

可溶性淀粉在长石与石英浮选分离中的作用

肖亚雄¹, 石晴², 冯其明²

(1. 中国电建集团中南勘测设计研究院有限公司, 湖南 长沙 410014;

2. 中南大学资源加工与生物工程学院, 湖南 长沙 410083)

摘要: 通过单矿物浮选实验、动电位测试及吸附量的测定, 揭示了可溶性淀粉在长石与石英浮选分离中的作用。结果表明: 采用十二胺 (DDA) 和十二烷基磺酸钠 (SDS) 作为混合捕收剂, 可溶性淀粉对长石与石英皆有抑制作用, 相对而言可溶性淀粉对石英的抑制作用较强, 对长石的抑制作用较弱; 动电位测试表明, 长石在可溶性淀粉中的 zeta 电位相对于在纯水中的 zeta 电位只是略微向正方向移动, pH 值为 5~7 的范围内, 石英在可溶性淀粉溶液中的 zeta 电位明显向正方向移动; 吸附量的测定结果表明, 在中性矿浆条件下, 淀粉用量在 20-80 mg/L 的范围内, 其在石英表面的吸附量大于在长石表面的吸附量, 淀粉阻碍了捕收剂在石英表面的吸附, 因此淀粉能够有效地抑制石英, 而对长石抑制作用较弱。

关键词: 可溶性淀粉; 长石; 石英; 浮选

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.02.014

中图分类号: TD97 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2022) 02-0074-05

长石和石英是地壳中两种最常见的分布最广的硅酸盐造岩矿物, 主要应用于陶瓷、玻璃以及化工行业, 市场需求巨大^[1]。但是这两种矿物常常伴生在一起, 或者作为脉石矿物与其他多种有用矿物共生。长石和石英都属于架状硅酸盐矿物^[2], 二者的晶体结构和表面性质非常相似。抑制剂在长石与石英浮选分离的体系中已有过一些研究^[3], 通过添加合适的抑制剂, 可以明显地增大长石与石英的可浮性差异。

淀粉是一种典型的非离子型的有机高分子聚合物, 其分子式为 $(C_6H_{10}O_5)_n$, 基本结构单元为 α -葡萄糖。淀粉能够选择性地抑制某些氧化矿物和硅酸盐矿物^[4-5]。淀粉的抑制机理主要在于淀粉可以吸附在矿物表面而使矿物表面亲水^[6]。孙传尧等^[7]在十二胺的体系下研究了淀粉对长石与石

英的抑制作用。通过浮选试验表明, 在淀粉的作用下, 石英的回收率降低量为 72%, 叶钠长石的回收率降低量为 46%, 微斜长石为 12%。但是关于其抑制的机理以及石英和长石之间的抑制差异并未阐述。对于淀粉在长石与石英浮选分离中的作用也未见科学工作者进行系统的研究和分析。

本文从淀粉对长石与石英浮选的影响入手, 结合 zeta 电位测试和吸附量测试, 研究了可溶性淀粉在长石与石英浮选分离中的作用。

1 实验部分

1.1 实验原料

长石和石英单矿物均取自河北灵寿, 主要成分及含量见表 1。

表 1 长石和石英单矿物主要成分及含量/%
Table 1 Chemical analysis results of feldspar and quartz

名称	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	BaO	CaO
长石	18.45	63.21	12.99	2.49	0.04	0.65	0.09
石英	-	98.9	-	-	0.08	-	0.01

收稿日期: 2020-05-15; 改回日期: 2020-07-23

作者简介: 肖亚雄 (1988-), 男, 硕士, 主要从事矿物加工技术研究工作。

1.2 实验方法

单矿物浮选实验：单矿物浮选实验是在浮选槽容积为 40 ml 的 XFD 型挂槽式浮选机中进行。每次实验称取矿样 2.0 g，加水搅拌 1 min，用盐酸或氢氧化钠溶液调节 pH 值，调浆搅拌 2 min，加入捕收剂搅拌 3 min，浮选刮泡 3 min，浮选过程采取手工刮泡，浮选完成后将所得的泡沫产品烘干、称重，计算产率，取回收率等于产率。

电动位测试：取粒径小于 0.038 mm 的长石和石英单矿物，用玛瑙研钵研磨直至矿物粒径小于 5 μm。每次实验称取-5 μm 的矿样 20 mg 置入烧杯中，加入适量蒸馏水（40 mL），然后加入 pH 值调整剂、抑制剂或者捕收剂，用磁力搅拌器搅拌 5 min，静置之后吸取矿浆上层的悬浮液，注入电泳管，在 Malvern ZEN3690 型电位测定仪上进行电位测定。所用频率为 500 Hz，持续时间 70 s，每个样品自动测定三次，取平均值。

