

苛化淀粉对磁铁矿和金云母浮选分离的影响及机理研究

温全宝, 滕青, 杨志超, 郭永杰, 刘生玉

太原理工大学 矿业工程学院, 山西 太原 030024

中图分类号: TD923+.14; TD951.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2020)02-0062-08
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2020.02.009

摘要 以磁铁矿和金云母为研究对象, 探讨在十二胺浮选体系下苛化淀粉对两种矿物浮选分离的影响及其作用机理。以十二胺为捕收剂, 苛化阳离子醚化淀粉(CCES)、苛化羧甲基淀粉钠(CCMS)、苛化糊精(CD)为抑制剂, 对磁铁矿和金云母进行浮选分离试验。采用单矿物浮选试验、Zeta电位分析、吸附量测定、红外光谱分析和人工混合矿浮选分离试验等方法分析苛化淀粉与矿物作用方式。结果表明: 金云母和磁铁矿表面电性差异较小, 十二胺对两种矿物选择性较差; CCES、CD、CCMS均能吸附在磁铁矿和金云母表面, 苛化淀粉与磁铁矿的作用方式主要以化学吸附为主, 同时存在静电吸附和氢键作用; 而与金云母的吸附方式为静电吸附和氢键作用; 三种苛化淀粉对磁铁矿的抑制强度为: CCES > CD > CCMS, 对金云母的抑制效果较差。

关键词 磁铁矿; 金云母; 浮选; 十二胺; 阳离子醚化淀粉; 化学吸附

超纯铁精矿作为生产高纯铁粉、金属化球团、永磁材料的重要原料, 已在化工、粉末冶金、环保和食品保鲜等领域得到广泛应用^[1]。制备超纯磁铁矿原料以磁铁矿为主, 普通磁铁矿经过磁选、重选及磁-重选等工艺分选后往往因夹带有脉石矿物, 导致铁品位达不到工业要求, 需要进一步的加工处理, 目前常用的方法是通过浮选法分离磁铁矿和脉石矿物, 以实现磁铁矿提质的目的^[2-5]。

含铁硅酸盐矿物与磁铁矿的物化性质相近, 浮选时易机械夹带进入精矿产品, 导致磁铁矿品质下降, 如云母类矿物含铁氧化物占比较高, 捕收剂对其与磁铁矿的选择性较差, 往往需要借助抑制剂实现浮选分离的目的^[6]。其中淀粉因其来源广、价格低廉、可生物降解等特点, 受到了广泛青睐^[7]。张国庆比较了5种淀粉对混合磁选精矿的抑制效果, 试验结果表明所有淀粉对赤铁矿都有一定的抑制作用, 糊精对赤铁矿的抑制效果最好。伍垂志等对天然磁铁矿和人工磁铁矿浮选行为进行了研究, 当淀粉用量为16 mg/L时就能够完全抑制人工磁铁矿^[8,9]。随着矿石的性质越来越复杂, 普通淀粉因其流动性差、不易形成稳定的悬浮液等特点已不能满足实际生产要求, 对于天然淀粉改性已

经成为重要的研究方向^[10,11]。常见的改性方法有物理改性和化学改性, 改性后的产品能够满足各行业的生产要求, 如预糊化淀粉、苛化淀粉已在矿井废水处理、赤铁矿浮选脱硅、铜铅硫化矿浮选分离等得到了广泛应用^[12-15]。淀粉及衍生物在矿业中的应用主要是将淀粉糊化制备成溶液作为矿用药剂使用。目前最为常见的处理方法主要有热水糊化和氢氧化钠/钾苛化, 其中对淀粉单独进行热水糊化、氢氧化钠/钾苛化的处理方式在菱铁矿、赤铁矿和石英的浮选分离方面取得了良好的效果, 但是对于淀粉进行热水糊化和氢氧化钠/钾共同处理的方式在矿物浮选中应用的较为少见。研究表明经热水糊化和氢氧化钠/钾共同处理的淀粉在矿物表面的吸附量更高, 矿物表面被大量的淀粉覆盖后导致矿物表面亲水性更强, 进而抑制了矿物的上浮, 实现浮选分离的目的^[16-18]。本文根据变性淀粉带电性、分子量大小选择带有正电基团的阳离子醚化淀粉、带有负电基团的羧甲基淀粉钠和分子量较小的玉米糊精作为抑制剂, 对其进行热水糊化和氢氧化钠苛化共同处理, 研究苛化阳离子醚化淀粉(CCES)、苛化羧甲基淀粉钠(CCMS)和苛化糊精(CD)与矿物的作用机理。

收稿日期: 2019-12-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51604188)

作者简介: 温全宝(1991-), 男, 内蒙古丰镇市人, 硕士研究生, 主要从事矿物加工方面的研究。

通信作者: 杨志超, 博士, 副教授, 从事微生物选矿、矿产资源综合利用研究; E-mail: yangzhichao@tyut.edu.cn。

1 试样和药剂

1.1 矿样

试验所用磁铁矿为湖北大冶磁选精矿产品,金云

母为块状原矿。采用球磨机将矿物破碎至 -0.075 mm,并用 0.075 mm 和 0.038 mm 标准筛对其进行筛分,取 $-0.075 + 0.038$ mm 粒级产品作为浮选入料, -0.038 mm 粒级的产品供 Zeta 电位测试、红外光谱测试使用。磁铁矿和金云母的 X 射线衍射图谱如图 1 所示。

