

微细粒矿物絮凝浮选研究进展

吴宇¹, 张英^{1,2}, 李小康¹, 管侦皓¹, 何青瑞¹

- 昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南 昆明 650093;
- 昆明理工大学 省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 云南 昆明 650093

中图分类号: TD923.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2024)03-0016-11
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2024.03.002

摘要 我国矿产资源的特点为贫、细、杂, 所以微细粒矿物的高效回收利用尤为重要。浮选作为主要分离技术, 从流体动力学和表面化学两个变量分析了微细粒矿物浮选过程中的难点。微细粒矿物具有质量小、比表面积大、表面能高等特性, 导致疏水性矿粒在浮选中沿着流体流线运动, 与气泡的碰撞概率和附着概率低。絮凝浮选通过增加矿物颗粒的表观粒径, 降低微细粒矿物因自身基本特性带来的负面影响, 是微细粒矿物经济回收的重要方向。详细阐述了絮凝浮选理论进展和影响絮凝过程的主要因素, 以及剪切絮凝和选择性絮凝浮选的技术进展; 全面描述了无机絮凝剂、有机絮凝剂和微生物絮凝剂等的絮凝性能及在絮凝浮选中的应用, 为深入了解絮凝浮选这一复杂的过程提供了借鉴。

关键词 微细粒矿物; 絮凝浮选; 絮凝剂; 吸附机理

0 引言

随着矿产资源的长期开采利用, 大量高品位易选矿石逐渐被开采殆尽。嵌布粒度细、复杂共伴生的多金属矿石作为重要的矿产资源亟待开发。为实现矿物的充分回收, 需要通过细磨使矿物充分单体解离, 因此产生的微细粒矿物颗粒占很大比例。而微细粒矿物特别是氧化矿物难以有效分选和回收, 造成了矿产资源的大量浪费。据调查, 世界上33%的磷酸盐矿物、20%的含钨矿物、16%的含铜矿物以及其他有用矿物损失于微细粒矿物中^[1], 有关微细粒矿物有效利用的问题一直是国内外矿物加工领域学者关注和研究的热点。

泡沫浮选是分离微细粒矿物的有效方法之一, 浮选过程涉及矿物颗粒与气泡之间的相互作用, 具有颗粒-气泡碰撞、附着和稳定三个子过程。Miettinen等人^[2]关于微细粒矿物浮选局限性的研究中论述了微细粒矿物的表面化学特性、气泡大小和矿浆流体动力等关键参数对微细粒浮选的影响, 认识了解微细粒矿物浮选的局限性和挑战是选择性分离微细粒矿物的关键。

1 微细粒矿物浮选的基本影响因素

浮选分离过程主要受流体动力学和表面化学两

个变量的控制。在机械浮选机中, 宏观流体动力学(叶轮速度、空气流量和单元设计等)在很大程度上影响着矿物颗粒的悬浮和输送; 微观流体动力学主要影响气泡形成、演化和破裂的子过程, 进而影响气泡的分散和气泡-颗粒碰撞^[3]。微细粒矿物特殊的表面化学特性, 在浮选所有子过程中都起着关键作用。为改善微细粒矿物的浮选分离, 从这两方面去深入分析显得尤为重要。

1.1 流体动力学的影响

浮选流体动力学研究主要包括机械(能量输入)、矿浆特性(密度、黏度)和气泡的分散(流速、气泡尺寸分布)等, 小气泡和相对较低的叶轮转速有利于微细粒矿物的回收, 高速搅拌/湍流有利于增加气泡-颗粒碰撞, 不同粒径矿物颗粒的最佳浮选性能需要不同的流体动力条件^[4]。在浮选的三个子过程中, 碰撞是受流体动力学影响最大的子过程。流体动力的作用是驱动矿物颗粒靠近气泡, 这时表面力开始占主导地位, 通过破裂薄的润湿中间层在气泡和矿物颗粒之间形成三相接触线来促进颗粒附着在气泡上。但对于 $-20\ \mu\text{m}$ 微细粒矿物来说, 因为质量小, 惯性力减弱, 黏性阻力增大。矿物在接近流体时不与迎面的气泡发

收稿日期: 2024-04-19

基金项目: 国家自然科学基金地区项目(52164022)

作者简介: 吴宇(1998—), 女, 贵州遵义人, 硕士研究生, 研究方向为浮选理论与工艺, E-mail: wy1478571@163.com。

通信作者: 张英(1984—), 女, 四川内江人, 博士, 副教授, 主要从事浮选理论与工艺方面的研究工作, E-mail: zhyingsu@163.com。

生碰撞,而是倾向于沿着流体流线运动。在流体力学中,常用雷诺-Stokes数(St)来表示颗粒在流体与气泡相遇时所受到的惯性力和黏性力的权重^[5]。

$$St = \frac{2R_p^2 v_b \rho_p}{9\mu R_b} \quad (1)$$

式中: R_p 、 R_b 分别为颗粒和气泡半径 μm ; v_b 为气泡的运动速度 cm/s ; ρ_p 为颗粒密度 kg/m^3 ; μ 为流体的动力黏度 $\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。微细粒矿物的 R_p 值小,所以导致 St 值小。表明微细粒矿物在与气泡相遇时,惯性力难以克服流体的黏性力。此时,微细粒矿物随流体的流线在气泡周围绕流。从式(1)也可知,增大颗粒的粒径或减小气泡的直径能够增大 St 值,进而提高微细粒矿物浮选分离的效率。Derjaguin等人^[6]研究表明,微细粒向气泡表面转移主要由惯性力和流体动力阻力(LRHI)两个参数控制,矿物粒度越细,密度会越接近周围流体的密度,流体动力阻力改变矿物颗粒的运动轨迹与流体流线重合。图1说明了矿物颗粒被上升的气泡捕获的过程, P_c 、 P_a 和 P_d 分别表示碰撞、附着和分离的概率。矿物颗粒在浮选过程中被气泡捕获的概率(P)可以表示如下^[7]:

$$P = P_c \times P_a \times (1 - P_d) \quad (2)$$

P_a 和 P_d 主要是矿物表面性质的函数,例如黄铜矿等疏水性矿物,其值可以分别假设为1和0。在这种情况下, P 主要取决于 P_c 。微细粒矿物 P_c 值低,结果如图1所示,微细粒矿物沿着气泡周围的流体流线运动。此外,微细粒(脉石矿物)因为质量小易被机械夹带进入泡沫层,脉石矿物的黏滞阻力影响气泡表面的水膜不易流动,导致泡沫过于稳定而发黏。泡沫层中的“二次富集作用”变差,造成脉石矿物的机械夹带^[8]。

到目前为止,流体动力学研究主要集中在矿浆环

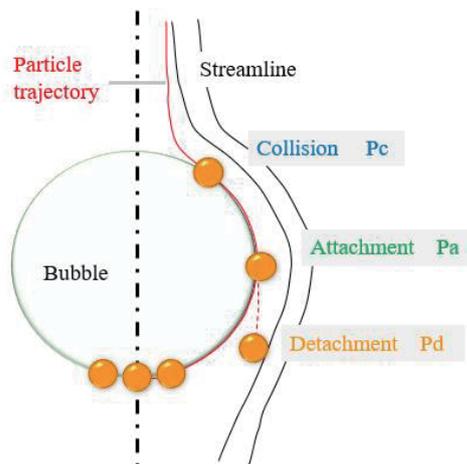


图1 颗粒-气泡碰撞、附着和分离的示意图(红线代表粒子轨迹,而黑线代表流体流线)^[7]

Fig. 1 Schematic diagram of particle-bubble collision, attachment and separation (The red lines represent particle trajectories, while the black lines represent fluid flow lines)^[7]

