

Al-淀粉配合物对白钨矿浮选中微细粒方解石的选择性抑制行为及机理

王若林^{1,2,3}, 韩海生^{2,3,4}, 孙文娟^{2,3}, 孙伟^{2,3}, 张洪亮^{2,3}, 程永彪⁵

1. 山东理工大学资源与环境工程学院, 山东 淄博 255000;
2. 中南大学资源加工与生物工程学院, 湖南 长沙 410083;
3. 中南大学战略含钙矿物资源清洁高效利用湖南省重点实验室, 湖南 长沙 410083;
4. 湖南省伴生萤石综合利用氟化学工程技术研究中心, 湖南 郴州 423000;
5. 中化蓝天集团有限公司, 浙江 杭州 310023

中图分类号: TD923¹.14; TD954 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2023)05-0001-10
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2023.05.001

摘要 微细粒方解石与白钨矿嵌布连生紧密, 其体积小、质量轻、比表面积大, 难以高效抑制, 严重影响钨浮选指标的提升。通过合成反应、团簇模型计算及红外光谱分析, 研究了铝离子与淀粉的作用产物; 通过单矿物及实际矿石浮选实验, 与苛化淀粉对比, 揭示了 Al-淀粉的选择性抑制效果; 通过 Zeta 电位、X 射线光电子能谱, 剖析了 Al-淀粉对微细粒方解石的选择性抑制机理。结果表明, Al³⁺最容易与淀粉反式分子支链 O₆ 和邻近 O₁ 原子反应, 生成键长最短的 O₁-Al-O₆ 结构。苛化淀粉对白钨矿和方解石均产生抑制作用, 而 Al-淀粉只对微细粒方解石的浮选产生抑制效果, 将钨精矿 WO₃ 品位由苛化淀粉的 31.44% 提升至 40.51%, 从而实现白钨矿与方解石的浮选分离。苛化淀粉通过羟基作用于白钨矿和方解石的表面, 使两矿物的表面电位产生负偏移, 影响两矿物表面的 Ca、O 特征原子。Al-淀粉通过金属基团, 选择性地与方解石表面阴离子 O 位点发生化学吸附而不会与白钨矿表面发生作用, 从而改变方解石的表面电荷及特征原子, 产生抑制作用。

关键词 Al-淀粉; 浮选; 微细粒方解石; 白钨矿; 抑制机理

1 引言

钨资源是我国重要的战略资源, 在航空航天、军事、医学、化工、电子电气、加工制造、高端材料制备等国民经济和国防领域有着非常广泛的应用^[1-3]。随着我国钨资源的不断开发与利用, 黑钨矿逐渐匮乏, 而白钨矿逐渐贫细杂化^[4]。由于白钨矿普遍原矿品位较低、组成成分复杂、与脉石嵌布关系紧密, 直接导致了磨矿及分选过程中脉石矿物的细化^[5]。同时, 钨浮选精矿产品粒度细化成为典型钨多金属矿资源的选矿现状^[6], 因而微细粒方解石等脉石矿物成为阻碍白钨矿浮选指标提升的关键因素。

方解石在风化、开采、破碎、磨矿过程中容易发生过碎和泥化^[7]。常规粒级的方解石(38~75 μm), 通过表面转化使其表面生成难被苯甲羟肟酸铅(Pb-BHA)

捕收的氟化物^[8], 或通过无机抑制剂的选择性吸附^[9], 可以实现有效抑制。但是微细粒级方解石的大比表面积使其与 Pb-BHA 捕收剂反应的活性位点增多, 增大了与伴生白钨矿的竞争吸附^[10], 从而降低了白钨矿与捕收剂的反应^[11]以及与气泡的附着概率^[12]。除此之外, 由于细粒方解石等脉石矿物的比表面积较大、表面能较高^[13-14], 容易与白钨矿发生非选择性团聚, 从而影响浮选分离的指标。

为了解决白钨矿与微细粒方解石的分离问题, 国内外的学者常采用无机抑制剂和有机抑制剂。无机抑制剂主要有硅酸盐类抑制剂、磷酸盐类抑制剂^[15], 但其存在消耗量大、适应性差、抑制能力有限、精尾矿产品沉降过滤及选矿水处理困难等问题^[16]。有机抑制剂主要包括单宁类、纤维素类、聚糖类、聚羧酸类、淀粉类等。但这些抑制剂通过特定的羟基或羧基等

收稿日期: 2023-04-11

基金项目: 国家自然科学基金委优秀青年项目(52122406); 国家“十四五”重点研发计划项目(2022YFC2905105); 湖南省高新技术产业科技创新引领计划(2022GK4056)

作者简介: 王若林(1993—), 男, 博士, 从事矿物浮选与浮选药剂、复杂矿产资源高效回收与利用等研究。

通信作者: 程永彪(1982—), 男, 高级工程师, 从事矿产资源综合利用等研究。

官能团^[7],与白钨矿、方解石等含钙矿物的 Ca 活性位点作用^[8],因而未经过改性时选择性较差,难以实现有用矿物与脉石矿物的浮选分离。相比于其他有机抑制剂,淀粉只有羟基官能团,这既是其选择性、可溶性差的原因,又是利于改性处理的优势所在。在淀粉的诸多羟基中,伯醇羟基为支链羟基,其他位置的羟基则均与主体环结构相连,因而伯醇羟基具有更高的活性,在改性过程中更容易发生反应^[9]。近年来的金属离子配合物理论,如 Pb-BHA 捕收剂^[20]和 Ca-油酸捕收剂^[21]等,为提高浮选药剂的选择性提供了一种新方法。在金属离子配位化合物中,配位金属离子起着重要作用^[22]。而有关金属离子对淀粉的改性,仅仅局限在赤铁矿和石英的分离^[23],在白钨矿与微细粒方解石浮选分离中的作用机理及相关的应用还未见报

道。本研究在此基础上,设计开发了 Al-淀粉配合物,剖析了配合物的分子结构及浮选效果,研究了该抑制剂对微细粒级方解石的选择性抑制效果及作用机理。

2 实验材料及方法

2.1 实验样品

实验所用的白钨矿和方解石单矿物购买于广州市花都区花东叶氏石头标本商行,白钨矿单矿物破碎、磨矿至 $-38\ \mu\text{m}$,方解石则破碎、磨矿至 $-19\ \mu\text{m}$ 。细粒级白钨矿、方解石的平均粒径分别为 $15.304\ \mu\text{m}$ 、 $7.627\ \mu\text{m}$,累积含量 80% 的粒径分别是 $24.446\ \mu\text{m}$ 、 $11.092\ \mu\text{m}$ 。图 1 为白钨矿和方解石的 XRD 图谱,其结果表明两矿物的纯度均大于 97%。

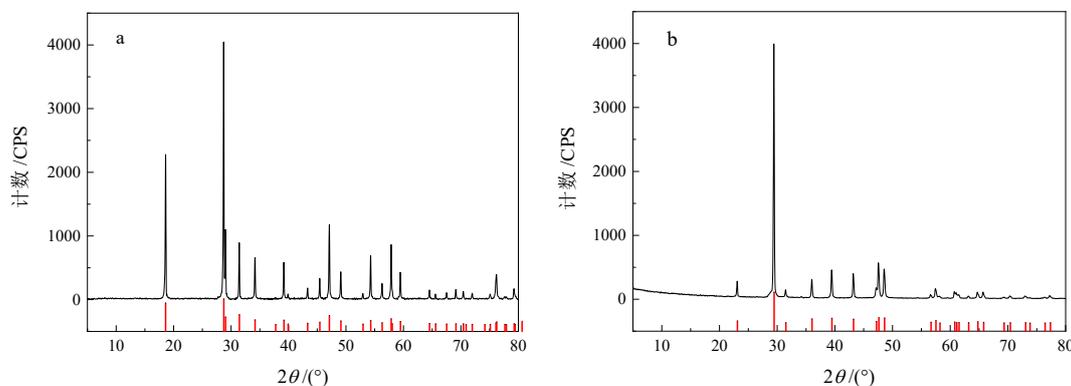


图 1 单矿物 X 射线衍射分析结果(a—白钨矿;b—方解石)
Fig. 1 X-ray diffraction analysis of pure minerals (a: scheelite; b: calcite)

