

淀粉类调整剂在矿物浮选中的应用和作用机理研究进展

戴思行¹, 王欠欠², 刘诚², 杨思原²

(1. 广东省科学院生物工程研究所, 广东 广州 410014; 2. 武汉理工大学资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430070)

摘要: 淀粉作为一种天然的高分子化合物, 具有绿色无毒、来源广泛、成本低和易于改性等特点。近年来, 随着我国环保力度的日益增强, 矿物浮选中淀粉类调整剂的研究越来越受到关注。本文综述了天然淀粉和改性淀粉的结构和性质, 介绍了淀粉类调整剂在矿物浮选中的应用情况, 重点阐述了其作为抑制剂和絮凝剂在浮选的作用机理, 并展望了淀粉类产品在矿物加工领域中的研究前景, 以期对淀粉类调整剂的高效利用提供参考。

关键词: 淀粉; 改性淀粉; 浮选; 调整剂; 抑制剂; 絮凝剂

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2021.04.011

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2021) 04-0073-07

淀粉是一种天然高分子化合物, 大量储存于各种植物根茎和果实中, 是自然界中最丰富的物质之一。淀粉具有成本低廉、生态友好、可再生和易于改性等特点, 被广泛的应用于食品、医药及其他工业等领域^[1]。近几年, 淀粉及其改性产品作为浮选调整剂, 已被众多的科研工作者进行大量研究, 尤其是淀粉及其改性产品作为抑制剂或絮凝剂, 在氧化铁矿浮选中得到最早和最为广泛的应用^[2]。早在1945年, 美国学者在反浮选法中应用苛性淀粉处理卡尼斯提奥铁矿, 并获得了较好的结果。本文对淀粉类调整剂在矿物浮选中的应用现状和研究机理进行回顾与总结, 并提出对未来的展望。

1 淀粉的结构和性质

从植物中提取后的淀粉以面粉状白色颗粒存在, 难以溶于冷水中。淀粉颗粒的直径分布在2~100 μm 范围内。

1.1 天然淀粉分子结构及性质

天然淀粉分子的基本单元为葡萄糖分子, 根据基本单元的排列组合方式不同, 可分为两个组分, 即直链淀粉和支链淀粉^[3]。

直链淀粉呈线性或微支化, 相对分子量为 $10^5 \sim 10^6$ 。支链淀粉相对分子量为 $10^7 \sim 10^9$ 具有高度支化结构, 是自然界中最大的分子之一。支链淀粉分支点之间的典型链长范围从20到25葡萄糖单位。淀粉颗粒在室温下在水中表现出低溶解度, 在水中可有独特而复杂的相变, 可轻微水合和膨胀淀粉颗粒。淀粉颗粒在经热或碱处理后, 不断吸水膨胀, 最终破裂塌陷^[4]。羟基是天然淀粉分子中的唯一的活性基团, 与矿物作用时主要靠氢键力或化学键力吸附^[5]。

天然淀粉在使用前要进行配置。淀粉在铁矿石浮选中使用前, 通常采用碱或热糊化处理, 以增强其溶解度, 其具体制备条件强烈影响其功能表现。Yang等^[6]以四种不同直链淀粉与支链淀粉

收稿日期: 2021-06-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51904214)

作者简介: 戴思行 (1990-), 男, 助理工程师, 主要药剂研发。

通讯作者: 杨思原 (1990-), 男, 副教授, 博士, 硕士研究生导师, E-mail: siyuan.yang@whut.edu.cn。

比例淀粉作为实验对象,研究淀粉溶解度对其抑制赤铁矿和石英可浮性的影响,发现具有高支链淀粉含量的淀粉更易溶解,且其抑制矿物可浮性的能力越强。此外,用氢氧化钠苛化淀粉可能会生成少量的羧基,增强淀粉在赤铁矿上吸附的能力^[7]。

