

难选高镁低品位锌矿回收锌镉浮选试验研究

葛阳阳^{1,2}, 张凯熙^{1,2*}, 田江涛^{1,2}, 汪亚轩¹, 王素^{1,2}, 危刚^{1,2}, 曹月明^{1,2}

1. 河北省地质实验测试中心, 河北 保定 071052;
2. 河北省矿产资源与生态环境监测重点实验室, 河北 保定 071052



摘要:某难选高镁低品位锌矿主要有价元素Zn和Cd含量分别为1.60%和 50.60×10^{-6} ,主要赋存在铁闪锌矿中,矿石中主要杂质成分 SiO_2 和MgO含量分别为37.66%和34.47%,脉石矿物以蛇纹石、辉石、角闪石和绿泥石为主。为有效地解决高含量蛇纹石恶化锌浮选指标的问题,通过浮选试验、FTIR分析和SEM-EDS分析等多种方法,研究了柠檬酸+六偏磷酸协同抑制机理。浮选试验结果表明:在磨矿细度(-0.075 mm含量)为75.23%的条件下,以柠檬酸+六偏磷酸作为蛇纹石抑制剂,以 CuSO_4 作为铁闪锌矿活化剂、丁基黄药作为捕收剂,经一粗二扫二精,获得锌精矿中锌、镉和氧化镁含量分别为48.52%、 1.400×10^{-6} 和1.92%,对应的回收率分别为89.47%、84.20%和0.16%。FTIR分析结果表明,柠檬酸+六偏磷酸可能以络合作用形式吸附在蛇纹石表面;SEM-EDS分析结果显示,柠檬酸+六偏磷酸有效地缓解了蛇纹石与铁闪锌矿的异相凝聚。

关键词:高镁;铁闪锌矿;蛇纹石;柠檬酸;异相凝聚;镉

中图分类号:TD923 文献标志码:A 文章编号:1005-2518(2026)01-0220-11 DOI:10.11872/j.issn.1005-2518.2026.01.257
引用格式:葛阳阳,张凯熙,田江涛,等.难选高镁低品位锌矿回收锌镉浮选试验研究[J].黄金科学技术,2026,34(1):220-230.
GE Yangyang, ZHANG Kaixi, TIAN Jiangtao, et al. Experimental Study on Flotation Recovery of Zinc and Cadmium from Refractory High-Magnesium Low-Grade Zinc Ore[J]. Gold Science and Technology, 2026, 34(1): 220-230.

锌在合金制造和防腐涂层等方面发挥着重要作用,被广泛应用于基础设施建设、汽车制造、机械制造和房屋建造等行业(夏丛等,2025)。镉是一种稀散金属,在颜料制造、塑料稳定剂、碲化镉晶体和太阳能材料等行业得到广泛应用(于扬等,2024)。锌资源需求持续增长和易选锌矿日益匮乏共同推动了铁闪锌矿高效回收利用研究的深入发展。

铁闪锌矿是由于铁原子取代闪锌矿中的部分锌原子形成的,这种原子取代导致铁闪锌矿的可浮性降低、分选难度提高。硫化锌矿浮选体系中常含有镁层状硅酸盐矿物,蛇纹石是其中之一;蛇纹石易过磨泥化,微细蛇纹石颗粒通过泡沫夹杂和异相

凝聚等方式进入锌精矿,导致锌精矿品位降低、氧化镁含量增高(李小黎等,2021;Liu et al,2021a;李煜等,2025)。此外,在锌湿法冶炼工艺中,镁离子具有比锌离子更低的标准电极电位和更高的水解pH值,会导致浸出液中镁离子浓度逐渐升高,进而带来管道结晶和液体流动性变差等问题(李耀山,2024)。

针对蛇纹石恶化硫化矿选矿指标的问题,国内外学者在选矿降镁工艺和浮选降镁药剂2个方面进行了大量研究,选矿降镁工艺主要是阶段磨矿—选别、新型磨矿介质应用和磁罩盖降镁等方面(Li et al,2022;张婷等,2025),常用的降镁抑制剂有磷

收稿日期:2025-08-25;修订日期:2025-10-27
基金项目:河北省地质矿产勘查开发局地质科技项目“伴生锌镉砷卡岩型铁尾矿协同回收及无害化研究”(编号:13000024P003294102610)资助
作者简介:葛阳阳(1990—),男,河北饶阳人,高级工程师,从事矿产资源综合利用研究工作。E-mail:18831282559@163.com
*通信作者:张凯熙(1989—),男,河北隆尧人,高级工程师,从事选冶技术开发工作。E-mail:zhangkaixibd@163.com
© Editorial Department of Gold Science and Technology (CC BY-NC-ND)

酸盐、碳酸盐、羧酸类、磷酸类、纤维素类、壳聚糖和木质素磺酸盐等(Liu et al, 2021b; 郑润浩等, 2024; 环艳等, 2025)。谢海云等(2021)针对云南兰坪某锌含量 3.14%、氧化镁含量 16.11% 的高镁锌矿, 结合细磨解离和水玻璃—六偏磷酸钠组合抑制含镁矿物, 在 -0.045 mm 粒级含量为 90% 的细度条件下, 采用“一粗一扫三精”浮选流程, 获得锌品位为 52.53%、锌回收率为 90.19% 的锌精矿。由于原矿性质和选矿工艺的差异, 加上矿物间交互作用复杂, 业界尚无通用的蛇纹石抑制剂能够实现在各类矿石浮选中高效稳定地降镁除杂。

河北某高镁低品位锌矿中 Zn、Cd 和 MgO 含量分别为 1.60%、 50.60×10^{-6} 和 34.47%, 铁闪锌矿与含镁脉石矿物共生关系复杂。为降低氧化镁含量获得合格的锌精矿, 采用工艺矿物学、浮选试验与机理研究相结合的方法, 确定了降镁效果良好的组合药剂, 获得了较好的锌精矿产品指标, 试验结果为高镁低品位铁闪锌矿回收利用提供了可行的技术思路。

1 样品性质

1.1 原矿化学多元素及锌物相分析结果

对原矿的造岩元素及其他元素进行化学检测, 结果见表 1。为查明 Zn 元素在原矿中的赋存状态, 开展了锌化学物相检测, 结果见表 2。由表 1 可知, 原矿中主要有价元素为 Zn, 含量为 1.60%; 原矿中 Cd 含量为 50.60×10^{-6} , 可综合回收。原矿中主要的杂质成分为 SiO_2 、MgO 和 CaO, 相应的含量分别为 37.66%、34.47% 和 5.56%, 可知该原矿样品 MgO 含量较高, 不利于锌矿物浮选。由表 2 可知, 原矿中 93.79% 的 Zn 以硫化锌形态存在, 其次为氧化锌等。

1.2 原矿矿物组成及共生关系

采用型号为 ZESS Sigma300 的矿物参数自动定量分析仪检测矿物组成和含量, 并研究蛇纹石和铁闪锌矿的矿物共生关系, 矿物组成及其含量检测结果如表 3 所示, 蛇纹石和铁闪锌矿中的矿物共生关系如图 1 所示。

