

淀粉类产品在矿物加工中的应用研究现状

赵盼星¹, 刘文刚^{1,2}, 周晓彤², 张乃旭¹, 徐胜¹

1. 东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819;
2. 广东省矿产资源开发和综合利用重点实验室, 广东 广州 510650

中图分类号: TD923⁺.14 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2020)04-0152-05
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2020.04.018

摘要 淀粉作为一种天然的高分子化合物, 具有绿色无毒、来源广泛、成本低、易于改性等特点。近年来, 随着我国环保力度的日益增强, 淀粉类产品在矿物加工中的应用越来越受关注。本文介绍了淀粉类产品在矿物加工中的应用情况, 重点阐述其作为抑制剂和絮凝剂在选矿中的应用及研究进展, 并对其在矿物加工中的应用前景进行了展望, 以期对淀粉的高效利用提供参考。

关键词 淀粉; 抑制剂; 絮凝剂; 选矿; 浮选

引言

我国矿产资源储量丰富, 但贫矿多、富矿少, 矿石嵌布粒度细。近年来, 随着矿山的延伸开采, 矿产资源“贫、细、杂、散”现象突出, 大多数矿产资源在利用之前都需要进行选矿处理^[1-2]。选矿过程主要利用矿物之间物理、化学性质的差异进行分选, 往往需要添加大量的药剂增加其性质的差异, 为矿物的分选创造更加有利条件。然而, 当前选矿领域所用的药剂大多数具有一定的毒性, 并难以降解, 对周围环境造成了很大压力。随着绿色矿山理念的深入以及我国环保力度的加大, 绿色环保型选矿药剂的研发及应用已成为研究的热点^[3]。

淀粉是一种天然的高分子化合物, 具有原料易得、绿色环保、成本低、易改性等优点, 被广泛应用于食品医药、造纸、纺织、废水处理等多个领域^[4-7]。近年来, 众多的科研工作者对淀粉及其改性产品在矿物加工领域中的应用开展了大量研究工作, 尤其是其作为抑制剂和絮凝剂方面。前期开展的淀粉及其改性方面的应用研究, 不仅可以获得环保高效的选矿药剂, 降低选矿的成本, 而且可以优化选矿流程, 推动选矿工艺的进步^[8-9]。

本文对淀粉类产品在矿物加工中的应用情况进行了总结, 并详细介绍了其作为抑制剂和絮凝剂在选矿中的应用及研究进展, 对其在矿物加工中的应用前景做出了展望。

1 浮选抑制剂

淀粉是由众多的葡萄糖单体通过糖苷键缩合而成的长链状高分子碳水化合物, 其结构中含有大量的羟基, 而改性淀粉产品中往往还含有羧基或氨基等极性基团。这些极性基团在矿浆中能够通过氢键与水分子发生作用, 使淀粉具有很强的亲水性, 同时又可与矿物表面发生吸附, 使矿物表面亲水从而受到抑制^[10]。

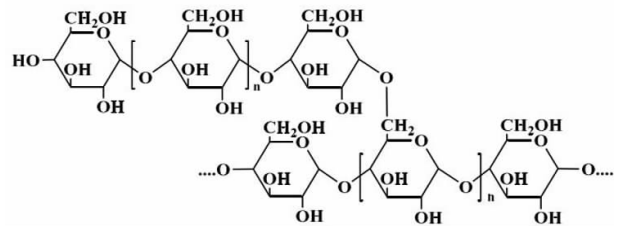


图1 淀粉的分子结构
Fig. 1 Molecular structure of starch

收稿日期: 2020-03-25

基金项目: 广东省矿产资源开发和综合利用重点实验室开放基金资助项目 (SK2018-04); 辽宁省“兴辽英才计划”资助项目 (XLYC1807089)

作者简介: 赵盼星 (1995-), 男, 博士研究生。

通信作者: 刘文刚 (1981-), 男, 山东潍坊人, 博士, 教授, 博士研究生导师, 主要研究方向为选矿药剂的研发及矿物加工过程中的环境保护, E-mail: liuwengang@mail.neu.edu.cn.