实验所用的实际矿石为湖南某多金属难选钨矿石,该实际矿石主要组成矿物含量如表 1 所示,实际矿石中白钨矿和方解石的 MLA 图谱如图 2 所示。结果表明,钨矿物(白钨矿与黑钨矿)的总含量为 0.33%,脉石矿物以方解石、石榴石为主。采用 Pb-BHA 捕收剂配合盐化水玻璃($\text{Al-Na}_2\text{SiO}_3$),可以在精选段有效地实现钨与硅酸盐矿物的浮选分离。而方解石粒度细、嵌布连生复杂且易泥化,因而该矿石浮选的关键在于微细粒方解石的抑制。

表 1 主要矿物组成及含量分析结果

Table 1 Analysis results of main mineral composition and content

矿物	含量/%	矿物	含量/%
白钨矿	0.23	石英	9.83
黑钨矿	0.10	石榴石	28.44
锡石	0.13	长石	11.45
绿泥石	1.46	云母	7.50
萤石	17.33	其他	8.05
黄铁矿	1.76	—	—
方解石	13.72	合计	100.00

2.2 实验药剂

实验所用的药剂信息如表 2 所示。分析纯的可溶性淀粉与氢氧化钠按照 5 : 1 质量比,加入去离子水中,在恒温加热磁力搅拌器中 $90\ ^\circ\text{C}$ 水浴加热并搅拌 45 min,从而制得实验所用的苛化淀粉。制得的苛化淀粉与分析纯的硫酸铝,按照实验所需的不同质量比混合,在常温下搅拌 20 min,从而得到所需的 Al-淀粉。

2.3 浮选实验

2.3.1 单矿物实验

单矿物实验所用设备为 XFG II 型实验室挂槽式浮选机(吉林省探矿机械厂),浮选槽规格为 40 mL,转速为 1 650 r/min,浮选温度为 $25\ ^\circ\text{C}$ 。单矿物实验每次称取 2.0 g 单矿物,加入 35 mL 去离子水中制成浮选矿浆,依次加入抑制剂(Al-淀粉)、捕收剂(Pb 与 BHA 摩尔比 1 : 1 的 Pb-BHA 配合物)、pH 调整剂(NaOH)、起泡剂(松油醇)。除去起泡剂搅拌时间为 1 min 外,其他药剂加入后均搅拌 3 min。药剂充分作用后,每

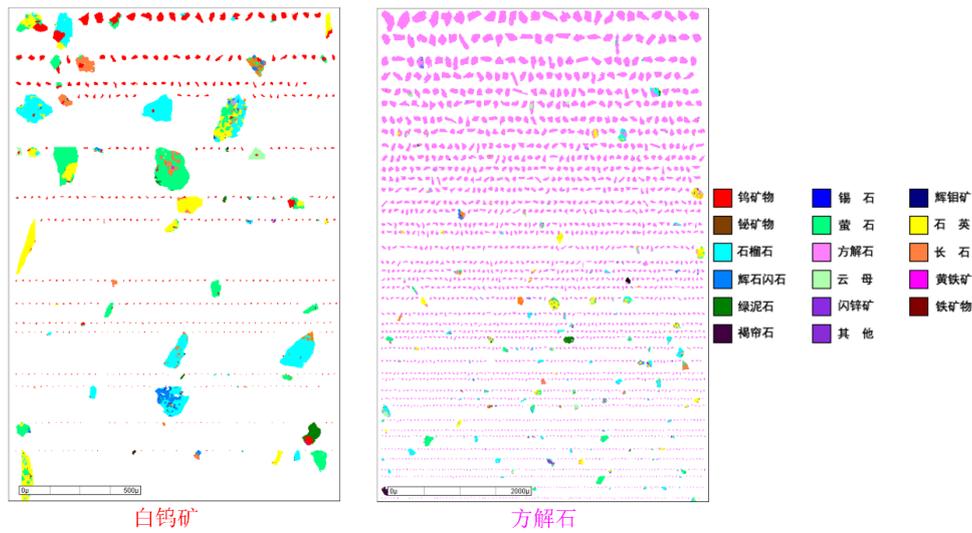


图 2 实际矿石中白钨矿、方解石的 MLA 彩图
Fig. 2 MLA color map of scheelite and calcite in actual ore

表 2 实验所用药剂

Table 2 Reagents used in experiments

药剂名称	主要成分	等级	生产厂家
氢氧化钠 (粒状)	NaOH	分析纯	天津恒兴化学试剂制造有限公司
苯甲羟胺酸	C ₇ H ₇ NO ₂	分析纯	上海梯希爱化成工业发展有限公司
硝酸铅	Pb(NO ₃) ₂	分析纯	西陇化工股份有限公司
硫酸铝	Al ₂ (SO ₄) ₃	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
可溶性淀粉	(C ₆ H ₁₀ O ₅) _n	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
松油醇	C ₁₀ H ₁₈ O	分析纯	上海麦克林生化科技有限公司
BHA	C ₇ H ₇ NO ₂	工业级	广州明特化工制药厂
硝酸铅	Pb(NO ₃) ₂	工业级	株洲选矿药剂厂
硫酸铝	Al ₂ (SO ₄) ₃	工业级	长沙化工一厂
水玻璃	Na ₂ O·mSiO ₂	工业级	长沙化工一厂

隔 6 s 刮一板, 刮泡过程持续 3 min, 共计 30 板。将刮出的泡沫精矿产品及浮选槽中的尾矿产品分别收集、过滤, 在 60 °C 下烘干、称重。按照公式(1)计算相应的回收率^[24]:

$$\varepsilon = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \times 100\% \quad (1)$$

式中: ε —精矿回收率, %;

m_1 —精矿产品的质量, g;

m_2 —尾矿产品的质量, g。

2.3.2 实际矿石实验

实际矿石实验所使用的设备型号为 XFD IV 型实验室单槽式浮选机(吉林省探矿机械厂), 分别使用 3 L、1.5 L、0.75 L 及 0.5 L 浮选槽及其对应的浮选机。固定转速为 1900 r/min, 浮选温度为 20~25 °C。条件实验选用 0.5 L 浮选机; 开路实验粗选选用 1.5 L 或 3.0 L 浮选机, 精一选用 0.75 L 的浮选机, 精二、精三及后续精选选用 0.5 L 的浮选机。浮选产品收集后烘干、称重、化验, 并按照公式(2)计算回收率:

$$\varepsilon_j = \frac{m\beta_j}{m_{\text{总}}\beta_{\text{总}}} \times 100\% \quad (2)$$

式中: ε_j —浮选环节中第 j 种成分的回收率, %;

m 、 $m_{\text{总}}$ —浮选环节的精矿质量、原矿总质量, g;

