新型钾离子型淀粉对微细粒赤铁矿抑制作用研究*

孙竞珲[1],马艺闻[1],刘杰[2],李洋[1],姚富兴[1],郑梦可[1],孙欣[1],张艳兵[1]

(1.辽宁科技大学 矿业工程学院, 辽宁 鞍山市 114051;
2.东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘要:贫赤铁矿因品位低及嵌布粒度细等特征,在磨矿作业中易发生过磨现象,产生大量微细粒矿物。此类微细粒矿物因粒径微小、比表面积大,在浮选过程中易发生罩盖及表面吸附竞争效应,显著削弱浮选药剂的选择性吸附能力。针对微细粒赤铁矿分选过程中存在的选择性抑制难题,研发了新型K^+淀粉抑制剂。基于石英与赤铁矿纯矿物浮选试验,结合接触角、Zeta电位、傅里叶变换红外光谱(FTIR)及扫描电镜-EDS能谱检测与分析,系统揭示了新型K^+淀粉对微细粒赤铁矿的抑制作用机理。试验结果表明:当K^+淀粉用量为150 mg·L^{-1}、活化剂CaO用量为100 mg·L^{-1}、捕收剂油酸钠用量为200 mg·L^{-1}时,石英回收率为83.53%,相较于传统玉米淀粉,其回收率提升了4.00个百分点,而赤铁矿回收率降低至15.85%;浮选混磁精矿时,新型K^+淀粉作用下得到的精矿品位及回收率较玉米淀粉作用下分别提高了7.28和5.30个百分点。机理分析表明,K^+淀粉在赤铁矿表面吸附时,与O^{2-}结合形成K—O^-键,使赤铁矿表面接触角降至22.31°,并形成了亲水膜,从而实现对赤铁矿的选择性抑制作用。研究结果为微细粒赤铁矿的高效分选提供了新型环保抑制剂的设计理念和理论依据。

关键词:微细粒赤铁矿;反浮选;K^+淀粉;抑制作用;品位;回收率

中图分类号:$TD923^+.4$ **文献标识码**:A **文章编号**:1005-2763(2026)05-0251-10

Study on the Inhibitory Effect of New Potassium Ion Starch on Fine-Grained Hematite

Sun Jinghui[1], *Ma Yiwen*[1], *Liu Jie*[2], *Li Yang*[1], *Yao Fuxing*[1], *Zheng Mengke*[1], *Sun Xin*[1], *Zhang Yanbing*[1]

(1.School of Mining Engineering, University of Science and Technology Liaoning, Anshan, Liaoning 114051, China;
2.School of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang, Liaoning 110819, China)

Abstract: Due to the characteristics of low grade and fine disseminated particle size, lean hematite is prone to overgrinding in grinding operations, resulting in a large number of fine-grained minerals. Due to the small particle size and large specific surface area, such fine-grained minerals are prone to coverage and surface adsorption competition effects during the flotation process, which significantly weakens the selective adsorption capacity of flotation reagents. Aiming at the problem of selective inhibition in the separation process of fine-grained hematite, a new K^+ starch inhibitor was developed. Based on the flotation tests of pure minerals of quartz and hematite, combined with contact angle, Zeta potential, Fourier transform infrared spectroscopy and scanning electron microscopy(SEM)-EDS analysis, the inhibition mechanism of new K^+ starch on fine-grained hematite was systematically revealed. The results showed that when the dosage of K^+ starch was 150 mg·L^{-1}, the dosage of activator CaO was 100 mg·L^{-1}, and the dosage of collector sodium oleate was 200 mg·L^{-1}, the recovery rate of quartz was 83.5%, which was 4.00 percentage points higher than that of traditional corn starch, while the recovery rate of hematite decreased to 15.85%. In the flotation of mixed magnetic concentrate, the concentrate grade and recovery rate obtained under the action of new K^+ starch were 7.28 percentage points and 5.30 percentage points higher than those of corn starch, respectively. The mechanism analysis showed that K^+ starch combined with O^{2-} to form K—O^- bond when K^+ starch adsorbed onto hematite surface, which reduced the contact angle of hematite surface to 22.31° and formed a hydrophilic film, thus realizing the selective inhibition of hematite. The research results provided the design concept and theoretical basis of new environmentally friendly inhibitors for the efficient separation of fine-grained hematite.

Key words: Fine-grained hematite, Reverse flotation, K^+ starch, Inhibitory effect, Grade, Recovery rate

---

* **收稿日期**:2025-05-30
基金项目:辽宁省"揭榜挂帅"科技攻关专项项目(2023JH1/10400011)
作者简介:孙竞珲(1999—),男,辽宁鞍山人,硕士研究生,主要从事微细粒矿物浮选药剂研究工作。E-mail:1554638390@qq.com
通信作者:马艺闻(1985—),女,辽宁鞍山人,博士,副教授,主要从事矿产资源综合回收与利用技术、浮选药剂结构设计与应用等方面的研究工作。E-mail:me-myw@ustl.edu.cn

0 引言

我国赤铁矿占全国铁矿资源一半以上,但矿石普遍呈现低品位、弱磁性特征,多与石英等脉石矿物伴生,导致资源综合利用率低[1-3]。目前,微细粒嵌布赤铁矿资源禀赋显著,需经过充分研磨后才可取得良好的选别指标,在研磨过程中会产生大量的微细粒矿物[4-6],导致分选体系中界面能效应增强、非选择性团聚现象加剧,会显著降低硅铁分离效率,因此,在浮选过程中选取适宜的浮选药剂会显著提升浮选效果[7-8]。针对赤铁矿的选别,通常采用反浮选法进行矿物分选,其中抑制剂作为关键浮选药剂之一,对浮选效果的影响至关重要[9]。

淀粉是铁矿浮选过程中常用的抑制剂[10],但传统淀粉因选择性抑制差异较大、溶解度较低、泡沫稳定性不足等问题,难以达到理想的选别效果[11-12],特别是在浮选微细粒矿物时尤为突出。众多学者将普通淀粉用多种方式进行改性处理,通过对原淀粉分子进行切割、改变分子排布或引入新的化学基团(如糊化、苛化和离子化等),制备得到新型淀粉抑制剂,该类抑制剂具有选择性抑制差异更显著、溶解度更佳和泡沫稳定性更高等优点[13-15]。Yue 等[16]将金属离子(Fe^{3+}、Zn^{2+}、Pb^{2+}和 Mg^{2+})与苛性淀粉混合生成 MSC 溶液,并探明了 MSC 溶液与普通苛化淀粉对铁矿物的抑制效果,结果表明,不同类型淀粉对铁矿物的抑制效果依次为 Zn^{2+}淀粉>Pb^{2+}淀粉>Fe^{3+}淀粉>Mg^{2+}淀粉>苛性淀粉,这是因为 MSC 溶液的电负性弱于普通苛性淀粉,吸附在铁矿物上时具有更好的吸附能力,证明苛性淀粉离子化后对微细粒赤铁矿有更好的抑制能力。