1.1 赤铁矿抑制剂

早期,人们普遍认为淀粉对赤铁矿的抑制是由于淀粉分子上的羟基与赤铁矿表面形成氢键,从而增大赤铁矿的亲水性所导致^[10]。A. E. C. Peres 等^[11]通过研究发现,淀粉分子上的活性羟基会通过氢键作用优先吸附于赤铁矿表面,而石英表面具有更强的电负性,不利于羟基在其表面的吸附,由此增加了矿浆中赤铁矿与石英的可浮性差异。G F. Moreira 等^[12]则认为淀粉在赤铁矿表面的吸附不能仅简单归因于二者之间的氢键作用。碱性条件下,淀粉分子上的羟基能够与矿物表面的羟基化金属位点发生强烈化学作用,形成多糖-金属氢氧化物环,而在石英表面则不能。K. Shrimali 等^[13]研究表明在赤铁矿反浮选过程中,淀粉的加入并没有改变赤铁矿的润湿性,而是阻碍了胺类捕收剂在赤铁矿表面的吸附,维持赤铁矿的亲水性,从而实现与石英的顺利分离。

尽管淀粉在赤铁矿表面的吸附机理还存在争议,但由于淀粉具有绿色易得、价格低廉等优势,工程人员在其应用上做了大量的研究工作,使得淀粉抑制赤铁矿在工业上得到了广泛的应用。

1945年,美国的卡尼斯提奥矿以淀粉为抑制剂,脂肪酸类药剂作为捕收剂处理 TFe 含量 17%~23%、SiO₂ 含量 65%~72% 的浮选给矿,获得 TFe 品位 56.1%、含 SiO₂ 10.5% 的铁精矿,铁回收率为 76.7%^[14]。我国的齐大山铁矿选矿分厂从投产至今一直以淀粉作为铁矿物抑制剂。此外,鞍山地区的其他选矿厂、酒钢选矿厂以及司家营选矿厂等^[15]也均采用淀粉为铁矿物抑制剂。刘顺兵等^[16]以玉米淀粉为抑制剂、过氧羟基油酸为捕收剂,通过一精二扫、中矿循序返回的反浮选工艺,将 TFe 含量 46.22%、二氧化硅含量 32.47% 的强磁选精矿产品铁品位提高至 67.78%,二氧化硅含量降至 3.09%,实现了“提铁降硅”的目标。张兆元等^[17]使用玉米淀粉作为赤铁矿的抑制剂,对齐大山铁矿石进行了反浮选试验,在捕收剂 LKY 用量 127 g/t、玉米淀粉用量 350 g/t 时,获得了精矿铁品位 65.75%、回收率 88.39% 的分选指标。

羟基是天然淀粉分子聚合链中唯一的活性基团,与矿物作用时主要靠氢键力吸附,选择性差。因此,在淀粉作为抑制剂使用过程中逐渐暴露出许多缺点,比如溶解性差、使用时需要加热或皂化、用量相对较大、选别后的产品难处理等。针对以上问题,研究人员通过引入其它活性基团、改变淀粉分子链长度等方式对淀粉进行了改性,并将改性后的产物应用于赤铁矿反浮选中,取得了良好效果。

尹明水等^[18]在十二胺浮选体系中,对比了玉米原

淀粉和磷酸酯淀粉对赤铁矿和石英可浮性的影响,试验表明,磷酸酯淀粉比原淀粉对赤铁矿具有更好的选择性抑制作用,在 pH 7.6、磷酸酯淀粉用量 1.5 mg/L、十二胺用量 60 mg/L 时,可获得铁精矿铁品位 61.50%、回收率 71.44% 的精矿产品。朱一民等^[19]通过溶媒法制备了一种高取代度的羧甲基淀粉 DRJ,并对铁品位 43.57% 的鞍钢齐大山铁矿磁选混合精矿进行了反浮选试验,结果表明,在碱性条件下,DRJ 用量为 400 g/t、捕收剂 LKY 为 600 g/t 时,通过一次反浮选可获得铁品位 65.95%、铁回收率 89.22% 的铁精矿产品,并且在浮选时表现出良好的分散性。刘洁等^[20]将木薯淀粉与酯化剂磷酸二氢钠、氧化剂过氧化氢进行反应,制备了一种磷酸酯淀粉抑制剂,赤铁矿反浮选试验表明,磷酸酯淀粉抑制效果好于普通玉米淀粉,在其它实验条件相同时,用量仅为普通玉米淀粉用量的一半即可达到相同的分选指标。

淀粉类抑制剂是当前且未来很长一段时间内赤铁矿反浮选工艺中最为常用的赤铁矿抑制剂。随着矿石开采品位的降低,分选难度逐步增大,且环保要求越来越严格,未来应加强淀粉类抑制剂对赤铁矿抑制机理的研究工作,进而指导淀粉的改性,开发绿色、高效、低用量的改性淀粉抑制剂产品。

1.2 其它矿物抑制剂

在淀粉及其改性产物作为赤铁矿抑制剂的使用过程中,研究人员也逐渐将其应用范围拓展到硅酸盐矿物、碳酸盐矿物以及石墨等矿物的分选,并取得了良好的分选效果^[21-24]。

邱仙辉等^[25]研究了磷酸酯淀粉对黄铜矿和方铅矿浮选的影响及吸附机理,认为方铅矿表面的氧化程度比黄铜矿更高,能够为磷酸酯淀粉提供更多的吸附位点,从而导致磷酸酯淀粉对方铅矿的抑制作用强于黄铜矿。

Guang Han 等^[26]通过单矿物浮选试验研究了淀粉对黄铜矿和黄铁矿浮选行为的影响,结果表明,淀粉可通过化学和物理吸附优先作用于黄铁矿表面,使黄铁矿得到有效的抑制,而对黄铜矿的抑制效果十分微弱,从而使二者能够在低碱度条件下得到分离。

周灵初等^[27]通过纯矿物浮选试验和实际矿石选别试验证明,以十二烷基磺酸钠作捕收剂时,淀粉是实现红柱石和黑云母以及石英分离的有效抑制剂;淀粉能够在石英和黑云母表面发生取代反应并与矿物表面的离子反应形成化合物,从而使矿物表面去活,达到对石英和黑云母的抑制,实现与红柱石的成功分离。

冯博等^[28]研究了淀粉对绿泥石浮选的影响,结果表明,淀粉能够吸附在绿泥石表面降低其疏水性并且

淀粉能够使细粒绿泥石产生絮凝作用,两种作用方式相结合,从而完全抑制绿泥石的上浮。

陈代雄等^[29]在试验中发现滑石与硫化矿的浮选分离过程中,仅以羧甲基淀粉为抑制剂时,羧甲基淀粉能够通过氢键作用吸附在滑石表面;适当添加 AlCl_3 后, Al^{3+} 能够吸附在滑石表面与羧甲基淀粉形成螯合物,增强对滑石的抑制。

李海普等^[30]研究了以十二胺为捕收剂时,低取代度淀粉(CMSL)和高取代度淀粉(CMSH)对一水硬铝石的抑制性能。通过单矿物浮选试验表明,在较宽的 pH 范围内,低取代度羧甲基淀粉对一水硬铝石的抑制效果要好于高取代度淀粉,而且低取代度的羧甲基淀粉分子的环式吸附构象在溶液中能够罩盖更多的十二胺分子,从而产生更好的抑制效果。

Wonder Chimonyo^[31]研究发现,未被氧化的天然小麦淀粉对黄铜矿和石墨都具有高的吸附能力,在浮选时对两种矿物呈现出相似的抑制效果;而使用氧化淀粉可以使石墨矿得到有效的抑制,两种矿物展现出较大的可浮性差异,使得氧化淀粉在黄铜矿与石墨矿的分离领域展现出巨大的应用潜力。

2 絮凝剂

淀粉类产品能够作为絮凝剂的原因是淀粉高分子的架桥作用,由于淀粉分子具有长链结构及活性羟基的吸附作用,能够将相距较远的两矿粒进行吸附搭桥,其一端吸附某一矿粒后另一端伸入水中吸附另一矿粒,进而通过高分子吸附架桥使絮团逐渐变大。淀粉类絮凝剂在矿物表面吸附方式主要为氢键吸附、静电吸附以及化学吸附^[32-33]。

2.1 絮凝浮选中的应用

絮凝浮选法是一种处理微细粒(一般在 $20\ \mu\text{m}$ 以下)有用物料的有效方法,利用高分子化合物的架桥作用,将细粒的矿石选择性凝聚成大的絮团,促进捕收剂的捕收。