β_j 、 $\beta_{\text{总}}$ —浮选环节精矿中第 j 种成分的品位、原矿品位, %。

2.4 Zeta 电位分析

Zeta 电位测试选用 Mal ZEN3690/Nano ZS90 型(英国马尔文仪器有限公司)电位测试仪, 测试温度为 25 °C。预先在玛瑙三头研磨机上细磨待测样品至 $-2 \mu\text{m}$, 并预先配制 10 mmol/L 的 KNO₃ 溶液作为电解质溶液。每次测量称取 20 mg 已预处理好的待测样品, 加入 40 mL 电解质溶液中, 磁力搅拌器搅拌 1 min, 按照单矿物浮选的流程加入相应的药剂并调节 pH 值。充分反应后静置 10 min, 取上清液注入 Malvern Zetasizer 样品池中, 在 Zetasizer Nano 软件中选定待测样品参数、分散剂类型及样品池类型并进行测试。每个样品测

量 3 次,记录相应的 Zeta 电位值后取平均值^[25]。

2.5 红外光谱分析

红外光谱测试选用 NEXUS-670 型(美国 Nicolet 公司)傅立叶红外光谱仪,测试方法为漫反射法,测试范围为波长 400~4 000 cm^{-1} 。待测样品的制备方法为:测试样品经玛瑙研钵研磨至粒度 < 2 μm 后,按照单矿物浮选的方法,称取 1.0 g 合格粒度的单矿物加入 40 mL 去离子水中,搅拌均匀后加入相应的药剂充分作用 20 min,然后将样品过滤,洗涤 3 次后在 40 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥。待测样品的测试方法:称取待测样品 0.1 g,均匀地洒在漫反射专用样品台上,置入仪器内进行红外光谱测试,并记录相应的实验数据,每次实验重复三次。

2.6 X 射线光电子能谱分析

X 射线光电子能谱测试在 K-Alpha 1063 型(Thermo Fisher Scientific)XPS 能谱仪上进行测试。待测样品的制备及测试方法:测试样品为单矿物浮选实验用的白钨矿、方解石单矿物,按照单矿物浮选的方法,称取 2.0 g 单矿物加入 40 mL 去离子水中,搅拌后加入相应的浮选药剂并充分反应 30 min,然后用漏斗边过滤边冲洗,洗涤 5 次后在真空干燥箱中 40 $^{\circ}\text{C}$ 低温干燥。每次取 0.5 g 样品进行测试,测试结果在 XPS Peak 41 软件上进行分峰、拟合等分析^[26]。

2.7 团簇模型计算

团簇模型通过 Gaussview 6.0 软件建立,并通过 Gaussian 09 D.01 版本进行模型优化处理。所有的计算均依据 B3LYP 密度泛函模型、采用 DFT 方法进行量子化学计算。其中, H、C 和 O 等轻原子采用了 aug-cc-pvdz 的全电子基集,而 Al 原子采用了具有相对有效核势的 aug-cc-pvdz-pp 基集。此外,为了充分考虑溶剂化的影响,采用 SMD 连续溶剂化模型,以水为溶

剂来考虑溶剂化效应^[27]。几何优化中,最大力、均方根力、最大位移和均方根位移的收敛公差分别设置为 4.5×10^{-4} 、 3.0×10^{-4} 、 1.8×10^{-3} 和 1.2×10^{-3} ,以保证在后续的频率分析中,优化后的结构均没有出现虚频。通过团簇模型计算,得到淀粉单分子及其金属离子整合配位的最佳结构^[28]。

3 实验结果与讨论

3.1 药剂分子的合成及产物表征

淀粉的化学式为 $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$,其单分子为葡萄糖分子。主体为含 O 的六元环,每个 C 结合一个羟基(-OH),支链为 $-\text{CH}_2\text{OH}$,这使得淀粉在特定条件下具有类似于醇类有机物的化学性质。淀粉具有“五碳一氧”的环状结构,这部分环状结构较为稳定,一般情况下不会发生反应。环结构中碳原子之间连接的羟基(-OH),受环状结构的影响,性质不活泼。只有伯醇基支链($-\text{CH}_2\text{OH}$)中的羟基,受环状结构影响小,性质较为活泼。在碱性条件下,淀粉支链中的羟基可以与 NaOH 反应,生成 $-\text{CH}_2\text{O}-\text{Na}$ 。由于含钠盐在水溶液中易离解出钠离子,在外加与淀粉单分子摩尔比为 1 : 1 的铝离子作用下,与氧连接的 Na^+ 被替代为 Al^{3+} ,生成 $-\text{CH}_2\text{O}-\text{Al}^{3+}$ 基团,反应如图 3 所示。

淀粉单分子结构存在反式结构与顺式结构两种,其主要差别在于 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 支链中羟基的位置。图 4a 为淀粉单分子的反式结构,其不同的 O 原子具有不同的带电子能力,支链羟基中的 O_6 原子 NPA 荷电最大,电荷值为 -0.821;“五碳一氧”环结构中的 O_5 原子 NPA 荷电最小,其值为 -0.548。这一结果表明,淀粉单分子的 O_6 原子的活性最高,而 O_5 原子的活性最差。淀粉单分子的顺式结构的电荷分布也有类似的结果,如图 3-b 所示。 O_1 、 O_2 、 O_3 、 O_4 、 O_5 、 O_6 的 NPA 电荷分别为 -0.803、-0.807、-0.804、-0.791、-0.655、-0.815。由此可知,支链羟基的 O_6 原子是淀粉单分子结构中的

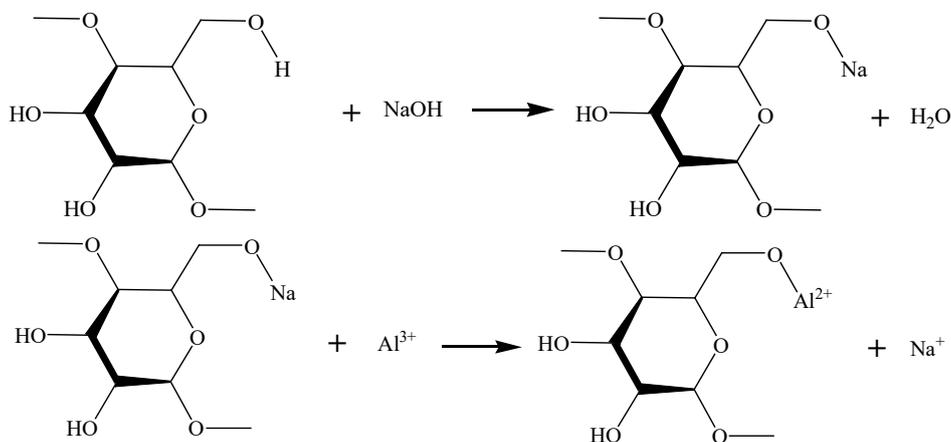


图 3 Al-淀粉分子的合成反应
Fig. 3 Synthetic reaction of Al-starch

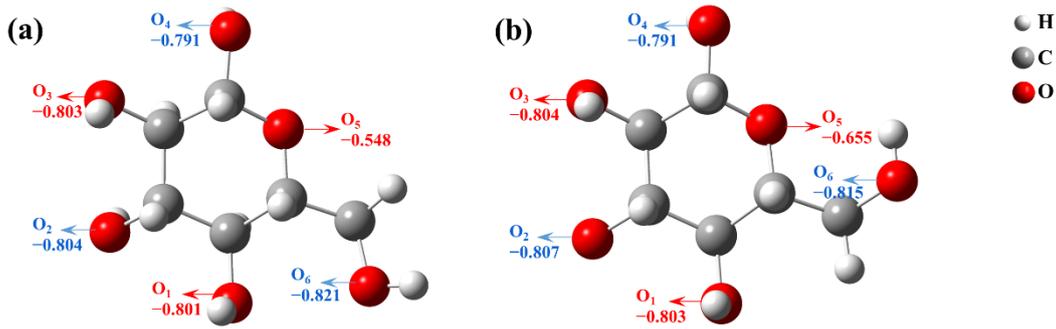


图 4 淀粉单分子的 NPA 电荷分布(a—反式结构; b—顺式结构)