1.2 改性淀粉分子结构及性质

改性淀粉是指利用物理或化学手段对天然淀粉的理化特性进行优化或者改变,制备出具有特定性能和用途的产品^[8]。淀粉改性本质上是淀粉分子遭到切断、重排、氧化以及引入化学基团^[9]。例如,氧化淀粉是指利用各种氧化剂(高锰酸钾、高碘酸钠、次氯酸钠和过氧化氢)对天然淀粉进行修饰。氧化过程中羰基分子会取代葡萄糖环上(C2、C3和C6)的羟基,并有可能打开环结构^[21]。糊精是在酸性加热条件下,淀粉分子断裂后再聚合的高分子化合物^[10],其性质与淀粉相似,可作为金红石浮选抑制剂^[11];羧甲基淀粉分子带有高电负性和强亲固亲水性,对一水硬铝石具有良好的抑制性能;磷酸酯化的淀粉黏度增大,比天然淀粉对赤铁矿具有更好的选择性抑制作用^[12];苛性淀粉是淀粉在碱煮分解期间,分子末端的醛基被逐步破坏,生成一些有机酸,苛性淀粉常作为重晶石和赤铁矿等矿物的抑制剂^[13];阳离子淀粉(MSC)是由亲水的金属氢氧化物配置为吸附淀粉和羟基复合物的胶体核,形成比淀粉本身更大的分子,MSC对铁矿物的抑制能力均高于苛性淀粉。改性淀粉对大部分矿物都有抑制能力,但某些用量下会对矿物有活化作用。

2 淀粉类调整剂在矿物浮选中的应用

2.1 淀粉类抑制剂

淀粉分子中含有大量的羟基,且改性淀粉分子含有羧基或者磷酸基等极性基团^[14],在矿浆中这些极性基团能与水分子形成氢键,使淀粉具有亲水性,同时淀粉又能吸附在矿物表面,使矿物亲水受到抑制^[15]。

天然淀粉广泛用作赤铁矿浮选抑制剂,而淀粉的组分对其抑制能力有明显影响。Pinto等发现,当伯醚胺作为捕收剂时,支链淀粉对赤铁矿的抑制作用比直链淀粉更有效。直链淀粉与支链淀粉的比例并不是影响淀粉抑制能力的唯一因素。以十二胺(DDA)为捕收剂,研究了可溶性淀粉(SS)、玉米淀粉(CS)、马铃薯淀粉(PS)和大米淀粉(RS)四种组分相近的淀粉对赤铁矿浮选的抑制作用,在中性到微碱性的pH值条件下,这四类淀粉对赤铁矿浮选的抑制能力有明显区别,其抑制效果排序为:SS>CS>RS>PS。Yang等通过尺寸排阻色谱和核磁共振谱表征了淀粉在吸附赤铁矿前后的链长分布和支化度,并将结果与淀粉的抑制结果相关联,发现长支链且支化度更高的淀粉,其对赤铁矿的抑制能力更强^[16]。

改性淀粉也常用作赤铁矿浮选抑制剂。朱一民等以高取代度的羧甲基淀粉作为抑制剂,在碱性条件下对齐大山铁矿进行一次反浮选,可获铁品位为65.95%,回收率为89.22%的铁精矿,并且羧甲基淀粉对矿浆有很好的分散作用^[17]。任爱军等用十二胺做捕收剂浮选细粒赤铁矿时,发现磷酸酯淀粉表现出很好的抑制性能^[18]。

除赤铁矿外,淀粉类抑制剂还用于其他矿物浮选中。例如,玉米淀粉被广泛用作火成磷矿浮选的抑制剂,Michelly等人发现可以用米油汤为捕收剂和玉米淀粉作为抑制剂浮选磷矿石,得到P₂O₅品位29%和46%回收率的磷灰石精矿。李长凯等采用一次粗选一次精选浮选流程,变性淀粉为抑制剂,对高硫铝土矿浮选脱硫,在较优条件下可获得硫含量为0.28%,Al₂O₃回收率为95.47%的精矿^[19]。邱仙辉等研究表明,磷酸酯淀粉对方铅矿抑制作用较黄铜矿强,因此可实现方铅矿与黄铜矿的浮选分离^[20];周灵初等发现在酸性条件下,淀粉可抑制被金属离子活化了了的石英和黑云母,从而达到分选红柱石的目的;张晋霞等发现淀粉在中性条件下能抑制蓝晶石的浮选^[21]等。