吸附量测定实验：可溶性淀粉在矿物表面的吸附量测试采用硫酸-苯酚法。已有研究表明，硫酸-苯酚法可以定量地测定淀粉的含量，且误差很小^[8]。

制作标准曲线：每次取 2ml 已知浓度的淀粉溶液（10、20、40、60、80 mg/L）置于试管中，加入质量浓度 5% 的苯酚溶液 1 mL，并快速摇匀，然后加入 5 mL 浓硫酸，再次摇匀，放置 25 min，最后在 490.5 nm 的波长下使用 UV-2600 型分光光度计测得光密度值。以可溶性淀粉的浓度为横坐标，吸光度为纵坐标，进行线性拟合并绘制标准曲线，建立线性回归方程。标准曲线、线性回归方程及拟合参数见图 1

可溶性淀粉在矿物表面吸附量的测定：称取-

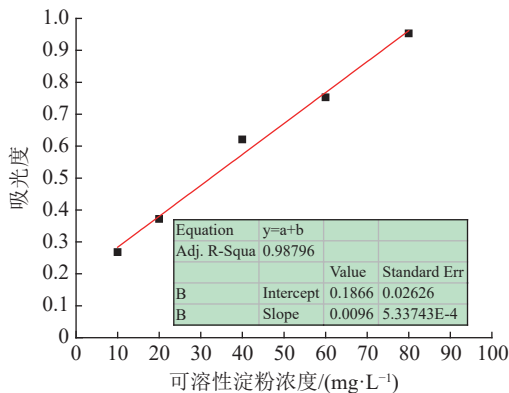


图1 淀粉的标准曲线

Fig.1 Standard curve of starch

0.075+0.038 mm 矿样 2.0 g 置于 40 mL 挂槽式浮选机中，加入适量蒸馏水，在自然 pH 值条件下加入一定量的可溶性淀粉溶液，搅拌 5 min。将矿浆转移至离心管，离心（8000 r/min，10 min）后抽出上清液，每次取 2 mL 通过硫酸-苯酚法测得光密度值。由光密度值换算出残余可溶性淀粉的浓度，按照式（1）算出可溶性淀粉的吸附量，单位 mg/g。

$$\Gamma = \frac{V(C_0 - C)}{M} \quad (1)$$

其中， Γ 为吸附量（mol/g）， V 为溶液体积， C_0 为初始浓度， C 为残余浓度， M 为矿物质量。

1.3 实验药剂

实验所用十二胺（DDA）、十二烷基磺酸钠（SDS）和可溶性淀粉均为分析纯试剂，其中，十二胺在使用时加入等当量的盐酸配制成十二胺盐酸盐溶液。pH 值调整剂为分析纯的 HCl 和 NaOH。试验用水均为一次蒸馏水。

2 结果与讨论

2.1 可溶性淀粉对长石与石英浮选的影响

以可溶性淀粉（DF）为抑制剂，用量为 20 mg/L，阴阳离子摩尔比为 3: 1 的混合药剂（DDA+SDS）作为捕收剂，捕收剂用量为 1×10^{-4} mol/L。首先进行了 pH 值对可溶性淀粉抑制长石与石英的影响实验。实验结果见图 2。

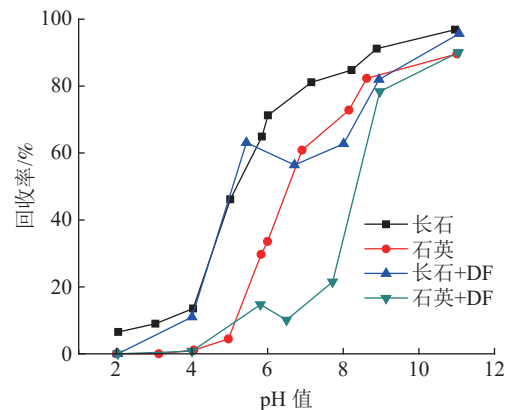


图2 pH 值对可溶性淀粉抑制长石与石英的影响

Fig.2 Effect of pH on inhibition of soluble starch on feldspar and quartz

由结果可知，pH 值 2~5 以及 pH 值 9~11 的范围内，可溶性淀粉对长石与石英的抑制作用较弱；pH 值 6~8 时，可溶性淀粉对石英的抑制作

用很强，对长石的抑制作用相对来说较弱。在中性矿浆中，可溶性淀粉的加入使长石与石英原本约 10% 的回收率差提高至 50% 左右。

在 pH 值 7.5 的条件下进行了可溶性淀粉用量对长石与石英浮选的影响实验。所用捕收剂同样是阴阳离子摩尔比为 3:1 的混合药剂，用量为 1×10^{-4} mol/L。结果见图 3。

由图 3 可知，可溶性淀粉对长石与石英皆有抑制作用，相对而言可溶性淀粉对石英的抑制作用较强，对长石的抑制作用较弱。在中性矿浆中加入 5 mg/L 的可溶性淀粉，石英的回收率即减少了约 35%，长石的回收率仅仅减少了 10% 左右，随着可溶性淀粉用量进一步增加，在 30 mg/L 时石英完全被抑制，而长石仍然保持约 50% 左右的回收率。这种抑制效果的差异使得可溶性淀粉的加入有利于长石与石英的浮选分离。

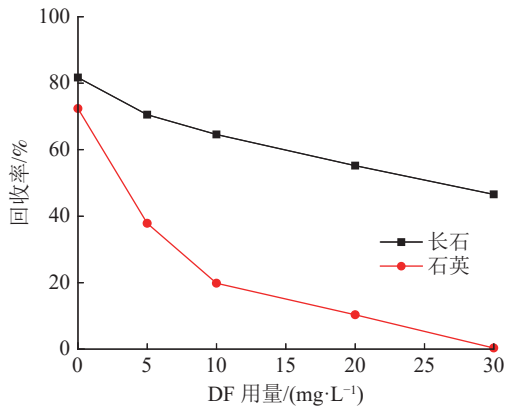


图 3 可溶性淀粉用量对长石与石英回收率的影响
Fig.3 Effect of soluble starch dosage on recovery of feldspar and quartz

2.2 可溶性淀粉对矿物表面电位的影响

pH 值超过 3 时，长石与石英表面都带很强的负电，而可溶性淀粉不带电，可溶性淀粉在矿物表面的吸附势必导致矿物表面 zeta 电位的变化。图 4 为长石或石英在纯水中以及可溶性淀粉溶液（20 mg/L）中的 zeta 电位。

由图 4 可以看出，长石在可溶性淀粉中的 zeta 电位相对于在纯水中的 zeta 电位只是略微向正方向移动，这说明可溶性淀粉可能吸附在长石表面，但是吸附量并不大。pH 5~7 的范围内，石英在可溶性淀粉溶液中的 zeta 电位明显向正方向移动，这说明在此 pH 范围内，可溶性淀粉在石英表面产生了吸附。pH 值小于 5 以及 pH 值大于 7 时，石英在可溶性淀粉中的 zeta 电位与在纯水中

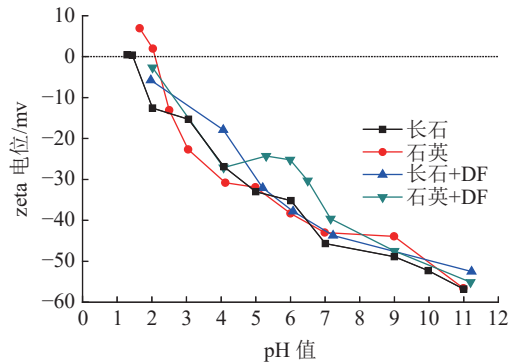


图 4 长石与石英在可溶性淀粉溶液中的 zeta 电位
Fig.4 Zeta potential of feldspar and quartz in soluble starch solution

的 zeta 电位基本一致，说明此范围内，可溶性淀粉并没有吸附。

结合单矿物浮选结果，pH 6~8 时，可溶性淀粉对石英的抑制作用很强，对长石的抑制作用相对来说较弱。因此，可溶性淀粉对石英的这种强抑制作用主要是因为可溶性淀粉在石英表面产生大量的吸附，吸附在石英表面的可溶性淀粉使石英表面更加亲水，或者抑制了捕收剂的吸附。

为了进一步比较长石与石英在可溶性淀粉溶液中的 zeta 电位差异，在 pH 值为 6 时，进行了可溶性淀粉用量对长石与石英表面 zeta 电位的影响实验，结果见图 5。

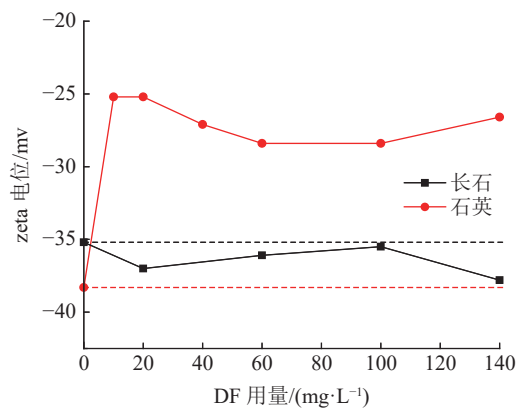


图 5 可溶性淀粉用量对长石与石英的 Zeta 电位的影响
Fig.5 Effect of soluble starch content on Zeta potential of feldspar and quartz

由图 5 可知，在 10 mg/L 的可溶性淀粉中石英表面的 zeta 电位即由原本在纯水中的 -38.3 mV 正移至 -25.2 mV，而长石的 zeta 电位变化不大。随着可溶性淀粉浓度的增加，石英表面的 zeta 电位变化也不大，基本保持在 -26 mV 左右，长石表面的 zeta 电位变化一直不大。说明在此 pH 值条件下，

加入少量的可溶性淀粉即可使石英的表面电位正移，长石几乎不变。这很可能是因为在此条件下，可溶性淀粉在石英表面产生了吸附，而在长石表面吸附很少或者没有吸附。

2.3 可溶性淀粉的吸附量

通过 zeta 电位分析可知，可溶性淀粉对石英的抑制作用主要是因为其在石英表面产生了吸附，从而使矿物表面亲水或者阻碍了捕收剂的作用。可溶性淀粉在长石表面基本没有产生吸附。为了直观地了解可溶性淀粉的吸附和抑制机理，进行了可溶性淀粉在矿物表面的吸附量实验。

矿浆 pH=7，采用硫酸-苯酚法，进行了可溶性淀粉在矿物表面的吸附量实验，结果见图 6。

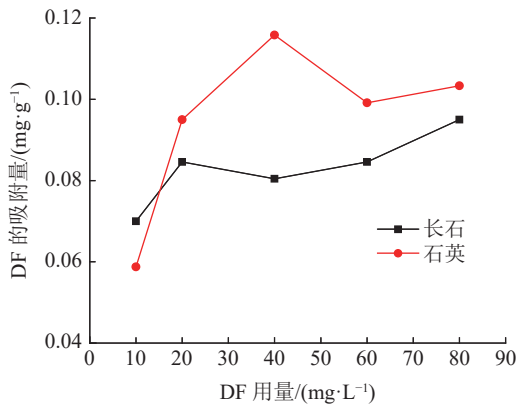


图 6 可溶性淀粉在矿物表面的吸附量
Fig.6 Adsorption capacity of soluble starch on mineral surface

由图 6 可知，在中性矿浆条件下，随着可溶性淀粉的加入，淀粉在长石与石英表面的吸附量逐渐增加，当淀粉用量超过 40 mg/L，其在石英表面的吸附量逐渐减少。淀粉用量在 20~80 mg/L 的范围内，其在石英表面的吸附量大于长石表面的吸附量。

孙传尧^[7]等结合矿物的表面离子性质、数量、溶解性、价态以及结合羟基能力的差异，认为淀粉对石英的抑制作用主要是因为石英无解理，由于石英的架状晶体结构，导致石英解离后 O 离子分布于颗粒的四周，淀粉结构中的羟基与这些 O 离子形成全方位的氢键，淀粉在石英表面的氢键吸附阻碍了捕收剂的作用。叶钠长石和微斜长石表面有 Al³⁺、Si⁴⁺、O²⁻等离子暴露，淀粉与这些离子相互作用，从而抑制叶钠长石和微斜长石。

淀粉在长石与石英表面吸附形式的不同导致

了淀粉在长石与石英表面的吸附量存在差异，阻碍了捕收剂在石英表面的吸附，因此淀粉的加入可以有效地抑制石英，而对长石的抑制作用小，从而有利于长石与石英的浮选分离。

3 结论

(1) pH 值为 6~8 时，采用十二胺 (DDA) 和十二烷基磺酸钠 (SDS) 作为混合捕收剂，可溶性淀粉对长石与石英皆有抑制作用，相对而言可溶性淀粉对石英的抑制作用较强，对长石的抑制作用较弱。

(2) 长石在可溶性淀粉中的 zeta 电位相对于在纯水中的 zeta 电位只是略微向正方向移动，pH 值为 5~7 的范围内，石英在可溶性淀粉溶液中的 zeta 电位明显向正方向移动，pH 值小于 5 以及 pH 值大于 7 时，石英在可溶性淀粉中的 zeta 电位与在纯水中的 zeta 电位基本一致。

(3) 淀粉用量在 20~80 mg/L 的范围内，其在石英表面的吸附量大于在长石表面的吸附量，阻碍了捕收剂在石英表面的吸附，因此淀粉能够有效地抑制石英，而对长石抑制作用较弱。

参考文献：

- [1] 董伟霞, 顾幸勇, 包启富. 长石矿物及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- [2] DONG W X, GU X Y, BAO Q F. Feldspar mineral and its application [M] Beijing: Chemical Industry Press, 2010.
- [3] 孙传尧, 印万忠. 硅酸盐矿物浮选原理 [M]. 北京: 科学出版社, 2001: 17-18.
- [4] SUN C Y, YIN W Z. Flotation principle of silicate minerals [M]. Beijing: Science Press, 2001: 17-18.
- [5] 周海玲, 刘永胜. 油酸钠在红柱石与粉石英表面的吸附机理 [J]. 矿产综合利用, 2020(2):198-202.
- [6] ZHOU H L, LIU Y S. Adsorption mechanism of sodium oleate on andalusite [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(2):198-202.
- [7] 王淀佐. 浮选剂作用原理及应用 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1982.
- [8] WANG D Z. Principle and Application of Flotation Agent [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1982.
- [9] Neymayer P, Lima, George E. S, Valadao, Antonio E. C, Peres. Effect of amine and starch dosages on the reverse cationic flotation of an iron ore [J]. Minerals Engineering, 2013, 45:180-184.
- [10] XIA L Y, ZHONG H, LIU G Y. Flotation techniques for

separation of diasporite from bauxite using Gemini collector and starch depressant[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2010, 20:495-501.

[7] 印万忠, 孙传尧. 淀粉及其与 Pb²⁺对硅酸盐矿物抑制和协同抑制作用的晶体化学分析[J]. *矿冶*, 1999, 8(1):19-24.

YIN W Z, SUN C Y. Crystal chemistry analysis of the inhibitory and synergistic inhibitory effects of starch and Pb²⁺

on silicate minerals[J]. *Mining and Metallurgy*, 1999, 8(1):19-24.

[8] 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):35-38.

WANG G J, SUN W. Study on the inhibitory effect of several modified starches on hematite and quartz[J]. *Mining Research and Development*, 2013, 33(5):35-38.

Role of Soluble Starch in the Flotation Separation of Feldspar and Quartz

Xiao Yaxiong¹, Shi Qing², Feng Qiming²

(1.Power China Zhongnan Engineering corporation Limited, Changsha, Hunan, China; 2.School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha, Hunan, China)

Abstract: The role of soluble starch in the flotation separation of feldspar from quartz was revealed through the single mineral flotation test, potentiodynamic test and absorption measurement. The results showed that soluble starch inhibited the flotation of feldspar and quartz when dodecylamine (DDA) and sodium dodecyl sulfonate (SDS) were used as mixed collectors. Compared to feldspar, the inhibition effect of soluble starch on quartz was stronger. The results of potentiodynamic test showed that the zeta potential of feldspar in soluble starch solution slightly shifted to the positive direction compared to that in pure water. However, the zeta potential of quartz in the soluble starch solution significantly shifted to the positive direction compared to that in pure water in the pH range of 5 to 7. The results of absorption measurement showed that when the dosage of starch was in the range of 20-80 mg/L, the adsorption capacity of quartz on the starch was larger than that of feldspar under the neutral pulp conditions. These results demonstrated that starch could hinder the adsorption of the collector on the quartz, and thus effectively depress the flotation of quartz. By contrast, the inhibition of starch on feldspar was weaker.

Keywords: Soluble starch; Feldspar; Quartz; Flotation

////////////////////////////////////
(上接第 68 页)

The Desorption Behavior of Methylcellulose from Talc at Different Temperature of Pulp

Ouyang Liaoyuan, Chen Yuangan, Wang Huihui, Feng Bo

(Development and Utilization of Rare and Rare Earth Resources Collaborative Innovation Center of the Ministry of Education Jointly Established by the Ministry of Education, Jiangxi Provincial Key Laboratory of Mining Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, School of Resource and Environmental Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou, Jiangxi, China)

Abstract: Through flotation tests and desorption tests, the desorption behavior of methylcellulose from the surface of talc at different temperatures and its influence on the flotation of talc were studied. The results show that the natural floatability of talc is good. The depressive effect on methylcellulose on talc is enhanced with the increase of pulp temperature. Washing can weaken the depressive effect on methylcellulose on talc, increase the flotation recovery of talc, and increase the flotation recovery of talc more at low temperature. The flotation separation of chalcopyrite and talc can be realized by using methylcellulose.

Keywords: Talc; Depressant; Methylcellulose; Desorption; Pulp temperature