

微细粒矿物选择性絮凝理论与技术进展

郭图悦¹, 谢海云^{1,2,3}, 晋艳玲¹, 李建娟¹, 冯梦菲¹, 陈海君¹, 刘殿文^{1,2,3}

- 昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南 昆明 650093;
- 云南省战略金属矿产资源绿色分离与富集重点实验室, 云南 昆明 650093;
- 西南联合研究生院, 云南 昆明 650500

中图分类号: TD923^{+.3} 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2024)03-0027-11
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2024.03.003

摘要 我国有大量难处理的微细粒矿产资源, 选择性絮凝技术是提高微细粒矿物回收的有效途径之一。首先分析了微细粒矿物的性质及其难浮选的原因, 其次阐述了选择性絮凝的相关理论研究进展, 最后对目前常见的选择性高分子絮凝剂进行分类, 并对絮凝剂和选择性絮凝分选工艺在微细粒矿物分选中的研究和应用现状进行了分析和总结, 认为絮凝剂选择性较弱、成本偏高、会产生环境影响、絮凝设备缺乏等是目前存在的主要问题, 指出开发选择性强的新型絮凝剂、絮凝设备和絮凝工艺是未来的发展趋势。

关键词 微细粒矿物; 选择性絮凝; 絮凝剂; 絮凝理论; 分选工艺

引言

随着我国经济发展对金属需求量的不断增加^[1], 高品位易选矿产资源日益减少, 因此大量难选微细粒矿物的高效开发利用越来越被重视^[2]。根据调查数据, 目前世界上 10% 的铁矿资源、16.7% 的铜矿资源和 33.3% 的磷矿资源均为难选微细颗粒矿物, 由于其分选困难导致损失在尾矿中而被浪费^[3]。可见, 对大量微细粒矿石资源的高效富集回收已成为亟待解决的问题。

目前, 常规分选方法只能选别对分选要求不高的窄粒级较粗颗粒, 而对微细粒级矿物的选别效果则大大降低^[4]。微细粒矿物采用浮选工艺时, 容易造成脉石矿物和目的矿物的非选择性团聚, 泥化现象严重, 此外, 细粒的高比表面积大量增加药剂消耗, 传统的浮选机也会由于气泡尺寸限制等因素导致微细粒矿物分选效率不高^[5]; 采用重选工艺时, 微细粒有价矿物和脉石矿物间的沉降速度差异减小, 难以有效分离^[6]; 采用磁选工艺时, 微细颗粒会因为受到的磁性力减弱而难以被有效捕获, 且细颗粒之间的磁团聚现象加重, 细粒脉石夹杂其中, 使精矿品质大幅下降^[7]。由此可见, 现阶段对微细粒矿物的分选仍缺乏高性能的设备

和精细的工艺控制。

为了解决微细粒物理化学特性所造成的难选问题, 国内外的选矿工作者进行了大量的研究工作, 选择性絮凝技术因其操作相对简单, 可以在一定程度上提高分选的效率与精确性, 减少细泥带来的影响, 正逐渐被应用于微细粒矿物的回收利用^[8]。选择性絮凝是通过增大微细粒矿物的表观粒径, 并采用适宜的分选工艺使絮团与其他分散状态的矿物选择性分离的技术^[9]。本文综述了微细粒矿物的性质及其难浮选的原因, 分析了选择性絮凝工艺机理, 阐述了近年来微细粒矿物选择性絮凝的絮凝剂和分选技术的研究应用现状, 对该技术研究进行了展望, 为选择性絮凝的进一步工业应用提供一定的参考。

1 微细粒矿物的特性

选矿过程不仅需要矿物单体分离, 还要求合适的人选颗粒大小, 即适宜的分选粒度上、下限^[10], 常见矿物颗粒的粒度划分见表 1, 其中微细粒的颗粒直径小于 10 μm ^[11]。

由于微细粒矿物质量小、比表面积大等特点, 使得目的矿物可选性差, 导致其在分选时损失严重^[12]。如图 1 所示, 微细粒矿物质量小导致其动量小、与气

收稿日期: 2024-04-18

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52064027); 云南省重大科技专项 (202202AG050015)

作者简介: 郭图悦 (2000—), 女, 山西晋中人, 硕士研究生, 主要从事矿物资源加工研究, E-mail: 958467222@qq.com。

通信作者: 谢海云 (1973—), 女, 甘肃天水人, 教授, 博士, 主要从事矿物加工和湿法冶金研究, E-mail: xiehaiyun@kust.edu.cn。

表 1 常见矿物颗粒的粒度划分

Table 1 Size division of common mineral particles

类别	极粗粒	粗粒	中粒	细粒	微细粒	超微细粒
粒度范围/mm	≥ 10.0	10.0~1.0	1.0~0.1	0.10~0.01	0.010~0.003	≤ 0.003

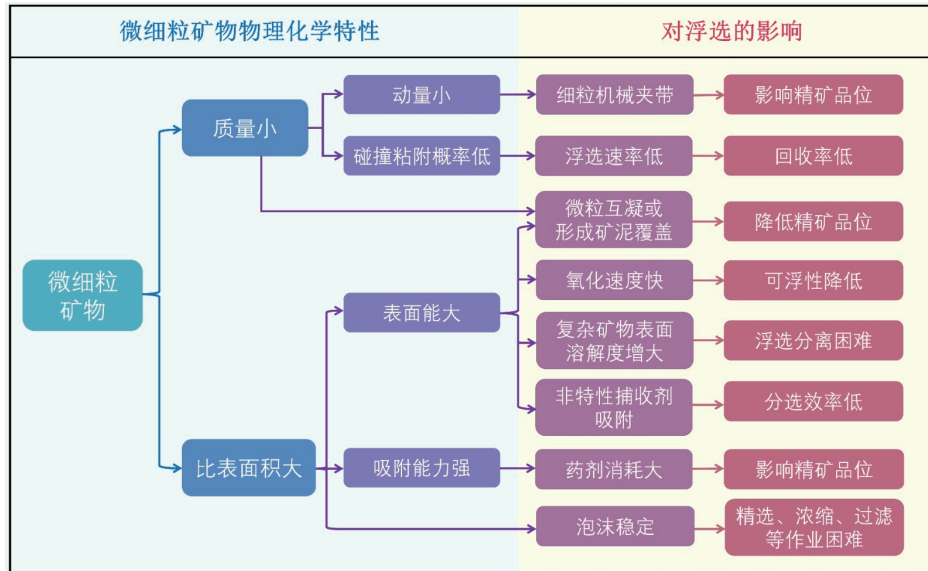


图 1 微细粒的物理化学特性及对浮选的影响关系

Fig. 1 Physicochemical properties of fine particles and its influence on flotation

泡的碰撞概率低,不易附着在气泡上进行浮选且容易被机械夹带;比表面积大增加了微细粒的表面能,使其容易发生非选择性吸附,形成互凝或矿泥覆盖,影响矿物的分离效果。此外,高比表面积还使得矿粒吸附药剂量大,泡沫稳定,降低了分选效率。

2 微细粒矿物选择性絮凝理论

选择性絮凝即高分子絮凝,是选择具有特定官能团或电荷效应的絮凝剂,使其能够与目标颗粒发生特定的相互作用,而不与非目标颗粒反应,从而达到选

择性絮凝分选目的,为高效分选创造条件。

微细粒矿物的选择性絮凝过程是在保持分散状态的矿浆中加入高分子絮凝剂(图 2),使絮凝剂与目的微细矿粒发生选择性吸附,一方面增大微细粒矿物颗粒表观尺寸,絮凝形成较大的、松散多孔的絮状体,增大了矿物的表观粒径,而其他矿物颗粒则因未被吸附而保持稳定的分散状态;另一方面选择性絮凝也可提高颗粒疏水性,有利于与气泡矿化,从而提高微细粒矿物分选效率^[13]。

选择性絮凝的机理主要涉及到不同矿物颗粒表

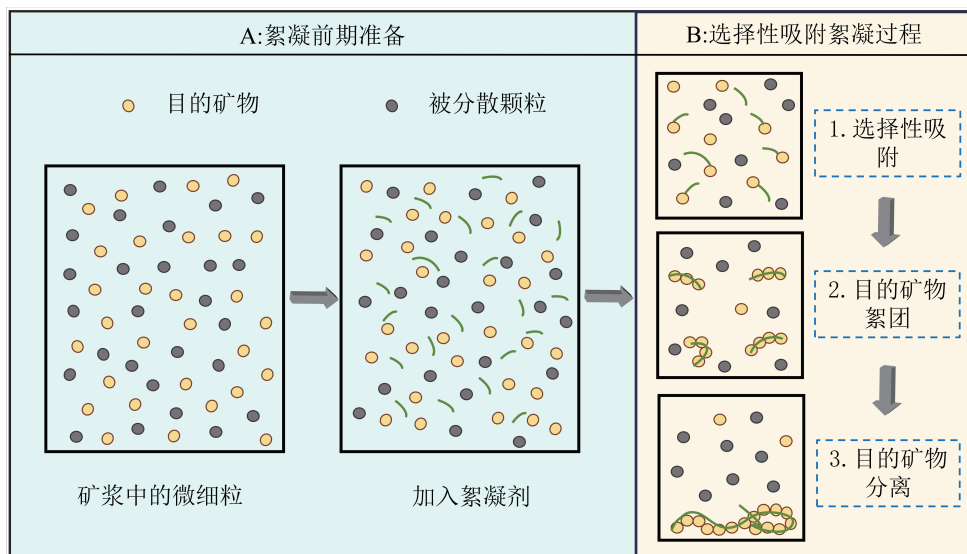


图 2 选择性絮凝过程

Fig. 2 Schematic diagram of selective flocculation process

面特性的差异和絮凝剂的特定作用, 主要包括三种作用机理, 分别是电荷中和、吸附桥联、网捕卷扫^[14]。以下将对这三种机理分别进行阐述。

2.1 电荷中和

如图 3 所示, 水中的微细矿物颗粒通常带有电荷, 这些电荷使得颗粒之间因静电排斥作用而保持稳定的悬浮状态。向带电荷的浆液中添加带有相反电荷的高分子絮凝剂时, 这些高分子絮凝剂会因静电吸附效应附着在微细粒矿物表面, 抵消掉微细粒矿物表面原有的电荷, 减弱了它们之间的静电排斥作用, 使颗粒更容易聚集形成较大的絮凝体^[15]。由于大多数悬浮颗粒表面带负电荷, 加入正电荷的高分子絮凝剂后, 悬浮微细粒矿物的 Zeta 电位逐渐接近零, 矿物间的范德华力逐渐增大, 促进了絮团的形成。

2.2 吸附桥联

如图 4 所示, 高分子絮凝剂含有能与矿物颗粒表

面相互作用的活性基团, 可以通过静电力、氢键力及化学吸附等作用^[16]吸附在颗粒表面上, 当另一个具有吸附空位的颗粒接触高分子絮凝剂时, 也会发生同样的吸附。因此, 加入适量的絮凝剂后, 高分子絮凝剂就会像架桥一样, 搭载两个或多个粒子, 从而将微细粒联结成絮团。吸附架桥机理的一个重要问题是絮凝剂的用量, 如果絮凝剂的浓度过低, 可能会造成桥联不足; 相反, 絮凝剂浓度过高可能会导致现有的颗粒表面缺乏足够的附着点, 从而产生问题^[17]。

2.3 网捕卷扫

如图 5 所示, 在絮凝过程中, 当无机高分子絮凝剂用量足够大时, 可能产生大量的水解沉淀物, 以聚合氯化铝(PAC)为例, 其中的单体铝离子包括 Al^{3+} 、 $Al(OH)^{2+}$ 、 $Al(OH)_2^+$ 和 $Al(OH)_4^-$, 这四种单体会随着 pH、电解质、温度等条件的改变而互相转化, 并会形成的一定量的沉淀产物 $Al(OH)_3$ ^[18]。这些沉淀物在迅速沉淀的过程中, 水中的矿物颗粒会被这些沉淀物包裹形

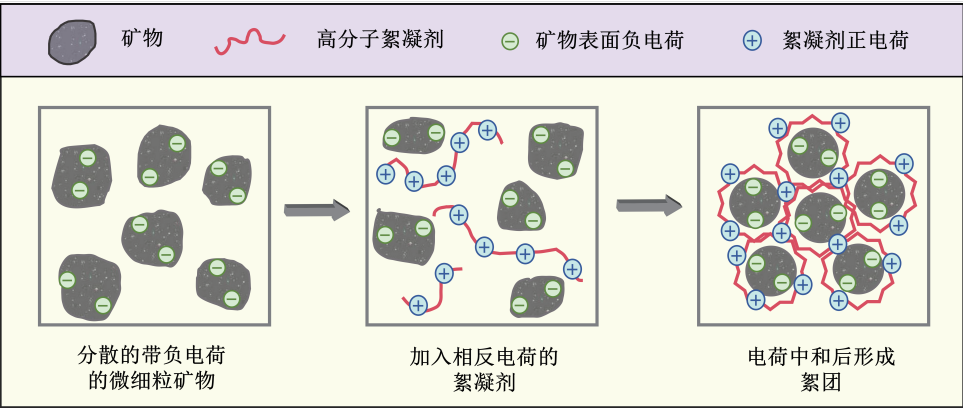


图 3 高分子絮凝剂的电荷中和过程
Fig. 3 Charge neutralization process of polymer flocculants

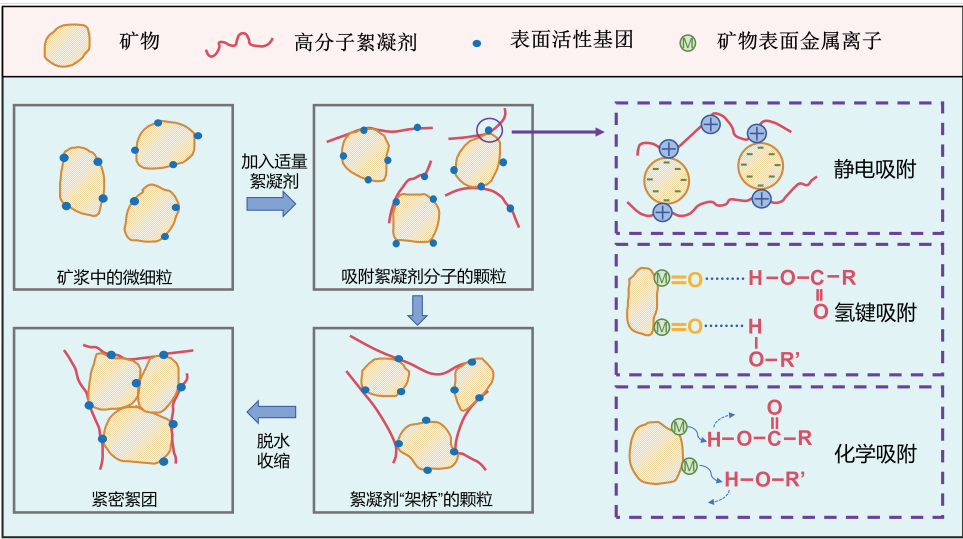


图 4 高分子絮凝剂的吸附桥联过程
Fig. 4 Adsorption bridging process of polymer flocculant

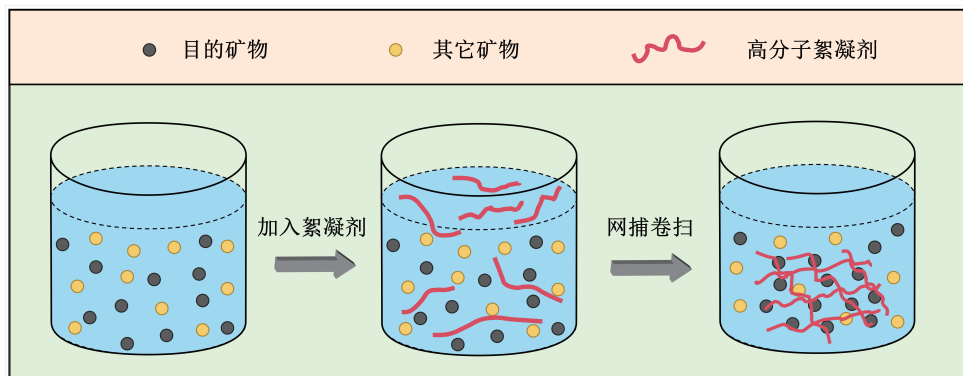


图5 高分子絮凝剂的网捕卷扫过程

Fig. 5 Network capture sweeping process of polymer flocculant

成较大絮团,从而发生共沉降^[19]。

2.4 不同机理的关系

由于絮凝剂的种类繁多且其结构日益复杂化,絮凝过程并非仅由单一机制支配,而是多机制相互协作,最终促成絮团的形成与沉降^[20]。除此之外,选择性絮凝还受到多种因素的影响,包括絮凝剂极性基团的种类及其物理化学性质、矿物表面的化学性质、溶解度及其他物理性质、水溶液中存在的电解质种类及浓度、pH 值及流体动力因素(搅拌强度及时间)等^[21]。因此,在实际应用中,需要根据具体情况选择合适的絮凝剂和操作条件,以实现最佳的选择性絮凝效果。

3 选择性絮凝技术在微细粒矿物分选中的应用

3.1 高分子絮凝剂在微细粒矿物中的应用

研究表明,微细粒矿物的絮凝可以有效提高矿物颗粒的回收率^[22],而在微细粒矿物的加工过程中,絮凝剂发挥着至关重要的作用^[23],它们通过促进颗粒的聚集与沉降,显著提高了矿物的分离效率和产品质量。根据其性质和作用机制的不同,高分子絮凝剂可以分为多种类别,包括有机高分子絮凝剂、无机高分子絮凝剂、复合絮凝剂及新型絮凝剂等。

有机高分子絮凝剂具有较高分子质量、无腐蚀作用、用量低和絮团沉降快等优势,但存在价格较高、降解较难等缺点^[24]。无机高分子絮凝剂因其较低廉的价格、较快的沉降速度和较高的聚合度而受到青睐,但其成分较复杂、用量大且残留物浓度高^[25]。复合絮凝剂结合了不同絮凝剂的优点,一定程度上实现了增效互补,但这类药剂制备工艺复杂且成本较高^[26]。新型絮凝剂在矿物加工中逐渐显示出巨大潜力,其以环境友好和高效性为特点,但技术成熟度与成本差异仍需进一步考量。可见,不同种类的絮凝剂都有优缺点,选择时需根据矿物加工和环境需求综合考虑。

3.1.1 有机高分子絮凝剂

自 20 世纪 60 年代起,人们开始采用有机高分子絮凝剂^[27],主要包括天然、合成及微生物三大类。天然有机高分子絮凝剂主要有淀粉、腐殖酸、羧甲基纤维素等;合成有机高分子絮凝剂主要有聚氧化乙烯、聚丙烯酰胺及其改性产物等;微生物有机高分子絮凝剂主要有黄原胶、枯草芽孢杆菌等。

(1) 天然有机高分子絮凝剂

天然有机高分子絮凝剂在矿物加工中扮演着至关重要的角色,主要分为多糖、纤维素和植物胶三类。淀粉是常见的多糖类非离子型选择性絮凝剂^[28],目前多应用在铁矿分选中,如 Diptimayee 等^[29]研究了 AR 级淀粉、支链淀粉和羧甲基淀粉三种不同淀粉作絮凝剂时铁矿分选的精矿品位,发现与支链淀粉和羧甲基淀粉相比,使用 AR 级淀粉的铁精矿品位最高,其中氢键的产生是淀粉聚合物在针铁矿表面吸附的主要原因。纤维素是一种广泛存在于自然界中的天然高分子,它可以通过特定方法从植物、细菌或真菌中提取。植物胶如瓜尔胶、田菁胶等,具有良好的水溶性和胶体性质,在工业应用中被广泛使用,特别是在水处理和石油开采领域。目前常见的天然有机高分子絮凝剂^[30-38]及其适用矿种如图 6 所示。

(2) 合成有机高分子絮凝剂

聚丙烯酰胺(PAM)及其改性产物是应用广泛的合成有机高分子絮凝剂,目前已经成功应用于铁矿、铜矿、钨矿、锡矿、铝土矿、锌矿、煤矿等选矿^[39]。有研究表明,微细颗粒与阳离子型聚丙烯酰胺之间的相互作用主要通过电荷中和、吸附架桥和网捕卷扫三种机制,而对于阴离子型和非离子型聚丙烯酰胺,网捕卷扫是主导的作用方式^[40]。

聚氧化乙烯(PEO)是一种水溶性高分子聚合物,聚氧化乙烯大分子中的 $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)$ 可通过疏水作用在疏水矿物表面完成吸附,使其絮凝。由于 PEO 优异的絮凝和增稠性能,在许多工业中被广泛用作絮凝剂。

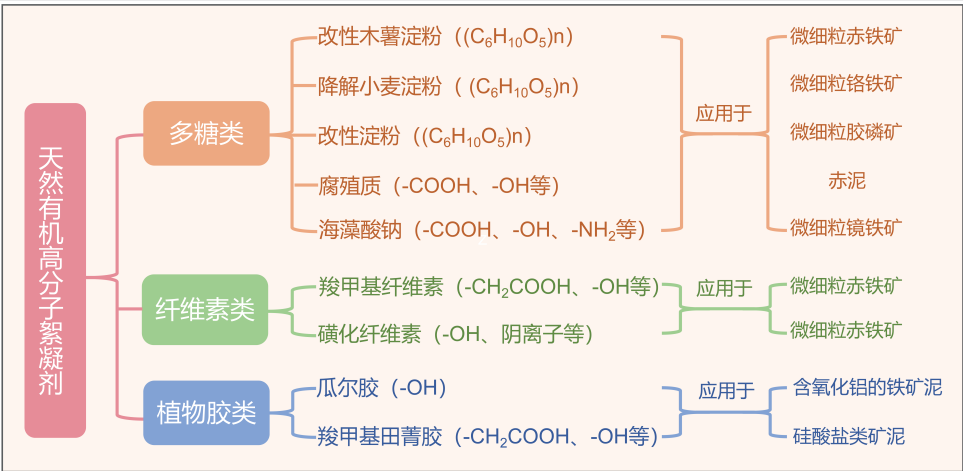


图 6 常见的天然有机高分子絮凝剂(作用官能团)及应用矿种
Fig. 6 Common natural organic polymer flocculants (functional groups) and their applied minerals

李树磊^[48] 研究分析了聚氧化乙烯作为絮凝剂在提高微细粒级辉钼矿浮选效率中的作用机理(见表 2), 实验结果表明聚氧化乙烯对辉钼矿表现出较好的絮凝选择性, 水环境下聚氧化乙烯在辉钼矿晶面吸附能明显高于石英和高岭石, 在辉钼矿表面除与 (001) 面形成疏水作用吸附外, 还存在聚氧化乙烯氧原子与 (010) 面 Mo 原子通过吸附桥联作用发生特性吸附实现絮凝, 降低了微细粒辉钼矿亲水极性面的比例, 同时提高了微细粒辉钼矿的疏水性。Gong 等^[49] 以 PEO 为凝聚剂, 对-20 μm 粒级 Au-Cu 硫化矿进行浮选实验结果表明, 添加 PEO 后, 可剔除细粒和超细粒石英和硅酸盐脉石, 获得铜金品位、回收率较高的铜精矿。

聚丙烯酸钠(PAAS)是一种水溶性高分子聚合物, 具有显著的絮凝特性。Cheng 等^[50] 通过浮选实验发现, 在矿浆 pH 值 7.3 的条件下, 加入 NaOL 前添加 4 mg/L 聚丙烯酸钠可使细粒赤铁矿的浮选回收率由 68.69% 显著提高至 94.51%, 从而有效将赤铁矿和石英颗粒分离, 其作用机理是絮凝剂 PAAS 通过化学键吸附在赤铁矿表面, 形成分散的点状形态, 赤铁矿表面的 Fe³⁺ 与 PAAS 的 -COO⁻ 反应形成二聚体, 包括 (RCOO)₂²⁻ 或 RCOOH-RCOO⁻。Wang 等^[51] 研究了 PAAS 作为选择

性絮凝剂对一水硬铝石和硅酸盐的选择性絮凝分离效果, 证明 PAAS 是一种以碳酸氢钠为分散剂的一水硬铝土矿选矿的良好絮凝剂。

季铵盐作为絮凝剂在多个领域发挥着重要作用, 如 Li 等^[52] 介绍了一种两性烷基季铵盐——二甲基二乙基氯化铵 (DAC), 并将其作为高岭土和膨润土悬浮液的选择性絮凝剂进行絮凝实验, 结果表明, DAC 对高岭土的絮凝效率为 17.2%, 对膨润土的絮凝效率为 88.3%, DAC 对高岭土悬浮液的絮凝过程中, 电荷中和作用占主导地位; 而对于膨润土悬浮液, 吸附桥接起着关键作用。

(3)微生物有机高分子絮凝剂

微生物有机高分子絮凝剂作为一种新型、环保的絮凝剂, 在各领域工业应用中正逐渐受到重视。其主要由微生物发酵产生, 包括多种具有絮凝活性的生物高分子物质, 如多糖、蛋白质和核酸, 这些高分子物质主要通过电荷中和及吸附桥联的作用机理^[53], 使水中的悬浮颗粒形成稳定的絮团, 从而促进颗粒的聚集和沉降。如陈雨佳^[54] 研究三种细菌氧化亚铁硫杆菌 (*T.f* 菌)、氧化硫硫杆菌 (*T.t* 菌) 和草分枝杆菌对微细粒人工混合硫化矿的絮凝浮选效果, 实验结果表明 *T.f* 菌和 *T.t* 菌的混合菌对微细粒硫化锌矿浮选效果最

表 2 常见的聚丙烯酰胺类型及应用实例
Table 2 Common polyacrylamide types and application examples

PAM类型	被絮凝矿物	被分散矿物	参考文献
磺化聚丙烯酰胺	锡尾矿	方解石	魏宗武等 ^[41]
疏水改性聚丙烯酰胺	煤矿	—	Zou等 ^[42]
阴离子聚丙烯酰胺	铜尾矿	—	Peng等 ^[43]
水解聚丙烯酰胺	铝土矿	高岭石	Liu等 ^[44]
水解聚丙烯酰胺	菱锌矿	石英	冯家祥等 ^[45]
聚丙烯酰胺	辉钼矿	—	岳双凌等 ^[46]
聚丙烯酰胺	铁矿泥	石英、高岭石	Kumari ^[47]

佳,其矿样回收率达到 68.64%,Zn 品位为 36.7%;草分支杆菌浮选分离 Zn 的效果很好,其作用机理是草分支杆菌表面生成了一些疏水性很强的基团,在微细粒矿样表面选择性吸附,增加了矿样表面的疏水性,从而提高了浮选分离效果。草分支杆菌通常作为微细粒矿物疏水絮凝剂使用^[55]。常见的微生物絮凝剂及其应用矿种^[56-63]如图 7 所示。

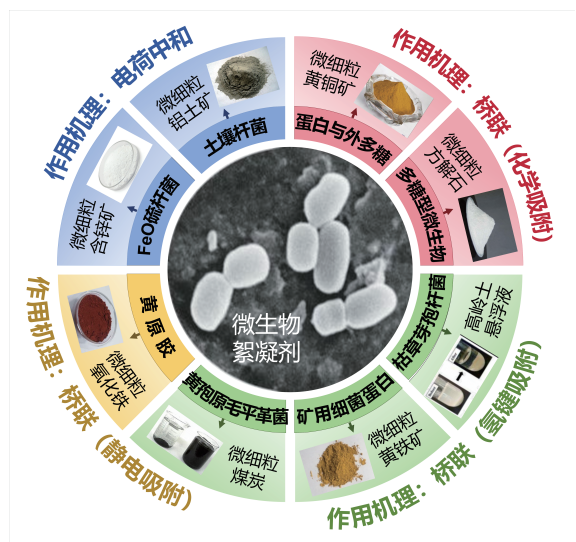


图 7 常见的微生物絮凝剂及应用矿种
Fig. 7 Common microbial flocculants and applied minerals

表 3 常见复合絮凝剂及其应用矿种
Table 3 Common composite flocculants and their application minerals

复合类型	具体絮凝剂	矿物混合物		参考文献
		被絮凝矿物	被分散矿物	
无机—有机	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与黄原胶(XG)混合得到的 $\text{Fe(III)}-\text{XG}$ 配合物	赤铁矿	石英	韩英棋等 ^[67]
	Ca(II) 与黄原胶形成配合物 $\text{Ca(II)}-\text{XG}$	赤铁矿	石英	杨志超等 ^[68]
有机—有机	淀粉-丙烯酰胺(St-AM)	赤铁矿	石英	Zhang等 ^[69]
	接枝淀粉和丙烯酰胺合成的新型共聚物絮凝剂GCF	赤铁矿	石英	Zhang等 ^[70]

3.1.4 新型絮凝剂

在矿物加工领域,温度响应型絮凝剂和 pH 响应型絮凝剂是两种新型絮凝剂,它们能够根据环境变化改变自身的性质,以实现更高效、更精确的分离和提纯效果。

温度响应型絮凝剂通常含有温敏性基团,如聚乙烯醇、聚 N-异丙基丙烯酰胺等,它们的溶解度和结构会随温度变化而变化,可以通过升高或降低温度来促进或抑制絮凝作用。这种特性使得温度响应型絮凝剂可以在微细粒矿物分选过程中提高选择性。Ng 等人^[71]研究了温度响应型聚合物聚 N-异丙基丙烯酰胺(PNIPAM)对含细粒铁矿样品的浮选性能,结果表明,与油酸钠相比,PNIPAM 在室温 25 ℃ 和 50 ℃(高于最低临界溶液温度)下进行调节,可提高 20 μm 以上赤

3.1.2 无机高分子絮凝剂

无机高分子絮凝剂主要包括聚合氯化铝(PAC)、聚合硫酸铁(PFS)以及聚合氯化铝铁等,当前在矿物加工行业中,主要采用的是聚合氯化铝。

王超^[64]对浮选夹带行为的类聚调控研究发现,聚合 PAC 能够有效絮凝微细粒石英,减少微细粒石英的机械夹带,但对微细粒方铅矿没有表现出絮凝作用,从而可以提高方铅矿—石英矿浆的浮选分离效率。张帅等人^[65]在脱硫—浮锡的实验基础上,为了进一步提升锡的回收效率,加入 15 g/t 聚合氯化铝作为选择性絮凝剂,最终获得锡品位为 3.05%、回收率为 60.66% 的锡精矿。

除聚合氧化铝之外,王丹等人^[66]使用聚合氯化铝铁作为絮凝剂,对某选厂弱磁选尾矿中主要有用矿物赤铁矿、脉石矿物石英、绿泥石等进行人工混合纯矿物絮凝分离实验,最终得到 TFe 品位 49.16%、回收率 82.57% 的铁精矿,分选效率 67.7%。

3.1.3 复合絮凝剂

复合絮凝剂是由两种或多种不同性质的絮凝剂组合而成的新型絮凝剂,旨在充分发挥各组分的协同效应,提高絮凝效果和处理效率。常见的复合絮凝剂及其应用矿种见表 3。

铁矿的品位和回收率,在 20 μm 以下,PNIPAM 几乎完全回收了赤铁矿细粒。

pH 响应型絮凝剂含有酸碱敏感基团,如羧酸、胺基等,它们的电荷状态和亲疏水性会随 pH 值的变化而变化。pH 响应型絮凝剂可用于调节矿浆的电荷平衡,通过调整 pH 值来控制颗粒间的相互作用力,这种特性使得 pH 响应型絮凝剂在处理含有不同电荷颗粒的复杂微细粒矿浆时具有优势。Peng 等^[72]研究了一种新型 pH 响应型絮凝剂 P(AM-DEA-DPL) (PADD),通过选择性絮凝—浮选工艺从二次资源中高效分离回收铜和钼。结果表明,PADD 通过与微细颗粒之间的桥接分子链、静电吸附和疏水相互作用对微细粒辉钼矿和黄铜矿具有良好的选择性絮凝作用,而六偏磷酸钠在石英表面的吸附增加了其亲水性和电负性,抑制了 PADD 的吸附,阻碍了其絮凝,当料浆 pH 调至

6.0 时, 由于 PADD 的脱质子效应和电负性增强, 絮凝体能较好地解离, 为进一步浮选分离辉钼矿和黄铜矿提供了方便。

3.2 选择性絮凝分选工艺在微细粒矿物中的应用

选择性絮凝后的分选工艺对于提高精矿的品位和回收率以及优化工艺流程都具有重要的意义。选择性絮凝由于夹杂、絮团不稳定等原因往往得不到最终精矿, 为此, 选择性絮凝分离形式应是多种多样的^[73]。

如表 4 所示, 常见的分选工艺包括选择性絮凝—浮选、选择性絮凝—沉降脱泥、选择性絮凝—磁选以及选择性絮凝—筛分。其中选择性絮凝—浮选工艺适用于疏水性较好的矿物, 如煤炭、石墨等, 分离效率

高, 能耗低。选择性絮凝—沉降脱泥工艺适用于需要脱除大量细泥的矿物加工过程, 如铁矿、锰矿等, 设备简单, 操作方便, 但需要较长的沉降时间, 可能导致设备占用面积增大和产能降低。选择性絮凝—磁选工艺适用于磁性矿物, 如铁矿、锰矿等, 分离效率高, 适用于自动化生产, 但对絮凝剂的选择和用量要求较高, 以确保目标矿物颗粒的有效聚集和分离^[74]。选择性絮凝—筛分工艺适用于粒度差异较大的矿物加工过程, 如石英砂、长石等, 设备简单, 操作方便, 可处理大量物料, 但对筛分设备的要求较高。在实际应用中, 还需要根据不同的矿物特性和加工需求选择合适的分选方法, 以提高分离效率和降低能耗。

表 4 常见选择性絮凝分选工艺的应用
Table 4 Application of common selective flocculation process

分选方式	絮凝剂	矿物		参考文献
		被絮凝	被分散	
选择性絮凝—浮选	聚氧化乙烯	石英	赤铁矿	杨诚等 ^[75]
	预制淀粉	菱铁矿	石英	郝海青 ^[76]
	聚丙烯酰胺	钴酸锂	石墨	Rinne等 ^[77]
选择性絮凝—沉降脱泥	淀粉	镜铁矿	石英	Li等 ^[83]
	聚丙烯酰胺	石英	—	张雪菲等 ^[40]
	腐殖酸钠	赤铁矿	石英等	苏小琼等 ^[78]
选择性絮凝—磁选	淀粉	针铁矿	石英等	Lima等 ^[79]
	腐殖酸钠	磁铁矿	石英等	王永刚等 ^[80]
	改性木薯淀粉	赤铁矿	石英	苏兴国等 ^[30]
选择性絮凝—筛分	聚氧化乙烯	煤气化渣碳	灰分	吴锦文等 ^[81]

4 选择性絮凝存在的问题及展望

目前, 国内外已有不少微细粒选择性絮凝的研究及应用, 但选择性絮凝的方式依然存在不少问题。随

着技术的不断发展和完善, 未来可以优化药剂的选择和使用方法增强絮凝剂对矿物的选择性, 降低絮凝剂的能耗和成本, 选用经济环保的设备以及改善选择性絮凝工艺, 如表 5 所示。

表 5 选择性絮凝存在的问题及未来发展方向
Table 5 Problems and future development direction of selective flocculation

方面	具体问题	未来发展方向
药剂	絮凝剂在矿物颗粒上发生非选择性吸附 ^[82] ; 使用特定的高分子絮凝剂处理成本高, 且对环境危害性大	通过增加或减少表面活性质点增大絮凝剂对目的矿物的选择性 ^[83] ; 或通过药剂复用、改性、研发新的功能型絮凝剂提高其吸附选择性 ^[84] ; 采用环境友好和经济实惠的材料来制备絮凝剂; 引入选择性分散剂作为选择性絮凝的前处理步骤
设备	现有絮凝设备处理效率低; 絮凝设备的维护成本较高	使用耐磨损的材料研发新型高效能的絮凝设备, 以提高絮凝效率和降低运营成本; 优化分选设备 ^[86] , 减轻絮凝过程中出现的夹带、卷裹问题 ^[87] ; 引入自动控制系统和智能监测技术, 提高操作的精确性和可靠性
工艺	颗粒间的碰撞、吸附、团聚和脱附过程及机制尚未形成系统的理论 ^[85] ; 现有工艺的流程较复杂、操作难度大、成本高	通过优化选择性絮凝过程的控制参数和方法提高其效率和稳定性, 降低能耗和成本; 向复合团聚的方向发展, 提高絮凝的选择性和分离效率 ^[88] ; 在选择性絮凝过程中产生的废弃物应该妥善处理和管理, 避免对环境造成污染

5 结论

(1)微细粒矿物质量小、比表面积大等特性使其在重力场中沉降速度慢, 且和脉石颗粒在重力分选场

中受力差异变小, 重力分选较为困难; 在常规浮选中存在机械夹带及矿泥覆盖、矿浆难离离子增多、药剂用量大、微细粒浮选设备缺乏等问题, 导致浮选效率降低; 磁选中磁团聚现象会导致微细磁性颗粒之间的

非选择性聚集,大幅降低磁选精度。因此常规分选方法对微细粒矿物的分选难度较大。

(2)选择性絮凝是在分散的矿浆中添加高分子絮凝剂,使其通过电荷中和、吸附桥联、网捕卷扫等不同作用机理选择性吸附在特定矿物的表面,提高微细粒矿物分选效率的一种方式。但目前来看选择性絮凝的机理研究尚不充分,未来应更加系统研究絮凝过程的作用机理和动力学机制,优化和提升选择性絮凝技术在矿物加工中的分离性能,促进其工业应用和发展。

(3)在微细粒矿物选择性絮凝过程中,各类絮凝剂——包括有机高分子絮凝剂、无机高分子絮凝剂、复合絮凝剂及新型絮凝剂发挥着重要作用。选择合适的絮凝剂和优化操作条件,可显著提高微细粒矿物的回收效率。此外,选择性絮凝与分选工艺如磁选、沉降、浮选、筛分等相结合,已成为高效回收难选微细粒矿物的重要途径,并逐步应用于实际生产中,一定程度上实现了资源的综合利用。

(4)目前微细粒矿物的絮凝技术仍然存在絮凝选择性不强、絮凝新设备和新工艺缺乏等问题。因此,系统研究微细粒选择性絮凝新技术,如新型绿色絮凝剂的研发、絮凝剂的改性和复配、专用絮凝设备和工艺的开发等是推动微细粒矿物高效回收利用的关键策略。

参考文献:

- [1] 刘爽,鲁力,柳德华,等.我国稀有及分散金属综合利用技术综述[J].矿产综合利用,2013(5):10-12.
LIU S, LU L, LIU D H, et al. Review of comprehensive utilization technology of rare and scattered metals in China[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2013(5): 10-12.
- [2] JUNG M U, KIM Y C, GHISLAIN B, et al. Industrial application of microbubble generation methods for recovering fine particles through froth flotation: A review of the state-of-the-art and perspectives[J]. *Advances in colloid and interface science*, 2023, 322: 103047-103047.
- [3] 姚伟,李茂林,崔瑞,等.微细粒矿物的分选技术[J].现代矿业,2015,31(1):66-69+152.
YAO W, LI M L, CUI R, et al. Separation technology of fine-grained minerals[J]. *Modern Mining*, 2015, 31(1): 66-69+152.
- [4] 倪超.柱浮选精煤细泥污染形成机理及抑制研究[D].徐州:中国矿业大学,2016.
NI C. Study on the formation mechanism and inhibition of fine slime pollution in column flotation clean coal[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2016.
- [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),2024,55(1):20-31.
XIAO Y, HAN H S, SUN W, et al. Research progress and development trend of micro-fine particle flotation technology and equipment[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2024, 55(1): 20-31.
- [6] 江时锋,童雄,谢贤,等.微细粒锡石浮选药剂及工艺研究进展[J].有色金属工程,2023,13(10):61-73.
JIANG S F, TONG X, XIE X, et al. Research progress of flotation reagents and process for fine cassiterite[J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2023, 13(10): 61-73.
- [7] CHOI J, KIM S B. Influence of pH and ionic strength on the floc-magnetic separation: Selective flocculation of fine iron ore[J]. *Results in Engineering*, 2023, 20: 101441.
- [8] 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 fine-grained scheelite[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2019.
- [9] 苏涛.微细嵌布磁铁矿选择性絮凝提铁工艺及机理研究[D].武汉:武汉大学,2016.
SU T. Study on the process and mechanism of selective flocculation iron extraction from fine disseminated magnetite[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2016.
- [10] 邱冠周,胡岳华,王淀佐.颗粒间相互作用与细粒浮选[M].长沙:中南工业大学出版社,1993.
QIU G Z, HU Y H, WANG D Z. Interparticle interaction and fine particle flotation[M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1993.
- [11] 廖德进,陶黎明,王建军,等.微细粒矿物分选理论和浮选药剂研究进展[J].现代矿业,2023,39(9):44-48.
LIAO D J, TAO L M, WANG J J, et al. Research progress on separation theory and flotation reagents of fine-grained minerals[J]. *Modern Mining*, 2023, 39(9): 44-48.
- [12] NOGUEIRA F, RODRIGUES K, PEREIRA C, et al. Quartz fine particle processing: Hydrophobic aggregation by shear flocculation[J]. *Minerals*, 2023, 13(9): 5-7.
- [13] 胡为柏.浮选[M].北京:冶金工业出版社,1983.04.
HU W B. Flotation[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1983. 04.
- [14] CHEN F M, LIU W, PAN Z B, et al. Characteristics and mechanism of chitosan in flocculation for water coagulation in the Yellow River diversion reservoir[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 34(1): 191-197.
- [15] 祝凤蕊.无机-有机杂化高分子絮凝剂制备及其絮凝效能研究[D].大庆:东北石油大学,2024.
ZHU F R. Preparation of inorganic-organic hybrid polymer flocculant and its flocculation efficiency[D]. Daqing: Northeast Petroleum University, 2024.
- [16] 王淀佐,邱冠周,胡岳华.资源加工学[M].北京:科学出版社,2005.03.
WANG D Z, QIU G Z, HU Y H. Resources processing[M]. Beijing: Science Press, 2005. 03.
- [17] SINGH R P, PAL S, KRISHNAMOORTHY S, et al. High-technology materials based on modified polysaccharides[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 2009, 81(3): 525-547.
- [18] 申路庄.聚合氯化铝强化煤炭浮选中高岭石选择性絮凝机理研究[D].北京:中国矿业大学,2023.
SHEN L Z. Study on selective flocculation mechanism of kaolinite in coal flotation enhanced by polyaluminum chloride[D]. Beijing: China University of Mining and Technology, 2023.
- [19] 谭明,魏明安.选择性絮凝分离磷灰石和石英的影响因素研究[J].矿冶,2013,22(2):16-18+23.
TAN M, WEI M A. Study on the influencing factors of selective flocculation separation of apatite and quartz[J]. *Mining and Metallurgy*, 2013, 22(2): 16-18+23.
- [20] 吕帅,彭伟军,苗毅恒,等.聚丙烯酰胺类絮凝剂在矿业领域的研究进展[J].矿产保护与利用,2021,41(1):79-84.
LYU S, PENG W J, MIAO Y H, et al. Research progress of polyacrylamide flocculants in the field of mining[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2021, 41(1): 79-84.
- [21] ASGARI K, KHOSHDAST H, NAKHAEI F, et al. A review on floc-flotation of fine particles: Technological aspects, mechanisms, and future perspectives[J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2023: 1-28.
- [22] BILAL M. Development of carrier-flotation technique for finely

- ground copper sulfides[D]. Hokkaido University, 2022.
- [23] WEI H, GAO B Q, REN J, et al. Coagulation/flocculation in dewatering of sludge: A review[J]. *Water Research*, 2018, 143: 608–631.
- [24] 汪桥. 高分子絮凝剂对细粒胶磷矿浮选影响研究[D]. 武汉: 武汉大学, 2017.
- WANG Q. Effect of polymer flocculant on flotation of fine collophanite[D]. Wuhan: Wuhan University of Engineering, 2017.
- [25] 李雪佳, 唐佳伟, 李杰, 等. 絮凝剂的研究进展及其在煤矿矿井水处理中的应用[J]. *工业水处理*, 2023, 43(11): 93–103.
- LI X J, TANG J W, LI J, et al. Progress in flocculant research and its application in coal mine water treatment[J]. *Industrial Water Treatment*, 2023, 43(11): 93–103.
- [26] 周正. 新型磁性复合絮凝剂的合成及应用研究[D]. 北京: 中国矿业大学, 2018.
- ZHOU Z. Synthesis and application of new magnetic composite flocculant[D]. Beijing: China University of Mining and Technology, 2018.
- [27] 隋璨. 基于内外多因素的某铜矿全尾砂絮凝剂高效助沉试验及机理研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2020.
- SUI C. High-efficiency sedimentation test and mechanism study of flocculant for full tailings mortar of a copper mine based on internal and external factors[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2020.
- [28] TUDU K, KUMAR S, MANDRE N. Enhanced recovery of low-grade iron ore by selective flocculation method[J]. *Dispers. Sci. Technol.* 2018, 39 (8): 1075–1079.
- [29] DIPTIMAYEE N, MANDRE N R. Mechanism of polymeric adsorption in selective flocculation of low-grade iron ore[J]. *Separation Science and Technology*, 2021, 56(1): 68–77.
- [30] 苏兴国, 周立波, 李文博, 等. 东鞍山微细粒铁矿选择性絮凝-强磁选技术研究[J]. *矿产保护与利用*, 2021, 41(2): 129–136.
- SU X G, ZHOU L B, LI W B, et al. Study on selective flocculation-high intensity magnetic separation technology of micro-fine iron ore in Donganshan[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2021, 41(2): 129–136.
- [31] PANDA L, BANERJEE P K, BISWAL S K, et al. Modelling and optimization of process parameters for beneficiation of ultrafine chromite particles by selective flocculation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2014, 132: 666–673.
- [32] 张镜翠. 晋宁低品位胶磷矿的选择性絮凝浮选研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2019.
- ZHANG J C. Study on selective flocculation flotation of Jinning low-grade collophanite[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2019.
- [33] LI W B, CHENG S K, ZHOU L B, et al. Enhanced iron recovery from magnetic separation of ultrafine specularite through polymer-bridging flocculation: A study of flocculation performance and mechanism[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 308: 122882.
- [34] KUMAR D, JAIN V, RAI B. Can carboxymethyl cellulose be used as a selective flocculant for beneficiating alumina-rich iron ore slimes? A density functional theory and experimental study[J]. *Minerals Engineering*, 2018, 121: 47–54.
- [35] KEMPPAINEN K, SUOPAJÄRVI T, LAITINEN O, et al. Flocculation of fine hematite and quartz suspensions with anionic cellulose nanofibers[J]. *Chemical Engineering Science*, 2016, 148: 256–266.
- [36] TAMMISHETTI V, KUMAR D, RAI B, et al. Selective flocculation of iron ore slimes: results of successful pilot plant trials at Tata steel, Noamundi[J]. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 2017, 70(2): 411–419.
- [37] HUANG Y F, HAN G H, LIU J T, et al. A facile disposal of Bayer red mud based on selective flocculation desliming with organic humics[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 301: 46–55.
- [38] 罗彤彤. 半乳甘露聚糖植物胶在选矿上的应用[J]. *铜业工程*, 2011(1): 12–15.
- LUO T T. Application of galactomannan plant gum in mineral processing[J]. *Copper Engineering*, 2011(1): 12–15.
- [39] 姜亚雄, 黄丽娟, 刘刚明, 等. 微细粒尾矿絮凝沉降试验及絮凝剂高效使用模式研究[J]. *矿冶*, 2017, 26(1): 42–45+73.
- JIANG Y X, HUANG L J, LIU G M, et al. Study on flocculation sedimentation test of micro-fine tailings and efficient use mode of flocculants[J]. *Mining and Metallurgy*, 2017, 26(1): 42–45+73.
- [40] 张雪菲, 闵凡飞, 陈军. 不同类型聚丙烯酰胺对微细石英颗粒的絮凝特性研究[J]. *煤炭工程*, 2020, 52(6): 134–141.
- ZHANG X F, MIN F F, CHEN J. Flocculation characteristics of different types of polyacrylamide on fine quartz particles[J]. *Coal Engineering*, 2020, 52(6): 134–141.
- [41] 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]. *Research and Development*, 2022, 42(1): 42–46.
- [42] ZOU W J, GONG L, HUANG J, et al. Adsorption of hydrophobically modified polyacrylamide P(AM-NAA-C 16 DMAAC) on model coal and clay surfaces and the effect on selective flocculation of fine coal[J]. *Minerals Engineering*, 2019, 142: 105887–105887.
- [43] PENG Y Y, JIN D. Screening Tests of copper mine tailings flocculation with polyacrylamide[J]. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2019, 371: 042004.
- [44] LIU W L, HU Y H, SUN W. Separation of diasporite from bauxite by selective flocculation using hydrolyzed polyacrylamide[J]. *Journal of Central South University*, 2014, 21(4): 1470–1476.
- [45] 冯家祥, 杨敖, 石道民. 菱锌矿-石英体系选择性絮凝研究[J]. *云南冶金*, 1993(10): 24–27.
- FENG J X, YANG A, SHI D M. Study on selective flocculation of smithsonite-quartz system[J]. *Yunnan Metallurgy*, 1993(10): 24–27.
- [46] 岳双凌, 廖寅飞, 马子龙. 选择性絮凝-柱浮选回收粗精选尾矿中的微细粒辉钼矿[J]. *矿产综合利用*, 2018(5): 52–57.
- YUE S L, LIAO Y F, MA Z L. Selective flocculation-column flotation recovery of fine-grained molybdenite from molybdenum concentrate tailings[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2018(5): 52–57.
- [47] KUMARI A, GAJBHIYE P, RAYASAM V. Comparative evaluation of natural and synthetic flocculants on selective metal recovery from low-grade iron ore slimes[J]. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 2019, 72(10): 2567–2579.
- [48] 李树磊. 微细粒辉钼矿选择性絮凝-浮选基础研究[D]. 北京: 中国矿业大学, 2018.
- LI S L. Basic research on selective flocculation-flotation of fine molybdenite[D]. Beijing: China University of Mining and Technology, 2018.
- [49] GONG J, PENG Y, BOUJILA A, et al. Reducing quartz gangue entrainment in sulphide ore flotation by high molecular weight polyethylene oxide[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2010, 97(1): 44–51.
- [50] CHENG K, WU X Q, TANG H H, et al. The flotation of fine hematite by selective flocculation using sodium polyacrylate[J]. *Minerals Engineering*, 2022, 176: 107273.
- [51] WANG Y H, HUANG C B, HU Y H, et al. Beneficiation of diasporite-bauxite ore by selective flocculation with a polyacrylate flocculant[J]. *Minerals Engineering*, 2008, 21(9): 664–672.
- [52] LI X L. Selective flocculation performance of amphiphilic quaternary ammonium salt in kaolin and bentonite suspensions[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 636: 128140.
- [53] 罗兴, 王蔚, 文应财. 微生物成矿原理及其在矿物加工过程中的利用[J]. *贵州化工*, 2007(3): 28–33+53.
- LUO X, WANG W, WEN Y C. Microbial mineralization principle and its application in mineral processing[J]. *Guizhou Chemical Industry*,

- 2007(3): 28–33+53.
- [54] 陈雨佳. 微细粒人造硫化矿微生物诱导—絮凝浮选行为及其机理研究[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2014.
CHEN Y J. Study on microbial induced-flocculation flotation behavior and mechanism of micro-fine artificial sulfide ore[D]. Changsha: Hunan Agricultural University, 2014.
- [55] 李强, 孙国印. 微生物技术在矿物加工中的应用[J]. *科技视界*, 2015(3): 301–302+325.
LI Q, SUN G Y. Application of microbial technology in mineral processing[J]. *Science and Technology Vision*, 2015(3): 301–302+325.
- [56] LOGANATHAN S, SANKARAN S. Surface chemical and selective flocculation studies on iron oxide and silica suspensions in the presence of xanthan gum[J]. *Minerals Engineering*, 2021, 160: 106668.
- [57] PATRA P, NATARAJAN K A. Microbially-induced separation of chalcopryrite and galena[J]. *Minerals Engineering*, 2008, 21(10): 691–698.
- [58] 常玉广. 生物絮凝剂的絮凝特性及机理研究[D]. 上海: 同济大学, 2010.
CHANG Y G. Study on the flocculation characteristics and mechanism of bioflocculant [D]. Shanghai: Tongji University, 2010.
- [59] 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, 37(7): 56–60.
CHEN Y J, LUO L, MAO S H, et al. Flocculation flotation process of micro-fine sulfide ore induced by microorganisms[J]. *Environmental Science and Management*, 2012, 37(7): 56–60.
- [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 effect and mechanism of polysaccharide microbial flocculant on calcite and sphalerite[J]. *Metal Mine*, 2021(10): 108–113.
- [61] 盛艳玲, 张强, 王化军. 微生物絮凝剂絮凝铝土矿和石英的比较研究[J]. *金属矿山*, 2006(10): 31–33+40.
SHENG Y L, ZHANG Q, WANG H J. A comparative study on the flocculation of bauxite and quartz by microbial flocculants[J]. *Metal Mines*, 2006(10): 31–33+40.
- [62] 沈岩柏, 李晓安, 魏德洲, 等. Nocardia 在黄铁矿和方铅矿表面的选择性吸附[J]. *中国有色金属学报*, 2005(12): 2016–2022.
SHEN Y B, LI X A, WEI D Z, et al. Selective adsorption of Nocardia on the surface of pyrite and Galena[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2005(12): 2016–2022.
- [63] 张东晨, 刘志勇, 王涛, 等. 煤炭絮凝微生物黄孢原毛平革菌光谱及电镜研究[J]. *煤炭学报*, 2010, 35(5): 825–829.
ZHANG D C, LIU Z Y, WANG T, et al. Spectroscopic and electron microscopic studies on coal flocculation microorganism Phanerochaete chrysosporium[J]. *Journal of China Coal Society*, 2010, 35(5): 825–829.
- [64] 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 improving flotation separation efficiency of fine-grained minerals by polymer-like flocculation[D]. Beijing: Beijing University of Science and Technology, 2022.
- [65] 张帅, 王桂芳, 梁光传, 等. 含硫低品位细粒锡尾矿的回收试验研究[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2023(3): 40–48.
ZHANG S, WANG G F, LIANG G C, et al. Experimental study on the recovery of sulfur-containing low-grade fine-grained tin tailings[J]. *Nonferrous Metals(Mineral Processing Section)*, 2023(3): 40–48.
- [66] 王丹, 刘四清, 刘海林, 等. 细粒赤铁矿、石英和绿泥石选择性絮凝分选试验研究[J]. *矿产综合利用*, 2015(5): 46–49.
WANG D, LIU S Q, LIU H L, et al. Experimental study on selective flocculation separation of fine hematite, quartz and chlorite[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2015(5): 46–49.
- [67] 韩英棋, 杨志超, 滕青, 等. Fe(III)-XG 配合物选择性絮凝微细粒赤铁矿与石英及其机理研究[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2024(1): 116–125.
HAN Y Q, YANG Z C, TENG Q, et al. Fe(III)-XG complexes selectively flocculate fine-grained hematite and quartz and its mechanism[J]. *Nonferrous Metals(Mineral Processing Section)*, 2024(1): 116–125.
- [68] 杨志超, 韩英棋, 滕青, 等. Ca(II)-XG 配合物选择性絮凝赤铁矿与石英的作用机理[J]. *金属矿山*, 2023(5): 129–136.
YANG Z C, HAN Y Q, TENG Q, et al. The mechanism of selective flocculation of hematite and quartz by Ca(II)-XG complexes[J]. *Metal Mine*, 2023(5): 129–136.
- [69] ZHANG J X, YANG C, NIU F S, et al. Molecular dynamics study on selective flotation of hematite with sodium oleate collector and starch-acrylamide flocculant[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 592: 153208.
- [70] ZHANG J X, SUN W G, GAO Z Y, et al. Selective flocculation separation of fine hematite from quartz using a novel grafted copolymer flocculant[J]. *Minerals*, 2018, 8(6): 227.
- [71] NG W S, SONSIE R, FORBES E, et al. Flocculation/flotation of hematite fines with anionic temperature-responsive polymer acting as a selective flocculant and collector[J]. *Minerals Engineering*, 2015, 77: 64–71.
- [72] PENG W J, LYU S, CAO Y J, 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, 395: 135463.
- [73] 潘其经. 选择性絮凝及其分离形式[J]. *湖南有色金属*, 1988(3): 27–30.
PAN Q J. Selective flocculation and its separation form[J]. *Hunan Nonferrous Metals*, 1988(3): 27–30.
- [74] 张汉泉, 周峰, 殷佳琪, 等. 选择性絮凝—磁种法在微细粒人工磁铁矿磁选中的团聚效应[J]. *矿冶*, 2019, 28(4): 42–50.
ZHANG H Q, ZHOU F, YIN J Q, et al. Agglomeration effect of selective flocculation-magnetic seed method in magnetic separation of fine artificial magnetite[J]. *Mining and Metallurgy*, 2019, 28(4): 42–50.
- [75] 杨诚, 李明阳, 龙红明, 等. 微细粒石英/赤铁矿异步絮凝浮选分离研究[J]. *矿产保护与利用*, 2022, 42(5): 82–87.
YANG C, LI M Y, LONG H M, et al. Asynchronous flocculation flotation separation of fine-grained quartz/hematite[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2022, 42(5): 82–87.
- [76] 郝海青. 菱铁矿絮凝浮选选择性的强化及调控机制[D]. 沈阳: 东北大学, 2022.
HAO H Q. Reinforcement and regulation mechanism of flocculation flotation selectivity of siderite[D]. Shenyang: Northeast University, 2022.
- [77] Rinne T, Araya-Gómez N, Serna-Guerrero R. A study on the effect of particle size on li-ion battery recycling via flotation and perspectives on selective flocculation[J]. *Batteries*, 2023, 9(2): 68.
- [78] 苏小琼, 陈志友, 柳玉良. 某细粒铁矿石磁选—选择性絮凝脱泥研究[J]. *矿冶工程*, 2022, 42(6): 89–92.
SU X Q, CHEN Z Y, LIU Y L. Research on magnetic separation-selective flocculation desliming of a fine-grained iron ore[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2022, 42(6): 89–92.
- [79] LIMA R M F, ABREU F D P V F. Characterization and concentration by selective flocculation/magnetic separation of iron ore slimes from a dam of Quadrilátero Ferrífero-Brazil[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2020, 9(2): 2021–2027.
- [80] 王永刚, 杨云虎. 镜铁山周边某微细粒磁铁矿选矿工艺研究[J]. *矿冶工程*, 2016, 36(4): 61–63.
WANG Y G, YANG Y H. Study on mineral processing technology of a fine-grained magnetite around Jingtie Mountain[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2016, 36(4): 61–63.
- [81] 吴锦文, 邓小伟, 陈乐, 等. 基于高效解离—选择性絮凝耦合作用的煤气化渣提炭实验研究[J]. *煤炭转化*, 2024, 47(2): 57–66.
WU J W, DENG X W, CHEN L, et al. Experimental study on carbon extraction from coal gasification slag based on high-efficiency

- dissociation-selective flocculation coupling[J]. *Coal Conversion*, 2024, 47(2): 57–66.
- [82] FORBES E. Shear, selective and temperature responsive flocculation: A comparison of fine particle flotation techniques[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2011, 99(1): 1–10.
- [83] 张建伟, 王中原. 选择性絮凝的方法及其机理 (I)—增加或减少颗粒上的活性质点数法[J]. *过滤与分离*, 2005(1): 1–4.
ZHANG J W, WANG Z Y. The method and mechanism of selective flocculation(I)—increasing or decreasing the number of active sites on particles[J]. *Journal of Filtration and Separation*, 2005(1): 1–4.
- [84] LI L X, HAO H Q, YUAN Z T, et al. Regulating effects of citric acid and pregelatinized starch on selective flocculation flotation of micro-fine siderite[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 315: 113726.
- [85] 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 of fine mineral separation technology[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2020, 40(4): 134–145.
- [86] 李振, 王纪镇, 印万忠, 等. 细粒矿物浮选研究进展[J]. *矿产保护与利用*, 2016(2): 70–74.
LI Z, WANG J Z, YIN W Z, et al. Research progress in flotation of fine-grained minerals[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2016(2): 70–74.
- [87] 卢致明, 韩彬. 微细粒锡石选别的研究进展及思考建议[J]. *世界有色金属*, 2019(7): 180–182.
LU Z M, HAN B. Research progress and suggestions on the selection of fine-grained cassiterite[J]. *World Nonferrous Metals*, 2019(7): 180–182.

Advances in Theory and Technology of Selective Flocculation of Fine-grained Minerals

GUO Tuyue¹, XIE Haiyun^{1,2,3}, JIN Yanling¹, LI Jianjuan¹, FENG Mengfei¹, CHEN Haijun¹, LIU Dianwen^{1,2,3}

1. School of Land and Resources Engineering, Kunming University of Technology, Kunming 650093, Yunnan, China;

2. Key Laboratory of Green Separation and Enrichment of Strategic Metal Mineral Resources in Yunnan Province, Kunming 650093, Yunnan, China;

3. Southwest Joint Graduate School, Kunming 650500, Yunnan, China

Abstract: China has a large number of refractory fine-grained mineral resources, and selective flocculation technology is one of the effective ways to improve the recovery of fine-grained minerals. This article first analyzes the properties of fine mineral particles and the reasons why they are difficult to float. Secondly, it elaborates on the theoretical research progress of selective flocculation. Finally, it classifies the common selective polymeric flocculants currently available and analyzes and summarizes the research and application status of flocculants and selective flocculation separation processes in fine mineral particles. The main issues identified are the weak selectivity of the flocculants, high cost, environmental impact, and lack of flocculation equipment. The article points out that the development of new, highly selective flocculants, flocculation equipment, and flocculation processes is the future trend.

Keywords: fine-grained minerals; selective flocculation; flocculant; flocculation theory; separation technology

引用格式: 郭图悦, 谢海云, 晋艳玲, 李建娟, 冯梦菲, 陈海君, 刘殿文. 微细粒矿物选择性絮凝理论与技术进展[J]. *矿产保护与利用*, 2024, 44(3): 27–37.

GUO Tuyue, XIE Haiyun, JIN Yanling, LI Jianjuan, FENG Mengfei, CHEN Haijun, LIU Dianwen. Advances in theory and technology of selective flocculation of fine-grained minerals[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2024, 44(3): 27–37.

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

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn



作者简介:

郭图悦, 昆明理工大学, 在读硕士研究生, 大学期间参加大学生创新创业项目《高内相乳液聚合多孔材料除硼性能研究》, 顺利结题; 参加第四届“深水杯”全国大学生给排水科技创新大赛获得专题竞赛优秀奖; 参加第十六届“挑战杯”天津市大学生课外学术科技作品竞赛获得二等奖; 参加第七届中国国际“互联网+”大学生创新创业大赛, 凭借项目《展翅“硼”飞——高内相乳液聚合多孔材料除硼性能研究》获得天津赛区高教主赛道金奖。



通信作者简介:

谢海云, 女, 教授。主要从事浮选工艺及理论、湿法冶金、资源综合利用研究。2010年获云南省优秀博士论文。主持和参与国家自然科学基金项目6项、云南省应用基础研究项目6项、企业科技开发项目20余项。获得授权国家发明专利11项、专利技术转让1项。以第一作者或通讯作者发表学术论文60余篇, 其中SCI、EI检索20余篇。培养硕士研究生25人, 其中6人获得国家奖学金, 5人获得云南省政府奖学金。