2.2 淀粉类絮凝剂

淀粉类产品不仅是良好的浮选抑制剂，还常用作增大矿物表观粒度的絮凝剂。Shrimali 等通过高分辨率 X 射线计算机断层扫描 (HRXCT) 和低温扫描电镜 (Cryo-SEM) 研究了淀粉在细赤铁矿聚集中的作用^[22]，发现赤铁矿的絮凝结果取决于其粒径。具体而言，粒径小于 5 μm 的赤铁矿更容易发生更强的絮凝作用。牛福生等进行单矿物絮凝实验，结果证实淀粉在一定用量范围内能有效絮凝赤铁矿，其中糯玉米淀粉的絮凝效果最佳^[23]。李云仙等以阳离子淀粉作絮凝剂处理高岭土和硅藻土悬浊液，发现在其用量为 4mg/L 可有效增强二者的沉降速度^[24]。吴琼珍等研究发现，淀粉对平果铝土矿矿泥有一定絮凝效果^[25]。何强等使用分散剂六偏磷酸钠和糯米淀粉，在混合硫化锌矿处理中能使产品锌品位翻倍，回收率 90% 的锌精矿^[26]。王一雍等用天然淀粉作絮凝剂，进行赤泥矿浆沉降，使得其沉降性能得到明显改善^[27]。

3 淀粉类调整剂与矿物表面的作用机理

淀粉在矿物工业中已有很长一段时间的应用，主要作为铁氧化物、天然疏水矿物和硅酸盐矿物的抑制剂，已有进行了大量的机理研究。由于淀粉和氧化物表面存在大量羟基，非选择性氢键和静电力早期被认为是淀粉在矿物表面的主要吸附机制。随后的研究表明，多糖分子也更有可能是通过化学作用吸附在矿物表面。

3.1 天然淀粉与矿物表面的作用机理

3.1.1 天然淀粉在矿物表面上的物理吸附假说

Bolger 认为金属氧化物与淀粉之间的相互作用是通过氢键^[28]，而金属氧化物与淀粉之间的氢键具有不同程度的离子含量，在一定的 pH 值范围内，氢键可以转变为强离子键。根据 FTIR 分析结果，Huang 等人发现在蒙脱石增强的热塑性淀粉复合材料中，淀粉分子中的 C-O 基团向较高的波数移动，而蒙脱石的活性亲水羟基则向较低的波数移动，这表明 MMT 的羟基与淀粉分子的羟基之

间形成氢键^[29]。

Wang 等人发现，尿素溶液可破坏氢键，导致多糖在矿物表面上的吸附量减少，表明氢键起着重要的作用^[30]。尿素是一种强氢键受体，它具有通过多糖与水之间竞争形成氢键来破坏溶液中固体和聚合物之间氢键的能力。与含 CMC 或不含尿素的滑石粉表面的吸附等温线对比，可知在尿素存在条件下，CMC 对滑石粉的吸附量大大降低。Jucker 等对比发现，在添加尿素后刺槐豆胶对滑石的吸附显著降低，有力地支持了氢键在固体表面上吸附多糖中所起的重要作用。

Somasundaran 等^[31]发现多糖在矿物表面上的吸附密度随分子质量的增加而增加，并给出了吸附机理模型 (图 1)。

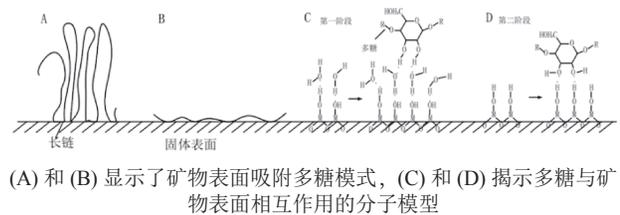


图 1 多糖在氧化矿物表面上的吸附模型

Fig. 1 Models of polysaccharide adsorption on oxide mineral surfaces.

