

淀粉及其衍生物抑制剂在矿物浮选中的应用和作用机理研究进展

田付强, 李亚超, 曹亦俊, 范桂侠

郑州大学 化工学院, 河南 郑州 450000

中图分类号: TD923+.14 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2022)01-0082-07
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.01.012

摘要 浮选是实现微细粒矿物高效分选的有效方法,而高效、经济和环保型抑制剂的使用对提高浮选指标起关键性作用。淀粉作为天然高分子聚合物,具有绿色环保、来源广泛、成本低和可生物降解等优点。近年来,随着我国环保力度的增强,淀粉在矿物浮选中的应用备受关注。综述了淀粉及其衍生物抑制剂的种类等因素对其抑制性能的影响,阐述了其在浮选中的作用机理,并展望了淀粉类抑制剂在矿物加工领域中的应用前景,以期对淀粉类抑制剂的高效利用提供理论参考。

关键词 淀粉;浮选;抑制剂;应用;机理

引言

我国矿产资源储量丰富,但随着开采力度的不断加大,矿产资源呈现出品位低、嵌布复杂和杂质含量高等特点,致使我国矿产资源综合利用率较低。而浮选是实现微细粒矿物高效分选的有效方法,通过矿物表面性质的差异,实现去杂提质的目的^[1-2]。在浮选过程中,高效和环保型浮选药剂的选用是实现高指标化生产的关键。针对矿产资源“贫、细、杂”等现状,仅使用传统的脂肪酸捕收剂难以实现目的矿物与脉石矿物高效的分选^[3],开发绿色环保和高性能的抑制剂,对提高矿产资源利用率具有重要意义^[4]。

淀粉是一种天然高分子聚合物,具有绿色环保、来源广、易改性和可生物降解等优点,被广泛应用于矿物加工、食品医药、造纸、纺织和废水处理等领域^[5-8]。淀粉由众多的葡萄糖单体通过糖苷键缩合而成,分子结构中含有大量的羟基,其衍生物往往还含有氨基、羧基和磺酸基等极性基团。这些极性基团在矿浆中能够通过氢键与水分子发生作用,使淀粉具有更强的亲水性,同时又可以与矿物表面发生选择性吸附,使这些矿物表面亲水,从而受到抑制^[9-10]。近年来,众多选矿工作者对淀粉及其衍生物在矿物加工领域中的应用开展

了大量的研究工作,尤其将其作为浮选的抑制剂,被广泛应用于石英与赤铁矿、钛铁矿与橄榄石、黄铁矿与黄铜矿等矿物分选领域。本文对淀粉及其衍生物在矿物浮选中的应用现状和作用机理进行总结,并展望了其在矿物加工领域中的应用前景。

1 天然淀粉抑制剂

天然淀粉是大自然中广泛存在的高分子碳水化合物,是由单一类型的糖单元组成的多糖,其种类繁多,但只有玉米淀粉、马铃薯淀粉和木薯淀粉等被广泛应用于工业生产中。其分子链上的羟基均能发生反应,这些极性基团与水分子通过氢键作用键合成键,使其更加亲水;同时淀粉分子又能吸附在矿物表面,在矿物表面形成亲水性的淀粉吸附层,使矿物表面亲水而受到抑制^[11-12]。

1.1 淀粉分子结构对抑制性能的影响

天然淀粉是由D-葡萄糖分子聚合而形成的多糖,依据聚合方式和链结构的不同,天然淀粉被分成两种:一种是由 $\alpha-1,4$ 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 $\alpha-1,6$ 糖苷键将主链联接到分支上所形成的分支聚合物,即支链淀粉

(AP),其分子结构分别如图 1 和图 2 所示^[13]。

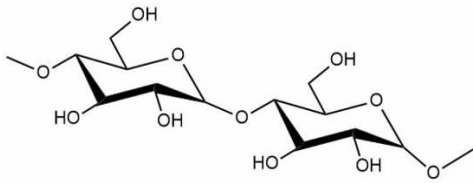


图 1 直链淀粉的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of amylose

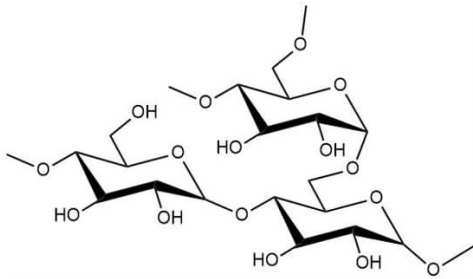


图 2 支链淀粉的分子结构

Fig. 2 Molecular structure of amylopectin

前人研究发现,淀粉分子结构对其抑制性能影响较大。Yang 研究指出,淀粉的溶解度与支链淀粉含量呈正相关,使其更容易均匀分散在矿浆中,促使其与矿物表面结合;支链淀粉含量较高的蜡质淀粉和普通淀粉通过适当的配制后,可以实现石英和赤铁矿高效的分离^[14]。Yang 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密度,发现淀粉在赤铁矿浮选中的抑制能力与支链淀粉的吸附密度呈正相关,同时还发现支链越多、越长的支链淀粉更容易吸附在赤铁矿表面,其抑制能力也越强^[13]。产生这种现象的原因是支链淀粉含量高的淀粉在缩小矿物泡沫区和捕收区的能力优于支链淀粉含量低的淀粉^[15],同时其分子量较大,在抑制石英的过程中会发生絮凝作用,而直链淀粉不会发生絮凝作用,使得支链淀粉的抑制性能强于直链淀粉^[16-17]。Ning 考察了支链淀粉对黄铜矿和滑石抑制性能的差异。浮选试验表明,当支链淀粉用量为 20 mg/L 时,其通过物理作用吸附在滑石表面形成了亲水性淀粉吸附层,显著降低了滑石的可浮性,实现了黄铜矿与滑石的高效分离^[18]。

淀粉分子结构对其抑制性能的影响主要是由于支链淀粉和直链淀粉含量占比不同所致。天然淀粉的抑制性能与支化度和支链长度呈正相关,即支链淀粉的抑制性能和絮凝作用较直链淀粉更优越。在实际工业生产中,选用高支化度的天然淀粉为抑制剂,有利于实现高指标化生产。

1.2 淀粉类型及成分对抑制性能的影响

不同类型淀粉在理化性质上存在明显的差异,导

致抑制性能有所不同,为此众多科研者对淀粉类型及成分对其抑制性能的影响开展了研究。目前,工业上应用较广泛的天然淀粉主要有马铃薯淀粉、玉米淀粉、木薯淀粉和小麦淀粉等。

Kar 以十二胺为捕收剂,研究了可溶性淀粉、玉米淀粉、马铃薯淀粉和大米淀粉四种不同特性的淀粉在阳离子浮选中的抑制性能。发现四种淀粉对赤铁矿均有抑制能力,在 pH 为 5~9 时,四种淀粉对赤铁矿抑制性能达到最优值,而在弱碱性条件下,可溶性淀粉有较好的抑制性能^[19]。

Silva 以胺类为捕收剂,考察了玉米淀粉、小米淀粉和高粱淀粉对赤铁矿的抑制性能,当小米淀粉浓度为 40 mg/L、pH 为 9 时,赤铁矿的回收率最高为 96.58%;在三种淀粉里,小米淀粉具有较高的石英可浮性和赤铁矿抑制性,其主要原因在于小米淀粉中支链淀粉的含量较高,而对 pH 变化的敏感性较低^[20]。

Peres 利用浮选试验对常规淀粉、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,在 pH 11.0、抑制剂与捕收剂用量质量比为 2:1 的条件下,玉米醇溶蛋白抑制性能与常规淀粉和支链淀粉相当,比直链淀粉效果略好,玉米醇溶蛋白是最丰富的玉米蛋白质,是一种与支链淀粉和普通玉米淀粉同等有效的赤铁矿抑制剂^[21]。

Bai 发现,可溶性淀粉中的羟基通过化学作用与赤铁矿表面的金属活性位点键合,而与其与磷灰石发生物理吸附;当可溶性淀粉用量为 40 mg/L 时,赤铁矿和磷灰石的回收率差异最大,可以实现两者高效分离^[22]。

淀粉类型及成分对其抑制性能的影响主要是由于支链淀粉含量和溶解性的差异所致。支链淀粉含量越多,其分子量越大,抑制和絮凝作用越显著;溶解性越好,淀粉在矿浆中的分散性越好,越有利于吸附在矿物表面。在大多数情况下,可溶性淀粉的抑制性能显著优于其他淀粉。

1.3 小结

绿色、环保和可生物降解的淀粉抑制剂被广泛应用于浮选领域中,推动矿业的环保和可持续发展。而天然淀粉分子结构中仅存在羟基一种官能团,致使其与矿物表面选择性吸附能力较差,在抑制脉石矿物的同时显著降低了目的矿物的可浮性,造成资源大量的流失。因此以淀粉为前驱体,通过苛化、酯化和醚化等改性处理,制备出高性能的改性淀粉,是实现矿产资源高效回收利用的关键。

2 淀粉衍生物抑制剂

改性淀粉是天然淀粉通过解聚、重排、氧化和化学改性处理,从本质上破坏其分子结构,在分子链上引入极性较强的化学基团,使其克服天然淀粉在实际工业

生产应用中的缺陷^[23-24]。目前,选矿领域中应用较多的主要有糊精、苛化淀粉和离子淀粉等。

2.1 糊精

天然淀粉在加热、酸或淀粉酶作用下发生分解和水解时,将大分子的淀粉首先转化成为小分子的中间物质——糊精,其抑制性能较天然淀粉弱,而选择性较天然淀粉好。天然淀粉在糊化过程中,淀粉分子基环间的氧桥键易断裂,使其与天然淀粉在分子链长度上产生差异。

Dong 通过浮选试验考察了糊精对黄铜矿和毒砂的选择性抑制性能及其作用机理;在 pH 8.0 时,糊精对毒砂有明显的抑制作用,且抑制性能随糊精浓度的增大而增强,而对黄铜矿无抑制作用,使黄铜矿与毒砂得以有效的分离;通过吸附试验和润湿性分析发现,糊精选择性地吸附在毒砂表面,阻止捕收剂进一步吸附^[25]。

Chen 采用糊精通过选择性抑制浮选分离方解石和萤石;由于萤石表面 Ca^{2+} 的内层电子结合能大于方解石表面 Ca^{2+} 的结合能,糊精中的羟基基团通过化学吸附,选择性地与方解石表面的 Ca 活性位点键合成键,使其表面更加亲水,显著降低了方解石的可浮性^[26]。

糊精是天然淀粉水解产物,其分子量较小,水溶性、分散性和选择性较好,使其更容易选择性地与矿物表面结合,特定矿物表面被大量的糊精覆盖后导致矿物表面亲水性更强,进而抑制这些矿物的上浮,实现浮选分离的目的。

2.2 苛化淀粉

苛化淀粉是天然淀粉在适当碱溶液中碱煮分解,分子末端的醛基被逐步破坏,生成一些有机酸^[27]。苛化可使淀粉分子发生较大程度的膨胀和水合,使得淀粉分子中的糖苷键断裂,降解程度加大;膨胀致使淀粉分子内的羟基缔合得以破坏,使羟基被氧化的概率增加,其结构较天然淀粉的结构有显著的改变。

由于白云石和萤石的表面性质相似,两者的可浮性差异较小,致使工业生产中萤石精矿品位较低。Li 采用苛化木薯淀粉作为白云石抑制剂,通过抑制浮选分离白云石与石英;试验结果表明,物理吸附能使淀粉吸附在白云石表面,使矿物颗粒表面附着一层苛化木薯淀粉胶体,淀粉胶体外还包有一层水膜,阻止油酸钠进一步吸附,从而使白云石表面亲水而受到抑制,并通过 DFT 理论计算证实这一结论^[28]。

苛化淀粉常用作赤铁矿等矿物的抑制剂。碱煮分解过程中,在较高氢氧化钠浓度下,淀粉产生羧基的含量随之增加,这更有利于其吸附在赤铁矿表面^[29]。原子力显微镜观测发现,苛化淀粉和油酸钠在赤铁矿表

面的吸附构型分别呈现出片状和梭状,苛化淀粉均匀地覆盖在赤铁矿表面,致使其在赤铁矿表面的吸附厚度和吸附面积大于油酸钠^[30]。试验发现,当苛化淀粉浓度为 0.4 N/g 时,可获得最大吸附密度^[31]。苛化淀粉的抑制性能较天然淀粉优越的原因是由于在苛化过程中同时伴随着氧化反应,产生较多的羰基和羧基基团,使淀粉与金属氢氧化物之间产生较强的相互作用,与赤铁矿表面的金属活性位点键合形成淀粉-金属氢氧化物多元环,进而吸附在矿物表面,显著降低矿物的可浮性^[32]。为了提高苛化淀粉的抑制能力,Yue 将相关的金属离子溶液与苛性淀粉溶液预混合成一系列金属-淀粉复合物溶液,金属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, Zn^{2+} -淀粉复合物对钛矿的抑制性能最优, Fe^{3+} -淀粉复合物对铁矿的选择性性能最优^[33]。

苛化淀粉分子链中含有较多极性较强的羰基和羧基基团,促使与矿物表面的金属活性位点之间产生较强的相互作用,均一和致密的苛化淀粉吸附层覆盖在矿物表面,显著降低矿物的可浮性,致使苛化淀粉的抑制性能较普通淀粉优越。金属-淀粉络合物能显著提高普通淀粉的抑制能力,在生产成本允许的条件下,选用金属-淀粉络合物可能会取得更高的生产效益。

2.3 离子淀粉

离子淀粉属于化学改性淀粉,通过酯化和醚化等反应在淀粉分子链 C_2 、 C_3 和 C_6 位上引入阳离子、阴离子或两性基团制得,使其结构较天然淀粉出现较多的极性基团。目前,选矿领域中应用较多的离子淀粉主要有阳离子淀粉、阴离子淀粉和两性淀粉等。

