

淀粉对硫化矿物和脉石矿物的选择性抑制作用及机理研究进展

魏民¹, 吕晋芳^{1,2}, 郑永兴^{1,2}, 高天锐¹, 全英聪¹

1. 昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南 昆明 650093;
2. 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⁺.14 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2021)02-0058-07
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2021.02.009

摘要 随着我国对矿山环保力度的不断加强,绿色选矿药剂的研发显得尤为重要。淀粉以来源广、价格便宜、绿色、可再生和易降解等优势,常被用作黄铁矿、方铅矿、辉钼矿等硫化矿与角闪石、滑石、蛇纹石等硅酸盐矿物的抑制剂。本文介绍了淀粉的结构与性质,阐述了淀粉对不同硫化矿物及易浮脉石矿物的抑制作用及机理,以期学者们对淀粉展开深入研究,实现淀粉在选矿领域的广泛应用。

关键词 淀粉;黄铁矿;方铅矿;辉钼矿;脉石矿物;抑制机理

前言

我国有色金属矿产资源丰富,且主要为共生伴生矿产资源。常见的多金属硫化矿中同时含有多种硫化矿物和易浮脉石矿物,因此,硫化矿物之间的高效浮选分离及脉石矿物的抑制难度极大。在硫化矿物浮选过程中,抑制剂起着举足轻重的作用。目前,常用的硫化矿抑制剂有石灰、硫化物、氰化物、重铬酸钾、次氯酸盐、硫酸锌和亚硫酸盐等无机药剂,以及淀粉、羧甲基纤维素、木质素磺酸盐、单宁酸、壳聚糖和聚丙烯酰胺等有机抑制剂。但是,这些抑制剂均有一定的不足和缺陷。例如,石灰中过多的钙离子会堵塞选矿厂管道;硫化物中起作用的 HS^- 离子浓度难以调控;氰化物和重铬酸钾等具有毒性,对环境污染严重;次氯酸盐的氧化不具有选择性;硫酸锌单独使用抑制效果不理想;亚硫酸盐、羧甲基纤维素和木质素磺酸盐所需的药剂用量大;单宁酸的用量难以把控;壳聚糖制备难度较大;聚丙烯酰胺这类合成药剂具有毒性。而淀粉以其来源广泛、成本低廉、易于改性等优点常被用作硫化矿的抑制剂,本文全面综述了淀粉作为抑制剂在硫化矿浮选中的应

用及其机理。

1 不同种类淀粉的性质

1.1 原淀粉

原淀粉即天然淀粉,包括大米淀粉、小麦淀粉、玉米淀粉和土豆淀粉等。

淀粉是由D-葡萄糖单体组成的,分子式为 $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ 。D-葡萄糖单体中的一个氧原子和五个碳原子形成环状(图1)。D-葡萄糖单体常有 α 与 β 型两种结构(图1),分别代表了垂直与平面两个方位。

一般地,淀粉结构分为直链淀粉与支链淀粉。直链淀粉是相邻两个D-葡萄糖单体中,一个 C_1 位上的羟基与另一个 C_4 位上的氢原子通过脱水缩合形成的分子结构或 C_1 位上的氢原子与另一个 C_4 位上的羟基通过脱水缩合形成(图2)。直链淀粉通常有200~300个葡萄糖单体。而支链淀粉是直链淀粉每20~30个葡萄糖单体直链上的 C_6 位与另一条链或葡萄糖单体上的 C_1 位发生脱水缩合反应而形成的多糖聚合物(图3)。直链上几乎每个D-葡萄糖单体上 C_1 位羟基均

收稿日期:2021-03-19

基金项目:国家自然科学基金面上项目(52074139)

作者简介:魏民(1996-),男,四川成都人,硕士研究生,研究方向为选矿技术与理论,E-mail:413620518@qq.com。

通信作者:吕晋芳(1985-),女,山西太原人,博士,硕士生导师,研究方向为资源与环境,E-mail:jflv2017@126.com。

需与 C_4 位羟基用于连接直链,其中每 20 ~ 30 个葡萄糖单体后的 C_6 位羟基用于连接支链,故每 20 ~ 30 个葡萄糖单体还剩下约 19 ~ 29 个 C_6 位羟基。直链上每个 D-葡萄糖单体上只剩下 C_2 、 C_3 和 C_6 三个位置上的羟基可以进行反应,一般对淀粉进行改性也在这三个位点,通常的优先反应顺序为 $C_6 > C_2 > C_3$ 。原淀粉未改性前对矿物的抑制原理为淀粉易吸附在矿物表面,且淀粉中每个葡萄糖单体上的三个亲水羟基均可与水分子形成氢键,使得矿物的亲水性增强。Laskowski JS^[1] 等研究证明了淀粉因带有 $-O$ 、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-CH_2OH$ 等亲水基常用做抑制剂。

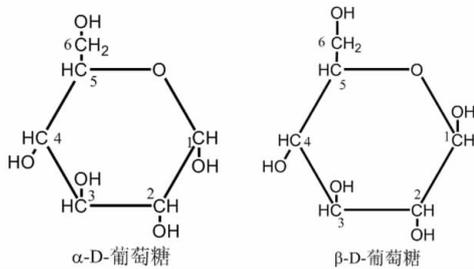


图1 葡萄糖单体的结构

Fig. 1 The structure of glucose monomer

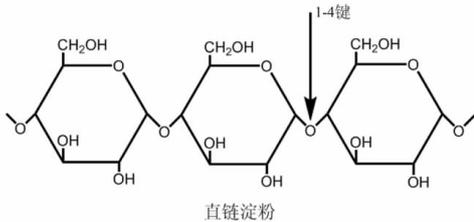


图2 直链淀粉的结构

Fig. 2 The structure of amylose

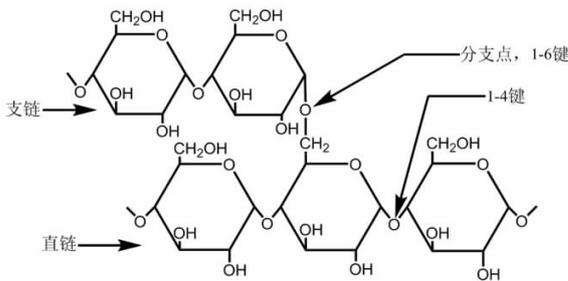


图3 支链淀粉的结构

Fig. 3 The structure of amylopectin

1.2 糊精

糊精的分子式为 $(C_6H_{10}O_5)_n \cdot xH_2O$, 是原淀粉部分水解后产生的一种低分子多糖聚合物。糊精的制备

方法是原淀粉以一定的质量浓度经加热处理使得淀粉糊化(糊化即淀粉颗粒内的链状分子次序会出现不可逆的打乱),再配上一定量的酸或淀粉酶,使大分子淀粉被水解成小分子聚合物,这些小分子聚合物再重新聚合所得产物即为糊精,重新聚合而成的糊精的结构中支链的数量远大于原淀粉,属于高度支化的淀粉类多糖聚合物^[2]。糊精形成的原理为水解过程中淀粉直链中原本用于连接相邻两个葡萄糖单体 C_1 上与 C_4 上两个羟基缩合而成的 $\alpha-1,4$ 键大量断裂,然后生成 $\alpha-1,6$ 键,从而产生很多的支链,这也是糊精的化学性质与支链淀粉类似的原因。糊精与支链淀粉的不同之处是分子量大小,通常糊精的分子量在 800 到 70 000 之间,而支链淀粉的分子量却可超过 100 万。糊精与原淀粉相比有更强的抑制效果,且在冷水中也更易溶解。虽然糊精的化学组成与淀粉类似,但一般认为淀粉是通过氢键与矿物作用,而糊精则是通过疏水键合的吸附与矿物作用^[3]。

1.3 改性淀粉

改性淀粉按与葡萄糖单体上羟基的反应方式可分为醚化、酯化、氧化和苛化等。这些化学反应可在淀粉分子结构上引入其他官能团,淀粉的性质将趋向于引入的这些官能团的性质,如亲水性官能团会有利于浮选分离作业^[4]。不同种类的淀粉具有不同的链长、链结构、分子量和杂质含量。

原淀粉与羟基类基团在碱性条件下可得到醚化淀粉。羟丙基化淀粉是淀粉上的羟基失去一个 H^+ 后与异丙醇(开环后的环氧丙烷)结合而得^[5]。羧甲基淀粉是淀粉上的羟基失去一个 H^+ 后与脱掉 Cl^- 的氯乙酸醚化得到的。阳离子淀粉通常采用醚化剂制备,常用的醚化剂有 2-羟丙基三甲基氯化铵和 2-3 环氧丙基三甲基氯化铵^[5]。醚化剂的作用方式是使淀粉先裂解开环,再添加阳离子季铵基或叔铵基,这类淀粉具有阳离子的性质。通过醚化后的改性淀粉与原淀粉相比亲水性有着明显的增强。

酯化淀粉是由原淀粉上的羟基通过与无机酸或有机酸发生酯化反应的产物。阴离子淀粉中的磷酸酯淀粉是原淀粉中的羟基与磷酸盐中的两个羟基发生酯化反应,并与磷酸盐上的一个醇基盐发生反应共同作用生成的一种改性淀粉^[6]。淀粉硫酸酯也是阴离子型淀粉,它是原淀粉上的羟基与硫酸中的磺酸基发生酯化反应而得^[7]。酯化淀粉比原淀粉的亲水性更强,是因为在酯化过程中原淀粉的分子结构上引入了亲水性的阴离子官能团,使得酯化淀粉的亲水性能提高^[6]。

苛性淀粉是将原淀粉与氢氧化钠按质量比 3 : 1 混合后在 90 °C 的恒温水浴中静置 30 min^[8],再以水溶

液稀释配置成所需比例溶液,在重晶石与赤铁矿的分离中常作为重晶石的抑制剂^[8]。

氧化淀粉是原淀粉与次氯酸盐(如 NaClO)和双氧水(H₂O₂)等氧化性较强物质反应而成的一种具有氧化性的淀粉。有研究表明^[9],淀粉被氧化后会降低淀粉结构的稳定性并且破坏淀粉的内部结构,使之更易糊化和溶于冷水中。原理是氧化会诱导淀粉的直链与支链断裂,使得淀粉的分子量大幅下降;氧化甚至可以破坏葡萄糖单体的环状结构,赋予淀粉更大的空间自由,使得淀粉在碱性条件下可使葡萄糖单体上 C₂、C₃ 和 C₆ 位置的羟基(-OH)转化更易引入羰基(-C=O)和羧基(-COOH)等极性亲水官能团。通常氧化淀粉较原淀粉有更好的溶解度,更低的黏度,也拥有更好的亲水性^[9]。

2 淀粉对硫化矿物的选择性抑制作用

2.1 淀粉对黄铁矿的抑制

黄铁矿是自然界中最常见的金属硫化物,常与黄铜矿、方铅矿和闪锌矿等伴生。铜铅锌等精矿中若含有一定量的黄铁矿会导致精矿质量降低,因而选矿中常常需要进行脱硫(脱除黄铁矿)处理。近年来,学者们研发了多种抑制剂来抑制黄铁矿,如氰化物、重铬酸钾和石灰等无机药剂^[10-11]。但有害药剂(如氰化物和重铬酸钾等)会对环境造成破坏而被限制使用。另外,被石灰抑制过的黄铁矿很难再活化,且单独使用石灰在高碱环境下的选择性抑制较差,故常与亚硫酸盐一起使用,可使用亚硫酸盐又会面临药剂成本的问题^[12]。有机抑制剂因其来源广、可降解、成本低等优点而具有替代无机抑制剂的潜力^[12-14]。

2011年何名飞等^[15]提出糊精对黄铁矿的抑制效果与氰化物一致,并且认为糊精的抑制机理是糊精在黄铁矿表面包裹了与黄原酸盐反应的物质,从而降低了黄铁矿的可浮性。2020年,Wang等^[16]在碱性条件下(pH为10),采用Ca(ClO)₂和糊精为抑制剂,二乙基二硫代氨基甲酸盐(DDTC)为捕收剂,方铅矿与黄铁矿的回收率相差超过60%,与何名飞等提出结论一致,而他认为糊精抑制黄铁矿浮选的机理包括两部分:一种是通过静电力在矿物表面上吸附,并通过葡萄糖单元中的羟基在矿物表面呈现亲水性;另一种是矿物表面氧化生成金属羟基铁,糊精在矿物表面与金属羟基铁发生化学吸附。

黄铜矿与黄铁矿的浮选分离中由于它们的天然可浮性相近,导致它们浮选分离较为困难。有学者^[17]尝试采用天然淀粉来分离黄铁矿与黄铜矿,但天然淀粉在黄铁矿和黄铜矿之间的回收率差异只有20%。2021

年,Sultan Ahmed Khos^[18]采用三羧基淀粉抑制黄铁矿,可使回收率差异达到50%,三羧基淀粉在骨架中含有三个-COOH,对黄铁矿具有很好的抑制作用,抑制机理^[17]可能是在酸性溶液中,黄铁矿表面既有金属离子(Fe²⁺和Fe³⁺),也有金属羟基基团[Fe(OH)⁺和Fe(OH)²⁺],这些物质能够与三羧基淀粉中带负电荷的官能团(COO⁻)发生强烈反应,三羧基淀粉的这种强相互作用和吸附能显著抑制酸性溶液中的黄铁矿。Guang Han等^[19]发现淀粉浓度为20 mg/L时,黄铁矿回收率为37.95%,但将淀粉的浓度提高至200 mg/L时,黄铁矿的浮选回收率降为24.22%,而黄铜矿的浮选回收率为93.77%,未受到淀粉抑制影响,成功实现铜硫分离。抑制机理可能是淀粉的吸附使黄铁矿表面形成大量的亲水性基团;淀粉的大分子链结构会覆盖黄铁矿表面的活性金属原子,从而阻碍捕收剂与矿物表面活性位点进一步作用。

淀粉对黄铁矿的抑制机理大致可分为两种类型:一是在黄铁矿的表面通过静电吸附或阴阳离子吸附,使得大量的淀粉吸附在矿物表面上,然后具有许多羟基的淀粉呈现出强烈的亲水性;二是淀粉分子直接包裹住捕收剂或黄铁矿表面与捕收剂相互作用的活性位点,从而抑制捕收剂的作用效果。在方铅矿与黄铁矿分离过程中,糊精对黄铁矿的抑制效果显著,但由于糊精的制备过程较为复杂,从而限制了其工业化应用。在黄铜矿与黄铁矿浮选分离过程中,改性淀粉对黄铁矿具有较好的抑制效果,但其改性技术及机理有待深入研究,以期获得一种成本低廉、选择性好的改性淀粉抑制剂。

2.2 淀粉对方铅矿的抑制

黄铜矿与方铅矿的浮选分离较为困难,因为不仅它们的天然可浮性相近,且溶解的Cu²⁺与Pb²⁺会被对方矿物表面所吸引,导致它们的可浮性愈发相似,加大了浮选分离的难度。早期的抑铅浮铜的药剂主要采用重铬酸钾,而抑铜浮铅采用氰化物。有研究表明^[20],在弱碱条件下,原淀粉可抑制方铅矿的浮选。抑制机理是原淀粉中的每个葡萄糖单体上的3个羟基均可与水分子形成氢键,并吸附在方铅矿表面上,使得方铅矿的亲水增强而被抑制^[20-21]。

在铅锌分离中,1999年R. K. Rath等^[22]在吸附试验中发现,糊精在闪锌矿上的吸附密度远远低于在方铅矿上的吸附密度,随后他们尝试在高碱条件(pH 12)下进行浮选试验,发现糊精能选择性地强烈抑制方铅矿,而闪锌矿的回收率几乎没有变化。他认为吸附机理可能是方铅矿表面的铅离子生成氢氧化铅沉淀,与糊精形成氢键,从而在矿物表面与阴离子捕收剂产

生竞争吸附^[22]。2014年李国栋等^[23]浮选试验结果与R. K. Rath结果一致,且条件试验探索出的抑制强度为:糊精 > CMC > 草酸,他认为糊精的抑制机理可能是方铅矿释放出的金属离子与糊精间产生化学吸附效应。

有试验发现^[24],在铜铅分离中糊精对方铅矿的选择性抑制效果优于原淀粉。Qiliu等^[25]发现,加入氢氧化钠后糊精对方铅矿的选择性抑制作用比原淀粉更好;因石灰比氢氧化钠便宜,他还探索了用糊精与石灰的联合使用,结果反而恶化了浮选,其原理是当钙离子在溶液中以足够的量存在时,随着溶液的pH值增加时,会逐渐形成氧化钙、氢氧化钙(水溶液)和氢氧化钙沉淀,这些物质会与方铅矿争夺溶液中的糊精。随后一些研究人员将^[26-28]淀粉与氢氧化钠或氢氧化钾在热水中糊化处理后同样得到与Qiliu一致的结论。吸附机理是糊精中大量的支链能更多的吸附在矿物表面上,大量的糊精覆盖在矿物表面上可增强对方铅矿的抑制作用。J·德尔楚马朗等^[29]发现,当DMB糊精用量达到2 500 g/t时,铜精矿的回收率接近80%,而方铅矿的回收率为20%。S. M. Bulatovic等^[30]研究表明,氧化后的淀粉比普通玉米淀粉对方铅矿的抑制作用更强。他们还认为,淀粉的种类对方铅矿的抑制能力有决定性的作用,并与其氧化程度和氧化剂的种类密切相关。A. Lopez Valdivieso等^[31]试验发现,当方铅矿表面氧化后同样更易吸附糊精。Qinw^[32]等研究发现,改性淀粉比原淀粉对方铅矿的抑制效果更加强烈。魏茜^[33]等试验结果表明,苛性淀粉最好,与Qinw研究结果一致。邱仙辉等^[34]试验证明,单独使用微量的改性淀粉(磷酸酯淀粉),在碱性条件下(pH 10.8),方铅矿的回收率仅为4%,而黄铜矿的回收率高达80.0%,可高效实现铜铅分离。抑制机理为可能是在弱碱条件下,方铅矿表面的铅原子和硫原子的价态发生了变化,导致了磷酸酯淀粉在矿物表面大量吸附^[34]。

糊精在铅锌矿物分离和铜铅矿物分离中均对方铅矿具有良好的抑制效果,而改性淀粉如氧化淀粉、苛性淀粉和磷酸酯淀粉同样对方铅矿具有很好的抑制效果,但目前的改性技术尚不成熟,亟需了解改性淀粉中的有用基团,找出简便有效的改性方法,使得改性淀粉在工业上尽早广泛应用。淀粉类有机物对方铅矿的抑制机理主要是方铅矿表面上形成的羟基铅离子与改性淀粉中的羧基发生离子吸附或氢键作用,与捕收剂形成竞争吸附,从而抑制方铅矿;或大量淀粉覆盖在矿物表面上,通过羟基等亲水基与水分子间形成氢键从而使方铅矿亲水。

2.3 淀粉对辉钼矿的抑制

自然界中,钼矿产资源主要为辉钼矿。但辉钼矿

常与天然可浮性很好的滑石共伴生,并且细粒的滑石易在辉钼矿表面覆盖,恶化了辉钼矿与滑石的分离^[35]。大量研究^[36-38]表明,糊精是辉钼矿很好的抑制剂,并认为糊精对辉钼矿的抑制效果与糊精的分子量大小有一定关系。

对于辉钼矿的抑制机理众说纷纭,2009年Beausart A等^[36]认为糊精可能是通过疏水键合的方式与辉钼矿表面发生相互作用。而2014年P. F. A. Braga等^[37]在pH 10条件下,得到辉钼矿回收率为30%、滑石回收率为95%的浮选泡沫。他认为抑制原因是辉钼矿表面氧化水解后产生带负电的钼酸盐离子可导致辉钼矿可浮性降低、亲水性增加^[37]。2019年Duwei Yuan等^[39]浮选试验结果也与前人一致,而他认为糊精对辉钼矿的抑制机理可能是在碱性条件下,糊精会带负电与矿物表面的金属阳离子产生异电性相吸,包裹在矿物表面,阻碍捕收剂对矿物的捕收作用;而糊精对滑石的微弱抑制作用机理可能是带负电的糊精与滑石表面产生了静电斥力,故不能较强的抑制滑石^[39]。张其东等^[40]试验探索了酵母淀粉、糊精、羧甲基纤维素和瓜尔胶等多种有机聚合物分离辉钼矿与滑石的浮选试验,最终得出酵母淀粉是多种有机聚合物中最有效的,在最佳条件下辉钼矿的浮选回收率为10%,而滑石依然保持着极好的天然可浮性,从而实现反浮选分离。他们通过吸附试验发现,酵母淀粉在辉钼矿和滑石表面的吸附均符合Langmuir吸附模型,并根据试验数据,推测淀粉对辉钼矿的抑制机理是酵母淀粉在矿物表面上的吸附最可能发生在非极性面上,因而抑制了辉钼矿的浮选,他们认为酵母淀粉在矿物表面上的大量吸附是导致辉钼矿亲水性增强的主要原因^[40]。

从以上研究者的试验结果不难看出,虽然酵母淀粉对辉钼矿的选择性抑制效果较好,但酵母淀粉制备需采用微生物发酵改性处理,时间较长,故如今工业上抑制辉钼矿仍然采用糊精。

3 淀粉对硫化矿浮选中脉石矿物的抑制作用

目前国内硫化矿与可浮性较好的脉石矿物共伴生目前最大的矿区就是金川铜镍矿,脉石矿物含有角闪石、滑石和蛇纹石等,几乎均为硅酸盐矿物。由于这些脉石矿物可浮性与硫化矿物相近,因此,如何有效实现硫化矿与脉石矿物的分离以及对脉石矿物的高效抑制已成为研究的重点。目前硅酸盐矿物通常采用水玻璃或六偏磷酸钠做抑制剂,但近年来研究发现,只采用水玻璃或六偏磷酸钠得到的精矿中铝镁含量超标,达不到后续冶炼的要求,故有学者尝试将淀粉与水玻璃等联合使用。

1989年卡拉伊巴铜矿,早期采用硅酸钠作为脉石矿物的抑制剂,随后发现铜精矿中的镁硅含量远超合格精矿所允许的含量,该选矿厂采用淀粉类产品作为角闪石等硅酸盐矿物的抑制剂并取得良好效果^[41]。有试验^[42]证明,淀粉对滑石具有一定的抑制作用,而高分子多糖CMC(羧甲基纤维素)和古尔胶对滑石具有很强的抑制作用,但由于其高黏度对泡沫稳定性造成较大影响,存在精矿产率低等问题;而淀粉的黏度较低,对泡沫的稳定性影响较小,且低黏度和较好的溶解度使得淀粉在选矿厂中相对更易制备和运输。翁存建等^[43]在分离硫化铜镍矿与多种镁硅酸盐矿物浮选试验时,发现单独使用少量的酯化淀粉效果并不理想,但采用50 mg/L的酸化水玻璃和50 mg/L的酯化淀粉作为组合抑制剂,则可强烈抑制脉石矿物,而对黄铜矿与镍黄铁矿的抑制较弱,有效分离有用矿物与脉石矿物。他认为酸化水玻璃和酯化淀粉组合使用时的抑制机理是酸化水玻璃改变了滑石和蛇纹石等脉石矿物的表面电性,使其选择性分散,同时酯化淀粉对镁硅酸盐矿物产生抑制效果。金川某镍矿石中因含 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 等离子对脉石矿物有很强的活化作用,在浮选的弱碱性环境下, Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 以羟基络合物的形式吸附在滑石和蛇纹石等脉石矿物表面上,形成黄药浮选的活化中心。李玄武等^[44-45]在实验室探索也发现,浮选镍黄铁矿过程中混入少量的蛇纹石就能明显降低镍黄铁矿精矿的产率,其原因是硫化铜镍矿浮选一般是在弱碱条件下进行,此时蛇纹石和镍黄铁矿的电性相异,产生静电吸附作用,使蛇纹石混入镍黄铁矿精矿中,故降低 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 等离子的活化作用是十分必要的。曹钊等^[46]试验发现,改性淀粉能有效实现镍黄铁矿与脉石矿物的分离,红外光谱分析结果表明,抑制蛇纹石和滑石的机理主要是改性淀粉中的羧基和羟基与蛇纹石和滑石的羟基形成了氢键。李玄武等^[44-45]进一步研究发现,蛇纹石经少量硫酸铜活化后就能显著削弱改性淀粉对蛇纹石的抑制效果,探索试验发现,柠檬酸+改性淀粉的组合抑制方法可增大铜镍硫化矿物与脉石矿物的可浮性差异,成功实现铜镍硫化矿浮选降镁目的。

抑制硅酸盐类脉石矿物常采用水玻璃或六偏磷酸钠,但仅采用水玻璃或六偏磷酸钠作为脉石矿物的抑制剂,硫化矿精矿产品质量往往并不能达到要求,故现阶段常用水玻璃、六偏磷酸钠与淀粉类药剂形成组合抑制剂。淀粉对脉石矿物的抑制作用主要是由物理吸附和淀粉中的羧基、羟基等与脉石中的羟基形成氢键共同作用形成的。改性淀粉可有效地抑制角闪石、滑石和蛇纹石等硅酸盐脉石矿物的上浮,而当矿石中含 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 等难免离子时,可采用柠檬酸和改性淀粉

的组合抑制方法有效分离有用矿物与脉石矿物,其机理是柠檬酸能与 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 作用生成稳定的络合物进入溶液中,从而去除难免离子对蛇纹石等脉石矿物的活化作用,而改性淀粉可有效抑制脉石矿物的上浮,从而达到良好的分离效果。

4 结语

目前,在复杂多金属硫化矿浮选中常用的无机抑制剂与有机抑制剂各有特色。为进一步解决硫化矿物间或硫化矿与脉石矿物分离困难的问题,亟需研发一种高效、环保、便利的抑制剂。淀粉由于来源广泛、成本低廉、易于改性和易降解等优点受到广大学者的关注。为解决目前淀粉存在选择性差和可溶性低的问题,大量学者开展了深入的研究,提出了改性淀粉与其它抑制剂的组合方法,并取得了良好的抑制效果。因此,淀粉在硫化矿物浮选领域仍有较大的开发利用空间,期待研究者们能研发出具有适当分子量和独特极性基团的改性淀粉,使淀粉能够在硫化矿浮选分离中得到广泛工业应用。

参考文献:

- [1] LASKOWSK J. S., LIU Q., O'CONNOR C. T., et al. Current understanding of the mechanism of polysaccharide adsorption at the mineral/aqueous solution interface [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2007, 84(1/4): 59-68.
- [2] 陈磊. 功能淀粉糊精的制备及其应用研究[D]. 广州:华南理工大学, 2014.
- [3] 王强强. 白鹤、萤石和方解石浮选分离淀粉类抑制剂及抑制机理研究[D]. 赣州:江西理工大学, 2018.
- [4] KAUSUBH SHRIMALI, JAN D. Miller. Polysaccharide Depressants for the Reverse Flotation of Iron Ore [J]. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 2016, 69(1): 83-95.
- [5] 孙倩, 马云翔, 李海燕, 等. 介孔交联阳离子淀粉的特性表征 [J]. *甘肃农业大学学报*, 2020, 55(5): 225-232.
- [6] 包浩. 两种酯化变性大米淀粉的制备及其结构与性质的研究 [D]. 湘潭:湘潭大学, 2015.
- [7] 邓艳, 柳春, 罗想平, 等. 阴离子淀粉研究进展 [J]. *大众科技*, 2015(6): 48-51.
- [8] 伍喜庆, 王志熙, 岳涛. 铁离子淀粉配合物在某铁矿石反浮选中的抑制行为及机理 [J]. *金属矿山*, 2017(11): 70-74.
- [9] FLETCHER BRENTON L, CHIMONYO WONDER, PENG YJ, et al. A comparison of native starch, oxidized starch and CMC as copper-activated pyrite depressants [J]. <http://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106532>
- [10] ZHAO C, DENG L, FANG H, et al. Mixed culture of recombinant *Trichoderma reesei* and *Aspergillus niger* for cellulase production to increase the cellulose degrading capability [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2018, 112: 93-98.
- [11] AGORHOM E. A, SKINNER W, ZANIN M. Post-regrind selective depression of pyrite in pyritic copper-gold flotation using aeration and diethylenetriamine [J]. *Minerals Engineering*, 2015, 72: 36-46.

- [12] AHMADI M, GHARABAGHI M, ABDOLLAHI H, et al. Effects of type and dosages of organic depressants on pyrite floatability in microflotation system[J]. *Advanced Powder Technology*, 2018, 29(12):3155-3162.
- [13] S. BULATOVIC, D. M. WYSLOUZIL. Selection and evaluation of different depressants systems for flotation of complex sulphide ores[J]. *Minerals Engineering*, 1995, 8(1/2):63-76.
- [14] SARQUIS P. E, MENENDEZ - AGUADO J. M, MAHAMUD M. M, et al. Tannins; the organic depressants alternative in selective flotation of sulfides[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2014, 84(1): 723-726.
- [15] HE MF, QIN WQ, LI WZ, et al. Pyrite depression in marmatite flotation by sodium glycerine - xanthate [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, 21(5): 1161-1165.
- [16] WANG C, LIU R, AHMED KHOSO S, et al. Combined inhibitory effect of calcium hypochlorite and dextrin on flotation behavior of pyrite and galena sulphides [J]. <http://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106274>
- [17] KHOSO SULTAN AHMED, HU YH, LIU RQ, et al. Selective depression of pyrite with a novel functionally modified biopolymer in a Cu - Fe flotation system[J]. *Minerals Engineering*, 2019, 135: 55-63.
- [18] SULTAN AHMED KHOSOABC, HU YH, TIAN MJ, et al. Evaluation of green synthetic depressants for sulfide flotation: Synthesis, characterization and floatation performance to pyrite and chalcopyrite [J]. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.118138>
- [19] HAN G, WEN SM, FENG QC, et al. Effect of starch on surface properties of pyrite and chalcopyrite and its response to flotation separation at low alkalinity [J]. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.106015>
- [20] 袁华玮. 临沧铜铅混合精矿浮选分离试验研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2017.
- [21] 余力, 刘全军, 袁华玮, 等. 铜铅混合精矿浮选分离工艺研究[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版), 2017(1): 32-39+58.
- [22] R. K. Rath. Adsorption, electrokinetic and differential flotation studies on sphalerite and galena using dextrin[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 1999, 57(4): 265-283.
- [23] 李国栋. 抑铅浮锌分离铅锌混合精矿的工艺及机理研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2014.
- [24] 李晔, 彭勇军. 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): 39-43.
- [25] LIU Q, ZHANG YH. Effect of calcium ions and citric acid on the flotation separation of chalcopyrite from galena using dextrin[J]. *Minerals Engineering*, 2000, 13(13): 1405-1416
- [26] TANG M, WEN S, LIU D, et al. Effects of Heating - or Caustic - Digested Starch on its Flocculation on Hematite [J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2016, 37(1): 49-57
- [27] TANG M, LIU Q. The acidity of caustic digested starch and its role in starch adsorption on mineral surfaces[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2012, 112/113:94-100.
- [28] LUO XM, YIN WZ, WANG YF, et al. Effect and mechanism of siderite on reverse anionic flotation of quartz from hematite[J]. *Journal of Central South University*, 2016, 23: 52-58
- [29] J·德尔楚马朗, 李长根, 林森. 在糊精存在时用黄药从工业铜精矿中浮选除去铅矿物[J]. *国外金属矿选矿*, 2004(4): 34-36.
- [30] S. M. BULATOVIC. Use of organic polymers in the flotation of poly-metallic ores: A review[J]. *Minerals Engineering*, 1999, 12(4): 341-354.
- [31] LOPEZ VALDIVIESO A, SANCHEZ LOPEZ A. A, SONG S, et al. Dextrin as a Regulator for the Selective Flotation of Chalcopyrite, Galena and Pyrite [J]. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 2007, 46(3): 301-309.
- [32] LIU RZ, QIN WQ, JIAO F, et al. Flotation separation of chalcopyrite from galena by sodium humate and ammonium persulfate[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2016, 26(1): 265-271.
- [33] 魏茜. 硫化铜铅矿浮选分离研究[D]. 长沙: 中南大学, 2012.
- [34] 邱仙辉, 孙传尧, 于洋. 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.
- [35] 黄凡, 王登红, 陈毓川, 等. 中国钨矿中辉钨矿的稀土元素地球化学及其应用[J]. *中国地质*, 2013(1): 287-301.
- [36] AUDREY BEAUSSART, AGNIESKA MIERCZYNSKA - VASILEV, DAVID A. BEATTIE, et al. Adsorption of Dextrin on Hydrophobic Minerals[J]. *Langmuir*, 2009, 25(17): 9913-9921.
- [37] P. F. A. BRAGA, A. P. CHAVES, A. B. LUZ, et al. The use of dextrin in purification by flotation of molybdenite concentrates[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2014, 127: 23-27.
- [38] AUDREY BEAUSSART, LUKE PARKINSON, AGNIESKA MIERCZYNSKA - VASILEV, et al. Adsorption of modified dextrans on molybdenite: AFM imaging, contact angle, and flotation studies[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2012, 368(1): 608-615.
- [39] YUAN DW, Cadien Ken, LIU Q, et al. Separation of talc and molybdenite: challenges and opportunities [J]. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.105923>
- [40] 张其东. 辉钨矿与滑石可浮性差异调控基础研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2016
- [41] Pere. CE, 肖至培. 玉米淀粉衍生物作脉石抑制剂在硫化铜浮选中的应用[J]. *矿产保护与利用*, 1989(1): 30-34.
- [42] 韦塞 JG, 李长根, 崔洪山. 在铂族金属矿石浮选中应用低分子量多糖作为抑制剂[J]. *国外金属矿选矿*, 2008(8): 28-33.
- [43] 翁存建. 铜镍硫化矿物与多元镁硅酸盐浮选分离行为研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2016.
- [44] 李玄武, 张亚辉, 雷治武, 等. 基于柠檬酸-改性淀粉的金川铜镍精矿降镁提质[J]. *金属矿山*, 2015(7): 64-68.
- [45] 李玄武. 硫化铜镍矿浮选降镁研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2016.
- [46] 曹钊. 组合调整剂在铜镍硫化矿浮选中降镁作用机理研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2015.

Research Progress on the Depression Effect and Mechanism of Starch for Sulfide Minerals and Gangue

WEI Min¹, LÜ Jinfang^{1,2}, ZHENG Yongxing^{1,2}, GAo Tianrui¹, QUAN Yingcong¹

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

2. State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization, Kunming 650093, Yunnan, China

Abstract: With the continuous improvements of the mine environmental protection of China, the research and development of green beneficiation reagents are particularly important. Starch is wide Source, cheap, green, renewable, and easy degradable. It is often used as a depressant for sulfide minerals such as pyrite, galena, molybdenite and silicates such as hornblende, talc, serpentine, etc. This paper mainly introduces the structures and properties of starch, and expounds the role of starch in flotation of sulfide minerals and gangue minerals. In addition, the depression mechanisms are revealed. The paper provides the references for the scholars to carry out the in - depth research on starch and realize the wide application of starch in mineral processing fields.

Key words: starch; pyrite; galena; molybdenite; gangue; depression mechanism

引用格式:魏民,吕晋芳,郑永兴,高天锐,全英聪.淀粉对硫化矿物和脉石矿物的选择性抑制作用及机理研究进展[J].矿产保护与利用,2021,41(2):58-64.

Wei M, Lv JF, Zheng YX, Gao TR, and Quan YC. Research progress on the depression effect and mechanism of starch for sulfide minerals and gangue[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2021, 41(2): 58-64.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn