

预处理技术对硫化矿浮选影响的研究进展

王洪阳^{1,2}, 吴冰燕², 李 钊², 杨晨曦², 张晓雪^{2,3*}

¹矿冶科技集团有限公司矿物加工科学与技术全国重点实验室, 北京

²安徽理工大学材料科学与工程学院, 安徽 淮南

³安徽理工大学分析测试中心, 安徽 淮南

收稿日期: 2026年1月9日; 录用日期: 2026年2月2日; 发布日期: 2026年2月11日

摘 要

对矿物或矿浆进行预处理可以改变矿物表面的物理化学性质, 以此改善或改变硫化矿的浮选效果。本文针对目前浮选过程中常用的预处理技术——磨矿预处理、电化学预处理、辐射预处理、表面氧化预处理和微生物预处理, 对其作用原理、作用方式和应用效果进行了分析和总结, 挖掘和促进预处理技术应用用于浮选过程, 提升预处理技术在硫化矿浮选中的高效应用。

关键词

预处理, 技术, 硫化矿, 浮选

Research Progress of Pretreatment Technologies Effect on Flotation of Sulfide Minerals

Hongyang Wang^{1,2}, Bingyan Wu², Zhao Li², Chenxi Yang², Xiaoxue Zhang^{2,3*}

¹State Key Laboratory of Mineral Processing Science and Technology, BGRIMM Technology Group, Beijing

²School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan Anhui

³Analysis and Testing Center, Anhui University of Science and Technology, Huainan Anhui

Received: January 9, 2026; accepted: February 2, 2026; published: February 11, 2026

Abstract

Pretreatment of minerals or pulp can change the physicochemical properties of minerals' surface, thereby improving or altering the flotation performance of sulfide minerals. This study analyzes and

*通讯作者。

文章引用: 王洪阳, 吴冰燕, 李钊, 杨晨曦, 张晓雪. 预处理技术对硫化矿浮选影响的研究进展[J]. 材料科学, 2026, 16(2): 172-182. DOI: 10.12677/ms.2026.162036

summarizes the principles, methods, and application effects of commonly used pretreatment technologies in flotation process, including grinding, electrochemistry, radiation, surface oxidation, and microorganism. The aim is to explore and promote the application of pretreatment technologies in flotation process, and enhance their efficient utilization in the flotation of sulfide minerals.

Keywords

Pretreatment, Technology, Sulfide Minerals, Flotation

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

在自然界中,铜、镍、铅和锌等常用金属以及金、铂和银等贵金属主要赋存于硫化物中——黄铜矿、镍黄铁矿、方铅矿和闪锌矿等,采用磨矿-浮选工艺可对其进行分离富集,后续经冶金工艺而获得金属产品。因此,浮选是实现硫化矿富集的重要环节[1][2]。随着高品位或共生单一的硫化矿资源不断开采消耗,多数矿产资源逐渐呈现出品位低、嵌布粒度细、成分复杂等特点,直接浮选难以获得满足冶金工艺要求的合格精矿[3]。

总所周知,硫化矿物多以共生、伴生在一起,如毒砂与黄铁矿、黄铜矿与辉钼矿以及黄铜矿、镍黄铁矿和磁黄铁矿等。由于它们对捕收剂(如黄原酸盐)有相似的吸附特性,在浮选过程中需添加抑制剂以实现对其矿物的选择性富集[4][5]。多数硫化矿如黄铜矿、黄铁矿和方铅矿等是半导体,在储存、破碎和磨矿等过程中容易发生氧化反应。硫化矿适度氧化会在其表面形成疏水的金属多硫化物(MS_x)、单质硫(S^0)或缺金属富硫化物,从而有利于浮选富集[6]。深度氧化会在硫化矿物表面形成亲水的氢氧化物和氧化物等,如黄铜矿氧化后在其表面会形成 Fe_2O_3 、 $Fe(OH)_3$ 和 $Fe_2(SO_4)_3$ 等,从而不利于后续浮选富集[7]。另外,对于嵌布粒度细的硫化矿需经细磨以实现其矿物的解离,微细粒或超细粒的脉石矿物,会增加药剂用量和矿浆黏度,也容易混入到泡沫产品,降低精矿品位[8]。细泥会粘附到有用矿物表面,阻止有用矿物与捕收剂或泡沫接触,对硫化矿浮选产生有害的影响[9]。

为解决上述一系列的问题,多年来人们一直在研究各种预处理方法以改善硫化矿浮选。扩大硫化矿混合物之间的润湿性、增加有用矿物的解离和除去硫化矿表面的矿泥以及氧化层等是预处理方法最重要的目标。本文综述了近年来磨矿、电化学、辐射、表面氧化和微生物等主要预处理方法对硫化矿浮选影响的研究进展。通过总结、分析和比较这些预处理方法的作用原理、作用方式和处理效果,提升预处理技术在硫化矿浮选中的高效应用,促进预处理方法在硫化矿浮选过程中的发展,同时从工业应用角度对预处理方法提出今后的建议。

2. 磨矿预处理

磨矿可实现矿石中有用矿物与脉石矿物间的有效解离,产生新鲜的矿物表面而有利于药剂的选择性吸附,为后续浮选富集有用矿物做准备。在磨矿预处理中,不同的磨矿介质、磨矿方法和磨矿环境对硫化矿后续浮选均有影响。

钢研磨介质通常比硫化矿物具有更高的电化学活性,在多数情况下具有更低的剩余电位[10]。在磨矿过程中,当钢介质和硫化矿物相互接触时会发生电流相互作用。这些相互作用会引起体系中矿浆电位、

溶解氧含量、氢氧化物种类含量和 H_2O_2 含量等的变化,使硫化矿物表面性质发生变化,进而影响硫化矿浮选[11]。在反应过程中会形成亲水的铁的氢氧化物,可以完全或部分覆盖在硫化矿物表面,降低硫化矿物的可浮性[12]。此外,这种电流相互作用会降低体系中溶解氧的含量和矿浆电位,影响捕收剂黄原酸盐的吸附。