阳离子淀粉属于化学改性淀粉,是由含有氨基、亚氨基、铵和磷等阳离子基团在碱性条件下与淀粉葡萄糖基上的 2,3,6 位上的活性羟基反应制得,阳离子淀粉通常含有氨基,并在氮原子上带有正电荷。Neitzke 在阳离子反浮选中引入纳米乳液体系,采用酰胺基淀粉等四种淀粉为抑制剂,研究了阳离子淀粉在微纳米乳液中的抑制性能。结果表明,四种淀粉抑制剂均能显著抑制赤铁矿上浮,而在微纳米乳液体系中,95% 的石英依旧有较高的可浮性^[34]。

阴离子淀粉是选矿领域中最常用的一类改性淀粉,是天然淀粉在一定的反应条件下,经过酯化或醚化等化学反应在淀粉分子链上引入阴离子官能团(如羧基和磺酸基)而制得的一类淀粉衍生物。羧基因其具有较强的极性和螯合性,使其更容易与矿物表面金属活性位点键合,因此羧化淀粉应用最为广泛^[35-36]。取代度的高低对其抑制性能有显著的影响。Khosro 等以过氧化氢为氧化剂、硫酸亚铁为催化剂,在实验室成功制备了低成本、环境友好、可生物降解不同取代度的羧化淀粉,并探究了其对于黄铁矿的选择性抑制性能。以

原生淀粉为抑制剂,黄铜矿和黄铁矿的回收率差值仅为 20%,而以高取代的羧化淀粉为抑制剂,两者的回收率差异为 50%,显著提高了淀粉的选择抑制性能,实现了黄铜矿和黄铁矿高效的分选^[9-10]。Li 等以十二胺为捕收剂,采用低取代度羧甲基淀粉和高取代度羧甲基淀粉作为一水硬铝石的阳离子反浮选抑制剂。与低取代度的羧甲基淀粉相比,高取代度的吸附量低、吸附层薄和负电荷更多,造成这种现象主要由于高取代度的螯合位点更多所致^[37]。

两性淀粉是在淀粉分子中同时接上阳离子和阴离子两种反应基团的淀粉,是在阴离子和阳离子变性淀粉的基础上发展起来的新型淀粉衍生物。相对于单一电性的离子淀粉,阴、阳离子能产生协同作用,其应用范围更广。两性淀粉可通过二重变性处理获得(图 3)和用两亲性离子化处理获得(图 4)。Li 以十二胺为捕收剂,研究了两性淀粉、阳离子淀粉、羧甲基淀粉和可溶性淀粉四种具有特定电荷特性的改性淀粉作为一水硬铝石反浮选抑制剂的性能,通过现代表征手段分析了淀粉表面电荷对吸附行为、抑制性能以及淀粉-矿物相互作用的影响。结果表明,阳离子淀粉和两性淀粉通过静电作用和螯合作用与一水硬铝石表面发生较强的相互作用,因此具有更好的吸附性能和抑制性能^[38]。

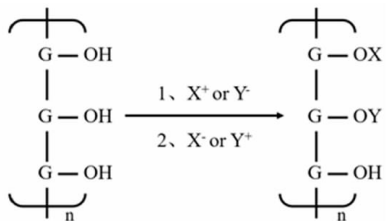
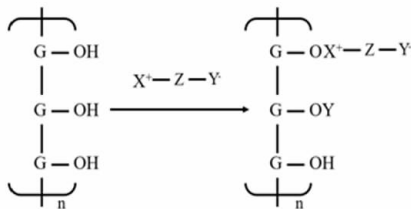


图 3 淀粉的二重处理示意图
Fig. 3 Schematic diagram of double treatment for starch



(注: X—阳离子化试剂; Y—阴离子化试剂; X—Z—Y 两亲离子)
图 4 两亲离子与淀粉反应示意图
Fig. 4 Schematic diagram of the reaction between amphiphilic ions and starch

2.4 小结

天然淀粉存在溶解性、分散性差和选择性较低等问题,已无法满足生产需要。因此,科研工作者对其进行改性处理,在分子链上引入极性、特定电性的极性基

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,使淀粉具有更强的亲水性,同时又可以通过静电作用、化学吸附和螯合作用等方式,选择性地与矿物表面上活性位点结合,显著增加矿物表面的亲水性,降低其可浮性。相比常规的天然淀粉,其表现出较好的抑制性能和选择性,是一种潜在、高效的选择性抑制剂,有望取代天然淀粉成为矿物浮选领域中广泛使用的抑制剂。

3 作用机理

天然淀粉分子结构中含有大量的羟基,改性淀粉中往往还含有羧基和磺酸基等极性较大的基团,这些极性基团可以通过氢键作用、静电作用和螯合作用等方式吸附在矿物表面,从而使矿物表面亲水而受到抑制。作用机理如图 5 所示。

