

doi:10.3969/j.issn.1671-9492.2024.06.001

矿物浮选交互影响研究进展

印万忠

(东北大学 资源与土木工程学院, 沈阳 110819)

摘要: 复杂矿石中矿物间产生交互影响的原因主要是有用矿物嵌布粒度太细以及共伴生矿物种类多, 从而必须对矿石进行细磨以实现矿物间的单体解离, 导致在磨矿产品中产生粒度和组成各异的颗粒, 在浮选矿浆体系中会由于物理化学因素发生交互影响作用而影响矿物间的浮选分离。基于此, 本文提出了矿物浮选交互影响的定义, 即矿石浮选体系中两种及以上矿物间相互吸附、活化、抑制、表面转化等对浮选分离产生的影响, 在此基础上介绍了矿物交互影响的形式, 即直接交互影响和间接交互影响, 详细综述了粗粒与细粒矿物之间交互对浮选的影响、细粒矿物之间交互对浮选的影响、以及间接交互对矿物浮选的影响以及发生交互影响的作用机理研究现状, 目的是为找到利用或消除矿物间交互影响的调控方法奠定基础。

关键词: 浮选; 交互影响; 复杂矿石; 分离; 粗粒矿物; 细粒矿物

中图分类号: TD923

文献标志码: A

文章编号: 1671-9492(2024)06-0001-12

Progress in Research on Mineral Flotation Interaction Effects

YIN Wanzhong

(School of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: The primary reasons for mineral interaction effects in complex ores are the fine dissemination of valuable minerals and the abundance of associated minerals, so the ores have to be finely ground to achieve individual liberation of the minerals. This results in a product with particles of varying sizes and compositions, which affect the flotation separation between minerals due to the interaction effects of physical and chemical factors. Against this backdrop, definition of mineral flotation interaction effects is put forward, namely the influence on flotation separation exerted by mutual adsorption, activation, inhibition, surface transformation, and other such phenomena between two or more minerals within a mineral flotation system. The forms of these interaction effects are further introduced, namely direct and indirect interaction effects, providing a comprehensive overview of the effects of coarse versus fine mineral interaction effects, fine mineral interplay, and indirect interactions on flotation, as well as discussing the current understanding of the underlying mechanisms governing these mineral interaction effects. The ultimate aim is to lay the groundwork for developing strategies to either exploit or mitigate mineral interaction effects in flotation processes.

Key words: flotation; interaction effects; complex ores; separation; coarse minerals; fine minerals

矿物浮选过程中的交互影响是指复杂矿石浮选体系中两种以上矿物间相互吸附、活化、抑制、表面转化等对浮选分离产生的影响。复杂矿石中矿物间产生交互影响的原因主要是多种矿物共伴生, 并且目的矿物嵌布粒度过细, 从而使磨矿过程中产生粒度和组成各异的颗粒, 这些矿物颗粒在浮选矿浆体系中就会发生交互影响, 如矿泥罩盖、异相凝聚等,

从而影响浮选分离效率, 导致有用矿物虽已达到单体解离, 但矿物的分离还是极为困难的现象, 这是复杂矿石选别难度大的一个重要原因。

通常情况下, 矿物间的这些交互影响包括直接交互和间接交互形式。直接作用形式较为直观, 即矿物间的相互黏附罩盖。而间接交互作用形式主要包括表面重构、表面转化、电化学相互作用, 以及对

收稿日期: 2024-04-15

作者简介: 印万忠(1970—), 男, 浙江临安人, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事硅酸盐矿物浮选原理、黄金选冶、多金属矿物浮选分离和矿物材料等领域研究。

矿浆与气泡稳定性的影响等。

直接交互主要分为粗细交互和细细交互。其中粗细交互有以下几种形式:1)细粒有用矿物与粗粒脉石矿物交互;2)细粒有用矿物与粗粒有用矿物交互;3)细粒脉石矿物与粗粒有用矿物交互;4)细粒脉石矿物与粗粒脉石矿物交互。细细交互有以下几种形式:1)细粒有用矿物之间的交互;2)细粒脉石矿物之间的交互;3)细粒有用矿物与细粒脉石矿物之间的交互作用。这些交互作用有些有利于对有用矿物的回收,有些则对浮选过程产生不利影响。

间接交互形式包含以下形式:1)表面重构,例如某种矿物由于表面离子的溶解导致表面电性发生变化,从而与另外一种矿物发生交互影响;2)表面转化,即具有一定溶解性的某种盐类矿物,由于其溶解离子在另外一种矿物发生作用而使后一种矿物表面发生转化^[1];3)电化学作用,即电化学性质不同的硫化矿存在电化学相互作用,从而使硫化矿表面离子溶解从而改变了其表面特性与可浮性^[2-4];4)对矿浆与气泡的影响,不同矿物交互作用导致矿浆流变性发生变化,或者对气泡的稳定性产生影响^[5-7]。

矿物之间还有可能发生粗细交互与细细交互、间接交互等多重交互作用,此时对浮选的影响就更为复杂,会导致矿物之间浮选分离更为困难,或者产品中互含严重,从而降低分选效果。

矿物交互作用既可促进矿物浮选也可恶化浮选过程,因此,要实现复杂矿物体系中有用矿物的选择性分离,首先必须弄清不同复杂矿石体系中矿物之间的交互影响属性和作用机制,进而找到利用或消除矿物间交互影响的调控方法,最终达到提高复杂矿物浮选效率和分离选择性的目的。

1 粗细矿物交互对浮选的影响研究进展

粗细矿物交互是指一种细颗粒矿物在另外一种粗颗粒表面的交互。由于不同矿物的可磨度不同,在磨矿过程中,相对易磨的矿物会迅速变细而产生大量的微细粒矿泥,从而在另外一种粗粒矿物发生交互作用而对浮选产生影响。或者为了实现对某种微细粒矿物的浮选或脱除,人为外加一种粗粒级的载体矿物,通过对发生交互作用的粗细矿物进行共同浮选来达到与体系中其他矿物分离的目的。

1.1 细粒有用矿物与粗粒脉石矿物的交互作用

细粒级有用矿物与粗粒级脉石矿物表面发生交互作用,会导致细粒有用矿物夹带在粗粒尾矿中而

损失,导致最终有用矿物回收率降低。但有时为了提高细粒有用矿物的浮选回收率,可加入一种粗粒级载体矿物,通过控制相应条件使粗细矿物发生交互作用,并对粗细矿物共同浮选来实现提高细颗粒有用矿物浮选回收率的目的。

笔者团队在研究细粒级石英浮选过程中发现,在pH值11左右,添加油酸钠、淀粉和氯化钙浮选回收 $18\mu\text{m}$ 粒级石英时,添加一定量粗粒赤铁矿、菱铁矿、磁铁矿、褐铁矿或白云石均能够稍微降低浮选精石英的回收率。东鞍山含碳酸盐铁矿石中由于微细粒菱铁矿在粗粒石英表面发生交互作用导致石英在反浮选时可浮性变差,从而使其与赤铁矿难以分离^[8]。

梁瑞禄等^[9]考察了油酸钠浮选体系中不同载体类型对微细粒锡矿石浮选效果的影响。研究发现,相较于传统浮选方法,采用粗粒级石英、锡矿石、方铅矿、白铅矿作为载体能够明显提升微细粒锡矿石的回收效率。其中粗粒白铅矿和粗粒锡矿石作为载体表现突出。进一步的分析表明,不同载体粒度、搅拌条件、浮选时间和矿浆pH值对回收率的影响趋势具有一致性。

1.2 细粒有用矿物与粗粒有用矿物的交互作用

利用细粒有用矿物与粗粒有用矿物的交互作用而实现浮选,实际上就是同类载体或自载体浮选技术。载体浮选的基本原理是在浮选体系中添加适宜粒度的粗颗粒矿物作为载体,通过疏水团聚或剪切絮凝技术,与细颗粒目的矿物发生选择性团聚,然后再采用常规泡沫浮选法回收团聚体的技术。