图 1 (A) 描述了高分子量的多糖与矿物表面作用时，其呈现紧密的环状吸附结构。图 1 (B) 则显示了在低分子量的多糖作用下，在矿物表面上形成松散吸附结构。图 1 (C)、(D) 分别展示了两级吸附机理。在第一阶段，多糖分子中的羟基与水分子中的羟基之间形成氢键。在第二阶段，多糖分子中的羟基与氧化矿物表面上的羟基产生了氢键作用。

3.1.2 天然淀粉在矿物表面上的化学吸附假说

有关淀粉在矿物表面上的化学吸附研究也被大量报道。化学络合作用最初由 Somasundaran 于 1969 年提出，以解释淀粉在方解石表面上的吸附^[31]。除了带负电荷的淀粉和带正电荷的方解石表面之间的静电吸引外，淀粉分子与方解石表面钙组分之间的化学络合物的形成对淀粉在方解石表面上的吸附具有重要意义。Khosla 等观察到直链淀粉

和支链淀粉可与金属离子（亚铁和钙离子）之间形成化学键，这两种淀粉组分很可能通过化学吸附在方解石和赤铁矿表面上。

Xia 等^[32]人以二甲基十二烷基溴化铵作捕收剂，研究了玉米淀粉对一水硬铝石的选择性抑制作用，在矿物表面发现了一种五元淀粉-铝环络合物，认为这是淀粉化学吸附的证据。Liu 等^[33]同样提出，淀粉与金属羟基组分之间的相互作用会在矿物表面上形成五元淀粉-氧化铝环化学络合物。由于高岭石解理面上的 Al-O 键数较少，淀粉与水铝石的化学相互作用发生了选择性，表面暴露的 Al 位越多，则淀粉对矿物表面的吸附越强。

除了淀粉与矿物表面的化学键合外，溶液中羟基化的矿物表面也被认为是淀粉在矿物表面吸附的重要因素。Moreira 等^[34]利用 FTIR 和 XPS 研究了淀粉与赤铁矿作用前后的表面化学性质。通过红外图谱观察到淀粉在赤铁矿表面上的糖苷键，认为络合反应是淀粉在赤铁矿表面吸附的主要机理。XPS 分析则进一步证实了，赤铁矿在碱性条件下发生表面羟基化，淀粉分子吸附后其表面新生成了 C-OH、COO⁻ 和 COOH 基团，揭示了淀粉官能团与赤铁矿羟基化表面通过氧原子形成的配位键。作者认为，在弱碱性条件下，淀粉经过苛化后产生的氧化基团及赤铁矿表面的羟基化，共同增强了其吸附作用。

3.1.3 天然淀粉与矿物表面之间的酸碱作用假说

正如许多研究人员所观察到的，天然淀粉在矿物表面上的吸附量与 pH 值高度相关。例如，玉米淀粉在高岭石上的吸附密度在 pH 值为 7 时远高于 pH 值为 10.5。Khosla 和 Biswas 也观察到了类似的现象，在 pH 值为 6 时赤铁矿表面对淀粉吸附量在 pH 8 的较高。Parks 等^[35]根据文献总结到，不同研究人员获得的各种氧化铁的等电点 (IEP) 在 6 到 8 之间，当在 pH 值在 IEP 范围附近时氧化铁表面将完全羟基化，此时天然淀粉对氧化铁的吸附较大。

