锌矿表面。

HUANG 等^[7]合成新型药剂 2-羟乙基二丁基二硫代氨基甲酸酯,与异丁基黄原酸钠和 O-异丙基-N-乙基硫代氨基甲酸酯相比,在弱碱性浮选体系中,对方铅矿的捕收能力和选择性更强。该药剂两侧具有独特的双亲结构,其内侧的亲水性基团和螯合基团可吸附到矿物表面,外侧的亲气基团可增加矿物表面的疏水性。药剂分子中的一 OH 和 C=S 键可通过化学吸附作用在方铅矿表面并与矿发生反应生成 O=Pb 和 S=Pb 键,使其疏水化,却较少吸附在闪锌矿表面。

程恺^[8]在矿浆自然 pH 值(6.5~7.5)条件下,研究了 25[#]黑药、丁基黄药和新型捕收剂 HQ77 对铅锌矿物分离的影响。纯矿物浮选结果表明, HQ77 具有良好的选择性,捕收能力略强于 25[#]黑药。某选矿厂原有 25[#]黑药的高碱药剂制度可获得含铅 51.25%、含锌 5.59%的铅精矿,在低碱条件下以 HQ77 为捕收剂,铅精矿的品位可提高 6.97%,含锌 4.72%,且不影响铅的回收率。该药剂的研发为解决高碱工艺带来的环境污染、管道

堵塞、伴生稀贵金属易损失等问题提供了新思路。

随着易选硫化铅锌矿的不断减少,针对现有硫化铅锌矿呈现出“贫细杂”的特点。硫化铅矿物捕收剂的发展趋向于高选择性或捕收能力强的单一药剂以及选择性和捕收能力兼具的混合药剂。缪海花等^[9]使用苯胺黑药、乙硫氮、乙硫氮+苯胺黑药和丁基黄药+苯胺黑药进行了选矿试验。发现单一乙硫氮选择性最好,单一苯胺黑药捕收能力最强,但铅锌分选指标均不理想;而乙硫氮和苯胺黑药混用兼具选择性和捕收能力,分选指标良好。陈丽荣等^[10]使用丁基铵黑药+乙硫氮组合作方铅矿捕收剂进行选矿试验,得到了含铅 48.72%、含锌 4.95%的铅精矿。

1.2 硫化锌矿捕收剂

黄药是硫化锌矿物最常用的捕收剂,未经活化的闪锌矿和铁闪锌矿常采用捕收能力较强的高级黄药作为捕收剂,活化后才能使用碳链较短的低级黄药^[11]。因此,研发无需活化的高效捕收剂对回收硫化锌矿物具有重要的意义。

MEHRABANI 等^[12]使用戊基钾黄药作为闪锌矿捕收剂,调节矿浆 pH 值为 10.75,黄药用量为 163.19 g/t 时,锌的回收率为 78.07%。艾光华等^[13]对混浮铜铅的尾矿进行选锌作业,以丁基黄药作为闪锌矿捕收剂,闭路浮选试验得到含锌 51.87%、回收率为 80.80%的锌精矿。薛晨和魏志聪针对云南某低品位硫化铅锌矿的选铅尾矿,以丁基黄药为捕收剂,经闭路流程获得含锌 50.23%、回收率高达 91.31%的锌精矿^[14]。

除黄药类捕收剂外,阳离子捕收剂、螯合捕收剂和其他新型捕收剂也得到广泛使用^[15]。NATARAJAN 和 NTRDOSH 合成了 31 种 N-芳基羟肟酸,在不经硫酸铜活化的情况下, N-氧化月桂酰基-C-苯基羟肟酸对闪锌矿浮选效果最好^[16]。LIU 等^[17]研究发现, 2-羟基苯硫酚、2-氨基苯硫酚和 2-氟基苯硫酚的捕收能力均强于丁基黄药,可浮选未经硫酸铜活化的铁闪锌矿,其中 2-氨基苯硫酚的捕收能力最强。张自江等^[18]使用十二胺、组合捕收剂、乙基黄药、DF-331 和新型药剂 OL-ZN 作为铁闪锌矿捕收剂进行浮选试验研究,发现使用 OL-ZN 的浮选效果最好,闭路浮选获得含锌 46.08%、回收率高达 95.28%的锌精矿。该药剂具有选择性好、浮选速度快和适用于低碱浮选条件等优点。