由表 3 可知, 原矿中目的矿物为铁闪锌矿, 含量为 1.81%, 脉石矿物主要为蛇纹石、辉石、角闪

表 1 原矿化学多元素检测结果

Table 1 Chemical multi-element test results of raw ore

成分	含量/%	成分	含量/%	成分	含量/%
Zn	1.60	Al_2O_3	1.66	S	1.09
Cu	0.08	SiO_2	37.66	As	27.8
Pb	0.01	CaO	5.56	Cd	50.60
TFe	3.38	K_2O	0.36	Au	<0.10
MgO	34.47	Na_2O	0.28	Ag	3.96

注: Cd、Au 和 Ag 含量单位为 $\times 10^{-6}$

表 2 原矿锌物相检测结果

Table 2 Zinc phase test results of raw ore

锌相别	含量/%	分布率/%
硫酸锌	0.01	0.62
氧化锌	0.07	4.35
硫化锌	1.51	93.79
其他形态锌	0.02	1.24
合计	1.61	100.00

表 3 矿物组成及其含量检测结果

Table 3 Test results of mineral composition and its content

矿物	含量/%	矿物	含量/%
铁闪锌矿	1.81	钙铝榴石	0.40
蛇纹石	69.31	白云母	0.33
辉石	11.15	黄铁矿	0.20
角闪石	2.58	磁黄铁矿	0.15
绿泥石	2.55	橄榄石	0.11
方解石	2.43	白云石	0.09
斜长石	1.95	黄铜矿	0.06
硅镁石	1.36	榴石	0.05
绿帘石	1.22	磷灰石	0.04
石英	1.11	电气石	0.02
钾长石	0.93	高岭土	0.02
黑云母	0.67	碳酸盐矿物	0.98
磁铁矿	0.48		

石、绿泥石和方解石, 相应的含量分别为 69.31%、11.15%、2.58%、2.55% 和 2.43%。由图 1(a) 可知, 铁闪锌矿主要与蛇纹石、辉石、绿泥石和云母等矿物共生, 与蛇纹石以两元连生为主, 与辉石、绿泥石和云母以三元及以上连生为主。由图 1(b) 可知, 蛇纹石主要与绿泥石、方解石、铁闪锌矿和辉石等矿物共生, 与绿泥石和铁闪锌矿以两元连生为主, 与方解石和辉石以三元及以上连生为主。

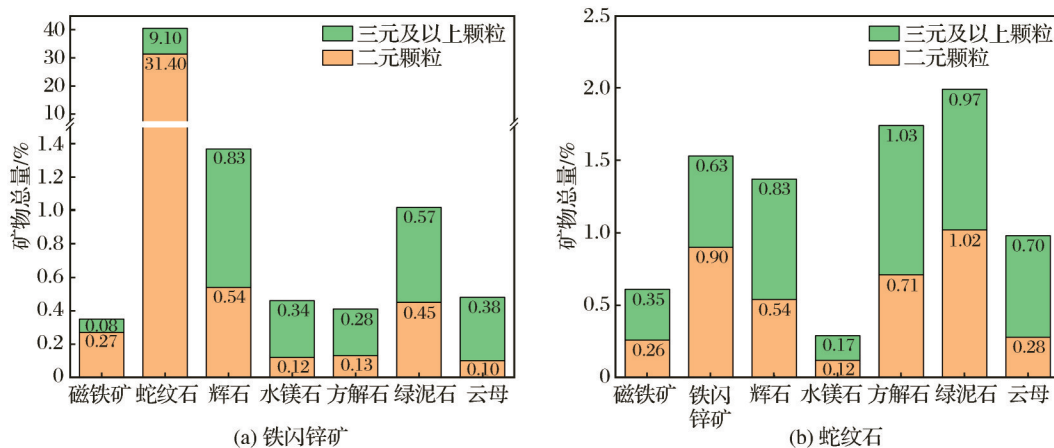


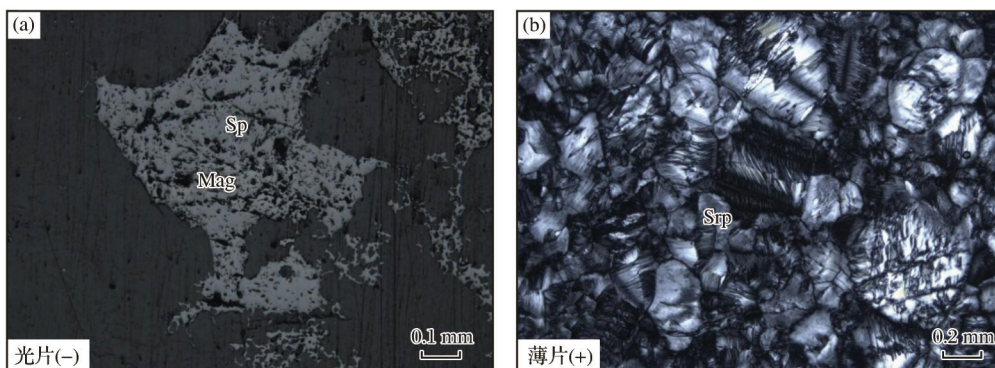
图1 铁闪锌矿和蛇纹石中矿物共生关系

Fig. 1 Symbiotic relationship between minerals in marmatite and serpentine

1.3 铁闪锌矿和蛇纹石嵌布特征

通过显微镜下鉴定原矿光片和薄片,研究铁闪锌矿(Sp)和蛇纹石(Srp)的嵌布特征(图2)。由图2可知,铁闪锌矿多呈他形晶粒状或其集合体,粒径大小多在0.05~1.00 mm之间,在矿石中不均匀分布,多彼此连生或与磁铁矿(Mag)连生[图2(a)],少量

呈单颗粒或集合体,分布在脉石矿物粒间;偶见铁闪锌矿中包含有黄铁矿和磁黄铁矿微粒,偶见被包含的磁黄铁矿微粒呈乳滴状杂乱分布,构成固溶体分离结构。蛇纹石呈片状或鳞片状集合体[图2(b)],蛇纹石呈集合体杂乱分布,局部见与白云母和碳酸盐矿物等一起分布在磁铁矿粒间或裂隙中。



Sp-闪锌矿;Mag-磁铁矿;Srp-蛇纹石

图2 铁闪锌矿和蛇纹石嵌布特征

Fig. 2 Dissemination characteristics of marmatite and serpentine

1.4 电子探针分析结果

利用电子探针定量分析,研究了原矿中铁闪锌矿的微量元素含量。结果表明,Fe含量为5.33%~8.13%,平均含量为6.17%;Mn含量为0.33%~0.94%,平均含量为0.47%;稀散元素Cd主要赋存在铁闪锌矿中,其含量为0.09%~0.17%,平均含量为0.13%。

1.5 蛇纹石纯矿物

红外光谱分析中所用蛇纹石纯矿物取自河北省于城矿区,将蛇纹石块矿经过破碎、筛分和镜下

挑选,获得蛇纹石产品备用。蛇纹石化学分析结果见表4,X射线衍射分析如图3所示。理论上,蛇纹石中MgO含量为43.60%,以MgO含量计算,该蛇纹石试样纯度达到95.34%,符合红外光谱分析试验要求。

