doi: 10.20239/j.issn.1671-9492.2026.09.009

铅锌矿伴生银低碱浮选回收工艺研究与应用

陈代雄[1,2],胡 波[1,2],蔡冰冰[1,2],杨建文[1,2],赵俊峰[1,2],刘梦飞[1,2],戴明钊[1,2]
(1. 湖南有色金属研究院有限责任公司,长沙 410100;
2. 复杂铜铅锌共伴生资源综合利用湖南省重点实验室,长沙 410100)

摘 要:我国铅锌矿资源储量丰富,伴生银作为兼具高经济价值与战略意义的稀贵金属,其高效回收是铅锌多金属矿资源综合利用的核心方向。传统铅锌浮选工艺普遍采用高碱石灰-硫酸锌抑制体系,存在锌矿物过度抑制、银矿物流失严重、药剂消耗量大、分选选择性差等问题,造成伴生银回收率偏低,制约资源综合利用效率提升。针对上述技术问题,本文围绕低碱环境下铅锌高效分选与伴生银协同回收进行系统研究,开发以硫酸锌-亚硫酸钠为核心(质量比5.5∶4.5)的新型锌硫抑制剂体系,配套研发出甲苯基二硫代次磷酸盐(DTPI,$C_7H_9O_2PS_2Na$)及其组合捕收剂,成功替代传统硫氮、黄药等常规浮选药剂。采用密度泛函理论(DFT)、X射线衍射(XRD)、X射线光电子能谱(XPS)等测试手段揭示该工艺的微观作用机理。工业应用结果表明,该低碱浮选工艺能够显著改善铅、锌、银矿物浮选行为,有效缓解矿浆高碱度对银矿物的负面影响;伴生银回收率提升7~12个百分点,铅回收率提升2~3个百分点,锌回收率维持稳定或略有上升。该工艺已在国内宝山铅锌矿、蒙古国乌兰铅锌银矿等多家矿山完成工业化推广;应用后石灰用量减少70%以上,总药剂成本降低10%~15%,浮选废水处理难度显著下降,可为我国铅锌多金属矿资源高效利用及伴生稀贵金属综合回收提供可靠技术支撑。

关键词:铅锌矿;伴生银;低碱浮选;硫酸锌-亚硫酸钠;甲苯基二硫代次磷酸盐(DTPI);组合捕收剂
中图分类号:TD923;TD952 **文献标志码**:A **文章编号**:1671-9492(2026)09-0081-09

Study and Application on Low-alkali Flotation Recovery of Associated Silver from Lead-Zinc Ore

Chen Daixiong[1,2], Hu Bo[1,2], Cai Bingbing[1,2], Yang Jianwen[1,2],
Zhao Junfeng[1,2], Liu Mengfei[1,2], Dai Mingzhao[1,2]
(1. Hunan Research Institute of Non-Ferrous Metals Co., Ltd., Changsha 410100, China;
2. Hunan Provincial Key Laboratory for Comprehensive Utilization of Complex Copper-Lead-Zinc Associated Metal Resources, Changsha 410100, China)

Abstract: China is rich in lead-zinc ore resources. As a rare-precious metal with high economic value and strategic significance, associated silver′s efficient recovery represents a core orientation for the comprehensive utilization of lead-zinc polymetallic ore resources. The conventional lead-zinc flotation process generally adopts a high-alkali lime-zinc sulfate inhibition system, which brings about excessive inhibition of zinc minerals, serious loss of silver minerals, large reagent consumption and poor separation selectivity. These problems result in low recovery of associated silver and limit the comprehensive utilization efficiency of resources. Aiming at the above-mentioned technical bottlenecks, systematic research on efficient lead-zinc separation and synergistic recovery of associated silver under low-alkali conditions was carried out in this work. A novel zinc-sulfur depressant system with zinc sulfate-sodium sulfite as the core (mass ratio 5.5∶4.5) was developed. Meanwhile, p-tolyl dithiophosphinate (DTPI, $C_7H_9O_2PS_2Na$) and its combined collector were developed, which successfully replaced conventional reagents such as thionocarbamate and xanthate. Techniques including density functional theory (DFT), X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were employed to reveal the micro-action mechanism of the proposed process. Industrial application results demonstrate that this low-alkali flotation process can significantly improve the

收稿日期:2026-04-09
基金项目:国家重点研发计划项目(2022YFC2904503)
作者简介:陈代雄(1963—),男,湖南邵阳人,博士,教授级高级工程师,主要从事选矿工艺技术及理论研究。

flotation performance of lead, zinc and silver minerals, and effectively mitigate the negative influence of high slurry alkalinity on silver minerals. The recovery of associated silver is increased by 7—12 percentage points, lead recovery rises by 2—3 percentage points, and zinc recovery remains stable or slightly increases. This process has been industrially popularized in many mines including Baoshan Lead-Zinc Mine in China and Ulan Lead-Zinc-Silver Mine in Mongolia. After industrial application, lime dosage is reduced by more than 70%, total reagent cost decreases by 10%—15%, and the difficulty of flotation-wastewater treatment is greatly reduced. It provides reliable technical support for the efficient utilization of lead-zinc polymetallic ore resources and comprehensive recovery of associated rare-precious metals in China.

Key words: lead-zinc ore; associated silver; low-alkali flotation; zinc sulfate-sodium sulfite; p-tolyl dithiophosphinate (DTPI); combined collector

铅锌矿是我国重要的战略性矿产资源，广泛应用于冶金、化工、电子、建材等国民经济关键领域。我国铅锌矿资源具有多金属共生、伴生组分复杂、嵌布粒度细、矿物间可浮性差异较小的特点，伴生银是其中经济价值最高的稀贵金属之一，绝大多数银资源以伴生形式赋存于铅锌硫化矿中。据不完全统计，我国伴生银储量占银总储量70%以上，铅锌选矿产出的银精矿已经成为国内白银生产的主要来源[1]。因此，提高铅锌矿伴生银综合回收率，对提升矿山经济效益、促进稀贵金属资源高效利用、实现矿业绿色可持续发展具有十分重要的现实意义。

长期以来，国内铅锌浮选生产大多采用高碱工艺流程，利用石灰抑制黄铁矿，采用石灰-硫酸锌组合体系实现锌矿物的抑制分选。该工艺在铅锌分选生产中具备一定运行稳定性，但存在显著技术弊端：一是高碱矿浆环境(pH>11)会严重削弱银矿物与铅矿物的浮选活性，造成银元素大量流失进入尾矿；二是石灰添加量过大易造成矿浆黏度升高、泡沫发黏，最终导致精矿品位下降；三是传统黄药、硫氮类捕收剂分选选择性不足，难以实现铅、锌、银矿物的高效分离；四是高碱工艺排出的选矿废水pH值偏高，后续处理难度大，矿山环保压力持续增加[2-3]。随着国内铅锌矿石资源不断趋向贫、细、杂，传统高碱浮选工艺已经难以满足现代矿山高效回收、节能降本、绿色环保的生产需求，开发低碱、高效、环境友好的浮选技术，成为铅锌矿伴生银回收领域亟待解决的研究课题。

低碱浮选工艺凭借药剂制度温和、分选选择性高、对伴生贵金属友好等优势，逐步成为铅锌多金属矿分选技术的重要发展方向[4-5]。该技术通过优化抑制剂体系与捕收剂结构，在弱碱性或中性矿浆条件下实现锌、硫矿物的有效抑制，同时完成铅银矿物的高效回收，从根源上缓解高碱环境对银矿物的强抑制作用。国外研究人员围绕低碱浮选药剂开发、矿物界面作用机理等方面开展了大量工作，取得了一系列研究成果[6-7]。国内湖南有色金属研究院陈代雄研究团队长期开展铅锌低碱浮选技术攻关，在药剂体系构建、工艺流程优化及工业落地方面取得突破性进展，开发具有自主知识产权的低碱伴生银协同回收技术，弥补了国内低碱浮选技术在伴生银协同回收上的短板，为提升我国铅锌矿资源综合利用水平提供核心技术支撑。

本文针对传统高碱浮选工艺存在的伴生银回收率低等技术难题，开展低碱条件下铅锌高效分选与伴生银协同回收系统研究，开发新型复合抑制剂与高选择性组合捕收剂，结合条件试验、闭路浮选试验确定工艺参数；借助DFT、XRD、XPS等检测手段揭示药剂与矿物之间的微观作用机理，并开展多矿山工业应用验证，为复杂铅锌多金属矿伴生银的高效回收提供技术参考。

1 铅锌矿伴生银赋存状态与浮选难点

1.1 伴生银的赋存特征

铅锌矿中伴生银赋存形式复杂，主要分为独立银矿物、类质同象、微细粒包裹体3种类型。独立银矿物主要包含辉银矿、角银矿、深红银矿、淡红银矿、硫锑银矿等，大多与方铅矿、闪锌矿、黄铁矿紧密共生；部分银以离子形式进入方铅矿晶格，形成银-铅固溶体；还有大量银以微细粒至超微细粒(<20 μm)包裹在铅锌硫化矿或脉石矿物内部，难以实现矿物单体解离[6]。

相关研究表明，伴生银的赋存状态直接决定其回收难易程度，微细粒包裹型银矿物一直是行业技术难题。银矿物粒度细小、嵌布关系复杂，且可浮性与方铅矿相近，采用传统高碱浮选工艺很难实现伴生银的高效回收。

1.2　传统高碱工艺的技术缺陷

传统铅锌浮选采用石灰-硫酸锌高碱抑制体系，在实际生产中暴露出多重技术与生产问题，主要缺陷如下：

1）银矿物浮选活性被强烈抑制。高碱环境中银矿物表面易生成亲水氧化层，辉银矿（Ag_2S）发生水解反应生成亲水的$Ag(OH)_2^-$，直接造成银矿物可浮性大幅下降，银回收率偏低。

2）矿浆分选环境恶化。石灰过量添加使矿浆pH＞11，造成泡沫结构不稳定，精矿夹杂大量杂质，铅、锌精矿品位降低。

3）分选抑制效果有限。单一硫酸锌的抑制能力不足，锌硫分离效果差；传统捕收剂难以兼顾铅、银同步回收。

4）生产成本与环保压力突出。药剂消耗量大，选矿成本高；浮选废水pH值偏高，废水处理难度大，难以适配绿色矿山发展要求[8-9]。

上述问题既限制伴生银回收率提升，同时影响铅锌主金属回收指标与精矿产品质量，因此研发低碱高效分选工艺，是突破现有生产瓶颈的关键。

2　低碱浮选工艺技术体系研究

湖南有色金属研究院团队针对传统高碱浮选工艺存在的技术缺陷，围绕浮选药剂、工艺流程与微观机理开展系统研究，构建以新型锌-硫抑制剂与高选择性组合捕收剂为核心的低碱浮选技术体系，实现铅、锌、银矿物高效协同回收，相关技术指标达到国际先进水平，弥补了国内低碱浮选技术在伴生银协同回收方面的短板[10]。

2.1　低碱锌-硫抑制剂体系开发

针对传统石灰-硫酸锌的抑制思路局限，本研究开发以硫酸锌-亚硫酸钠（质量比5.5∶4.5）为核心的新型锌-硫高效抑制剂体系。该体系在低碱条件（pH=8.5～9.5）下可选择性作用于闪锌矿、黄铁矿表面，生成亲水性薄膜，实现锌硫矿物的有效抑制，同时不会破坏方铅矿与银矿物的浮选活性[9]。与国外同类抑制剂体系对比，该体系具备成本低廉、抑制效果稳定、环境友好的优势，无需添加价格昂贵的有机抑制剂[11]。

试验矿样选用湖南宝山铅锌银矿原矿，原矿品位Pb 4.81%、Zn 7.13%、Ag 102.1 g/t。保持硫酸锌与亚硫酸钠质量比5.5∶4.5不变，进行抑制剂总用量条件试验，试验流程见图1，试验结果见图2。由图2可知，随着抑制剂总用量增加，锌矿物上浮率

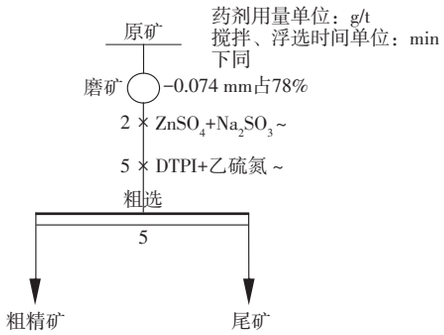


图1　低碱浮选试验流程

Fig. 1　Flowsheet of low alkali flotation tests

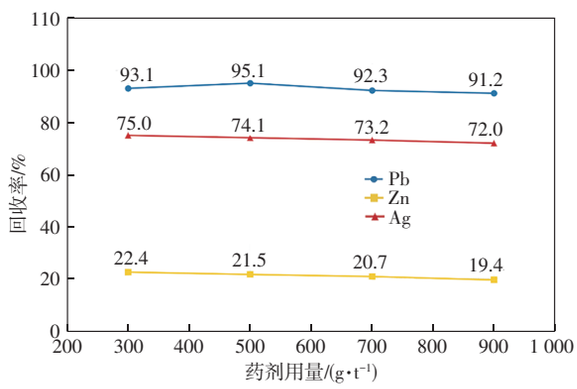


图2　硫酸锌+亚硫酸钠用量对Pb、Zn、Ag回收率的影响

Fig. 2　Effects of zinc sulfate+sodium sulfite dosage on recoveries of lead, zinc and silver

快速降低；当抑制剂总用量为400～600 g/t时，锌上浮率趋于稳定且低于5%，锌硫矿物得到有效抑制，铅回收率始终维持在94%以上，波动很小，说明该抑制剂体系对铅矿物几乎无抑制作用，可以实现铅锌选择性分离。综合确定抑制剂最佳总用量为500 g/t，其中硫酸锌用量为275 g/t，亚硫酸钠用量为225 g/t。

2.2　高选择性组合捕收剂与pH值优化

为匹配低碱浮选环境，研发甲苯基二硫代次磷酸盐（DTPI，$C_7H_9O_2PS_2Na$）及其组合捕收剂，替代传统硫氮、黄药类捕收药剂。该药剂相较于国外同类产品，对铅、银矿物选择性更强，在低碱矿浆中稳定性更优[12]。

固定抑制剂总用量500 g/t，采用一次粗选流程，进行矿浆pH条件试验，考察pH值对铅、银矿物回收效果的影响，试验流程同图1，试验结果见图3。由图3可知，DTPI组合捕收剂在弱碱性区间pH=8.5～9.5浮选效果最优，铅回收率最高达到95.4%，银回收率最高达到82.3%；当pH＞10.0后，随着矿浆碱度继续升高，银回收率显著下降；当

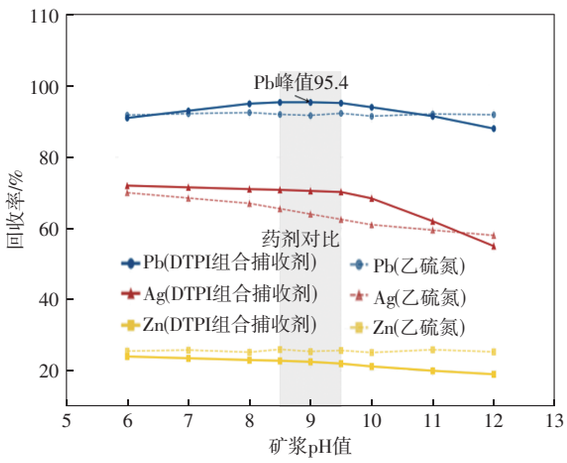


图3 不同捕收剂下矿浆pH值对Pb、Ag回收率的影响

Fig. 3 Effects of pulp pH value on recoveries of lead and silver under different conectors

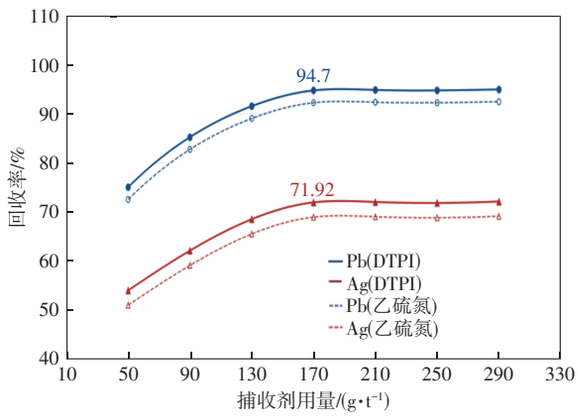


图4 DTPI与乙硫氮用量对Pb、Ag回收率的影响

Fig. 4 Effects of DTPI and DDTC dosage on recoveries of lead and silver

pH=12时银回收率下降至65%以下。试验结果印证低碱环境是伴生银高效回收的必要条件，由此确定矿浆最优pH值为8.5～9.5。

2.3 DTPI组合捕收剂用量优化试验

固定矿浆pH=9.0、抑制剂总用量500 g/t(硫酸锌275 g/t+亚硫酸钠225 g/t)，进行DTPI组合捕收剂用量试验，试验流程同图1，试验结果见图4。由图4可知，随着捕收剂用量增加，铅、银回收率先升高后趋于平稳；当捕收剂用量达到120 g/t时，铅回收率为94.8%，银回收率为81.5%；继续增加捕收剂用量，铅、银回收率提高幅度不明显，但锌矿物上浮率有所增加。综合考虑，确定DTPI组合捕收剂最佳用量为120 g/t。

2.4 低碱浮选工艺流程优化

基于上述单因素条件试验结果，以低碱环境下铅锌高效分选、伴生银协同回收为目标，进行浮选闭路试验，优化得到一次快浮—粗选→四次精选→两次扫选的低碱浮选工艺流程，见图5。原矿磨矿

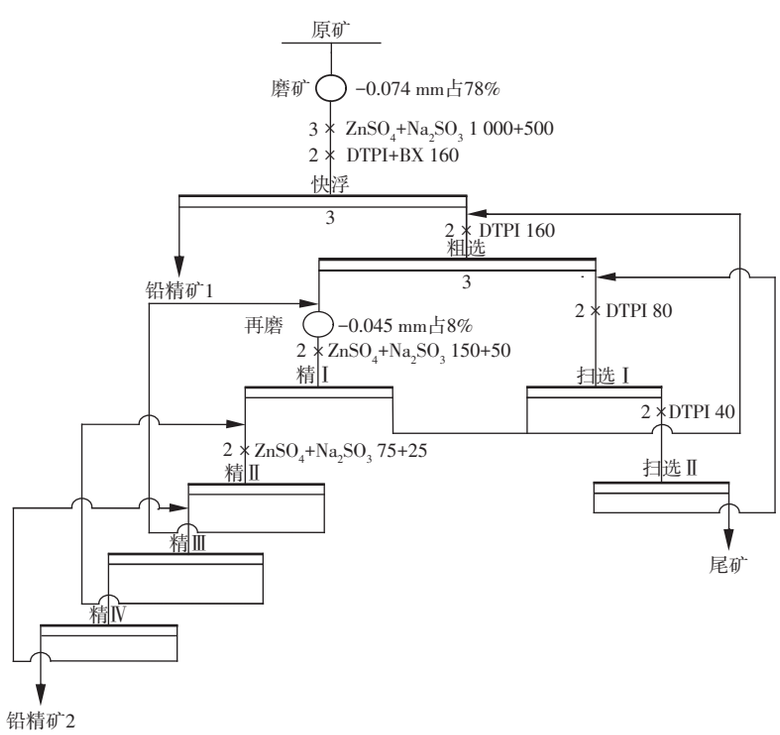


图5 湖南宝山铅锌银矿低碱浮选工艺闭路试验流程

Fig. 5 Flowsheet of low-alkali flotation locked-cycle tests on Baoshan lead-zinc-silver ore in Hunan

至－0.074 mm占75%；调浆控制矿浆pH=9.0；添加硫酸锌-亚硫酸钠组合抑制剂500 g/t，再添加DTPI组合捕收剂120 g/t；经一次快浮＋一次粗选作业得到粗精矿；粗精矿进入四次精选得到铅精矿；粗尾矿开展两次扫选，扫选精矿依次返回上一作业；浮选铅之后再依次进行选锌、选硫作业，最终产出尾矿、锌精矿、硫精矿。

湖南宝山铅锌银矿低碱工艺浮选闭路试验结果见表1。由表1可知，低碱浮选工艺可实现铅锌银高效分选回收，铅精矿品位为55.07%，铅回收率为94.75%；银在铅精矿中高度富集，银品位达到997.11 g/t，银总回收率为80.18%；锌精矿品位52.62%，锌回收率92.03%，全部指标优于传统高碱工艺。

3　低碱浮选工艺提高伴生银回收率的机理分析

本研究从矿浆化学环境调控、抑制剂协同作用、捕收剂选择性吸附三个角度阐释铅锌银高效分选机制，结合密度泛函理论(DFT)、X射线衍射(XRD)、X射线光电子能谱(XPS)等微观测试手段，揭示工艺内在作用机理，为该技术的工业化推广提供理论支撑。

3.1　矿浆化学环境优化机理

低碱浮选体系通过降低矿浆OH^-浓度，抑制辉银矿水解反应，同时调控银矿物表面电化学状态，维持矿物表面疏水特性。在高碱环境(pH＞11)、浮选空气的作用下，辉银矿发生水解：

$$Ag_2S+4OH^-\rightarrow 2Ag(OH)_2^-+S^{2-}$$

生成亲水$Ag(OH)_2^-$吸附于矿物表面，造成辉银矿可浮性急剧下降。本工艺将矿浆pH值控制在8.5～9.5，降低OH^-浓度，可有效抑制该水解反应。

结合Zeta电位与电化学分析，低碱条件银矿物表面电位维持－20～－30 mV疏水区间；同时抑制黄铁矿氧化[13]，减少矿浆中Fe^{3+}等氧化性离子生成，缓解银矿物表面氧化，保护银矿物天然可浮性，构建有利于银矿物浮选的化学-电化学环境。

3.2　硫酸锌-亚硫酸钠抑制剂协同作用机理

硫酸锌-亚硫酸钠复合抑制剂依靠溶液化学平衡调控与矿物表面电化学行为协同，选择性抑制闪锌矿、黄铁矿，而几乎不干扰方铅矿与银矿物的浮选。低碱矿浆环境下，硫酸锌发生水解反应：

$$ZnSO_4+2H_2O\rightleftharpoons Zn(OH)_2\downarrow+H_2SO_4 \quad (1)$$

$$Zn^{2+}+2OH^-\rightleftharpoons Zn(OH)_2\text{胶体} \quad (2)$$

水解生成带正电的$Zn(OH)_2$胶体，选择性吸附在带负电的闪锌矿、黄铁矿表面，形成致密亲水薄膜，阻碍捕收剂在锌硫矿物表面吸附。

亚硫酸钠在矿浆中兼具还原与络合双重效应。一方面可还原清除闪锌矿、黄铁矿表面的氧化膜，消除氧化产物对矿物的活化；另一方面溶液中的SO_3^{2-}可与矿浆中Pb^{2+}、Cu^{2+}形成稳定络合物，消除重金属离子对闪锌矿的活化作用，强化抑制效果[14-15]。电化学层面，亚硫酸钠降低矿浆氧化还原电位，抑制闪锌矿、黄铁矿的阳极氧化反应，减少矿物表面活性位点。

硫酸锌水解产物与亚硫酸钠形成电位协同抑制效应，实现对锌硫矿物的高效抑制[16]；该体系在方铅矿、银矿物表面吸附量极低，不会破坏铅-银矿物表面疏水性，实现“抑锌硫、浮铅银”的分选目标。

3.3　甲苯二硫代次磷酸盐组合捕收剂强化回收机理

采用密度泛函理论DFT(计算基组GGA-PBE；晶胞模型选取方铅矿(111)面、辉银矿(100)面、闪锌矿(110)面、黄铁矿(100)面)结合溶液化学，阐明DTPI捕收剂的选择性回收机理：DTPI与铅、银矿物发生强化学吸附，与闪锌矿、黄铁矿仅发生弱物理吸附。

DFT吸附能计算结果表明，DTPI在方铅矿表面吸附能－58.6～－62.3 kJ/mol，在辉银矿表面吸附能－60.2～－63.8 kJ/mol，属于强化学吸附；DTPI在闪锌矿、黄铁矿表面吸附能分别为－22.1～－25.7 kJ/mol、－18.9～－21.5 kJ/mol，为弱物理吸附。吸附能负值越大代表吸附作用越稳定，其本质

表1　湖南宝山铅锌银矿低碱浮选工艺闭路试验结果

Table 1　Results of low-alkali flotation locked-cycle tests on Baoshan lead-zinc-silver ore in Hunan　/%

产品名称	产率	品位			回收率		
		Pb	Zn	Ag[1)]	Pb	Zn	Ag
铅精矿	8.21	55.07	2.52	997.11	94.75	2.90	80.18
锌精矿	12.47	0.55	52.62	77.31	1.43	92.03	9.44
硫精矿	11.47	0.62	0.53	40.08	1.48	0.85	4.50
尾矿	67.85	0.17	0.44	8.85	2.34	4.16	5.88
原矿	100.0	4.81	7.13	102.10	100.0	100.0	100.0

注：1)单位为g/t。

为DTPI分子中P═S、P—S极性基团与铅、银离子轨道重叠程度更高，成键作用更强[17]。

从溶液化学角度来看，pH═8.5～9.5低碱矿浆中DTPI主要以阴离子形式存在。DTPI阴离子能够与Pb^{2+}、Ag^{+}形成稳定性高的螯合物，在铅银矿物表面构建疏水吸附层；而DTPI与Zn^{2+}、Fe^{2+}/Fe^{3+}形成的络合物稳定常数很低，很难在锌硫矿物表面固着。铅银矿物表面与DTPI阴离子同时存在静电引力与化学螯合双重作用，吸附稳定性高；闪锌矿、黄铁矿表面负电位更高，与DTPI阴离子静电排斥作用明显，仅发生易脱附的微弱物理吸附。

组合捕收剂可与DTPI产生协同效应，填补DTPI吸附空位，形成更为致密的疏水吸附膜，有利于提升＜20 μm微细粒银矿物的浮选回收率。

3.4 矿物界面表征与机理验证

借助XRD、XPS测试，从物相、矿物表面元素化学态层面验证低碱浮选工艺分选机理。

XRD物相分析图谱(图6)表明，矿石中主要金属矿物为方铅矿、闪锌矿、黄铁矿以及银矿物；银矿物大多与方铅矿紧密共生，为铅银同步回收提供物相基础[18]。

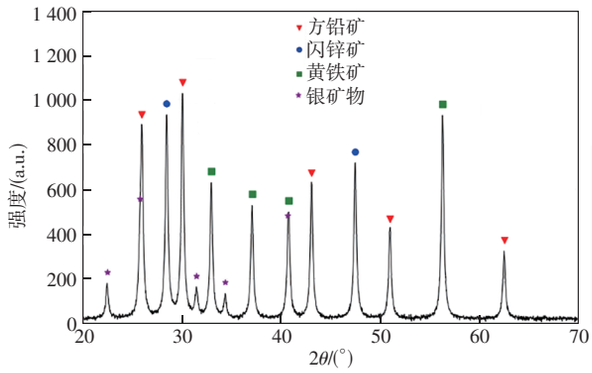


图6 矿石XRD物相分析图谱

Fig. 6 XRD pattern for phase analysis of the ore

XPS精细谱(图7)对低碱处理、低碱＋DTPI捕收剂处理后的方铅矿表面进行对比测试，测试结果见表2。由表2可知，仅做低碱处理的方铅矿表面未检测到P的特征峰；经过低碱＋DTPI处理之后，P 2p出现132.6～133.0 eV特征峰，证明DTPI在矿物表面发生吸附；S 2p出现162.2～162.8 eV新特征峰，证实生成Pb—S—P化学键；Pb $4f_{7/2}$轨道结合能正向位移约1.0 eV，进一步说明DTPI和方铅矿表面铅位点形成稳定螯合产物。同时在锌硫矿物表面检测到

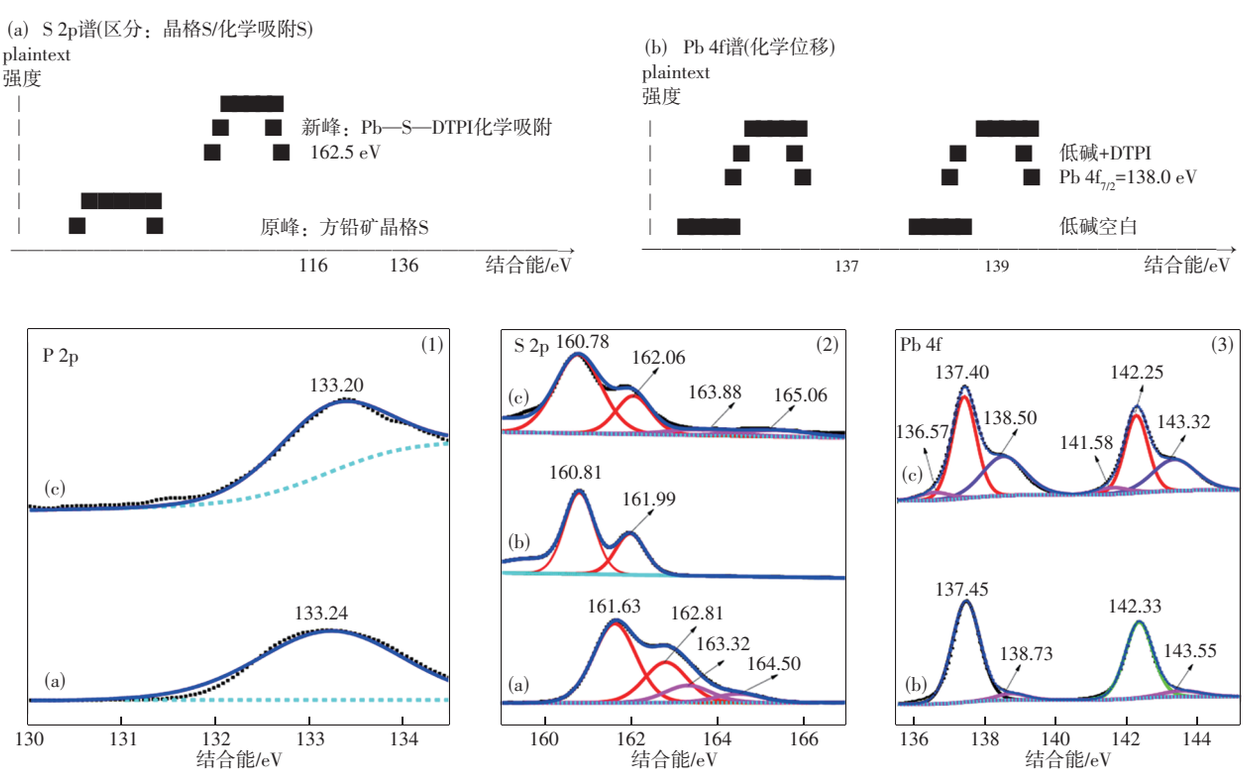


图7 矿物表面XPS精细谱对比

Fig. 7 Comparison of fine XPS spectra of mineral surfaces

表 2　方铅矿表面 XPS 测试结果

Table 2　XPS test results of galena surface

轨道	低碱处理/eV	低碱＋DTPI/eV	化学吸附判据
P 2p	无峰	132.6～133.0	出现捕收剂特征峰
S 2p	160.8～161.2	162.2～162.8	生成Pb－S－P化学键
Pb $4f_{7/2}$	136.9～137.1	137.8～138.2	正向位移(1.0 eV)

$Zn(OH)_2$亲水化合物，证实复合抑制剂的抑制作用，微观表征结果印证了前述药剂作用机理[19]。

4　工业应用效果

基于实验室系统研究成果，该低碱浮选工艺先后在国内宝山铅锌矿、紫金洛宁华泰铅锌矿，以及蒙古国乌兰铅锌银矿、越南河江铅锌矿等多家矿山完成工业化应用验证。工业生产运行稳定，工艺指标可控，在资源回收、生产成本、环境保护等方面均取得显著成效，获得良好的经济效益与社会效益。

4.1　核心技术指标提升

工业现场实测数据表明，相较于传统高碱浮选工艺，低碱浮选工艺可实现铅-锌-银协同高效回收：伴生银回收率提升7～12个百分点，其中宝山铅锌矿银回收率由68.5%提升至80.2%，蒙古国乌兰铅锌银矿银回收率由66.3%提升至74.5%，紫金洛宁华泰铅锌矿银回收率由72.5%提升至85.0%；铅回收率同步提升2～3个百分点；锌回收率维持原有水平或小幅波动(波动范围±0.5%)。工业生产条件下，铅精矿品位可达55%以上，锌精矿品位可达52%以上，产品品质达到行业优质精矿标准，能够满足后续冶炼工艺的入料要求。

选取宝山铅锌矿开展为期6个月长期运行监测，在原矿品位存在波动(Pb 4.5%～5.0%、Zn 6.8%～7.5%、Ag 95～105 g/t)的生产条件下，铅回收率稳定在92%～93%，银回收率稳定在79%～81%，指标无明显起伏，表明该工艺对原矿性质波动适应性强，适合复杂铅锌矿的连续工业化生产。其余应用矿山暂未开展长周期系统监测，相关长期运行数据有待进一步积累。

4.2　生产成本显著降低

药剂制度优化带来直接的成本下降：石灰消耗量减少70%以上；DTPI组合捕收剂替代传统硫氮、黄药类药剂后，总药剂成本降低10%～15%。

矿浆碱度降低、矿浆黏度下降，浮选泡沫状态得到改善，浮选作业整体生产效率提升10%以上；精矿脱水难度降低，选厂生产能耗下降约5%，进一步压缩生产运行成本。

4.3　环保效益大幅改善

采用低碱工艺后，选矿废水pH由原来11～12降至8.5～9.5，不再需要添加大量酸进行中和处理，废水处理成本降低30%以上，外排废水可稳定满足《有色金属工业水污染排放标准》(GB 25466—2010)的排放要求。

石灰添加量大幅削减，浮选尾矿渣产生量降低约8%；尾矿理化性质稳定，二次污染风险小，符合绿色矿山固废处置相关要求。

5　低碱工艺的技术优势与推广价值

5.1　核心技术优势

对比传统高碱浮选工艺以及国内外同类低碱浮选技术，本成套工艺具备如下核心优势。

1)资源回收效率高。攻克传统高碱体系对银矿物强抑制的技术瓶颈，伴生银回收率提升7～12个百分点，铅回收率同步提高，实现铅、锌、银多金属协同回收，有效提高矿产资源综合利用率。

2)药剂制度绿色高效。开发硫酸锌-亚硫酸钠复合抑制剂体系与DTPI组合捕收剂，替代氰化物、硫氮、黄药等传统药剂，药剂用量低、分选选择性强，药剂环境友好，降低选矿过程的污染风险。

3)矿石适应性广。适用于品位偏低、矿物细粒嵌布、多金属共生复杂铅锌矿石，对原矿品位波动具备较好的耐受能力，工业现场长期运行稳定性良好。

4)兼顾经济效益与环保效益。总药剂成本下降10%～15%，浮选作业生产效率得到提升；同时大幅降低选矿废水、尾矿固废的处理成本，契合绿色矿山建设发展方向。

5)理论基础扎实，创新性强。借助DFT理论计算、XRD、XPS微观表征手段，阐明低碱条件下铅锌银浮选界面作用机理，形成具有自主知识产权的成套技术。该工艺兼具分选高效、环境友好、运行成本低、矿石适应性强等优势，契合绿色矿山与矿产资源高效利用的发展方向，具备国内乃至海外推广应用的技术与产业基础，为铅锌矿伴生稀贵金属绿色高效回收开辟新的技术途径。

5.2　推广应用价值

行业内部推广：我国铅锌矿伴生银资源分布广泛，国内现有铅锌选矿厂超过200家。该工艺既适用于现有选矿厂的技术改造，也可用于新建矿山的工艺流程设计，能够推动国内铅锌选矿行业朝着高效节能、环境友好、高资源回收率方向转型升级。经行业估算，若在全行业大范围推广，每年可新增白银产量

超千吨，可创造新增经济效益超50亿元。

跨矿种借鉴价值：本研究建立的复合抑制剂研发思路、高选择性捕收剂开发方法以及低碱分选理念，对铜、锡、锑等多金属硫化矿中伴生金、银、铂、钯等稀贵金属的回收具有重要借鉴意义，具备向其他多金属矿种拓展应用的潜力。

国际推广价值：该工艺矿石适应性强、综合成本优于国外部分同类技术，可向蒙古国、东南亚、非洲等铅锌矿产资源富集地区推广输出，提升我国铅锌选矿技术的国际竞争力，为全球复杂多金属矿山伴生稀贵金属高效回收提供中国技术方案[19]。

6 结论与展望

6.1 研究结论

1)传统石灰-硫酸锌高碱浮选工艺，高碱环境强烈抑制银矿物浮选活性，造成银矿物大量流失，同时存在矿浆分选环境恶化、药剂分选选择性差等问题，是铅锌矿伴生银回收率偏低的主要原因；采用低碱浮选技术是解决该问题的有效途径。

2)本研究构建硫酸锌-亚硫酸钠(质量比5.5∶4.5)锌-硫复合抑制剂体系，替代氰化物类抑制剂；配套开发甲苯基二硫代次磷酸盐(DTPI)及其组合捕收剂，替代硫氮、黄药传统捕收药剂，填补国内低碱条件下铅锌银协同回收的技术空白。实验室确定最优工艺条件：矿浆pH值控制8.5～9.5，复合抑制剂总用量500 g/t，DTPI组合捕收剂用量120 g/t，采用“一次快浮—粗选—四次精选—两次扫选”闭路流程，可获得铅精矿铅品位55.07%、回收率94.75%，伴生银总回收率80.18%，锌精矿锌品位52.62%、回收率92.03%的良好分选指标。

3)低碱浮选工艺通过矿浆化学环境调控、复合抑制剂协同抑制、DTPI捕收剂选择性吸附三重机制，实现铅锌银高效分选。DFT理论计算、XRD物相分析、XPS表面表征从微观层面证实药剂对不同矿物的选择性作用；该机理既与国外低碱浮选相关研究结论具有共性，同时具备成本低、矿石适应性强的本土化技术特色。

4)工业应用实践表明，该低碱浮选工艺可使伴生银回收率提升7～12个百分点，铅回收率提升2～3个百分点，锌回收率保持稳定；石灰用量降低70%以上，总药剂成本下降10%～15%，废水处理负荷显著降低，已在国内外多座矿山实现工业化应用，生产指标稳定，综合技术效果优于部分国外同类工艺。

6.2 未来展望

随着可开采铅锌矿石不断趋向贫、细、杂，低碱浮选技术将朝着更高回收效率、智能化控制、绿色低成本方向发展，后续可重点开展以下研究工作：

1)强化微细粒银矿物回收技术研究。针对微细粒包裹型银矿物难以回收的行业难题，研发适配微细粒银的新型捕收剂与复合抑制剂，优化磨矿-解离工艺，进一步提升微细粒伴生银的回收水平。

2)浮选药剂体系迭代优化。继续开发高效、无毒、低成本的新型抑制剂与捕收剂，进一步降低选矿药剂成本，提升药剂对复杂多变矿石性质的适应能力。

3)浮选过程智能化控制。结合原矿性质在线检测、矿浆参数实时监测技术，搭建低碱浮选工艺智能控制系统，实现药剂添加、pH调控等关键参数自动优化，保障复杂工况下生产指标持续稳定。

4)开展跨矿种技术延伸。将本研究的低碱分选思路与药剂研发方法拓展应用至铜、锡、锑等多金属矿，探索伴生金、银、铂钯稀贵金属的回收新技术，拓展成套技术的适用矿种范围。

参考文献

[1] 刘晓，张宇，王楠，等. 我国铅锌矿资源现状及其发展对策研究[J]. 中国矿业，2015(增刊1)：6-9.
Liu Xiao, Zhang Yu, Wang Nan, et al. Pb-Zn metal resources situation and suggestion for Pb-Zn metals industry development in China[J]. China Mining Magazine, 2015(S1): 6-9.

[2] 罗仙平，周贺鹏，谢帆，等. “十三五”期间我国铅锌硫化矿选矿技术进展[J]. 有色金属科学与工程，2022，13(3)：1-13.
Luo Xianping, Zhou Hepeng, Xie Fan, et al. Progress of lead-zinc sulfide ore beneficiation technology in China during the 13th Five-Year Plan period[J]. Non Ferrous Metals Science and Engineering, 2022, 13(3): 1-13.

[3] 钱丽丹，黄海威，任嗣利. 氧化铅锌矿浮选研究现状[J]. 有色金属(选矿部分)，2023(5)：42-50.
Qian Lidan, Huang Haiwei, Ren Sili. Research status of lead-zinc oxide ore flotation[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2023(5): 42-50.

[4] 陈倩文，艾光华，罗丽芳，等. 某伴生银铅锌矿低碱浮选试验研究[J]. 矿冶工程，2018，38(6)：60-63.
Chen Qianwen, Ai Guanghua, Luo Lifang, et al. Low-alkali flotation of a lead-zinc ore with associated silver[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2018, 38(6): 60-63.

[5] 江锋，何帅，唐鸿鹄，等. 改性黑药类捕收剂强化浮选玉龙铅锌矿中伴生银的无碱工艺研究[J]. 矿产保护与利

用，2024，44(1)：67-73.
Jiang Feng，He Shuai，Tang Honghu，et al. Alkali-free process for enhancing the flotation of associated silver in Yulong lead-zinc ore with modified dithiophosphate-type collector[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources，2024，44(1)：67-73.

[6] Laskowski J S，Castro S. Flotation of sulphide minerals in weakly alkaline media-a review[J]. Minerals Engineering，2018，122：112-123.

[7] Ravishankar S，Nagaraj D R. Dithiophosphinate collectors for improved silver recovery in lead-zinc sulfide flotation[J]. Minerals Engineering，2019，141：105897. DOI：10.1016/j.mineng.2019.105897.

[8] 白成庆，欧也斐，潘仁球，等. 替代25号黑药选铅捕收剂的试验及生产实践[J]. 中国有色冶金，2016，45(6)：20-24.
Bai Chengqing，Ou Yefei，Pan Renqiu，et al. Substitution test of No.25 dithiophosphate lead collectors and its production practice[J]. China Nonferrous Metallurgy，2016，45(6)：20-24.

[9] 谭欣，孙传尧. Z-200作捕收剂时无机调整剂加药顺序对铜铅锌硫化矿物浮选的影响[J]. 有色金属(选矿部分)，2024(6)：145-154.
Tan Xin，Sun Chuanyao. Effect of inorganic regulators adding order on flotation of copper，lead & zinc sulfide minerals with Z-200 as collector[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)，2024(6)：145-154.

[10] 李强，李淑菲. 黄铁矿低碱度浮选抑制剂的研究进展[J]. 中国矿业，2024，33(1)：212-217.
Li Qiang，Li Shufei. The development of research on pyrite low alkalinity flotation depressants[J]. China Mining Magazine，2024，33(1)：212-217.

[11] Peng Yuejun，Grano S. Depressant systems for low-alkali flotation separation of lead-zinc sulphide ores[J]. Minerals Engineering，2021，163：106798. DOI：10.1016/j.mineng.2021.106798.

[12] 张军庆，吴斌杰，柏杨，等. 新型二硫代磷酸盐在铜铅锌多金属硫化矿中的应用研究[J]. 有色金属(选矿部分)，2025(1)：131-138.
Zhang Junqing，Wu Binjie，Bai Yang，et al. Application research of a novel dithiophosphate in a copper-lead-zinc polymetallic sulfide ore[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)，2025(1)：131-138.

[13] Laskowski J S，Castro S. Surface chemistry aspects of silver-bearing sulphide minerals in flotation systems[J]. Advances in Colloid and Interface Science，2021，291：102403. DOI：10.1016/j.cis.2021.102403.

[14] 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，2017，38(3)：38-43.
Xue Chen，Wei Zhicong. Reaction mechanism and research progress of depressants in sphalerite flotation[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources，2017，38(3)：38-43.

[15] Miller J D，Li Junyu. The occurrence and flotation recovery of silver associated with lead-zinc sulphide ores[J] Minerals Processing and Extractive Metallurgy，2020，129(3)：172-181.

[16] Peng Yuejun，Grano S. Synergistic depression of sphalerite by zinc sulphate-sodium sulphite mixtures under low-alkali conditions[J]. Colloids and Surfaces A：Physicochemical and Engineering Aspects，2022，642：128671. DOI：10.1016/j.colsurfa.2022.128671.

[17] Peng Yuejun，Grano S. Towards sustainable low-alkali flotation for lead-zinc-silver sulphide resources[J]. Journal of Cleaner Production，2022，363：132476. DOI：10.1016/j.jclepro.2022.132476.

[18] Li Junyu，Miller J D. Mineralogical and XPS investigation of silver-bearing lead-zinc sulfide ores[J]. Minerals，2020，10(7)：598. DOI：10.3390/min10070598.

[19] Zhang Li，Peng Yuejun，Wang Xin. Interfacial interactions between dithiophosphinate collector and silver-bearing galena in low-alkali flotation[J]. International Journal of Mineral Processing，2023，231：107402. DOI：10.1016/j.minpro.2023.107402.

（本文编辑　刘水红）