目前,黄药仍是硫化锌矿物主要的捕收剂,阳

离子捕收剂和螯合捕收剂等也逐渐被广泛研究。为适应矿石的复杂多变特点,研发新型硫化锌矿物捕收剂势在必行,混合用药也是重要的研究方向之一。

2 硫化锌矿抑制剂应用研究进展

在铅锌浮选分离工艺中,方铅矿一般是优先浮选的目的矿物,常选择抑制硫化锌矿,硫化锌矿物的抑制剂主要有无机抑制剂和有机抑制剂。

2.1 无机抑制剂

氰化物是铅锌分离领域发展较早的一类抑制剂,主要有效成分是氰化物水解生成的 CN^- 和 HCN ,且 CN^- 浓度与矿浆 pH 值成正比,所以氰化物常用于高碱浮选条件。氰化物具有选择性好、适应性强、铅锌分离指标好等特点,但它是一种剧毒无机物,对环境污染严重且不利于伴生稀贵金属的回收,使其在工业生产中受到了限制。随着选矿工艺的发展,以硫酸锌为主的抑制剂已逐渐取代有毒有害的氰化物。

硫酸锌为主的这类抑制剂不仅无毒,而且被抑制的闪锌矿易被活化。单一硫酸锌抑制效果较差,与亚硫酸钠、焦亚硫酸钾、硅酸钠等组合使用可增强其抑制效果。SUN 等^[19]用 YZN(主要成分为硫酸锌和亚硫酸钠)对云南某含银铅锌矿进行选矿试验,获得含铅 51.90%、回收率 82.34% 的铅精矿。亚硫酸钠水解的 SO_3^{2-} 不仅能将矿浆中的 Cu^{2+} 还原成 Cu^+ 或 Cu ,还可以和 Cu^+ 络合生成 $\text{Cu}(\text{SO}_3)_2^{2-}$,降低矿浆中 Cu^{2+} 的浓度,减少 Cu^{2+} 对闪锌矿的活化。CUI 等^[20]将硫酸锌和二甲基二硫代氨基甲酸钠(DMDC)组合作为闪锌矿的抑制剂,DMDC 与闪锌矿表面的 Pb^{2+} 或羟基化合物生成亲水的络合物,该络合物通过竞争吸附的方式吸附在被 Pb^{2+} 活化的闪锌矿表面,减少其对捕收剂的吸附。对人工混合矿进行浮选试验,铅精矿含铅 79.89%、回收率高达 90.23%,含锌仅 3.84%。

近年来,除氰化物和硫酸锌以外的其他无机抑制剂也得到广泛应用。研究发现焦磷酸钠和柠檬酸钠不仅能络合矿浆中的 Cu^{2+} ,降低 Cu^{2+} 对闪锌矿的活化作用,且焦磷酸钠和柠檬酸钠水解释放的 OH^- 与矿浆中的 Zn^{2+} 反应生成亲水的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 吸附在闪锌矿表面,增强闪锌矿的亲水性^[21]。李健民等^[22]用该组合抑制剂进行铅锌分离试验研究,闭路浮选试验获得含铅 60.34%、回收率为

81.31%,含锌 6.74% 的铅精矿。王章鹤研究了次氯酸钠、双氧水、重铬酸钾和高锰酸钾作为抑制剂对铅锌浮选行为的影响。结果表明,高锰酸钾可以选择性氧化闪锌矿表面的黄原酸锌,降低闪锌矿的可浮性,但基本不会氧化方铅矿表面的黄原酸铅^[23]。

2.2 有机抑制剂

有机抑制剂主要通过络合矿浆中的活化离子以及特定基团与矿物表面发生吸附作用来抑制硫化锌矿物。与无机抑制剂相比,有机抑制剂具有来源广、成本低、无污染等特点,还可以根据实际需要的官能团设计药剂分子,已成为铅锌分离领域研究的热点^[24-26]。