境,对于浮选体系中复杂的多相环境,特别是在微细粒矿物浮选的应用方面,仍需进行深入研究。

1.2 表面化学的影响

矿物粒径与比表面积成反比,且随着颗粒变小,颗粒表面的棱角、裂纹和位错比增加。因此微细粒矿物具有高比表面积、高表面能和表面电荷,使矿物表面的作用活性增大,在浮选过程中表现出一定的负面影响^[9]。归纳如下:微细粒矿物比表面积大,氧化速率增强;高表面能会导致矿物的溶解度增大^[4],矿浆中的“难免离子”浓度增加,与浮选药剂作用时会消耗大量药剂,且矿物间的交互作用剧烈;当有用矿物与脉石矿物相互接触时,由于彼此都具有显著的表面作用力,诸如静电作用力、分子间力、偶极力等,相互接触时容易发生无选择性的“异相凝结”,导致矿物无选择性地吸附药剂,破坏浮选过程的选择性。例如王瑞康等人^[10]研究发现,方铅矿单矿物浮选时效果好,但在方铅矿与微细粒方解石人工混合矿中,方铅矿的浮选却受到明显的抑制。原因为方解石解离出一定数量的 Ca^{2+} , Ca^{2+} 通过水解作用生成的羟基钙(荷正电),吸附在方铅矿的表面,从而改变方铅矿表面的Zeta电位,使得方解石和方铅矿表面电位相反,颗粒之间的相互作用力使二者在矿浆中发生“异相凝聚”,导致矿物无选择性吸附药剂而使浮选效果变差。罗丽芳^[11]通过微浮选实验验证了微细粒矿物药剂吸附量高的问题,白钨矿($-74+53\mu\text{m}$)的回收率在油酸钠用量 80mg/L 时达到 87% 左右,而 $-25\mu\text{m}$ 粒级的油酸钠用量需 140mg/L 时回收率才达到最大值 88.26% 。且白钨矿(CaWO_4)与含钙脉石矿物(CaCO_3 、 CaF_2)表面性质相似,微细粒白钨矿的高溶解度导致矿浆中的难免离子(Ca^{2+} 、 WO_4^{2-} 及其他金属离子)增多,离子发生化学吸附导致矿物表面组分发生相互转化,是白钨矿与含钙脉石分离困难的一个重要原因^[12]。表1列出了微细粒矿物的物理化学性质与其在浮选中的行为之间的影响。

表1 微细粒矿物的物理化学性质与浮选特性^[13]

Table 1 Relationship between physical and chemical properties of fine minerals and their behavior in flotation^[13]

物理化学性质		浮选特性
质量小	低动量	高夹带
	高吸附性	高试剂消耗
高比表面积 高表面能	高电荷	非特异性吸附
		快速氧化
		高表面积溶解度

通过对微细粒矿物浮选分离的难点的分析,选矿科技工作者们进行大量的探索与研究,逐渐形成了两大思路:通过减小气泡尺寸或增加矿物表观粒径来提

高气泡-颗粒碰撞概率。在减小气泡尺寸的技术方面,如何高效地产生微气泡是研究的问题所在,此过程涉及到浮选设备的设计与创新。本文主要基于微细粒矿物表面化学的影响讨论了如何调控表面化学的不利影响,来提高微细粒矿物的浮选效率。

2 絮凝浮选

2.1 絮凝浮选理论

基于增加矿物表观粒径来强化浮选分选可通过一种新的浮选工艺—絮凝浮选来实现,对矿物表面的化学性质进行调控,比如添加电解质、改变 pH 值和添加高分子聚合物;或者合适的流体动力学条件(动能输入),都可让微细粒矿物絮凝成团后进行常规浮选分离。

絮凝过程分为以下几个阶段:絮凝剂的长链分散在介质中,链扩散到悬浮液中与微细粒矿物表面接触,

最后链在矿物表面吸附及絮凝体的生长。吸附机理如下:(1)电荷中和作用(图 2a)。带相反电荷的聚合物吸附在矿物颗粒表面,导致矿物表面电荷中和及其 ζ 电位降低而发生絮凝。(2)吸附作用。通过范德华力、氢键和离子键等作用吸附在矿物颗粒表面形成吸附层,产生结合力而絮凝。其中氢键吸附是聚合物上链的酰胺基团和矿物表面的极性氧原子之间发生的;离子键的形成是在多价金属离子的参与下而发生,由于大多数矿物带负电荷,却需要使用阴离子型絮凝剂时,需要带相反电荷的金属离子当“桥梁”进行吸附(图 2b)。(3)桥联作用(图 2c)。高分子絮凝剂具有分子量大、链长、活性官能团多的特点。在分散体系中,一个长链大分子可同时吸附两个或几个微粒,长链的游离部分将会形成环或尾部,这些突出的环和尾部也可能与游离的其他颗粒附着形成更大的分子,形成“桥接絮凝”,从而增加粒径^[14-15]。絮凝过程常常由多种机理协同作用,形成絮凝体后进行浮选分离。

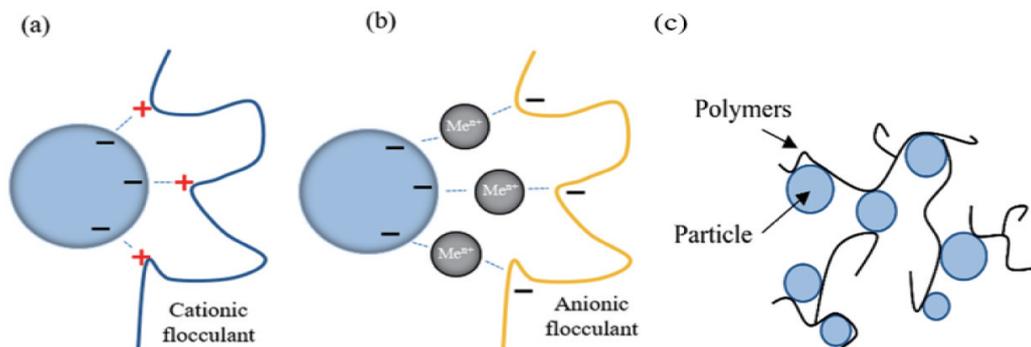


图 2 絮凝过程电荷中和(a)、金属离子桥接(b)、桥联(c)絮凝^[15]

Fig. 2 Flocculation through (a) charge neutralization, (b) metal ion bridging and (c) bridging^[15]

絮凝过程受许多因素的影响,包括 pH 值、搅拌强度、分子量、构型(线性、支链和交联)等。pH 值的变化会改变矿物颗粒的表面电荷;剪切力的大小影响矿物颗粒间的碰撞概率和絮凝体的稳定性;高分子量的絮凝剂溶液更黏稠,絮凝体结构和絮凝剂性能可能随着分子量的增加而增强;不同的矿物种类和浮选条件,选择合适的电荷密度和分子量,没有一定规则。结构较复杂的聚合物具有更强的再絮凝能力和更高的抗剪切性。表 2 总结了絮凝和影响絮凝浮选的有效参数^[14-17]。

就絮凝浮选工艺而言,提出了两种机制:一是疏水性目的矿物的絮凝,增加气泡-絮凝体的相互作用,改善碰撞和附着,主要驱动力是疏水相互作用,适当的剪切可提高碰撞概率,提供动力学来克服能量障碍和增强疏水絮凝。二是亲水性脉石矿物的絮凝,减少机械夹带。某些抑制剂也具有絮凝功能,作双功能试剂,同时增加亲水性和脉石粒径。

表 2 絮凝特性和影响因素^[14]

Table 2 Characteristics and parameters of flocculation flotation^[14]

特性	影响因素
聚合物特性	分子量、链长、电荷密度和官能团
悬浮液特性	悬浮液中的粒径、表面电荷、固体浓度、pH值、化学物质和离子
絮凝剂溶液特性	溶液浓度、絮凝剂添加方式和溶液温度
剪切作用下絮凝体的产生、破裂和再生	剪切速率、剪切时间

2.2 絮凝浮选技术

对于微细粒矿物,浮选速率随着粒径的增加而增加。絮凝浮选技术都具有相同的特征,增加粒径和质量并降低表面能,以此来降低微细粒矿物因自身的基本特性带来的负面影响。根据絮凝体形成的机制,将絮凝浮选技术分为剪切絮凝浮选和选择性絮凝浮选。

2.2.1 剪切絮凝浮选

剪切絮凝可有效地克服微细粒矿物浮选效率低的难点。利用适当大小的动能输入,以及在表面活性剂的作用下(提高矿物间的表面疏水作用能),高强度的剪切搅拌为微细粒矿物提供足够的动能来克服静电排斥力及微细粒矿物间的能量壁垒,产生具有疏水键能的絮凝体^[18]。剪切絮凝中的矿物粒子间力传统上用扩展 DLVO 理论(EDLVO)来描述,粒子间相互作用由吸引力和排斥力之间的平衡决定。双电层力决定排斥力,范德华力和疏水力则决定吸引力。当疏水力高到足以克服偶极子产生的能量势垒时,粒子之间的偶极排斥就会形成聚集。疏水性和搅拌强度是影响矿物剪切絮凝浮选的关键因素,搅拌强度对剪切絮凝的影响随着捕收剂用量的增大而变小。当矿物表面的疏水性强时,适宜的低搅拌转速即可实现絮凝作用。如果搅拌速度超过最佳值,它会对形成的絮凝体产生破坏性,絮凝体会出现分解^[11,19-20]。

油酸钠(NaOL)在选矿浮选中常被用作双功能药剂,起捕收和絮凝作用,微细粒矿物的疏水絮凝浮选已在 NaOL 体系中进行了广泛的研究和报道。白钨矿表面在弱碱性介质中带负电,加入 NaOL 后负值增大。在足够高的搅拌速度下,疏水性、带负电荷的白钨矿克服矿粒间的能量屏障并聚集成絮凝体,再通过常规泡沫浮选回收^[18,21]。苯甲羟肟酸(BHA)和 NaOL 是常用的白钨矿和锡石浮选捕收剂, Jin 等^[22]研究了细粒白钨矿和锡石在 NaOL 和 BHA 中剪切搅拌后的粒度分布和浮选行为。实测粒径分布结果表明, NaOL 体系下矿物明显发生絮凝,并且粒径随着搅拌时间和速度的增加而增大;但 BHA 不会使白钨矿或锡石形成疏水絮团。黑钨矿在 NaOL 体系中同样具有絮凝现象,与常规浮选相比,疏水剪切絮凝浮选 WO_3 回收率可提高 12.04 百分点^[23]。NaOL 配合十二烷基硫酸钠和氰胺试剂 S3903 还可以诱导细锡石和电气石的剪切絮凝^[24]。

剪切絮凝浮选技术对理论的研究有一定进展,但将小规模的絮凝浮选推广到行业,还需要进行半工业和工业规模的进一步探索。剪切絮凝在工业规模不适用的主要原因之一就是动能输入的最佳值的确定具有一定的挑战。所以提高表面活性剂的选择性,调控矿物表面电荷及矿浆 pH 等因素控制矿浆流变性,以及对流体动力系统的精确控制对于有效的剪切絮凝都是至关重要的,也是剪切絮凝浮选发展的主要思路。

2.2.2 选择性絮凝浮选

选择性絮凝浮选工艺具有不改变原有工艺流程、操作简单、药剂用量少的优点。使用高分子聚合物通过氢键、疏水相互作用、静电相互作用或化学键合吸附^[20]。选择性絮凝过程包括四个步骤:(1)微细粒矿物

的分散(通常在此阶段添加分散剂);(2)絮凝剂在目的矿物上的选择性吸附和絮凝体的形成;(3)絮凝体生长,可通过低剪切调节来实现;(4)在浮选药剂配合下进行絮凝分离^[25]。絮凝需要在矿粒充分分散情况下进行,加入硅酸钠或六偏磷酸钠可让矿物的表面电荷变得更负^[26-28],静电可以让矿浆体系中的矿粒稳定分散。所以正确选择分散剂和絮凝剂是选择性絮凝分离方案成功的先决条件。

可以操纵和利用目的矿物和脉石矿物的表面特性作为絮凝剂选择的基础,实现选择性絮凝微细粒级矿物的目的。如果混合矿物悬浮液中矿物成分具有明显不同的表面电荷特性,则可以通过带电聚合物(阴离子或阳离子)与矿物表面之间的静电相互作用来实现选择性聚合物吸附。基于氢键的选择性吸附,絮凝剂可优先吸附到矿物表面特定的羟基上,例如 Liang 等人^[29]在 $(NaPO_3)_6$ 和低 PEO 用量下进行了细粒烟煤浮选实验,PEO 可通过氢键絮凝层状硅酸盐矿物(煤),而 $(PO_3)_6$ 离子的存在大大削弱了高岭石界面周围的氢键。因此,PEO 几乎无法絮凝高岭石颗粒,实现了煤的选择性絮凝,从而提高了浮选效果。丙烯酰胺(AM)、甲基丙烯酸二乙氨基乙酯(DEA)和十二烷基葡糖苷(DPL)通过溶液共聚法可合成一种 pH 敏感絮凝剂 P(AM-DEA-DPL)(PADD), Peng 等^[30]通过 PADD 和细粒辉钼矿之间通过疏水相互作用和静电吸引产生絮凝体,选择性絮凝浮选分离回收细粒钼(Mo)清尾机中的 Mo(脉石矿物-石英)。

超细脉石矿物在絮凝过程常常会出现包覆絮凝目的矿物的现象,会被机械地夹带到泡沫产物中,从而降低浮选的选择性。因此,如果超细脉石矿物颗粒在目的矿物絮凝后也能选择性絮凝,就是“异步絮凝”^[31],即疏水絮凝后亲水絮凝,反之亦然,可提高浮选效率。例如在铁矿石的反浮选中,淀粉和瓜尔豆胶可用于选择性絮凝氧化铁矿物,而壳聚糖用于絮凝和浮选石英^[32-34]。Liang 等^[35]在细煤和石英人工混合物的浮选分离研究中,发现当细粒石英被聚合氯化铝选择性絮凝时,石英夹带显著减少。

尽管选择性絮凝在上述工艺中成功实施,但广泛的工业应用仍然受到限制。“异凝”现象是受限的重要原因之一,絮凝剂吸附在脉石矿物上将使其与絮凝组分共同絮凝,在混合组分中丢失选择性。尽管选择性分散剂可以减少这些影响,但确定合适的分散剂不是一个简单的过程。所以有学者提出可以通过使用位点阻断剂(SBA)阻断絮凝剂的吸附位点来控制^[25,36],位点阻断剂的分子量是一个有效参数。在絮凝之前引入低分子量的聚合物,其本身不能在该作业环境中诱导絮凝,随后引入长链聚合物将其选择性地吸附到目的矿物表面。Behl 等人^[37]在磷灰石-白云石-聚环氧乙烷系统中证明了使用较低分子量的絮凝剂 PEO

分子量 6×10^5 来控制异絮凝,絮凝剂(PEO 为 5×10^6 分子量),磷灰石颗粒上的絮凝剂吸附显著降低,从而抑制了共絮凝。

在矿物组成复杂的工业浮选回路中,由于矿物溶解的难免离子的干扰、矿泥覆盖、异相絮凝多种原因影响,使大多数成果处于实验室阶段。未来应加强基于机器学习与化学计算去进行絮凝分子的设计与开发,绿色、高效、廉价的絮凝剂一直是选矿行业的重要需求。基于药剂的设计与开发,药剂与矿物吸附机理的研究也需要同步深入。选择性絮凝技术体系的构建可以逐步向复合絮凝的方向发展(例如高分子选择性絮凝-磁种分选相结合),加强对复合絮凝技术的协同作用的机理研究,提高矿物分离效率。