磨矿介质(低碳钢、锻钢、陶瓷、不锈钢和铬钢等)对硫化矿浮选也有影响,其中不锈钢可以提高硫化矿的浮选[13]。Huang 等[14]研究发现与低碳钢相比,高铬介质(含量 15%、21%和 30%)可以改善斑铜矿的浮选,这是因为与低碳钢相比,高铬介质的电化学活性低,即高铬介质的氧化速率低,从而降低了体系中氧化铁种类的含量。Wei 等[15]研究研磨介质(钢、陶瓷和不锈钢)对铅锌矿的回收率和选择性有明显的影响,表明陶瓷研磨可以获得最高的回收率但选择性最差,而钢研磨则获得相反的结果。这主要归因于陶瓷研磨提供氧化环境,可以使 Cu^{2+} 活化闪锌矿,而钢研磨提供还原环境,阻止了活化行为。Nooshabadi 等[16]研究表明与不锈钢相比,在低碳钢中研磨方铅矿的回收率较低。在研磨过程中由于氧气的存在,会产生一系列的影响,如腐蚀钢介质、生成铁的氢氧化物和氧化硫化矿物表面等物化过程。在氮气环境中磨矿时,黄铜矿的回收率随着研磨溶液 pH 的增大而增大,这主要因为在高 pH 值条件下降低了电流相互作用;在空气中磨矿时,黄铜矿的可浮性不受研磨液 pH 的影响[13]。

与常规磨矿(钢棒或球磨机)相比,自磨可以改善硫化矿浮选,这可能归因于自磨可以实现矿物更好的解离或获得合适的浮选粒度分布等[17]。与湿磨相比,干磨可以提高闪锌矿和黄铜矿的回收率,但会降低黄铁矿和方铅矿的回收率[18]。Feng 等[19]研究发现与湿磨相比,干磨可以提高硫化矿的浮选动力学但会降低浮选选择性。表 1 简述了磨矿预处理对硫化矿浮选的影响。

Table 1. The influence of grinding pretreatment on flotation of sulfide ore
表 1. 磨矿预处理对硫化矿浮选的影响

因素	种类	处理效果	处理原理	文献
磨矿 介质	不锈钢	与低碳钢相比,在不锈钢中研磨方铅矿的回收率较高	在低碳钢中研磨产生了更多的 H_2O_2 ,而在不锈钢中磨矿产生的 H_2O_2 较少。	[16]
	陶瓷	与低碳钢相比,在陶瓷中磨矿且不通入气体时毒砂回收率最高。	由于在陶瓷磨矿过程中没有电流相互作用,所以可以明显改善毒砂的可浮性。	[20]
	高铬钢	磨矿细度得到改善,产品粒度波动范围更小,细度稳定,矿石解离度高	由于高铬是惰性的研磨介质,耐磨性优于锻造钢球,可以改善矿浆化学性质。	[21]
磨矿 环境	N_2	与氧气气氛相比,当采用磨矿介质为不锈钢时,在氮气磨矿环境下,黄铁矿表面 XPS 结果表面的高氧化态硫的比例较低。	在 N_2 气氛下削弱了黄铁矿和磨矿介质不锈钢之间的电化学反应	[22]
磨矿 方法	自磨	与常规磨矿相比,在相同的磨矿粒度下,自磨可以提高黄铜矿的回收率。	通过不规则形状的低密度研磨介质(卵石和碎片),选择性地将软矿物从硬矿物中研磨出来,从而改善了矿物的解离。	[17]
	干磨	与湿磨相比,干磨可以提高浮选动力学但浮选选择性较低	干磨的矿物表面比较粗糙且存在微观结构缺陷,导致微细脉石矿物也可以吸附在活化的矿物表面上,从而降低了浮选选择性。	[19]

3. 电化学预处理

由于多数金属硫化物是半导体,在硫化矿浮选过程中会发生各种电化学反应,因此硫化矿浮选实质上是一个电化学过程。研究表明矿浆电位是影响硫化矿浮选最重要的因素,且调控矿浆电位可以实现硫化矿物选择性分离。目前调控矿浆电位的主要方法有化学法和外加电场法。

3.1. 化学法

化学法是调控矿浆电位最常用的方法，添加氧化还原剂使矿浆电位升高或降低，常用的氧化还原剂包括 NaHS、NaClO、H₂O₂、Na₂S、NaS₂O₄ 和 HSCH₂COOH 等[23]。Wang [24]研究表明 H₂O₂ 对黄铜矿和方铅矿的浮选有明显的影响。当调控矿浆电位在 400~700 mV 之间时，黄铜矿的回收率较高(~90%)，而方铅矿的回收率随着矿浆电位的增加而快速降低，方铅矿被抑制是因为 H₂O₂ 可以使其表面生成氧化铅。采用 NaClO 或 Na₂S 调控电位可以实现硫砷铜矿从黄铜矿中选择性分离[25]。在浮选前用 NaClO 或 Na₂S 将矿浆电位调控到指定值并保持 10 min。当控制矿浆电位在+0.2~0.55 V 之间时，可以将硫砷铜矿从黄铜矿中除去，且矿浆电位为+0.5 V 时，精矿中硫砷铜矿的回收率和品位分别为 93.4%和 92.8%。这主要归因于与硫砷铜矿相比，黄铜矿在较低电位(大于 0.2 V)就开始迅速氧化。

3.2. 外加电场法

外加电场法是利用矿浆体系中的矿物颗粒在外加电场条件下发生极化作用，改变矿物表面的双电层结构，使矿物表面的电位发生变化。Gebhardt 等[26]研究外加电场对辉铜矿和黄铁矿浮选分离的影响。结果表明当捕收剂为乙黄药时，可以实现辉铜矿和黄铁矿选择性分离。王荣生等[27]研究发现，当外控电位在-3000~2400 mV 时，阴极处理不仅可以提高黄铜矿的可浮性，而且可以扩大其浮选的 pH 范围；而阳极处理对其有抑制作用，甚至可完全抑制。调浆时在矿物表面生成的黄原酸铜类疏水物质，后续在电化作用下生成了亲水性物质如 Cu₂O、Cu(OH)₂ 和 CuO 等，从而使黄铜矿表面亲水。采用外加电极对铜锌矿进行预处理，铜回收率提高了 5.33%，锌回收率提高了 4.71%，硫回收率提高了 5.77% [28]。表 2 总结了电化学预处理对硫化矿浮选的影响。

Table 2. The influence of electrochemical pretreatment on flotation of sulfide ore
表 2. 电化学预处理对硫化矿浮选的影响

方法	预处理条件	处理效果	处理原理	文献
化学法	H ₂ O ₂ : 3~5 mmol/L	黄铜矿回收率 > 84%，黄铁矿被抑制。	氧化剂 H ₂ O ₂ 可以使黄铁矿表面生成亲水的物质如 FeO、FeOOH 等。	[24]
	NaClO 或 Na ₂ S、电位: +500 和-400 mV、pH = 10	捕收剂为黄酸盐，电位+500，硫砷铜矿回收率为 82%；电位-400 mV，硫砷铜矿回收率为 11%。	XPS 分析表明当电位为+500 时，黄酸盐存在于硫砷铜矿表面；而电位为-400 mV 时，无黄酸盐吸附。	[29]
	NaHS、粗选矿浆电位: -510~-530 mV	精矿的钼品位从 47.52%提高至 48.67%；钼精矿中含铜从 1.46%降低至 1.09%；钼的回收率从 83.77%提高至 87.35%。	用 NaHS 调节氧化还原电位，可以使抑制剂 8371 达到良好的选择性。	[30]
外加电场法	玻璃三电极型电解槽电位: -3000~2400 mV	阴极处理：提高黄铜矿的可浮性，扩大浮选的 pH 范围； 阳极处理：抑制作用，甚至可完全抑制。	被抑制的原因：1、黄铜矿表面氧化生成了亲水性的物质/2、调浆时在矿物表面生成的黄原酸铜类疏水物质，后续在电化作用下生成了亲水性物质。	[27]

4. 辐射预处理

辐射预处理是利用声波、电磁波对硫化矿进行处理，改变硫化矿物表面的润湿性和电荷或促进晶间断裂等，从而影响硫化矿浮选。本节主要介绍超声波和微波对硫化矿浮选的影响。

4.1. 超声法

超声波是频率大于 20 kHz 的声波，而空化效应和声辐射力效应是超声波在水中产生的重要效应。低超声波频率(20~50 kHz)主要产生空化效应，是一种气泡在液体中振荡、长大和坍塌的物理动力学现象，并伴有局部高温、高压等特点[31]。超声波产生的空化效应可以清洗和裂解矿物表面、分散和乳化浮选药剂等。

在硫化矿物表面存在矿泥罩盖的现象，利用超声波对硫化矿进行预处理可以改善这一现象。Aldrich 等[32]研究表明超声波预处理不仅可以显著提高硫化矿的可浮性、浮选速率和选择性，而且明显降低抑制剂的用量。这些改善可能归因于预处理能提高硫化矿物的疏水性和脉石矿物的亲水性，从而实现选择性分离。Videla 等[33]研究发现对硫化铜尾矿的调浆过程以及浮选过程用超声波进行处理可以提高铜的回收率。由于超声波产生的空化效应清洗了细小及超细的矿物颗粒表面，减少了矿物表面的矿泥，有利于捕收剂在清洁表面上的吸附。Misra 等[34]用超声波对毒砂进行预处理发现当处理时间为 40s, pH 为 5~6 时，毒砂的回收率从 25%提高到 85%。Newell 等[35]研究表明通过超声预处理对三种氧化硫化矿(黄铜矿、镍黄铁矿和磁黄铁矿)的回收率均有所提高。

4.2. 微波法

微波是波长在 1 米(频率 300 MHz)到 1 毫米(频率 300 GHz)之间的电磁波。与传统加热方式不同，微波辐射可以实现选择性加热，这主要归因于在硫化矿中各相的介电性质不同。这种选择性加热具有明显的优点，如可以促进晶间断裂、降低磨矿能耗和增加矿物颗粒的解离等。

Sahyoun 等[36]研究微波对铜矿浮选的影响。试验结果发现当功率为 12 kW，预处理时间为 0.5 s，浮选时间 1 min 时，铜的回收率提高了 15.9%。这主要归因于微波可以促进相边界断裂，从而增加了从粗颗粒部分中解离有用矿物的数量。Can 等[37]研究微波预处理对四种硫化矿可浮性的影响，随着微波功率和处理时间的增加，黄铁矿、黄铜矿和方铅矿的可浮性降低，原因是这些矿物表面已经氧化并生成硫酸盐和氧化物，而闪锌矿的可浮性无明显变化。Silva 等[38]研究多模态微波辐射对黄铜矿、镍黄铁矿和磁黄铁矿可浮性的影响。结果表明，当捕收剂为黄原酸盐时，黄铜矿和磁黄铁矿的回收率降低，而镍黄铁矿的回收率无明显变化，原因为镍黄铁矿表面已经自然氧化。

此外，研究表明微波预处理对硫化矿浮选的影响往往来自于选择性加热和促进矿物表面氧化两方面共同作用的结果。Marion 等[39]研究发现微波可以改善硫化铜镍矿的浮选。当功率为 0.8 W，处理时间为 120 s 时，镍回收率提高了 33.6%，当功率为 3 kW，处理时间为 30 s 时，镍回收率提高了 34.4%，而铜回收率保持不变。这些提高一方面归因于矿物间的晶间断裂增加了矿物的解离，另一方面是由于矿物表面的氧化。表 3 简述了辐射预处理对硫化矿的影响。

Table 3. The impact of radiation pretreatment on sulfide ore
表 3. 辐射预处理对硫化矿的影响

辐射	预处理条件	处理效果	处理原理	文献
超声波	九个超声换能器 功率：100 W 频率：20 kHz	浮选时间为 12 min 时，铜回收率从 27.89%提高到 31.40%。	超声波产生的空化效应清洗了细小及超细的矿物颗粒表面，减少了矿物表面的矿泥，有利于捕收剂在清洁表面上的吸附。	[33]
	JK-200 三频超声波清洗器 功率：160 W 频率：40 kHz 时间：1 min	镍回收率从 47.79%提高至 64.38%。	超声波可以增加含镍硫化矿物与脉石矿物蛇纹石之间的浊度值，强化分散效果，从而促进捕收剂在矿物表面上的吸附能力。	[40]

续表

	单模工业微波装置 功率: 12 kW 频率: 2.45 GHz 时间: 0.5 s	浮选时间为 1 min 时, 铜的回收率从 54% 提高到 69.9%。	微波具有选择性加热的特点, 从而可以促进相边界断裂, 增加了从粗颗粒部分中解离有用矿物的数量。 [36]
微波	MAS-I PLUS 型常压微波反应工作站 功率: 900 W 时间: 2 min	在海水条件下, 微波处理会抑制黄铜矿, 对辉钼矿有促进作用。	微波预处理促进了黄铜矿表面的氧化, 从而降低了可浮性。微波预处理降低了辉钼矿表面亲水物质的含量, 进而提高了可浮性。 [41]
	BP-210 型微波 功率: 1330 kW 频率: 2.45 GHz 时间: 30 sec	经微波处理后, 矿石的镍铜精矿回收率、镍品位及铜品位的相对增幅分别为 26 wt%、15 wt% 和 27%。	矿石浮选性能的改善可归因于动力学效应, 即捕收剂与矿物颗粒固表面之间相互作用速率的增加。 [42]

5. 表面氧化预处理

表面氧化预处理是利用某些方法使硫化矿混合物中有些矿物组分选择性氧化, 增大它们之间的可浮性差异, 从而实现混合硫化矿选择性分离。本节主要介绍低温等离子体和氧化剂法对硫化矿浮选的影响。

5.1. 低温等离子体法

低温等离子体是通过气体施加电力, 使其分解成离子和电子。所以它是一种部分或完全电离的气体, 由中性原子和分子组成, 但也有大量的其他物质, 如各种自由基、离子和电子等[43]。使用 Ar-O₂ 微波等离子体对黄铁矿、黄铜矿和辉铜矿进行预处理在低氧浓度时, 黄铜矿的表面氧化速率是辉铜矿的 19.1 倍, 是黄铁矿的 8.4 倍; 在低功率时, 黄铁矿氧化速率是辉铜矿的 4.4 倍[44]。这些说明等离子体是有可能使硫化矿混合物选择性氧化, 从而通过氧化物-硫化物体系实现硫化矿混合物之间的有效分离。采用 Ar-O₂ 微波等离子体对两种混合物(黄铁矿和黄铜矿以及黄铜矿和辉钼矿)进行预处理[45]。在适当的氧化条件下进行等离子体预处理之后, 使用氧化物捕收剂实现黄铁矿和黄铜矿选择性高效分离。黄铜矿的回收率为 100%, 而黄铁矿的回收率为 8% 以下, 主要归因于预处理之后的黄铜矿表面比黄铁矿含有更多的 Fe₂O₃。Ran 等[46]发现低温氧等离子体预处理可提高黄铁矿和毒砂的浮选分离。等离子体改性后, 毒砂表面的硫酸盐浓度明显升高, 促进了矿物表面的溶解, 并进一步减少了捕收剂吸附位点(Fe)的数量, 而黄铁矿表面的氧和氧化产物的浓度远低于毒砂。

5.2. 氧化剂法

氧化剂预处理是通过氧化剂使硫化矿混合物中有些矿物表面氧化, 从而实现它们的选择性分离。目前常用的氧化剂有 NaClO、MnO₂、O₃、O₂、H₂O₂ 和类似芬顿试剂等。Hirajima 等[47]研究发现高浓度 H₂O₂ 可以使辉钼矿和黄铜矿选择性分离。经处理之后, 黄铜矿表面有沉积的亲水氧化产物(CuO、Fe₂(SO₄)₃ 和 Cu(OH)₂), 所以黄铜矿表面具有亲水性质, 而辉钼矿表面的氧化产物可以溶解, 从而又恢复了疏水的表面。Suyantara 等[48]研究表明类似芬顿试剂对黄铜矿和辉钼矿的可浮性有明显的影响。经预处理之后, 黄铜矿表面覆盖一层较厚的亲水氧化产物, 改变了黄铜矿的天然疏水性。由于辉钼矿表面氧化率较低, 所以辉钼矿仍然保持其疏水性。浮选结果表明钼和铜的回收率分别为 90.1% 和 8.4%。表 4 简述了表面氧化预处理对硫化矿浮选的影响。

Table 4. The influence of surface oxidation pretreatment on flotation of sulfide ore
表 4. 表面氧化预处理对硫化矿浮选的影响

方法	预处理条件	处理效果	处理原理	文献
低温等离子体	Ar/O ₂ 中氧含量: 50% 功率: 3000 W 处理次数: 2	捕收剂为 Flotisor FS-2 或戊基黄原酸钠(PAX), 辉钼矿与黄铜矿都可以选择性分离。	黄铜矿表面氧化生成硫酸盐, 阻止 Flotisor FS-2 和 PAX 吸附; 辉钼矿一方面表面氧化生成 MoO ₃ , Flotisor FS-2 可以吸附其表面, 另一方面辉钼矿仍有未受等离子体影响的表面, 且对 PAX 有吸附能力。	[45]
	气体流速: 210 mL/min 时间: 1 min	丁基黄原酸钠: 1×10^{-4} M, 黄铁矿和毒砂可以实现最大的分离效率。	毒砂表面的硫酸盐浓度明显升高, 促进了矿物表面的溶解, 并进一步减少了捕收剂吸附位点(Fe)的数量, 而黄铁矿表面的氧和氧化产物的浓度远低于毒砂。	[46]
氧化剂法	H ₂ O ₂ : 2×10^{-4} mol/L NaClO: 1.2×10^{-3} mol/L KMnO ₄ : 3×10^{-5} mol/L 时间: 2 min	腐殖酸钠: 10^{-4} mol/L, 黄铜矿回收率大于 80%, 方铅矿几乎完全抑制。	氧化剂使方铅矿表面氧化并生成氧化铅、硫代硫酸铅和硫酸铅, 从而有利于腐殖酸钠吸附在方铅矿表面, 而该浓度下的氧化剂对黄铜矿基本无影响。	[49]
	H ₂ O ₂ : 0.5% FeSO ₄ : 0.87 mM 时间: 5 min	钼回收率为 90.1%, 铜回收率为 8.4%。	黄铜矿表面覆盖一层较厚的氧化产物而辉钼矿表面氧化率较低。	[48]
	H ₂ O ₂ : 1~5 mol/L 时间: 3 min	丁基黄原酸钠: 17 mg/L, pH = 9, 黄铜矿回收率大于 84%, 黄铁矿回收率小于 24%。	黄铁矿表面氧化严重, 且表面覆盖较多的亲水性的物质如 FeO, FeOOH 和 Fe ₂ (SO ₄) ₃ , 而黄铜矿表面基本上变化不大。	[50]

6. 微生物预处理

微生物预处理是利用微生物或微生物代谢物(如蛋白质、细胞外聚合物物质等)作为矿物的表面修饰剂、捕收剂和抑制剂, 通过附着在矿物表面或者催化矿物表面的氧化还原反应来改变矿物的表面性质如表面电荷、表面组成和疏水性等, 从而影响矿物的可浮性[51]。常用于硫化矿浮选的微生物有: 氧化亚铁硫杆菌、氧化亚铁钩端螺旋菌、嗜酸铁浆菌、枯草芽孢杆菌、枯草芽孢杆菌、巨大芽孢杆菌和多粘类芽孢杆菌等[52]。Rao 等[53]研究氧化亚铁硫杆菌对闪锌矿和方铅矿可浮性的影响。经处理之后, 方铅矿的可浮性显著降低, 而闪锌矿的可浮性基本上没变, 这主要归因于方铅矿表面的单质硫氧化为不溶性硫酸铅, 而闪锌矿表面形成的硫酸锌是可溶性的。Vasanthakumar 等[54]研究发现通过适应闪锌矿菌株的巨芽孢杆菌可以使方铅矿和闪锌矿选择性浮选分离。这主要归因于细菌适应闪锌矿后可诱导更多的疏水蛋白组分以及分泌更多的细胞外蛋白和磷酸盐, 从而实现闪锌矿与方铅矿选择性浮选分离。采用枯草芽孢杆菌预处理可以选择性除去方铅矿中的黄铁矿[55]。经细菌细胞处理之后, 方铅矿回收率为 88%而黄铁矿回收率仅为 8%。这是因为处理之后的方铅矿表面更疏水而黄铁矿表面更亲水。表 5 简要总结了微生物预处理对硫化矿浮选的影响。

除了上述阐述的预处理方法, 还包括高压预处理[60]和加热预处理[61]等。其中, 高压和加热预处理是使硫化矿混合物中有些矿物表面选择性氧化。在这些预处理方法中, 磨矿、电化学、超声波、微生物、氧化剂法、表面溶解以及高压预处理是对矿浆处理, 而微波、等离子体法和加热预处理是对矿物直接处理。

Table 5. The impact of microbial pretreatment on flotation of sulfide ore
表 5. 微生物预处理对硫化矿浮选的影响

微生物种类	预处理条件	处理效果	处理原理	文献
Bacillus subtilis	细菌细胞: 1×10^9 cells/ml	方铅矿的回收率为 88%, 而黄铁矿回收率仅为 8%。	在细菌生长过程中方铅矿的存在促进了细胞外蛋白的生成, 而黄铁矿的存在则促进了胞外多糖的生成, 所以处理之后的方铅矿表面更疏水, 而黄铁矿表面更亲水。	[55]
Leptospirillum ferrooxidans	细胞浓度: 2.5×10^8 mL ⁻¹	黄铜矿的回收率从 95% 下降到 25%, 而黄铁矿的回收率从 100% 下降到 67%。	与黄铁矿相比, 由于黄铜矿具有较高的表面缺陷和表面积, 所以黄铜矿表面吸附的细胞数量较多, 从而黄铜矿被抑制。	[56]
Ferroplasma acidiphilum	细胞浓度: 5.0×10^8 cells/ml	当 pH 为 3.8, 异丙基黄原酸钠浓度为 2.5×10^{-5} M 时, 黄铁矿的回收率从 99% 降到 16%。	F.酸化菌的外表面富含亲水化合物, 当其粘附在黄铁矿表面时会使矿物表面具有亲水特性。	[57]
Bacillus polymyxa	胞外细菌蛋白 质: 20 ppm/g 时间: 15 min pH: 6	石英回收率为 82.2%, 黄铁矿回收率为 12.6%。	经处理之后, 生物蛋白抑制黄铁矿, 而增强了石英的疏水性。	[58]
Paenibacillus polymyxa	细胞浓度: 2×10^9 cells/ml 时间: 5~15 min	当异丙基黄原酸钾浓度为 3×10^{-4} M, 闪锌矿回收率 87.4%, 黄铁矿回收率 4.6%。	在接近中性的 pH 条件下, 黄铁矿与细菌细胞相互作用后变得更亲水, 而闪锌矿表面则变得更疏水。	[59]

7. 结论与展望

针对产品质量要求日益严格, 以及硫化矿资源复杂、质量变差的现实趋势, 使得浮选分离过程日渐复杂、效果欠佳, 利用预处理方法有效改善矿物表面性质, 以提高浮选效果。本文对当前磨矿预处理、电化学预处理、超声预处理、微波预处理、微生物预处理和氧化预处理等预处理方法的处理原理以及对硫化矿(黄铜矿、辉铜矿、黄铁矿、辉钼矿、方铅矿和闪锌矿等)浮选的影响进行了详细的阐述和归纳。

磨矿预处理一方面产生新鲜的矿物表面, 解离有用矿物, 另一方面磨矿介质选择不锈钢或铬钢, 磨矿氛围选择氮气, 可以降低磨矿体系中铁的氢氧化物和氧气含量。电化学预处理是通过化学法和外加电场法调控矿浆电位以实现硫化矿选择性分离。辐射预处理是通过超声波法和微波法改变硫化矿物表面的亲水疏水性或促进晶间断裂等。其中, 超声波是通过超声产生的空化效应去除硫化矿表面的矿泥和氧化层, 微波是促进晶间断裂、增加矿物颗粒的解离以及促进硫化矿表面氧化等。微生物预处理是利用微生物或微生物代谢物作为矿物的表面修饰剂、捕收剂和抑制剂, 从而改变矿物表面的亲水疏水性。表面氧化预处理是通过低温等离子体法和氧化剂法使混合矿物中有些矿物组分选择性氧化, 从而实现混合硫化矿选择性分离。

迄今为止, 尽管超声波预处理和微波预处理大多数是在实验室规模上研究, 但也为后续工业应用提供了理论基础。随着大型超声波和大型微波设备的研发, 不仅可以在实验室规模上改善硫化矿浮选效果, 而且后续有可能在工业上有广泛的应用前景。

致 谢

本论文得到矿物加工科学与技术全国重点实验室开放基金(BGRIMM-KJSKL-2024-08)、安徽理工大

学高层次人才引进项目(2025yjrc0005; 2022yjrc25)和安徽高校协同创新项目(GXXT-2022-083)的支持, 在此表示感谢。

参考文献

- [1] Chen, J. (2021) The Interaction of Flotation Reagents with Metal Ions in Mineral Surfaces: A Perspective from Coordination Chemistry. *Minerals Engineering*, **171**, Article 107067. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107067>
- [2] 唐鸿鹄, 符义昕, 华中宝, 等. 我国高海拔地区典型硫化矿浮选技术现状[J]. 工程科学学报, 2025, 47(6): 1175-1190.
- [3] 徐宏祥, 庞增瑞, 黎全, 等. 矿浆难免离子对铅锌硫化矿分离的影响研究进展[J]. 矿产综合利用, 2024, 45(1): 128-134.
- [4] 邱廷省, 张宝红, 张卫星, 等. 毒砂与黄铁矿分离技术现状及研究进展[J]. 矿山机械, 2013, 41(4): 1-5.
- [5] Yuan, Z., Lu, J., Liu, J., Li, L. and Wang, S. (2017) Enhancement of Pentlandite Surface Magnetism and Implications for Its Separation from Serpentine via Magnetic Separation. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **27**, 204-210. [https://doi.org/10.1016/s1003-6326\(17\)60023-2](https://doi.org/10.1016/s1003-6326(17)60023-2)
- [6] Hu, Y., Sun, W. and Wang, D. (2009) *Electrochemistry of Flotation of Sulphide Minerals*. Springer.
- [7] Ekmekçi, Z. and Demirel, H. (1997) Effects of Galvanic Interaction on Collectorless Flotation Behaviour of Chalcopyrite and Pyrite. *International Journal of Mineral Processing*, **52**, 31-48. [https://doi.org/10.1016/s0301-7516\(97\)00050-1](https://doi.org/10.1016/s0301-7516(97)00050-1)
- [8] Shackleton, N.J., Malysiak, V. and O'Connor, C.T. (2007) Surface Characteristics and Flotation Behaviour of Platinum and Palladium Tellurides. *Minerals Engineering*, **20**, 1232-1245. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2007.05.004>
- [9] 张洋, 崔毅琦, 蓝卓越, 等. 组合捕收剂强化回收普朗含泥微细粒硫化铜矿试验及机理分析[J]. 矿产保护与利用, 2023, 43(2): 27-34.
- [10] 田毛毛, 宋振国. 铁介质磨矿对硫化铜镍矿石典型矿物浮选行为的影响[J]. 有色金属(选矿部分), 2024(12): 103-111.
- [11] Bruckard, W.J., Sparrow, G.J. and Woodcock, J.T. (2011) A Review of the Effects of the Grinding Environment on the Flotation of Copper Sulphides. *International Journal of Mineral Processing*, **100**, 1-13. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2011.04.001>
- [12] 陈康康, 宋振国, 冯艳, 等. 磨矿过程对硫化铜镍矿石浮选的影响[J]. 有色金属(选矿部分), 2024(2): 56-61.
- [13] Ahn, J.H. and Gebhardt, J.E. (1991) Effect of Grinding Media-Chalcopyrite Interaction on the Self-Induced Flotation of Chalcopyrite. *International Journal of Mineral Processing*, **33**, 243-262. [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(91\)90056-o](https://doi.org/10.1016/0301-7516(91)90056-o)
- [14] Huang, G.Z. and Grano, S. (2008) Electrochemical Interaction of Bornite with Grinding Media and Its Effect on Flotation. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, **117**, 214-220. <https://doi.org/10.1179/174328507x198753>
- [15] Wei, Y. and Sandenbergh, R.F. (2006) Effects of Grinding Environment on the Flotation of Rosh Pinah Complex Pb/Zn Ore. *Minerals Engineering*, **20**, 264-272. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2006.09.010>
- [16] Nooshabadi, A.J. and Rao, K.H. (2015) Effect of Grinding Environment on Galena Flotation. *The Open Mineral Processing Journal*, **8**, 1-6. <https://doi.org/10.2174/1874841401508010001>
- [17] Iwasaki, I., Reid, K.J., Lex, H.A. and Smith, K.A. (1983) Effect of Autogenous and Ball Mill Grinding on Sulfide Flotation. *Mining Engineering*, **35**, 1184-1190. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:136041951>
- [18] 刘书杰, 何发钰, 宋磊. 磨矿方式对黄铜矿表面性质及浮选行为的影响[J]. 有色金属(选矿部分), 2010(6): 35-40.
- [19] Feng, D. and Aldrich, C. (2000) A Comparison of the Flotation of Ore from the Merensky Reef after Wet and Dry Grinding. *International Journal of Mineral Processing*, **60**, 115-129. [https://doi.org/10.1016/s0301-7516\(00\)00010-7](https://doi.org/10.1016/s0301-7516(00)00010-7)
- [20] Huang, G. and Grano, S. (2006) Galvanic Interaction between Grinding Media and Arsenopyrite and Its Effect on Flotation. *International Journal of Mineral Processing*, **78**, 182-197. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2005.10.008>
- [21] 平晓朵, 朱纪朋. 小庙岭选矿厂大型球磨机磨矿介质优化试验[J]. 现代矿业, 2024, 40(1): 200-202.
- [22] Hu, H., Chen, Q., Yin, Z., Zhang, P. and Wang, G. (2004) Effect of Grinding Atmosphere on the Leaching of Mechanically Activated Pyrite and Sphalerite. *Hydrometallurgy*, **72**, 79-86. [https://doi.org/10.1016/s0304-386x\(03\)00127-0](https://doi.org/10.1016/s0304-386x(03)00127-0)
- [23] Chimonyo, W., Wiese, J., Corin, K. and O'Connor, C. (2017) The Use of Oxidising Agents for Control of Electrochemical Potential in Flotation. *Minerals Engineering*, **109**, 135-143. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.03.011>

- [24] Wang, D. (1992) Development of Flotation Theory. Science Press.
- [25] Guo, H. and Yen, W. (2004) Selective Flotation of Enargite from Chalcopyrite by Electrochemical Control. *Minerals Engineering*, **18**, 605-612. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2004.10.005>
- [26] Gebhardt, J.E. and Richardson, P.E. (1987) Differential Flotation of a Chalcocite-Pyrite Particle Bed by Electrochemical Control. *Mining, Metallurgy & Exploration*, **4**, 140-145. <https://doi.org/10.1007/bf03402681>
- [27] 王荣生, 徐晓军, 张文彬. 通电电化学预处理黄铜矿的浮选[J]. 矿冶, 1999, 8(3): 19-23.
- [28] 芦荫芝. 探讨铜锌分离电化学新工艺[J]. 国外金属矿选矿, 1994(1): 1-3, 14.
- [29] Plackowski, C., Bruckard, W.J. and Nguyen, A.V. (2014) Surface Characterisation, Collector Adsorption and Flotation Response of Enargite in a Redox Potential Controlled Environment. *Minerals Engineering*, **65**, 61-73. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.05.013>
- [30] 王越, 杨世亮, Nagaraj D.R. 电位控制法在国内铜钼分离工艺中的应用探索[J]. 有色金属(选矿部分), 2017(3): 11-15.
- [31] Chen, Y., Truong, V.N.T., Bu, X. and Xie, G. (2020) A Review of Effects and Applications of Ultrasound in Mineral Flotation. *Ultrasonics Sonochemistry*, **60**, Article 104739. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104739>
- [32] Aldrich, C. and Feng, D. (1999) Effect of Ultrasonic Preconditioning of Pulp on the Flotation of Sulphide Ores. *Minerals Engineering*, **12**, 701-707. [https://doi.org/10.1016/s0892-6875\(99\)00053-9](https://doi.org/10.1016/s0892-6875(99)00053-9)
- [33] Videla, A.R., Morales, R., Saint-Jean, T., Gaete, L., Vargas, Y. and Miller, J.D. (2016) Ultrasound Treatment on Tailings to Enhance Copper Flotation Recovery. *Minerals Engineering*, **99**, 89-95. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.09.019>
- [34] Misra, M., Raichur, A.M. and Lan, A.P. (2003) Improved Flotation of Arsenopyrite by Ultrasonic Pretreatment. *Mining, Metallurgy & Exploration*, **20**, 93-97. <https://doi.org/10.1007/bf03403138>
- [35] Newell, A.J.H., Bradshaw, D.J. and Harris, P.J. (2006) The Effect of Heavy Oxidation Upon Flotation and Potential Remedies for Merensky Type Sulfides. *Minerals Engineering*, **19**, 675-686. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2005.09.043>
- [36] Sahyoun, S., Kingman, S.W. and Rowson, N.A. (2005) The Influence of Microwave Pre-Treatment on Copper Flotation. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, **105**, 7-13. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:67819778>
- [37] Can, N.M. and Bayraktar, I. (2007) Effect of Microwave Treatment on the Flotation and Magnetic Separation Properties of Pyrite, Chalcopyrite, Galena and Sphalerite. *Mining, Metallurgy & Exploration*, **24**, 185-192. <https://doi.org/10.1007/bf03403214>
- [38] da Silva, G.R. and Waters, K.E. (2018) The Effects of Microwave Irradiation on the Floatability of Chalcopyrite, Pentlandite and Pyrrhotite. *Advanced Powder Technology*, **29**, 3049-3061. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2018.07.025>
- [39] Marion, C., Jordens, A., Maloney, C., Langlois, R. and Waters, K.E. (2015) Effect of Microwave Radiation on the Processing of a Cu-Ni Sulphide Ore. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **94**, 117-127. <https://doi.org/10.1002/cjce.22359>
- [40] 王有为, 赵冠飞. 超声波对含镍硫化矿物浮选的影响[J]. 矿山机械, 2022, 50(9): 38-43.
- [41] 王志杰, 李育彪, 王洪铎, 等. 微波预处理对铜钼硫化矿海水浮选的影响机理[J]. 金属矿山, 2020(2): 19-23.
- [42] Henda, R., Hermasa, A., Gedyeb, R. and Islam, M.R. (2005) Microwave Enhanced Recovery of Nickel-Copper Ore: Communion and Floatability Aspects. *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, **40**, 7-16. <https://doi.org/10.1080/08327823.2005.11688522>
- [43] 孙文举, 印万忠, 姚金, 等. 低温氢等离子体重构对赤铁矿表面特性和可浮性的影响[J]. 工程科学学报, 2025, 47(9): 1793-1803.
- [44] May, F., Gock, E., Vogt, V. and Brüser, V. (2012) Plasma-Modification of Sulfides for Optimizing Froth-Flotation Properties. *Minerals Engineering*, **35**, 67-74. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.05.005>
- [45] May, F., Hamann, S., Quade, A. and Brüser, V. (2017) Froth Flotation Improvement by Plasma Pretreatment of Sulfide Minerals. *Minerals Engineering*, **113**, 95-101. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.08.009>
- [46] Ran, J., Qiu, X., Hu, Z., Liu, Q., Song, B. and Yao, Y. (2019) Enhance Flotation Separation of Arsenopyrite and Pyrite by Low-Temperature Oxygen Plasma Surface Modification. *Applied Surface Science*, **480**, 1136-1146. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.02.172>
- [47] Hirajima, T., Miki, H., Suyantara, G.P.W., Matsuoka, H., Elmahdy, A.M., Sasaki, K., et al. (2017) Selective Flotation of Chalcopyrite and Molybdenite with H₂O₂ Oxidation. *Minerals Engineering*, **100**, 83-92. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.10.007>
- [48] Suyantara, G.P.W., Hirajima, T., Miki, H., Sasaki, K., Yamane, M., Takida, E., et al. (2018) Effect of Fenton-Like

- Oxidation Reagent on Hydrophobicity and Floatability of Chalcopyrite and Molybdenite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **554**, 34-48. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.06.029>
- [49] Wang, D., Jiao, F., Qin, W. and Wang, X. (2018) Effect of Surface Oxidation on the Flotation Separation of Chalcopyrite and Galena Using Sodium Humate as Depressant. *Separation Science and Technology*, **53**, 961-972. <https://doi.org/10.1080/01496395.2017.1405042>
- [50] Khoso, S.A., Hu, Y., Lü, F., Gao, Y., Liu, R. and Sun, W. (2019) Xanthate Interaction and Flotation Separation of H₂O₂-Treated Chalcopyrite and Pyrite. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **29**, 2604-2614. [https://doi.org/10.1016/s1003-6326\(19\)65167-8](https://doi.org/10.1016/s1003-6326(19)65167-8)
- [51] 符海桃, 童雄, 谢贤, 等. 铜锌硫化矿分离技术研究进展[J]. 世界有色金属, 2023(20): 1-3.
- [52] Behera, S.K. and Mulaba-Bafubandi, A.F. (2016) Microbes Assisted Mineral Flotation a Future Prospective for Mineral Processing Industries: A Review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, **38**, 96-105. <https://doi.org/10.1080/08827508.2016.1262861>
- [53] Yelloji Rao, M.K., Natarajan, K.A. and Somasundaran, P. (1992) Effect of Biotreatment with Thiobacillus Ferrooxidans on the Floatability of Sphalerite and Galena. *Mining, Metallurgy & Exploration*, **9**, 95-100. <https://doi.org/10.1007/bf03402978>
- [54] Vasanthakumar, B., Ravishankar, H. and Subramanian, S. (2013) Microbially Induced Selective Flotation of Sphalerite from Galena Using Mineral-Adapted Strains of Bacillus Megaterium. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **112**, 279-286. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2013.07.034>
- [55] Sarvamangala, H., Natarajan, K.A. and Girisha, S.T. (2013) Microbially-Induced Pyrite Removal from Galena Using Bacillus Subtilis. *International Journal of Mineral Processing*, **120**, 15-21. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2013.02.005>
- [56] Vilinska, A. and Rao, K.H. (2008) Leptospirillum Ferrooxidans-Sulfide Mineral Interactions with Reference to Bioflotation and Bioflocculation. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **18**, 1403-1409. [https://doi.org/10.1016/s1003-6326\(09\)60016-9](https://doi.org/10.1016/s1003-6326(09)60016-9)
- [57] Farahat, M. and Hirajima, T. (2012) Hydrophilicity of Ferroplasma Acidophilum and Its Effect on the Depression of Pyrite. *Minerals Engineering*, **36**, 242-247. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.04.002>
- [58] Patra, P. and Natarajan, K.A. (2003) Microbially-Induced Flocculation and Flotation for Pyrite Separation from Oxide Gangue Minerals. *Minerals Engineering*, **16**, 965-973. [https://doi.org/10.1016/s0892-6875\(03\)00268-1](https://doi.org/10.1016/s0892-6875(03)00268-1)
- [59] Patra, P. and Natarajan, K.A. (2004) Microbially Induced Flotation and Flocculation of Pyrite and Sphalerite. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **36**, 91-99. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2004.05.010>
- [60] 曾睿, 罗思强, 张相钰, 等. 难处理金精矿高压氧化预处理试验研究[J]. 中国有色冶金, 2014, 43(6): 75-78.
- [61] Tang, X., Chen, Y., Liu, K., Zeng, G., Peng, Q. and Li, Z. (2019) Selective Flotation Separation of Molybdenite and Chalcopyrite by Thermal Pretreatment under Air Atmosphere. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **583**, Article 123958. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123958>