以淀粉为代表的天然多糖聚合物与金属羟基

化物之间的相互作用密切与 pH 值相关，这符合于酸碱相互作用假说^[36]。Nakatami 等发现葡萄糖在碱性氧化铝表面上的吸附量远高于酸性氧化铝表面上的吸附量。事实上，多糖聚合物可强烈吸附在碱性金属氧化物/氢氧化物 (Pb、Ni、Ca 和 Mg 等) 上，但与酸性金属氧化物/氢氧化物 (如 SiO₂) 相互作用较弱，表明酸碱相互作用是控制多糖在矿物表面上吸附的主要机制。

由于矿物表面上的金属羟基化组分对多糖聚合物的吸附有很强的影响，因此研究人员需要研究多糖聚合物与金属羟基组分之间的结合。然而，很难确定哪个氢键或化学键主导了多糖聚合物的吸附。如果将多糖聚合物当作具有固定酸度的酸，则矿物表面的碱度将决定多糖聚合物与矿物相互作用的强度。多糖聚合物与矿物表面之间形成的键的类型取决于酸碱相互作用的程度。对于弱酸碱相互作用，只有氢键可能形成；对于强酸碱相互作用，将逐渐转变为化学络合。例如，石英表面已知是酸性的，其与酸性的天然多糖间仅存在较弱的酸碱相互作用，因而人们普遍认为天然多糖在石英上的吸附是通过氢键作用。

3.2 改性淀粉在矿物表面的协同吸附作用

一般认为，抑制剂的作用效果，是由于抑制剂与矿物金属离子的强烈相互作用，增强了矿物表面的亲水性，并导致其与捕收剂之间存在竞争吸附^[37]。因而，淀粉在改性过程中常引入了更多的亲水性基团、阳离子取代基和金属离子来增强选择性抑制能力。

Li 等研究了阳离子淀粉 (CAS)、羧甲基淀粉 (CMS)、两性淀粉 (AMS) 和可溶性淀粉 (SS) 四种改性淀粉对一水硬铝石的抑制作用，发现与非离子淀粉 (SS) 和阴离子淀粉 (CMS) 相比，带正电荷的淀粉 (CAS 和 AMS) 具有更高的吸附量和更好的抑制性能，这既得益于二者与一水硬铝石的静电吸引作用，也得益于其与捕收剂的静电排斥^[38]。在十二胺体系下，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) 均能

吸附在磁铁矿和金云母表面上, 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则为静电吸附和氢键作用^[39]。羟丙基淀粉醚可以在白钨矿表面上发生物理吸附, 还能在方解石表面上发生更为强烈的化学吸附作用, 但很难作用于萤石表面, 因此羟丙基淀粉醚作为抑制剂, 只能实现白钨矿与萤石的反浮选分离^[40]。

熊文良等使用改性淀粉(ZD-1)作为含镁矿物的抑制剂, ZD-1分子含有带负电的亲水基团, 通过静电作用和氢键作用吸附在硅酸盐矿物表面上而使其亲水。ZD-1之所以表现出更好的抑制性能, 可能是因为淀粉通过酯化作用引进了某种疏水基团, 从而提高了其对疏水性纤维状含镁脉石的粘附能力^[41]。

Chimonyo等^[42]利用氧化淀粉对黄铜矿和石墨进行浮选时, 发现黄铜矿表面性质不稳定, 易氧化形成金属氢氧化物, 还能形成单硫、二硫和单质硫等疏水物质。矿物本身的疏水性会协同增强氧化淀粉在矿物表面上的吸附。与未修饰的-OH基团相比, 氧化淀粉提供了更强的螯合功能。浮选条件下, 羧基基团可能发生脱质子作用, 使离子化的羧基共轭碱能够与离子化的金属位点强烈结合。邻近葡萄糖单元上的共轭碱可以根据正离子中心(反离子)之间的距离与电离金属位点形成配合物, 因而氧化淀粉在黄铜矿上的吸附涉及特定的化学作用, 一些已经被吸附的聚合物和矿物表面的局部聚合物层将阻止氧化淀粉的进一步吸附。总之, 氧化淀粉主要通过化学作用和静电排斥作用在矿物表面上吸附。