3 絮凝剂种类及絮凝性能

絮凝剂处理是一种国内外普遍使用的增加沉降速率和提高水质的经济而简便的方法,在工业废水和污水的处理中已得到广泛应用。进入 21 世纪以来,对絮凝剂的研究从生产成本、絮凝效果、效率等方面进行了深入研究,也使絮凝法在处理选矿废水和选矿分离中逐渐被重视。目前使用的絮凝剂主要有无机絮凝剂、有机絮凝剂和微生物絮凝剂三大类。

3.1 无机絮凝剂

无机絮凝剂具有成本低,电中和能力强、絮团形成速度快等优点。常见的无机盐类絮凝剂主要以三价为主,如铁系絮凝剂(三氯化铁、硫酸铁和硫酸亚铁等)、铝系絮凝剂硫酸铝等。高分子无机絮凝剂是在小分子无机絮凝剂的基础上合成的,常见的有聚合硫酸铁(PFS)、聚合氯化铝(PAC)和聚硫酸铝(PAS)等。在废水处理过程中,高分子无机絮凝剂通过水解产生大量聚合阳离子,与废水中带负电的悬浮物颗粒发生吸附架桥、电中和以及压缩双电层等作用,从而起到絮凝沉降效果^[38-39]。

Li 等^[40]提出了一种结合纳米气泡和 PAC 协同作用高效分离高灰分细煤的有效方法,纳米气泡促成煤絮体的形成,在常规浮选中引入纳米气泡和 PAC,累计可燃体回收率从 46.43% 提高到 68.12%,Wang 等^[41]研究了 PAC 对石英与方铅矿混合矿浮选中石英夹带减少的影响,PAC 可选择性絮凝石英,但不会导致石英和方铅矿的非选择性絮凝。当 PAC 浓度低于 150 mg/L 时,浮选分离效率从 74%(无 PAC)提高到 77%(在黄原酸盐之前添加 PAC 时)和 80%(在 PAC 之前添加黄原酸盐时)。

无机絮凝剂用量大,依赖 pH 值,处理后的水体中可能会存在金属浓度高的现象,进而威胁环境和人体健康。与绿色矿山的理念不符,所以在絮凝浮选分离中的应用有限^[42]。来源广、易于改性和加工、环境友

好性(低毒/无毒、易生物降解)、剂量要求低的有机絮凝剂,可以弥补无机絮凝剂的一些不足,具有扩大实际应用的潜力。

3.2 有机絮凝剂

有机絮凝剂可分为天然有机高分子絮凝剂和合成有机高分子絮凝剂。天然有机高分子絮凝剂主要是以天然高分子物质为原料经化学改性后得到,包括纤维素、淀粉、木质素等;合成有机高分子絮凝剂包括聚丙烯酸钠(PAAS)、聚丙烯酰胺(PAM)、聚氧化乙烯(PEO)等。为了增强有机絮凝剂的絮凝功能,有研究对有机聚合物进行改性,包括接枝共聚、醚化、酯化、酰化、氧化反应等,这些改性方法大多基于有机聚合物的羟基和氨基。通过不同的改性方法,有机絮凝剂可以获得各种结构特性(官能团、分子量、电荷密度等),使有机絮凝剂的絮凝机理多样化。

PAAS 是一种水溶性(阴离子型)聚合物,PAAS 可在 NaOL(捕收剂)体系下选择性地对细粒赤铁矿与石英分离^[43]。赤铁矿表面 Fe^{3+} 与 PAAS 的 $-COO$ 反应形成二聚体,通过化学键以点状方式吸附在赤铁矿表面。研究表明赤铁矿平均粒径增加(17.6~26.7 μm), $-10 \mu m$ 粒级含量降低。在 PAAS 不饱和吸附在赤铁矿表面的情况下,NaOL 以相似的吸附方式进行再吸附。PAAS 没有显著改变细石英的粒径,浮选结果中 PAAS 可将细粒赤铁矿的回收率从 68.69% 提高到 94.51%。Huang 等^[44]通过使用 PAAS 选择性絮凝从钙铝土矿中去除铝硅酸盐(高岭石、伊利石、叶蜡石)。聚丙烯酸根离子在水铝石上的化学吸附可以通过 $-COOH$ 和 $Al-O(H)$ 键形成 $-COO-Al$ 和脱羟基,通过氢键生成致密的水铝石絮体。PAAS 还可通过与蛇纹石表面的 Mg^{2+} 作用,对蛇纹石产生絮凝作用,改变蛇纹石颗粒的分散状态,从而实现了对蛇纹石的有效抑制^[45]。

PAM 是一种线性高分子化合物,PAM 的应用通常需要根据实际情况进行调整和改变,比如分子量、溶液浓度、pH 值等条件来调控絮凝和稳定性。吴阳等人^[46]对褐煤采用 PAM 进行选择性絮凝-浮选实验,在经过 1 次粗选、2 次精选后,半焦末灰分从 7.87% 降至 5.73%。殷志刚等^[47]考察了阳离子 PAM 与硅胶(絮凝剂助剂)实现钨矿尾矿絮凝, d_{50} 末絮凝用单聚合物絮凝和用硅胶辅助絮凝产生的颗粒分别为 3.998、7.170 和 9.192 μm ,在硅胶絮凝辅助下形成更大的絮体。也可以通过在聚合物的主链中引入合适的官能团来防止絮凝剂吸附在脉石矿物上,Zou 等^[48]将十六烷基二甲基烯丙基氯化铵(C_{16} DMAAC)为疏水链引入到 PAM 中,合成疏水改性聚丙烯酰胺 P(AM- $NaAA-C_{16}$ DMAAC),对煤的絮凝作用显著大于对脉石高岭石的絮凝作用,选择性系数由 42.98% 提高到 44.45%。

魏宗武等^[49]针对微细粒锡石在传统浮选方法中存在锡精矿品位和回收率不高的问题, 选用磺化聚丙烯酰胺(PAMS)为选择性絮凝剂, 在最佳絮凝条件下, 得到锡石品位和回收率分别为 4.69% 和 76.31% 的良好指标。

聚氧化乙烯(PEO)又称聚环氧乙烷, 水溶性聚合物, 在选矿中是一种疏水性非离子型絮凝剂。PEO 可以显著提高微细辉钼矿和石英浮选选择性和效率^[50], 研究还发现了 pH 值和搅拌速度对辉钼矿和石英的絮凝、解絮凝和再絮凝行为的影响。受 PEO 分子的吸附量和流体动力学的影响, 辉钼矿与石英颗粒之间吸引力较弱, 形成的絮凝体不能承受高剪切力, 石英容易脱落, 减少了异絮凝。此外, 当矿浆悬浮液重新置于低搅拌速度而石英失去絮凝能力时, PEO 与辉钼矿之间强大的吸引力驱动了絮凝体的再絮凝。因此, 在适当的 pH 值和搅拌速度下, 浮选辉钼矿和石英时获得了更高的选择性。PEO 还可在赤铁矿浮选中选择性絮凝细粒脉石矿物, 分子量为 100 万的 PEO 虽不能直接絮凝微细粒方铅矿, 但是经过乙基黄药(KEX)作用后的 PEO 能够显著絮凝方铅矿, 且“KEX+PEO”加药顺序更有利于絮凝方铅矿, 联合使用 KEX 和 PEO 可将方铅矿回收率从 83.1% 提高至 94%、浮选分离效率从 73.9% 提高至 82%^[51]。

淀粉(阴离子聚合物)在浮选中被广泛用作絮凝剂和抑制剂, 氢键、疏水作用和电荷中和被认为是淀粉吸附的主要方式。如方解石和淀粉之间的低静电相互作用将导致淀粉分子在表面形成环部和尾部结构, 这些环部和尾部结构有利于桥联^[52]; 对超细赤铁矿同时起抑制和絮凝作用, 主要是通过淀粉的羟基与赤铁矿表面铁之间的化学吸附, 以及多糖的羟基与表面铁羟基之间的弱氢键, 选择性地抑制絮凝赤铁矿^[51]。淀粉在浮选过程中对某些矿物会存在选择性差的特性, 且在冷水中溶解度低。基于对选择性絮凝的研究,