本文基于油酸钠反浮选体系,研发新型 K^+淀粉抑制剂,并探究其对微细粒纯矿物赤铁矿和石英的浮选抑制效果,结合接触角、Zeta 电位、红外光谱和扫描电镜检测方法,分析新型 K^+淀粉抑制剂的作用机理,以及混磁精矿浮选流程。研究结果可为微细粒赤铁矿反浮选的新型离子型淀粉抑制剂的研发和应用提供借鉴。

1 试验材料与方法

1.1 矿物原料

试验使用的石英和赤铁矿纯矿物为取自辽宁鞍山地区的高纯度块矿,混磁精矿取自鞍山某选矿厂。将两种高纯度块矿物分别经破碎机处理成小块状矿物,再经振动磨粉碎机粉碎至 -0.045 mm 占比 90%以上备用。采用酸浸法去除石英矿物中的铁杂质,即将干燥后的石英矿样用稀盐酸溶液(盐酸与去离子水的体积比为 2∶1)浸泡 24 h,反复冲洗 3 次,再烘干备用[17]。赤铁矿经磁选管除杂后,烘干备用。通过 X 射线衍射试验对制得的石英、赤铁矿和混磁精矿进行分析,得到不同矿物的 XRD 图谱,如图 1 所示。石英和赤铁矿的特征峰与其标准卡片上的位置一致,其矿物纯度分别为 95%和 90%以上,可满足纯矿物试验研究的需求。

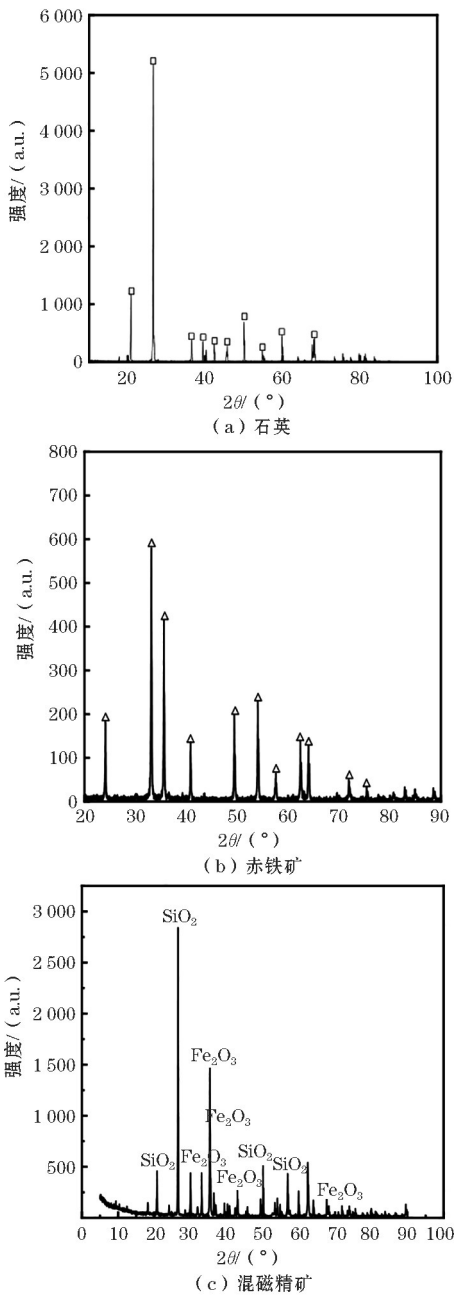


图 1 石英、赤铁矿纯矿物和混磁精矿的 XRD 图谱

Fig.1 XRD spectra of quartz, hematite monomer and mixed magnetic concentrate

试验选用盐酸和氢氧化钠(均为分析纯)作为矿浆 pH 调整剂,配制成质量分数为 1%的溶液。淀粉为市售玉米淀粉,油酸钠为工业级,氧化钙和氯化钾为分析纯,试验用水为去离子水。

1.2 粒度分析

采用 BT-9300S 型激光粒度分布仪对两种矿物进行粒度分析测试,遮光率为 8%±0.5%,得到了石英和赤铁矿的粒径分布百分比,如图 2 所示。

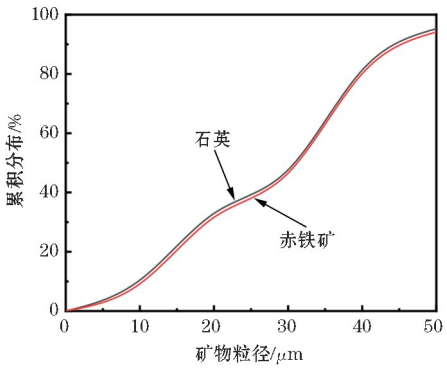


图 2 石英和赤铁矿的粒度分析曲线

Fig.2 Grain size analysis curves of quartz and hematite

由图 2 可知,石英与赤铁矿的−0.045 mm 粒级占比分别为 90.39%和 90.49%,均属于微细粒级矿物范畴[18]。

1.3 新型 K^+ 淀粉抑制剂的制备

首先,量取适量 KCl 与去离子水混合,置于恒温磁力搅拌器中充分搅拌 5 min;然后,将经苛化处理的玉米淀粉溶液倒入 KCl 溶液中,并转移至恒温水浴装置,在(85±5) ℃条件下持续搅拌 30 min,进行皂化反应;最后,将溶液置于 150 mL 容量瓶中定容,配制得到质量分数为 0.4%～1.0%的新型 K^+ 淀粉抑制剂溶液。对玉米淀粉和 K^+ 淀粉的红外光谱图进行分析,结果如图 3 所示。

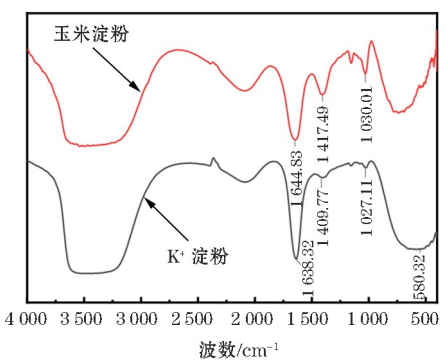


图 3 K^+ 淀粉与玉米淀粉红外光谱分析图

Fig.3 Infrared spectrum analysis of K^+ starch and maize starch

由图 3 可知,与玉米淀粉相比,K^+ 淀粉在 1 600～1 650 cm^{-1} 处峰值 C—C 伸缩振动增强,可能是由于 K^+ 与羟基发生作用,改变了淀粉分子链结构,提高了红外吸收效率;1 020～1 420 cm^{-1} 处峰值 C—O 伸缩振动减弱,可能是由于淀粉中 OH^- 的 O^{2-} 与 K^+ 发生相互作用,导致该特征峰强度减弱;在 500～700 cm^{-1} 处的特征峰出现展宽现象,可能是 K^+ 与淀粉中的羟基结合形成的新的“K—O^-”化学键所致。

1.4 试验与分析方法

1.4.1 浮选试验

(1) 纯矿物浮选试验方法。

浮选试验在吉林省探矿机械厂生产的 XFGC 充气挂槽型纯矿物浮选机中进行。浮选纯矿物时将 4.0 g 矿物置于 20 mL 浮选槽中,加入去离子水后调节矿浆质量浓度至 20%;浮选搅拌 1 min 后,使用 1%浓度的 HCl 或 NaOH 溶液调节矿浆溶液 pH,再依次加入淀粉、氧化钙、油酸钠;每次加药时间间隔为 3 min,充气后进行手动刮泡,刮泡时间为 5 min,刮泡频率为 15 次/min。将泡沫产品与槽内产品分别进行过滤、烘干、称重、化验,然后计算矿物回收率。

(2) 混磁精矿浮选试验方法。

在充气挂槽型浮选机进行混磁精矿浮选试验。首先将 400 g 矿物置于 500 mL 浮选槽中,然后加水调节矿浆质量浓度至 40%;浮选搅拌 1 min 后,使用 5%浓度的 HCl 或 NaOH 溶液调节矿浆溶液 pH,再依次加入淀粉、氧化钙、油酸钠;每次加药时间间隔为 3 min,充气后进行刮泡,刮泡时间为 3 min。将浮选精矿与浮选尾矿分别进行过滤、烘干、称重、化验,并计算矿物回收率。

1.4.2 接触角分析

采用 JC2000 型接触角测量仪进行接触角测量。将浮选后的矿样进行压片处理,随后将其放入机器中,通过高精度摄像头捕捉水滴滴落在矿物表面的瞬间图像,进而计算出接触角大小。

1.4.3 Zeta 电位分析

采用 Zetasizer Nano Puls 型电位测定仪进行 Zeta 电位检测。称量 20 mg 纯矿物样品放置在烧杯中,随之加入 20 mL 去离子水,搅拌均匀后分别在 pH 为 2, 4, 6, 8, 10, 12 的条件下搅拌 5 min,再静置 6 h,用注射器吸取表面上层清液并保存在离心管中备用,用于后续的 Zeta 电位测试。

1.4.4 FTIR 分析

采用 Vertex 70v 傅里叶变换红外光谱仪对浮选前后的矿物样品进行测定,分析抑制剂在矿物表面的作用方式。取少量矿样与红外透射介质 KBr 混合均匀,压片,矿样与 KBr 的质量比为 1∶100,将样品腔放气后置入样品,并进行抽真空处理,检测得到红外光谱谱图。

1.4.5 扫描电镜-EDS 能谱分析

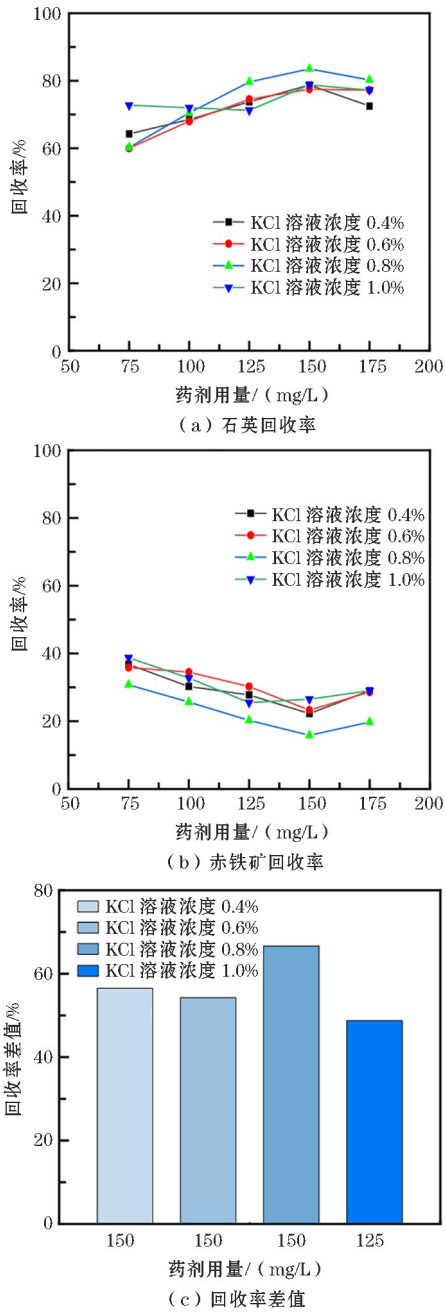
采用国仪量子生产的 SEM3200 型扫描电子显微镜进行分析,将烘干后的浮选样品放入仪器中,选取点位后放大图像,面扫后通过发射出的 X 射线能量分布,对样品元素组成进行定性和定量分析,再选取 C、O、K、Si、Fe 元素进行 EDS 能谱检测,最终得到元素占比。

2 试验结果及讨论

2.1 KCl 溶液浓度对新型钾离子淀粉抑制性能的影响

在浮选矿浆温度为 35 ℃、pH 为 11.5、氧化钙用量为 100 mg·L^{-1}、油酸钠用量为 200 mg·L^{-1} 的试验条件下,分析不同 KCl 浓度制备的新型 K^+ 淀粉抑制剂对石英和赤铁矿纯矿物浮选效果的影响,试验结果如图 4 所示。

由图 4(a)可知,在 HCl 溶液浓度分别为 0.4%、0.6%和 0.8%的条件下,石英回收率随着药剂用量的增加呈逐渐增加再略微下降的变化趋势,并在 HCl 溶液浓度为 0.8%、药剂用量为 150 mg·L^{-1} 时,石英回收率达到最高值,为 83.50%;在 HCl 溶液浓度为 1.0%时,石英回收率随药剂用量的增加呈明显的波动变化,说明此时 K^+ 淀粉抑制剂与石英表面作用不稳定。由图 4(b)可知,在 HCl 溶液浓度为 0.4%时,随药剂用量的增加,赤铁矿回收率变化趋势波动较大;在 HCl 溶液浓度为 0.6%时,赤铁矿回收率随药剂用量的增加呈上升-下降-上升的变化趋势;而在 HCl 溶液浓度为 0.8%和 1.0%时,赤铁矿回收率随药剂用量的增加呈先降后略升高的趋势,并在 HCl 溶液浓度为 0.8%、药剂用量为 150 mg·L^{-1} 时,赤铁矿回收率达到最低值,为 15.85%。由图 4(c)可知,在 HCl 溶液浓度为 0.8%、药剂用量为 150 mg·L^{-1} 时,石英与赤铁矿的回收率差值最大,为 67.65%。故 KCl 溶液的适宜浓度为 0.8%,此时新型 K^+ 淀粉对石英与赤铁矿的抑制作用差异最大。



(a) 石英回收率

(b) 赤铁矿回收率

(c) 回收率差值

图 4 不同浓度 KCl 制备的新型 K^+ 淀粉对石英和赤铁矿可浮性影响

Fig.4 Effect of new K^+ starch prepared by different KCl concentrations on the floatability of quartz and hematite

2.2 矿浆 pH 对新型 K^+ 淀粉抑制性能的影响

在浮选矿浆温度为 35 ℃、抑制剂用量为 150 mg·L^{-1}、氧化钙用量为 100 mg·L^{-1}、油酸钠用量为 200 mg·L^{-1} 的试验条件下,探究不同 pH 条件下 K^+ 淀粉、玉米淀粉对石英、赤铁矿的作用影响,试验结果如图 5 所示。

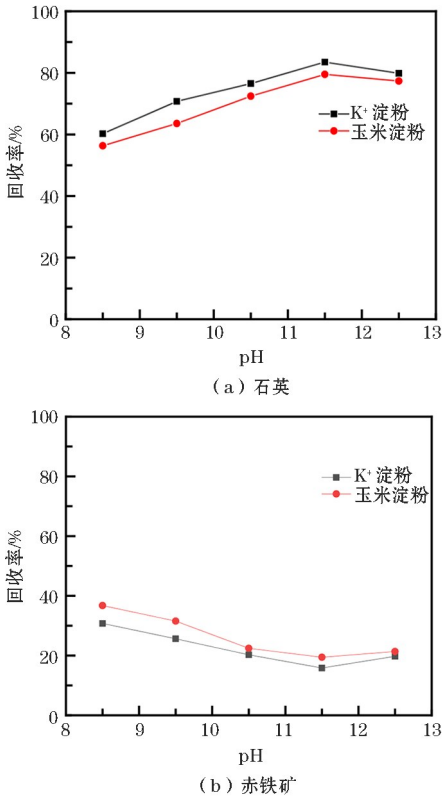


图 5 矿浆溶液 pH 对 K^+ 淀粉和玉米淀粉抑制性能的影响

Fig.6 Effect of pulp solution pH on the inhibition performance of K^+ starch and corn starch

由图 5 可知,在 pH 为 8.5～11.5、K^+ 淀粉和玉米淀粉为抑制剂的浮选条件下,石英回收率均随 pH 的升高呈先显著增加而后略有下降的变化趋势;K^+ 淀粉为抑制剂时,在 pH 为 11.5 条件下,石英回收率达到最大值,为 83.50%,相较于玉米淀粉回收率提高了 4.00 个百分点,说明 K^+ 的引入减弱了淀粉对石英的抑制作用。在浮选赤铁矿时,随着溶液 pH 增加,赤铁矿回收率呈下降趋势;在 pH 为 11.5 时,采用 K^+ 淀粉为抑制剂的条件下,赤铁矿回收率达到最小值,为 15.85%,相较于玉米淀粉回收率降低了 3.60 个百分点,说明相比于玉米淀粉,K^+ 淀粉对赤铁矿的抑制作用更强;继续增大 pH,则回收率略有回升,但增幅较小。综上所述,在 pH 为 11.5 的浮选条件下,K^+ 淀粉对石英与赤铁矿的浮选差异显著大于玉米淀粉,K^+ 淀粉对石英和赤铁矿具有优异的选择性抑制作用。

2.3 油酸钠浮选体系下新型 K^+ 淀粉抑制性能的影响

基于上述试验结果,在 pH 为 11.5、浮选矿浆温度为 35 ℃的油酸钠浮选体系下,当捕收剂用量为 200 mg·L^{-1}、氧化钙用量为 100 mg·L^{-1}时,考察 K^+ 淀粉、玉米淀粉分别作为抑制剂(用量为 150 mg·L^{-1})对石英和赤铁矿浮选效果差异的影响,试验结果如图 6 所示。

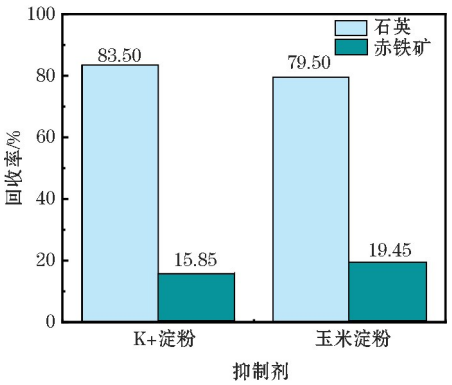


图 6 K^+ 淀粉与玉米淀粉浮选石英和赤铁矿的试验结果

Fig.6 Test results of flotation of quartz and hematite by K^+ starch and corn starch

由图 6 可知,在油酸钠浮选体系下,使用 K^+ 淀粉为抑制剂时,石英回收率较玉米淀粉为抑制剂时提高了 4.00 个百分点,升至 83.50%;同时赤铁矿的回收率降低了 3.60 个百分点,降至 15.85%。故 K^+ 淀粉不仅有助于提高石英的浮选回收率,还对赤铁矿具有显著的抑制作用,可增加赤铁矿与石英的浮选抑制作用差异。

2.4 矿物表面疏水性分析

在浮选温度为 35 ℃、pH 为 11.5、抑制剂 K^+ 淀粉和玉米淀粉用量为 150 mg·L^{-1}、氧化钙用量为 100 mg·L^{-1}、油酸钠用量为 200 mg·L^{-1}的试验条件下,采用接触角分析方法探究 K^+ 淀粉、传统玉米淀粉对石英和赤铁矿表面疏水性的影响,试验结果如图 7 所示。

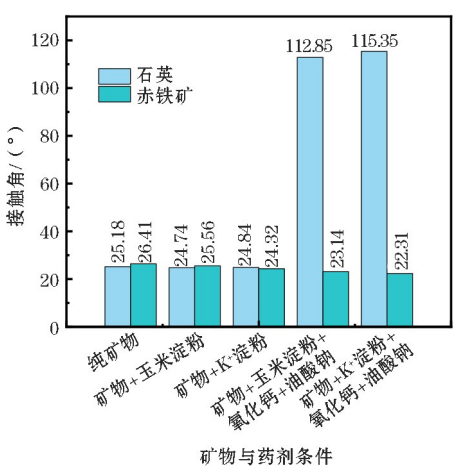


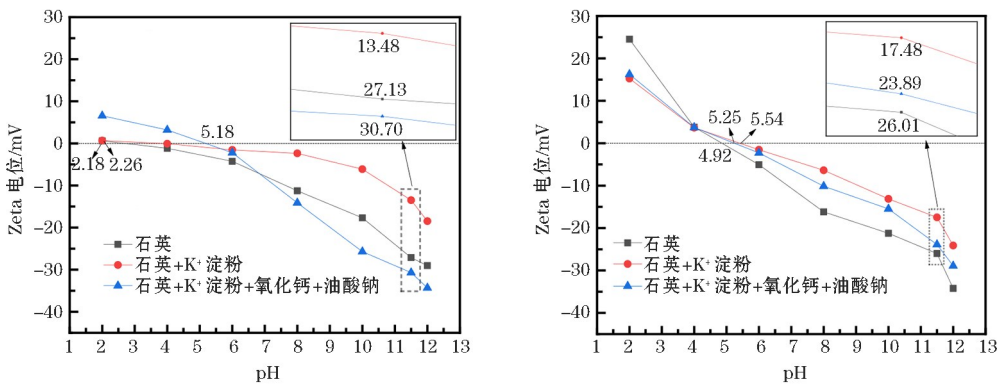
图 7 抑制剂对石英和赤铁矿表面接触角的影响

Fig.7 Effect of inhibitors on surface contact angles of quartz and hematite

由图 7 可知,石英和赤铁矿的自然接触角为 25.18°和 26.41°。相较于玉米淀粉,K^+ 淀粉与赤铁矿作用后接触角有所下降,说明 K^+ 淀粉对赤铁矿具有抑制作用,可提高其表面润湿性。在油酸钠浮选体系下,当 K^+ 淀粉与赤铁矿作用后,其接触角较自然状态下的接触角下降 4.10°,这可能是因为 K^+ 淀粉与氧化钙和油酸钠作用后,游离的 K^+ 与 O^{2-} 结合,形成 K—O^- 活性基团覆盖在赤铁矿表面,达到抑制赤铁矿的效果;当 K^+ 淀粉与石英作用后,接触角较自然状态下增加 90.17°,表明 K^+ 的引入减弱了淀粉对石英的抑制作用,进而增强了油酸钠对石英的捕收效果。

2.5 Zeta 电位结果分析

浮选药剂在矿物表面作用后会引起其表面的电位变化,从而影响矿物的可浮性。因此,在 pH 为 2～12 的试验条件下,探索 K^+ 淀粉抑制剂在石英和赤铁矿矿物表面作用的 Zeta 电位变化,分析结果如图 8 所示。



(a) 石英 (b) 赤铁矿

图 8 K^+ 淀粉抑制剂对石英和赤铁矿表面 Zeta 电位的影响

Fig.8 Effect of K^+ starch inhibitor on surface Zeta potential of quartz and hematite

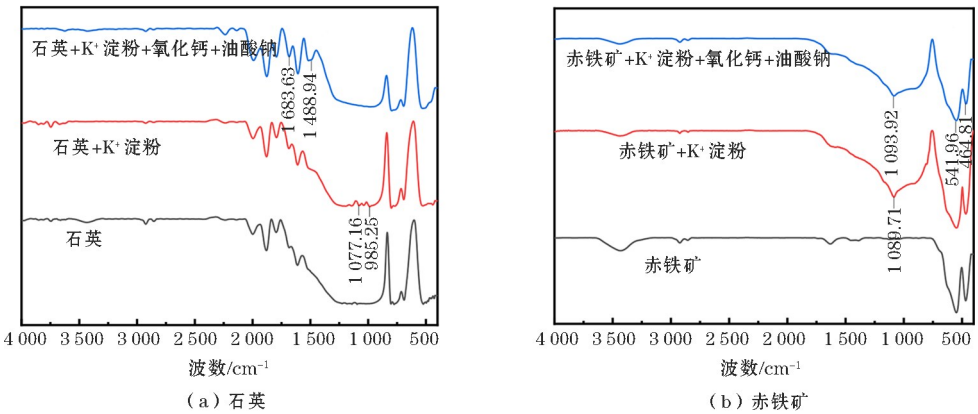
由图 8 可知,石英和赤铁矿的零电点分别为 2.18和 4.92,随着溶液 pH 的增大,其 Zeta 电位均随矿浆溶液 pH 的增加而负向移动,这与已有的研究成果相一致[19-20]。当 K^+ 淀粉在石英矿物表面作用时,等电点为 2.26。在 pH 为 11.5 时,加入氧化钙和油酸钠后,石英表面 Zeta 电位由 −27.13 mV 负向移动至 −30.70 mV,表明淀粉在石英表面的吸附能力较弱。杨康宁等[21]研究表明,Ca^{2+} 可通过静电作用吸附在石英表面,有效中和其表面负电荷并产生活化效应。同时,油酸钠中的 COO^- 与 Ca^{2+} 结合,导致其表面吸附位点被 COO^- 占据,对石英产生捕收作用。当 K^+ 淀粉在赤铁矿表面作用时,等电点右移至 5.54,说明 K^+ 淀粉中的 K^+ 通过离子吸附在赤铁矿表面;加入氧化钙和油酸钠后,等电点为 5.25,矿物电性值变化较小,说明氧化钙对被 K^+ 淀粉抑制的赤铁矿的活化作用很小。在 pH 为 11.5 时,K^+ 淀粉与氧化钙和油酸钠通过药剂协同作用后,Zeta 电位由 −26.01 mV 正向移动至 −23.89 mV,氧化钙易通过水解形成 Ca^{2+},但其对赤铁矿的活化能力较弱[22],可能是 K^+ 淀粉中的 K^+ 与氧化钙中的 Ca^{2+} 发生竞争吸附,由于 Ca^{2+} 在高碱性环境中易形成 $Ca(OH)_2$ 沉淀,而 K^+ 优先占据赤铁矿表面活性位点,并与矿物表面羟基化产生的 O^{2-} 结合,形成 K—O^-,同时未参与吸附的 COO^- 因缺乏有效活化位点难以发挥捕收作用,达到抑制赤铁矿的效果。而游离的 K^+ 吸附在石英和赤铁矿表面,平衡溶液的电性,起到减少微细粒矿物团聚的作用。

2.6 红外光谱分析

通过红外光谱分析石英、赤铁矿纯矿物与药剂作用前后活性基团的变化情况,如图 9 所示,矿物及矿物与药剂作用后的元素含量见表 1。

由图 9 可知,石英与 K^+ 淀粉作用后,在 1 077.16 cm^{-1} 处酯基中 C—O 伸缩振动的吸收峰变强,这是因为 K^+ 淀粉的引入使石英表面的 Si—OH 键与淀粉中的 C—O 键发生相互作用,增大了淀粉的水解度,导致 C—O 键伸缩振动强度增加;在 985.25 cm^{-1} 处出现了新的吸收峰,为 C—H 面外弯曲振动吸收峰,这是由于 K^+ 淀粉中的 K^+ 附着在石英表面,发生了化学吸附作用。在油酸钠浮选体系下,985.25 cm^{-1} 处无峰值变动,说明 K—O^- 被覆盖。赤铁矿与 K^+ 淀粉作用后,在 1 089.71 cm^{-1} 峰值处

出现C—O伸缩振动,分析认为,K^+淀粉在赤铁矿表面发生了化学吸附,继续加入氧化钙和油酸钠后,464.81～541.96 cm^{-1}区间内吸收峰强度明显减弱,表明K—O^-键覆盖在赤铁矿表面上,因此,在氧化钙和油酸钠作用下,K^+淀粉抑制剂仍对赤铁矿有良好的抑制效果。



(a) 石英　　(b) 赤铁矿

图9　石英和赤铁矿与药剂作用前后的红外光谱分析结果

Fig.9　The results of infrared spectrum analysis of quartz and hematite before and after acting with reagents

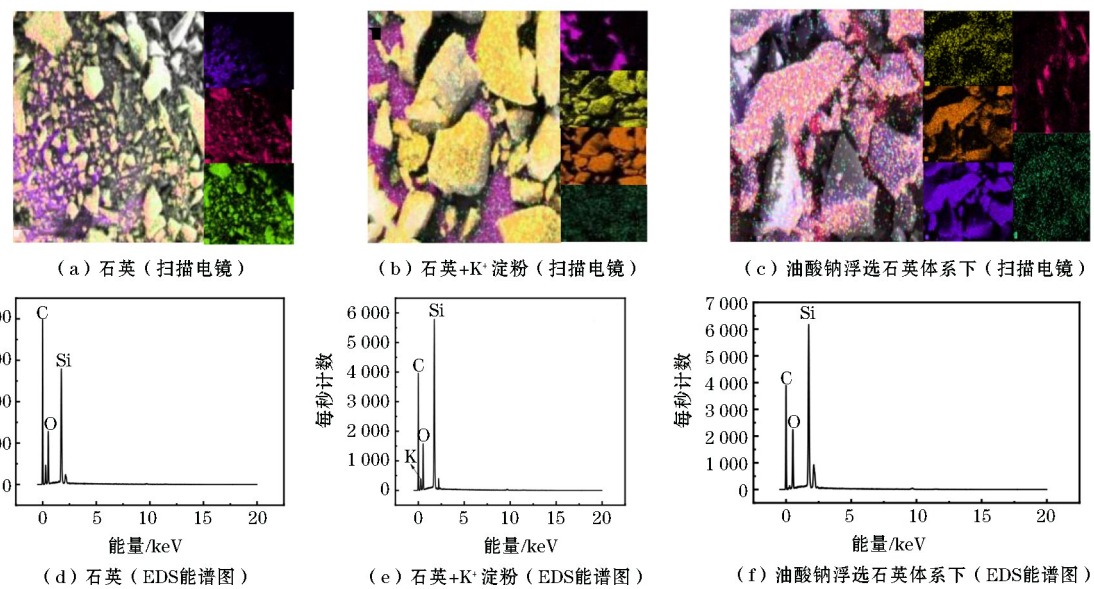
表1　矿物与药剂作用前后的元素含量

Table 1　Element content of minerals befor and after acting with reagents

矿物及药剂条件	元素含量/%					
	C	O	Fe	Si	K	Ca
石英	26.68	48.73	—	24.58	0.00	—
石英+K^+淀粉	21.82	43.41	—	21.01	0.64	—
石英+K^+淀粉+CaO+油酸钠	26.77	47.88	—	24.60	0.03	0.08
赤铁矿	4.83	20.26	74.92	—	0.00	—
赤铁矿+K^+淀粉	6.00	20.79	72.61	—	0.60	—
赤铁矿+K^+淀粉+CaO+油酸钠	6.78	38.17	54.93	—	0.10	0.02

2.7　扫描电镜-EDS能谱分析

扫描电子显微镜可以直观地观察到矿物的表面形貌和主要矿相组成[23]。采用场发射扫描电子显微镜对浮选试验得到的石英和赤铁矿进行分析,通过面扫清楚显示两种矿物的元素分布。针对石英或赤铁矿分别与K^+淀粉、氧化钙及油酸钠作用后的样品,进行了扫描电镜-能谱(SEM-EDS)分析,分析结果如图10所示。



(a) 石英(扫描电镜)　(b) 石英+K^+淀粉(扫描电镜)　(c) 油酸钠浮选石英体系下(扫描电镜)

(d) 石英(EDS能谱图)　(e) 石英+K^+淀粉(EDS能谱图)　(f) 油酸钠浮选石英体系下(EDS能谱图)

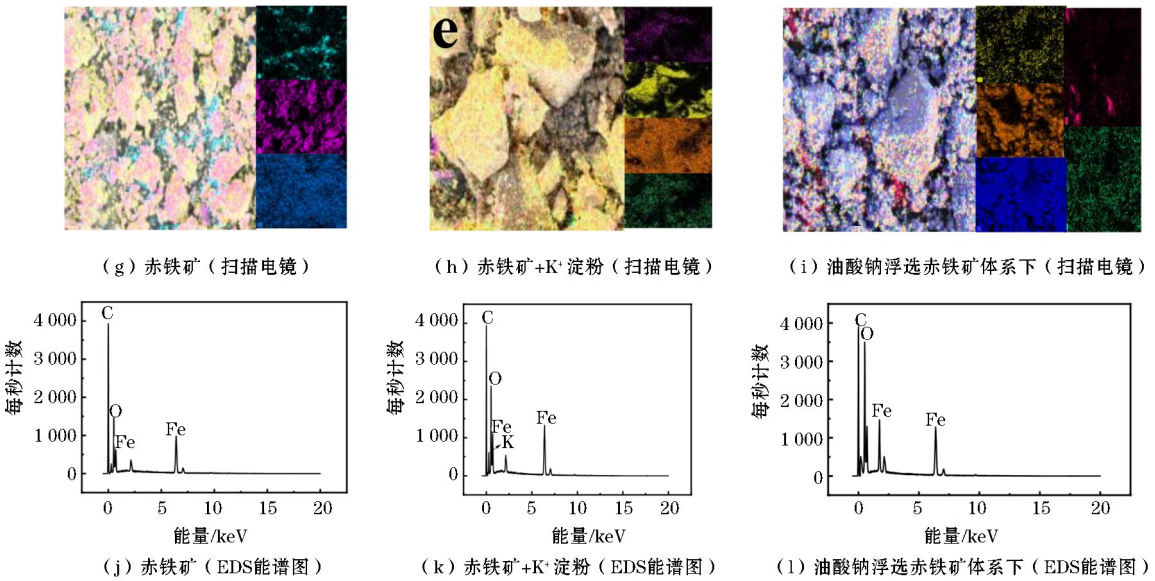


图 10 矿物与药剂作用前后的扫描电镜-EDS 能谱图

Fig.10 Scanning electron microscope-EDS energy spectrum before and after the interaction of minerals and reagents

由图 10 可知,石英与 K^+ 淀粉作用后,矿石表面出现 K 元素,说明 K^+ 淀粉作用时 K—O^- 吸附在石英表面。在油酸钠浮选体系下,石英表面的 K 元素降低,K^+ 淀粉中的 K—O^- 与油酸钠中的 COO^- 发生竞争吸附,同时 Ca^{2+} 发挥活化作用吸附于石英表面,促使 K^+ 从石英表面游离至矿浆溶液中,最终导致石英表面 K 元素含量下降[17]。而 Fe 元素在该体系中的下降趋势更为明显,这说明 K^+ 淀粉中的 K^+ 吸附于赤铁矿表面,与 O^{2-} 通过化学键合形成 K—O^- 键,覆盖在赤铁矿表面并构建半胶束吸附结构,进而形成局部亲水膜层。这种膜层有效覆盖了 Fe^{3+} 活性位点,有效抑制了赤铁矿上浮,从而造成 Fe 元素含量下降。

2.8 混磁精矿浮选试验

基于上述试验和分析结果,在浮选矿浆温度为 35 ℃、pH 为 11.5、抑制剂用量为 700 g·t^{-1}、氧化钙用量为 400 g·t^{-1}、捕收剂用量为 750 g·t^{-1} 的条件下,考察 K^+ 淀粉和玉米淀粉对混磁精矿浮选效果的影响,得到精矿品位及回收率,结果如图 11 所示。

由图 11 可知,使用 K^+ 淀粉为抑制剂时,精矿品位较玉米淀粉为抑制剂时提高了 7.28 个百分点,达到了 65.14%;精矿回收率提高了 5.30 个百分点,达到了 83.54%。因此,在实际浮选过程中,K^+ 淀粉抑制剂表现出较为优异的选择性抑制效果。

综上所述,相比于玉米淀粉,K^+ 淀粉有着更好的抑制作用和水溶性,K^+ 淀粉可通过化学吸附在赤铁矿表面形成 K—O^- 键,增强赤铁矿的亲水性,从而提高石英与赤铁矿的可浮性差异。

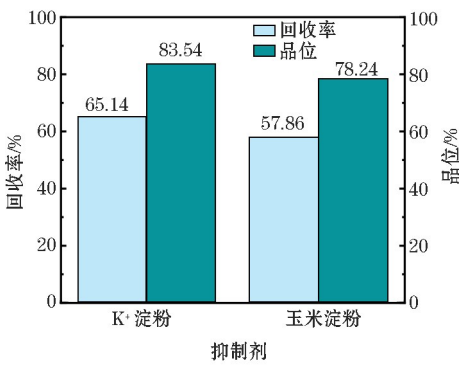


图 11 两种抑制剂浮选混磁精矿的试验结果

Fig.11 Test results of flotation of mixed magnetic concentrate by two inhibitors

3 结论

基于自制 K^+ 淀粉抑制剂,开展石英、赤铁矿纯矿物和混磁精矿浮选试验研究,得出以下主要结论。

(1) 纯矿物浮选试验结果表明,在矿浆温度为 35 ℃,pH 为 11.5,抑制剂用量为 150 mg·L^{-1},氧化钙用量为 100 mg·L^{-1},油酸钠用量为 200 mg·L^{-1} 条件下,使用 K^+ 淀粉作为抑制剂时,与使用玉米淀粉作为抑制剂相比较,浮选石英的回收率提高了 4.00个百分点,而浮选赤铁矿的回收率降低了 3.60 个百分点;相比玉米淀粉,K^+ 淀粉展现出更优异的选择性抑制性能。

(2) 通过检测分析可知,K^+可通过静电作用和半胶束吸附,与矿物表面羟基化产生的 O^{2-} 结合形成 K—O^- 键,进而形成局部亲水膜覆盖在赤铁矿表面,降低 COO^- 的捕收作用,提高赤铁矿的亲水性并抑制赤铁矿上浮,从而提高石英与赤铁矿的可浮性差异。

(3) 混磁精矿浮选试验结果表明,在矿浆温度为 35 ℃,抑制剂用量为 700 g·t^{-1}、氧化钙用量为 400 g·t^{-1}、捕收剂用量为 750 g·t^{-1}的条件下,使用 K^+淀粉作为抑制剂时,精矿品位和精矿回收率较玉米淀粉为抑制剂时分别提高了 7.28 和 5.30 个百分点,说明 K^+淀粉在浮选混磁精矿时也具有优异的选择性抑制作用。因此,新型 K^+型淀粉抑制剂可应用于微细粒赤铁矿反浮选过程,实现微细粒赤铁矿与石英的有效分离。研究成果为新型有机离子型抑制剂的研发与应用提供了理论参考。

参考文献(References):

[1] 韩爽,李凯.钢铁工业国际转移问题研究[J].东北大学学报(社会科学版),2005(5):334-337.
Han Shuang, Li Kai. On the international transfer of steel industry [J]. Journal of Northeastern University (Social Science),2005(5):334-337.

[2] 刘玉国,刘飚,席振铢,等.山西省狐姑山 BIF 铁矿三维空间分布规律及深部预测[J].地质与勘探,2023,59(1):54-69.
Liu Yuguo, Liu Biao, Xi Zhenzhu, et al. Three-dimensionalspatial distribution law and deep prospecting of the Hugushan BIF Iron Deposit, Shanxi Province[J]. Geology and Exploration,2023,59(1):54-69.

[3] 左更,李晓杰,陈甲斌,等.我国金属矿产资源保供体系布局的思考[J].中国国土资源经济,2023,36(12):4-9+59.
Zuo Geng, Li Xiaojie, Chen Jiabin, et al. Thinking on thelayout of metal mineral resources guarantee system in China[J]. Natural Resource Economics of China,2023,36(12):4-9+59.

[4] 杨永革,张明,薛敏.东鞍山贫赤铁矿石选矿技术研究[J].金属矿山,2009(3):46-49.
Yang Yongge, Zhang Ming, Xue Min. Research on the beneficiation technology for Donganshan red iron ores[J]. Metal Mine,2009(3):46-49.

[5] 唐雪峰,陈雯,余永富,等.细粒铁矿选矿中选择性絮凝的研究与应用[J].金属矿山,2010(9):44-46.
Tang Xuefeng, Chen Wen, Yu Yongfu, et al. Study and application of selective flocculation in beneficiation of fine iron ore[J]. Metal Mine,2010(9):44-46.

[6] Ge W, Encinas A, Araujo E, et al. Magnetic matrices used in high gradient magnetic separation (HGMS): a review[J]. Results in Physics,2017,7:4278-4286.

[7] 张爽,李文博,程绍凯,等.淀粉及其改性产品对东鞍山细粒赤铁矿聚团—磁选的影响[J].金属矿山,2024(3):83-88.
Zhang Shuang, Li Wenbo, Cheng Shaokai, et al. Effect of starch and its modified products on agglomeration and magnetic separation of fine-grained hematite in Donganshan [J]. Metal Mine,2024(3):83-88.

[8] 田秀平.有色金属选矿过程中浮选药剂的合理使用分析[J].中国金属通报,2020(8):105-106.
Tian Xiuping. Analysis of the rational use of flotation chemicals in the beneficiation process of nonferrous metals [J]. China Metal Bulletin,2020(8):105-106.

[9] Zhang Hongliang, Lin Shangyong, Guo Zhihao, et al. Selective separation mechanism of hematite from quartz by anionic reverse flotation: implications from surface hydroxylation [J]. Applied Surface Science, 2023, 614:156056.

[10] Yang Siyuan, Wang Liguang. Structural and functional insights into starches as depressant for hematite flotation [J]. Minerals Engineering,2018,124:149-157.

[11] 吴宇,张英,李小康,等.微细粒矿物絮凝浮选研究进展[J].矿产保护与利用,2024,44(3):16-26.
Wu Yu, Zhang Ying, Li Xiaokang, et al. Advancements in studying the flocculation flotation of fine minerals[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources,2024,44(3):16-26.

[12] 李亚楠,盛阳晨,牟安琼,等.不同离子型多糖对玉米淀粉性质的影响[J].食品与发酵工业,2025,51(6):224-231.
Li Ya'nan, Sheng Yangchen, Mou Anqiong, et al. Effects of different ionic polysaccharides on corn starch properties[J]. Food and Fermentation Industries,2025,51(6):224-231.

[13] Marins F T, Rodrigues S M O, Reis L É, et al. Utilising starches from sugarcane and cassava residues as hematite depressants[J]. Minerals Engineering,2020,145:106090.

[14] Perez-Gallardo A, Bello-Perez A L, Garcia-Almendarez B, et al. Effect of structural characteristics of modified waxy corn starches on rheological properties, film-forming solutions, and on water vapor permeability, solubility, and opacity of films[J].Starch-Stärke,2012,64(1):27-36.

[15] 王强强,王浩林,王礼平,等.抑制剂淀粉的研发、抑制与应用[J].金属矿山,2017(8):122-126.
Wang Qiangqiang, Wang Haolin, Wang Liping, et al. Research, application and development trend of starch depresent[J]. Metal Mine,2017(8):122-126.

[16] Yue Tao, Wu Xiqing. Depressing iron mineral by metallic-starch complex (MSC) in reverse flotation and its mechanism[J]. Minerals,2018,8(3):85-85.

[17] 金丹,马艺闻,侯英,等.赤铁矿反浮选体系中 $CaCl_2$ 与石英吸附作用机理研究[J].金属矿山,2022(6):94-101.
Jin Dan, Ma Yiwen, Hou Ying, et al. Research on the adsorption mechanism of quartz and $CaCl_2$ in reverse flotation of hematite[J]. Metal Mine,2022(6):94-101.

[18] 吴中贤,杨晓,于晓兵,等.响应曲面法优化赤铁矿纳米气泡反浮选试验研究[J].黄金,2023,44(2):38-45.

Wu Zhongxian, Yang Xiao, Yu Xiaobing, et al. Experimentalstudy on optimizing reverse nanobubble flotation of hematite by response surface methodology[J]. Gold,2023,44(2):38-45.

[19] Ersoy Bahri, Sariisik Ali, Dikmen Sedef, et al. Characterization of acidic pumice and determination of its electrokinetic properties in water[J]. Powder Technology, 2009,197(1):129-135.

[20] Li Mingyang, Yuan Qidong, Gao Xiangpeng, et al. Understanding the differential depression of tetrasodium glutamate diacetate on the separation of specularite and chlorite: Experimental and DFT study[J]. Minerals Engineering,2020,159:106629.

[21] 杨康宁,曾剑武,杨晶,等.金属离子在浮选过程中的作用机理研究现状和进展[J/OL].矿产综合利用:1-13[2025-05-10]. https://link. cnki. net/urlid/51. 1251. TD. 20240726. 1258.006.

Yang Kangning, Zeng Jianwu, Yang Jing, et al. Research status and progress on the mechanism of metal ions in flotation process[J/OL]. Conservation and Utilization of Mineral Resources:1-13[2025-05-10].https://link.cnki.net/urlid/51.1251.TD.20240726.1258.006.

[22] 陈洲,于茜,杨婷,等.镜铁矿、绿泥石表面 Fe^{3+}、Mg^{2+} 溶出规律及对可浮性的影响[J].矿产保护与利用,2025,45(2):108-115.

Chen Zhou, Yu Xi, Yang Ting, et al. Dissolutionpatterns of Fe^{3+} and Mg^{2+} from the surface of specularite and chlorite and their effects on floatability[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources,2025,45(2):108-115.

[23] 孙立强.氟碳铈矿钙化分解及浮选分离的研究[D].沈阳:东北大学,2016.

Sun Liqiang. Study on thetechnology of calcification decomposition and flotation separation of bastnaesite concentrates[D]. Shenyang:Northeastern University,2016.