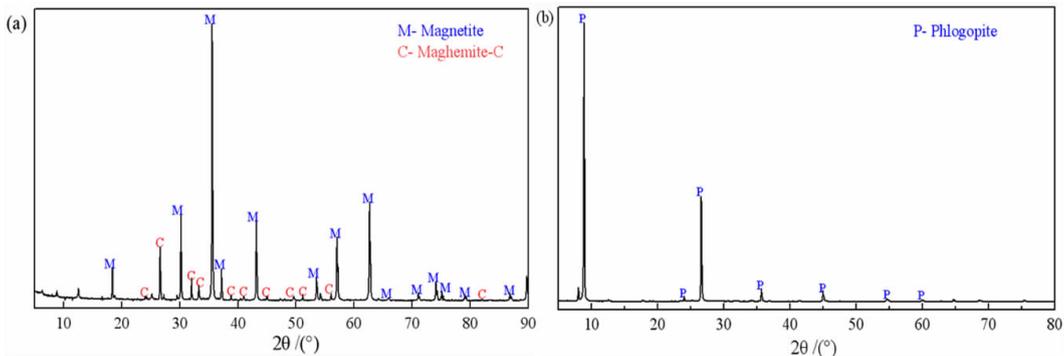


图 1 磁铁矿(a)与金云母(b)的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of magnetite (a) and phlogopite (b)

图 1 所示两种矿样主要成分是磁铁矿和金云母,未见其它矿物衍射峰,表明样品纯度较高,满足试验需求。

人工混合矿按磁铁矿和金云母质量比为 2 : 1 进行混合,试验操作流程和单矿物浮选试验相同,泡沫产品为浮选尾矿,槽内产品为浮选精矿,分别过滤、烘干和称重,测定浮选精矿全铁品位,计算全铁回收率^[19]。

1.2 药剂

主要药剂:十二胺(分子量:185.35 g/mol)、冰醋酸、阳离子醚化淀粉(取代度为 0.025 - 0.03)、玉米糊精(分子量:504.43 g/mol)、羧甲基淀粉(取代度为 0.35 ~ 0.5)均为分析纯。

捕收剂为十二胺醋酸溶液,按十二胺与冰醋酸固液比为 1 : 2,配制成 3 g/L 的十二胺醋酸溶液^[20]。抑制剂为苛化淀粉水溶液,按淀粉与苛性钠质量比为 1 : 1,热水煮沸 20 min,配制成 3 g/L 的苛化淀粉溶液,现配现用^[21,22]。

2 试验方法

2.1 浮选试验

单矿物和人工混合矿浮选试验在 XFG - 变频挂槽浮选机中进行。浮选槽体积为 30 mL,搅拌速度为 2 000 r/min,充气量为 0.08 L/min。试验操作流程为:每次加入 3.0 g 矿样于 30 mL 去离子水中,在室温(20 ± 2 °C)下调浆搅拌 2 min,加入抑制剂并搅拌 1 min,起泡剂、捕收剂每隔 2 min 依次加入,充气刮泡 3 min,泡沫产品和尾矿产品烘干后称重,计算回收率^[21]。

2.2 Zeta 电位测试

Zeta 电位测试采用 JS94H 型微电泳仪。称取

-0.038 mm 粒级的矿样 3.0 g,制成浓度为 1% 的矿浆,超声分散 10 min。每次取 30 mL 矿浆加入浮选槽中,用氢氧化钠/盐酸溶液调整矿浆 pH,搅拌 2 min,加入苛化淀粉,搅拌 5 min 转移到烧杯中,静置吸取上清液用于 Zeta 电位测试,每个样至少测试 3 次,取平均值^[23]。

2.3 吸附量测试

吸附量测试采用苯酚 - 硫酸法,用 721 分光光度计测定吸光度,测试波长为 490 nm。测试前将 3.0 g 矿样和 30 mL 去离子水加入到浮选槽,加入苛化淀粉,调浆 pH 为 11.5,搅拌 5 min,取 4.5 mL 上清液移入离心管,在 3 000 r/min 下离心 5 min,取 2 mL 离心液加入显色剂用于吸光度测试^[24]。

2.4 红外光谱测试

红外光谱测试采用布鲁克 TENSOR 27 红外光谱仪,矿样与溴化钾混合比例为 1 : 100,波长范围为 $400 \sim 4\,000$ cm^{-1} 。在浮选槽内加入 3.0 g 矿样和 100 mg/L 苛化淀粉,调节 pH 为 11.5,搅拌 5 min,抽滤,在 55 °C 真空箱中烘干,供测试使用^[25]。

3 结果与讨论

3.1 单矿物浮选试验

3.1.1 捕收剂用量

在 pH = 6.5 条件下考察十二胺浓度对磁铁矿和金云母可浮性的影响,试验结果如图 2 所示。

由图 2 可知,随着十二胺浓度增加,磁铁矿的回收率升高,当十二胺浓度为 80 mg/L 时,回收率达到了

97.12%,此后随着捕收剂浓度的继续增加,磁铁矿的

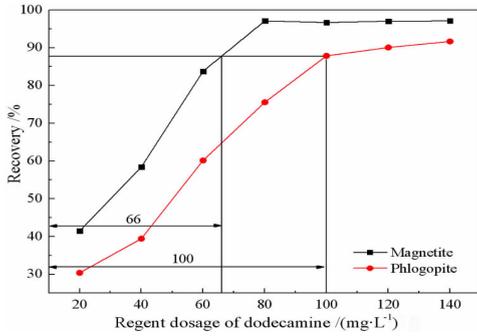


图2 十二胺浓度对磁铁矿、金云母回收率的影响
Fig. 2 Effect of dodecamine concentration on recovery of magnetite and phlogopite

回收率保持不变,表明当十二胺浓度为 80 mg/L 时,其在磁铁矿表面吸附达到饱和。金云母回收率变化规律与磁铁矿相似,当十二胺浓度为 100 mg/L 时,金云母回收率增加缓慢,表明十二胺在金云母表面的吸附趋近于饱和,随后保持不变。当矿浆 pH = 6.5 时,十二胺在矿浆主要以 RNH_3^+ 形式存在,磁铁矿和金云母表面荷负电, RNH_3^+ 与磁铁矿通过静电吸附相互作用,与金