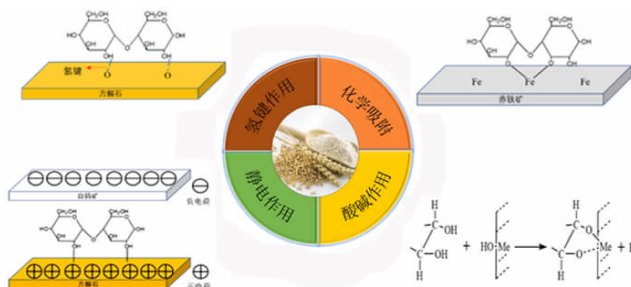


图 5 淀粉与矿物表面的作用机理
Fig. 5 Mechanism of action between starch and mineral surface

3.1 氢键作用

氢键作用是淀粉与金属矿物发生相互作用常见的方式,主要是由淀粉分子中大量羟基引起的,通常与其他吸附方式协同使淀粉具有更优的抑制性能。在铁矿反浮选工艺中,最典型的抑制剂是淀粉及其改性产品。早期,人们普遍认为淀粉抑制赤铁矿是由于淀粉分子中的活泼羟基与赤铁矿表面形成氢键,使赤铁矿表面亲水而受到抑制。基于密度泛函理论和 Materials Studio 软件模拟发现淀粉在赤铁矿表面的吸附能比水分子和

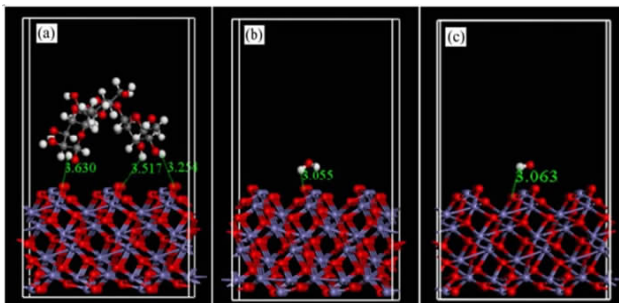


图 6 分子在赤铁矿(001)表面的吸附模型:(a) 淀粉;(b) 水;(c) OH⁻
Fig. 6 Adsorption models of molecules on (001) surface of hematite: (a) Starch; (b) H₂O; (c) OH⁻

氢氧根离子在赤铁矿表面的吸附能小得多;在反浮选时,淀粉分子通过氢键作用与水分子发生作用,使淀粉具有更强的亲水性,同时又可以由氢键作用吸附在赤铁矿表面,使赤铁矿表面的亲水性增加,从而达到抑制赤铁矿的目的,其吸附模型如图 6 所示^[39]。

Moreira 和 Kar 认为,淀粉吸附在赤铁矿表面不仅仅是由于氢键的作用。研究发现,在碱性条件下,淀粉分子链上两相邻的羟基能够与赤铁矿表面的羟基化金属活性位点发生强烈的化学作用,形成淀粉-金属氢氧化物环,在石英表面则不能,达到高效反浮选提铁降杂的目的,作用机理如图 7 所示^[19, 32]。

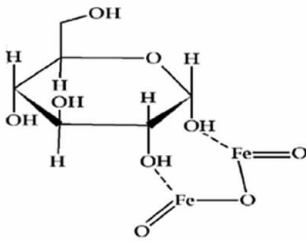


图 7 赤铁矿-淀粉相互作用示意图^[19]

Fig. 7 Schematic diagram of interaction between hematite and starch

3.2 静电作用

静电作用是极性聚合物与矿物表面之间的一种较长距离相互作用^[40]。聚合物吸附作用可以通过电泳迁移率或 Zeta 电位的测量来表示。天然淀粉分子被认为是电中性的,然而,一些研究人员报道,羟基上的质子可能发生电离产生一些负电荷^[29, 32],进而有利于天然淀粉和阴离子淀粉通过静电作用与矿物表面的金属阳离子发生相互作用。Hao 在淀粉分子链上成功引入氨基自由基,使淀粉表面的正电性显著增强,氨基自由基通过增强静电作用,显著促进了改性淀粉在石英表面的吸附,实现了菱铁矿与石英高效分离^[41]。Li 研究了阳离子淀粉、羧甲基淀粉、两性淀粉和可溶性淀粉四种具有特定电荷的改性淀粉作为一水硬铝石反浮选抑制剂,结果表明,淀粉表面的电荷对其抑制性能至关重要。与阴离子淀粉相比,阳离子淀粉和两性淀粉通过静电作用,使其更容易吸附在一水硬铝石表面^[38]。

3.3 化学吸附

化学吸附是通过矿物表面羟基化金属离子与淀粉中的极性基团螯合而发生的^[34]。淀粉及其衍生物中的氧和氮等元素含有孤对电子,而矿物表面的金属活性位点含有空轨道,因此,淀粉及其衍生物可以与矿物表面的金属活性位点发生键合,形成稳定的配位键,吸附在矿物表面形成亲水性吸附层,其多以金属-淀粉五元螯合环和金属-淀粉六元螯合环为主^[42-43]。Liu 发现矿物表面的金属元素容易羟基化,与糊精之间的

相互作用是由于金属-淀粉五元螯合环的形成,而不是氢键的结果^[44],Mu 认为通常以金属-淀粉六元螯合环为主^[43]。Meng 等采用羧甲基淀粉对钛辉石和钛铁矿颗粒表面进行表面改性,以实现钛铁矿和钛辉石的高效浮选分离;单矿物和人工混合矿浮选试验表明,羧甲基淀粉对钛铁矿具有较强的选择性抑制能力;通过电位测定、红外光谱和原子力显微镜分析发现,其通过化学作用和氢键作用吸附在钛辉石表面,亲水性的羧甲基淀粉吸附层占据了钛辉石表面大部分活性位点,阻止油酸钠进一步吸附^[7]。

3.4 酸碱作用

矿物表面的金属容易发生羟基化反应,使其形成金属氢氧化物,有些研究者认为淀粉与矿物表面金属的相互作用符合酸碱质子理论。矿物表面的金属氧化物失去一个羟基形成“Bronsted 碱”,淀粉分子失去一个羟基上的质子形成“Bronsted 酸”,金属羟基化化合物的碱度越高,其与淀粉的相互作用越强^[45]。Liu 和 Pavlovic 通过在水溶液中用几种金属盐研究了糊精在石英表面的吸附发现,糊精在石英表面的吸附量随 pH 的变化而变化,最大吸附量发生在形成金属氢氧化物的 pH 范围内,其吸附量是由金属氢氧化物 pH 决定,滴定分析、溶液电导测量和红光光谱分析表明,糊精与矿物表面的金属发生了相互作用,可能是由于五元螯合环的形成而造成的。同时 Pavlovic 发现相互作用后 pH 值出现下降的现象,再次证明了淀粉与矿物表面金属的相互作用符合酸碱质子理论^[17, 44],矿物表面的金属与淀粉反应如图 8 所示。

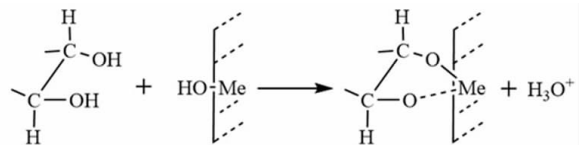


图 8 金属氧化物与淀粉反应示意图^[44]

Fig. 8 Diagram of reaction between metal oxides and starch

3.5 小结

在选矿过程中,淀粉及其衍生物由于其分子含有大量羟基及改性后引入的多种活性基团使得其能通过氢键作用、静电作用、化学吸附和酸碱作用等方式与矿物表面发生相互作用,在矿物表面形成亲水性淀粉吸附层,使矿物受到抑制。淀粉与矿物表面作用机理引起了广大科研工作者的研究,为设计、开发新型、高效的浮选药剂提供理论指导,而几种作用方式无明显的界限,需要引起广泛的关注和研究。

4 展望

淀粉及其改性衍生物应用在矿物加工领域取得了

进步与发展,初期以使用天然淀粉为主,到目前多种环保型高效的改性淀粉在矿物加工中受到关注,科研工作者对淀粉的认识以及研究更加深入。但是目前报道,淀粉及改性淀粉的适应性低、使用环境苛刻,大多数的淀粉及改性淀粉均停留在实验室研究阶段,不能有效地指导和解决生产过程中的实际问题。科研工作者应充分地把握淀粉的改性过程,同时结合工业生产中的实际问题,有目的地开发矿物加工实践中所需要的改性淀粉产物。

天然淀粉水溶性较差,通过简单的解聚方法,制备分子量较小的改性淀粉,既能解决水溶性较差的问题,同时又可以有效提高其分散性能,促使其更好地与矿物表面结合。同时,金属-淀粉复合物的抑制性能较天然淀粉优越,应开展广泛的研究,为开发出新型、高效的淀粉抑制剂提供理论指导。

参考文献:

- [1] QUAIST K. An investigation of the flotation minimum in the oleate flotation of hematite under alkaline conditions [J]. *Minerals Engineering*, 2017, 113: 71–82.
- [2] ZHU H, QIN W, CHEN C, et al. Flotation separation of fluorite from calcite using polyaspartate as depressant [J]. *Minerals Engineering*, 2018, 120: 80–86.
- [3] FAN GX, ZHANG CF, WANG TJ, et al. New insight into surface adsorption thermodynamic, kinetic properties and adsorption mechanisms of sodium oleate on ilmenite and titanite [J]. *Advanced Powder Technology*, 2020, 31(8): 3628–3639.
- [4] 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.
HOU HL, WU SK, JIANG F, et al. Thoughts on green mine construction planning in the new era [J]. *China mining magazine*, 2019, 28(7): 81–85.
- [5] YAZID NSM, ABDULLAH N, MUHAMMAD N, et al. Application of starch and starch-based products in food industry [J]. *Journal of science and technology*, 2018, 10(2): 144–174.
- [6] MESHAM MW, PATIL VV, MHASKE ST, et al. Graft copolymers of starch and its application in textiles [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2009, 75: 71–78.
- [7] MENG Q, YUAN Z, YU L, et al. Selective depression of titanite in the ilmenite flotation with carboxymethyl starch [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 440: 955–962.
- [8] DONG A, XIE J, WANG W, et al. A novel method for amino starch preparation and its adsorption for Cu(II) and Cr(VI) [J]. *J Hazard Mater*, 2010, 181(1/2/3): 448–454.
- [9] KHOSO SA, HU Y, TIAN M, et al. Evaluation of green synthetic depressants for sulfide flotation: synthesis, characterization and flotation performance to pyrite and chalcopyrite [J]. *Separation and purification technology*, 2021, 259: 118138.
- [10] KHOSO SA, GAO Z, TIAN M, et al. Adsorption and depression mechanism of an environmentally friendly reagent in differential flotation of Cu-Fe sulphides [J]. *Journal of materials research and technology*, 2019, 8(6): 5422–5431.
- [11] YU XY, WANG H, WANG QQ, et al. Flotation of low-grade bauxite using organosilicon cationic collector and starch depressant [J]. *Transactions of nonferrous metals society of china*, 2016, 26: 1112–1117.
- [12] FLETCHER B, CHIMONYO W, PENG Y. A comparison of native starch, oxidized starch and CMC as copper-activated pyrite depressants [J]. *Minerals Engineering*, 2020, 156: 106532.
- [13] YANG S, WANG L. Structural and functional insights into starches as depressant for hematite flotation [J]. *Minerals Engineering*, 2018, 124: 149–157.
- [14] 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.
- [15] YANG S, WANG L. Measurement of froth zone and collection zone recoveries with various starch depressants in anionic flotation of hematite and quartz [J]. *Minerals Engineering*, 2019, 138: 31–42.
- [16] WEISSENBORN P. Behaviour of amylopectin and amylose components of starch in the selective flocculation of ultrafine iron ore [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 1996, 47: 197–211.
- [17] PAVLOVIC S, BRANDAO PRG. Adsorption of starch, amylose, amylopectin and glucose monomer and their effect on the flotation of hematite and quartz [J]. *Minerals Engineering*, 2003, 16: 1117–1122.
- [18] NING S, LI G, SHEN P, et al. Selective separation of chalcopyrite and talc using pullulan as a new depressant [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 623: 126764.
- [19] KAR B, SAHOO H, RATH SS, et al. Investigations on different starches as depressants for iron ore flotation [J]. *Minerals Engineering*, 2013, 49: 1–6.
- [20] SILVA AC, SOUSA DN, SILVA EMS. Hematite and quartz microflotation using millet starch as depressant [J]. *REM – International Engineering Journal*, 2021, 74(1): 107–116.
- [21] PERES A, CORREA M. Depression of iron oxides with corn starches [J]. *Minerals Engineering*, 1996, 9(12): 1227–1234.
- [22] BAI S, DING Z, FU X, et al. Investigations on soluble starch as the depressant of hematite during flotation separation of apatite [J]. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2019, 55(1): 38–48.
- [23] 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.
- [24] SHRIMALI K, MILLER JD. Polysaccharide depressants for the reverse flotation of iron ore [J]. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 2016, 69(1): 83–95.
- [25] DONG J, LIU Q, SUBHONQULOV SH. Effect of dextrin on flotation separation and surface properties of chalcopyrite and arsenopyrite [J]. *Water Science & Technology*, 2021, 83(1): 152–161.
- [26] CHEN Y, FENG B, YAN H, et al. Adsorption and depression mechanism of an eco-friendly depressant dextrin onto fluorite and calcite for the efficiency flotation separation [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 635: 127987.
- [27] 戴思行,王欠欠,刘诚,等.淀粉类调整剂在矿物浮选中的应用和作用机理研究进展[J]. *矿产综合利用*, 2021(4): 73–79.
Dai SX, Wang QQ, Liu C, et al. Research progress of application and interaction mechanism of starch-based regulators in mineral flotation [J]. *Multipurpose utilization of mineral resources*, 2021(4): 73–79.
- [28] LI W, SHI D, HAN Y. A selective flotation of fluorite from dolomite using caustic cassava starch and its adsorption mechanism: an experimental and DFT Study [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 633: 127876.
- [29] TANG M, LIU Q. The acidity of caustic digested starch and its role in starch adsorption on mineral surfaces [J]. *International Journal of Min-*

- eral Processing, 2012, 112: 94 – 100.
- [30] LIA L, ZHANG C, YUANA Z, et al. AFM and DFT study of depression of hematite in oleate – starch – hematite flotation system [J]. Applied Surface Science, 2019, 480: 749 – 758.
- [31] TANG M, WEN S. Adsorption characteristics of starch digested with alkali on fine hematite particles [J]. Journal of Mining Science, 2019, 55(3): 469 – 477.
- [32] MOREIRA GF, PEANHA ER, MONTEA M B M, et al. XPS study on the mechanism of starch – hematite surface chemical complexation [J]. Minerals Engineering, 2017, 110: 96 – 103.
- [33] YUE T, WU X. Depressing iron mineral by metallic – starch complex (MSC) in reverse flotation and its mechanism [J]. Minerals, 2018, 8: 85 – 96.
- [34] NEITZKE PRDMC, DANTAS TNC, MOURA MCPA, et al. Depressants in nanoemulsion systems applied to quartz and hematite microflotation [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2019, 8(6): 5529 – 5535.
- [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 FK. On the mechanism of the flotation of oxides and silicates [J]. Minerals Engineering, 2016, 95: 185 – 196.
- [37] LI H, ZHANG SS, HAO J, et al. Effect of degree of substitution of carboxymethyl starch on diaspore depression in reverse flotation [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21: 1868 – 1873.
- [38] LI H, ZHANG S, HAO J, et al. Effect of modified starches on depression of diaspore [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(8): 1494 – 1499.
- [39] 张行荣, 郑桂兵, 艾晶, 等. 赤铁矿反浮选淀粉抑制作用第一性原理 [J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(2): 465 – 470.
- ZHANG X R, ZHENG C B, AI J, et al. First-principles of depressing mechanism of starch in reverse flotation of hematite [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(2): 465 – 470.
- [40] BULATOVIC SM. Handbook of flotation reagents: chemistry, theory and practice [J]. Flotation of Sulphide ores, 2008, 16(5): 1.
- [41] HAO H, FAN G, YU J, et al. Adsorption changes of starch on minerals in carbonate – containing iron ore flotation by introducing amino radicals [J]. Journal of Molecular Liquids, 2021, 343: 117511.
- [42] XIA L, ZHONG H, LIU G, et al. Flotation separation of the aluminosilicates from diaspore by a gemini cationic collector [J]. International Journal of Mineral Processing, 2009, 92(1): 74 – 83.
- [43] MU Y, PENG Y, LAUTEN RA. The depression of copper – activated pyrite in flotation by biopolymers with different compositions [J]. Minerals Engineering, 2016, 96/97: 113 – 122.
- [44] LIU Q, LASKOWSK JS. The Interactions between Dextrin and Metal Hydroxides in Aqueous Solutions [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1989, 130(1): 101 – 111.
- [45] LIU Q, ZHANG Y, LASKOWSKI JS. The adsorption of polysaccharides onto mineral surfaces: an acid-base interaction [J]. International Journal of Mineral Processing, 2000, 60: 229 – 245.

Research Progress in Application and Mechanism of Starch and Its Derivative Depressants in Mineral Flotation

TIAN Fuqiang, LI Yachao, CAO Yijun, FAN Guixia

School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450000, China

Abstract: Flotation is an effective method to achieve efficient separation of fine minerals. The efficient, economic and environmental protection depressants play a critical role in improving flotation index. Starch, as a natural polymer, has the advantages of environmental protection, wide source, low cost and biodegradability. In recent years, with the enhancement of environmental protection, the application of starch in mineral flotation has attracted much attention. In this paper, the effects of starch types and its derivatives depressants on its inhibitory properties were reviewed. The mechanism of starch depressants in flotation was described. The application prospect of starch depressants in mineral flotation was prospected to provide theoretical reference for the efficient use of starch depressants.

Keywords: starch; flotation; depressant; application; mechanism

引用格式: 田付强, 李亚超, 曹亦俊, 范桂侠. 淀粉及其衍生物抑制剂在矿物浮选中的应用和作用机理研究进展 [J]. 矿产保护与利用, 2022, 42(1): 82 – 88.

TIAN Fuqiang, LI Yachao, CAO Yijun, FAN Guixia. Research progress in application and mechanism of starch and its derivative depressants in mineral flotation [J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2022, 42(1): 82 – 88.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E – mail: kcbh@chinajournal.net.cn