刘邦瑞^[34]研究了淀粉对 $20\ \mu\text{m}$ 以下赤铁矿的选择性絮凝作用,对含石英和赤铁矿的人工混合矿进行了絮凝浮选试验,获得了铁品位 55%、回收率 90% 的精矿产品,验证了芭蕉淀粉作为微细粒赤铁矿选择性絮凝剂的可行性。牛福生等^[35]考察了糯玉米淀粉、木薯羟丙基淀粉、氧化玉米淀粉和马铃薯醋酸酯淀粉对 TFe 品位 68.15%、平均粒径 $10\ \mu\text{m}$ 左右赤铁矿的絮凝性能,其中糯玉米淀粉在赤铁矿上的吸附最为显著,对赤铁矿的絮凝效果最强;在矿浆 pH 6 左右、糯玉米淀粉用量 $120\ \text{mg/L}$ 、搅拌强度 $3.534\ \text{Pa}$ 的条件下能够形成平均粒径 $38\ \mu\text{m}$ 左右的赤铁矿絮团。Weissenborn

PK 等^[36]研究对比了直链淀粉与支链淀粉对赤铁矿的絮凝作用,发现支链淀粉可以使氧化铁矿物被选择絮凝,而直链淀粉则不能,并且两种淀粉混合使用时直链淀粉能够小幅度增强支链淀粉对赤铁矿的选择性絮凝作用。

2.2 废水絮凝中的应用

选矿过程产生的废水通常含有细小的固体颗粒或胶体粒子,若不进行良好的处理,无论是在废水回用还是在废水排放过程中都会产生不利的影 响。在废水处理时往往需要添加絮凝剂,使废水中的小颗粒絮凝成大颗粒,增加沉降速度,提高处理效果。淀粉改性絮凝剂能够通过架桥作用将微细颗粒聚集成大的絮团,使微细颗粒能够快速的沉降。

夏妍等^[37]在实验室合成了一种阳离子淀粉,对鞍钢东鞍山烧结厂选矿废水进行了絮凝试验,研究发现将适量的阳离子淀粉絮凝剂同聚合硫酸铁絮凝剂配合使用时可以弥补两种絮凝剂单独使用时的不足,从而提高了处理效果且节省药剂成本。高明等^[38]通过溶液聚合法制备了一种两性淀粉-丙烯酰胺介质聚合物用于煤泥水的絮凝处理,当用量为 $12\ \text{mg/L}$ 时,煤泥水的透光率能够达到 83.3%,且真空抽滤时间短,滤饼水分少,其絮凝效果好于洗煤厂常用的聚丙烯酰胺絮凝剂。屈佳等^[39-40]以淀粉、丙烯酰胺为原料,合成了一种丙烯酰胺接枝淀粉絮凝剂用于某铜矿选矿废水的絮凝处理。在 pH 6~9、 $25\ ^\circ\text{C}$ 时,使用该淀粉絮凝剂 $6\ \text{mg/L}$ 处理后的水样悬浮物指标(SS)可由 $354\ \text{mg/L}$ 降至 $50\ \text{mg/L}$ 以下,CODCr 由 $677\ \text{mg/L}$ 降至 $60\ \text{mg/L}$ 以下,符合 GB 8978—1996《污水综合排放标准》中针对采选工业制定的一级排放标准。

淀粉类絮凝剂由于其绿色、天然、来源广泛等特点,使其在无论是废水处理还是絮凝浮选上的应用受到了广泛关注。尽管现在大多数的报道仍停留在实验室阶段,距离工业化应用还有一定距离,但由于环保压力的进一步提高,淀粉类絮凝剂与其他人工合成的高分子化合物相比,具有成本低、易降解、不易对环境产生二次污染等优点,可以预见,淀粉类产品在水处理领域特别是作为絮凝剂应用将会有着广阔的应用前景。

3 结论

近年来,淀粉及其改性产品的研究及应用在矿物加工领域取得了长足的进步与发展,从初期以使用天然淀粉为主,到多种环保高效的改性淀粉产品在选矿中的研究,人们对淀粉类产品的认识和研究更加深入。但同时也应当注意到当前的报道大都停留在实验室阶段,淀粉及其改性产品的适应性不够,所适用的条件相

对苛刻,大多数的研究成果无法真正指导和解决实际问题。矿物加工领域的研究人员对淀粉的改性过程相对把握不透,淀粉产品质量不够稳定,生产工艺落后,无法针对性的开发矿物加工实际场景中所需要的改性淀粉产品。

随着我国环境保护力度的增大,淀粉及其改性产品由于其绿色无毒的特性,在矿物加工领域的使用将会进一步增加。应加强淀粉类产品对矿物抑制和絮凝机理的研究,深入探讨淀粉结构对不同种类矿物的影响。加强学科间的交流,丰富和发展淀粉改性方法,在作用效果和生产成本间找到平衡点,充分利用我国丰富的淀粉资源,这对淀粉类产品能够更加适应经济社会发展的需要具有重要意义。

参考文献:

[1] 韩跃新,孙永升,李艳军,等.我国铁矿选矿技术最新进展[J].金属矿山,2015(2):1-11.

[2] 孙传尧,周俊武,贾木欣,等.基因矿物加工工程研究[J].有色金属(选矿部分),2018(1):1-7.

[3] 侯华丽,吴尚昆,蒋芳,等.新时代我国绿色矿山建设规划的思考[J].中国矿业,2019,28(7):81-85,93.

[4] DONG A Q, XIE J, WANG W M, et al. A novel method for amino starch preparation and its adsorption for Cu(II) and Cr(VI). [J]. Journal of hazardous materials, 2010, 181: 1-3.

[5] 邹永强.淀粉改性高效絮凝剂的合成与应用研究[D].西安:西北大学,2016.

[6] 肖志刚,邵晨,杨柳,等.淀粉改性方法的研究现状及进展[J].农产品加工,2020(3):81-84,88.

[7] 赵凯强,杨超,王晨.阳离子改性淀粉絮凝剂的研究进展[J].当代工,2019,48(9):2162-2166.

[8] 王烨,唐敏.淀粉与氧化铁矿物的应用及其作用机理的研究进展[J].矿产综合利用,2015(5):17-22.

[9] 杨爽.改性淀粉絮凝剂在工业废水处理中的应用进展[J].环境科学导刊,2015,34(3):81-83.

[10] 朱建光.选矿药剂[M].北京:冶金工业出版社[M],1993,151-155.

[11] PERES A E C, CORREA M I. Depression of iron oxides with corn starches[J]. Minerals Engineering, 1996, 9(12): 1227-1234.

[12] GABRIELA F. MOREIRA, ELAYNNE R. et al. XPS study on the mechanism of starch-hematite surface chemical complexation [J]. Minerals Engineering, 2017.

[13] SHRIMALI K, ATLUTI V, WANG Y, et al. The nature of hematite depression with corn starch in the reverse flotation of iron ore[J]. Journal of Colloid & Interface ence, 2018, 524: 337.

[14] 朱俊士.选矿试验研究与产业化[M].北京:冶金工业出版社,2004,12-13.

[15] 徐冬林,朱巨建,刘国振.赤铁矿浮选抑制剂的应用现状及研发前景[J].能源与节能,2014(10):100-102.

[16] 刘顺兵,葛英勇,高钦,等.过氧羟基油酸作为铁矿石反浮选捕收剂试验研究[J].金属矿山,2020(3):85-89.

[17] 张兆元,刘桂云.阴离子捕收剂 LKY 试验室试验及工业试验研究[J].中国矿业,2003(10):44-45.

[18] 尹明水,杨久流,任爱军.磷酸酯淀粉对赤铁矿抑制性能研究[J].有色金属(选矿部分),2013(2):64-67.

[19] 朱一民,贾静文,任佳,等.高取代度羧甲基淀粉作齐大山铁矿反浮选抑制剂[J].金属矿山,2013(7):67-70.

[20] 刘洁,钟建玲,李彬华,等.赤铁矿反浮选抑制剂变性淀粉的制备及应用性能[J].化工技术与开发,2019,48(6):1-5.

[21] 李晔,彭勇军,刘奇,许时.多糖在硫化矿物浮选中的应用及其作用机理[J].武汉化工学院学报,1998(2):41-45

[22] J. S. 拉斯科夫斯基,徐柏辉.多糖-用于硫化矿物优先浮选的天然无毒调整剂[J].国外金属选矿,1994(10):21-27.