HUANG 等^[27]使用壳聚糖为闪锌矿抑制剂,对人工混合矿进行浮选。结果表明,壳聚糖可以选择性抑制闪锌矿,其原理是壳聚糖分子中的 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{OH}$ 选择性吸附在闪锌矿表面。ToF-SIMS 分析显示,被 Cu^{2+} 活化的闪锌矿表面主要是含 $\text{Cu}-\text{NH}_3$ 的分子片段,未被 Cu^{2+} 活化的闪锌矿表面主要是含 $\text{Zn}-\text{NH}_2$ 的分子片段。TAN 等^[28]先加乙硫氮后加阳离子瓜尔胶的方式能有效抑制闪锌矿。经过 ToF-SIMS 分析发现,方铅矿表面生成的 $\text{C}_2\text{H}_6\text{C}_2\text{H}_4\text{NCS}_2\text{Pb}^+$ 是闪锌矿表面生成的 $\text{C}_2\text{H}_6\text{C}_2\text{H}_4\text{NCS}_2\text{Zn}^+$ 的 1 000 倍,阳离子瓜尔胶的添加顺序不影响乙硫氮在方铅矿表面的吸附,但可以阻碍乙硫氮吸附在闪锌矿表面,增大两种矿物的可浮性差异。

刺槐豆胶是一种植物多糖。单一刺槐豆胶对方铅矿和闪锌矿都具有较强的抑制作用。当矿浆中存在高锰酸钾时,加入少量刺槐豆胶,闪锌矿就被完全抑制,而基本不影响方铅矿的可浮性。其协同抑制原理是高锰酸钾将闪锌矿表面的 S^{2-} 或 S_2^{2-} 氧化成 SO_4^{2-} ,刺槐豆胶和 SO_4^{2-} 通过化学吸附作用吸附在闪锌矿表面,使其变得亲水,增大两种矿物的可浮性差异^[29]。氧化剂与有机抑制剂组合使用具有协同作用,抑制效果强于单一的有机抑制剂^[30]。

尽管有机抑制剂能克服无机抑制剂带来的环境污染问题,可实现铅锌清洁生产,推动铅锌分离基础理论和选矿技术的发展,但目前大部分仅停留在基础理论的研究,较少应用于工业生产中,因此新型高效有机抑制剂需要进一步深入研究。

3 硫化锌矿活化剂应用研究进展

被抑制的硫化锌矿物需要活化才能进行选作

业。 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Cd^{2+} 等重金属离子与黄原酸根生成的黄原酸盐溶度积均小于黄原酸锌，所以，它们均可活化硫化锌矿物，其中 Cu^{2+} 的活化效果最好。在工业生产中，硫酸铜是应用最广泛的活化剂，其活化原理是 Cu^{2+} 和硫化锌矿物表面反应生成一层 CuS 或 Cu_2S 活化薄膜^[31]。硫酸铜的活化效率与硫化锌矿物中的铁含量有关，矿物表面 Cu^{2+} 的吸附量与其铁含量成反比，因此，研发高效的活化剂对高铁闪锌矿回收具有重要意义。研究发现，铜-氨络合离子在低碱条件下对闪锌矿的活化效果优于硫酸铜，起活化作用的主要成分可能是 CuNH_3^{2+} 和 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{+}$ ^[32]。谢贤等^[33]在丁基黄药体系下，以硫酸铜、硝酸铅和氯化铵和自行研制的T-1作为闪锌矿的活化剂，进行单泡浮选试验。结果表明，在pH值为13的高碱条件下使用硫酸铜作活化剂，铁闪锌矿回收率为61.30%，而使用T-1为铁闪锌矿活化剂在pH值为10时，回收率可达64.10%。

在采用高效单一药剂的基础上，混合用药也是今后重要的发展方向之一。选铅尾矿使用新型活化剂X-43活化铁闪锌矿，与使用300 g/t硫酸铜相比，锌精矿的品位和回收率分别提高10.20%、18.08%^[34]。TONG等^[35]将硫酸铜和X-1混合作为铁闪锌矿活化剂，其活化效果优于单一硫酸铜，锌的回收率可提高10%，且不影响锌精矿的品位。低碱条件下以混合药剂X-41作铁闪锌矿的活化剂，与高碱条件使用单一硫酸铜相比，锌精矿的品位和回收率分别提高3.39%和4.57%^[36]。

对于矿物组成单一、矿石性质简单的多金属硫化铅锌矿，采用单一高效活化剂即可获得品质较高的锌精矿，但混合用药的适应范围更广，混合用药不仅能提高活化效率，还可以降低药剂成本。