2 试验方法

2.1 浮选条件试验

每次取1000 g样品进行磨矿,磨矿产品移入XFD3.0 L型单槽式浮选机中,设置叶轮搅拌转速为

表4 蛇纹石化学多元素检测结果
Table 4 Test results of chemical multi-element of serpentine

成分	含量/%	成分	含量/%
MgO	41.57	Al ₂ O ₃	0.14
CaO	0.53	TFe	1.82
SiO ₂	42.82		

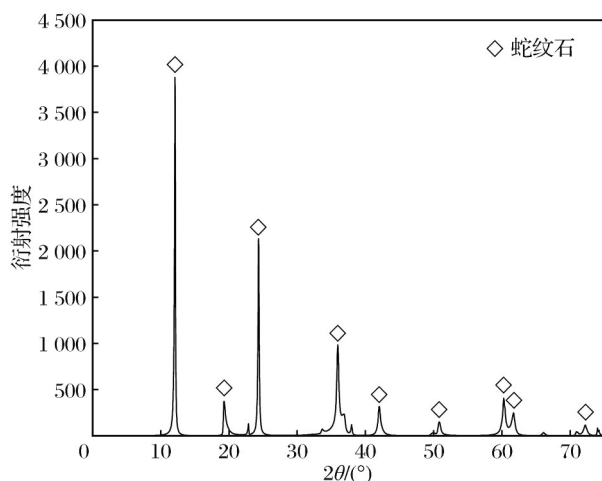


图3 蛇纹石 XRD 图谱

Fig. 3 XRD pattern of serpentine

1 992 r/min, 浮选前调浆 2 min, 浮选浓度约为 33%, 然后依次加入调整剂、捕收剂和起泡剂, 进行浮选。泡沫精矿与槽内尾矿分别脱水干燥、称重和取样, 检测 Zn、Cd 或 MgO 含量, 推算得出回收率, 再综合判定试验效果。

2.2 FTIR 分析

在浮选槽中加入蛇纹石和去离子水, 再加入过量柠檬酸+六偏磷酸钠, 充分搅拌 30 min 后, 将矿浆过滤, 并使用去离子水将滤饼洗涤 2 次, 随后在 40 °C 条件下烘干。在玛瑙研钵中, 将 100 mg 光谱级纯度的 KBr 与 1 mg 待测样品充分混合, 研磨至 -2 μm, 取适量样品放于模具中压制成透明薄片, 在 Nicolet Is5 红外光谱分析仪中进行分析, 得到待测样品的红外光谱图。

2.3 SEM—EDS 分析

移入 XFD3.0 L 型单槽式浮选机的原矿磨矿产品经充分搅拌后, 抽取适量矿浆经过滤脱水后, 于 40 °C 条件下烘干 24 h, 制备药剂作用前样品; 磨矿产品经充分搅拌后, 加入柠檬酸+六偏磷酸钠(药剂

用量参照浮选条件试验确定), 按相同脱水干燥步骤制备得到药剂作用后的样品。利用 ZEISS SIGMA 300 型扫描电镜能谱分析仪, 观察研究抑制剂作用前后铁闪锌矿表面元素含量变化和形貌特征变化。

3 试验结果与讨论

3.1 抑制剂种类试验

原矿中含有大量蛇纹石, 在磨矿过程中会产生蛇纹石微细颗粒, 使浮选矿浆的表现黏度增加, 并通过异相凝聚和泡沫夹杂等形式恶化锌矿物浮选过程, 解决易泥化蛇纹石对浮选环境的不利影响是获得良好分选效果的关键问题。参考铁闪锌矿的浮选实践和矿石性质, 粗选试验条件如下: 磨矿细度(-0.075 mm 含量)为 67.89%、CuSO₄ 用量为 500 g/t、丁基黄药用量为 100 g/t、2 号油用量为 24 g/t, SHMP、CMC、BETZ、HPA 和 SOPH 分别代表六偏磷酸钠、羧甲基纤维素、柠檬酸、植酸钠和 2-羟基磷酸基乙酸钠, 组合抑制剂 CMC+SHMP、BETZ+SHMP、HPA+SHMP 和 SOPH+SHMP 的用量均为 800 g/t+800 g/t, 单一抑制剂 SHMP 用量为 1 600 g/t。粗选药剂用量与扫选药剂用量之比为 2:1, 研究抑制剂种类对锌浮选指标的影响, 试验流程和结果分别如图 4 和图 5 所示。

由图 5 可知, 锌粗精矿中 Zn、MgO 的品位和回收率受 5 类抑制剂的影响不同, 锌品位变化范围为 7.36%~11.56%, 锌回收率为 78.96%~86.09%; MgO 品位变化范围为 22.34%~25.67%, MgO 回收率为 7.07%~12.68%。当抑制剂为柠檬酸+六偏磷酸钠时, 锌粗精矿回收率最高, 锌品位较高, 分别为 86.09% 和 8.63%, 其中 MgO 的品位和回收率分别为 24.36% 和 10.72%。因此, 后续试验选择柠檬酸+六偏磷酸钠作为蛇纹石抑制剂。

3.2 磨矿细度对浮选指标的影响

磨矿细度是影响矿物单体解离度、矿浆泥化程度、生产成本和产品指标的重要因素。固定试验条件如下: BETZ 用量为 800 g/t、SHMP 用量为 800 g/t、CuSO₄ 用量为 500 g/t、C₄H₉OCSSNa 用量为 100 g/t、2 号油用量为 24 g/t, 磨矿细度(-0.075 mm 含量)分别为 53.75%、67.89%、75.23% 和 82.06%。研究锌

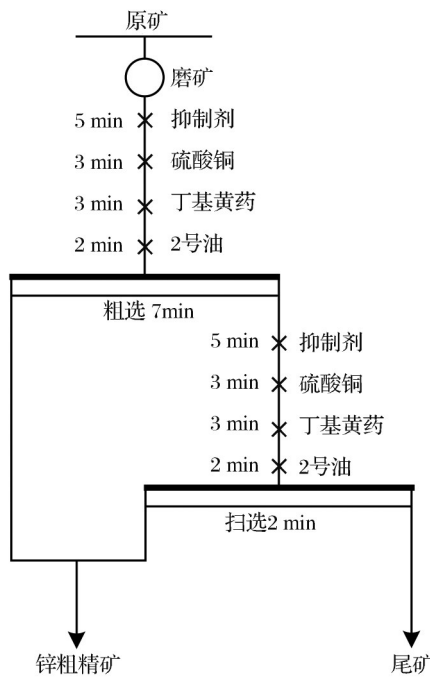


图4 抑制剂种类试验流程

Fig. 4 Process of inhibitor type test

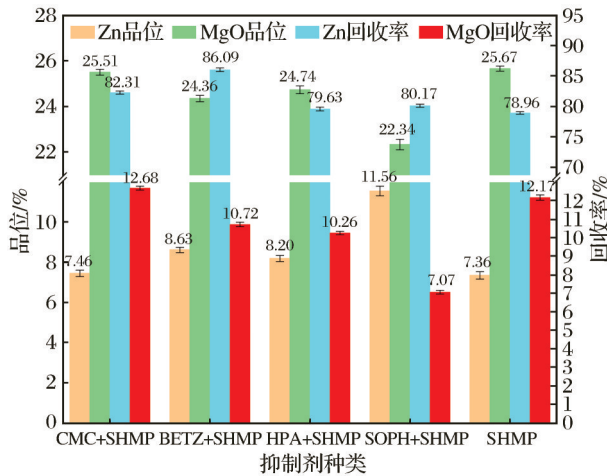


图5 抑制剂种类试验结果

Fig. 5 Results of inhibitor type test

和镉回收率受试样细度的影响情况,试验流程和结果分别如图6和图7所示。

由图7可知,镉回收率、锌品位及锌回收率均随着-0.075 mm 粒级含量的增加呈现出先升高后降低的变化趋势,当-0.075 mm 粒级含量超过75.23%后,锌回收率和镉回收率均降低。综合考虑回收率和磨矿成本,确定适宜的磨矿细度(-0.075 mm 含量)为75.23%。

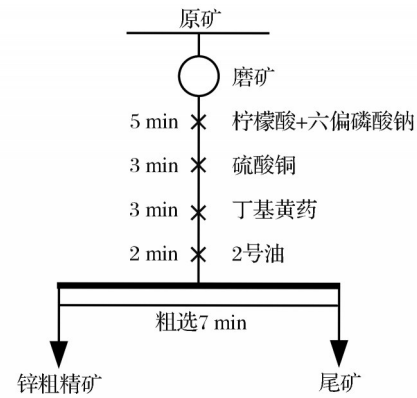


图6 粗选回收锌试验流程

Fig. 6 Test flow of roughing zinc recovery

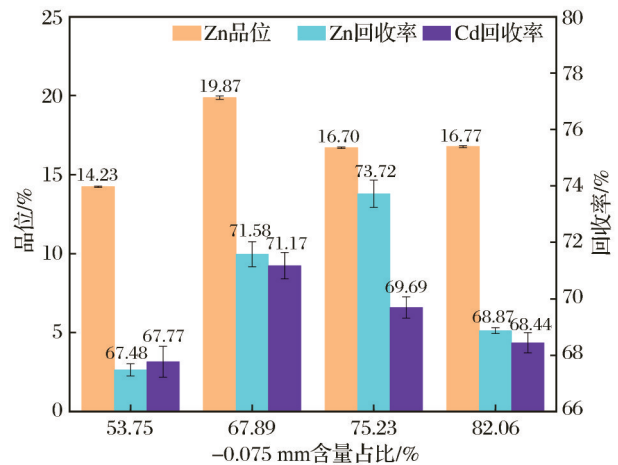


图7 -0.075 mm 含量对浮选指标的影响

Fig. 7 Effect of -0.075 mm content on flotation indexes

3.3 柠檬酸用量对浮选指标的影响

在破碎磨矿过程中,蛇纹石沿(110)和(010)晶面发生断裂后,产生带不饱和键的镁质子,从而使蛇纹石表面带正电(车宇航等,2023);蛇纹石破裂面的镁质子能够被柠檬酸溶出,从而降低矿浆中蛇纹石与闪锌矿的表面电位差,有效缓解2种矿物之间的异相凝聚(Liu et al,2021b)。参照图6进行锌粗选试验,磨矿细度(-0.075 mm 含量)为75.23%,SHMP的药剂用量为800 g/t,CuSO₄的药剂用量为500 g/t,C₄H₅OCSSNa的药剂用量为100 g/t,2号油的药剂用量为24 g/t,BETZ用量分别为200,400,600,800 g/t,研究锌、镉和氧化镁浮选指标受柠檬酸用量的影响;试验用水的pH值为7.68,未添加浮选药剂的矿浆初始pH值为8.22,仅加入SHMP试剂后pH值为8.16,矿浆加入BETZ+SHMP调降2 min 检

测矿浆的pH值,试验结果见图8。

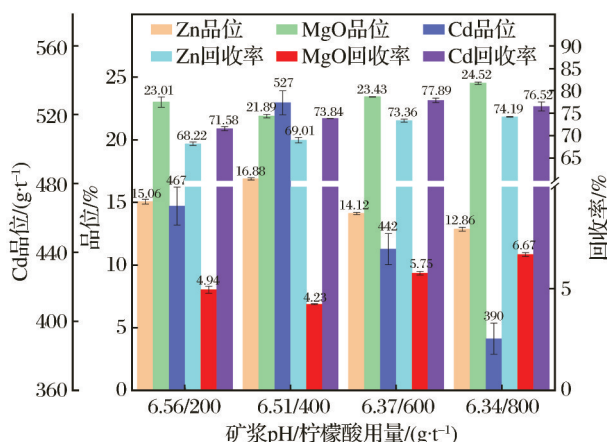


图8 柠檬酸用量对浮选指标的影响

Fig. 8 Effect of citric acid dosage on flotation indicators

由图8可知,将柠檬酸用量由200 g/t提高至800 g/t,矿浆pH值由6.56降低至6.34,锌品位由15.06%升高至16.88%再降低至12.86%,锌回收率不断增加,镉品位和回收率均呈先升高后降低的变化趋势,氧化镁品位和回收率均呈先降低后升高的变化趋势。当柠檬酸用量为600 g/t时,锌粗精矿中锌品位和锌回收率分别为14.12%和73.36%,继续提高柠檬酸用量,锌粗精矿中锌品位降低,而锌回收率增加幅度较小。综合考虑,确定适宜的柠檬酸用量为600 g/t,此条件下矿浆pH值为6.37。

3.4 六偏磷酸钠用量对浮选指标的影响

按照图6进行粗选试验,选择SHMP用量为600 g/t、800 g/t、1 000 g/t和1 200 g/t,研究锌、镉及氧化镁浮选指标受六偏磷酸钠药量的影响。磨矿细度(-0.075 mm 粒级含量)为75.23%,BETZ药剂用量为600 g/t,CuSO₄用量为500 g/t,C₄H₉OCSSNa用量为100 g/t,2号油用量为24 g/t,试验结果如图9所示。

由图9可知,随着六偏磷酸钠用量由600 g/t增加至1 200 g/t,锌品位由14.20%提高至16.22%后降低至14.51%,锌回收率由76.15%提高至79.45%后降低至74.01%,氧化镁品位由23.18%降低至22.20%后升高至25.38%,氧化镁回收率由6.39%降低至5.37%后升高至7.04%,镉品位和镉回收率均呈先升高后降低的变化趋势。综合考虑,确定适宜的六偏磷酸钠用量为800 g/t。