云母通过静电吸附、范德华力和氢键相互作用,同时吸附于矿物表面的十二胺碳氢链尾对水分子产生排斥,使两种矿物由亲水转变为疏水并实现上浮,所以随着十二胺浓度的增加,磁铁矿和金云母回收率也随之增加,当十二胺在两种矿物表面吸附达到饱和后,矿物回收率基本保持不变。比较相同回收率下捕收剂用量可知磁铁矿更易达到吸附饱和状态,如图 2 所示回收率为 87% 时,磁铁矿所需十二胺用量为 66 mg/L,金云母则需 100 mg/L;十二胺对磁铁矿和金云母的吸附能也影响着浮选分离效果,刘安和刘臻分别计算了十二胺与磁铁矿、云母的作用能,表明十二胺更易与磁铁矿作用;以上分析表明磁铁矿更易达到吸附饱和且更易与十二胺相互作用,这给人工混合矿抑制磁铁矿反浮选金云母带来了难度^[26,27]。综上分析可知 pH 为 6.5 的十二胺水相环境中,磁铁矿和金云母都可以上浮,在不加抑制剂的情况下,磁铁矿和金云母很难实现浮选分离。

3.1.2 抑制剂用量

在十二胺用量为 80 mg/L、pH = 6.5 的条件下,分别考察苛化淀粉用量对浮选的影响,试验结果如图 3 所示。

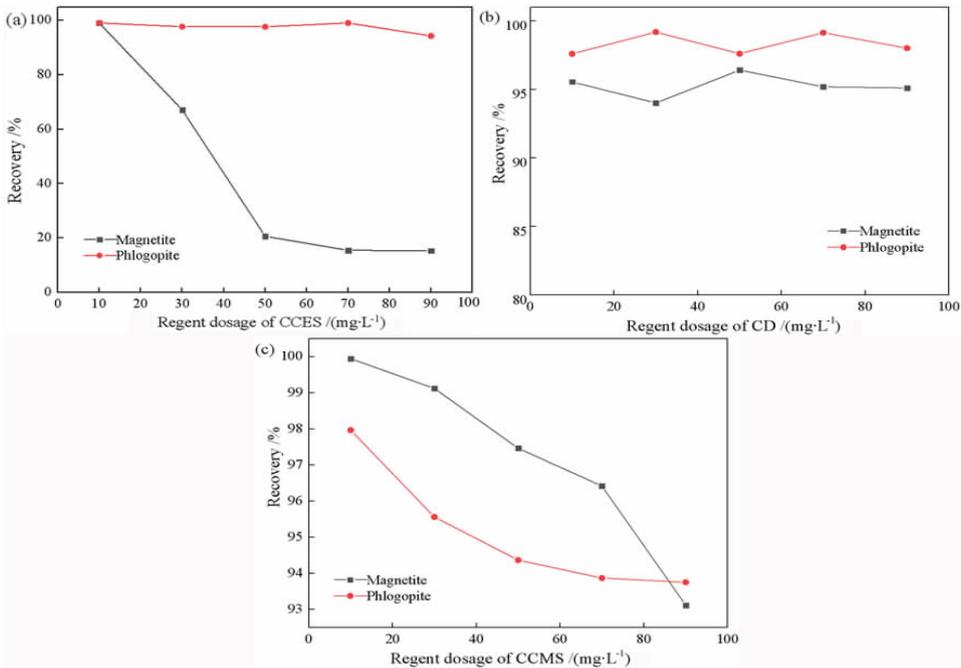


图3 CCES(a)、CD(b)和CCMS(c)浓度对磁铁矿、金云母回收率的影响
Fig. 3 Effect of CCES (a), CD (b) and CCMS (c) concentration on recovery of magnetite and phlogopite

由图 3(a)可知,随着 CCES 浓度增加,磁铁矿回收率由 99.11% 降至 15.37% 并保持较小波动,表明 CCES 能够有效抑制磁铁矿上浮。与磁铁矿相比,金云母的回收率保持在 95% 以上,表明 CCES 对其的抑制效果较弱。矿浆 pH = 6.5 时磁铁矿、金云母荷负电,

CCES 荷正电且可以通过静电力吸附于矿物表面并使其亲水,进而抑制矿物上浮。可能由于 CCES 与两种矿物的作用方式不同,所以十二胺作用下磁铁矿被抑制,金云母却能够上浮。图 3(b)表明随着 CD 浓度的增加,两种矿物回收率保持在 95% 左右。CD 常被用

作氧化矿浮选抑制剂,且与矿物之间主要以化学吸附为主,但是图3(b)所示结果表明随着CD用量的增加,磁铁矿和金云母回收率都保持在95%,表明 $\text{pH} = 6.5$ 不利于CD与两种矿物的作用^[28]。图3(c)所示随着CCMS用量的增加,磁铁矿、金云母回收率逐渐降低,但降低程度有限,可能由于CCMS在两种矿物表面的吸附作用较弱。CCMS属于阴离子型淀粉且荷负电,会排斥与其带有相同电性的矿物,与此同时CCMS链端的含氧极性官能团会与磁铁矿、金云母矿物表面的

定位离子形成氢键,所以会有少量的CCMS吸附于矿物表面,随着CCMS用量的增加,其在两种矿物表面的吸附越来越多,导致十二胺与其作用减弱,回收率降低^[29]。

3.1.3 pH对矿物回收率的影响

在十二胺浓度为80 mg/L、苛化淀粉浓度为50 mg/L的条件下,考察矿浆pH对矿物回收率的影响,试验结果如图4所示。

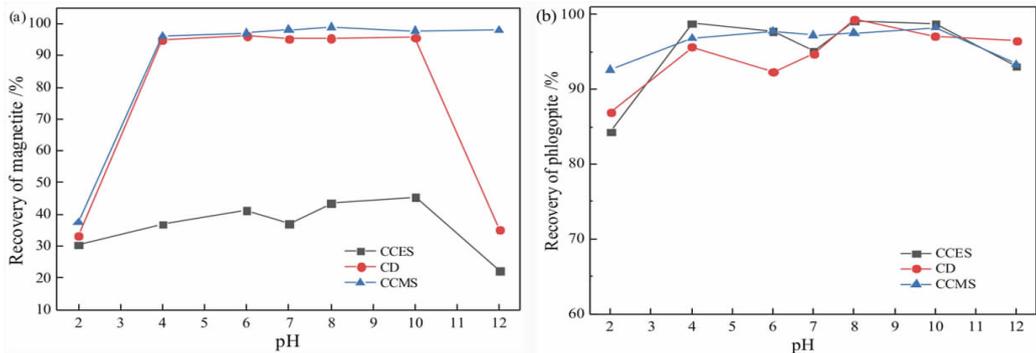


图4 苛化淀粉作用下pH对磁铁矿(a)和金云母(b)回收率的影响

Fig. 4 Effect of pH on recovery of magnetite (a) and phlogopite (b) under the action of causticized starch