Fig. 4 NPA charge distribution of starch monomolecular optimization structure (a: trans-structure; b: Cis-structure)

活性原子, 在与金属离子的结合过程中可能具有优先权。

铝离子与淀粉的团簇吸附模型如图 5 所示。反式淀粉单分子与 Al³⁺的配合物构型中, O₁-Al-O₆ 螯合配位结构的 Al-O 平均键长最短, 为 1.727 Å(1 Å=0.1 nm); O₄-Al-O₅ 螯合配位构型的平均键长最大, 达到了 1.867 Å。顺式淀粉单分子与 Al³⁺螯合配位不

同构型的平均键长则略有不同。O₁-Al-O₂ 和 O₂-Al-O₃ 构型的平均键长最短, 分别为 1.745 Å和 1.745 Å; O₄-Al-O₅ 螯合配位构型的最长, 平均键长为 1.844 Å。O₁-Al-O₆ 螯合配位构型的键长比其他构型都短, 说明螯合配位过程中反式淀粉分子中的 O₁ 和 O₆ 与 Al³⁺容易成键, O₁-Al-O₆ 结构更具有优势。

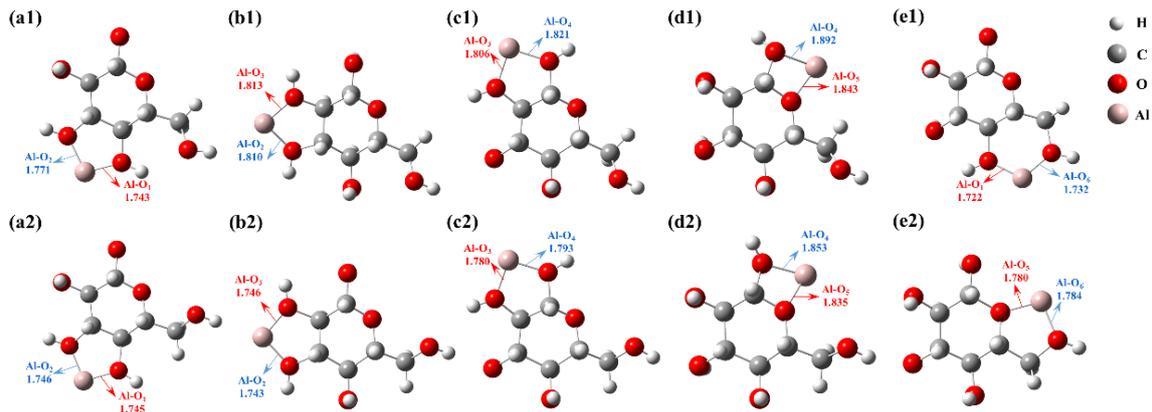


图 5 铝离子与淀粉单分子螯合配位的优化模型(a1~e1—Al³⁺-反式淀粉分子; a2~e2—Al³⁺-顺式淀粉分子)

Fig. 5 Optimal model of the chelation of aluminum ions and starch molecules (a1 ~ e1—Al³⁺-trans starch molecules; a2 ~ e2—Al³⁺-cis starch molecules)

铝离子与淀粉螯合配位后产生了特定的金属基团, 通过红外光谱对特征峰的变化进行了表征, 结果如图 6 所示。结果表明, 与铝离子螯合后, 淀粉的 C-H 变形振动吸收区峰由 646.05 cm⁻¹、717.40 cm⁻¹ 和 759.83 cm⁻¹ 分别偏移至 668.25 cm⁻¹、739.61 cm⁻¹ 和 782.04 cm⁻¹, O-H 面外变形振动吸收峰由 862.04 cm⁻¹ 和 931.46 cm⁻¹ 分别偏移至 884.24 cm⁻¹ 和 953.67 cm⁻¹, C-O、C-OH 和 C-O-C 拉伸振动吸收峰分别由 1 074.17 cm⁻¹、1 143.60 cm⁻¹、1 240.03 cm⁻¹ 和 1 342.24 cm⁻¹ 分别偏移至 1 096.39 cm⁻¹、1 165.81 cm⁻¹、1 262.23 cm⁻¹ 和 1 364.45 cm⁻¹, C=O 变角区和 C-H 不对称拉伸区振动吸收峰由 1 645.01 cm⁻¹ 和 2 923.60 cm⁻¹ 分别偏移至 1 667.22 cm⁻¹ 和 2 849.39 cm⁻¹, 游离的 O-H 拉伸振动吸收峰由 3 345.95 cm⁻¹ 分别偏移至 3 246.66 cm⁻¹。更重要的是, 在 3 518.58 cm⁻¹ 波长处出现了缔合的 O-H 拉

伸振动吸收峰, 对应羟基与金属离子反应生成的 -O-Al 官能团。

这一结果表明, 金属铝离子与淀粉反式结构的 O₁ 和 O₆, 通过螯合配位作用形成稳定的 Al-淀粉单分子, 生成了新的 -O-Al 官能团, 这一官能团是提升抑制剂选择性的关键。

3.2 药剂的作用效果

3.2.1 单矿物浮选

细粒级白钨矿和方解石在 Pb-BHA 作用下的浮选行为如图 7 所示。无论是白钨矿还是方解石, 其回收率随着 pH 的增大, 呈现出先增大后减小的变化趋势。更重要的是, 在整个浮选 pH 区间内, 方解石的回收率始终高于白钨矿, 但二者相差不大, 说明在不添

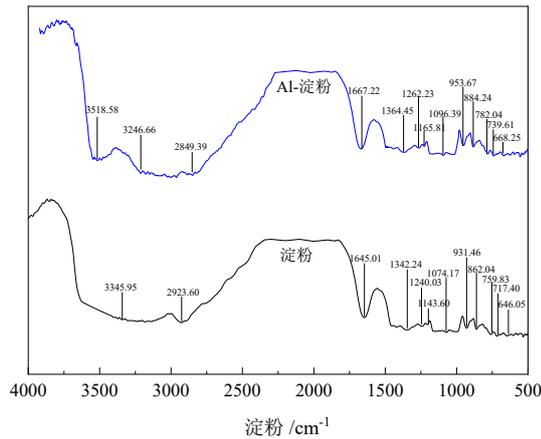


图6 淀粉和Al-淀粉红外特征峰的变化
Fig. 6 Change of FTIR characteristic peaks of starch and Al-starch

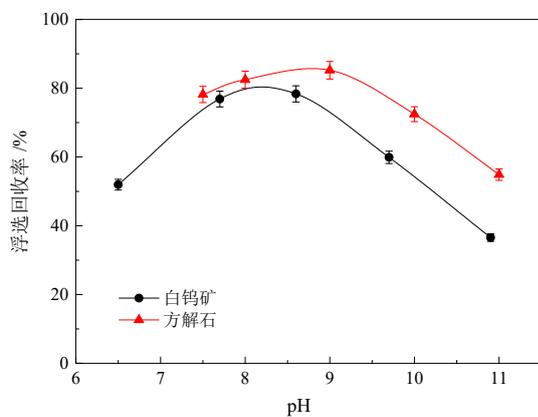


图7 Pb-BHA 捕收剂体系下细粒级白钨矿与方解石的浮选回收率 ($c(\text{Pb-BHA}) = 1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $c(\text{松油醇}) = 12.5 \mu\text{L/L}$)
Fig. 7 Flotation behaviors of scheelite and calcite under Pb-BHA collector system

加抑制剂的前提下,两种矿物的浮选分离难以实现。不同质量比的Al-淀粉(固定苛化淀粉用量,改变铝离子用量)对白钨矿和方解石浮选的影响如图8所示。单一淀粉的选择性较差,对白钨矿和方解石均会

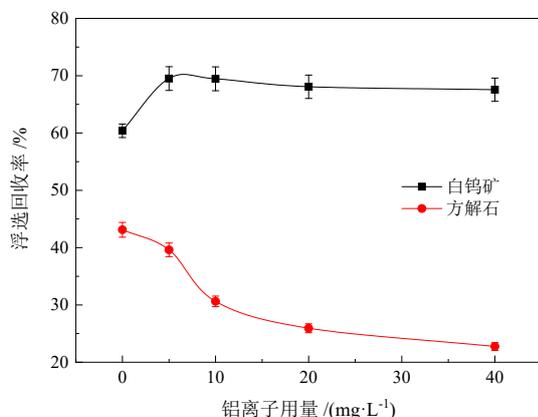


图8 不同质量比的Al-淀粉对白钨矿和方解石单矿物浮选的影响 ($\text{pH} = 8.5$, $c(\text{淀粉}) = 10 \text{ mg/L}$, $c(\text{Pb-BHA}) = 1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $c(\text{松油醇}) = 12.5 \mu\text{L/L}$)
Fig. 8 Effect of Al-starch with different mass ratio on scheelite and calcite.

产生抑制作用。相比于苛化淀粉,Al-淀粉的选择性及抑制效果明显提升。质量比为1:2的Al-淀粉(5 mg/L的铝离子与10 mg/L的淀粉反应制得),加入后白钨矿的回收率可达69.50%,且Al-淀粉质量比的增大基本不会影响白钨矿的回收率。方解石回收率的变化则明显不同,随着Al-淀粉质量比的增大,方解石的回收率由不加铝离子时的43.11%持续下降至22.74%。结果表明,Al-淀粉配合物的选择性明显优于单一苛化淀粉,可以选择性抑制方解石而不影响白钨矿。

3.2.2 实际矿石浮选

在单矿物实验的基础上,开展实际矿石实验研究,最终确定如图9所示的闭路实验流程,实验结果见表3。由结果可知,不加抑制剂时精矿 WO_3 品位为31.44%、回收率为64.81%;加入Al-淀粉配合物后精矿 WO_3 品位为40.51%、回收率为61.52%。同时,精矿中方解石含量由16%减少至5%以下。这一结果表明,相同闭路实验流程下,加入Al-淀粉配合物可以显著减少精矿中方解石含量、提升精矿 WO_3 品位,实现浮选指标的大幅度提高。

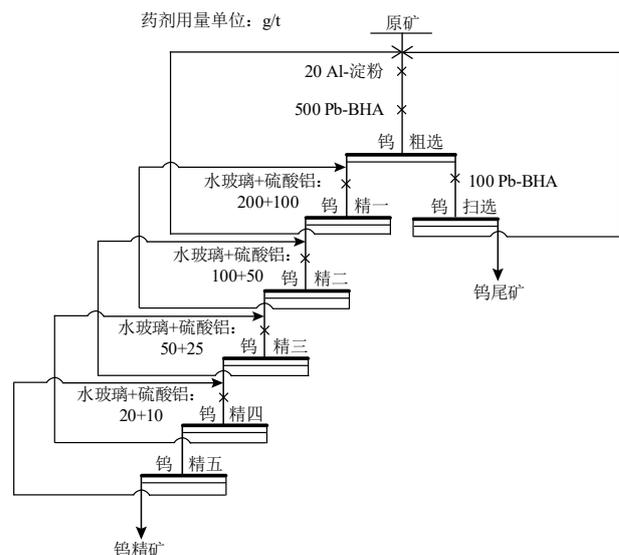


图9 Al-淀粉配合物闭路实验流程
Fig. 9 Flowsheet of closed-circuit experiment of Al-starch complexes

3.3 药剂的抑制机理

3.3.1 Zeta 电位分析

苛化淀粉的Zeta电位如图10a所示,这一抑制剂的电位在整个测试区域内始终低于-15 mV,且随着pH的增大而减小。铝离子与淀粉反应生成的配合物,其Zeta电位大于苛化淀粉,增大幅度达到10~15 mV。

图10b为不同抑制剂处理前后白钨矿表面Zeta

表 3 闭路实验结果

Table 3 Result of closed-circuit experiment

实验变量	产品	产率/%	WO ₃ 品位/%	WO ₃ 回收率/%
不加抑制剂	钨精矿	0.60	31.44	64.81
	钨尾矿	99.40	0.10	35.19
	合计	100.00	0.29	100.00
加入 20 g/t Al-淀粉	钨精矿	0.44	40.1	61.52
	钨尾矿	99.56	0.11	38.48
	合计	100.00	0.29	100.00

电位的变化。未经处理的白钨矿 Zeta 电位介于苛化淀粉和 Al-淀粉两种抑制剂之间。白钨矿的 Zeta 电位在 pH 为 7.0 时达到 -8.2 mV, 且随着 pH 的增加而减小; 在 pH 为 11.0 时达到 -25 mV。苛化淀粉处理后, Zeta 电位减小 2~3 mV, 说明苛化淀粉在白钨矿表面发生

弱吸附作用。不同的是, Al-淀粉处理后白钨矿的 Zeta 电位保持不变, 说明 Al-淀粉没有吸附在白钨矿表面。

方解石表面 Zeta 电位的变化如图 10c 所示。未经处理的方解石 Zeta 电位高于苛化淀粉和 Al-淀粉, 并随着 pH 的增加呈下降趋势。方解石的等电点 (IEP) 在 8.8~9.3 之间。苛化淀粉处理后, 方解石的 Zeta 电位在 pH 8.0~11.0 时完全变为负值, 降低幅度可以达到 8~10 mV。方解石的 Zeta 电位在 Al-淀粉处理时也荷负电, 降低幅度为 7~9 mV, 略小于苛化淀粉处理时。这一结果表明, 苛化淀粉和 Al-淀粉都能吸附在方解石表面降低其表面电荷, 但 Al-淀粉对白钨矿的表面电荷影响不大, 而苛化淀粉能显著改变白钨矿的表面电荷。

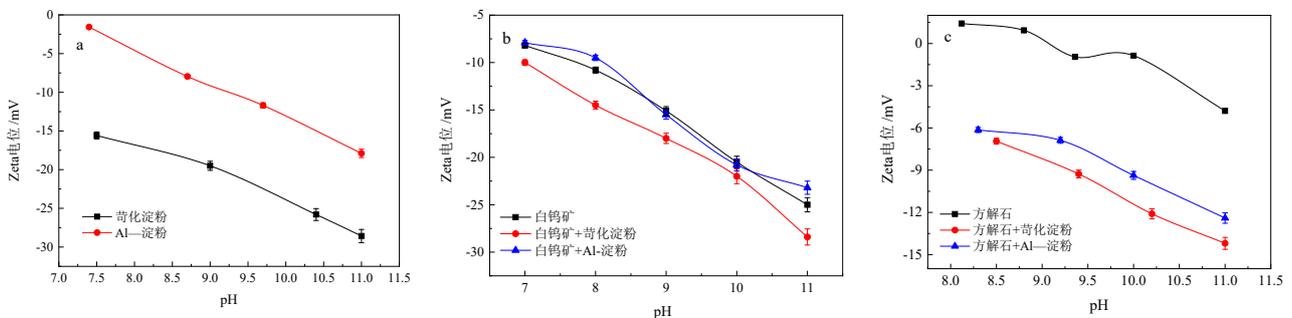


图 10 抑制剂(a)及其对白钨矿(b)和方解石(c) Zeta 电位的影响
Fig. 10 Zeta potential of depressants (a), scheelite (b) and calcite (c)

3.3.2 XPS 分析

XPS 分析结果如表 4 所示, 方解石未处理表面存在 Ca、O 和 C 三种原子, 其含量分别为 18.96%、49.29% 和 31.75%。苛化淀粉与方解石表面反应后, O 的原子含量增大 0.43 百分点, Ca 的原子含量减少 0.53 百分点。尽管 Al-淀粉处理后方解石原子浓度的变化与苛化淀粉类似, 但该抑制剂作用时的影响更大。经过 Al-淀粉处理后, 方解石 O 的原子含量增加 1.92 百分点、Ca 的原子含量减小 1.64 百分点。更重要的是, 方解石表面出现 Al 原子, 其含量达到 1.69%。结果表明苛化淀粉通过羟基、Al-淀粉通过特定的 Al 原子, 作

表 4 不同条件下方解石和白钨矿的原子含量变化

Table 4 Atomic content of calcite and scheelite with different treatment

元素	C/%	O/%	Ca/%	W/%	Al/%
方解石	31.75	49.29	18.96	-	0
方解石+苛化淀粉	31.85	49.72	18.43	-	0
方解石+Al-淀粉	29.78	51.21	17.32	-	1.69
白钨矿	20.47	50.16	15.53	13.83	0
白钨矿+苛化淀粉	21.69	52.91	13.48	11.92	0
白钨矿+Al-淀粉	20.50	50.23	15.28	13.90	0.09

用在方解石的表面。

白钨矿表面初始特征原子主要是 Ca、O 和 W, 而 C 原子是测试背景造成的。苛化淀粉处理后 C 和 O 的原子浓度分别增加 1.22 百分点和 2.75 百分点, 而 Al-淀粉作用时白钨矿的特征原子浓度变化幅度较小, 说明苛化淀粉可以在白钨矿表面发生吸附, 而 Al-淀粉未在白钨矿发生作用。

苛化淀粉和 Al-淀粉的 XPS 总能谱如图 11a 所示。苛化淀粉的 C 1s 和 O 1s 能谱分别为 285.19 eV 和 532.19 eV, Na 1s 的特征原子出现在 1071.19 eV 的结合能处。类似地, Al-淀粉在相同的结合能下出现了 C 1s、O 1s 和 Na 1s 的特征峰, 但 Na 1s 峰的相对强度明显降低。同时, 在结合能为 75.09 eV 处出现了一个较强的峰, 即 Al 原子的特征峰。

方解石的初始能谱如图 11b 所示, 主要包括 C 1s、Ca 2p 和 O 1s 的特征峰。苛化淀粉处理后, 方解石表面在结合能 1071.19 eV 处出现了 Na 1s 原子峰。同样地, Al-淀粉处理后, 方解石表面也检测到 1071.19 eV 结合能处的 Na 1s 原子峰, 这一峰的相对强度弱于苛化淀粉处理时。更重要的是, 在结合能为 75.09 eV 时出现了一个新的 Al 原子峰。这些特征原子峰进一步证实了 Al-淀粉和苛化淀粉均在方解石表面发生了化学吸附。

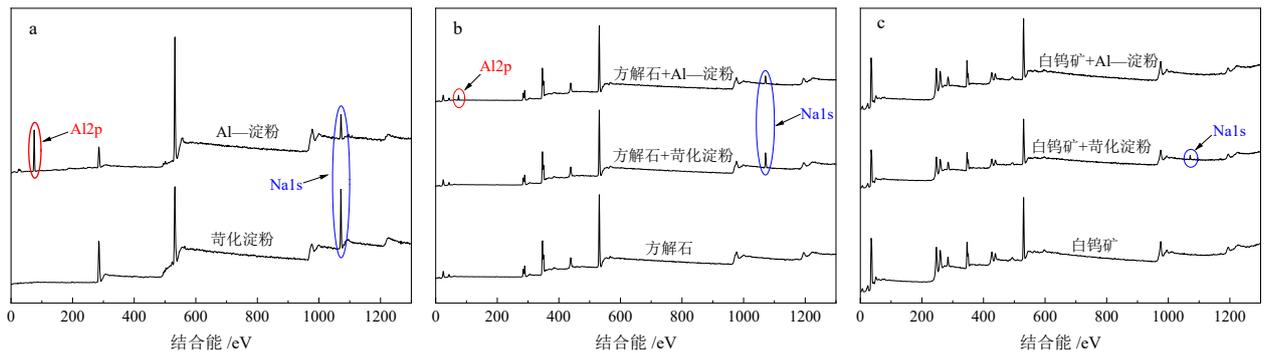


图 11 抑制剂(a)、方解石(b)和白钨矿(c)的 XPS 总能谱
Fig. 11 XPS energy spectrum of reagents (a), calcite (b) and scheelite (c)

白钨矿表面特征原子总能谱如图 11c 所示。白钨矿的初始能谱包括 Ca 2p、W 4f 和 O 1s 的峰,其在苛化淀粉和 Al-淀粉处理后的特征原子总能谱则发生不同的变化。在苛化淀粉处理时,Na 1s 峰出现在结合能 1071.19 eV 处。而当 Al-淀粉处理时,Na 1s 峰和 Al 2p 峰均没有出现在相应的位置。这一结果与白钨矿浮选一致,即苛化淀粉在白钨矿表面发生化学吸附,产生抑制作用,而 Al-淀粉不会在白钨矿表面发生吸附并产生抑制效果。

为了进一步研究不同抑制剂处理前后方解石特征原子的变化,对方解石特征原子对应的峰进行划分拟合,结果如图 12 所示。未处理方解石表面 Ca 原子的 2p_{1/2} 和 2p_{3/2} 峰分别在 346.99 eV 和 350.54 eV 的结合能处出现。O 1s 原子的峰由 532.99 eV 的弱 Ca-O 峰和 531.42 eV 的优势 C-O 峰组成。经苛化淀粉处理后,Ca 原子的 2p_{1/2} 和 2p_{3/2} 峰分别偏移至 346.89 eV 和 350.43 eV,偏移量分别为 0.1 eV 和 0.09 eV。Ca-O 峰由 532.99 eV 偏移至 532.91 eV,偏移量为 0.08 eV;C-O 峰由 531.44 eV 偏移至 531.36 eV,偏移量为 0.06 eV。而当方解石表面与 Al-淀粉作用时,Ca 2p_{1/2} 和 Ca 2p_{3/2} 分别偏移至 346.93 eV 和 350.50 eV,偏移量分别为 0.06 eV 和 0.04 eV。同时,Ca-O 峰和 C-O 峰分别偏移至 532.86 eV 和 531.29 eV,偏移量分别为 0.14 eV 和

0.13 eV。这一结果证实了这两种抑制剂均能改变特征原子峰,苛化淀粉主要通过羟基作用于方解石表面的 Ca 位点,而 Al-淀粉主要通过金属基团作用于方解石表面的 O 位点。

不同抑制剂处理前后白钨矿特征原子的分峰结果如图 13 所示。白钨矿的 Ca 2p 和 O 1s 峰在抑制剂处理后发生的变化明显不同。苛化淀粉处理时白钨矿的 Ca 2p_{1/2} 和 Ca 2p_{3/2} 峰的偏移量分别为 0.08 eV 和 0.09 eV,Ca-O 峰的偏移量为 0.48 eV,说明苛化淀粉主要作用于白钨矿的 Ca 位点。不同于苛化淀粉,Al-淀粉很难在白钨矿表面位点发生吸附,因而 Ca 2p、O 1s 峰则基本不发生偏移。这一结果进一步证明了 Al-淀粉的选择性明显强于苛化淀粉。

4 结论

(1)通过分步取代反应合成了 Al-淀粉抑制剂,并通过团簇模型计算,发现铝离子与淀粉分子反式结构的伯醇基支链 O₆ 及相邻的 O₁ 发生螯合配位反应,生成键长最短的 O₁-Al-O₆ 结构。同时通过红外光谱测试,确定了-O-Al 官能团的生成。

(2)单矿物浮选实验、实际矿石浮选实验均发现,Al-淀粉配合物的选择性优于苛化淀粉,该抑制剂可以选择性抑制微细粒方解石的浮选而不影响白钨矿,因

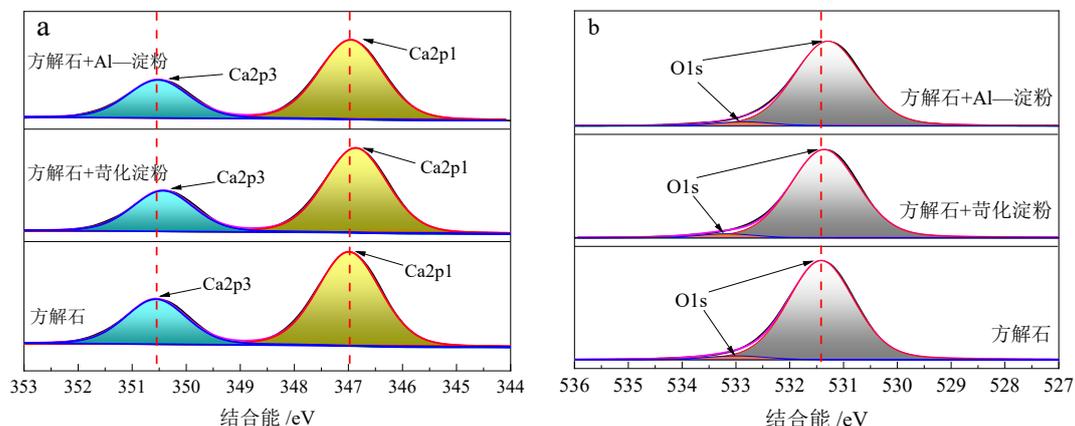


图 12 方解石表面的 Ca2p (a) 和 O1s (b) 能谱
Fig. 12 XPS energy spectrum of Ca2p (a) and O1s (b) on calcite surface

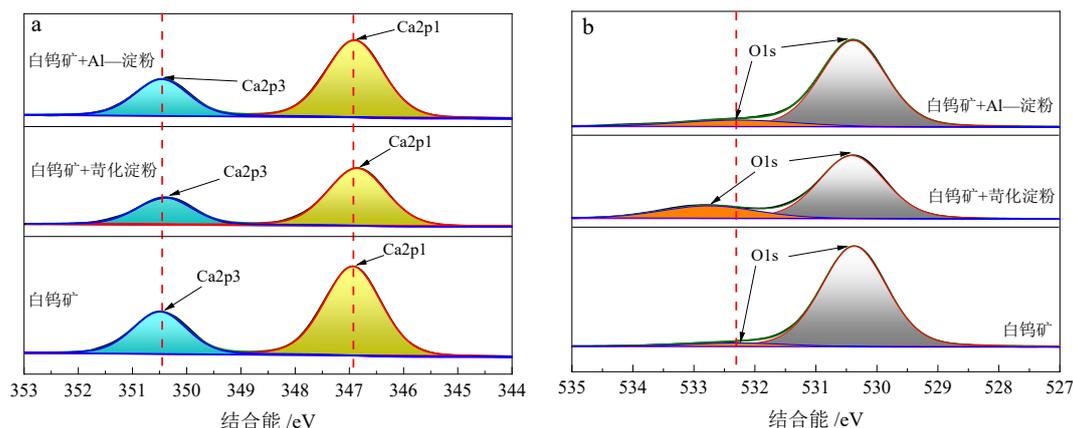


图 13 白钨矿表面的 Ca2p(a)和 O1s(b)能谱

Fig. 13 XPS energy spectrum of Ca2p (a) and O1s (b) on scheelite surface

而可以将精矿 WO_3 品位由 31.44% 提升至 40.51%，实现白钨矿与方解石的浮选分离。

(3)机理分析表明,苛化淀粉通过羟基官能团作用于白钨矿和方解石表面的 Ca 活性位点,改变两矿物的表面电位、特征原子含量及特征峰。而 Al-淀粉通过特有的金属基作用于方解石表面的 O 活性位点,使其表面 O 原子浓度明显增大、表面电位和特征峰产生负偏移,进而抑制方解石的浮选。但是,Al-淀粉不会作用于白钨矿表面的 O 活性位点,因而不会对白钨矿的浮选产生抑制作用。

参考文献:

- [1] SEDDON MARK. 全球钨资源和未来供应[J]. 中国钨业, 2001(Z1): 136-138.
SEDDON MARK. Global tungsten resources and future supply[J]. China Tungsten Industry, 2001(Z1): 136-138.
- [2] 张洪川. 世界钨资源供需形势分析[D]. 北京: 中国地质大学, 2017.
ZHANG H C. World tungsten resource supply and demand situation analysis[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2017.
- [3] 王明燕, 贾木欣, 肖仪武, 等. 中国钨矿资源现状及可持续发展对策[J]. 有色金属工程, 2014, 4(2): 76-80.
WANG M Y, JIA M X, XIAO Y W, et al. Current situation and sustainable development strategy of tungsten mineral resources in China[J]. Non-ferrous Metal Engineering, 2014, 4(2): 76-80.
- [4] WANG X, QIN W, JIAO F, et al. Review of tungsten resource reserves, tungsten concentrate production and tungsten beneficiation technology in China[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2022, 32(7): 2318-2338.
- [5] 宁湘菡. 微细粒白钨矿与含钙脉石矿物浮选分离行为研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2020.
NING X H. Study on flotation separation behavior of fine scheelite from calcium gangue minerals[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2020.
- [6] 罗丽芳. 微细粒白钨矿选择性絮凝行为研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2019.
LUO L F. Study on selective flocculation behavior of fine scheelite[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2019.
- [7] CHEN W, CHEN F, BU X, 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.
- [8] WANG R, WEI Z, HAN H, et al. Fluorite particles as a novel calcite recovery depressant in scheelite flotation using Pb-BHA complexes as collectors[J]. Minerals Engineering, 2019, 132: 84-91.
- [9] WEI Z, HU Y, HAN H, et al. Selective flotation of scheelite from calcite using Al-Na₂SiO₃ polymer as depressant and Pb-BHA complexes as collector[J]. Minerals Engineering, 2018, 120: 29-34.
- [10] HU Y, CHI R, XU Z. Solution chemistry study of salt-type mineral flotation systems: role of inorganic[J]. Dispersants Industrial and Engineering Chemistry Research, 2003, 42(8): 1641-1647.
- [11] LEE H, 卢文光. 形状和表面因素对细粒方解石浮选的影响[J]. 国外金属选矿, 1989(7): 39-43+33.
LEE H, LU W G. Influence of shape and surface factors on flotation of fine calcite[J]. Mineral Processing of Metal Ore Abroad, 1989(7): 39-43+33.
- [12] LEE H, SMITH R W, 王力, 等. 颗粒形状和表面因素对细粒方解石浮选的影响[J]. 国外非金属矿, 1989(3): 12-17.
LEE H, SMITH R W, WANG L, et al. Effect of particle shape and surface factors on flotation of fine calcite. Foreign Non-metallic Ore, 1989(3): 12-17.
- [13] ZHOU W, CHEN H, OU L, et al. Aggregation of ultra-fine scheelite particles induced by hydrodynamic cavitation[J]. International Journal of Mineral Processing, 2016, 157: 236-240.
- [14] CHEN W, FENG Q, ZHANG G, et al. Effect of energy input on flocculation process and flotation performance of fine scheelite using sodium oleate[J]. Minerals Engineering, 2017, 112: 27-35.
- [15] 王建军, 卫召, 韩海生, 等. 钨矿浮选药剂设计与组装[J]. 金属矿山, 2021(6): 26-43.
WANG J J, WEI Z, HAN H S, et al. Design and assembly of flotation reagent for tungsten ore[J]. Metal Mine, 2021(6): 26-43.
- [16] 郑灿辉, 高延民, 谭晓飞, 等. 改性硅酸钠在低品位白钨矿浮选中的应用研究[J]. 中国钨业, 2018, 33(4): 58-61.
DENG C H, GAO Y M, TAN X F, et al. Application of modified sodium silicate in flotation of low grade scheelite[J]. China Tungsten Industry, 2018, 33(4): 58-61.
- [17] 邱廷省, 宋宜富, 邱仙辉, 等. 白钨矿浮选体系中大分子有机抑制剂的抑制性能[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(7): 1527-1534.
QIU T S, SONG Y F, QIU X H, et al. Inhibition performance of macromolecular organic inhibitors in scheelite flotation system[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017, 27(7): 1527-1534.
- [18] HAN H, HU Y, SUN W, et al. Fatty acid flotation versus BHA flotation

- of tungsten minerals and their performance in flotation practice[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2017, 159: 22–29.
- [19] 李彬, 李海普, 张莎莎, 等. 玉米直链淀粉、支链淀粉的分离、表征及浮选应用[J]. *矿产保护与利用*, 2011(5/6): 64–68.
- LI B, LI H P, ZHANG S S, et al. Separation, characterization and flotation application of amylose and amylopectin in maize[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2011(5/6): 64–68.
- [20] WEI Z, SUN W, HU Y, et al. Structures of Pb–BHA complexes adsorbed on scheelite surface[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2019(7): 1–9.
- [21] SUN W, HAN H, SUN W, et al. Novel insights into the role of colloidal calcium dioleate in the flotation of calcium minerals[J]. *Minerals Engineering*, 2022, 175: 107274.
- [22] 孙文娟, 韩海生, 胡岳华, 等. 金属离子配位调控分子组装浮选理论及其研究进展[J]. *中国有色金属学报*, 2020, 30(4): 927–941.
- SUN W J, HAN H S, HU Y H, et al. Research progress in molecular assembly flotation of metal ions[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2020, 30(4): 927–941.
- [23] YUE T, WU X. Depressing iron mineral by metallic-starch complex (MSC) in reverse flotation and its mechanism[J]. *Minerals*, 2018, 8(3): 85.
- [24] WANG R, HAN H, SUN W, et al. Hydrophobic behavior of fluorite surface in strongly alkaline solution and its application in flotation[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 609: 125661.
- [25] WANG R, SUN W, HAN H, et al. Fluorite particles as a novel barite depressant in terms of surface transformation[J]. *Minerals Engineering*, 2021, 166: 106877.
- [26] WANG R, HAN H, SUN W, et al. Slow–release of fluorite and its effect on flotation separation of magnesite from calcite[J]. *Minerals Engineering*, 2022, 185: 107707.
- [27] MARENICH A V, CRAMER C J, TRUHLAR D G. Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2009, 113(18): 6378–6396.
- [28] ZHANG H, XU Z, SUN W, et al. Selective adsorption mechanism of dodecylamine on the hydrated surface of hematite and quartz[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 275: 119137.

Selective Inhibition Behavior and Mechanism of Al–starch Complex on Ultrafine Calcite in Scheelite Flotation

WANG Ruolin^{1,2,3}, HAN Haisheng^{2,3,4}, SUN Wenjuan^{2,3}, SUN Wei^{2,3}, ZHANG Hongliang^{2,3}, CHENG Yongbiao⁵

1. School of Resources and Environmental Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255000, China;

2. School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China;

3. Key Laboratory of Clean and Efficient Utilization of Strategic calcium Mineral Resources in Hunan Province, Central South University, Changsha 410083, China;

4. Technology Research Center of Hunan Province for Comprehensive Utilization of Associated Fluorite and Fluorine Chemical Engineering, Chenzhou 423000, China;

5. Sinochem Lantian Group Co. Ltd, Hangzhou 310023, Zhejiang, China

Abstract: Ultrafine calcite was closely associated with scheelite, and its small volume, light weight, and large specific surface area resulted in difficulty inhibiting, which seriously affected the improvement of tungsten flotation index. In this study, the molecular structure of Al–starch was studied by synthesis reaction, cluster model calculation, and infrared spectrum analysis. The selective inhibition effect of Al–starch was revealed by flotation experiments of single mineral and actual ore, which was also compared with the effect of caustic starch. The selective inhibition effect of Al–starch was revealed by flotation experiments of single mineral and actual ore. The selective inhibition mechanism of Al–starch on fine calcite was analyzed by Zeta potential and X–ray photoelectron spectroscopy. The results confirmed that Al³⁺ was most easily chelated with the O₆ and O₁ of the starch molecule of trans structure to form O₁–Al–O₆ structure with the shortest bond length. Caustic starch could inhibit both scheelite and calcite, while Al–starch could only inhibit the flotation of ultrafine calcite, and increased the grade of WO₃ in tungsten concentrate from 31.44% to 40.51% and realized the flotation separation of scheelite from calcite. The caustic starch made the surface potential of scheelite and calcite shift negatively through hydroxy, and also affected the surface characteristic atoms of Ca and O. Al–starch was selectively chemisorbed on the O site of the anionic group on the surface of calcite through metal group but did not affect the surface of scheelite, which changed the surface charge and characteristic atoms of ultrafine calcite and inhibit its flotation.

Keywords: Al–starch; flotation; ultrafine calcite; scheelite; inhibition mechanism

引用格式: 王若林, 韩海生, 孙文娟, 孙伟, 张洪亮, 程永彪. Al–淀粉配合物对白钨矿浮选中微细粒方解石的选择性抑制行为及机理[J]. *矿产保护与利用*, 2023, 43(5): 1–10.

WANG Ruolin, HAN Haisheng, SUN Wenjuan, SUN Wei, ZHANG Hongliang, CHENG Yongbiao. Selective inhibition behavior and mechanism of Al–starch complex on ultrafine calcite in scheelite flotation[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2023, 43(5): 1–10.