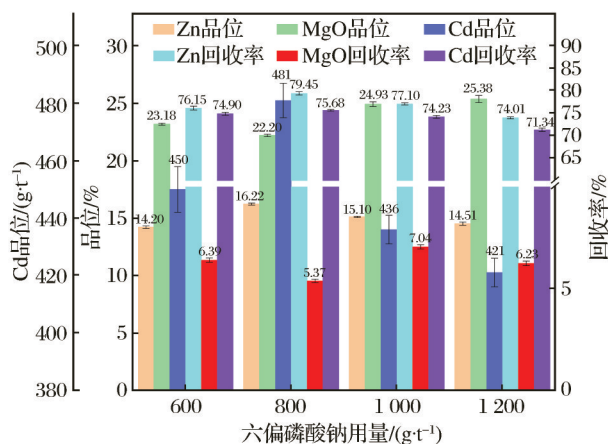


图9 六偏磷酸钠用量对浮选指标的影响

Fig. 9 Effect of sodium hexametaphosphate dosage on flotation indicators

3.5 CuSO₄用量对浮选指标的影响

Fe³⁺取代闪锌矿晶格中的Zn²⁺形成铁闪锌矿,这种晶格成分变化既降低了矿物天然可浮性,又阻碍捕收剂在锌矿物表面的有效附着,从而增加了铁闪锌矿的回收难度,铁闪锌矿常用的活化剂是CuSO₄(胡泽伟等,2025,Kong et al, 2025; Ma et al, 2025)。按照图6进行锌粗选试验,固定试验条件如下:磨矿细度(-0.075 mm 粒级含量)为75.23%,BETZ药剂用量为600 g/t,SHMP药剂用量为800 g/t,C₄H₉OCSSNa用量为100 g/t,2号油用量为24 g/t,CuSO₄用量分别为300,400,500,600 g/t,考察锌品位和锌回收率受CuSO₄用量的影响,试验结果见图10。

由图10可知,CuSO₄用量由300 g/t提高至600 g/t,

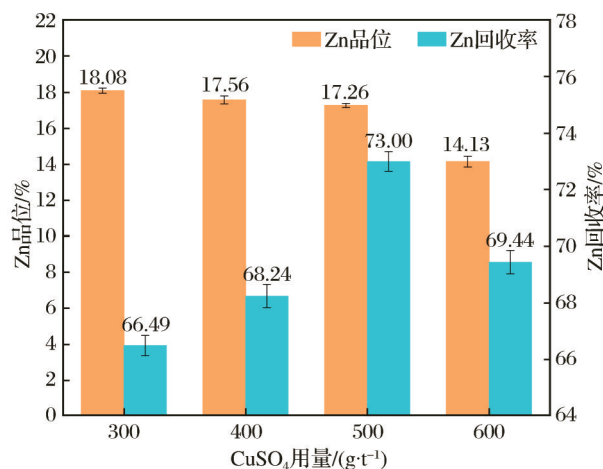


图10 CuSO₄用量对浮选指标的影响

Fig. 10 Effect of CuSO₄ dosage on flotation indicators

锌品位从18.08%降低至14.13%，锌回收率从66.49%提高至73.00%后降低至69.44%；CuSO₄用量由500 g/t增加至600 g/t，锌回收率降低；这可能是由于过量铜离子以亲水性Cu(OH)₂吸附在铁闪锌矿表面导致铁闪锌矿可浮性降低(谢贤等, 2020)，或是由于过量的Cu²⁺消耗了捕收剂丁基黄药引起的。因此，后续试验选择CuSO₄用量为500 g/t。

3.6 丁基黄药用量对浮选指标的影响

按照图6粗选流程进行浮选试验，固定试验条件如下：-0.075 mm粒级含量为75.23%，BETZ药剂用量为600 g/t，SHMP药剂用量为800 g/t，CuSO₄用量为500 g/t，2号油用量为24 g/t。C₄H₉OCSSNa用量分别为80, 100, 120, 140 g/t，考察锌品位和锌回收率受C₄H₉OCSSNa用量的影响，结果见图11。

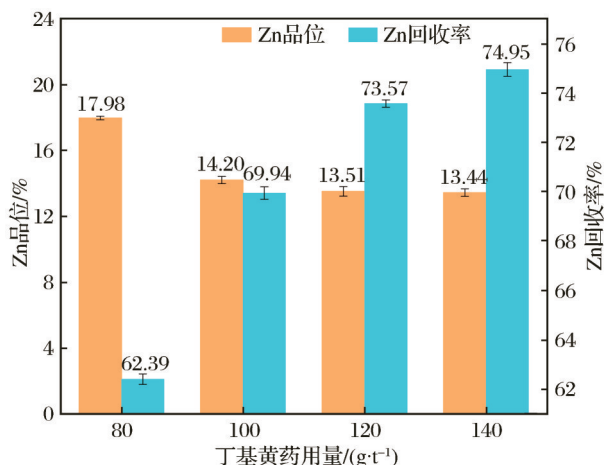


图11 丁基黄药用量对浮选指标的影响

Fig. 11 Effect of butyl xanthate dosage on flotation indicators

由图11可知，丁基黄药用量由80 g/t增加至140 g/t，锌品位从17.98%降低至13.44%，锌回收率从62.39%提高至74.95%。综合考虑产品指标和药剂用量，确定后续试验的丁基黄药用量为120 g/t。

3.7 浮选闭路试验

参考单因素条件试验结果，确定“一粗二扫二精、中矿顺序返回浮选”闭路流程，试验流程和结果分别如图12和表5所示。

由表5可知，浮选闭路试验获得的锌精矿中锌、镉和氧化镁含量分别为48.52%、1.400×10⁻⁶和1.92%，回收率分别为89.47%、84.20%和0.16%，锌精矿指标良好，说明柠檬酸+六偏磷酸钠协同降镁

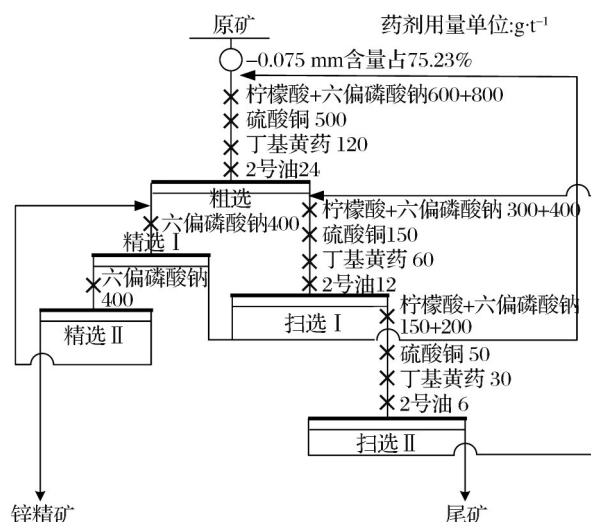


图12 闭路浮选锌镉试验流程

Fig. 12 Test process of closed circuit flotation zinc-cadmium

表5 闭路浮选锌镉试验结果

Table 5 Test results of closed circuit flotation zinc-cadmium

产品名称	产率/%	品位/%			回收率/%		
		Zn	Cd	MgO	Zn	Cd	MgO
锌精矿	2.89	48.52	1.400	1.92	89.47	84.20	0.16
尾矿	97.11	0.17	7.82	35.47	10.53	15.80	99.84
原矿	100.00	1.57	48.00	34.50	100.00	100.00	100.00

注: Cd品位单位为×10⁻⁶

效果明显。与谢海云等(2021)对云南兰坪某高镁锌矿的研究相比，本浮选工艺在原矿氧化镁含量高18.36个百分点和磨矿细度较粗的情况下，取得了相当的锌精矿指标。

3.8 FTIR分析结果

为进一步研究柠檬酸+六偏磷酸钠在蛇纹石表面的作用机理，分别对柠檬酸、六偏磷酸钠以及二者作为抑制剂作用前后的蛇纹石开展红外光谱检测分析，结果如图13和图14所示。

由图13可知，柠檬酸红外光谱在3495 cm⁻¹、1743 cm⁻¹、1699 cm⁻¹、1139 cm⁻¹和934 cm⁻¹处出现5个特征峰，分别对应-OH伸缩振动峰、C=O伸缩振动峰、C=O伸缩振动峰、CH₂的面外摇摆振动峰以及OH...O=的面外变形振动峰(Liu et al, 2021a; 董留洋, 2022)；在六偏磷酸钠红外光谱中，1254 cm⁻¹处为六偏磷酸钠分子中的P=O伸缩振动峰，1085 cm⁻¹

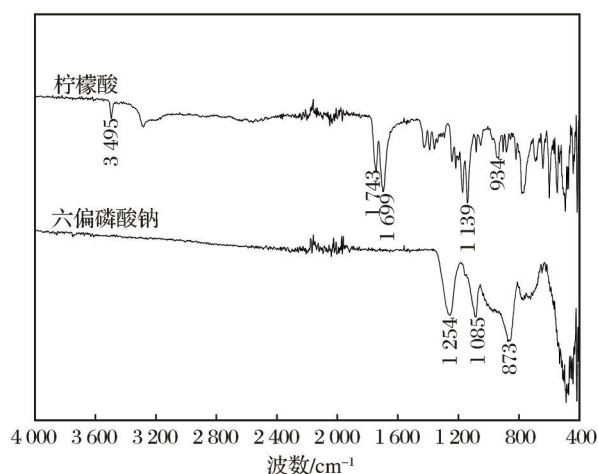


图 13 柠檬酸和六偏磷酸钠红外光谱

Fig. 13 Infrared spectra of citric acid and sodium hexametaphosphate

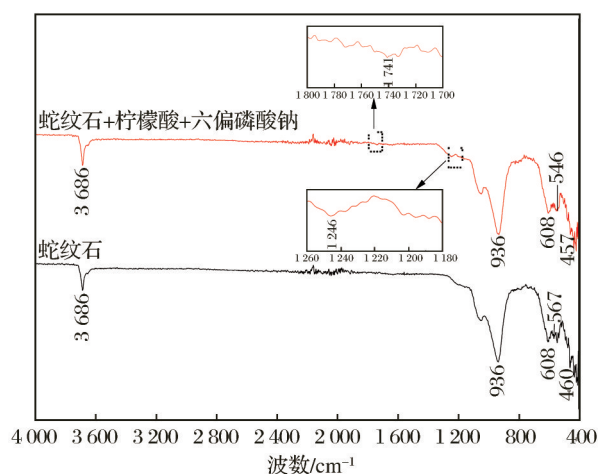


图 14 抑制剂处理前后蛇纹石红外光谱

Fig. 14 Infrared spectrum of serpentine before and after inhibitor treatment

处为P-O伸缩振动峰,873 cm⁻¹处为P-O-P伸缩振动峰(薛斐嘉等,2024)。

由图 14 可知,蛇纹石在 3 686 cm⁻¹、936 cm⁻¹、608 cm⁻¹、567 cm⁻¹和 460 cm⁻¹处出现 5 个特征峰,分别对应-OH 伸缩振动峰、Si-O 伸缩振动峰、-OH 弯曲振动峰、Mg-O 面外振动峰和 Si-O 弯曲振动峰(李治杭等,2024;薛姗姗,2023)。当蛇纹石与柠檬酸+六偏磷酸钠作用时,红外光谱在 1 741 cm⁻¹和 1 246 cm⁻¹处出现了 2 处新峰,前者与柠檬酸中 C=O 伸缩振动峰相近,后者与六偏磷酸钠中 P=O 伸缩振动峰相近,这说明柠檬酸和六偏磷酸钠均在蛇纹石

上发生了吸附;与蛇纹石的红外光谱相比,药剂作用时 Mg-O 面外振动峰由 567 cm⁻¹偏移至 546 cm⁻¹,这可能是由于蛇纹石表面的 Mg²⁺与六偏磷酸钠的多磷酸根阴离子产生络合作用(李小黎等,2021),或是其与柠檬酸的羧基产生螯合作用引起的(Liu et al,2021a)。

六偏磷酸钠是直链多聚偏磷酸盐,化合物的链长达 20~100 个 PO₃⁻,分子式一般认为是 (NaPO₃)₆,pH 值为 5.5~6.4,水溶液中的多磷酸根阴离子是能够与 Ca²⁺、Mg²⁺等络合的优势组分。六偏磷酸钠在水溶液中按式(1)~式(5)水解(曹锡章等,2013)。



由图 5 可知,单一抑制剂六偏磷酸钠作用时锌粗精矿中 MgO 品位和回收率分别为 25.67% 和 12.17%,组合抑制剂柠檬酸+六偏磷酸钠作用时,锌粗精矿中 MgO 品位和回收率分别降低了 1.31 个百分点和 1.45 个百分点。由图 8 可知,当矿浆中加入柠檬酸后,矿浆由弱碱性变为弱酸性;柠檬酸水解的 H⁺会抑制 HPO₃的水解,从而提高 Ca²⁺和 Mg²⁺的优势络合组分 HPO₃含量,促进了六偏磷酸钠对蛇纹石的络合抑制效果。

3.9 SEM-EDS 分析

抑制剂(柠檬酸+六偏磷酸钠)处理前后铁闪锌矿表面元素含量见表 6,抑制剂处理前后产品中铁闪锌矿的扫描电镜和能谱分析结果如图 15 所示。由表 6 可知,柠檬酸+六偏磷酸钠作用前后铁闪锌矿表面元素含量变化显著,抑制剂作用后,铁闪锌矿表面 O、Mg 和 Si 元素含量显著降低至检测限以下。由图 15 可知,未添加抑制剂的铁闪锌矿表面存在一定量的蛇纹石颗粒附着物,添加抑制剂的铁

表 6 抑制剂处理前后铁闪锌矿表面元素含量
Table 6 Elements content of the marmatite surface before and after inhibitor treatment

样品名称	相对含量/%						
	Zn	S	Fe	O	Mg	Si	Mn
无抑制剂样品	38.96	27.38	8.08	6.40	1.88	0.99	
添加抑制剂样品	49.15	28.20	7.92				0.78