笔者团队研究了在十二胺用量为 $2\times 10^{-4}\text{ mol/L}$,pH值为2.5时,油酸钠用量对粗细粒长石混合矿浮选的影响。结果表明,随着细粒级长石添加量的增加,长石的回收率整体有所降低,而添加一定量油酸钠后,长石的浮选回收率提高,说明在油酸钠的作用下,细粒长石和粗粒长石可以发生相互作用,粗粒长石可以成为载体与细粒长石一起上浮。

针对煤泥浮选,有研究发现,使用疏水性强的粗粒煤作为载体,配合特定浮选药剂,能显著提高难浮煤泥的回收率和精煤质量,如适当粒度的载体与药剂异辛醇结合,使褐煤泥的灰分和硫含量大幅降低,回收率达81%^[10]。 $0.5\sim 0.25\text{ mm}$ 粒级的重选精煤载体能将低阶煤的浮选回收率提升至98.92%^[11]。并且研究表明,载体粒径和粗细粒之间的静电引力是实现载体浮选的关键。

针对黑钨矿浮选,相关研究表明,载体浮选技术

在提高微细粒黑钨矿和石英矿回收率及精矿品位具有显著效果。通过使用大于 $10\ \mu\text{m}$ 的黑钨矿颗粒作为载体,对 $-5\ \mu\text{m}$ 的黑钨矿进行浮选,回收率从 40.50% 显著提升至 70.38% ;对 $-20\ \mu\text{m}$ 的石英混合矿实施载体浮选后,回收率由 40.75% 增加至 79.47% ,且精矿品位从 53.97% 提升至 74.98% ^[12]。机理研究表明,较大粒度的矿物颗粒能够通过诱导疏水性絮凝吸附细粒矿物一同上浮^[13];当粗细粒比例适当时,具有较好可浮性的粗粒矿物充当载体,显著促进细粒矿物的回收。相反,若粗细粒度比例不当,则可能导致细粒与粗粒矿物竞争捕收剂,反而降低了粗粒矿物的回收效率^[14]。因此,控制合适的粗细粒度比例对于实现高效的微细粒矿物浮选至关重要。

针对硅石浮选,有研究表明,当浮选粗粒级硅石($d_{80}=299\ \mu\text{m}$)时,加入一定量细粒级硅石($d_{80}=72\ \mu\text{m}$)有利于提高粗粒级硅石的浮选回收率^[15]。矿浆中一定数量细粒石英的存在能够提高粗粒级和中等粒级的浮选指标^[16]。

针对铁矿石浮选,有多名研究者探讨了赤铁矿浮选中粗细粒赤铁矿的相互作用及其对浮选性能的影响^[17-19]。结果表明,利用粗粒赤铁矿作为载体,在特定条件下可以使 $-10\ \mu\text{m}$ 粒级赤铁矿得到高效浮选;微细粒赤铁矿在浮选时能夹带其他微细粒,影响粗粒浮选速率,并指出粗细粒赤铁矿质量比接近时可获得最优总回收率,此时可有效促进粗细颗粒间的团聚;细粒赤铁矿能黏附于粗粒赤铁矿上并通过粗粒的载体和助凝效应上浮,形成有利于浮选的聚集体,从而显著提升了 $-5\ \mu\text{m}$ 赤铁矿的回收率。

针对钛铁矿浮选,有研究表明 $0\sim 20\ \mu\text{m}$ 微细粒钛铁矿的自载体效应十分明显。当粗粒钛铁矿载体的比例超过 50% 时,浮选效果显著提升。采用此载体浮选工艺处理攀枝花地区难以分选微细粒钛铁矿,与直接浮选细粒矿物的传统方法相比,微细粒钛铁矿的回收率从 52.56% 显著增长到了 61.96% ^[20]。

针对黄铜矿浮选,有研究表明粗粒黄铜矿载体颗粒的加入提高了超细颗粒黄铜矿的回收率,从 25% 左右(无载体)提高到 80% 左右,细粒黄铜矿回收率随载体用量的增加而提高^[21]。

上述研究表明,细粒有用矿物与粗粒有用矿物的交互有利于提高细粒有用矿物的浮选回收率。但在某些情况下细粒有用矿物与粗粒有用矿物的交互不利于有用矿物的分选。例如笔者在研究细粒级($-5\ \mu\text{m}$)长石对粗粒级($-100+37\ \mu\text{m}$)长石浮选

影响时发现,随着细粒级长石的逐渐增加,长石的上浮量均有所下降,即细粒级长石对粗粒级长石有微弱的抑制作用。

1.3 细粒脉石矿物与粗粒有用矿物的交互作用

细粒级脉石矿物与粗粒级有用矿物发生交互作用,一般情况下会造成细粒级脉石矿物在精矿中的夹带而降低精矿品位。

在多种矿物浮选过程中,微细粒脉石矿物的不良影响显著,如 $-10\ \mu\text{m}$ 钛辉石降低钛铁矿回收率、蛇纹石干扰硫化矿浮选、长石黏附影响石英精矿品位,这些问题主要归因于微细粒脉石与粗粒有用矿物间的交互夹带作用。

BREMMEILL 等^[22]的研究揭示了蛇纹石对镍黄铁矿浮选的负面影响,尤其是在 pH 值约 9 时因静电引力导致蛇纹石黏附于镍黄铁矿表面,但加入羧甲基纤维素(CMC)后,改变蛇纹石表面电性,由引力转为斥力,从而改善镍黄铁矿的浮选。PENG 等^[23]的研究指出,辉铜矿表面的氧化促进了膨润土的黏附罩盖,相比之下,膨润土与黄铜矿之间则因静电斥力存在而不易黏附;XU 等^[24]的工作则说明了蒙脱石对煤浮选有抑制作用,而高岭石影响较小,这与煤与蒙脱石易于团聚而与高岭石不团聚的现象有关;张国范等^[25]的研究强调,微细粒钛辉石对钛铁矿浮选的罩盖效应不利于分选,提出通过增大粒度、增强表面负电性和润湿性,以及增加钛铁矿与钛辉石之间的斥力,可促进两者的有效分离。

上述研究工作共同指出了微细粒脉石矿物对有用矿物浮选的不利影响及改善措施,包括调节 pH 值、添加特定化学剂、控制矿物表面性质和粒度,以及利用静电作用原理,以提高浮选效率和精矿质量。

1.4 细粒脉石矿物与粗粒脉石矿物的交互作用

细粒脉石矿物与粗粒同种或不同脉石矿物发生交互作用,有利于实现不同粒级和种类脉石矿物同时与有用矿物分离,因此对提高有用矿物精矿品位和回收率均是有利的。

异类载体浮选方法是此种交互作用的典型案例,即通过在浮选体系中加入某种粗粒的载体矿物,从而将欲脱除的细粒脉石矿物吸附在粗粒载体矿物上,从而达到浮选脱除细粒脉石矿物的目的。

美国 Monltire-Philipp 选厂率先利用载体浮选技术净化高岭土,采用 $-60\ \mu\text{m}$ 的方解石作为载体,结合塔尔油和燃料油为捕收剂,使细颗粒的锐钛矿与粗颗粒的方解石发生交互作用,该方法成功将高岭土的亮度从 84.10% 提升至 88.20% ,同时达到

90%的回收率^[26]。土耳其某高岭土矿通过载体浮选技术成功降低了精矿中的 SO_3 (明矾石)含量,当pH值11、油酸钠捕收剂用量1 kg/t、载体方解石粒度为0.053~0.038 mm、载体与高岭土质量比10:100、捕收剂搅拌15 min、搅拌速度750 r/min、矿浆温度45℃时,精矿中 SO_3 含量降至1.03%,同时实现了57.95%的高岭土回收率,明显优于传统浮选方法^[27]。

