

[文章编号] 1004-0609(2001)04-0697-05

变性淀粉在铝硅矿物浮选分离中的作用机理^①

李海普, 胡岳华, 蒋玉仁, 王淀佐

(中南大学 矿物工程系, 长沙 410083)

[摘 要] 通过浮选实验、动电位和红外光谱测定, 详细考察了变性淀粉在铝硅矿物浮选分离中的作用效果和机理。浮选实验显示: 非离子淀粉和阴离子淀粉在 $\text{pH} < 6$ 时, 抑制一水硬铝石的浮选, 但当 $\text{pH} > 6$ 时, 却对一水硬铝石浮选有活化作用; 阳离子淀粉在较宽 pH 值范围内对一水硬铝石均有抑制作用; 3 种淀粉化合物在 $\text{pH} < 6$ 时均活化高岭石的浮选, 当 $\text{pH} > 6$ 时活化作用较微。结果表明: 变性淀粉是一水硬铝石型铝土矿反浮选中实现一水硬铝石和高岭石分离的有效调整剂, 阴离子淀粉使矿物表面 ζ -电位更负, 阳离子淀粉使矿物表面 ζ -电位更正, 非离子淀粉使矿物表面电位绝对值减小。由实验结果结合药剂与矿物作用前后的红外光谱分析, 得出结论: 非离子淀粉主要通过氢键作用吸附于矿物表面, 而静电力和化学键合力在阴离子淀粉和阳离子淀粉吸附中发挥着重要作用。

[关键词] 变性淀粉; 铝硅矿物; 浮选; 作用机理

[中图分类号] TD 923; TD 952

[文献标识码] A

我国铝土矿具有资源丰富、高铝、高硅的特点, 不能满足拜尔法生产氧化铝的要求^[1, 2]。通过国家九五攻关项目“我国一水硬铝石型铝土矿生产氧化铝新工艺新技术”的研究, 开发了选矿(正浮选脱硅)-拜尔法生产氧化铝的新工艺。目前, 正浮选脱硅已经能够达到拜尔法生产用铝土矿铝硅比的要求, 但它不符合浮选“抑多浮少”的原则, 并且存在药耗高、精矿脱水困难等不足, 所以反浮选脱硅被提上了日程。反浮选脱硅中, 一水硬铝石的选择性抑制和高岭石的强化捕收是两个技术关键^[3]。研究表明, 可与一水硬铝石形成氢键及化学键合的多极性有机大分子化合物可作为一水硬铝石的选择性抑制剂。

淀粉是一种来源丰富且可再生的高分子碳水化合物, 分子中含有众多的一OH 和—O—活性基团。变性淀粉是原淀粉经过物理、化学方法进一步处理的产物, 一般具有较原淀粉更优良的性能, 应用更方便, 用途更广泛, 阳离子淀粉和阴离子淀粉是其中两个主要产品^[4, 5]。在国外, 淀粉类抑制剂已在选矿工业中得到应用^[6~8], 主要是在氧化铁反浮选过程中抑制氧化铁矿物, 经过处理的淀粉也能较好地抑制硅酸盐、滑石等脉石矿物。在铝土矿反浮选脱硅中, 曾试用苛化淀粉抑制一水硬铝石, 但其表现为选择性差、抑制能力弱等不足, 所以考虑使用

带有更多强极性基的变性淀粉抑制一水硬铝石。本文作者以玉米淀粉为原料, 对其进行了化学改性, 并考察了改性产品对矿物浮选性能的影响规律及作用机理。

1 实验

1.1 矿物及试剂

一水硬铝石与高岭石分别取自河南小关和新密。试验所用纯矿物制备方法为: 人工选取块矿, 破碎挑选后, 瓷球磨, 筛分备用。制得的矿物纯度在 90% 以上, 粒度 $< 98\mu\text{m}$ 。

试验中原淀粉为工业品, 阴离子淀粉与阳离子淀粉是在碱性条件下, 将原淀粉分别与一氯乙酸和阳离子醚化剂反应制得。十二胺为分析纯试剂, 使用时与冰醋酸等摩尔混合配制成十二胺醋酸盐, 用作浮选捕收剂。盐酸和氢氧化钠为化学纯试剂。

1.2 单矿物浮选试验

每次称取 3.0 g 矿物放入 40 mL 浮选槽中, 加 30 mL 蒸馏水, 用 HCl 或 NaOH 调节 pH 值, 调浆 2 min 后, 先后添加淀粉类化合物和捕收剂, 各自搅拌 3 min 后, 在 SFG 挂槽浮选机上进行浮选试验,

① [基金项目] 国家重点基础研究发展规划项目(G1999064901-1)
[作者简介] 李海普(1975-), 女, 博士研究生。

[收稿日期] 2001-02-19; [修订日期] 2001-03-10

浮选时间为 4 min。泡沫产品和槽内产品分别于 50 ℃下烘干称重并计算回收率。主轴转速为 1 600 r/min。

1.3 矿物表面 ζ 电位测量与红外光谱测定

将矿物磨至 $< 2 \mu\text{m}$ ，每次称取 50 mg 置于烧杯中，加 50 mL 蒸馏水，用 HCl 或 NaOH 调 pH 值，加入淀粉类化合物，用磁力搅拌器搅拌 5 min 后在 Zetaplus Zeta 分析仪上进行矿物表面 ζ -电位测量。

淀粉类产品及其与矿物作用前后的红外光谱在 Nicolet FTIR-740 型傅立叶变换红外光谱仪上用漫反射法测定。淀粉类产品与矿物作用的样品制作过程为：在烧杯中加入一定矿物与合适浓度的淀粉类化合物溶液，搅拌 15 min，然后离心分离，取固体产物于室温下真空干燥即可。

2 结果与讨论

2.1 变性淀粉的抑制性能

用十二胺作捕收剂，添加和不添加抑制剂时，一水硬铝石和高岭石在不同 pH 值下的浮选结果如图 1、2 所示。可以看出，不添加抑制剂时，一水硬铝石在 pH 4~10 可浮性较好，高岭石的可浮性不如一水硬铝石。当 pH < 4 时，高岭石的可浮性大于一水硬铝石。这表明，pH > 4，有利于正浮选铝硅分离，pH < 4，有利于反浮选铝硅分离。当加入淀粉类产品时，矿物的可浮性均有所改变。其中一水硬铝石可浮性与矿浆 pH 值的关系如图 1 所示。可见，原淀粉、阴离子淀粉和阳离子淀粉在 pH < 6 均对一水硬铝石有抑制作用，当 pH = 4 时，阴离子淀粉可

使一水硬铝石的回收率从 65% 降至 44%，所不同的是，阳离子淀粉在实验 pH 值范围 (pH 2~8) 对一水硬铝石均产生抑制作用，而原淀粉及阴离子淀粉在 pH > 6 后，有一定活化作用。酸性条件下，3 种淀粉类化合物对一水硬铝石的抑制作用依阴离子淀粉、阳离子淀粉、原淀粉的顺序减弱。

从高岭石可浮性与矿浆 pH 值间的关系曲线可以看出，酸性条件下，阴离子淀粉和阳离子淀粉对高岭石产生较大的活化作用，在 pH = 3 时，可使高岭石的回收率提高到 85% 左右，原淀粉对高岭石活化作用甚微。在碱性环境中，3 种淀粉化合物对高岭石可浮性几乎不产生影响。

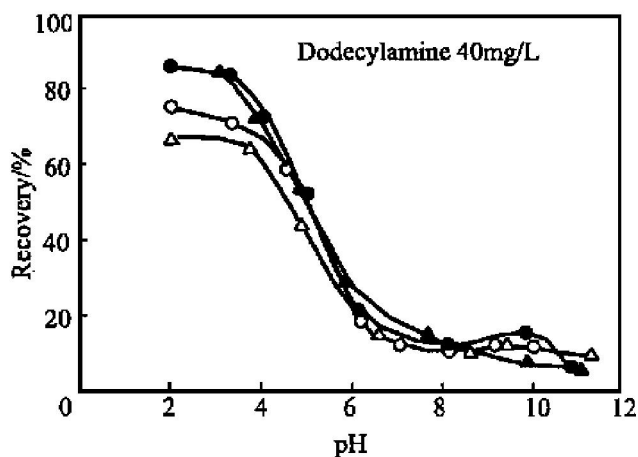


图 2 矿浆 pH 值对高岭石可浮性的影响

Fig. 2 Effect of pH on floatability of kaolinite

Starch: 40 mg/L; Δ —No; $\circ$ —Non-ionic;
 $\blacktriangle$ —Cationic; $\bullet$ —Anionic

2.2 变性淀粉对矿物 ζ 电位的影响

图 3 所示是添加药剂前后，矿物 ζ 电位与矿浆 pH 值间的关系。蒸馏水中，一水硬铝石的零电点在 pH 5.8。添加阳离子淀粉使它的 ζ 电位向正的方向发生较大的移动，零电点移至 pH 8.5。而阴离子淀粉吸附于颗粒表面，使之在试验 pH 值范围内，表面均荷负电，且电位随 pH 的变化较小。原淀粉使一水硬铝石 ζ 电位向“近零电位区域”靠拢，零电位移至 pH 4.0 左右。高岭石纯矿物的零电点在 pH 4.2，原淀粉对其 ζ 电位影响较小，阳离子淀粉在酸性条件下，使 ζ 电位向正的方向有所移动；阴离子淀粉作用于高岭石后，在实验 pH 值下，使其表面负电位增大。但随着 pH 值的增加，阳离子淀粉和阴离子淀粉对高岭石 ζ 电位的影响减小，说明二者在高岭石表面的吸附量减少，即二者与高岭石的作用随 pH 值的增加而减弱。

从图 3 可进一步看出，淀粉类化合物对一水硬铝石表面 ζ 电位的影响较大，使一水硬铝石和高岭

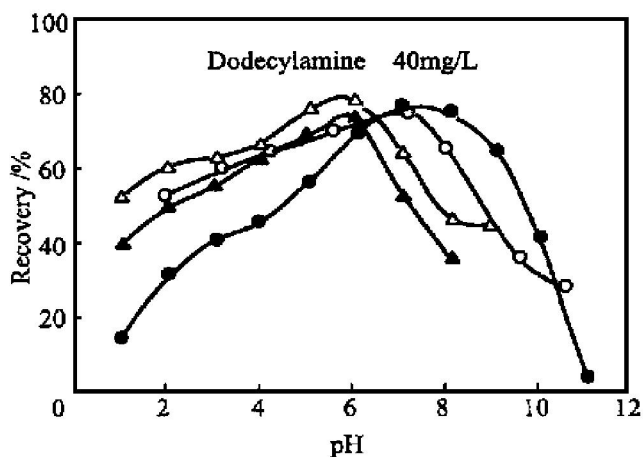


图 1 矿浆 pH 值对一水硬铝石可浮性的影响

Fig. 1 Effect of pH on floatability of diasporite

Starch: 40 mg/L; Δ —No; $\circ$ —Non-ionic;
 $\blacktriangle$ —Cationic; $\bullet$ —Anionic

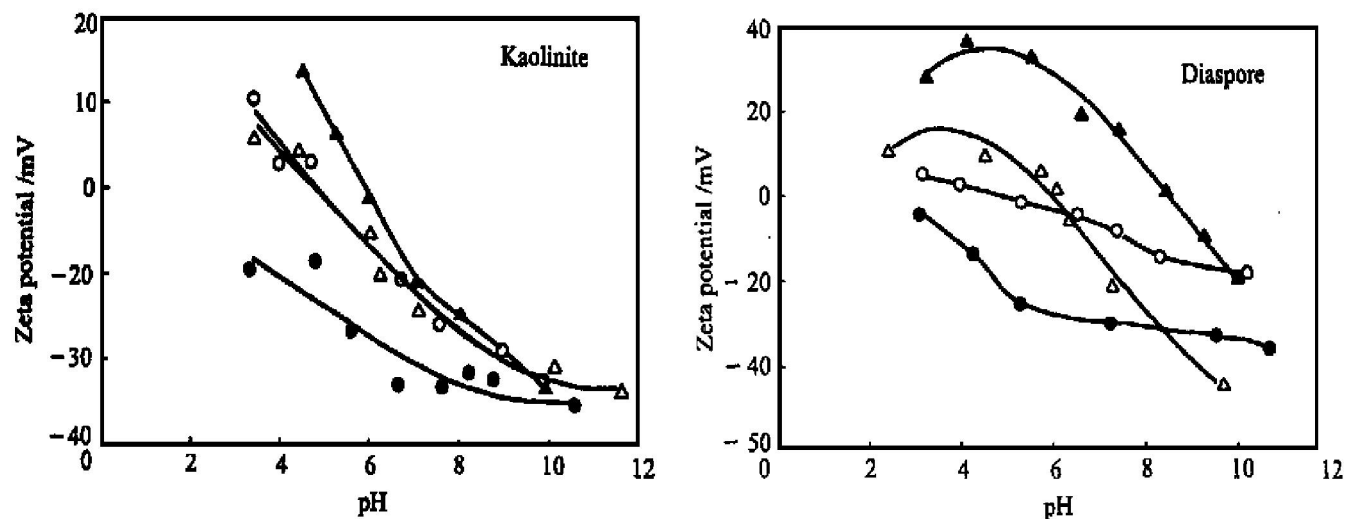


图 3 矿物的 ζ -电位与 pH 值的关系

Fig. 3 Relationship between zeta potential of minerals and pH
Starch: 40 mg/L; Δ —No; $\circ$ —Non-ionic; $\blacktriangle$ —Cationic; $\bullet$ —Anionic

石的表面 ζ -电位差异增加,说明药剂在矿物表面产生了吸附,并且具有选择性。此外,阳离子淀粉使表面荷正电的一水硬铝石表面 ζ -电位进一步变正,而阴离子淀粉使表面荷负电的矿物表面 ζ -电位进一步变负,这提示药剂和矿物间除了静电作用外,还存在其它作用。

2.3 变性淀粉与矿物作用的红外光谱分析

图 4, 5 是药剂和矿物作用前后的红外光谱图。在一水硬铝石的红外光谱图中, $2\,119.960\text{ cm}^{-1}$, $1\,989.027\text{ cm}^{-1}$ 是表面 O—H 的伸缩振动吸收峰, $1\,087.960\text{ cm}^{-1}$ 和 970.097 cm^{-1} 是 O—H 键的弯曲振动吸收峰, Al—O 的伸缩振动波为 745.605 cm^{-1} ; 高岭石的红外光谱图中, 在 $1\,112.660\text{ cm}^{-1}$, $1\,005.242\text{ cm}^{-1}$ 处出现 Si—O 的伸缩振动峰, 913.519 cm^{-1} 是表面 O—H 的摆动吸收峰, 791.722 cm^{-1} 及其后的波峰是 Si—O—Si, Al—O—Si 等的振动吸收峰, 其它的波峰可能是杂质矿物所引起^[9, 10]。药剂分子中 O—H 和 —O— 的吸收峰出现在指纹区, 辨认较难, 特别是对高分子化合物, 但可以看出, 药剂和矿物作用后, 药剂和高岭石指纹区波峰、一水硬铝石的 O—H 吸收峰位置均发生了位移, 特别是一水硬铝石的羟基峰移动较明显。说明药剂和矿物间存在氢键作用, 并且药剂和一水硬铝石间的氢键作用较强。另外, 发现阴离子淀粉的 C—O 特征吸收峰从 $1\,619.179\text{ cm}^{-1}$ 移至 $1\,600.148$, —COO⁻ 特征吸收峰从 $1\,419.003\text{ cm}^{-1}$ 移至 $1\,417.214\text{ cm}^{-1}$, 并且一水硬铝石的 Al—O 的吸收峰从 745.605 cm^{-1} 移至 749.742 cm^{-1} , 位置产

生了明显的位移, 这表明阴离子淀粉中的 —COO⁻ 和一水硬铝石表面 Al³⁺ 离子间发生了化学吸附。在药剂和高岭石作用后的光谱图中, 因为高岭石在 $1\,639.003\text{ cm}^{-1}$ 处有一较强的吸收峰, 所以它同药剂在此附近的吸收峰会相互遮掩, 使仅靠光谱图无法证实阴离子淀粉是否和高岭石发生了化学吸附。

从以上的分析, 我们可以解释药剂的作用行为: 原淀粉主要靠氢键吸附于矿粒表面, 作用力相

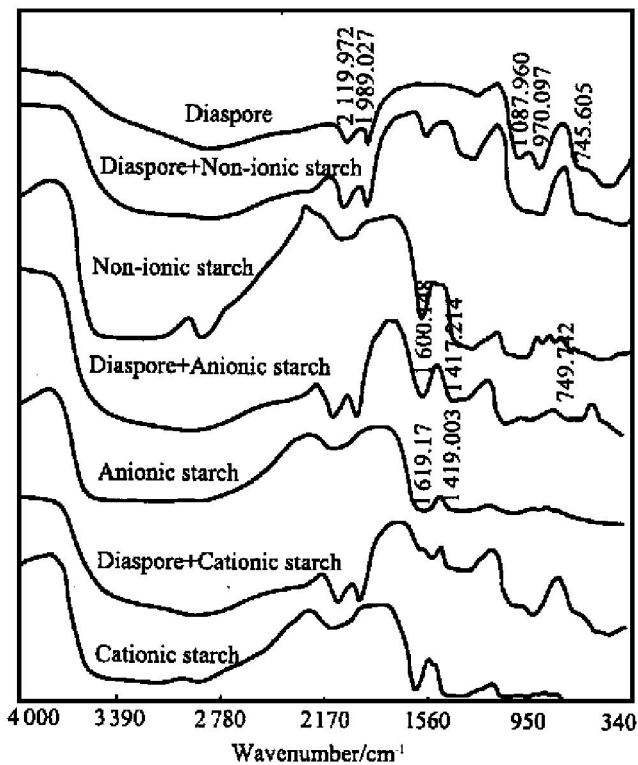


图 4 药剂和一水硬铝石作用前后的红外光谱图

Fig. 4 Infrared spectra of reagents and diaspore

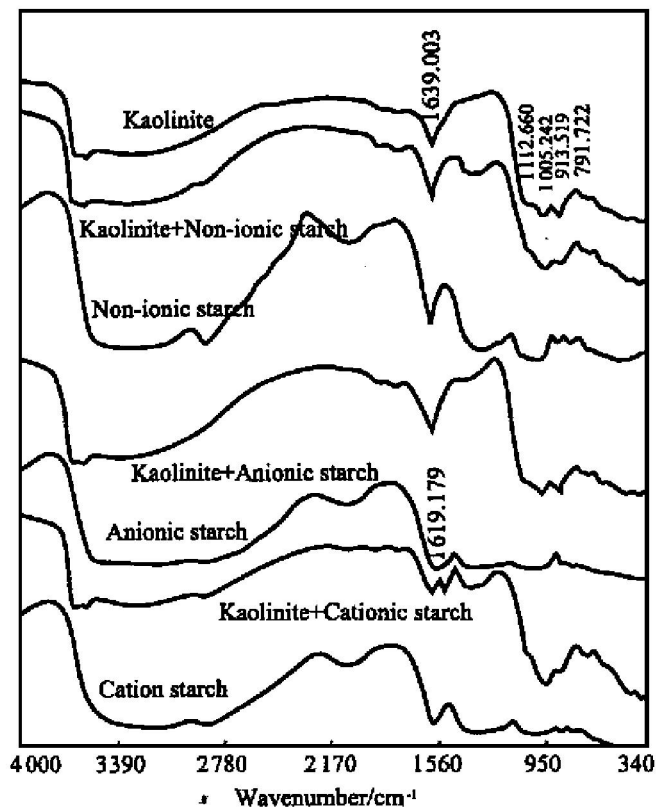


图 5 药剂和高岭石作用前后的红外光谱

Fig. 5 Infrared spectra of reagents and kaolinite

来说弱一些, 并且一水硬铝石和高岭石均属氧化矿, 表面都能形成氢键, 故其选择性较差。原淀粉属于非离子型化合物, 通过在一水硬铝石表面产生吸附后, 罩盖在一水硬铝石表面, 使一水硬铝石的 ζ 电位向“近零电点区域”靠拢; 阴离子淀粉除了氢键力和静电力外, 更主要的是通过部分羧酸基团和一水硬铝石发生化学吸附, 而牢固吸附在矿粒表面, 其分子链上的羟基和部分羧酸基使矿物的亲水性增加, 从而产生抑制作用。但随着 pH 值的增加, 羧酸基团离解比例增加, 矿物表面 ζ 电位进一步变负, 使过负的矿粒表面更多地吸附阳离子十二胺捕收剂, 结果使矿物的回收率在 pH 8~10 之间上升, 药剂表现出活化作用。阳离子淀粉是依靠氢键力和静电力和矿物发生作用, 作用力较阴离子淀粉弱, 且季胺基吸水性不如羧酸基团, 使其抑制一水硬铝石的能力较阴离子淀粉的差, 但它荷正电的表面不会吸附十二胺, 在整个实验 pH 值下, 它都能显示出抑制剂作用。

对高岭石来说, 因淀粉类化合物与十二胺之间存在氢键作用, 捕收剂十二胺会吸附于作用有淀粉类化合物的高岭石表面, 使高岭石的回收率提高, 药剂显示活化作用。又因高岭石解离面具有面上荷正电、棱角面上荷负电的特性, 所以阳离子淀粉和阴离子淀粉与原淀粉相比, 在高岭石表面除了氢键

力作用外, 还存在静电力作用, 从而使二者在高岭石表面的吸附量要高于原淀粉, 也使十二胺在矿粒表面的吸附量增加, 故变性淀粉表现出较原淀粉强的活化作用。此外, 阴离子淀粉在酸性条件下, 分子中仍有部分电离的 $-\text{COO}^-$ 基团, 使之还可通过静电力吸附十二胺, 进一步增强了它的活化作用。但随着 pH 值的上升, 淀粉类化合物在高岭石表面的吸附量减少, 其活化作用也随之减弱。

3 结论

1) 变性淀粉的浮选性能较原淀粉优良, 在酸性条件下, 它们对一水硬铝石的抑制作用依阴离子淀粉、阳离子淀粉、原淀粉顺序递减, 但对高岭石有活化作用, 并按此顺序递减。这表明, 改性淀粉将是一水硬铝石型铝土矿反浮选中的有效调整剂。

2) 变性淀粉改变了矿物的 ζ 电位, 从而影响了矿物在矿浆中的聚集状态和捕收剂与矿物颗粒作用的形式和能力, 达到了对一水硬铝石的抑制和对高岭石的活化。

3) 变性淀粉与矿物间除了氢键力和静电吸附外, 阴离子淀粉还可与矿物进行化学吸附, 从而产生选择性。

[REFERENCES]

- [1] OUYANG Jian(欧阳坚), LU Shou-ci(卢寿慈). 我国铝土矿资源特征与选矿加工研究 [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources(矿产综合利用), 1995 (2): 24- 27.
- [2] WANG En-fu(王恩孚), MA Chao-jian(马朝建), LU Qir-fang(陆钦芳), et al. 选矿-拜耳法处理中国高硅铝土矿生产氧化铝的探讨 [J]. Light Metals(轻金属), 1996(7): 3- 6, 20.
- [3] HU Yue-hua(胡岳华), JIANG Hao(蒋昊), QIU Guan-zhou(邱冠周), et al. 一水硬铝石型铝土矿铝硅浮选分离的溶液化学 [J]. The Chinese Journal of Non-ferrous Metals(中国有色金属学报), 2001, 11(1): 125 - 130.
- [4] ZHANG Li-tian(张力田). Modified Starches(变性淀粉) [M]. Guangzhou: South China University of Science and Engineering Press, 1992. 8.
- [5] LU Qiang-min(陆强敏). 发展我国淀粉精细化工的有益参考 [J]. Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展), 1992(1): 46- 48, 55.
- [6] WANG Dian-zuo (王淀佐). Mineral Flotation and Reagent(矿物浮选和浮选剂) [M]. Changsha: Central

- South University of Technology Press, 1986. 7.
- [7] WU Yong-yun(吴永云). 淀粉在选矿工艺中的应用 [J]. *Metallic Ore Dressing Abroad*(国外金属矿选矿), 1999(11): 26–30.
- [8] YIN Wan-zhong(印万忠), SUN Chuan-yao(孙传尧). 淀粉及 Pb^{2+} 对硅酸盐矿物抑制和协同抑制作用的晶体化学分析 [J]. *Mining and Metallurgy*(矿冶), 1999(1): 19–26.
- [9] WANG Pu(王濮), PAN Zhao-lu(潘兆棹), WENG Ling-bao(翁玲宝), et al. *System Mineralogy*(系统矿物学)(上) [M]. Beijing: Geology Press, 1982. 596–599.
- [10] PENG Wen-shi(彭文世), LIU Gao-kui(刘高魁). *Infrared Spectrum Anthology of Minerals*(矿物的红外光谱图集) [M]. Beijing: Science Press, 1982. 9.

Interaction mechanism between modified starches and aluminum-silicate minerals

LI Hai-pu, HU Yue-hua, JIANG Yu-ren, WANG Dian-zuo
(Department of Mineral Engineering, Central South University,
Changsha 410083, P. R. China)

[Abstract] The interaction mechanism of modified starches in flotation separation of diasporite and kaolinite from bauxite has been investigated through flotation tests, zeta potential measurements and FTIR-DRIR. It is shown that non-ionic and anionic starches exhibit depressing effect on diasporite at $pH < 6$, but some activating effect at $pH > 6$. The cationic starch depresses diasporite at wide pH region. On the other hand, three types starches have activation on the flotation of kaolinite at $pH < 6$, and little effect at $pH > 6$. Experiment has proved the modified starches are effective modifiers in reverse flotation separation of kaolinite from diasporite in diasporite-bauxite. The anionic starch makes the zeta potential of mineral surface become more negative and the cationic starch makes that of the surface more positive, the non-ionic starch decreases the absolute values of the zeta potential of diasporite and kaolinite. In the light of these results and FTIR-DRIR analyses, it is concluded that the adsorption of non-ionic starch on the diasporite and kaolinite is dominant by hydrogen bonding. Besides, electrostatic or chemical interactions may play more important role for the adsorption of cationic or anionic starch.

[Key words] modified starch; aluminum-silicate mineral; flotation; reaction mechanism

(编辑 吴家泉)