新型改性淀粉的合成和应用在该研究领域引起积极的探索。有研究用 3-氯-2-羟丙基三甲胺氯化物(CHPTAC)和一氯乙酸钠(SMCA)在碱性条件(NaOH)和 80 °C 温度下不断搅拌 6 h, 对淀粉进行化学改性制备了两性淀粉。当矿浆密度为 10%、pH 值为 10、絮凝剂用量为 1.5 mg/g 时, 得到某铁矿中低品位针铁矿最大回收率 84.05%, 和最高品位 65.54%^[53]。Hao 等^[54]也通过在玉米淀粉上通过引入氨基自由基合成变性淀粉, 增强了淀粉的正电性, 变性淀粉通过配位键和氢键吸附在菱铁矿上使其絮凝, 且石英和菱铁矿上电荷绝对值的降低增强了菱铁矿与石英的附着, 从而提高了赤铁矿精矿的品位。还有研究使用预胶化淀粉(PS)实现细菱铁矿和石英的选择性絮凝浮选^[55], 如图 3(a)所示, PS 在预胶化过程中释放了 1-OH(多糖链中最具反应性的羟基), (b)Fe 的轨道和 1-OH 的电子形成配位键, PS 其他的链通过物理相互作用吸附到菱铁矿表面, (c)赤铁矿表面 Fe³⁺在水中易于羟基化, 促进 PS 和赤铁矿之间发生氢键吸附。分子动力学模拟计算的吸附构型可更加直接观察到 PS 链的尖端以尾部吸附在菱铁矿的活性位点上; 以环的形式吸附在赤铁矿上; PS 的所有分子远离石英没有发生吸附(图 4)。PS 分子覆盖在赤铁矿表面, 阻止了捕收剂的进一步吸附受到抑制, 从而实现了细粒菱铁矿的选择性浮选。高岭土等黏土矿的存在是煤泥水沉降效果差的主要原因, 高博等人^[42]合成的淀粉接枝丙烯酸酰胺(SAM)具有可解性好的优点。基于 Smoluchowski 模型计算了 PAM 和 SAM 作用下高岭土的絮凝动力学参数, 相较于 PAM, SAM 独特的多链立体网状结构, 有利于微细粒矿物絮凝和形成稳定的絮团, 将更多的 -30 μm 微细粒矿物絮凝形成 30~60 μm 的小絮团。

天然有机高分子絮凝剂其电荷密度小, 分子量小, 易发生生物反应而失去絮凝活性; 合成有机高分子絮凝剂在低剂量下可以达到良好的效率, 但存在生物降

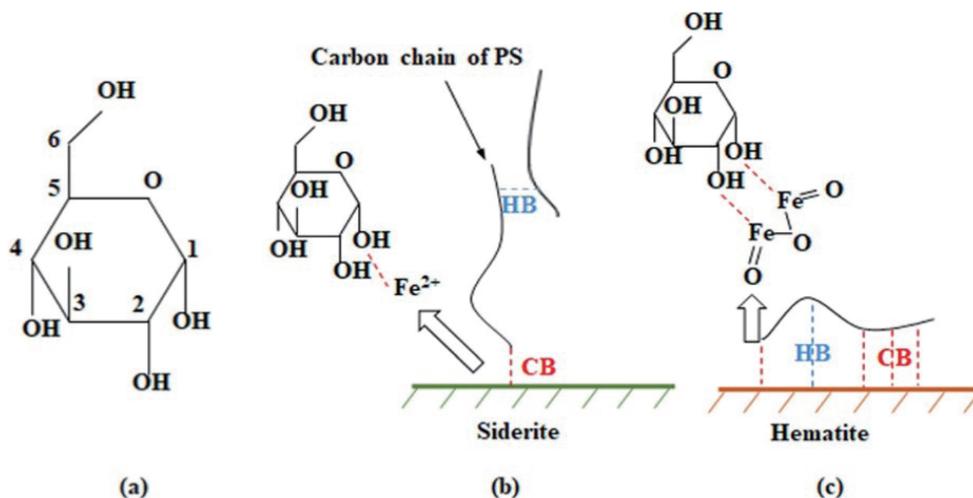


图 3 多糖的结构(a)和 PS 片段在菱铁矿(b)和赤铁矿(c)上的吸附模型^[55]

Fig. 3 Structure of glucose (a) and adsorption model of PS fragment on siderite (b) and hematite (c)^[55]

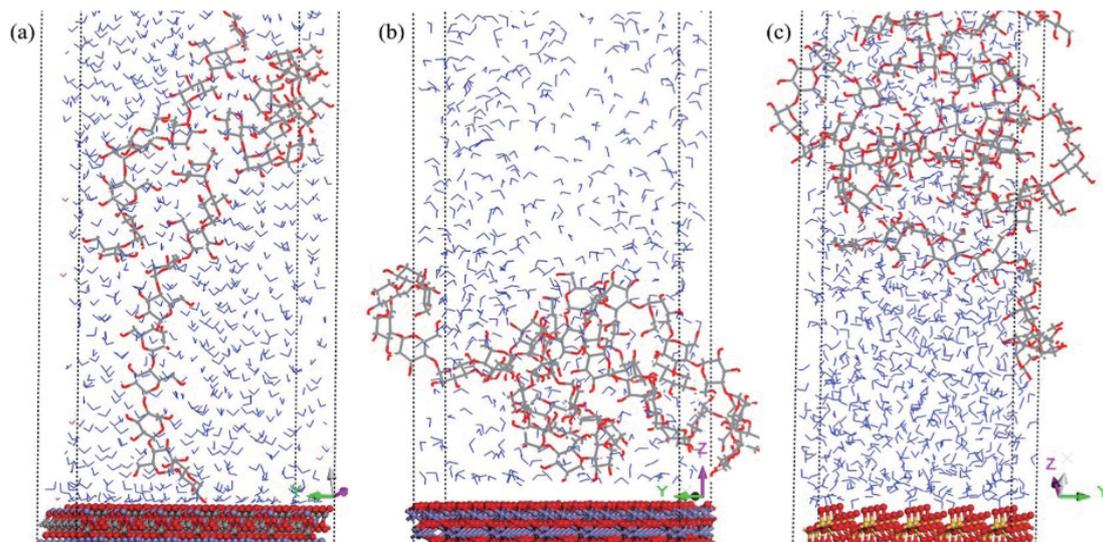


图 4 PS 在菱铁矿(a)、赤铁矿(b)和石英(c)上的吸附构型(红色—O; 灰色—C; 紫色—Fe; 黄色—Si; 蓝色—水)^[55]

Fig. 4 Adsorption configuration of starch fragments on (a) siderite, (b) hematite and (c) quartz (Red—O; Gray—C; Purple—Fe; Yellow—Si; Blue—Water)^[55]

解困难和低毒性的风险。对絮凝机理的深入理解有利于有机絮凝剂的进一步设计, 深入探索对天然有机高分子进行多重改性, 拓展絮凝剂应用范围。用微生物媒介提取的方法在矿物冶金方面具有很大的潜在能力, 微生物相较于天然有机高分子絮凝剂具有高效、性质多样、生长快等的优点。微生物絮凝剂不需要化学药剂辅助生产, 对环境友好。因此, 国内外许多学者关于微生物絮凝剂在矿物加工领域应用进行了研究。