1.5 粗细矿物交互作用机理

粗细矿物交互作用的机理包括化学反应和静电作用两种观点。 ζ -电位的差异是静电作用的关键,当粗细粒 ζ -电位相反且绝对值高时,细粒更易罩盖粗粒表面;同号高 ζ -电位则可避免罩盖。Hemmlings通过调整pH值改变 ζ -电位,证实了静电作用对方铅矿浮选的显著影响,如在pH值为6时,石英虽与方铅矿 ζ -电位相同而不影响其浮选,但 ζ -电位相反的萤石即使少量存在也能强烈抑制方铅矿^[28]。

载体浮选包括“载体效应”、“助凝效应”和“中介效应”。载体效应是依靠粗细粒间高频碰撞促进细粒聚集;助凝效应则是粗粒运动产生的旋涡加速细粒碰撞凝聚;中介效应则是粗粒在剪切力作用下促进细粒聚集体的形成与裂解。此外,动力学和热力学分析显示,强烈搅拌促进颗粒有效碰撞与能量传递,捕收剂吸附量和疏水基缔合作用决定细粒与载体的黏附,而疏水性颗粒间的黏结力影响细粒的脱附^[19]。

钛铁矿载体研究表明,加入载体后,粗粒的载体、中介和助凝作用促进细粒黏附,增大颗粒表观尺寸,减少细粒级含量,优化浮选条件,提升微细粒浮选效率。整个“碰撞-黏附”过程受到颗粒物理特性、化学条件及操作参数等多因素影响,包括粒度、载体比例、搅拌条件、药剂种类与浓度、温度和pH值等,这些因素共同决定了载体浮选的效果与效率^[29]。

2 细粒矿物之间交互对浮选的影响研究进展

细粒矿物交互作用包括细粒有用矿物之间的交互、细粒脉石矿物之间的交互及细粒有用矿物与细粒脉石矿物之间的交互。同种细粒矿物之间的交互作用一般对浮选是有利的,但不同种细粒矿物之间的交互通常对浮选不利。

2.1 细粒有用矿物之间的交互作用

如何提高细粒矿物的可浮性,一直是浮选领域

的难点。解决细粒矿物浮选难题时,除了减小气泡的尺寸以产生更微小的气泡以增加与细粒矿物碰撞黏附的概率外,最主要的方法之一是聚团浮选。聚团浮选是指在矿浆充分分散的前提下将悬浮体中的微细颗粒通过某些团聚方法选择性聚集成粒度合适的聚团,然后用浮选法将这些团聚体回收的微细粒分选技术,即通过增大细颗粒矿物的表观粒径,以实现常规条件下微细粒矿物的浮选。如选择性絮凝浮选、剪切絮凝浮选、油团聚浮选、磁团聚浮选、纳米气泡浮选等。聚团浮选的方法,其本质就是利用微细粒有用矿物之间的交互作用,使微细矿物颗粒选择性团聚在一起,以增加矿物颗粒的表观粒径,从而提高目的矿物与气泡的碰撞和黏附概率而实现良好的浮选。在聚团浮选中,不是单个微细颗粒而是微细颗粒的疏水聚团与气泡发生碰撞,然后黏着在气泡的表面。

如果是采用反浮选技术,则聚团浮选是指通过某些方法将细颗粒选择性团聚后进行抑制的技术。

2.1.1 选择性絮凝浮选

选择性絮凝浮选是指在高分子絮凝剂的桥联作用下,选择性地使处于分散状态的细颗粒目的矿物团聚,产生松散的、多孔的具有三度空间的絮状体,从而通过浮选使絮团与仍呈分散状态的脉石矿物分离的技术。其主要原理是:高分子絮凝剂分子含有能与矿物颗粒表面相互作用的化学基团,其高分子链上的某些基团吸附在颗粒表面上,而链的其余部分则朝外伸向溶液中;当另一个具有吸附空位的颗粒接触到聚合物分子的外伸部分就会发生同样的吸附。这样,细颗粒借助于聚合物分子连接形成聚集体,聚合物分子起桥联作用。

在辉钼矿浮选方面,多名学者研究了聚氧化乙烯和聚环氧乙烷对辉钼矿选择性絮凝的影响^[30-32],结果表明,通过优化絮凝和团聚条件,以及选择合适的浮选辅助剂,这些药剂均可以选择性絮凝微细粒辉钼矿,从而显著提高辉钼矿的浮选回收率。

在煤泥浮选方面,多名学者研究表明^[33-38],采用选择性絮凝技术,特别是结合特定絮凝剂(阴离子型聚丙烯酰胺、阳离子型聚丙烯酰胺、聚环氧乙烷等)的使用,对于提高难选煤泥的分选效率、降低灰分和硫含量、以及提升煤品质的关键作用,同时也表明不同絮凝剂类型和辅助添加剂(如六偏磷酸钠)在优化浮选过程中非常重要。

在铁矿石浮选方面,沈慧庭^[39]针对东鞍山铁矿石,通过采用分散剂(Na_2CO_3 +水玻璃)与絮凝剂

(淀粉)组合,在适宜磨矿条件下成功实施了絮凝脱泥一反浮选工艺。HUANG等^[40]针对聚焦于拜耳赤泥的处理,利用腐殖酸作为絮凝剂的选择性絮凝工艺,实现了铁矿物的有效回收。杨诚等^[41]通过分别应用聚氧化乙烯(PEO)和淀粉作为石英和赤铁矿的选择性絮凝剂,成功实现了一10 μm级别赤铁矿与石英的有效分离。CHENG等^[42]探讨了以油酸钠为捕收剂,聚丙烯酸钠(PAAS)作为絮凝剂在细粒赤铁矿与石英分离中的应用。研究揭示了PAAS通过调节Zeta电位,促进油酸钠在赤铁矿表面的吸附同时抑制其在石英表面的吸附,显著增强了两者浮选性能的差异,实现了细粒级矿物的有效分离。

2.1.2 剪切絮凝浮选

剪切絮凝浮选,亦称疏水团聚浮选,主要是通过表面活性剂(捕收剂)的疏水作用在高速的搅拌作用下选择性聚集细粒疏水矿物来实现矿粒间的团聚,以增大“表观直径”,生成的疏水性絮团与气泡的碰撞效率更高,因而可以使疏水微细粒矿物颗粒达到能够用常规方法有效分选的目的而提高浮选回收率。该浮选技术通常作为微细粒矿物浮选前的预处理,影响疏水团聚的物理因素主要包括搅拌速度、搅拌时间、疏水作用力等。其中强机械搅拌是促进疏水矿粒相互碰撞及黏着的必要动力学条件,使得矿粒能够获得足够的动能,从而能够克服彼此间的相互作用势能并发生聚集,影响疏水团聚的化学因素主要包括矿浆pH值、矿浆溶解组分、表面活性剂的种类及用量等^[43-44]。

笔者团队^[45]针对鞍山微细粒赤铁矿,研究确定了剪切絮凝浮选的最适条件为:pH值9、油酸钠浓度 3.94×10^{-4} mol/L、剪切搅拌速度1400 r/min及搅拌时间20 min。DLVO理论解释了机械搅拌促使颗粒获取动能以克服相互间的能垒,进而因疏水作用增强而促进颗粒团聚;多种表面活性剂包括油酸钠、十二烷基硫酸钠、聚N-异丙基丙烯酰胺等,均能有效促进了赤铁矿的絮凝与浮选。其中,聚N-异丙基丙烯酰胺展现了既作为絮凝剂又作为捕收剂的双重功能,特别有利于微细颗粒的浮选^[46-49]。

针对钛铁矿和钛辉石的剪切絮凝浮选,范桂侠等^[50]揭示了在油酸钠浮选体系下,通过控制搅拌强度和ación,可以有效提升微细粒钛铁矿和钛辉石的浮选回收率,适宜的疏水条件能优化剪切絮凝过程。SAHINKAYA等^[51]对比了不同类型的疏水改性剂对硬硼钙石剪切絮凝效果的影响,发现在阴离子型疏水改性剂中,油酸钠显示了更广泛的适用pH值