4 pH值调整剂应用研究进展

铅锌浮选分离常用的pH值调整剂有氢氧化钠、石灰和碳酸钠。氢氧化钠和石灰一般用于高碱浮选体系，氢氧化钠因价格昂贵在实际生产中使用较少，通常使用价格低廉的石灰^[37]。李飞等^[38]用石灰作pH值调整剂，在高碱条件下“抑锌浮铅”，经闭路获得含铅66.00%，回收率为89.20%的铅精矿，锌精矿含锌47.93%，回收率为81.27%。万宏民等^[39]使用石灰调节矿浆pH值，硫酸铜作为闪锌矿活化剂，丁基黄药作为捕收剂，对混浮铜铅的尾矿进行选锌作业，获得含锌45.70%、回收

率为85.89%的锌精矿。

碳酸钠是一种强碱弱酸盐，其碱性比氢氧化钠和石灰弱，水解出的 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 具有一定缓冲作用，调节矿浆的pH值比较稳定，调节范围在8~10，一般用于弱碱浮选体系。陈志强等^[40]使用碳酸钠调节矿浆pH值为9左右，乙基黄药作为捕收剂，闭路浮选试验得到含铅65.64%、回收率为73.13%的铅精矿，锌精矿含锌55.69%，回收率为85.74%。使用石灰的高碱浮选条件下，矿物浮选速度慢、石灰用量大、易堵塞管道且不利于伴生银的回收。SUN等^[19]使用碳酸钠作pH值调整剂，获得含锌56.96%、回收率为81.98%的锌精矿，而且铅精矿中银的回收率高达80.61%。在铅锌高效分离的同时，也尽可能回收矿物中的伴生银。

方铅矿和闪锌矿在弱碱性介质中浮选速度较快。因此，调节矿浆pH值也是控制浮选过程的重要参数之一。高碱浮选条件不利于伴生稀贵金属的回收，常采用碳酸钠作为pH值调整剂。碳酸钠不仅能调节矿浆的pH值，且水解的 CO_3^{2-} 可沉淀矿浆中的 Pb^{2+} ，降低 Pb^{2+} 对闪锌矿的活化作用，同时闪锌矿表面的 Zn^{2+} 也能与 CO_3^{2-} 反应生成 ZnCO_3 和 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ，不但增大了两种矿物的可浮性差异，还可以避免高碱选矿废水带来的环境污染问题。单独使用碳酸钠成本较高，在不影响稀贵金属回收的前提下可将少量氢氧化钠与碳酸钠混用发展低碱工艺。

5 结语与展望

近年来，国内外选矿工作者在硫化铅锌矿浮选药剂领域进行了大量研究，也取得了许多研究成果，但在实际生产中仍存在各种问题。对于硫化铅锌矿浮选药剂未来的研究发展，主要集中于以下几个方面：

1) 捕收能力与选择性兼具的捕收剂是实现硫化铅锌矿高效分离的关键。除研发捕收能力强和高选择性的单一新型捕收剂外，组合用药使用范围更广，适应性更强。对于硫化锌矿物，研发无需活化的高效捕收剂具有十分重要的意义。

2) 无机抑制剂已广泛应用于硫化铅锌矿的实际生产中，有机抑制剂具有来源广、成本低、无污染等特点。在研发绿色高效单一无机、有机抑制剂的同时，应加强组合抑制剂在工业上的应用。

3)活化剂是浮选硫化锌矿物的关键,在硫酸铜的基础上,可研发活化效果更好的单一或组合药剂。

4)高碱浮选条件下方铅矿和闪锌矿浮选速度较慢,且不利于稀贵金属的回收,但碳酸钠成本较高,在不影响稀贵金属回收的前提下可将少量氢氧化钠与碳酸钠混用发展低碱工艺。

参考文献

- [1] 赵福刚. 我国铅锌矿选矿技术现状[J]. 有色矿冶, 2007(6): 20-25.
ZHAO F G. The present situation of the concentration of Pb-Zn ore[J]. Nonferrous Mining and Metallurgy, 2007(6): 20-25.
- [2] QIN W Q, HE M F, CHEN Y P. Improvement of flotation behavior of Mengzi Lead-silver-zinc Ore by pulp potential control flotation[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2008, 18(4): 949-954.
- [3] LUO X P, FENG B, WONG C J, et al. The critical importance of pulp concentration on the flotation of galena from a low grade lead-zinc ore[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2016, 5(2): 131-135.
- [4] 肖军辉, 施哲, 陈金花. 共生铅-锌混合精矿硫酸化焙烧分离铅、锌研究[J]. 矿冶工程, 2016, 36(6): 64-68.
XIAO J H, SHI Z, CHEN J H. Separating lead and zinc from paragenetic lead-zinc bulk concentrate with sulfating roasting[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2016, 36(6): 64-68.
- [5] SILVA G, LASTRA M R, BUDDEN J R. Electrochemical passivation of sphalerite during bacterial oxidation in the presence of galena[J]. Minerals Engineering, 2003, 16(3): 199-203.
- [6] 丁声强. 铅锌硫化矿低碱分离技术研究[D]. 江西赣州: 江西理工大学, 2013.
DING S Q. Study on low-alkaline separation technology of lead-zinc sulfide ore[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2013.
- [7] HUANG X P, JIA Y, CAO Z F, et al. Investigation of the interfacial adsorption mechanisms of 2-hydroxyethyl dibutyldithiocarbamate surfactant on galena and sphalerite [J/OL]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2019, 583: 123908. <http://www.elsevier.com/doi/10.1016/j.colsurfa.2019.123908>.
- [8] 程恺. 铅锌分离浮选高效环保新药剂 HQ77 和 D82 性能、作用机理和实际应用研究[D]. 南宁: 广西大学, 2016.
CHENG K. The efficient and environment-friendly agents HQ77 and D82: characterization, mechanism, and practical application in flotation of lead-zinc separation [D]. Nanning: Guangxi University, 2016.
- [9] 缪海花, 张光梁, 张益玮, 等. 提高尤溪铅锌矿选矿指标的研究[J]. 矿产综合利用, 2014(3): 38-41.
MIAO H H, ZHANG G L, ZHANG Y W, et al. Research on improving beneficiation indexes of Youxi Pb-Zn ore[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2014(3): 38-41.
- [10] 陈丽荣, 张周位, 杨国彬. 丹寨县某铅锌矿选矿试验[J]. 金属矿山, 2014(3): 84-87.
CHEN L R, ZHANG Z W, YANG G B. Beneficiation experiments on a lead-zinc ore from Danzhai county[J]. Metal Mine, 2014(3): 84-87.
- [11] 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 development of the lead-zinc sulfide ore flotation separation[J]. Metal Mine, 2016(3): 1-9.
- [12] MEHRABANI J V, NOAPARAST M, MOUSAVI S M, et al. Process optimization and modelling of sphalerite flotation from a low-grade Zn-Pb ore using response surface methodology [J]. Separation and Purification Technology, 2010, 72(3): 242-249.
- [13] 艾光华, 吴昊, 严华山, 等. 四川某铜铅锌多金属矿浮选工艺[J]. 有色金属工程, 2015, 5(6): 45-50.
AI G H, WU H, YAN H S, et al. Copper-lead-zinc polymetallic ore flotation in a mine of Sichuan[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2015, 5(6): 45-50.
- [14] 薛晨, 魏志聪. 云南某低品位铅锌矿铅锌分离试验研究[J]. 矿冶, 2017, 26(3): 13-18.
XUE C, WEI Z C. Test study lead-zinc separation of a low grade lead-zinc ore in Yunnan[J]. Mining and Metallurgy, 2017, 26(3): 13-18.
- [15] 陈薇, 童雄. 浮选闪锌矿和铁闪锌矿的捕收剂研究现状及进展[J]. 国外金属矿选矿, 2007(8): 25-27.
CHEN W, TONG X. Research status and development of collectors for flotation sphalerite and

- marmatite [J]. *Metallic Ore Dressing Abroad*, 2007(8): 25-27.
- [16] NATARAJAN R, NIRDOSH I. New collectors for sphalerite flotation [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2005, 79(3): 141-148.
- [17] LIU R Q, SUN W, HU Y H, et al. New collectors for the flotation of unactivated marmatite[J]. *Minerals Engineering*, 2009, 23(2): 99-103.
- [18] 张自江, 牛珊, 李辉. 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.
- ZHANG Z J, NIU S, LI H. Experimental study on a new collector for marmatite in Yunnan[J]. *World Nonferrous Metal*, 2019(14): 249-252.
- [19] SUN W, SU J F, ZHANG G, et al. Separation of sulfide lead-zinc-silver ore under low alkalinity condition[J]. *Journal of Central South University*, 2012, 19(8): 2307-2315.
- [20] CUI Y F, JIAO F, QIN W Q, et al. Synergistic depression mechanism of zinc sulfate and sodium dimethyl dithiocarbamate on sphalerite in Pb-Zn flotation system [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2020, 30(9): 2547-2555.
- [21] LI J M, SONG K W, LIU D W, et al. Hydrolyzation and adsorption behaviors of SPH and SCT used as combined depressants in the selective flotation of galena from sphalerite [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2017, 231: 485-490.
- [22] 李健民, 宋凯伟, 章晓林, 等. 组合抑制剂柠檬酸钠和焦磷酸钠在某铅锌矿分离浮选中的作用[J]. *过程工程学报*, 2017, 17(3): 500-505.
- LI J M, SONG K W, ZHANG X L, et al. Effect of combined reagents of sodium citrate and sodium pyrophosphate on flotation separation of a polymetallic lead-zinc ore[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2017, 17(3): 500-505.
- [23] 王章鹤. 不同氧化剂在铅锌硫混合精矿浮选分离中的选择性作用及电化学机理研究[D]. 南宁: 广西大学, 2014.
- WANG Z H. Study on the selective effect and electrochemical mechanism of different oxidants in the flotation separation of lead-zinc sulfide ore mixed concentrate[D]. Nanning: Guangxi University, 2014.
- [24] 陈建华, 冯其明, 卢毅屏. 硫化矿有机抑制剂分子结构设计与作用原理[J]. *广西大学学报(自然科学版)*, 2002(4): 276-280.
- CHEN J H, FENG Q M, LU Y P. Molecular structure design and interaction principle of sulphide mineral organic depressant[J]. *Journal of Guangxi University (Natural Science Edition)*, 2002 (4): 276-280.
- [25] CHEN J H, LI Y Q, CHEN Y. Cu-S flotation separation via the combination of sodium humate and lime in a low pH medium[J]. *Minerals Engineering*, 2010, 24(1): 58-63.
- [26] HUANG P, CAO M L, LIU Q. Selective depression of pyrite with chitosan in Pb-Fe sulfide flotation [J]. *Minerals Engineering*, 2013, 46-47: 45-51.
- [27] HUANG P, CAO M L, LIU Q. Selective depression of sphalerite by chitosan in differential Pb-Zn flotation[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2013, 122: 29-35.
- [28] 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. http://www.elsevier.com/wps/find/journaldescription.cws_home/837/description#description/doi:org10.1016/j.mineng.2020.106542.
- [29] 冯博, 郭宇涛, 王涛, 等. 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): 1-7.
- FENG B, GUO Y T, WANG T, et al. Role and mechanism of oxidizer in flotation separation of galena and sphalerite using locust bean gum as depressant[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2020, 51(1): 1-7.
- [30] 张颖, 彭会清, 冯博. 氧化剂与高分子抑制剂对铅锌分离的影响[J]. *现代矿业*, 2019, 35(6): 153-155.
- ZHANG Y, PENG H Q, FENG B. Effect of oxidant and polymeric depressant on separation of lead and zinc [J]. *Modern Mining*, 2019, 35(6): 153-155.
- [31] 余润兰, 邱冠周, 胡岳华, 等. Cu^{2+} 活化铁闪锌矿的电化学[J]. *金属矿山*, 2004(2): 35-37.
- YU R L, QIU G Z, HU Y H, et al. Electrochemistry of copper activation of marmatite[J]. *Metal Mine*, 2004(2): 35-37.
- [32] XIE X, HOU K, YANG B, et al. Activation of sphalerite by ammoniacal copper solution in froth flotation[J]. *Journal of Chemistry*, 2016. <http://www.hindawi.com/journals/jchem/doi:10.1155/2016/7614890>.