[23] YANG S, LI C, WANG L. Dissolution of starch and its role in the flotation separation of quartz from hematite [J]. Powder Technology, 2017, 320: 346-357.

[24] 韩会丽,印万忠,姚金.东鞍山含碳酸盐磁选混合精矿分步与分散浮选协同工艺研究[J].金属矿山,2016(12):71-76.

[25] 邱仙辉,孙传尧.磷酸酯淀粉在黄铜矿及方铅矿表面吸附研究[J].有色金属(选矿部分),2014(3):86-90.

[26] G Han, S WEN, HAN W, et al. Effect of starch on surface properties of pyrite and chalcopyrite and its response to flotation separation at low alkalinity [J]. Minerals Engineering, 2019, 143: 1-8.

[27] 周灵初,张一敏.淀粉对红柱石矿浮选分离过程的影响研究[J].矿冶工程,2011,31(2):35-38,41.

[28] 冯博,朱贤文,王金庆,汪惠惠,王鹏程.高分子抑制剂在绿泥石浮选中的双重作用[J].矿物学报,2016,36(1):115-118.

[29] 陈代雄,薛伟,杨建文等.一种硫化铜矿物与滑石浮选分离方法:CN103008113A[P].2013-04-03.

[30] 李海普,张莎莎,蒋昊,等.羧甲基淀粉的取代度对其在反浮选中抑制一水硬铝石的影响(英文)[J].Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(8): 1868-1873.

[31] WONDER C, BRENTON F, YONGJUN P. The differential depression of an oxidized starch on the flotation of chalcopyrite and graphite [J]. Minerals Engineering, 2020, 146: 1-8.

[32] 胡岳华.矿物浮选[M].长沙:中南大学出版社,2014,147-151.

[33] 魏德洲.固体物料分选学[M].北京:冶金工业出版社,2009,326-328.

[34] 刘邦瑞.赤铁矿选择性絮凝的初步研究[J].云南冶金,1978(5):19-27.

[35] 牛福生,张晓亮,张晋霞,等.淀粉对赤铁矿的絮凝特性及作用机理研究[J].矿冶工程,2016,36(6):30-34.

[36] P. K. WEISSENBORN, L. J. WARREN, J. G. DUNN. Selective flocculation of ultrafine iron ore 1. Mechanism of adsorption of starch onto hematite [J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 1995, 99(1): 11-27.

[37] 夏妍,李福全,姜效军.阳离子淀粉的合成及在选矿废水处理中的应用[J].梅山科技,2006(3):29-31.

[38] 高明,徐志强.两性型淀粉-丙烯酸胺接枝共聚物的合成与在煤泥水处理中的应用[J].中国煤炭,2013,39(11):90-93,107.

[39] 屈佳,樊雪梅,王毅梦,等.丙烯酸胺接枝淀粉在选矿废水絮凝处理中的应用[J].工业用水与废水,2017,48(2):43-46.

[40] 屈佳,曹宝月,张梦萌,等.改性淀粉絮凝剂在选矿废水处理中的应用[J].中国矿业,2017,26(4):135-139.

Application of Starch Products in Mineral Processing

ZHAO Panxing¹, LIU Wengang^{1,2}, ZHOU Xiaotong², ZHANG Naixu¹, XU Sheng¹

1. School of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China;

2. Guangdong Provincial Key Laboratory of Development and Comprehensive Utilization of Mineral Resources, Guangzhou 510650, China

Abstract: As a natural polymer compound, starch has the characteristics of green non-toxic, wide source, low cost and easy modification. In recent years, with the strengthen of environmental protection, the application of starch products in mineral processing has attracted more and more attention of researchers. In this paper, the application of starch products in mineral processing was elaborated. The typical application of starch products as inhibitors and flocculants in mineral processing was emphatically introduced, and the development direction of starch products in mineral processing was prospected to provide the reference for the efficient utilization of starch.

Key words: starch; depressant; flocculant; mineral processing; flotation

引用格式:赵盼星,刘文刚,周晓彤,张乃旭,徐胜. 淀粉类产品在矿物加工中的应用研究现状[J]. 矿产保护与利用, 2020, 40(4): 152 - 156.

Zhao PX, Liu WG, Zhou XT, Zhang NX and Xu S. Application of starch products in mineral processing[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2020, 40(4): 152 - 156.

投稿网址: <http://kebh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn