

有机抑制剂在铁矿石反浮选中的应用研究进展

杨诚¹, 张晨¹, 李明阳^{1,2,3*}, 高翔鹏¹, 于先坤⁴, 童雄³, 龙红明²

1. 安徽工业大学 冶金工程学院, 安徽 马鞍山 243032
2. 安徽工业大学 冶金减排与资源综合利用教育部重点实验室, 安徽 马鞍山 243032
3. 昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南 昆明 650093
4. 华唯金属矿产资源高效循环利用国家工程研究中心有限公司, 安徽 马鞍山 243000

中图分类号: TD923⁺.14 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2021)04-0141-09
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2021.04.017

摘要 反浮选工艺以浮选效率高和产品质量好而广泛用于铁矿浮选过程中。在反浮选工艺中, 选取高效、经济和环保的抑制剂对反浮选的结果起决定性作用。本文综述了铁矿石浮选过程中有机抑制剂的研究进展, 重点介绍了淀粉和纤维素等抑制剂的研究现状, 简述了有机抑制剂种类等因素对其抑制性能的影响。虽然有机抑制剂选择性好、分选效率高、价格低廉和绿色环保, 但在铁矿石浮选中还存在一些不足之处, 因此寻找高效抑制剂替代物和对有机抑制剂改性将会是未来有机抑制剂的研究重点。

关键词 铁矿石; 反浮选工艺; 有机抑制剂; 淀粉

1 引言

我国铁矿石资源储量较大, 位列澳大利亚、巴西、俄罗斯之后, 居全球第四位, 占全球总储量的12%, 但是富矿少, 贫矿以及难选矿多^[1]。随着开采的深入, 易选富矿越来越少, 难选贫矿逐渐成为开采加工的主体, 需要更精细的磨矿来实现矿物的充分解离, 并且通过更加复杂的选矿工艺获得合格产品。浮选是应用范围最广、分选效率最高的选矿方法之一。浮选工艺可根据矿石性质制定适宜的药剂制度, 从而获得优异的选矿指标, 实现矿物资源分选效率最大化^[2]。

在铁矿石反浮选过程中, 大部分铁矿石中的典型脉石矿物有石英、长石、方解石以及某些含铁硅酸盐矿物, 包括绿泥石等, 方解石会在浮选分离石英过程中附着在石英表面从而影响捕收剂的作用, 绿泥石等含铁硅酸盐矿物由于本身性质与铁矿物类似, 在浮选过程中难以分离^[3-4]。因此捕收剂单独使用时往往无法获得较好的选择性, 此时需添加抑制剂来扩大铁矿物与

脉石矿物之间的可浮性差异。铁矿物抑制剂通常在铁矿物表面形成亲水薄膜或溶解矿物表面疏水薄膜增大其亲水性, 从而达到抑制铁矿物的目的。抑制剂可分为有机抑制剂和无机抑制剂两种, 与无机抑制剂相比, 有机抑制剂具有种类多和来源广等优点, 其中多糖作为有机抑制剂的一个重要分支, 其分子中含有大量极性羟基以及多糖大分子尺寸等优势, 作为抑制剂被广泛应用于铁矿石浮选中。多糖是一种天然的有机聚合物, 具有无毒、可生物降解和比无机抑制剂更抗氧化等优点, 铁矿石浮选中常用淀粉、糊精和羧甲基纤维素等, 其中淀粉及其衍生物应用最为广泛^[5-6]。不同种类的有机抑制剂其作用机理也不尽相同, 在实际生产过程中矿石本身的种类和性质也相差甚远, 因此在不同生产条件下寻找和使用最合适的药剂是铁矿石浮选的重点也是难点。而相较于无机抑制剂而言, 有机抑制剂分子可修饰性更强, 且随着科技发展, 药剂分子结构设计技术日趋成熟, 因此有机抑制剂具有更大的发展潜力, 是未来抑制剂发展的重要方向^[7]。

收稿日期: 2021-06-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51904001); 安徽省自然科学基金青年项目(2008085QE223); 博士后科学基金(2020M673590XB); 安徽省重点研究和开发计划项目(201904a07020044, 201904a07020054); 冶金减排与资源综合利用教育部重点实验室(安徽工业大学)开放基金(JKF20-05)

作者简介: 李明阳(1985-), 男, 山东省金乡县人, 博士, 讲师, 资源循环科学与工程, E-mail: my.l@outlook.com。

2 淀粉

淀粉是大自然中广泛存在的糖类高聚有机物,种类繁多,但是只有玉米淀粉、薯类淀粉和大豆淀粉等几种在工业上被广泛应用。淀粉含有大量的羟基,这些羟基可以与水分子结合形成大量亲水基团,使淀粉分子具有亲水性^[8]。

2.1 淀粉分子结构对抑制性能的影响

玉米淀粉以及其他种类淀粉都是由两种化学成分相同而链结构不同的成分组成的^[9]:一种是 D-葡萄糖单元由 $\alpha-1,4$ 葡萄糖苷联接而成的线性聚合物,即直链淀粉(AM);另一种是通过 $\alpha-1,6$ 糖苷链将主链联接到分支上所形成的分支聚合物,即支链淀粉(AP),图 1 分别是支链淀粉和直链淀粉分子结构。

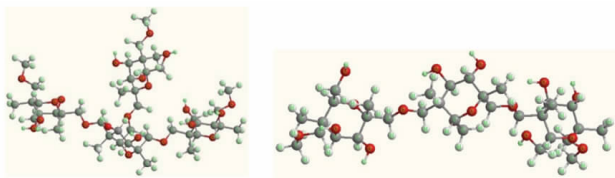


图 1 支链淀粉(左图)和直链淀粉(右图)
Fig. 1 Amylopectin (left) and amylose (right)

Yang 等^[10]采用单矿物浮选试验、尺寸排阻色谱和核磁共振光谱试验观察并测定了不同 pH 值条件下两种玉米淀粉(G50 和普通淀粉)在赤铁矿表面上的吸附程度,G50 和普通淀粉的 AM/AP 分别为 50/50 和 23/73,核磁共振光谱、尺寸排斥色谱以及微浮选试验得出普通淀粉的抑制效果最好,可以看出淀粉对赤铁矿的抑制能力与其吸附量及淀粉的支链密度正相关,淀粉的支链越多,对赤铁矿的抑制作用越强,并且越容易吸附在赤铁矿表面上。有研究发现^[11],与其他玉米淀粉相比,支链淀粉接近 100% 的蜡质淀粉在浮选过程中抑制赤铁矿的能力最强,且支链淀粉在抑制石英过程中会发生絮凝作用,而直链淀粉不发生絮凝作用,使得支链淀粉的抑制作用优于直链淀粉。Weissenborn PK 等^[12]研究提出,产生这种情况的原因是支链淀粉有较大的分子量和分枝结构,并指出支链淀粉与直链淀粉之比为 3:1 时,絮凝效果最佳。

田一鲁^[13]也指出,支链淀粉是赤铁矿的有效抑制剂,他将工业使用的常用纯淀粉(干粉中的支链淀粉和直链淀粉超过了 98%)和不常用的粗淀粉(除直链淀粉和支链淀粉外还含 7% 的蛋白质和 1~3% 的油)进行浮选试验对比,单矿物浮选试验对比研究了这两种淀粉中 AP 和 AM 含量、所含成分之间的区别,发现淀粉中支链含量越高抑制效果越好,且当直链淀粉和支

链淀粉含量比为 3:1 时淀粉絮凝效果最好。

淀粉成分对抑制性能的影响主要是由于支链淀粉和直链淀粉在淀粉中的比值不同所导致的。支链淀粉越长,且所占比重越大,淀粉的抑制性能就越好。不仅如此,淀粉的絮凝效果也受到支链淀粉的比值影响,支链淀粉和直链淀粉之比为 3:1 时,其絮凝效果最佳。实际生产中,在生产成本允许的条件下,选取支链淀粉比重相对较高的淀粉可能会取得更高的生产效益。

2.2 淀粉类型及成分对抑制性能的影响

不同类型淀粉的抑制性能有所不同,为此众多研究者对淀粉类型及成分对抑制性能的影响开展了研究。

Geriane Macedo Rocha 等^[14]选用来自巴西 Mineracão Usiminas 地区的铁矿石(主要成分是赤铁矿和石英,包含少量 P 和 Mn 等元素),试验以烷基醚胺为捕收剂,玉米淀粉(Flotamil 75 和 Flokit 415)和木薯淀粉(FF 01 和 FF 73)为抑制剂,对其进行了浮选分离研究。研究发现,在 pH 8~10 区间内,铁回收率随矿浆 pH 值的降低呈升高趋势;FF 73 可获高铁回收率和低 SiO₂ 夹杂的铁精矿。另外试验中还发现,FF 01 为抑制剂时,调节矿浆 pH 值对铁回收率和 SiO₂ 含量影响不显著,Flokit 415 在 pH 值为 8 时铁回收率最高,Flotamil 75 的选择性较差。木薯淀粉吸附使赤铁矿 Zeta 电位下降值大于玉米淀粉,说明木薯淀粉在赤铁矿表面上聚集程度更高,吸附密度更大。

Kar B 等^[15]以十二胺为捕收剂,研究了四种不同种类淀粉(可溶性淀粉、玉米淀粉、马铃薯淀粉和大米淀粉)对赤铁矿阳离子浮选的抑制效果。研究表明,高浓度十二胺条件下,玉米淀粉的抑制作用和可溶性淀粉作用相当,大部分情况下可溶性淀粉的抑制效果都优于其他淀粉,可溶性淀粉作为抑制剂时可以获得 63%~65% 的铁品位和 85%~88% 的回收率指标。Silva AC 等^[16]在改良的 Hallimond 管中对赤铁矿和石英可浮性进行了研究,得出玉米淀粉、小米淀粉和高粱淀粉为抑制剂时赤铁矿平均回收率分别为 59.09%~91.62%、84.53%~96.58% 和 80.49%~93.93%。小米淀粉浓度 40 mg/L、pH 为 9 时,赤铁矿回收率最高为 96.58%。作者认为小米淀粉之所以对赤铁矿表现出更好抑制作用,是因为小米淀粉的 AP 含量更高(67.10%),且抑制效果受 pH 值影响不大造成的。Schons S 等^[17]发现,在玉米淀粉和高粱淀粉作为抑制剂对比试验中,在两者用量小于 40 mg/L 时,高粱淀粉的抑制作用要优于玉米淀粉。在两者用量为 5 mg/L 情况下,高粱淀粉的石英回收率是玉米淀粉的 4 倍左右。这说明了高粱淀粉或将成为优秀的玉米淀粉替代物。

Araujo AC 等^[18]发现,玉米醇溶蛋白(玉米朊)也是一种赤铁矿的抑制剂,其性能与支链淀粉和常规淀粉相当;作者指出部分玉米淀粉制作过程中所使用的部分玉米粒含油量过高,所生产淀粉在实际生产过程中会大幅度抑制泡沫产生,导致短时间生产停工,说明玉米油含量对抑制作用不利,淀粉中含油量小于1.8%被认为是泡沫稳定度的基本标准。田一鲁^[13]也提出玉米淀粉所含玉米朊的抑制效果与淀粉相似,玉米含油量越高对浮选越不利,这与 Araujo AC 等的结论类似。Peres AEC 等^[19]利用浮选试验对四种不同种类淀粉(常规淀粉、玉米醇溶蛋白、支链淀粉和直链淀粉)的性能进行了比较,研究发现玉米醇溶蛋白抑制性能和常规淀粉与支链淀粉相当,比直链淀粉效果略好,同时作者也提出高含油量淀粉在工业生产中效果差,实际生产中计算活性抑制剂物质时必须包括淀粉(支链淀粉加直链淀粉)和蛋白质。

玉米淀粉、木薯淀粉、马铃薯淀粉和小米淀粉的抑制作用差异在低碱度情况下不明显,木薯淀粉的抑制效果优于玉米淀粉,原因可能是两方面:一是木薯淀粉含油量低,且木薯淀粉在赤铁矿表面聚集程度更大,吸附程度更高;另一方面玉米淀粉中所含油是一种消泡剂,会对抑制作用产生不利影响。小米淀粉抑制效果比玉米淀粉好,一方面是小米淀粉有更高的 AP 含量,另一方面是小米淀粉对 pH 值的波动不是太敏感,这使得小米淀粉可能会成为玉米淀粉的新型可替代抑制剂。高粱淀粉抑制效果处于玉米淀粉和小米淀粉之间,在低用量条件下要优于玉米淀粉,也是玉米淀粉可能的有效替代物。可溶性淀粉在大部分情况下,其抑制效果要比其他淀粉好。

2.3 淀粉衍生物

目前工业上使用的铁矿抑制剂主要是玉米原淀粉,存在效率低下和浮选尾矿品位偏高等问题,因此众多学者对淀粉改性开展了工作,以减少其用量的同时提高铁回收率^[20]。改性淀粉本质上是用不同药剂在普通淀粉的基础上对分子进行处理,使淀粉分子断裂、重组、氧化或者引入新的官能团^[21-22],常见的改性淀粉包括糊精、苛性淀粉、阴离子淀粉和阳离子淀粉等。

2.3.1 糊精

糊精是淀粉大分子在受热、酸和淀粉酶等作用下发生分解和水解时转化而成的小分子中间产物,属于淀粉类多糖药剂^[23],其抑制效果不如淀粉,但其选择性较淀粉好。

李晔等^[24]研究发现,糊精在赤铁矿表面的吸附与矿浆 pH 值有关,最大吸附量位于赤铁矿的等电点附

近,X 射线光电子能谱(XPS)和俄歇电子能谱(AES)测定发现,糊精吸附前后,赤铁矿表面 Fe 元素内层电子结合能峰值出现明显变化,这说明糊精与赤铁矿表面的金属羟基化合物发生了化学吸附。

Alizadeh A 等^[25]采用烷基伯胺为捕收剂对含 α -石英和长石类硅质矿物的易浮矿石进行浮选试验,结果表明,当浮选体系中存在微小氧化铁矿物颗粒时,这些氧化铁矿物颗粒会附着在硅酸盐矿物表面,阻碍了烷基伯胺在硅酸盐矿物表面的吸附,并且这些氧化铁矿物颗粒会优先被烷基伯胺捕收,致使浮选效率低下,因此需要加入氧化铁矿物抑制剂;作者采用糊精作为抑制剂,癸胺作为捕收剂,在 pH 10 时,得到铁品位大于 65% 的铁精矿。

糊精作为淀粉水解产物,与淀粉一样广泛应用于氧化铁矿浮选中。在某些矿石成分较复杂的浮选条件下,糊精凭借着良好的选择性应用于实际生产中。糊精与赤铁矿表面发生化学吸附,由于自身为小分子结构,与赤铁矿的吸附密度更大。糊精的黏度要远小于淀粉溶液,这可能是糊精选择性优于淀粉的原因。

2.3.2 苛性淀粉

Min Tang 等^[26]研究了 NaOH 浓度对用淀粉时微细赤铁矿絮凝效果的影响,研究发现,NaOH 浓度为 0.4 N/g 时,淀粉在赤铁矿表面上的吸附密度最大,低于该浓度时淀粉溶解不完全,而高于该浓度时淀粉过度溶解,形成小而均匀的短链段阻碍淀粉在赤铁矿表面上的吸附,削弱了碱消化淀粉对赤铁矿的絮凝能力。另外,由于赤铁矿表面上吸附的淀粉的流体动力学厚度较薄,在较高 NaOH 浓度下会使所产生的淀粉凝胶中残留的 COO^- 量增加,限制了淀粉的吸附能力。

汪桂杰等^[27]在研究苛性淀粉对赤铁矿和石英抑制作用后发现,苛化改性淀粉对赤铁矿的抑制能力大于普通淀粉,且苛化淀粉对赤铁矿的抑制能力最强顺序为苛化木薯淀粉 > 苛化玉米淀粉 > 苛化马铃薯淀粉,苛化玉米淀粉和苛化马铃薯淀粉的抑制能力相当。根据 Zeta 电位测定发现,淀粉在赤铁矿表面吸附后会使得电位下降,并且苛化后的淀粉要比普通淀粉电位下降更剧烈,这说明苛化后的淀粉吸附量更大,抑制效果更好。

李梅等^[28]以碳酸钠为 pH 调整剂,油酸钠作捕收剂,在最佳 pH 9.1 条件下分别以水玻璃、水玻璃/淀粉组合、水玻璃/苛化淀粉抑制剂组合,考察了其萤石粗选精矿中萤石品位、回收率,以及 TFe 含量的影响。研究发现采用苛性比为 2:1 时对赤铁矿的抑制效果最佳,并且以苛性比为 2:1 的苛性淀粉/酸化水玻璃为抑制剂时获得的选矿指标最好。

近年来,有学者将苛性淀粉与金属阳离子络合应用于浮选中,以提高苛性淀粉的抑制作用。Tao Yue等^[29]将苛性淀粉溶液和一系列金属阳离子混合,合成一系列金属-淀粉络合物(MSC),得出不同种类的MSC对铁矿石的抑制效果不同,其中抑制能力大小顺序为: $Zn^{2+}/淀粉 > Pb^{2+}/淀粉 > Fe^{3+}/淀粉 > Mg^{2+}/淀粉 > 苛性淀粉$,其中 $Fe^{3+}/淀粉$ 的选择性最好。伍喜庆等^[30]对铁离子苛性淀粉作用机理进行了分析,认为苛性淀粉主要通过C=O基团与铁离子发生配位作用,同时也存在一定的氢键作用,铁离子淀粉可能是以 $\beta-FeOOH$ 为胶核,淀粉分子通过配位作用吸附在胶核表面形成配合物,相对苛性淀粉具有更大的分子量,对十二胺在铁矿物表面吸附具有更强的空间阻碍作用,从而提高了其抑制性能。

苛性淀粉的抑制效果要比普通淀粉好,其中木薯淀粉的抑制效果最好。目前工业生产中,大部分都是对淀粉苛化后投入生产,能够有效提高生产效率。金属阳离子和苛性淀粉络合后形成金属淀粉络合物,提高了淀粉本身的分子量,增强抑制效果。这种金属淀粉络合物在文献中并没有提及是否可以大规模生产,如果能够在工业中大规模生产,或将取代大部分苛性淀粉,广泛应用于实际生产中。

2.3.3 离子淀粉

阳离子淀粉是指淀粉经裂解降解降低其黏度后加入阳离子(叔铵基或季铵基等)使其变性,赋予淀粉阳离子特性的新型淀粉^[31]。

刘豹等^[32]对某褐铁矿反浮选抑制剂优化试验中选用羧甲基淀粉、普通可溶性淀粉和叔铵盐型阳离子淀粉为抑制剂,发现在酸性条件下褐铁矿表面带正电,其对带负电的阴离子淀粉有静电引力,而对带正电的阳离子淀粉有静电斥力,对不带电的中性淀粉则表现为氢键作用;而在碱性情况下,由于褐铁矿对外显负电,所以阳离子的叔铵盐型淀粉吸附量高于其余两种淀粉。

Neitzke P等^[33]在阳离子反浮选中引入纳米乳液体系,采用玉米淀粉、可溶性淀粉、酰胺基淀粉和直链淀粉四种抑制剂,研究了其在纳米乳液体系中对赤铁矿的抑制性能。结果显示:在低捕收剂和抑制剂浓度条件下,石英保持较高可浮性,所有抑制剂在纳米乳液体系中均可对赤铁矿产生抑制作用,并且每种抑制剂纳米乳液体系中都可以得到较高水平的抑制效果,80%~90%的赤铁矿被抑制。

阴离子淀粉是天然淀粉经过化学变性(酯化和醚化)制得的一类阴离子型淀粉衍生物^[34]。目前应用最广的阴离子淀粉是羧甲基淀粉(CMS),它是由淀粉和

氯乙酸或钠盐在碱性条件下发生醚化反应制得的,比天然淀粉具有更强的吸附废水中重金属的能力^[35-36]。

董怡斌等^[37]考察比较了普通玉米淀粉和CMS为铁矿抑制剂时的选别效果,通过对精矿铁品位、铁回收率和磷含量三项指标的比较,发现CMS的用量更少,抑制效果更明显;在CMS用量为2 000 g/t时,铁精矿品位稳定在53.22%以上,磷含量控制在0.47%以下,对鄂西高磷鲕状赤铁矿有比较明显的浮选效果。

任爱军等^[36]以油酸钠为捕收剂,以木薯淀粉、羧甲基淀粉和磷酸酯淀粉作为抑制剂(其化学结构式如图2所示),研究了淀粉基团取代度对赤铁矿浮选作用的影响。结果表明,三种淀粉对赤铁矿的抑制作用规律一致,但改性淀粉的抑制作用会随基团取代度的增加而增强;同时发现改性淀粉的抑制作用随活化剂 Ca^{2+} 浓度增加而增强,并且取代度越高,抑制作用增加越明显。

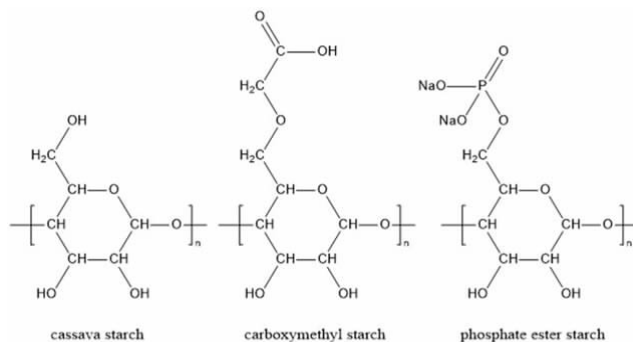


图2 木薯淀粉、羧甲基淀粉和磷酸酯淀粉的化学结构式
Fig. 2 Chemical structural formula of cassava starch, carboxymethyl starch and phosphate ester starch

两性淀粉是在原淀粉的分子链上同时植入阴离子和阳离子官能团,使其兼具阴离子和阳离子的化学性质,当使用条件发生变化时,两种官能团可以交替发挥作用,且具备较强的抗酸抗碱能力^[39]。虽然两性淀粉实际上在一定程度上兼顾阴离子淀粉和阳离子淀粉的优势,但国内外对两性淀粉在选矿领域中的研究比较少。

淀粉凭借着低廉的价格和良好的抑制效果广泛应用于工业生产中,但是淀粉在复杂矿石成分条件下效果不佳。研究人员针对不同生产环境下对淀粉进行改性,淀粉改性所得的衍生物包括糊精、苛性淀粉和离子淀粉等,糊精是淀粉在酸、碱和酶作用下水解后的小分子产物,选择性优于淀粉。苛性淀粉是淀粉在碱性条件下苛化之后的产物,与金属离子搭配使用,可以形成金属-淀粉络合物,其抑制效果要优于苛性淀粉,在工业应用中具有较大的潜力。离子淀粉主要是通过引入阴离子和阳离子来改变淀粉本身的电性,增强淀粉的

吸附效果。其中两性淀粉兼具阴阳离子淀粉的部分优点,具有更广泛的应用范围,是未来离子淀粉研究的一个重要分支。

3 纤维素

纤维素是地球上含量最丰富的天然高分子材料之一,因其可再生性、可利用性广、成本低、生物相容性和可生物降解性好等优点而备受关注^[40]。但由于天然纤维素不溶于水和常用的有机溶剂和无机溶剂,限制了其广泛应用,纤维素改性可有效提升其溶解性能和扩大其应用范围,是目前推动纤维素应用的主要途径之一^[41-42]。

3.1 羧甲基纤维素

羧甲基纤维素(CMC)是纤维素的羧甲基醚的钠盐,其化学结构式如图 3 所示,由于 CMC 在纤维素链上有羧基取代基,使其具有显著的阴离子性质^[43]。CMC 吸附机制受到了广泛的研究,对于其吸附机制有两种观点:一种是以疏水键为主要观点,另一种是由 Liu Q 等^[44]人提出的由多糖和矿物表面存在的金属羟基络合物之间酸碱相互作用所形成的。

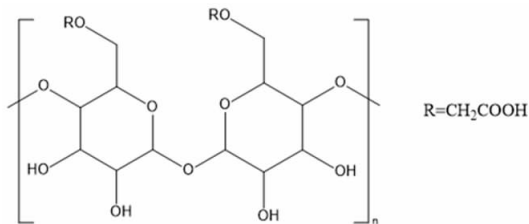


图 3 羧甲基纤维素的化学结构式

Fig. 3 Chemical structure formula of carboxymethyl cellulose

Kumar D 等^[45]研究了 CMC 在赤铁矿和针铁矿等氧化矿物表面的吸附行为。通过 DFT 和絮凝试验得出,CMC 通过羧基上的氧原子与赤铁矿表面的铁原子形成配位共价键,而与其他矿物的氢原子和氧原子应形成氢键,这说明 CMC 对赤铁矿的选择性要高于其他矿物,CMC 可作为富铝铁矿泥精选的抑制剂和絮凝剂。

3.2 化学改性的纳米纤维素

纤维素纳米纤维由纤维素材料通过机械处理制成,表面积非常大,分子中的羧基和羟基可以与矿物表面金属离子充分接触,提高反应效率。Laitinen O 等^[46]制备了两种化学改性纳米纤维素二羧酸纳米纤维素(DCC)和两性亲性纳米晶纤维素(ANCCs),试验结果表明 DCC 对赤铁矿的抑制作用在 pH 6 时效果最

好,ANCCs 可作为捕收剂,ANCCs 在 pH 10 下效果最好,但捕收作用容易受到酸碱度的影响。这项研究表明,纳米纤维素作为赤铁矿浮选药剂,在性能上至少与商业抑制剂淀粉和捕收剂醚胺具有相同效果。

纤维素在应用范围和改性方式都与淀粉类似,但是由于纤维素的溶解条件要比淀粉苛刻,这在很大程度上影响着纤维素的发展。羧甲基纤维素是纤维素常见的改性方式,是赤铁矿的良好选择性抑制剂。纤维素由于自身大分子结构,易于改性,可通过改性来提高纤维素溶解性和选择抑制效果。纳米纤维素也是现今研究的重点,纳米纤维素既可以表现出抑制性,也在一定程度上表现出捕收性,是很有潜力的纤维素。

4 其他有机抑制剂

除上述抑制剂外,腐殖酸、木质素、单宁和壳聚糖等包括一些合成的大分子抑制剂也有一定应用,具有较大的研究价值。

腐殖酸是由芳香族及其多种官能团构成的高分子有机酸,通常是由动植物残体在微生物作用下形成的,主要用作铁矿抑制剂^[47-48]。Iranildes 等^[49]研究了腐植酸作为赤铁矿的抑制剂作用,发现随着腐植酸和十二胺浓度增加,石英的回收率升高到 90% 以上,而赤铁矿的回收率降低到 61% 以下,这两种矿物(25% 石英和 75% 赤铁矿)混合物的浮选试验得出赤铁矿回收率约为 90.7%,表明腐植酸可以作为淀粉的替代品。

木质素磺酸盐是强阴离子聚电解质,是木材加工时提取纤维素时获得的副产品。一般认为在木质素磺酸盐的分子中含有脂肪基、芳基、磺基、羧基和羟基^[50],是水溶性阴离子聚合物。改性后的木质素磺酸盐抑制效果较未改性的效果好。改性后的聚合物具有高度交联,增加了亲水基团,增强了抑制作用^[51]。张卫星等^[52]在处理鲕状铁矿石时采用木质素磺酸钠作为抑制剂,木质素磺酸钠对磁铁矿表现出较好的抑制性,且对石英影响较小。单矿物试验的最佳浮选条件是:在 pH 6.0 的条件下,捕收剂 QP-113 的用量为 3.0×10^{-1} mg/L,抑制剂木质素磺酸钠的用量为 8 mg/L。当人工混合矿含 TFe 55.92%、SiO₂ 20.42% 时,以 QP-113 作为捕收剂,浮选得到的槽内产品 TFe 品位为 68.43%,TFe 回收率达到 96.76%。

单宁是一种广泛存在于植物内部的多酚类物质,近年来逐渐应用于不同矿物的浮选中。

Tohry A 等^[53]将单宁作为赤铁矿和石英反浮选中的抑制剂,结果表明,单宁能够抑制 90% 以上的赤铁矿,而对石英可浮性几乎无影响(回收率 > 92%)。吸附量测定结果显示,单宁在赤铁矿表面的吸附量是石英的 6 倍左右;浊度试验结果显示,单宁对石英颗粒有

分散作用,而使赤铁矿发生聚集,进一步的表面分析发现单宁以化学吸附的形式吸附在赤铁矿表面上。

壳聚糖^[54]是一种白色或淡黄色略带珍珠光泽的半透明固体,其化学结构与纤维素非常相似,是自然界中唯一的碱性多糖,其化学结构式如图4所示。Li等^[55]探索了在镜铁矿和绿泥石浮选分离中壳聚糖的抑制效果,结果表明,壳聚糖对绿泥石有较强的抑制作用和选择性,而镜铁矿仍保持较高的可浮性,Zeta电位测定和吸附试验表明,壳聚糖主要吸附在绿泥石表面,阻碍了捕收剂十二胺的吸附,增加了镜铁矿和绿泥石疏水性差异,实现两者分离,是一种潜在的绿泥石抑制剂。

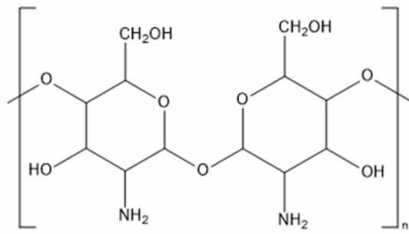


图4 壳聚糖化学结构式

Fig. 4 Chemical structure formula of chitosan

Zhang X^[56]等在向马来酸酐分子结构中引入多个羧基作为螯合基团,多个胺作为亲水基团,设计并合成了高分子抑制剂聚马来酸酐-三乙烯四胺(PMTA),并将其用于石英和赤铁矿的阳离子反浮选中,发现与淀粉相比,PMTA表现出更好的抑制性能,其主要通过Fe-O化学键吸附在赤铁矿表面上,主要通过氢键吸附在石英表面上,PMTA是一种新型的赤铁矿/石英浮选抑制剂。

腐殖酸、木质素和单宁具有良好的抑制效果,是淀粉的有效替代物。淀粉在处理绿泥石时效果不佳,但是壳聚糖在包含绿泥石的浮选过程中可以发挥良好的浮选分离效果,为处理铁矿石中难选脉石时提供一条思路。并且在研究过程中应研发出各种性能更好的淀粉衍生物来满足于不同生产环境的需求,因此腐殖酸等有机抑制剂在通过改性处理后也可能会出现选择性更好、生产成本更低的衍生物,这将会是这些抑制剂研发的重点。国内外在合成大分子抑制剂领域中取得了一定的成果,但是目前技术不够成熟,无法满足大规模生产和使用。扩大合成抑制剂的应用范围和降低生产成本将会是未来研究的主要方向。

5 结语

本文综述了近年来铁矿反浮选有机抑制剂的研究进展和应用现状,主要结论如下:

(1)有机抑制剂以种类繁多、来源广泛和绿色环保等优点成为铁矿石反浮选工艺中的重要药剂,并将在矿物加工领域迅速发展。

(2)近年来,淀粉和纤维素等有机抑制剂及其衍生物的研究取得了巨大的进步,淀粉中AM和AP质密比、淀粉成分是影响淀粉抑制性能差异的重要因素。

(3)改性淀粉虽然具有比天然淀粉更好的抑制性能,但成本因素限制了其被广泛应用,除淀粉之外的有机抑制剂,包括纤维素和木质素等也存在与淀粉相类似的情况。

(4)未来研究人员应加大对有机抑制剂分子结构及对矿物抑制作用机理影响的研究,并扩大抑制剂合成工艺改进,以降低合成成本,为矿物加工行业的绿色发展提供重要技术支撑。

参考文献:

- [1] 赵立群,王春女,张敏,等. 中国铁矿资源勘查开发现状及供需形势分析[J]. 地质与勘探, 2020, 56(3): 635-643.
- [2] 刘静,张建强,刘炯天. 铁矿浮选药剂现状综述[J]. 中国矿业, 2007(2): 106-108.
- [3] DENG J, YANG S, LIU C, et al. Effects of the calcite on quartz flotation using the reagent scheme of starch/dodecylamine[J]. Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects, 2019, 583: 123983.
- [4] MLA B, JL C, YH B, et al. Qidong Yuan, Fugang Zhao. Investigation of the specularite/chlorite separation using chitosan as a novel depressant by direct flotation[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 240: 116334.
- [5] FILIPPOV LO, SEVEROV VV, FILIPPOVA IV. Mechanism of starch adsorption on Fe-Mg-Al-bearing amphiboles[J]. International Journal of Mineral Processing, 2013, 123: 120-128.
- [6] LIU Q, ZHANG Y. The adsorption of polysaccharides onto mineral surfaces: an acid/base interaction[J]. International Journal of Mineral Processing, 2001, 60(3-4): 229-245.
- [7] 李明阳,陈泽,廉德,等. 铁矿石浮选调整剂的研究进展[J/OL]. 过程工程学报: 1-9 [2021-01-15]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.4541.TQ.20201118.1611.002.html>.
- [8] 梁爽,路亮,张行荣. 有机抑制剂在黄铁矿浮选中的研究进展[J]. 中国矿业, 2020, 29(S2): 300-302+307.
- [9] LECORRE DÉBORAH, BRAS JULIEN, DUFRESNE ALAIN. Evidence of micro- and nanoscaled particles during starch nanocrystals preparation and their isolation[J]. Biomacromolecules, 2011, 12(8): 3039-3046.
- [10] YANG S, WANG L. Structural and functional insights into starches as depressant for hematite flotation[J]. Minerals Engineering, 2018, 124: 149-157.
- [11] BRANDAO PRG, PAVLOVIC S. Adsorption of starch, amylose, amylopectin and glucose monomer and their effect on the flotation of hematite

- and quartz[J]. *Minerals Engineering*, 2003, 16(11): 1117 - 1122.
- [12] WEISSENBORN PK. Behaviour of amylopectin and amylose components of starch in the selective flocculation of ultrafine iron ore[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 1996, 47(3): 197 - 211.
- [13] 田一鲁. 用玉米淀粉抑制氧化铁[J]. *国外选矿快报*, 1997(17): 1 - 5.
- [14] MACEDO RG, SOUZA M, ALBERTO PC. Effect of ground corn and cassava flour on the flotation of iron ore tailings[J]. *Journal of Materials Research & Technology*, 2018: S2238785417305951 - .
- [15] KAR B, SAHOO H, RATH S S, et al. Investigations on different starches as depressants for iron ore flotation[J]. *Minerals Engineering*, 2013, 49: 1 - 6.
- [16] SILVA AC, SOUSA DN, SILVA E. Hematite and quartz microflotation using millet starch as depressant[J]. *REM - International Engineering Journal*, 2021, 74(1): 107 - 116.
- [17] SCHONS S, CLARK P, CARLOS SA, et al. Sorghum starch as depressant in mineral flotation; Part 2 - flotation tests[J]. *Journal of Materials Research & Technology*, 2018: S2238785418301832 - .
- [18] ARAUJO AC, VIANA PRM, PERES AEC. Reagents in iron ores flotation[J]. *Minerals Engineering*, 2004, 18(2): 219 - 224.
- [19] PERES A, CORREA MI. Depression of iron oxides with corn starches[J]. *Minerals Engineering*, 1996, 9(12): 1227 - 1234.
- [20] 孙长胜, 朱一民, 杨艳平, 等. 低取代度羧甲基淀粉对齐大山铁矿抑制效果的研究[J]. *矿产保护与利用*, 2015(1): 32 - 36.
- [21] 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.
- [22] ZVERLOV VV, BEREZINA O, VELIKODVORSKAYA GA, et al. Bacterial acetone and butanol production by industrial fermentation in the Soviet Union: use of hydrolyzed agricultural waste for biorefinery[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2006, 71(5): 587 - 597.
- [23] 徐冬林, 朱巨建, 刘国振. 赤铁矿石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.
- [24] 李晔, 刘奇, 许时. 糊精在氧化矿表面的吸附特性及作用机理[J]. *中国有色金属学报*, 1996(3): 33 - 37.
- [25] ALIZADEH A A, 孙炳泉. 氧化铁矿石浮选数学描述的基础研究[J]. *国外金属选矿*, 1990(9): 23 - 30.
- [26] TANG M, WEN SM. Adsorption Characteristics of Starch Digested with Alkali on Fine Hematite Particles[J]. *Journal of Mining Science*, 2019, 55(3): 469 - 476.
- [27] 汪桂杰, 孙伟. 几种改性淀粉对赤铁矿和石英抑制效果的研究[J]. *矿业研究与开发*, 2013, 33(5): 35 - 39.
- [28] 李梅, 高凯, 柳召刚, 等. 白云鄂博尾矿萤石浮选工艺研究[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2014(6): 55 - 58.
- [29] YUE T, WU X. Depressing iron mineral by metallic - starch complex (MSC) in reverse flotation and its mechanism[J]. *Minerals*, 2018, 8(3): 85.
- [30] 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.
- [31] ABDEL - KHALEK N A, YASSIN K E, SELIM K A. Effect of starch type on selectivity of cationic flotation of iron ore[J]. *Transactions of the Institutions of Mining and Metallurgy, Section C. Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 2012, 121(2): 98 - 102.
- [32] 刘豹, 刘森, 孙乾予, 等. 新疆某褐铁矿石反浮选抑制剂选择与抑制机理探讨[J]. *金属矿山*, 2013(11): 49 - 52.
- [33] NEITZKE P, DANTAS T, MOURA M, et al. Depressants in nanoemulsion systems applied to quartz and hematite microflotation[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2019, 8(6): 5529 - 5535.
- [34] 邓艳, 柳春, 罗想平, 等. 阴离子淀粉研究进展[J]. *大众科技*, 2015, 17(6): 48 - 51.
- [35] SHI W, TAN W, WANG L, et al. Removal of *Microcystis aeruginosa* using cationic starch modified soils[J]. *Water Research*, 2016, 97: 19 - 25.
- [36] CRUNDWELL F. K. On the mechanism of the flotation of oxides and silicates[J]. *Minerals Engineering* 2016, 95: 185 - 196.
- [37] 董怡斌, 强敏, 段正义, 等. CMS 抑制剂对鄂西高磷鲕状赤铁矿反浮选效果的研究[J]. *矿冶工程*, 2011, 31(3): 44 - 47.
- [38] 任爱军, 孙传尧. 油酸钠作捕收剂时变性淀粉对赤铁矿及石英可浮性的影响[J]. *矿冶*, 2018, 27(3): 1 - 6 + 12.
- [39] SONG H, WU D, ZHANG RQ, et al. Synthesis and application of amphoteric starch graft polymer[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2009, 78(2): 253 - 257.
- [40] WANG S, LU A, ZHANG L. Recent advances in regenerated cellulose materials[J]. *Progress in Polymer Science*, 2016, 53: 169 - 206.
- [41] BENDAOU D, KEHRBUSCH R, BARANOV A, et al. Nanostructured cellulose - xyloglucan blends via ionic liquid/water processing[J]. *Carbohydrate polymers*, 2017, 168: 163 - 172.
- [42] 洪康进, 王倩, 陈俊柳, 等. 纤维素改性及其应用研究进展[J]. *食品工业科技*, 2020, 41(10): 332 - 338. DOI: 10.13386/j.issn1002 - 0306.2020.10.056.
- [43] JENKINS P, RALSTON J. The adsorption of a polysaccharide at the talc aqueous solution interface[J]. *Colloids and Surfaces, A. Physicochemical and Engineering Aspects*, 1998, 139(1): 27 - 40.
- [44] LIU Q, ZHANG Y. The adsorption of polysaccharides onto mineral surfaces: an acid/base interaction[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2001, 60(3/4): 229 - 245.
- [45] 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.
- [46] LAITINEN O, KEMPPAINEN K, AMMALA ARI, et al. Use of chemically modified nanocelluloses in flotation of hematite and quartz[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(52): 20092 - 20098.
- [47] 贾辉, 卢毅屏, 钟宏, 等. 金属矿浮选有机抑制剂的研究进展[J]. *应用化工*, 2014, 43(2): 353 - 356, 362.
- [48] TURRER HDGI, PERES AEC. Investigation on alternative depressants

- for iron ore flotation [C]//Proceedings of Flotation 09 (CD - ROM). 2009: 1 - 7.
- [49] SANTOS I, OLIVEIRA J FA. Utilization of humic acid as a depressant for hematite in the reverse flotation of iron ore [J]. Minerals Engineering, 2007, 20(10): 1003 - 1007.
- [50] 马 X, 张裕书, 雨田. 木质素磺酸盐对滑石可浮性的影响 [J]. 国外金属矿选矿, 2008, 45(3): 28 - 33.
- [51] 梁爽, 路亮, 张行荣. 有机抑制剂在黄铁矿浮选中的研究进展 [J]. 中国矿业, 2020, 29(z2): 300 - 302, 307.
- [52] 张卫星. 难选鲕状铁矿石选矿工艺及机理研究 [D]. 赣州: 江西理工大学, 2012.
- [53] AT A, RD A, LDSLF B, et al. Tannin: An eco - friendly depressant for the green flotation separation of hematite from quartz [J]. Minerals Engineering, 2021, 168: 106917.
- [54] 郝佳美, 刘建, 董文超, 等. 壳聚糖及其衍生物在硫化矿浮选分离中的研究进展 [J]. 金属矿山, 2020(2): 96 - 102. DOI: 10. 19614/j. cnki. jsks. 202002017.
- [55] MLA B, JL C, YH B, et al. Investigation of the specularite/chlorite separation using chitosan as a novel depressant by direct flotation [J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 240: 116334.
- [56] ZHANG X, ZHU Y, XIE Y, et al. A novel macromolecular depressant for reverse flotation: Synthesis and depressing mechanism in the separation of hematite and quartz [J]. Separation and Purification Technology, 2017, 186: 175 - 181.

Research Development of Application of Organic Depressant in Iron Ore Reverse Flotation

YANG Cheng¹, ZHANG Chen¹, LI Mingyang^{1,2,3*}, GAO Xiangpeng¹, YU Xiankun⁴, TONG Xiong³, LONG Hongming²

1. School of Metallurgy and Resource, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243032, Anhui, China

2. Key Laboratory of Metallurgical Emission Reduction & Resources Recycling, Ministry of Education, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243032, Anhui, China

3. Faculty of Land and Resources Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, Yunnan, China

4. National Engineering Research Center of Huawei High Efficiency Cyclic Utilization of Metal Mineral Resources, Ma'anshan 243000, Anhui, China

Abstract: Reverse flotation process is widely used in iron ore flotation process for its high flotation efficiency and good product quality. In the reverse flotation process, the selection of efficient, economic and environmental protection inhibitors plays a decisive role for the reverse flotation results. In this paper, the research progress of organic inhibitors in iron ore flotation process is reviewed, with emphasis on the research status of starch, cellulose and other inhibitors. The influence of the composition of organic inhibitors and other factors on the inhibition difference is described. Although organic inhibitors have good selectivity, high separation efficiency, low price and environmental protection. There are still some shortcomings in iron ore flotation. Therefore it is pointed out that the research focus of organic inhibitors in the future will be to find efficient substitute for organic inhibitors and modify organic inhibitors.

Key words: iron ore; reverse flotation process; organic depressant; starch

引用格式:杨诚,张晨,李明阳,高翔鹏,于先坤,童雄,龙红明. 有机抑制剂在铁矿石反浮选中的应用研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2021, 41(4): 141-149.

Yang C, Zhang C, Li MY, Gao XP, Yu XK, Tong X and Long HM. Research development of application of organic depressant in iron ore reverse flotation[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2021, 41(4): 141-149.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn