

高锰酸钾强化海藻酸钠抑制闪锌矿浮选的作用及机理

冯 博^{1,2)}✉, 钟春晖¹⁾, 张良柱¹⁾, 彭金秀¹⁾, 郭宇涛¹⁾, 王 涛¹⁾, 宁湘菡¹⁾,
汪惠惠¹⁾

1) 江西理工大学江西省矿业工程重点实验室, 赣州 341000 2) 矿冶科技集团有限公司矿物加工科学与技术国家重点实验室, 北京 102628
✉通信作者, E-mail: fengbo319@163.com

摘 要 通过浮选试验、X 射线光电子能谱(XPS)分析和吸附量测试分析, 研究了高锰酸钾和海藻酸钠对黄铜矿、方铅矿和闪锌矿三种硫化矿物浮选的影响, 考察了高锰酸钾强化海藻酸钠抑制闪锌矿浮选的作用机理。浮选试验结果表明, 单独使用高锰酸钾或海藻酸钠均无法实现对闪锌矿的选择性抑制。同时添加适量高锰酸钾和海藻酸钠对闪锌矿具有选择性的协同抑制作用, 而对黄铜矿和方铅矿浮选的影响较小。XPS 分析结果表明, 海藻酸钠与闪锌矿表面氧化产生的氧化锌、氢氧化锌或硫酸锌等氧化物发生化学吸附, 而不与未氧化的闪锌矿表面发生吸附。吸附量测试结果表明, 高锰酸钾对闪锌矿的预先氧化作用显著增加了海藻酸钠在闪锌矿表面的吸附量, 因此高锰酸钾可以强化海藻酸钠对闪锌矿的抑制作用。

关键词 闪锌矿; 浮选; 抑制剂; 海藻酸钠; 高锰酸钾; 氧化作用; 抑制机理

分类号 TD952

Effect and mechanism of potassium-permanganate strengthening and sodium-alginate depression of sphalerite flotation

FENG Bo^{1,2)}✉, ZHONG Chun-hui¹⁾, ZHANG Liang-zhu¹⁾, PENG Jin-xiu¹⁾, GUO Yu-tao¹⁾, WANG Tao¹⁾, NING Xiang-han¹⁾,
WANG Hui-hui¹⁾

1) Jiangxi Key Laboratory of Mining Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China

2) State Key Laboratory of Mineral Processing, BGRIMM Technology Group, Beijing 102628, China

✉ Corresponding author, E-mail: fengbo319@163.com

ABSTRACT Zinc is an important raw material and nonferrous metal that has an extremely important role in the development of national economies. For this reason, countries around the world continue to strengthen their research efforts on the development and utilization of zinc resources. Sphalerite is an important source of zinc metal, which often coexists with chalcopyrite, galena, and pyrite in nature. The flotation separation of complex polymetallic sulfide ore is a difficult problem in the field of mineral processing engineering. To achieve the flotation separation of chalcopyrite, galena, and other minerals from sphalerite, depressants are needed. Due to the difficulty of activation after the depression of galena and other sulfide ores, a zinc depression and lead floatation process is usually used. The choice of the sphalerite depressant is critical when separating zinc and other sulfides. The traditional sphalerite depressants are generally inorganic. Although these depressants significantly improve the hydrophilicity of the sphalerite surface and strongly depress the sphalerite, they have a certain inhibitory effect on other sulfide ores while depressing the sphalerite. In addition, these agents are difficult to degrade and have a negative impact on the environment. To achieve high-efficiency flotation separation of sphalerite and sulfide minerals and improve the quality of the concentrate products, the development of new inhibitors is becoming increasingly

收稿日期: 2020-03-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51664020); 江西省自然科学基金资助项目(20181BAB206021); 矿物加工科学与技术国家重点实验室开放基金资助项目(BGRIMM-KJSKL-2020-12)

important. Thence, the effect of the oxidizer potassium permanganate and organic depressant sodium alginate on the flotation of three kinds of sulfide minerals are studied, including chalcopyrite, galena, and sphalerite. The investigations involved flotation tests, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis, adsorption behavior analysis, with an additional focus on the mechanism of potassium permanganate strengthening, and sodium alginate depression of sphalerite flotation. The flotation results show that adding either an oxidizer or sodium alginate alone does not enable the selective depression of sphalerite. However, adding a certain amount of oxidizer and sodium alginate together can realize the selective coordinated depression of sphalerite, with little effect on the flotation of chalcopyrite and galena. The XPS analysis results show that sodium alginate is chemically adsorbed on the sphalerite surface with oxidation products such as zinc oxide, zinc hydroxide, or zinc sulfate, but is not adsorbed on an unoxidized sphalerite surface. The adsorption test results show that the preoxidation of potassium permanganate on sphalerite significantly increases the adsorption capacity of sodium alginate on the sphalerite surface. Therefore, potassium permanganate can strengthen the sodium alginate depression of sphalerite flotation.

KEY WORDS sphalerite; flotation; depressant; sodium alginate; potassium permanganate; oxidation; depression mechanism

锌是国民经济健康、快速发展必不可少的重要有色金属原材料,因其具有良好的延展性、耐磨性和抗腐蚀性,能够和多种金属制成物理与化学性能优良的合金,广泛用于汽车、舰船、建筑、桥梁、橡胶、涂料、搪瓷、医药、印刷、纤维等工业领域,其消费量仅次于铜和铝^[1]。

闪锌矿是锌金属的重要来源,其在自然界中常与黄铜矿、方铅矿和黄铁矿等矿物共生^[2-5]。为了实现黄铜矿、方铅矿等矿物与闪锌矿的浮选分离,需要使用抑制剂。由于黄铜矿和方铅矿的可浮性强于闪锌矿,因此抑制锌浮选铜、铅是常用的工艺方案^[6-7]。抑制剂包括无机抑制剂和有机抑制剂两大类,目前生产中常用的闪锌矿的抑制剂主要是硫酸锌、亚硫酸钠、硫化钠等无机抑制剂,或者几种药剂混合使用^[8-11]。但药剂用量大,会对环境造成不利影响^[12]。

采用有机抑制剂是提高硫化矿物浮选分离效果的另一有效途径,目前硫化矿浮选的有机抑制剂有糊精、单宁、木质素磺酸盐、柠檬酸钠、腐殖酸钠和 CMC 等^[13-18]。高分子有机抑制剂具有环境友好、种类多样、可根据矿物性质设计官能团等优点,在矿物浮选分离中显示出广阔的应用前景。海藻酸钠是一种天然多糖,分子中含有羟基和羧基,具有与矿物发生螯合作用并在溶液中形成亲水性胶体从而使矿物表面亲水的潜力。研究表明,海藻酸钠在白钨矿浮选中对方解石和萤石具有良好的选择性抑制作用^[19-20]。然而,海藻酸钠在硫化矿物浮选分离中的应用却鲜有报道。

本文作者通过浮选试验研究了高锰酸钾和海藻酸钠对黄铜矿、方铅矿和闪锌矿三种硫化矿物浮选行为的影响,发现同时添加适量高锰酸钾和海藻酸钠可以完全抑制闪锌矿的浮选,实现闪锌矿与黄铜矿、方铅矿的分离;通过 X 射线光电子能

谱分析及吸附量测试分析考察了高锰酸钾强化海藻酸钠抑制闪锌矿浮选的作用机理,为促进闪锌矿与硫化矿物的浮选分离提供了理论支撑。

1 实验材料与方法

1.1 样品与试剂

试验所用黄铜矿、方铅矿、闪锌矿均取自浙江。从所取的样品中挑选纯度较高的块矿,用橡胶锤捶碎,手选除去杂质矿物,将得到的纯度较高的矿物用瓷球磨磨细,使用套筛将样品筛分成各个粒级的样品, $-150+37\ \mu\text{m}$ 粒级样品用于浮选试验和吸附行为分析, $-37\ \mu\text{m}$ 粒级样品再磨细到 $-5\ \mu\text{m}$ 用于 XPS 分析。为防止氧化,所有样品均密封保存在棕色瓶中。黄铜矿、方铅矿和闪锌矿样品的 X 射线衍射分析和化学组成分析结果分别如图 1 和表 1 所示,图 1 和表 1 结果表明三种矿物样品的纯度较高,符合试验要求。

试验所用高锰酸钾 (KMnO_4)、海藻酸钠 (Sodium alginate)、丁基黄药 (PBX)、盐酸 (HCl)、氢氧化钠 (NaOH) 均购买自上海思域化工有限公司,为分析纯,蒸馏水作为实验用水。

1.2 浮选实验

将 2 g 单矿物和 40 mL 蒸馏水加入 XFGII-5 浮选槽中搅拌均匀形成矿浆,根据试验要求使用 NaOH 或 HCl 将矿浆 pH 调整为 7 并加入高锰酸钾或海藻酸钠(组合用药时两者均加)、捕收剂丁基黄药 PBX 和起泡剂 MIBC(甲基异丁基甲醇),每种药剂依次分别调浆作用 3 min 后开始充气浮选,手工刮泡 3 min,将泡沫产品和槽底产品过滤、烘干并称重,计算得到的产率即为回收率。

1.3 XPS 分析

将 1 g 矿物和 40 mL 蒸馏水在烧杯中混合形

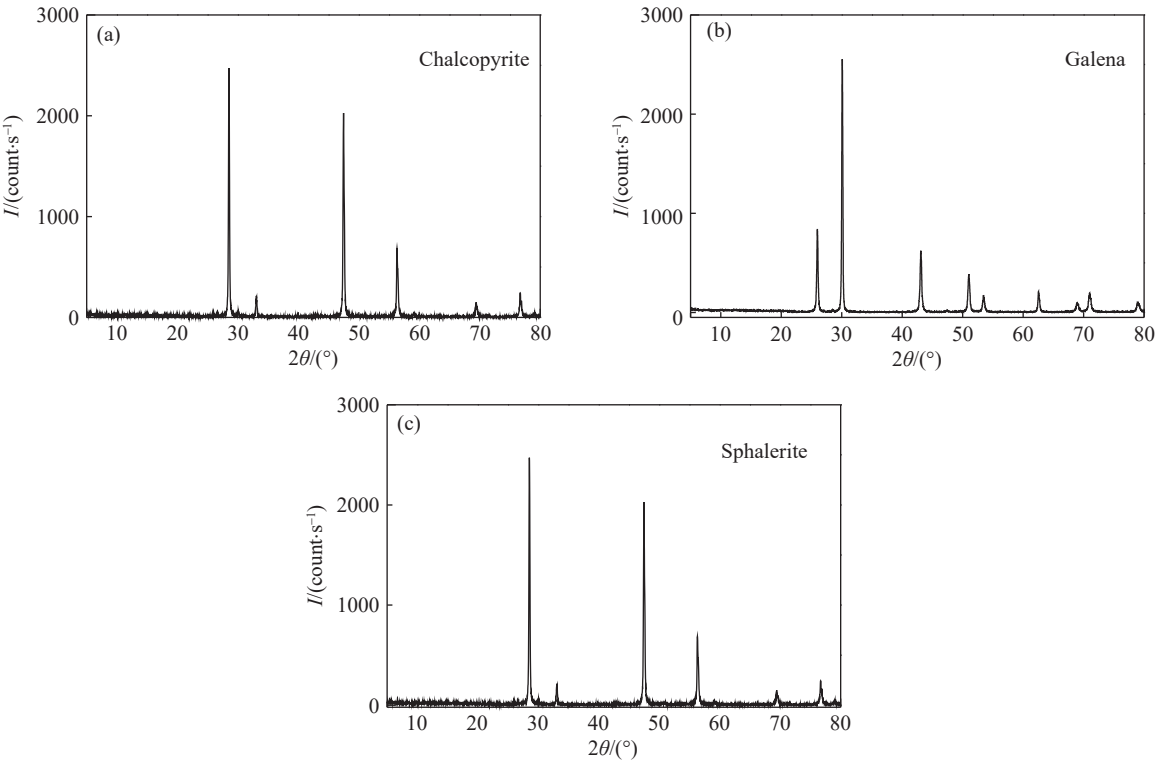


图 1 硫化矿物样品的 X 射线衍射图谱
Fig.1 XRD patterns of sulfide samples

表 1 硫化矿物样品的化学组成分析

Sample	Elemental mass concentration					Purity
	Cu	TFe	S	Zn	Pb	
Chalcopyrite	32.91	29.06	33.25	—	—	95.23
Galena	—	—	13.11	—	84.71	97.82
Sphalerite	—	—	31.56	64.38	—	95.95

成矿浆, 根据试验要求使用 NaOH 或 HCl 将矿浆 pH 调整为 7 并加入海藻酸钠搅拌使药剂吸附, 将药剂吸附后的矿浆过滤, 滤饼真空干燥并压成薄片后使用 K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪(美国 Thermo Fisher 公司生产)进行 XPS 分析。

1.4 吸附量实验

采用残余浓度法测量海藻酸钠在闪锌矿 (BET 多点法比表面积测试得到的比表面积为 $0.1550\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) 表面的吸附量, 溶液中海藻酸钠的含量用其所含有的总有机碳值 (TOC) 表示, 使用 varior TOC 分析仪测定不同浓度海藻酸钠对应的 TOC 含量。将 1 g 矿物和 40 mL 蒸馏水在烧杯中混合形成矿浆, 根据试验要求将矿浆 pH 调整为 7 并加入海藻酸钠搅拌使药剂吸附, 使用高速离心机将矿浆分离, 取上清液测定其中的 TOC 值, 根据已测定的不同浓度海藻酸钠对应的 TOC 含量得

出上清液中海藻酸钠的含量, 其与海藻酸钠加入量的差值即为吸附量。

2 结果与讨论

2.1 高锰酸钾对海藻酸钠抑制硫化矿浮选的影响

硫化矿浮选过程中常使用丁基黄药作捕收剂, 实验在以丁基黄药为捕收剂浮选体系下研究了海藻酸钠对黄铜矿、方铅矿和闪锌矿浮选的影响, 结果如图 2 所示。由图可知, 海藻酸钠对黄铜矿和方铅矿的浮选没有影响, 但对闪锌矿存在一定的抑制作用, 当添加的海藻酸钠的质量浓度 (即单位体积水溶液中所含药剂的质量) 为 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 闪锌矿回收率降低到 49%, 此后海藻酸钠用量再增加, 闪锌矿回收率不变。图 2 结果说明海藻酸钠对闪锌矿具有一定的抑制作用, 但无法完全抑制闪锌矿的浮选, 可见单独添加海藻酸钠难以实现闪锌矿和黄铜矿、方铅矿的浮选分离。

硫化矿浮选过程中通常存在氧化现象, 并对矿物可浮性造成一定影响, 故实验在丁基黄药捕收剂浮选体系下研究了高锰酸钾对黄铜矿、方铅矿和闪锌矿浮选行为的影响 (图 3)。由图可知, 高锰酸钾的用量对黄铜矿、方铅矿、闪锌矿的浮选有较大影响, 添加浓度为 $1.63\times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的高锰酸钾时, 黄铜矿、方铅矿和闪锌矿三者的浮选回收

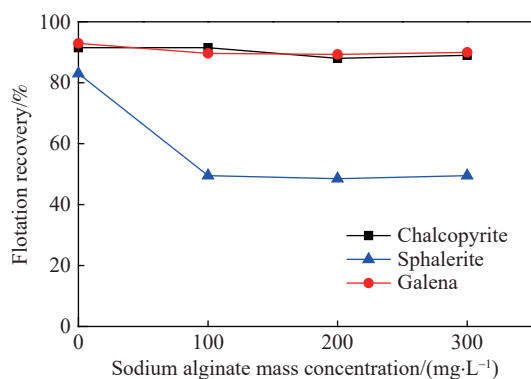


图2 海藻酸钠对硫化矿物浮选的影响 ($c(\text{PBX})=1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $c(\text{MIBC})=1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; pH 值为 7; c 为浓度)

Fig.2 Effect of sodium alginate dosage on the flotation of sulfides ($c(\text{PBX})=1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $c(\text{MIBC})=1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; pH is 7; c is molar concentration)

率均保持在 57% 以上, 抑制效果不显著; 随高锰酸钾用量的增大, 黄铜矿、方铅矿和闪锌矿三者的浮选回收率均显著下降, 这是由于过度氧化作用下硫化矿表面生成大量氧化物或者氢氧化物等亲水性物质。图 3 结果说明单独添加高锰酸钾也难以实现闪锌矿和黄铜矿、方铅矿浮选分离的目的。

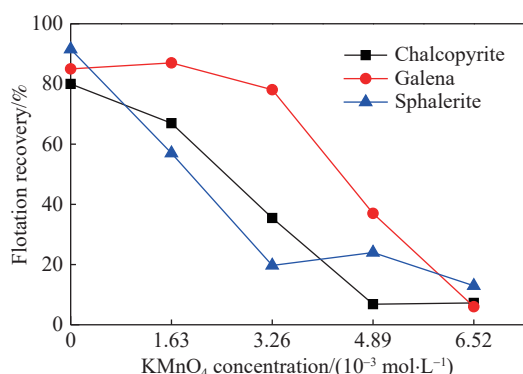


图3 高锰酸钾对硫化矿物浮选的影响 ($c(\text{PBX})=1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $c(\text{MIBC})=1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; pH 值为 7)

Fig.3 Effect of oxidizer dosage on the flotation of sulfides ($c(\text{PBX})=1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $c(\text{MIBC})=1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; pH is 7)

组合用药是浮选过程中实现矿物高效分离的一种常用方法, 为探索高锰酸钾和海藻酸钠组合使用对硫化矿物浮选的作用, 研究了预先添加浓度为 $1.63 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的高锰酸钾条件下海藻酸钠用量对黄铜矿、方铅矿和闪锌矿浮选行为的影响(图 4)。结果表明, 在高锰酸钾和海藻酸钠的共同作用下, 黄铜矿和方铅矿的浮选回收率尽管下降了将近 20%, 但仍然保持在 60% 以上, 受海藻酸钠用量的影响不显著; 不同的是, 在高锰酸钾对闪锌矿的预先氧化作用下, 添加质量浓度为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的海藻酸钠完全抑制了闪锌矿的浮选。可见, 高锰

酸钾可以强化海藻酸钠对闪锌矿的选择性抑制作用, 同时添加适量高锰酸钾和海藻酸钠可以实现闪锌矿和黄铜矿、方铅矿的浮选分离。

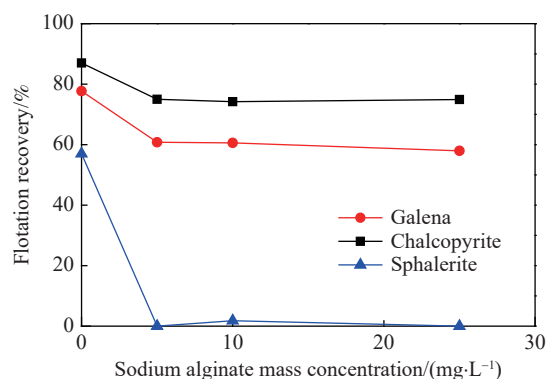
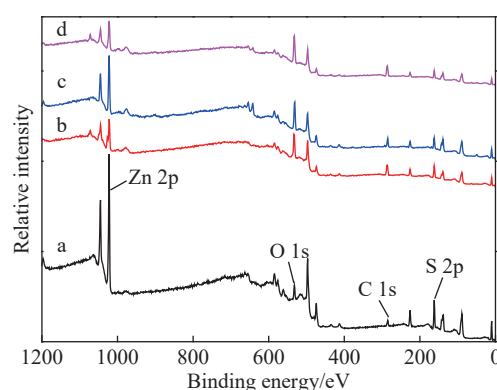


图4 高锰酸钾和海藻酸钠对硫化矿物浮选的影响 ($c(\text{PBX})=1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $c(\text{MIBC})=1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $c(\text{KMnO}_4)=1.63 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; pH 值为 7)

Fig.4 Effect of oxidizer and sodium alginate on the flotation of sulfides ($c(\text{PBX})=1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $c(\text{MIBC})=1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $c(\text{KMnO}_4)=1.63 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; pH is 7)

2.2 高锰酸钾强化海藻酸钠抑制闪锌矿浮选的作用机理

高分子有机抑制剂在矿物表面发生吸附是其发挥抑制作用的前提, 为了探明高锰酸钾强化海藻酸钠抑制闪锌矿浮选的作用机理, 使用 X 射线光电谱技术研究了有无高锰酸钾存在时海藻酸钠在闪锌矿表面的吸附行为。图 5 为不同药剂处理前后的闪锌矿表面的 XPS 全谱扫描图谱。



Note: a—sphalerite; b—sphalerite with sodium alginate; c—sphalerite with KMnO_4 ; d—sphalerite with KMnO_4 and sodium alginate.

图5 闪锌矿表面全谱扫描图谱

Fig.5 XPS spectra of sphalerite

表 2 是 XPS 分析测得的不同药剂作用前后闪锌矿表面元素的原子数分数。结合图 5 和表 2 结果可知, 药剂作用前后, 闪锌矿表面元素组成相同, 均为 C、O、S、Zn 等元素, 但元素含量存在显

著不同. 未经任何药剂处理的闪锌矿表面 Zn、S 元素的原子数分数分别为 36.46% 和 32.95%, 另外含有原子数分数分别为 14.40% 和 14.99% 的 C 元素和 O 元素, 其中 C 元素主要来源于测试时的有机污染物, O 元素主要来源于闪锌矿表面的自然氧化产物. 海藻酸钠单独作用后, 闪锌矿表面 Zn、S 元素的原子数分数分别降为 14.92% 和 15.70%, 而 C 元素和 O 元素的原子数分数分别增至 39.08% 和 30.30%, 说明海藻酸钠在闪锌矿表面发生了吸附, 这与浮选试验中海藻酸钠对闪锌矿存在一定的抑制作用结果一致. 高锰酸钾单独作用后的闪锌矿表面的元素含量也发生了明显的变化, 尤其是 O 元素的原子数分数从氧化前的 14.99% 增加为氧化后的 34.95%, 说明在高锰酸钾的作用下, 闪锌矿表面有大量氧化产物生成. 在此基础上添加海藻酸钠, O 元素的原子数分数继续增大至 37.56%, 而 Zn、S 元素的原子数分数分别降至 11.98% 和 11.65%. 可见, 高锰酸钾对闪锌矿的预先氧化作

用有利于增加海藻酸钠在闪锌矿表面的吸附量, 从而强化海藻酸钠对闪锌矿的抑制作用.

表 2 药剂作用前后闪锌矿表面元素的原子数分数
Table 2 Atomic content of elements on the surface of sphalerite before and after its interaction with reagents %

Sample	Zn 2p	S 2p	C 1s	O 1s
Sphalerite	36.46	32.95	14.40	14.99
Sphalerite+sodium alginate	14.92	15.70	39.08	30.30
Sphalerite+KMnO ₄	20.75	17.05	27.25	34.95
Sphalerite+KMnO ₄ +sodium alginate	11.98	11.65	38.82	37.56

研究表明, 多糖中的羧酸基团容易和矿物表面的阳离子质点发生化学键合, 产生化学吸附^[21], 据此推测海藻酸钠通过与闪锌矿表面的 Zn 元素发生作用而吸附. 由于氧化作用下的闪锌矿表面 Zn 元素存在多种化学状态, 为确定海藻酸钠在闪锌矿表面的吸附结合位点, 对闪锌矿表面 Zn 元素进行了 XPS 窄区扫描分析, 结果如图 6 所示.

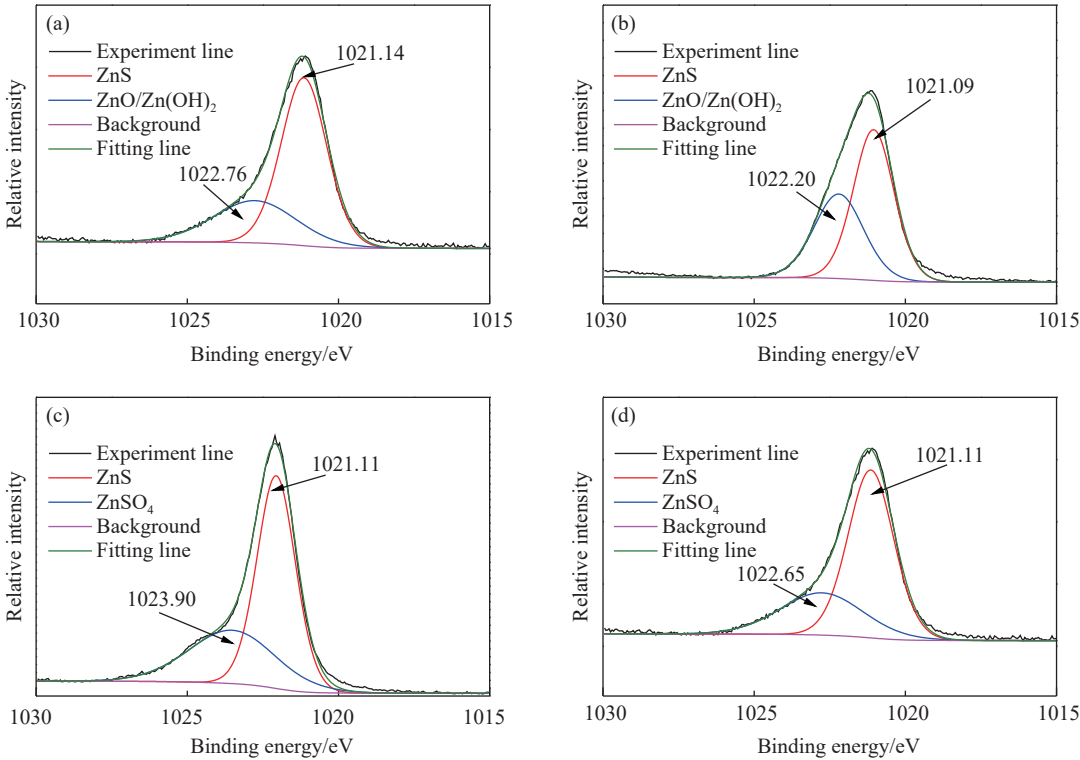


图 6 闪锌矿表面锌元素的窄区扫描谱图. (a) 闪锌矿; (b) 闪锌矿+海藻酸钠; (c) 闪锌矿+高锰酸钾; (d) 闪锌矿+高锰酸钾+海藻酸钠
Fig.6 Resolved narrow-scan Zn 2p spectra: (a) sphalerite; (b) sphalerite with sodium alginate; (c) sphalerite with KMnO₄; (d) sphalerite with KMnO₄ and sodium alginate

由图 6(a)可知, 添加药剂前, 闪锌矿 Zn 2p_{3/2} 窄区扫描谱图出现的特征峰位于 1021.14 eV 和 1022.76 eV 处, 分别为 ZnS 中 Zn 的特征峰和自然氧化产生的 Zn(OH)₂ 或 ZnO 中 Zn 的特征峰^[22-24]; 海藻酸钠作用后(图 6(b)), Zn 2p_{3/2} 轨道的 Zn 特

征峰分别位于 1021.09 eV 和 1022.20 eV, 可知未氧化的 Zn 的特征峰没有发生偏移, 而氧化了的 Zn 的特征峰发生了 0.56 eV 的偏移, 这表明海藻酸钠与闪锌矿表面自然氧化产生的氧化锌或氢氧化锌发生了化学吸附. 图 6(c)为添加高锰酸钾后闪

锌矿表面 Zn 元素的 XPS 窄区扫描谱图, 其中 1021.11 eV 处为未氧化 ZnS 中 Zn 的特征峰, 1023.90 eV 处为氧化产物 ZnSO_4 中 Zn 的特征峰^[23-25]; 高锰酸钾处理过的闪锌矿表面吸附海藻酸钠后(图 6(d)), 未氧化 ZnS 中 Zn 的特征峰没有发生偏移, 而氧化产物 ZnSO_4 中 Zn 的特征峰发生了明显的偏移: 由 1023.90 eV 处偏移至 1022.65 eV 处, 说明海藻酸钠与闪锌矿表面氧化产生的硫酸锌发生了化学吸附。

以上研究表明海藻酸钠与闪锌矿表面的氧化物发生了化学吸附, 为进一步揭示高锰酸钾对海藻酸钠在闪锌矿表面吸附行为的影响, 进行了吸附量测试实验, 结果如图 7 所示。图中结果表明, 不添加高锰酸钾时, 海藻酸钠在闪锌矿表面的吸附微弱, 尽管海藻酸钠吸附量随加入量的增加而增加, 但变化趋势缓慢; 当添加浓度为 $1.63 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的高锰酸钾时, 海藻酸钠在闪锌矿表面的吸附量显著增加, 且海藻酸钠吸附量随加入量增加而增加的趋势明显。说明高锰酸钾对闪锌矿的氧化作用有助于海藻酸钠在闪锌矿表面吸附, 这是高锰酸钾可以强化海藻酸钠抑制闪锌矿浮选的主要原因。

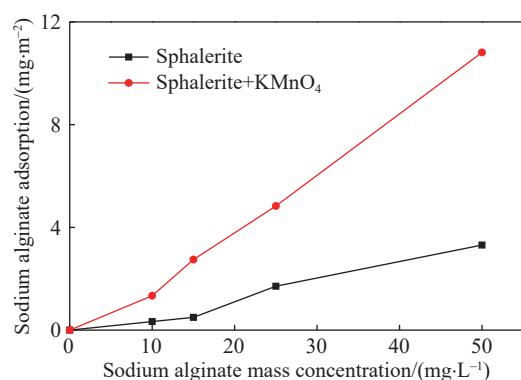


图 7 海藻酸钠在闪锌矿表面的吸附行为 ($c(\text{KMnO}_4) = 1.63 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; pH 值为 7)

Fig.7 Adsorption behavior of sodium alginate on sphalerite ($c(\text{KMnO}_4) = 1.63 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; pH is 7)

3 结论

本文研究了海藻酸钠对黄铜矿、方铅矿、闪锌矿三种硫化矿物浮选的影响, 考察了高锰酸钾强化海藻酸钠抑制闪锌矿浮选的作用机理, 结果表明:

(1) 海藻酸钠对黄铜矿和方铅矿没有抑制作用, 对闪锌矿具有一定的抑制作用, 但无法完全抑制闪锌矿的浮选。

(2) 低用量高锰酸钾对黄铜矿、方铅矿和闪锌矿浮选的抑制不显著, 过量高锰酸钾会同时抑制三种矿物。

(3) 高锰酸钾可以强化海藻酸钠对闪锌矿的抑制作用, 同时添加适量高锰酸钾和海藻酸钠可以完全抑制闪锌矿的浮选, 而对黄铜矿和方铅矿的影响较小, 因此实现闪锌矿与黄铜矿、方铅矿的分离。

(4) 海藻酸钠与闪锌矿表面氧化产生的氧化锌、氢氧化锌或硫酸锌等氧化物发生化学吸附, 而不与未氧化的闪锌矿表面发生吸附, 高锰酸钾对闪锌矿的氧化作用可以增加闪锌矿表面海藻酸钠的吸附量, 强化海藻酸钠对闪锌矿的抑制作用。

参 考 文 献

- [1] Yang R L. Analysis of current situation of lead and zinc mine resources development and suggestions for sustainable development in China. *Miner Resour*, 2018(1): 148
(杨荣林. 浅析我国铅锌矿资源开发现状及可持续发展建议. 矿产资源, 2018(1): 148)
- [2] Jia Y W. Experimental research on copper-lead flotation separation of a Cu-Pb-Zn sulfide ore in Yunnan. *Min Metall Eng*, 2009, 29(4): 47
(贾仰武. 云南某铜铅锌硫化矿铜铅分离浮选试验研究. 矿冶工程, 2009, 29(4): 47)
- [3] Wang M Y, Gao W, Wang L. Process mineralogy study on an Au polymetallic ore in Yunnan. *Nonferrous Met (Miner Process Sect)*, 2016(3): 1
(王明燕, 郜伟, 王玲. 云南某金多金属矿的工艺矿物学研究. 有色金属(选矿部分), 2016(3): 1)
- [4] Ran Y H, Xiao D S, Du J M, et al. Study on flotation test of a copper-lead-zinc polymetallic sulfide ore. *Mod Min*, 2019(4): 114
(冉银华, 肖东升, 杜建明, 等. 某铜铅锌多金属硫化矿浮选试验研究. 现代矿业, 2019(4): 114)
- [5] Jian S, Sun W, Hu Y H. Beneficiation technique for complex polymetallic sulfide ore from Inner Mongolia. *Min Metall Eng*, 2019, 39(4): 50
(简胜, 孙伟, 胡岳华. 内蒙古某复杂多金属硫化矿选矿技术研究. 矿冶工程, 2019, 39(4): 50)
- [6] Deng J S, Mao Y B, Wen S M, et al. New influence factor inducing difficulty in selective flotation separation of Cu-Zn mixed sulfide minerals. *Int J Miner Metall Mater*, 2015, 22(2): 111
- [7] Sun W, Su J F, Zhang G, et al. Separation of sulfide lead-zinc-silver ore under low alkalinity condition. *J Cent South Univ*, 2012, 19(8): 2307
- [8] Wang H, Wen S M, Han G, et al. Activation mechanism of lead ions in the flotation of sphalerite depressed with zinc sulfate. *Miner Eng*, 2020, 146: 106132
- [9] Sun W, Dong Y H, Zhang G. Application of sodium sulphide in

- the separation of lead-copper. *Met Mine*, 2010(10): 44
(孙伟, 董艳红, 张刚. 硫化钠在铜铅分离中的应用. 金属矿山, 2010(10): 44)
- [10] Shen W Z, Fornasiero D, Ralston J. Flotation of sphalerite and pyrite in the presence of sodium sulfite. *Int J Miner Process*, 2001, 63(1): 17
- [11] Xue C, Wei Z C. Reaction mechanism and research progress of depressants in sphalerite flotation. *Multipurpose Utiliz Miner Resour*, 2017(3): 38
(薛晨, 魏志聪. 闪锌矿抑制剂的作用机理及研究进展. 矿产综合利用, 2017(3): 38)
- [12] Laskowski J S, Liu Q, O'Connor C T. Current understanding of the mechanism of polysaccharide adsorption at the mineral/aqueous solution interface. *Int J Miner Process*, 2007, 84(1-4): 59
- [13] Qin W Q, Wei Q, Jiao F, et al. Utilization of polysaccharides as depressants for the flotation separation of copper/lead concentrate. *Int J Min Sci Technol*, 2013, 23(2): 179
- [14] Wang C T, Liu R Q, Khoso S A, et al. Combined inhibitory effect of calcium hypochlorite and dextrin on flotation behavior of pyrite and galena sulphides. *Miner Eng*, 2020, 150: 106274
- [15] Sarquis P E, Menendez - Aguado J M, Mahamud M M, et al. Tannins: The organic depressants alternative in selective flotation of sulfides. *J Clean Prod*, 2014, 84: 723
- [16] 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 Mol Liquids*, 2017, 231: 485
- [17] Liu R Z, Qin W Q, Jiao F, et al. Flotation separation of chalcopyrite from galena by sodium humate and ammonium persulfate. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2016, 26(1): 265
- [18] López-Valdivieso A, Lozano-Ledesma L A, Robledo-Cabrera A, et al. Carboxymethylcellulose (CMC) as PbS depressant in the processing of Pb-Cu bulk concentrates. Adsorption and floatability studies. *Miner Eng*, 2017, 112: 77
- [19] Chen W, Feng Q M, Zhang G F, et al. The effect of sodium alginate on the flotation separation of scheelite from calcite and fluorite. *Miner Eng*, 2017, 113: 1
- [20] Feng B, Zhang W P, Guo W, et al. Role and mechanism of combined collector and sodium alginate in flotation separation of scheelite and calcite. *Chin J Nonferrous Met*, 2019, 29(1): 203
(冯博, 张文谱, 郭蔚, 等. 组合捕收剂及海藻酸钠在白钨矿和方解石浮选分离中的作用及机理. 中国有色金属学报, 2019, 29(1): 203)
- [21] Jiao F, Dong L Y, Qin W Q, et al. Flotation separation of scheelite from calcite using pectin as depressant. *Miner Eng*, 2019, 136: 120
- [22] Skinner W M, Prestidge C A, Smart R S C. Irradiation effects during XPS studies of Cu(II) activation of zinc sulphide. *Surf Interface Anal*, 1996, 24(9): 620
- [23] 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 Cent South Univ Sci Technol*, 2020, 51(1): 1
(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. 中南大学学报 (自然科学版), 2020, 51(1): 1)
- [24] Feng B, Zhong C H, Zhang L Z, et al. Effect of surface oxidation on the depression of sphalerite by locust bean gum. *Miner Eng*, 2020, 146: 106142
- [25] Siriwardane R V, Poston J A. Interaction of H₂S with zinc titanate in the presence of H₂ and CO. *Appl Surf Sci*, 1990, 45(2): 131