由图4(a)可知,CD作用下磁铁矿回收率在矿浆 $\text{pH} = 4 \sim 10$ 保持在95%以上,表明在该pH区间CD对磁铁矿的抑制作用较弱;当矿浆 $\text{pH} < 4$ 时磁铁矿回收率随pH增加而递增, $\text{pH} > 10$ 时随pH增加而递减,表明CD对磁铁矿的抑制作用主要是由矿浆pH决定。CCMS作用下,在 $\text{pH} < 4$ 时磁铁矿的回收率随着矿浆pH的增加而递增,当矿浆 $\text{pH} > 4$ 时磁铁矿回收率基本保持不变,表明酸性条件下CCMS能够抑制磁铁矿的上浮,弱酸及碱性环境对磁铁矿的抑制作用不强。与CD和CCMS相比,CCES在 $\text{pH} = 4 \sim 10$ 时对磁铁矿抑制作用较强;当 $\text{pH} > 10$ 时CCES对磁铁矿的抑制作用随着pH的增加而增强。比较三种苛化淀粉对磁铁矿回收率的影响可知,CCES对磁铁矿抑制作用受到矿浆pH的影响较小,表明CCES可能与磁铁矿发生特性吸附。图4(b)表明随着矿浆pH递增,苛化淀粉作用下金云母回收率由递增到缓慢波动,再缓慢下降。三种苛化淀粉作用下金云母回收率随矿浆pH变化规律相似且彼此相差较小,表明三种苛化淀粉对金云母的选择性抑制作用较弱,同时十二胺可能与苛化淀粉发生竞争吸附,且更易吸附于金云母表面。当矿浆 $\text{pH} < 4$ 时,金云母表面定位离子主要是 H^+ ,会排斥十二胺与其作用,进而使金云母回收率较低;当矿浆 $\text{pH} = 4 \sim 10$ 时,金云母表面主要荷负电,十二胺主要以 RNH_3^+ 形式存在于矿浆中,并与金云母通过静电吸附在一起,此时金云母回收率较高;当矿浆 $\text{pH} > 10$ 时,金云母表面虽然荷负电,但此时矿浆中 RNH_3^+ 含量减少,并出现十二

胺分子沉淀,此时十二胺与金云母相互作用减弱,进而导致回收率降低。以上分析表明矿浆pH对金云母的上浮起着重要的作用且主要是对十二胺捕收效果的影响^[30]。比较图4(a)和图(b)可知当矿浆 $\text{pH} > 10$ 时,CCES和CD作用下,磁铁矿和金云母回收率差异随着矿浆pH的增加而增大且在 $\text{pH} = 12$ 时达到最大,考虑到十二胺在 $\text{pH} > 12$ 时主要以分子状态存在,所以选择矿浆 $\text{pH} = 11.5$ 作为人工混合矿浮选分离的最佳pH。

3.2 Zeta 电位

图5为苛化淀粉作用下矿浆pH与Zeta电位的关系。图5(a)表明,CCES作用下的磁铁矿Zeta电位升高,等电点右移,负电性减弱,导致十二胺与磁铁矿表面电性差异降低,对磁铁矿的捕收作用减弱;同时CCES含带正电基团,十二胺会与吸附在磁铁矿表面的CCES产生排斥作用,降低了十二胺与磁铁矿接触的机会;由于CCES分子同时含有带正、负电荷基团,其中带有正电荷的基团对Zeta电位的变化起主导作用,所以与磁铁矿在去离子水中Zeta电位变化相比,CCES作用下Zeta电位绝对值更低;随着pH的增加,CCES分子中带有负电荷的基团增加,正、负电荷基团此消彼长,磁铁矿Zeta电位逐渐降低,但降低程度有限,通过比较图5(a)中pH为4与10磁铁矿在CCES和去离子作用下Zeta电位差值可证实这一点。CD和CCMS作用下磁铁矿的Zeta电位降低,等电点左移,负电性增加,进而扩大了十二胺与其表面的电性差异,所以在

CD 和 CCMS 作用下,十二胺更易吸附于磁铁矿表面;由于 CCMS 属于大分子淀粉,含有大量带有负电荷的基团,所以对 Zeta 电位的降低作用更强。当 $\text{pH} < 4$ 时,相同 pH 下磁铁矿 Zeta 电位相差较小,此时矿物表面的电性主要由矿浆中阳离子决定的,如溶液中的 H^+ , 苛化淀粉对 Zeta 电位的影响不占主导作用;当 $\text{pH} > 4$ 时随着 pH 的增加,矿浆中阳离子的数量不断下降,苛化淀粉分子上大量带负电的基团暴露出来,如 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 等基团,此时苛化淀粉对表面电位的影响逐渐占主导作用,所以随着 pH 的增加,CD、CC

MS 与磁铁矿表面电位差异扩大,比较磁铁矿在去离子水、CD、CCMS 作用下 Zeta 电位的变化情况可证实这一点。当 $\text{pH} = 2$ 时,磁铁矿 Zeta 电位主要由矿浆中 H^+ 决定,磁铁矿表面呈现正电性,所以磁铁矿会吸附大量的苛化淀粉,阻碍十二胺与磁铁矿作用,导致磁铁矿难以上浮;随着 pH 的增加,磁铁矿 Zeta 电位由正转为负,且负电性越来越大,十二胺对磁铁矿的吸附作用也越来越强。当 $\text{pH} > 10$ 时,矿浆中带有负电荷的基团增多,这些基团与十二胺发生静电吸附,降低了十二胺在磁铁矿表面的吸附,所以磁铁矿回收率下降^[31-33]。