3.3 微生物絮凝剂

利用微生物技术, 通过细菌、真菌等微生物发酵、提取、纯化而获得微生物絮凝剂。微生物细菌由于肽

聚糖的存在, 富含羧基和氨基。在大多数情况下, pH 值在 4~8 的范围内, 细菌细胞表面表现出负表面电荷, 细胞壁含有的脂质负责疏水行为。细菌细胞吸附是细胞与矿物(固体)表面接触时发生的第一步, 范德华力、氢键和疏水相互作用等因素负责形成细胞-固体界面。图 5 所示的细菌细胞附着在矿物表面的变化包括: (1)可逆吸附, 这是通过微弱的范德华力发生的; (2)固定化, 当细菌以细胞结构(即细胞或外聚物)不可逆地附着在表面时; (3)生物膜, 当多层细胞积聚在表面并产生细胞外聚合物(EPS)时。这些生物反应的最终结果表现为生物矿物加工的选择性浸出、浮选和絮凝^[56-58]。

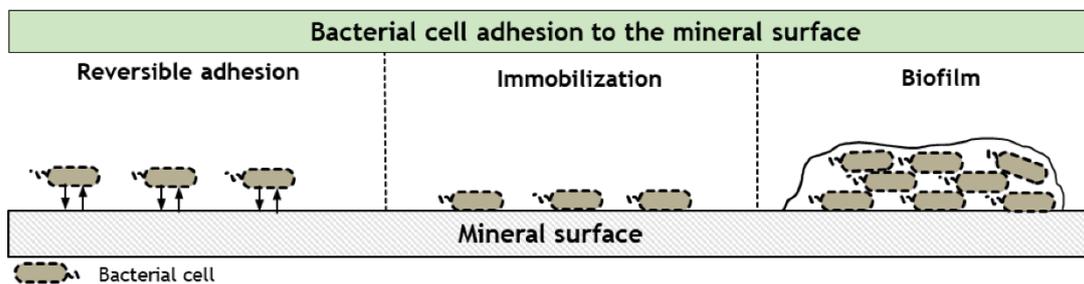


图 5 细菌细胞附着在矿物表面^[58]

Fig. 5 Bacterial cells attached to mineral surfaces^[58]

微生物絮凝剂中的特殊官能团负责与矿物表面的吸附作用。海洋沉积物样本中分离出的芽孢杆菌产生的生物絮凝剂(MBF), 是一种由多糖和蛋白质组成的糖蛋白, 由羟基、酰胺、羧基和甲氧基组成, 是絮凝的首选主要官能团。淀粉芽孢杆菌所产的 MBF 与方解石、闪锌矿表面的活性位点 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 发生化学作用而吸附于两种矿物表面, 使微细粒矿物可形成絮

团^[59-60]。枯草芽孢杆菌可选择性地作用于赤铁矿和高岭石, 原因为蛋白质在高岭石上的吸附使其表面更具疏水性, 而多糖在赤铁矿表面的吸附导致其表面变得亲水。所以多糖引起赤铁矿的选择性絮凝, 而高岭石保持分散^[61]。枯草芽孢杆菌还可用于细粒煤的絮凝实验中, 研究发现该菌菌体的絮凝率可达到 84.0%^[62]。Padukone 等人^[63]发现, 将酵母菌和其代谢产物与方解

石-石英体系相互作用,在一定 pH 条件下,可以选择性地絮凝方解石。微生物具有趋向于适合其本身生存环境的特点,陈雨佳等^[64]选用氧化亚铁硫杆菌选择絮凝废渣中硫化锌矿物,通过微生物电镜观察发现,细菌与矿物之间可形成菌胶团促进矿物的絮凝。微细粒硫化矿在与氧化亚铁硫杆菌作用后,Zn 的品位从 21.5% 提高到 34%,回收率达 68.56%。

微生物絮凝剂的可生物降解性突出,是一种绿色、安全的絮凝剂。絮凝效果取决于不同的絮凝机理和矿物颗粒的表面电荷、结构特征和粒径等,作为浮选药剂的实验室研究已经取得进展。与传统的无机和有机高分子絮凝剂相比,生产成本高是制约微生物絮凝剂规模化生产和应用的主要瓶颈。在未来的研究中,高效功能菌株的筛选与构建、廉价提取和贮藏策略是重点研究方向。

4 结语

本文综述了微细粒矿物浮选分离的难点、不同絮凝浮选工艺的有效参数、机理及各类絮凝剂在浮选中的应用。微细粒矿物的质量小、比表面积高的基本特性导致浮选分离困难,基于增加表观粒径的絮凝技术来强化微细粒浮选,是微细粒矿物高效综合利用的关键技术之一。未来对微细粒矿物间的作用能及动力学特性的研究应不断深入,有助于从微观角度帮助全面认识矿物间的絮凝团聚作用。对于絮凝剂,矿产行业的目前主要为合成有机絮凝剂和改性有机絮凝剂。微生物絮凝剂的绿色无污染特性,是选矿行业里一种潜力药剂,对于新时代绿色矿山的建设和发展具有重要意义,所以对微生物絮凝剂筛选及作用机理的方面需要持续加大研究投入。

参考文献:

- [1] 陈文胜,付君浩,韩海生,等.微细粒矿物分选技术研究进展[J].矿产保护与利用,2020,40(4):134-145.
CHEN W S, FU J H, HAN H S, et al. Research progress in the separation technology of fine minerals[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2020, 40(4): 134-145.
- [2] MIETTINEN T, RALSTON J, FORNASIERO D. The limits of fine particle flotation[J]. Minerals Engineering, 2010(5): 420-437.
- [3] WANG D, LIU Q. Hydrodynamics of froth flotation and its effects on fine and ultrafine mineral particle flotation: A literature review[J]. Minerals Engineering, 2021: 107220. DOI: 10.1016/j.mineng.2021.107220.
- [4] SAJJAD M, OTSUKI A. Correlation between flotation and rheology of fine particle suspensions[J]. Metals, 2022(2): 270.
- [5] 肖遥,韩海生,孙伟,等.微细粒浮选技术与装备研究进展及其发展趋势[J].中南大学学报(自然科学版),2024(1):20-31.
XIAO Y, HAN H S, SUN W, et al. Research progress and development trend of fine flotation technology and equipment[J]. Journal of Central South University (Natural Science Edition), 2024(1): 20-31.
- [6] DERJAGUIN B V, DUKHIN S S, RULYOV N N. Kinetic theory of flotation of small particles[J]. Surface and Colloid Science, 1984: 71-113.
- [7] BILAL M A, PARK I, HORNN V, et al. The challenges and prospects of recovering fine copper sulfides from tailings using different flotation techniques: A review[J]. Minerals, 2022(5): 586.
- [8] AKTAS Z Z E A, CILLIERS J J, BANFORD A W. Dynamic froth stability: Particle size, airflow rate and conditioning time effects[J]. International Journal of Mineral Processing, 2008(1/2): 65-71.
- [9] 黄和慰.微细粒矿物的浮选[J].金属矿山,1987(10):44-47.
HUANG H W. Flotation of fine minerals[J]. Metal Mine, 1987(10): 44-47.
- [10] 王瑞康,蓝卓越,封东霞,等.方铅矿与微细粒方解石在矿物浮选分离中的异相凝聚机理研究[J].Journal of central south university, 2024(1):127-137.
WANG R K, LAN X Y, FENG D X, et al. Study on heterogeneous condensation mechanism of galena and fine calcite in mineral flotation separation[J]. Journal of Central South University, 2024(1): 127-137.
- [11] 罗丽芳.微细粒白钨矿选择性絮凝行为研究[D].赣州:江西理工大学,2019.
LUO L F. Study on selective flocculation behavior of micro-fine scheelite[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2019.
- [12] 李小康,张英,管侦皓,等.微细粒白钨矿浮选研究进展[J].矿产保护与利用,2023(2):169-178.
LI X K, ZHANG Y, GUAN Z H, et al. Research progress of fine scheelite flotation[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2023(2): 169-178.
- [13] FARROKHPAY S S F U, FILIPPOV L. Challenges in processing nickel laterite ores by flotation[J]. International Journal of Mineral Processing, 2016: 59-67. DOI: 10.1016/j.minpro.2016.04.007.
- [14] ASGARI K, KHOSHDAST H. A review on flocc-flotation of fine particles: technological aspects, mechanisms, and future perspectives[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2023: 1-28. DOI: 10.1080/08827508.2023.2236770.
- [15] HYRYCZ M, OCHOWIAK M, KRUPIŃSKA A, et al. A review of flocculants as an efficient method for increasing the efficiency of municipal sludge dewatering: Mechanisms, performances, influencing factors and perspectives[J]. Science of the Total Environment, 2022: 153328. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.153328.
- [16] WU W, MA J, XU J, et al. Mechanistic insights into chemical conditioning by polyacrylamide with different charge densities and its impacts on sludge dewaterability[J]. Chemical Engineering Journal, 2021: 128425. DOI: 10.1016/j.cej.2021.128425.
- [17] DWARI R K, ANGADI S I, TRIPATHY S K. Studies on flocculation characteristics of chromite's ore process tailing: effect of flocculants ionicity and molecular mass[J]. Colloids & Surfaces A: Phys. Eng. Asp, 2018: 467-477. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2017.10.069.
- [18] WARREN L J. Shear-flocculation of ultrafine scheelite in sodium oleate solutions[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1975(2): 307-318.
- [19] 刘清侠,李明达,郭蔚,等.微细粒疏水矿物表面微泡强化浮选的作用机理[J].中国矿业大学学报,2022,51(3):466-474.
LIU Q X, LI M D, GUO W, et al. Mechanism of enhanced flotation by microbubbles on the surface of fine hydrophobic minerals[J]. Journal of China University of Mining and Technology, 2022, 51(3): 466-474.
- [20] 任浏伟,肖丹丹,覃文庆.微细粒矿物浮选综述:增大颗粒表观尺寸与减小气泡直径[J].矿产保护与利用,2024,44(1):1-15.
REN L W, XIAO D D, QIN W Q. Review on flotation of fine minerals:

- increasing apparent particle size and decreasing bubble diameter[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2024, 44(1): 1–15.
- [21] A Ü A, B C H Y. Shear flocculation of chromite fines in sodium oleate solutions[J]. *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1996(1): 87–93.
- [22] JIN S, OU L. Comparison of the effects of sodium oleate and benzo hydroxamic acid on fine scheelite and cassiterite hydrophobic flocculation[J]. *Minerals*, 2022(6): 687.
- [23] 孟庆有, 袁致涛, 杨建超. 微细粒黑钨矿疏水絮凝浮选中聚团形成机制[J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 2023, 44(7): 1002–1008.
MENG Q Y, YUAN Z T, YANG J H. Agglomeration formation mechanism in hydrophobic flocculation flotation of fine wolframite[J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science Edition)*, 2023, 44(7): 1002–1008.
- [24] WARREN L J. Flocculation of stirred suspensions of cassiterite and tourmaline[J]. *Colloids and Surfaces*, 1982(4): 301–319.
- [25] M. M B, SHARAD M, PRAKASH T S. Advances in selective flocculation technology for solid–solid separations[J]. *KONA*, 1997: 5–20. DOI: 10.1016/S0301-7516(99)00072-1.
- [26] 时景阳, 王建忠, 屈启龙, 等. 胶磷矿浮选体系中硅酸钠的分散机理及第一性原理分析[J]. *矿冶工程*, 2022(1): 45–48.
SHI J Y, WANG J Z, QU Q L, et al. Dispersion mechanism and first principle analysis of sodium silicate in flotation system of colophonite[J]. *Mining and Metallurgy Engineering*, 2022(1): 45–48.
- [27] 汤家焰, 张静茹, 祝雯, 等. 硅酸钠对细粒萤石和石英的分散作用机理[J]. *矿冶工程*, 2021(5): 63–67.
TANG J Y, ZHANG J R, ZHU W, et al. Dispersion mechanism of sodium silicate on fine fluorite and quartz[J]. *Mining and Metallurgy Engineering*, 2021(5): 63–67.
- [28] YEPSEN R, ROA J, TOLEDO P G, et al. Chalcopyrite and molybdenite flotation in seawater: The use of inorganic dispersants to reduce the depressing effects of micas[J]. *Minerals*, 2021(5): 539.
- [29] LIANG L L, TAN J T, LI Z L, et al. Coal flotation improvement through hydrophobic flocculation induced by polyethylene oxide[J]. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, 2016(3): 139–150.
- [30] PENG W, LIU S, HUANG Y, et al. A novel pH–responsive flocculant for efficient separation and recovery of Cu and Mo from secondary resources via selective flocculation–flotation[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023: 136463. DOI: 10.1016/j.jclepro.2023.136463.
- [31] LI M, XIANG Y, CHEN T, et al. Separation of ultra–fine hematite and quartz particles using asynchronous flocculation flotation(Article)[J]. *Minerals Engineering*, 2021: 106817. DOI: 10.1016/j.mineng.2021.106817.
- [32] KUMAR R, MANDRE N R. Characterization and beneficiation of iron ore tailings by selective flocculation[J]. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 2016(7): 1459–1466.
- [33] LASKOWSKI J S, LIU Q, O'CONNOR C T. Current understanding of the mechanism of polysaccharide adsorption at the mineral/aqueous solution interface[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2008(1/4): 59–68.
- [34] FENG B F B, PENG J P J, ZHU X Z X, et al. The settling behavior of quartz using chitosan as flocculant(Article)[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2017(1): 71–76.
- [35] LIANG L L, TAN J T, LI B L, et al. Reducing quartz entrainment in fine coal flotation by polyaluminum chloride[J]. *Fuel*, 2019: 150–157. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.07.106.
- [36] BEHL S, MOUDGIL B M. Control of active sites in selective flocculation: III — Mechanism of site blocking[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1993(2): 430–436.
- [37] MOUDGIL B M, MATHUR S. Removal of dolomite and silica from apatite by selective flocculation[J]. *Mining, Metallurgy & Exploration*, 1994(4): 217–222.
- [38] 王艳, 张亮亮. 絮凝法净化处理选矿废水的研究进展[J]. *大科技*, 2022(40): 102–105.
WANG Y, ZHANG L L. Research progress of flocculation purification and treatment of mineral processing wastewater[J]. *China Science and Technology*, 2022(40): 102–105.
- [39] 马方通, 高利坤. 赤泥制备无机高分子絮凝剂的研究进展[J]. *化学世界*, 2017, 58(6): 379–384.
MA F T, GAO L K. Research progress on preparation of inorganic polymer flocculants from red mud[J]. *Chemistry World*, 2017, 58(6): 379–384.
- [40] LI C A, XU M A, ZHANG H A Z C. Efficient separation of high–ash fine coal by the collaboration of nanobubbles and polyaluminum chloride[J]. *Fuel*, 2020: 116325. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.116325.
- [41] WANG C, WANG P, TAN X, et al. Selective aggregation of fine quartz by polyaluminum chloride to mitigate its entrainment during fine and ultrafine mineral flotation[J]. *Separation & Purification Technology*, 2021, 279: 119606. DOI: 10.1016/j.seppur.2021.119606.
- [42] 高博, 刘新辉, 姚雷, 等. 淀粉接枝丙烯酸酰胺与聚丙烯酰胺对高岭土动态絮凝差异的研究[J]. *矿产保护与利用*, 2024, 44(1): 24–32.
GAO B, LIU X H, YAO L, et al. Study on the difference of dynamic flocculation of kaolin by starch grafted acrylamide and polyacrylamide[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2024, 44(1): 24–32.
- [43] CHENG K, WU X, TANG H, et al. The flotation of fine hematite by selective flocculation using sodium polyacrylate[J]. *Minerals Engineering*, 2022: 107273. DOI: 10.1016/j.mineng.2021.107273.
- [44] HUANG C H C, WANG Y W Y. Removal of aluminosilicates from diasporic–bauxite by selective flocculation using sodium polyacrylate[J]. *Separation and Purification Technology*, 2008(3): 299–303.
- [45] 陈志强, 郑明宇, 彭铁锋. 聚丙烯酸钠对蛇纹石浮选的影响及其机理[J]. *矿产综合利用*, 2022(2): 100–104.
CHEN Z Q, ZHENG M Y, PENG T F. Effect of sodium polyacrylate on serpentine flotation and its mechanism[J]. *Comprehensive Utilization of Mineral Resources*, 2022(2): 100–104.
- [46] 吴阳, 赵世永, 李博. 半焦选择性絮凝–浮选法脱灰实验研究[J]. *煤炭技术*, 2017(4): 301–302.
WU Y, ZHAO S Y, LI B. Experimental study on de–ashing of semi–coke by selective flocculation–flotation[J]. *Coal Technology*, 2017(4): 301–302.
- [47] YIN Z G, KHOSO SULTAN AHMED, SUN W, et al. Treatment of flotation tailings by flocculation of polymeric organic matter and silica gel[J]. *Journal of Central South University*, 2018, 25(8): 1928–1937.
- [48] WJ Z, L G, J H, et al. Adsorption of hydrophobically modified polyacrylamide P(AM–NaAA–C16DMAAC) on model coal and clay surfaces and the effect on selective flocculation of fine coal(Article)[J]. *Minerals Engineering*, 2019: 105887. DOI: 10.1016/j.mineng.2019.105887.
- [49] 魏宗武, 高场, 杨梅金, 等. 微细粒锡石的选择性絮凝浮选[J]. *矿业研究与开发*, 2022, 42(1): 42–46.
WEI Z W, GAO Y, YANG M J, et al. Selective flocculation flotation of fine cassiterite[J]. *Mining Research and Development*, 2022, 42(1): 42–46.

- [50] LI S, GAO L, WANG J, et al. Polyethylene oxide assisted separation of molybdenite from quartz by flotation(Article)[J]. *Minerals Engineering*, 2021: 106765. DOI: 10.1016/j.mineng.2020.106765.
- [51] 王超. 类聚絮凝提高微细粒矿物浮选分离效率的基础研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2022.
WANG C. Basic research on Improvement of flotation separation efficiency of Micro-fine Minerals by similar flocculation[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2022.
- [52] NYSTRÖM R, BACKFOLK K, ROSENHOLM J B, et al. Flocculation of calcite dispersions induced by the adsorption of highly cationic starch[J]. *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2003(1/2/3): 55.
- [53] NANDA D, MANDRE N R. Performance evaluation of process variables for selective flocculation of iron fines using modified amphoteric starch through full factorial statistical analysis[J]. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2023(1): 123–131.
- [54] HAO H, FAN G, YU J, et al. Adsorption changes of starch on minerals in carbonate-containing iron ore flotation by introducing amino radicals[J]. *Journal OF Molecular Liquids*, 2021, 343: 117511. DOI: 10.1016/j.molliq.2021.117511.
- [55] HAO H, LI L, SOMASUNDARAN P, et al. Adsorption of pregelatinized starch for selective flocculation and flotation of fine siderite[J]. *Langmuir*, 2019, 35(21): 6878–6887.
- [56] CHANDRAPRABHA M N, NATARAJAN K A. Microbially induced mineral beneficiation[J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2010(1): 1–29.
- [57] 肖国圣, 艾光华, 王雨桐. 微生物在矿物浮选中的研究进展与方向[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2021(4): 26–31.
XIAO G S, AI G H, WANG Y T. Research progress and direction of microorganisms in mineral flotation[J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, 2021(4): 26–31.
- [58] PAWLOWSKA A, SADOWSKI Z. The Role of biomodification in mineral processing[J]. *Minerals*, 2023(10): 1246.
- [59] KUNLE O, UCHECHUKWU U N, LEONARD V M, et al. Characterization of a bioflocculant (MBF–UFH) produced by bacillus sp. AEMREG7[J]. *International Journal of Molecular Sciences* [electronic resource], 2015(6): 12986–13003.
- [60] 杨志超, 滕青, 祝瑄, 等. 多糖微生物絮凝剂对方解石与闪锌矿的絮凝作用及机理[J]. *金属矿山*, 2021(10): 108–113.
YANG Z C, TENG Q, ZHU X, et al. Flocculation and mechanism of polysaccharide microbial flocculant on calcite and sphalerite[J]. *Metal Mine*, 2021(10): 108–113.
- [61] S. P, A. N K. Flocculation behaviour of hematite-kaolinite suspensions in presence of extracellular bacterial proteins and polysaccharides[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2014: 186–192. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2013.09.049.
- [62] 卢瑶, 王立艳, 朱书全. 枯草芽孢杆菌对细粒煤的絮凝实验研究[J]. *煤炭加工与综合利用*, 2011(5): 22–24.
LU Y, WANG L Y, ZHU S Q. Experimental study on flocculation of fine coal by bacillus subtilis[J]. *Coal Processing and Comprehensive Utilization*, 2011(5): 22–24.
- [63] U. P S, A. N K. Microbially induced separation of quartz from calcite using *Saccharomyces cerevisiae*[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2011(1): 45–50.
- [64] 陈雨佳, 罗琳, 毛石花, 等. 微生物诱导微细粒硫化矿的絮凝浮选工艺研究[J]. *环境科学与管理*, 2012(7): 56–60.
CHEN Y J, LUO L, MAO S H, et al. Study on flocculation flotation process of micro-fine sulfide ore induced by microorganisms[J]. *Environmental Science and Management*, 2012(7): 56–60.

Advancements in Studying the Flocculation Flotation of Fine Minerals

WU Yu¹, ZHANG Ying^{1,2}, LI Xiaokang¹, GUAN Zhenhao¹, HE Qingrui¹

1. Faculty of Land and Resources Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. State Key Laboratory of Clean Utilization of Complex Non-Ferrous Metal Resources, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China

Abstract: The characteristics of mineral resources in our country are scarcity, fineness, and complexity, making the efficient recovery of fine particles particularly crucial. Flotation, as the main separation technology, analyzes the challenges in the flotation process of fine particles from the perspectives of fluid dynamics and surface chemistry. Fine particles, characterized by small mass, large specific surface area, and high surface energy, result in hydrophobic mineral grains moving along fluid streamlines during flotation, with low collision and attachment probabilities with air bubbles. Flocculation flotation, by increasing the apparent particle size of mineral particles, reduces the negative effects brought by the inherent characteristics of fine particles, serving as a significant direction for economically recovering fine particles. The paragraph comprehensively describes the advances in flocculation flotation theory, key factors influencing the process, and developments in shear flocculation and selective flocculation flotation. Furthermore, a comprehensive investigation into the flocculation performance of inorganic, organic, and microbial flocculants, along with their applications in flocculation flotation. It serves as a reference for gaining a detailed understanding of the intricate process of flocculation flotation.

Keywords: fine particle; flocculation flotation; flocculant; adsorption mechanism

引用格式: 吴宇, 张英, 李小康, 管侦皓, 何青瑞. 微细粒矿物絮凝浮选研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2024, 44(3): 16–26.

WU Yu, ZHANG Ying, LI Xiaokang, GUAN Zhenhao, HE Qingrui. Advancements in studying the flocculation flotation of fine minerals[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2024, 44(3): 16–26.

投稿网址: <http://kcbhyly.xml-journal.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn



通信作者简介:

张英(1984—), 女, 四川内江人, 博士, 副教授, 主要从事浮选理论与工艺方面的教学与研究工作。在 *Applied Surface Science*、*Minerals Engineering* 和矿产保护与利用等国内外核心期刊发表学术论文 20 余篇, 代表性专利 3 项。主持和参与国家自然科学基金项目、科技厅重大专项课题(昆工)、省级人培项目和横向科研项目等多项。代表性获奖有中国有色金属工业科学技术奖一等奖和红云园丁优秀教师。作为核心成员入选云南省创新团队、云南省研究生导师团队, 兼任多个期刊评审专家。