范围和更优的絮凝性能,相较于十二烷基硫酸钠,油酸钠能更有效地促进硬硼钙石的絮凝。HUANG等^[52]研究了苯乙烯基膦酸对微细粒金红石的疏水絮凝,表明使用1000 mg/L的苯乙烯基膦酸作为捕收剂,并提高搅拌转速,能有效增加金红石颗粒的表观粒径,促使金红石的浮选回收率提高了10%。

2.1.3 油团聚浮选

油团聚浮选是指通过采用煤油、变压器油、柴油等中性油团聚微细粒目的矿物,增加目的矿物的表观粒径而提高其浮选效果的技术。

针对微细粒辉钼矿的油团聚浮选,杨丙桥等^[53]通过使用煤油为添加剂,研究了微细粒辉钼矿的疏水聚团行为,从聚团粒度与规则度角度分析了聚团过程,探讨了聚团对浮选效果的正面影响。SONG等^[54]采用油团聚方法实现了细粒辉钼矿浮选性能的增强。LIN等^[55-57]深入分析了中性油(尤其是变压器油)对辉钼矿细粒浮选机理的影响,发现变压器油能显著提升微细粒辉钼矿的可浮性,并促进颗粒聚集。他们还运用动力学模型研究了不同油类添加剂下微细粒辉钼矿的浮选动力学。生产实践表明,油团聚浮选在处理小于25 μm的辉钼矿颗粒时,相比常规浮选显著提高了回收效率和品位。工业试验显示,该技术能大幅提升钼精矿的回收率和品位,同时获得高质量的硫精矿。王晖等^[58]针对浙江某钼矿尾矿,证实了变压器油在油团聚浮选中的有效性,通过优化浮选条件(包括起泡剂用量、搅拌强度和团聚时间),成功实现了尾矿中钼资源的有效回收。

油团聚浮选技术还被广泛应用于多种矿物的浮选分离中,包括钛铁矿、赤铁矿、锡石和金矿,通过调整油类型、捕收剂、团聚材料粒度、油团聚与矿石比例等操作参数,显著改善了微细粒矿物的浮选效果,提高了目标矿物的回收率。邹建新等^[59]针对细粒钛铁矿,发现无论采用油团聚淘析法还是油团聚浮选法,都能有效分离钛铁矿和长石的混合矿,特别是在油团聚浮选法中,所需中性油的用量可以显著减少。LI等^[60]比较了不同捕收剂体系下油团聚对微细粒赤铁矿浮选的影响,指出油酸钠或油酰异羟肟酸比辛基异羟肟酸更利于微细粒赤铁矿的团聚,煤油的加入进一步增大了颗粒的表观粒径,从而改善了浮选性能。ZAMBRANA等^[61]探讨了油团聚工艺在锡石回收中的应用,确认在特定pH值条件下,使用烷基磺酸盐捕收剂和汽油作为团聚剂,能有效从细泥尾矿中回收粗锡精矿。SEN等^[62-63]研究了油团聚浮选技术提高微细粒金矿石中金的回收率,结果表

明煤油相较于植物油在提高金回收率方面更为有效,且团聚体含量的增加虽能提高金回收率,但会导致精矿品位下降。此外,使用粗粒煤粉在油聚集阶段能显著提高金的选择性和回收率。特别地,煤油团聚辅助浮选法能有效回收特定粒级的微细金颗粒,且优化煤/油用量比例(如 30:1)可获得较高金回收率。

2.1.4 磁团聚浮选

磁团聚浮选是指强磁性或弱磁性细颗粒矿物有选择性地自行团聚成链状或团状的磁聚体,在与不发生团聚的脉石矿物进行浮选分离的技术。在进行磁团聚浮选时,可以将发生磁团聚的矿物浮选,也可以将发生磁团聚的矿物进行抑制。

针对微细粒赤铁矿的回收,多项研究通过选择性磁团聚浮选,实现了高效的选别和回收。如唐雪峰^[64]采用强磁选、磁种选择性团聚脱泥及反浮选技术,有效回收了湖南某铁矿石中极微细粒嵌布的赤铁矿,获得铁品位 63.55%、铁回收率 71.34% 的高质量铁精矿。张卯均等^[65]针对包头铁矿,通过细粒磁铁矿选择性团聚赤铁矿和水玻璃分散脉石矿物,结合多次脱泥,显著提升了选铁指标。微细粒磁铁矿在脱泥过程中扮演了类似“钢毛”介质的角色,赤铁矿的反铁磁性是其被磁铁矿团聚的基础。SHAO 等^[66]指出赤铁矿在低转速和弱磁场下即可发生磁团聚,增强磁场强度可缩短所需搅拌时间,为磁团聚过程的优化提供了理论指导。PRAKASH 等^[67]采用选择性磁种罩盖技术,成功回收了人工混合矿中的微细粒级赤铁矿,达到了 90%~96% 的高回收率及 90%~92% 的精矿纯度。王东辉等^[68-69]深入探讨了反浮选过程中磁铁矿对赤铁矿的选择性磁团聚机理。结果显示,细粒磁铁矿的加入显著提升了赤铁矿的回收率,降低了尾矿铁品位。尤其是一 5 μm 磁铁矿能有效罩盖石英,减少赤铁矿损失。磁铁矿的微细化($<5 \mu\text{m}$)增强了其表面附近的磁场梯度,形成“高梯度效应”,极大增强了对周围赤铁矿的磁力吸引,促进磁团聚,从而提高了赤铁矿的回收效率。

2.1.5 纳米气泡浮选

纳米气泡指的是小于 1 μm 的微小球形气泡,通常可以划分为界面纳米气泡和体相纳米气泡。纳米气泡浮选主要是指利用纳米气泡强化微细粒疏水性矿物浮选的方法。纳米气泡在疏水颗粒表面优先生成,具有先天选择性;可降低溶液表面张力,促进水化膜破裂和颗粒团聚;接触角增大,显著提高颗粒疏水性;纳米气泡有利于提高微细粒矿物与纳米气泡

之间的碰撞概率和附着概率,降低脱落概率;另外纳米气泡具有毛细架桥作用,可以促进微细粒矿物之间的交互影响作用,凝聚细颗粒,增大其表观尺寸,从而增加捕收概率。因此纳米气泡浮选可用于强化浮选,有效提高微细矿物浮选效率和回收率,改善精矿品位。

冯其明等^[70]研究表明纳米气泡提高了超细颗粒与气泡的碰撞概率,进而提高了微细白钨矿的回收率和浮选速率;MA 等^[71]将纳米气泡浮选技术应用用于微细鳞片石墨浮选,显著缩短了石墨浮选段数,并使得微细鳞片石墨回收率提高了 14.73 百分点。陶有俊等^[72]发现纳米气泡浮选细颗粒煤炭可使得可燃体回收率提高 10~30 个百分点;TAO 等^[73]研究表明,纳米气泡反浮选赤铁矿可使得赤铁矿回收率从 68% 提高至 84%。

2.2 细粒脉石矿物之间的交互作用

在矿物浮选过程中,一些易泥化的脉石矿物经常与有用矿物伴生,这些脉石矿物粒度非常细,一般小于 10 μm ,这些细粒脉石通常吸附罩盖在粗粒有用矿物的表面而影响其可浮性,且在浮选过程中会消耗大量浮选药剂,并在泡沫中发生无选择性夹带,从而影响浮选过程的选择性。但通过一些方法选择性加强细粒脉石矿物之间的交互作用,使之发生选择性团聚,则可大大降低这些细粒矿物对有用矿物浮选的影响,减小细颗粒夹带,从而提高分离选择性。

复杂难选铁矿石具有铁品位低、铁矿物嵌布粒度细且伴生矿物组分复杂的特点,在细磨过程中会产生大量的微细粒硅酸盐脉石矿物。在铁矿石反浮选过程中,由于微细粒硅酸盐矿物粒度小且浮游性差,大量微细粒硅酸盐矿物进入浮选精矿,降低铁精矿的产品质量。杨斌^[74]在十二胺体系中通过添加非极性油(硅油或煤油)或聚环氧乙烷(PEO)大大促进了微细粒脉石矿物石英、角闪石和绿泥石发生团聚,增加了其表观粒径,反浮选过程中增加了微细粒硅酸盐矿物的浮选回收率,进而改善了赤铁矿与微细粒硅酸盐矿物的反浮选分离效率。相比于硅油和煤油,PEO 更有利于促使赤铁矿与微细粒硅酸盐矿物浮选分离。

陆英等^[75]揭示了煤油在降低气泡液膜弹性和泡沫稳定性方面的作用,通过适量添加煤油,实现了微细粒绢云母的选择性团聚,有效减少了其在浮选过程中的夹带。LIU 等^[76]利用淀粉和羧甲基纤维素作为絮凝剂,成功减少了微细粒石英在铁精矿中的

夹带,提高了分离效率。李洪强等^[77]在石墨浮选工艺中采用聚合氯化铝作为凝聚剂,针对微细粒绢云母进行选择性凝聚,增大了其表观粒径,显著降低了绢云母的夹带,有助于提升石墨精矿质量。PENG等^[78]的研究指出,地下水中自然存在的电解质能够促使微细粒蛇纹石通过压缩双电子层而发生团聚,形成大颗粒絮团,有效减少了蛇纹石的夹带问题。徐建平等^[79-80]首先通过黄铁矿油团聚分选技术进行了脱硫试验,取得了硫脱除率73.12%和精煤产率84.01%的显著成效。随后,他们自主研发了一种油团聚脱硫工艺,并进一步探究了不同复合药剂对高硫煤中细粒黄铁矿脱除效果的影响,深化了对油团聚脱硫技术的理解和应用。

2.3 细粒有用矿物与细粒脉石矿物之间的交互作用

细粒脉石矿物和细粒有用矿物有时可以相互吸附聚集成大颗粒,这种情况聚集的颗粒要么进入精矿影响精矿品位,要么进入尾矿,故均会影响有用矿物的回收率。

当细粒脉石矿物黏附后可使有用矿物的疏水性降低,从而降低了其与气泡黏附的概率,导致精矿回收率下降。例如,黏土矿物黏附到闪锌矿表面,导致闪锌矿的回收率下降^[81];细粒铝土矿颗粒黏附到石英表面,导致石英浮选回收率下降^[82-83]。笔者团队在研究复杂铁矿石体系中矿物的交互作用影响发现,在pH值为11.4左右,添加油酸钠、淀粉和氯化钙浮选回收石英时,由于-18 μm 粒级微细粒级磁铁矿颗粒在石英表面的黏附罩盖导致石英的回收率降低,这是由于磁铁矿减少了 Ca^{2+} 和油酸钠在石英表面作用的活性位点,使石英表面部分地具有磁铁矿的性质,因而被淀粉抑制。

黏附到有用矿物表面的脉石矿物会进入浮选泡沫中,污染浮选精矿。例如,微细粒黏土矿物能够黏附在辉铜矿和黄铜矿表面^[84-85],细粒石英能够黏附到金红石表面^[86],这些现象均导致浮选精矿的品位下降。而对于煤炭,微细粒脉石和细煤颗粒之间的交互团聚会影响浮选精煤质量,促使浮选精煤灰分增高。ARNOLD等^[87]研究发现煤泥中的蒙脱石会黏附到煤炭表面,严重污染浮选精煤。XU等^[88]通过测定煤炭和黏土矿物混合物的动电位分布发现,在酸性和中性条件下,黏土矿物会黏附到煤炭颗粒表面,而在碱性条件下,由于颗粒间双电层斥力较大,黏土矿物与煤炭不会发生黏附。

3 间接交互对矿物浮选的影响研究进展

矿物之间的间接交互作用相当复杂,其形式主要包括表面重构、表面转化、电化作用以及对矿浆和气泡的影响等。

3.1 表面重构

表面重构是指矿物表面在物理或化学作用下表面性质发生重构,使其表面粗糙度、电性、表面自由能、表面断键特性、表面润湿性、表面活性点等特性发生改变,从而与其他矿物发生交互作用的现象。

笔者团队在研究蛇纹石和水镁石的浮选时发现,长时间调浆可以使蛇纹石表面的镁离子溶解,从而使蛇纹石表面带负电,导致与带正电的水镁石发生交互作用,最终会影响水镁石和蛇纹石的浮选分离。另外,在研究超声波对浮选的影响时,发现超声波、酸蚀、氧化等均可以改变矿物表面特性,包括离子价态的变化、离子的溶解、粗糙度、表面电性等,从而使矿物表面发生重构现象,进而影响矿物之间的交互作用以及与药剂的吸附,最终影响矿物的浮选。

3.2 表面转化

表面转化是指具有一定溶解性的矿物,由于其溶解离子在另外一种矿物发生作用而使后一种矿物表面发生转化,从而使后一种矿物的表面特性与前一种矿物类似,从而大大影响矿物之间的浮选分离效率。

磷灰石经常与方解石共生,磷灰石表面溶液产生的磷酸根离子可以在方解石表面的钙离子结合,从而出现方解石表面磷灰石化,反之亦然。这种交互作用导致两种矿物表面的性质趋同,从而使两种极难分离。又如,在含有萤石的白钨矿、重晶石和方解石体系中,研究发现萤石溶出的 F^- 对白钨矿表面粗糙度没有太大的变化,而对重晶石和方解石表面的粗糙度有较大的影响,说明萤石促使重晶石和方解石表面发生了转化,而白钨矿表面并没有发生转化。

笔者团队研究发现,在特定条件下辅助矿物对主要矿物浮选效果的负面影响及其机制,并提出了解决方法。如赤铁矿浮选受白云石影响:在pH值约9的环境中,向油酸钠浮选体系中加入白云石会降低赤铁矿回收率。这是因为白云石在弱碱性条件下溶解释放 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ,这些离子吸附于赤铁矿表面,与油酸根的竞争结合中,油酸根更倾向于 Fe^{3+} 而非 Ca^{2+} ,导致赤铁矿表面疏水性减弱,浮选受到抑

制。石英浮选受菱铁矿影响:当 pH 值调整到 11.4, 采用油酸钠、淀粉、氯化钙浮选石英时,菱铁矿的添加抑制了石英的浮选性能。原因是菱铁矿溶解产生的 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 与溶液中的 Ca^{2+} 结合形成碳酸钙,沉积于石英表面,淀粉进一步对此过程产生抑制效果。为减轻上述负面效应,提出了分步浮选策略。首先,在中性 pH 环境下,利用油酸钠和淀粉进行菱铁矿的优先浮选。此阶段避免了碳酸根离子的大量存在,且未引入促进石英活化的 Ca^{2+} ,有效避免了菱铁矿对后续石英反浮选的干扰,为高效脱硅创造了有利条件。

3.3 电化学作用

电化学性质不同的硫化矿存在电化学相互作用,从而使硫化矿表面离子溶解从而改变了其表面特性与可浮性。

有研究表明,黄铜矿与黄铁矿的电化学相互作用,降低了黄铜矿的可浮性,但提高了黄铁矿的可浮性。其原因是黄铁矿促进了黄铜矿表面铜离子的溶解,并吸附在黄铁矿表面,最终导致分离选择性降低^[2]。黄铁矿的存在大大增强了方铅矿表面铅离子的溶解,这与黄铁矿的含量有关。方铅矿的存在也促进了黄铁矿表面铁离子的溶解,但方铅矿含量的影响较小。电流相互作用增强了方铅矿的氧化作用,导致其表面氧硫化物/氢氧化物成分增加。然而,除了铅离子的迁移和吸附外,电偶相互作用对黄铁矿氧化的影响很小。方铅矿和黄铁矿之间的电偶相互作用改变了它们的表面成分,增加了浮选分离过程的难度^[3]。

3.4 对矿浆和气泡的影响

矿浆中一定数量细粒矿物的存在能影响到气泡的形状,减小气泡的尺寸和提高泡沫的稳定性,细粒颗粒由于有着较大的比表面积,因此就会吸附更多的捕收剂,达到更高的疏水程度,更有利于泡沫的稳定。如在白钨矿精选时添加石榴石,絮凝体形态由大枝状转变为球状,且浮选泡沫变得更加纯净。故可添加石榴石来调控浆体的流变性,提升细粒白钨矿的浮选性能。

笔者研究团队针对在 pH 值约为 9 的条件下使用油酸钠进行菱铁矿浮选回收时遇到的泡沫层稳定性不佳问题,通过在体系中添加适量的一 18 μm 粒级赤铁矿、褐铁矿及白云石细颗粒,使菱铁矿的回收率得以提升。这是由于这些细小颗粒的加入,如同自然的“泡沫稳定剂”,有效增加了气泡的生成量并增强了泡沫的稳定性。细颗粒的主要作用为:首先,

促进了更多气泡的生成,为矿粒提供了更多的浮选机会;其次,这些细小颗粒能够嵌入泡沫壁中,加固泡沫结构,从而提高了整个泡沫层的稳定性。所以细颗粒在浮选体系中不仅可作为泡沫稳定剂,还能作为粗颗粒矿物的“活化剂”。细颗粒通过直接接触或静电相互作用等方式与粗颗粒相互作用,促进粗颗粒的有效浮选,增强了粗颗粒的浮选效率。

4 结论

1) 矿物浮选交互影响是指复杂矿石浮选体系中两种以上矿物间相互吸附、活化、抑制、表面转化等对浮选分离产生的影响,包括直接交互和间接交互形式;

2) 矿物之间的直接交互包括粗细矿物之间的交互影响和细粒矿物之间的交互影响,粗细矿物之间的交互包括细粒有用矿物与粗粒脉石矿物、细粒有用矿物与粗粒有用矿物、细粒脉石矿物与粗粒有用矿物、细粒脉石矿物与粗粒脉石矿物的交互,细粒矿物之间的交互包括细粒有用矿物之间、细粒脉石矿物之间以及细粒有用矿物与细粒脉石矿物之间的交互作用,一些直接交互作用有利于复杂矿物的浮选分离,而一些直接交互作用不利于复杂矿物之间的浮选分离;

3) 矿物的间接交互作用形式主要有表面重构、表面转化、电化学作用、对矿浆和气泡的影响等,大部分间接交互作用不利于复杂矿物之间的分离,需要通过各种调控手段消除这些交互作用对浮选的影响。

4) 如何找到利用或消除矿物之间的交互影响作用的适宜调控方法是解决难选矿物之间有效分离的关键之一,是今后的重点研究方向。

参考文献

- [1] 肖力平,陈蓁. 盐类矿物的浮选溶液化学[J]. 中国有色金属学报,1992,2(3):19-24.
XIAO Liping, CHEN Jin. Flotation solution chemistry of salt minerals[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1992, 2(3): 19-24.
- [2] YANG L, ZHOU X W, YAN H S, et al. Effects of galvanic interaction between chalcopyrite and monoclinic pyrrhotite on their flotation separation[J]. Minerals, 2021, 12(39): 1-11.
- [3] WANG X, QIN W, JIAO F, et al. The influence of galvanic interaction on the dissolution and surface composition of galena and pyrite in flotation system[J]. Minerals Engineering, 2020, 156: 106525. DOI: 10.1016/j.mineng.2020.106525.

- [4] 周丽,李和平,徐丽萍. 开放体系下方铅矿和黄铁矿之间原电池反应的实验研究[J]. 矿物岩石, 2006(1): 110-115.
ZHOU Li, LI Heping, XU Liping. An experimental study on galvanic interaction between galena and pyrite in an open system [J]. Mineralogy and Petrology, 2006(1):110-115.
- [5] CHEN W, CHEN F F, BU X Z, et al. A significant improvement of fine scheelite flotation through rheological control of flotation pulp by using garnet[J]. Minerals Engineering, 2019, 138: 257-266.
- [6] 罗仙平,张博远,张燕,等. 微细粒锂辉石矿浆流变特性及对浮选的影响[J]. 中国矿业大学学报, 2022, 51(3): 503-512.
LUO Xianping, ZHANG Boyuan, ZHANG Yan, et al. The effect of the rheological properties of fine spodumene pulp on flotation [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2022, 51(3): 503-512.
- [7] 罗溪梅,马鸣泽,孙传尧,等. 铁矿石浮选体系中矿物交互影响的作用形式[J]. 中国矿业大学学报, 2018, 47(3): 645-651.
LUO Ximei, MA Mingze, SUN Chuanyao, et al. Interaction forms among minerals in iron ore flotation system[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2018, 47(3): 645-651.
- [8] 张明. 东鞍山含碳酸盐铁矿石浮选行为研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2009.
ZHANG Ming. Study on the flotation behaviour for Donganshan carbonate-containing iron ore[D]. Shenyang: Northeastern University, 2009.
- [9] 梁瑞禄,沼田芳明,藤田丰久. 关于微细粒锡矿石载体浮选的研究[J]. 国外金属矿选矿, 1999(8): 7-13.
LIANG Ruilu, ZHAOTIAN Fangming, TENG Tian Fengjiu. Study on carrier flotation of fine tin ore[J]. Metallic Ore Dressing Abroad, 1999(8): 7-13.
- [10] ATESOK G, BOYLU F, CELIK M S. Carrier flotation for desulfurization and deashing of difficult-to-float coals[J]. Minerals Engineering, 2001, 14(6): 661-670.
- [11] 董世武,黄根. 低阶煤载体浮选试验研究[J]. 煤炭工程, 2019, 51(3): 136-140.
DONG Shiwu, HUANG Gen. Study on carrier flotation of low-rank coal[J]. Coal Engineering, 2019, 51(3): 136-140.
- [12] 邱冠周,胡为柏,金华爱. 微细粒黑钨矿的载体浮选[J]. 中南矿冶学院学报, 1982(3): 28-35.
QIU Guanzhou, HU Weibai, JIN Huaai. The carrier flotation of fine particle of wolframite[J]. Journal of Central South Institute of Mining and Metallurgy, 1982(3): 28-35.
- [13] 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 Guanzhou, HU Yuehua, WANG Dianzuo. Interparticle interaction and fine flotation [M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1993.
- [14] 王纪镇,印万忠,孙忠梅. 碳酸钠对白钨矿自载体浮选的影响及机理[J]. 工程科学学报, 2019, 41(2): 174-180.
WANG Jizhen, YIN Wanzhong, SUN Zhongmei. Effect and mechanisms of sodium carbonate on the auto-carrier flotation of scheelite [J]. Chinese Journal of Engineering, 2019, 41(2): 174-180.
- [15] RAHMAN R M, ATA S, JAMESON G J. The effect of flotation variables on the recovery of different particle size fractions in the froth and the pulp[J]. International Journal of Mineral Processing, 2012, 106: 70-77.
- [16] A M 维艾拉,张兴仁,木子. 胺的种类、pH 和矿粒粒度对石英浮选的影响[J]. 国外金属矿选矿, 2007(12): 31-34, 42.
VIELLA A M, ZHANG Xingren, MU Zi. Effects of amines, pH and particle size on flotation of quartz[J]. Metallic Ore Dressing Abroad, 2007(12): 31-34, 42.
- [17] 李东. 基于粒度效应的含碳酸盐赤铁矿石浮选分离研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2018.
LI Dong. Research on the particle size effect in the flotation of carbonate-containing hematite ores [D]. Shenyang: Northeastern University, 2018.
- [18] 郭建斌. 东鞍山赤铁矿载体浮选试验研究[J]. 矿冶工程, 2003, 23(3): 29-31.
GUO Jianbin. A study on carrier flotation of hematite of Donganshan[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2003, 23(3): 29-31.
- [19] 邱冠周,胡岳华,王淀佐. 微细粒赤铁矿载体浮选机理研究[J]. 有色金属, 1994, 46(4): 23-28.
QIU Guanzhou, HU Yuehua, WANG Dianzuo. Mechanism of carrier flotation of ultrafine hematite[J]. Nonferrous Metals, 1994, 46(4): 23-28.
- [20] 朱阳戈,张国范,冯其明. 微细粒钛铁矿的自载体浮选[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(3): 554-560.
ZHU Yangge, ZHANG Guofan, FENG Qiming. Autogenous-carrier flotation of fine ilmenite [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(3): 554-560.
- [21] MUHAMMAD B, MAYUMI I, KANAMI K, et al. Effects of coarse chalcopyrite on flotation behavior of fine chalcopyrite[J]. Minerals Engineering, 2021, 163. DOI:10.1016/J. MINENG. 2021. 106776.

- [22] BREMMELL K E, FORNASIERO D, RALSTON J. Pentlandite-lizardite interactions and implications for their separation by flotation[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2004, 252(2):207-212.
- [23] PENG Y J, ZHAO S L. The effect of surface oxidation of copper sulfide minerals on clay slime coating in flotation[J]. Minerals Engineering, 2011, 24(15): 1687-1693.
- [24] XU Z H, LIU J J, CHOUNG J W, et al. Electrokinetic study of clay interactions with coal in flotation[J]. International Journal of Mineral Processing, 2003, 68(1):183-196.
- [25] 张国范, 王丽, 冯其明, 等. 钛辉石与钛铁矿颗粒间相互作用的影响因素[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(2): 339-345.
- ZHANG Guofan, WANG Li, FENG Qiming, et al. Factors influencing the interaction between titanium pyroxene and ilmenite particles[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(2):339-345.
- [26] D W Fuerstenau, Pradip, 徐晓军. 用羟胺类捕收剂浮选矿物[J]. 国外金属矿选矿, 1987(2):1-12.
- FUERSTENAU D W, PRADIP, XU Xiaojun. Flotation of minerals with hydroxamic acid collector[J]. Metallic Ore Dressing Abroad, 1987(2):1-12.
- [27] S 科卡, 周廷熙. 从高岭土中载体浮选明矾石[J]. 国外金属矿选矿, 2001(9):42-45.
- KOKA S, ZHOU Tingxi. Carrier flotation of alunite from kaolin[J]. Metallic Ore Dressing Abroad, 2001(9): 42-45.
- [28] HEMMINGS C E. Depression of galena by slime gangue in an agitated pulp[J]. International Journal of Mineral Processing, 1978, 5(1):85-92.
- [29] 朱阳戈, 张国范, 冯其明. 微细粒钛铁矿的自载体浮选[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(3):554-560.
- ZHU Yangge, ZHANG Guofan, FENG Qiming. Self loading flotation of fine-grained ilmenite [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(3): 554-560.
- [30] 李树磊. 微细粒辉钼矿选择性絮凝-浮选基础研究[D]. 徐州:中国矿业大学, 2018.
- LI Shulei. Basic research on selective flocculation flotation of fine-grained molybdenite[D]. Xuzhou:China University of Mining and Technology, 2018.
- [31] LI S L, GAO L H, WANG J C, et al. Polyethylene oxide assisted separation of molybdenite from quartz by flotation[J]. Minerals Engineering, 2021, 162: 106765. DOI:10.1016/J. MINENG. 2020. 106765.
- [32] ALVAREZ A, GUTIERREZ L, LASKOWSKI J S. Use of polyethylene oxide to improve flotation of fine molybdenite [J]. Minerals Engineering, 2018, 127: 232-237.
- [33] 王怀发, 湛含辉, 杨润全. 高灰极难选煤泥的絮凝浮选试验研究[J]. 选煤技术, 2001(1):17-18.
- WANG Huaifa, ZHAN Hanhui, YANG Runquan. Experimental study on flocculation flotation of high ash extremely difficult to select coal slurry [J]. Coal Preparation Technology, 2001(1): 17-18.
- [34] 戚家伟, 朱书全, 解维伟, 等. 极细粒煤选择性双向絮凝脱硫降灰实验研究[J]. 选矿技术, 1999(1):41-44.
- QI Jiawei, ZHU Shuquan, XIE Weiwei, et al. Experimental study on selective bidirectional flocculation desulfurization and ash reduction of ultra-fine coal[J]. Mineral Processing Technology, 1999(1): 41-44.
- [35] 谢登峰. 选择性絮凝-浮选法制备超纯煤的试验研究[J]. 选煤技术, 2008(5):25-27.
- XIE Dengfeng. Experimental study on the preparation of ultrapure coal by selective flocculation flotation method[J]. Coal Preparation Technology, 2008(5): 25-27.
- [36] 邹文杰, 曹亦俊, 李维娜, 等. 煤及高岭石的选择性絮凝[J]. 煤炭学报, 2013, 38(8):1448-1453.
- ZOU Wenjie, CAO Yijun, LI Weina, et al. Selective flocculation of coal and kaolin [J]. Journal of Coal Science, 2013, 38(8):1448-1453.
- [37] LIANG L, TAN J, LI Z, et al. Coal flotation improvement through hydrophobic flocculation induced by polyethylene oxide[J]. International Journal of Coal Preparation and Utilization, 2016, 36(3):139-150.
- [38] 沙杰, 谢广元, 李晓英, 等. 细粒煤选择性絮凝分选试验研究[J]. 煤炭科学技术, 2012, 40:118-121.
- SHA Jie, XIE Guangyuan, LI Xiaoying, et al. Experimental study on selective flocculation and separation of fine-grained coal [J]. Coal Science and Technology, 2012, 40:118-121.
- [39] 沈慧庭. 东鞍山铁矿石脱泥-反浮选工艺流程研究[J]. 矿冶工程, 1995, 15(4):20-23.
- SHEN Huiting. Research on the desliming reverse flotation process of Dong'an shan iron ore [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 1995, 15(4):20-23.
- [40] 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.
- [41] 杨诚, 李明明, 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 Cheng, LI Mingyang, LONG Hongming, et al. Research on asynchronous flocculation flotation separation of fine quartz/hematite particles [J]. Conservation and Utilization of mineral Resources, 2022, 42(5): 82-87.
- [42] 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. DOI:10.1016/J. MINENG. 2021. 107273.
- [43] 邱冠周, 胡岳华, 王淀佐. 颗粒间相互作用与细粒浮选 [M]. 长沙: 中南大学出版社, 1993.
- QIU Guanzhou, HU Yuehua, WANG Dianzuo. Inter particle interactions and fine particle flotation [M]. Changsha: Central South University Press, 1993.
- [44] LU S C, DING Y Q, GUO J Y. Kinetics of fine particle aggregation in turbulence [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 1998, 78(3): 197-235.
- [45] YIN W Z, YANG X S, ZHOU D P, et al. Shear hydrophobic flocculation and flotation of ultrafine Anshan hematite using sodium oleate [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(3): 652-664.
- [46] PASCOE R D, DOHERTY E. Shear flocculation and flotation of hematite using sodium oleate [J]. International Journal of Mineral Processing, 1997, 51(1/2/3/4): 269-282.
- [47] R D 帕斯科, E 多尔蒂, 田召会, 等. 用油酸钠对赤铁矿进行剪切絮凝和浮选的研究(一) [J]. 国外金属矿山, 1999(1): 41-44.
- PASCO R D, DORTI E, TIAN Zhaohui, et al. Study on shear flocculation and flotation of hematite using sodium oleate (I) [J]. Foreign Metal Mines, 1999(1): 41-44.
- [48] Fuerstenau D W, 李晓沙. 用剪切絮凝和载体浮选法提高细粒赤铁矿浮选回收率 [J]. 国外金属选矿, 1993(3): 1-6, 8.
- FUERSTENAU D W, LI Xiaosha. Improving the flotation recovery of fine-grained hematite using shear flocculation and carrier flotation methods [J]. Metallic Ore Dressing Abroad, 1993(3): 1-6, 8.
- [49] 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.
- [50] 范桂侠, 曹亦俊. 微细粒钛铁矿和钛辉石的剪切絮凝浮选行为 [J]. 中国矿业大学学报, 2015, 44(3): 532-539.
- FAN Guixia, CAO Yijun. Shear flocculation flotation behavior of fine-grained ilmenite and clinopyroxene [J]. Journal of China University of Mining and Technology, 2015, 44(3): 532-539.
- [51] SAHINKAYA H U, OZKAN A. Investigation of shear flocculation behaviors of colemanite with some anionic surfactants and inorganic salts [J]. Separation and Purification Technology, 2011, 80: 131-139.
- [52] HUANG X T, XIAO W, ZHAO H B, et al. Hydrophobic flocculation flotation of rutile fines in presence of styryl phosphonic acid [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2018, 28(7): 1424-1432.
- [53] 杨丙桥, 黄鹏亮, 张汉泉, 等. 微细粒辉钼矿疏水聚团及聚团浮选研究 [J]. 金属矿山, 2018, 47(10): 86-91.
- YANG Bingqiao, HUANG Pengliang, ZHANG Hanquan, et al. Research on hydrophobic aggregation and flotation of fine molybdenum ore [J]. Metal Mine, 2018, 47(10): 86-91.
- [54] SONG S X, ZHANG X W, YANG B Q, et al. Flotation of molybdenite fines as hydrophobic agglomerates [J]. Separation and Purification Technology, 2012, 98: 451-455.
- [55] LIN Q Q, GU G H, WANG H, et al. Flotation mechanisms of molybdenite fines by neutral oils [J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2018, 25(1): 1-10.
- [56] 林清泉, 顾帼华, 陈雄, 等. 微细粒辉钼矿的浮选动力学研究 [J]. 中南大学学报(自然科学版), 2018, 49(7): 1573-1581.
- LIN Qingquan, GU Guohua, CHEN Xiong, et al. A study on flotation kinetics of fine-grained molybdenite [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2018, 49(7): 1573-1581.
- [57] LIN Q Q, GU G H, WANG H, et al. An effective approach for improving flotation recovery of molybdenite fines from a finely-disseminated molybdenum ore [J]. Journal of Central South University, 2018, 25(6): 1326-1339.
- [58] 王晖, 于润存, 符剑刚, 等. 油团聚浮选回收尾矿中微细粒辉钼矿的研究 [J]. 矿冶工程, 2009, 29(1): 30-33.
- WANG Hui, YU Runcun, FU Jiangang, et al. A study on the recovery of fine-grained molybdenite from tailings by oil agglomeration flotation [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2009, 29(1): 30-33.
- [59] 邹建新, 周建国, 周友斌. 攀枝花钛矿资源选别技术进步与发展趋势 [J]. 矿冶工程, 2006, 26(3): 15-22.
- ZOU Jianxin, ZHOU Jianguo, ZHOU Youbin. Progress and development trends of Panzhihua taikuang resource selection technology [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2006, 26(3): 15-22.
- [60] LI H, LIU M X, LIU Q. The effect of non-polar oil on fine hematite flocculation and flotation using sodium

- oleate or hydroxamic acids as a collector[J]. Minerals Engineering, 2018, 119: 105-115.
- [61] ZAMBRANA G Z, MEDINA R T, GUTIERREZ G B, et al. Recovery of minus ten micron cassiterite by liquid-liquid extraction[J]. International Journal of Mineral Processing, 1974, 1(4): 335-345.
- [62] SEN S, IPEKOGLU U, CILINGIR Y. Flotation of fine gold particles by the assistance of coal-oil agglomerates[J]. Separation Science & Technology, 2010, 45(5): 610-618.
- [63] SEN S, SEYRANKAYA A, CILINGIR Y. Coal-oil assisted flotation for the gold recovery[J]. Minerals Engineering, 2005, 18: 1086-1092.
- [64] 唐雪峰. 某微细粒嵌布铁矿石磁选-絮凝脱泥-反浮选试验[J]. 金属矿山, 2015, 44(2): 53-57.
TANG Xuefeng. Magnetic separation flocculation desliming reverse flotation test of a microparticle embedded iron ore[J]. Metal Mine, 2015, 44(2): 53-57.
- [65] 张卯均, 徐群, 罗家珂. 细粒磁铁矿团聚赤铁矿的机理研究[J]. 有色金属, 1986, 38(3): 24-29.
ZHANG Maojun, XU Qun, LUO Jiak. Research on the mechanism of agglomeration of fine-grained magnetite and hematite[J]. Nonferrous Metals, 1986, 38(3): 24-29.
- [66] SHAO Y, VEASEY T J, ROWSON N A. Magnetic flocculation of hematite minerals[J]. Physical Separation in Science and Engineering, 1996, 7: 227-241.
- [67] PRAKASH S, DAS B, MOHANTY J K, et al. The recovery of fine iron minerals from quartz and corundum mixtures using selective magnetic coating[J]. International Journal of Mineral Processing, 1999, 57(2): 57-87.
- [68] 王东辉, 印万忠, 马英强, 等. 磁铁矿对赤铁矿反浮选过程的选择性磁团聚研究[J]. 金属矿山, 2016, 45(12): 57-61.
WANG Donghui, YIN Wanzhong, MA Yingqiang, et al. Selective magnetic agglomeration of magnetite in the reverse flotation process of hematite[J]. Metal Mine, 2016, 45(12): 57-61.
- [69] 王东辉. 基于矿物交互影响的选择性磁团聚浮选技术研究[D]. 福州: 福州大学, 2015.
WANG Donghui. Research on selective magnetic agglomeration flotation technology based on mineral interaction effects[D]. Fuzhou: Fuzhou University, 2015.
- [70] 冯其明, 周伟光, 石晴. 纳米气泡的形成及其对微细粒矿物浮选的影响[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2017, 48(1): 9-15.
FENG Qiming, ZHOU Weiguang, SHI Qing. The formation of nanobubbles and their impact on the flotation of fine-grained minerals[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2017, 48(1): 9-15.
- [71] MA F Y, TAO D P, TAO Y J, et al. An innovative flake graphite upgrading process based on HPGR, stirred grinding mill, and nanobubble column flotation[J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2021, 31(6): 1063-1074.
- [72] 陶有俊, 刘谦, TAO D, 等. 纳米泡提高细粒煤浮选效果的研究[J]. 中国矿业大学学报, 2009, 38(6): 820-823.
TAO Youjun, LIU Qian, TAO D, et al. Research on improving the flotation efficiency of fine-grained coal with nanobubbles[J]. Journal of China University of Mining and Technology, 2009, 38(6): 820-823.
- [73] TAO D P, WU Z X. Investigation of nanobubble enhanced reverse anionic flotation of hematite and associated mechanisms[J]. Powder Technology, 2021, 379: 12-25.
- [74] 杨斌. 微细粒硅酸盐矿物选择性聚团强化赤铁矿反浮选脱硅研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2022.
YANG Bin. Study on selective agglomeration of fine grained silicate minerals to enhance reverse flotation desilication of hematite[D]. Shenyang: Northeastern University, 2022.
- [75] 陆英, 李洪强, 冯其明. 绢云母的夹带行为及其控制[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2015, 46(1): 20-26.
LU Ying, LI Hongqiang, FENG Qiming. The entrainment behavior and control of sericite[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2015, 46(1): 20-26.
- [76] LIU Q, WANNAS D, PENG Y J. Exploiting the dual functions of polymer depressants in fine particle flotation[J]. International Journal of Mineral Processing, 2006, 80: 244-254.
- [77] 李洪强, 冯其明, 欧乐明, 等. 利用聚合氯化铝降低隐石墨浮选过程中绢云母脉石的夹带[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2015, 46(11): 3975-3982.
LI Hongqiang, FENG Qiming, OU Leming, et al. Using polyaluminum chloride to reduce the entrainment of sericite gangue in hidden graphite flotation process[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2015, 46(11): 3975-3982.
- [78] PENG Y J, BRADSHAW D. Mechanisms for the improved flotation of ultrafine pentlandite and its separation from lizardite in saline water[J]. Minerals Engineering, 2012, 36-38: 284-290.