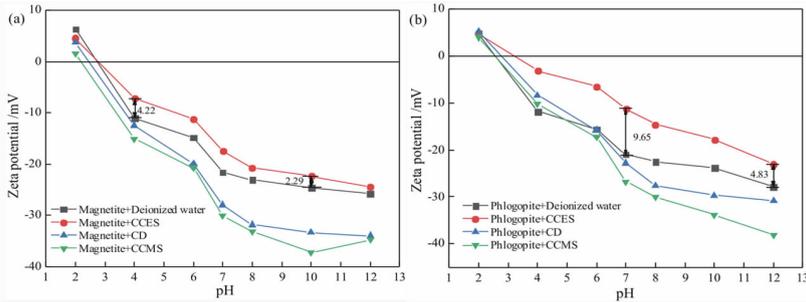


图 5 磁铁矿 Zeta 电位 (a) 和金云母 Zeta 电位 (b)
Fig. 5 Zeta potential of magnetite (a) and phlogopite (b)

由图 5(b)可知,金云母 Zeta 电位随着矿浆 pH 的增加而降低,金云母表面因含硅氧四面体阴离子而在矿浆中带负电;同时金云母表面的 K^+ 易被水溶液中的 H^+ 取代,具有很强的键合羟基的能力,故其表面带有相对恒定的负电荷。带有正电荷的 CCES 吸附在金云母表面,使其 Zeta 电位升高;同时 CCES 含有大量羟基,与金云母表面 H^+ 形成氢键,导致金云母表面吸附大量的 CCES,以上两种作用共同使金云母等电点右移,负电性明显降低。随着 pH 的升高,溶液中游离的 OH^- 中和带正电荷的 CCES,导致 CCES 在金云母表面吸附量减少,对金云母表面电位的影响减弱,比较 pH 为 7 和 10 处 Zeta 电位绝对值的大小可证明这一点;因此当 $\text{pH} > 10$ 时,CCES 作用下的 Zeta 电位降低。比较金云母在去离子水和 CD、CCMS 作用下的 Zeta 电位变化可知,当 $\text{pH} < 6$ 时,金云母 Zeta 电位变化较小,金云母表面电位主要由溶液中 H^+ 决定,带有负电荷的 CD、CCMS 会与游离的 H^+ 结合,降低在金云母表面的吸附;当 $\text{pH} > 6$ 时,随着溶液中 OH^- 浓度的升高,金云母表面电位主要由硅氧四面体阴离子决定,同时金云母表面的 H^+ 具有极强的键合羟基的能力,吸附 CD 和 CCMS,所以金云母 Zeta 电位降低;由于 CD 的聚合度要比 CCMS 低,CCMS 带有更多的负电荷,故 CCMS 对金云母 Zeta 电位的降低更明显。

3.3 吸附量

图 6 为苛化淀粉浓度与吸附量的关系曲线。CCES 在磁铁矿表面的吸附量在低浓度时保持增加,当

浓度超过 30 mg/L 后,吸附速率变缓;浓度达到 70 mg/L 时,吸附量达到最大值,随后降低。与 CD 和 CCMS 相比,CCES 与磁铁矿表面电位差异更大,在磁铁矿表面吸附较多,且在较低浓度即达到吸附饱和。CD 在磁铁矿表面的吸附量随着浓度的升高而增加,当浓度超过 70 mg/L 时,吸附速率变缓;由于 CD 分子量相比 CCES 分子量要小很多,达到吸附饱和需要更高浓度,所以当苛化淀粉浓度超过 70 mg/L 时,磁铁矿对 CD 的吸附量高于 CCES。CCES、CD 在金云母表面的吸附量在较低浓度时保持增加,当苛化淀粉浓度达到 70 mg/L 时,两者在金云母表面的吸附达到了最大值;比较 CCES、CD 在金云母上吸附量大小可知,CCES 在金云母表面的吸附量大于 CD,由图 5(b)分析结果可知,CCES 和金云母带有相反电荷,电性差异较大,同时金云母表面的 H^+ 与羟基可形成氢键,有利于 CCES 的吸附;CD 与金云母表面带有同种电性,其吸附主要依靠

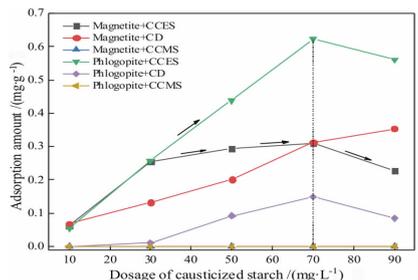


图 6 苛化淀粉浓度与吸附量的关系 ($\text{pH} = 11.5$)
Fig. 6 Relationship between causticized starch concentration and adsorption amount ($\text{pH} = 11.5$)

氢键键合,所以 CCES 在金云母表面吸附量最大。CCMS 在磁铁矿、金云母上的吸附量一直处于很低的水平,可能由于 CCMS 分子太大,无机械力搅拌作用下很快沉降,实测 CCMS 残余量较低。

3.4 红外光谱

图 7 (a) 为苛化淀粉红外光谱图。分析可知 $1\ 024\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 077\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 151\ \text{cm}^{-1}$ 为葡萄糖苷中 C - O - C 伸缩振动吸收峰, $1\ 455\ \text{cm}^{-1}$ 为亚甲基 CH_2 的弯曲振动吸收峰, $1\ 591\ \text{cm}^{-1}$ 为羧酸根 COO^- 反对称伸缩振动吸收峰, $1\ 648\ \text{cm}^{-1}$ 为 C = O 伸缩振动吸收峰, $2\ 850\ \text{cm}^{-1}$ 为多糖基中 CH_2 对称伸缩振动吸收峰, $2\ 920\ \text{cm}^{-1}$ 为多糖基中 CH_2 反对称伸缩振动吸收峰, $3\ 427\ \text{cm}^{-1}$

cm^{-1} 为多糖基中 C - OH 的 OH 伸缩振动吸收峰^[34]。图 7 (b) 苛化淀粉与磁铁矿红外光谱图。分析可知 $571\ \text{cm}^{-1}$ 处的 Fe - O 振动吸收峰向高频漂移至 $574\ \text{cm}^{-1}$, 表明磁铁矿中的 Fe - O 参与吸附作用, 且以化学吸附为主; 在 $1\ 024\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 081\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 153\ \text{cm}^{-1}$ 处发现了葡萄糖苷中的 C - O - C 伸缩振动吸收峰, 其中 $1\ 081\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 153\ \text{cm}^{-1}$ 的峰位是由 $1\ 077\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 151\ \text{cm}^{-1}$ 向高频漂移得到, 这表明 C - O - C 与磁铁矿发生了化学作用; 在 $1\ 455\ \text{cm}^{-1}$ 发现了亚甲基 CH_2 的弯曲振动吸收峰, 此峰是由多糖基中 $1\ 445\ \text{cm}^{-1}$ 处亚甲基 CH_2 向高频漂移得到的; CD 位于 $1\ 591\ \text{cm}^{-1}$ 的 COO^- 反对称伸缩峰消失, 这表明羧酸根 COO^- 参与吸附作用, 与磁铁矿发生化学吸附; $1\ 631\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸

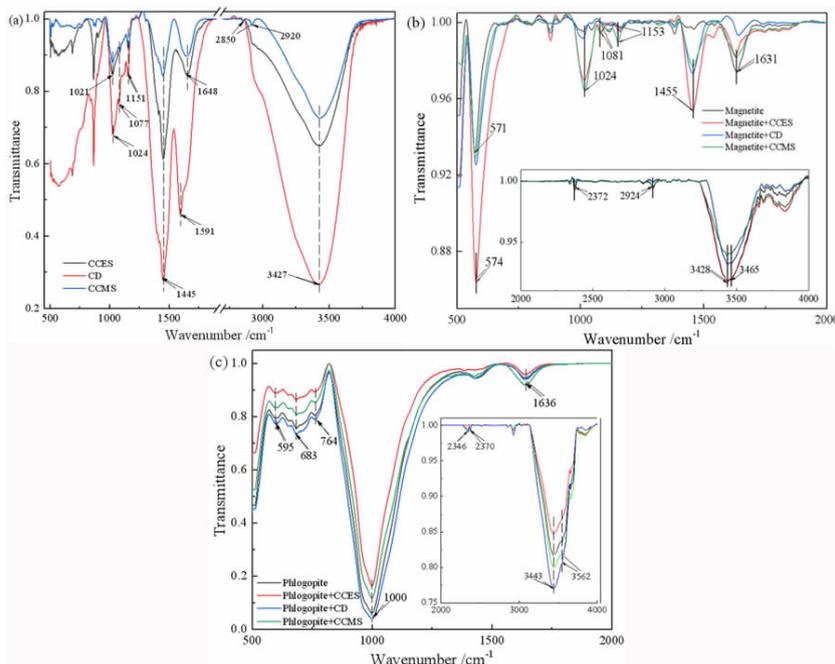


图 7 苛化淀粉(a)、磁铁矿与苛化淀粉(b)和金云母与苛化淀粉红外谱图(c)

Fig. 7 FTIR spectra of causticized starch (a), magnetite with causticized starch (b) and phlogopite with causticized starch (c)

收峰可能是位于 $1\ 648\ \text{cm}^{-1}$ 处的 C = O 伸缩振动吸收峰向低频漂移和 H_2O 中 H - O - H 弯曲振动吸收峰共同作用的结果; 其中多糖基位于 $2\ 850\ \text{cm}^{-1}$ 和 $2\ 920\ \text{cm}^{-1}$ 处的 CH_2 吸收峰属于弱吸收峰, 所以在图 7 (b) 上并未得到体现。 $3\ 428\ \text{cm}^{-1}$ 和 $3\ 465\ \text{cm}^{-1}$ 处属于 OH 伸缩振动吸收峰, 此峰的形成可能由于多糖中不同 -OH 氢键缔合的结果。结合 Zeta 电位分析和红外光谱分析可知, 三种苛化淀粉都与磁铁矿发生吸附, 主要以化学吸附为主, 并存在物理吸附和氢键吸附^[34,35]。

图 7 (c) 为苛化淀粉与金云母红外光谱图。分析可知金云母的吸收峰主要分布在四个区域: $3\ 443\ \text{cm}^{-1}$ 附近的 OH 伸缩振动吸收峰, $1\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 处 Si (Al) - O 伸缩振动吸收峰, $764\ \text{cm}^{-1}$ 、 $683\ \text{cm}^{-1}$ 处 Si (Al) - O 和

Si - O - Si 伸缩振动吸收峰, $595\ \text{cm}^{-1}$ 处 Si (Al) - O 弯曲振动吸收峰^[36]。比较四个区域吸收峰的变化情况可知, 未见新峰产生及峰位漂移, 所以金云母与苛化淀粉并未发生化学吸附。其中 $1\ 636\ \text{cm}^{-1}$ 处为水分子振动吸收峰, $2\ 346\ \text{cm}^{-1}$ 、 $2\ 370\ \text{cm}^{-1}$ 为 CO_2 反对称伸缩振动峰。对于 $3\ 443\ \text{cm}^{-1}$ 和 $3\ 562\ \text{cm}^{-1}$ 处 OH 伸缩振动吸收峰的形成可能由于氢键缔合的结果。结合 Zeta 电位和红外光谱可知, 三种苛化淀粉与金云母之间的作用方式为静电吸附和氢键缔合^[37,38]。

3.5 人工混合矿浮选试验

基于单矿物浮选试验结果, 选择在矿浆 pH = 11.5、捕收剂用量为 80 mg/L 条件下考察 CCES、CD 用

量对人工混合矿浮选精矿的影响,试验结果如表1、表2所示。

表1 CCES用量对人工混合矿浮选精矿的影响

Table 1 Effect of CCES dosage on concentrates of synthetic mixed minerals

CCES dosage/(mg · L ⁻¹)	Yield/%	TFe grade/%	TFe recovery/%
50	22.98	72.29	32.91
70	37.39	65.94	48.86
90	34.95	64.56	44.71
110	30.61	68.56	41.58

表2 CD用量对人工混合矿浮选精矿的影响

Table 2 Effect of CD dosage on concentrates of synthetic mixed minerals

CD dosage/(mg · L ⁻¹)	Yield/%	TFe grade/%	TFe recovery/%
50	44.76	67.12	59.53
70	67.13	59.90	79.68
90	41.12	68.63	55.91
110	38.01	69.50	52.35

表1数据表明,随着CCES浓度的增加,浮选精矿全铁品位由72.29%下降至64.56%,再上升至69.93%。结合图3(a)和图6分析可知,当CCES的浓度为50 mg/L时在磁铁矿表面的吸附趋于饱和,但在金云母表面的吸附尚未达到饱和状态,所以此时磁铁矿被抑制;当浓度达到70 mg/L时,CCES在磁铁矿和金云母表面的吸附都达到了饱和,十二胺对两种矿物的捕收作用减弱,导致部分金云母被抑制,此时磁铁矿的品位降低;当浓度超过90 mg/L时,CCES在两种矿物表面的吸附量都降低,因为金云母与CCES作用方式为静电吸附和氢键作用,要弱于磁铁矿与CCES之间的作用,当吸附量降低后,金云母更易上浮,此时精矿品位提高。

表2数据表明,随着CD用量由30 mg/L增加到50 mg/L时,浮选精矿全铁品位由64.35%升高至67.12%,表明随着CD浓度的增加,磁铁矿被抑制;当CD用量达到70 mg/L时,品位降至59.90%,由图6可知,此时CD在金云母表面的吸附量达到最大值,十二胺对其作用减弱,导致全铁品位下降。当CD用量超过70 mg/L时,其在金云母表面的吸附量降低,但在磁铁矿表面的吸附量仍未达到饱和,所以随着浓度的增加人工混合矿浮选精矿品位升高。比较表1和表2可知,当苛化淀粉<70 mg/L时,CCES作用下浮选精矿全铁品位更高,但回收率较低,表明CCES对磁铁矿的选择性抑制作用较强,对金云母较弱;当苛化淀粉>70 mg/L时,CD作用下浮选精矿全铁品位和回收率都较高,表明CD对磁铁矿的抑制效果由其用量决定。综合考虑药剂用量及对精矿品位的要求可知,CCES作用效果更优于CD。

4 结论

(1) 自然条件下,磁铁矿和金云母的Zeta电位相

近,十二胺对两种矿物均有良好的捕收作用,不添加抑制剂难以实现两种矿物的浮选分离。

(2) CCES在酸性和碱性条件下都能够抑制磁铁矿的上浮,在矿浆pH=12附近取得最佳的抑制效果;CD在pH<4和pH>10处能够抑制磁铁矿的上浮;CCMS在pH<4对磁铁矿的上浮有一定抑制作用,三种苛化淀粉对金云母的抑制作用较弱。

(3) CCES、CD和CCMS都能够吸附在磁铁矿和金云母表面上,在磁铁矿表面主要以化学吸附为主,同时存在静电吸附和氢键作用,而在金云母表面依靠静电和氢键作用吸附。

(4) 人工混合矿浮选试验结果表明:根据药剂用量和对精矿全铁品位的要求,三种苛化淀粉的作用效果强弱顺序为:CCES>CD>CCMS。

参考文献:

- [1] 张维维,廖相巍,贾吉祥,等.工业纯铁及超纯铁的研发进展[J].鞍钢技术,2015(3):6-11.
- [2] 刘建兵,武改琴.山西某区域超纯铁精矿选别试验研究[J].矿产综合利用,2018,213(5):38-41.
- [3] 高斯,黄自力,王福坤,等.普通铁精矿制备超纯铁精矿试验研究[J].矿产综合利用,2018,210(2):28-31.
- [4] 任建伟,王毓华.铁矿反浮选脱硅的试验分析[J].中国矿业,2004(4):72-74.
- [5] 张严,卢宇熙,王帅,等.偕氨膦捕收剂对石英和磁铁矿的浮选性能[J].矿产保护与利用,2019,39(4):104-108.
- [6] Yang Z C, Teng Q, Liu J, et al. Use of NaOL and CTAB mixture as collector in selective flotation separation of enstatite and magnetite [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2019(570): 481-486
- [7] 李海花,边晓彤,高玉华,等.浆法和糊化法制备的醚化阳离子淀粉絮凝性能比较[J].化学研究与应用,2017,29(12):1890-1896.
- [8] 张国庆.不同淀粉对混合磁选精矿抑制效果的研究[J].金属矿山,2007(7):40-41.
- [9] 伍垂志,黄晓燕,吴焱,等.人工磁铁矿和天然磁铁矿在十二胺捕收剂体系中上浮行为及机理研究[J].矿冶工程,2013(5):41-45.
- [10] Sheng Y, Wang Q H, Xu X C, et al. Oxidation of cornstarch using oxygen as oxidant without catalyst [J]. LWT - Food Science and Technology, 2011, 44(1): 139-144.
- [11] 沈哲,张亚雷,代朝猛.改性淀粉絮凝剂的应用现状和研究进展[J].水处理技术,2012,38(10):1-3,7.
- [12] 马亚锋,王玉琪,郑岚,等.阳离子淀粉絮凝剂合成及处理煤矿井废水性能研究[J].工业用水与废水,2013,44(1):58-62.
- [13] 任爱军,孙传尧.油酸钠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.
- [14] Shrimali K, Miller J D. Polysaccharide depressants for the reverse flotation of iron ore [J]. Transactions of the Indian Institute of Metals, 2015, 69(1):1-13.
- [15] 朴正杰,魏德洲,吕宪俊,等.铜铅硫化矿浮选分离抑制剂研究进展[J].矿产综合利用,2018(4):13-16.
- [16] Yin W Z, Li D, Luo X M, et al. Effect and mechanism of siderite on reverse flotation of hematite [J]. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 2016, 23(4): 373-379.
- [17] 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 - 113(4): 94 - 100.
- [18] Tang M, Wen S, Liu D. Effects of Heating - or Caustic - Digested Starch on its Flocculation on Hematite [J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2015, 37(1): 49 - 57
- [19] 任爱军,孙传尧,朱阳戈. 变性淀粉在赤铁矿阳离子反浮选脱硅中的抑制性能 [J]. 工程科学学报, 2017, 39(12): 1815 - 1821.
- [20] 韩聪,魏德洲,沈岩柏,等. 十二胺体系中异极矿和菱锌矿的浮选行为 [J]. 东北大学学报(自然科学版), 2016, 37(11): 1582 - 1587.
- [21] 刘若华. 不同淀粉对赤铁矿抑制机理及工艺研究 [D]. 长沙:中南大学, 2012.
- [22] 吴永云,龚焕高. 淀粉及改性淀粉作为萤石与重晶石的选择性抑制剂的研究 [J]. 非金属矿, 1989(3): 18 - 22.
- [23] 中国国家标准化委员会. GB/T 32668 - 2016, 胶体颗粒 zeta 电位分析 电泳法通则 [S]. 北京:中国质检出版社, 2016.
- [24] 汪桂杰. 几种改性淀粉对赤铁矿的抑制机理及其应用研究 [D]. 长沙:中南大学, 2013.
- [25] Yue T, Wu X Q. Magnetic seeding depression in flotation of hematite ore slimes [J]. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 2018, 54(3): 701 - 712.
- [26] 刘安,樊民强. 水相环境中十二胺在石英及磁铁矿表面吸附的分子动力学模拟 [J]. 中国有色金属学报, 2015(8): 204 - 213.
- [27] 刘臻,刘够生,于建国. 云母表面吸附烷基伯胺对其疏水性的影响 [J]. 物理化学学报, 2016, 28(1): 201 - 207.
- [28] Beaussart A, Mierczynska - Vasilev A, Beattie D A. Adsorption of dextrin on hydrophobic minerals [J]. Langmuir, 2009, 25(17): 9913 - 9921.
- [29] 申少贺,郑桂兵,任爱军. 羧甲基淀粉取代度对抑制赤铁矿影响 [J]. 有色金属(选矿部分), 2017, (6): 71 - 76.
- [30] 刘安. 非极性油辅助十二胺混溶捕收剂提效机理研究 [D]. 太原:太原理工大学, 2015.
- [31] 孙传尧,印万忠. 硅酸盐矿物浮选原理 [M]. 北京:科学出版社, 2001.
- [32] 崔正刚. 表面活性剂、胶体与界面化学基础 [M]. 北京:化学工业出版社, 2013.
- [33] Zhang H, Wang J K, Liu W J, et al. Microwave - assisted synthesis, characterization, and textile sizing property of carboxymethyl corn starch [J]. Fibers and Polymers, 2015, 16(11): 2308 - 2317.
- [34] 翁诗甫. 傅里叶变换红外光谱分析 [M]. 北京:化学工业出版社, 2010.
- [35] 刘炯天,代淑娟,杨树勇,等. 微生物抑制剂在赤铁矿反浮选脱硅中的应用 [J]. 矿业研究与开发, 2013, 33(5): 25 - 28.
- [36] 闻轲. 矿物红外光谱学 [M]. 重庆:重庆出版社, 1989.
- [37] Meng Q Y, Yuan Z T, Yu L, et al. Selective depression of titanite in the ilmenite flotation with carboxymethyl starch [J]. Applied Surface Science, 2018(440): 955 - 962.
- [38] Du C J, Yu J S, Sun W, et al. Purification of starch and phosphorus wastewater using core - shell magnetic seeds prepared by sulfated roasting [J]. Journal of Environmental Sciences, 2019, 81(7): 4 - 16.

Effect and Mechanism of Causticized Starch on Flotation Separation of Magnetite and Phlogopite

WEN Quanbao, TENG Qing, YANG Zhichao*, GUO Yongjie, LIU Shengyu

School of Mining Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China

Abstract: In this work, the effect and mechanism of causticized starch on flotation separation of magnetite and phlogopite minerals under dodecylamine flotation system were studied. The flotation tests of magnetite and phlogopite were carried out with the collector of dodecylamine, and the depressants of causticized cationic etherified starch (CCES), causticized sodium carboxymethyl starch (CCMS) and causticized dextrin (CD). The interaction way of causticized starch with minerals was analyzed by many methods such as single mineral flotation experiment, Zeta potential analysis, adsorption amount measurements, infrared spectrum analysis (FTIR), and synthetic mixed minerals flotation experiment. The results showed that the difference of surface electrical between phlogopite and magnetite was small, resulting in a poor selectivity of dodecylamine for two minerals. All of CCES, CD and CCMS could adsorb on the surfaces of magnetite and phlogopite. The adsorption of the causticized starch on the magnetite surface was dominated by chemisorption, followed by electrostatic adsorption and hydrogen bonding. However, the adsorption of causticized starch on phlogopite surface is electrostatic adsorption and hydrogen bonding. The inhibitory strength of three causticized starches to magnetite followed the order of CCES > CD > CCMS. However, the three causticized starches had poor inhibitory effect on phlogopite.

Key words: magnetite; phlogopite; flotation; dodecylamine; cation etherified starch; chemisorption

引用格式:温全宝,滕青,杨志超,郭永杰,刘生玉. 苛化淀粉对磁铁矿和金云母浮选分离的影响及机理研究[J]. 矿产保护与利用, 2020, 40(2): 62 - 69.

Wen QB, Teng Q, Yang ZC, Guo YJ and Liu SY. Effect and mechanism of causticized starch on flotation separation of magnetite and phlogopite[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2020, 40(2): 62 - 69.