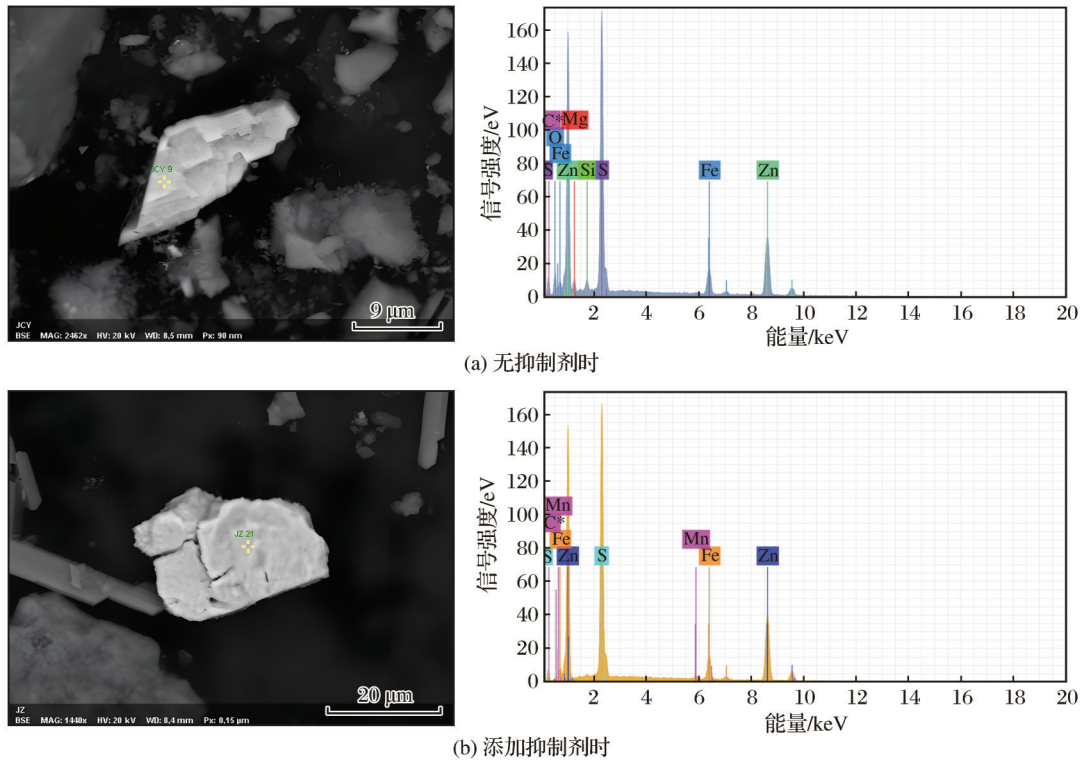


图 15 添加抑制剂前后铁闪锌矿表面的 SEM 图像及 EDS 能谱
 Fig. 15 SEM images and EDS spectra of marmatite surface with or without depressant

闪锌矿表面基本没有蛇纹石颗粒附着物。上述元素含量变化和形貌特征变化证明了柠檬酸+六偏磷酸钠有效地缓解了蛇纹石与铁闪锌矿的异相凝聚。

4 结论

(1)在磨矿细度(-0.075 mm 含量)为 75.23%、柠檬酸用量为 600 g/t、六偏磷酸钠用量为 800 g/t、CuSO₄用量为 500 g/t、丁基黄药用量为 120 g/t 和 2 号油用量为 24 g/t 的条件下,采用“一粗二扫二精、中矿顺序返回”的浮选闭路流程,获得的锌精矿含锌 48.52%、镉 1.400×10⁻⁶和氧化镁 1.92%,回收率分别为 89.47%、84.20% 和 0.16%。

(2)柠檬酸和六偏磷酸钠能够通过络合作用吸附在蛇纹石表面,柠檬酸提供的 H⁺能够提高六偏磷酸钠水解的优势络合组分含量,有效地改善蛇纹石与铁闪锌矿的异相凝聚。

(3)在丁基黄药浮选体系下,柠檬酸+六偏磷酸钠能够对蛇纹石产生协同抑制作用,实现铁闪锌矿与蛇纹石的高效浮选分离,对高镁低品位铁闪锌矿

的降镁除杂具有一定的借鉴意义。

参考文献 (References):

Kong N, Wu D D, Zuo Q, et al, 2025. Mechanism of copper activation and adsorption in marmatite enhanced via dissolution of iron and zinc by ethylenediaminetetraacetic acid complexation [J]. Separation Science and Technology, 60 (6): 619-638.

Li B B, Zhang G F, Liu D Z, et al, 2022. Selective alteration mechanisms of sodium tripolyphosphate towards serpentine: implications for flotation of pyrite from serpentine [J]. Journal of Molecular Liquids, 368: 120687.

Liu D Z, Zhang G F, Chen Y F, 2021a. Studies on the selective flotation of pyrite from fine serpentine by using citric acid as depressant [J]. Minerals Engineering, 165: 106742.

Liu D Z, Zhang G F, Gao Y W, 2021b. New perceptions into the detrimental influences of serpentine on Cu-Ni sulfide flotation through rheology studies and improved the separation by applying garnet [J]. Minerals Engineering, 171: 107110.

Ma Y L, Xiao Y, Tong X, et al, 2025. Enhancing flotation separation of marmatite and pyrrhotite via the synergistic activa-

- tion of marmatite by Cu^{2+} and EDP[J]. *Minerals Engineering*, 232: 109477.
- 曹锡章, 宋天佑, 王香乔, 2013. 无机化学: 下册[M]. 北京: 高等教育出版社. Cao Xizhang, Song Tianyou, Wang Xingqiao, 2013. *Inorganic chemistry: volume 2* [M]. Beijing: Higher Education Press.
- 车宇航, 陈伟, 朱阳戈, 等, 2023. 矿物浮选中常见黏土类脉石抑制剂研究进展[J]. *金属矿山*, 52(8): 36-49. Che Yuhang, Chen Wei, Zhu Yangge, et al, 2023. Review on the research progress of regulators towards clay mineral flotation [J]. *Metal Mine*, 52(8): 36-49.
- 董留洋, 2022. 白钨矿浮选中金属柠檬酸配合物对含钙脉石矿物的抑制机理研究[D]. 长沙: 中南大学. Dong Liuyang, 2022. Study on the depressive mechanism of metal citric acid complexes on calcium gangue minerals during scheelite flotation [D]. Changsha: Central South University.
- 胡泽伟, 马原琳, 童雄, 2025. 铁闪锌矿浮选药剂及分离技术研究进展[J]. *化工矿物与加工*, 54(7): 54-64. Hu Zewei, Ma Yuanlin, Tong Xiong, 2025. Research progress on flotation reagents and separation techniques of marmatite [J]. *Industrial Minerals & Processing*, 54(7): 54-64.
- 环艳, 魏志聪, 谢海云, 等, 2025. 典型镁硅酸盐类脉石矿物的浮选抑制研究进展[J]. *有色金属(选矿部分)*, (1): 33-47. Huan Yan, Wei Zhicong, Xie Haiyun, et al, 2025. Research progress on flotation depression of typical magnesium silicate gangue minerals [J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, (1): 33-47.
- 李小黎, 张其东, 王雷, 等, 2021. 六偏磷酸钠在镍黄铁矿/蛇纹石浮选体系的作用研究[J]. *矿产保护与利用*, 41(2): 52-57. Li Xiaoli, Zhang Qidong, Wang Lei, et al, 2021. Effect mechanism of SHMP on flotation system of pentlandite and serpentine [J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 41(2): 52-57.
- 李耀山, 2024. 湿法锌冶炼镁离子去除及其资源化利用[D]. 北京: 北京化工大学. Li Yaoshan, 2024. Removal of magnesium ions in wet zinc smelting and its resource utilization [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology.
- 李煜, 李思, 王毓华, 等, 2025. 充气射流浮选机强化粗细粒硫化铅矿浮选的研究[J]. *黄金科学技术*, 33(2): 349-359. Li Yu, Li Si, Wang Yuhua, et al, 2025. Strengthening the flotation of coarse and fine sulfide lead ore using aerated jet flotation cell [J]. *Gold Science and Technology*, 33(2): 349-359.
- 李治杭, 熊堃, 左可胜, 等, 2024. 羧甲基纤维素对硼镁石/蛇纹石浮选的影响及其作用机理[J]. *金属矿山*, 53(10): 107-111. Li Zhihang, Xiong Kun, Zuo Kesheng, et al, 2024. Effect of carboxymethyl cellulose on flotation of ascharite/serpentine and its action mechanism [J]. *Metal Mine*, 53(10): 107-111.
- 夏丛, 张志伟, 杨璐婷, 等, 2025. 2024年我国铅锌资源发展趋势及展望[J]. *中国矿业*, 34(4): 153-162. Xia Cong, Zhang Zhiwei, Yang Junting, et al, 2025. Development trends of China's lead-zinc resources in 2024 and prospect [J]. *China Mining Magazine*, 34(4): 153-162.
- 谢海云, 柳彦昊, 田小松, 等, 2021. 高镁锌矿选矿降镁提质研究[J]. *有色金属工程*, 11(2): 79-85. Xie Haiyun, Liu Yanhao, Tian Xiaosong, et al, 2021. Study on reducing magnesium and improving quality in mineral processing of high magnesium zinc ore [J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 11(2): 79-85.
- 谢贤, 童雄, 张胜东, 等, 2020. 低碱环境下氯化铵强化铜活化闪锌矿的机理[J]. *金属矿山*, 49(2): 1-8. Xie Xian, Tong Xiong, Zhang Shengdong, et al, 2020. Mechanism of ammonium chloride strengthen sphalerite's activation by copper under low alkaline condition [J]. *Metal Mine*, 49(2): 1-8.
- 薛斐嘉, 顾畔, 姚金, 等, 2024. 新型调整剂 BS001 对水镁石和蛇纹石浮选分离的影响[J]. *有色金属(选矿部分)*, (8): 131-141, 160. Xue Feijia, Gu Pan, Yao Jin, et al, 2024. Effect of the new regulator BS001 on flotation separation of brucite and serpentine [J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, (8): 131-141, 160.
- 薛姗姗, 2023. 吉林高台蛇纹石玉及其风化皮的宝石矿物学特征研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京). Xue Shanna, 2023. Study on gemological and mineralogical characteristics of serpentine jade and weathering rind in Gaotai, Jilin [D]. Beijing: China University of Geosciences.
- 于扬, 王登红, 于泓, 等, 2024. 中国镉资源现状与勘查、开发、利用前景展望[J]. *中国矿业*, 33(4): 51-56. Yu Yang, Wang Denghong, Yu Feng, et al, 2024. Current status in the exploration, development, and utilization of cadmium resources in China [J]. *China Mining Magazine*, 33(4): 51-56.
- 张婷, 李振飞, 邱廷省, 等, 2025. 基于工艺矿物学的某铅锌矿石可选性试验研究[J]. *黄金科学技术*, 33(5): 1101-1111. Zhang Ting, Li Zhenfei, Qiu Tingsheng, et al, 2025. Experimental study on beneficiability of a lead-zinc ore based on process mineralogy [J]. *Gold Science and Technology*, 33(5): 1101-1111.
- 郑润浩, 郑向党, 丁良忠, 等, 2024. 金川铜镍硫化矿选矿降

镁药剂研究进展[J].有色金属(选矿部分), (2):90-97.
Zheng Runhao, Zheng Xiangdang, Ding Liangzhong, et al, 2024. Research progress of magnesium-lowering re-

agent for beneficiation of copper-nickel sulfide ore in Jinchuan[J].Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), (2):90-97.

Experimental Study on Flotation Recovery of Zinc and Cadmium from Refractory High-Magnesium Low-Grade Zinc Ore

GE Yangyang^{1,2}, ZHANG Kaixi^{1,2}, TIAN Jiangtao^{1,2}, WANG Yaxuan¹, WANG Su^{1,2}, WEI Gang^{1,2}, CAO Yueming^{1,2}

1.Hebei Research Center for Geoanalysis, Baoding 071052, Hebei, China;

2.Hebei Key Laboratory of Mineral Resources and Ecological Environment Monitoring, Baoding 071052, Hebei, China

Abstract: A refractory zinc ore, distinguished by its high magnesium content and low grade, was found to contain valuable elements, primarily zinc and cadmium, with concentrations of 1.60% and 50.60 g/t, respectively, predominantly hosted within marmatite. The principal impurities in the ore were identified as SiO₂ and MgO, with concentrations of 37.66% and 34.47%, respectively. The gangue minerals were primarily composed of serpentine, pyroxene, amphibole, and chlorite, with marmatite exhibiting a complex paragenetic relationship with these magnesium-bearing gangue minerals. To effectively mitigate the adverse effects of high serpentine content on zinc flotation performance, a series of systematic single-factor flotation condition tests were conducted. The interaction mechanism between a combined reagent of C₆H₈O₇+(NaPO₃)₆ and serpentine was analyzed using infrared spectroscopy. Additionally, changes in the elemental composition and morphological characteristics on the surface of marmatite, both before and after treatment with C₆H₈O₇+(NaPO₃)₆, were meticulously examined using scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy(SEM-EDS). The optimal technical parameters for the roughing flotation stage were ascertained through experimental investigations. These parameters comprised a grinding fineness of 75.23% passing 0.075 mm, a C₆H₈O₇ dosage of 600 g/t, a (NaPO₃)₆ dosage of 800 g/t, a CuSO₄ dosage of 500 g/t, a butyl xanthate dosage of 120 g/t, and a No.2 oil dosage of 24 g/t. Utilizing a closed-circuit flotation flowsheet characterized by “one roughing, two scavenging, and two cleaning stages, with middlings sequentially returned to the preceding stage”, a final zinc concentrate was effectively produced. This concentrate exhibited an assay of 48.52% Zn, 1 400×10⁻⁶ Cd, and 1.92% MgO, with respective recoveries of 89.47% for zinc, 84.20% for cadmium, and 0.16% for magnesium oxide. Infrared spectroscopy analysis indicated that the interaction with the C₆H₈O₇+(NaPO₃)₆ reagent system resulted in the emergence of two new distinct absorption peaks on the serpentine surface. The observed spectroscopic features were identified as the C=O and P=O stretching vibration peaks. Simultaneously, the Mg-O out-of-plane vibration peak exhibited a shift from its initial position at 567 cm⁻¹ to 546 cm⁻¹. These spectroscopic alterations suggest that the reagent combination likely adsorbs onto the serpentine surface through complexation. Further corroboration was provided by SEM-EDS analysis, which revealed that post-treatment with C₆H₈O₇+(NaPO₃)₆, elements such as O, Mg, and Si were no longer detectable on the marmatite surface. Notably, the marmatite surface was predominantly devoid of adhering serpentine particles. This compelling evidence indicates that the application of C₆H₈O₇+(NaPO₃)₆ effectively mitigates hetero-coagulation between serpentine and marmatite, thereby significantly enhancing the selectivity of the flotation process.

Key words: high-magnesium; marmatite; serpentine; citric acid; hetero-coagulation; cadmium