4 结 论

(1) 浮选是一个复杂的系统。矿物浮选结果不仅取决于矿浆相中矿物颗粒与气泡的相互作用, 还取决于泡沫相中矿化泡沫的兼并和破裂。以往的研究主要集中于矿浆相中淀粉类调整剂在矿物表面上的吸附, 而忽视了其对泡沫相的影响。

(2) 虽然溶液制备条件对天然淀粉的表现行为有很大的影响, 但迄今为止, 其配置标准尚未揭示和发展, 不同淀粉的优化制备条件尚不清楚。

(3) 淀粉分子结构对其应用功能有重要作用, 合成具有特定分子结构的淀粉值得进一步研究。

(4) 改性淀粉是通过化学反应引入新的官能团以取代羟基, 从而利用官能团间的协同吸附增强作用效果, 但其分子结构的影响研究仍是一个空白。

参考文献:

- [1] 叶发银, 赵国华. 纳米级改性淀粉及食品应用研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2018, 44(2): 256-265+272.
YE F Y, ZHAO G H. Research progress of nano-modified starch and food application[J]. Food and Fermentation Industries, 2018, 44(2): 256-265+272.
- [2] 王焯, 唐敏. 淀粉与氧化铁矿物的应用及其作用机理的研究进展[J]. 矿产综合利用, 2015(5): 17-22.
WANG Y, TANG M. Research progress on the application and mechanism of starch and iron oxide minerals[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2015(5): 17-22.
- [3] 朱建, 陈慧, 卢凯, 等. 淀粉基生物可降解材料的研究新进展[J]. 高分子学报, 2020, 51(9): 983-995.
ZHU J, CHEN H, LU K, et al. New progress in the research of starch-based biodegradable materials [J]. Acta Polymerica Sinica, 2020, 51(9): 983-995.
- [4] 廖丽莎, 刘宏生, 刘兴训, 等. 淀粉的微观结构与加工过程中相变研究进展[J]. 高分子学报, 2014(6): 761-773.
LIAO L S, LIU H S, LIU X X, et al. Research progress of starch microstructure and phase transition during processing [J]. Acta Polymerica Sinica, 2014(6): 761-773.
- [5] 赵盼星, 刘文刚, 周晓彤, 等. 淀粉类产品在矿物加工中的应用研究现状[J]. 矿产保护与利用, 2020(4): 152-156.
ZHAO P X, LIU W G, ZHOU X T, et al. Research status of the application of starch products in mineral processing[J]. Mineral Resources Conservation and Utilization, 2020(4): 152-156.
- [6] Yang S, Li C, Wang L. Dissolution of starch and its role in the flotation separation of quartz from hematite[J]. Powder Technology, 2017, 320: 346-357.
- [7] Tang M, Liu Q. The acidity of caustic digested starch and its role in starch adsorption on mineral surfaces[J]. International Journal of Mineral Processing, 2012, 112-113: 94-100.
- [8] 张云峰. 黑曲霉糖化酶淀粉结合结构域的亲及性和在马铃薯淀粉品质改良中应用研究[D]. 南京: 南京农业大学,

- 2015.
- ZHANG Y F. Affinity of *Aspergillus niger* glucoamylase starch binding domain and its application in potato starch quality improvement[D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2015.
- [9] 钟乐乐. 中东某鲕状赤铁矿选矿工艺试验研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2012.
- ZHONG L L. Experimental study on beneficiation technology of an oolitic hematite in the Middle East [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2012.
- [10] 刘奇, 李晔, 彭勇军. 矿物表面疏水性在糊精吸附过程中的作用 [J]. 矿冶工程, 1994(2):32-37.
- LIU Q, LI Y, PENG Y J. Role of mineral surface hydrophobicity in the adsorption process of dextrin [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 1994(2):32-37.
- [11] 华中宝, 童雄, 谢贤, 等. 金红石浮选药剂研究进展 [J]. 金属矿山, 2018(9):28-32.
- HUA Z B, TONG X, XIE X, et al. Research progress of rutile flotation reagent [J]. Metal Mine, 2018(9):28-32.
- [12] 尹明水, 杨久流, 任爱军. 磷酸酯淀粉对赤铁矿抑制性能研究 [J]. 有色金属 (选矿部分), 2013(2):64-67.
- YIN M S, YANG J L, REN A J. Study on the inhibitory performance of phosphate starch on hematite [J]. Non-ferrous metals (mineral processing part), 2013(2):64-67.
- [13] 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 Q Q, WANG H L, WANG L P, et al. Research and development, inhibition and application of inhibitor starch [J]. Metal Mine, 2017(8):122-126.
- [14] 朱海林, 胡志勇. 淀粉的化学改性研究 [J]. 天津化工, 2008(3):10-13.
- ZHU H L, HU Z Y. Study on chemical modification of starch [J]. Tianjin Chemical Industry, 2008(3):10-13.
- [15] 朱玉霜, 朱建光. 浮选药剂的化学原理 [M]. 长沙: 中南大学出版社, 1996.
- ZHU Y S, ZHU J G. Chemical principles of flotation reagents [M]. Changsha: Central South University Press, 1996.
- [16] Yang S, Wang L. Structural and functional insights into starches as depressant for hematite flotation [J]. Minerals Engineering, 2018, 124(1):149-157.
- [17] 朱一民, 贾静文, 任佳, 等. 高取代度羧甲基淀粉作齐大山铁矿反浮选抑制剂 [J]. 金属矿山, 2013(7):67-70.
- ZHU Y M, JIA J W, REN J, et al. High degree of substitution carboxymethyl starch as inhibitor for reverse flotation of Qidashan Iron Mine [J]. Metal Mine, 2013(7):67-70.
- [18] 任爱军, 孙传尧, 朱阳戈. 磷酸酯淀粉在赤铁矿阳离子反浮选脱硅中的抑制作用及 QCM-D 吸附研究 [J]. 有色金属 (选矿部分), 2019(4):99-104.
- REN A J, SUN C Y, ZHU Y G. Study on the Inhibition of Phosphate Starch in Desilicization by Cationic Reverse Flotation of Hematite and QCM-D Adsorption [J]. Non-Ferrous Metals (Mineral Processing Section), 2019(4):99-104.
- [19] 李长凯, 孙伟, 张刚, 等. 调整剂对高硫铝土矿浮选脱硫行为的影响 [J]. 有色金属 (选矿部分), 2011(1):56-59+26.
- LI C K, SUN W, ZHANG G, et al. Effect of regulators on the desulfurization behavior of high-sulfur bauxite flotation [J]. Non-Ferrous Metals (Mineral Processing Section), 2011(1):56-59+26.
- [20] 邱仙辉, 孙传尧, 于洋. 磷酸酯淀粉在黄铜矿及方铅矿表面吸附研究 [J]. 有色金属 (选矿部分), 2014(3):86-90.
- QIU X H, SUN C Y, YU Y. Study on the adsorption of phosphate starch on the surface of chalcopyrite and galena [J]. Non-Ferrous Metals (Mineral Processing Section), 2014(3):86-90.
- [21] 张晋霞, 邹玄, 牛福生, 等. 淀粉对蓝晶石矿物浮选行为影响及机理研究 [J]. 中国矿业, 2015, 24(11):142-146.
- ZHANG J X, ZOU X, NIU F S, et al. Effect of starch on the flotation behavior of kyanite mineral and its mechanism [J]. China Mining, 2015, 24(11):142-146.
- [22] Shrimali K, Atluri V et al. The nature of hematite depression with corn starch in the reverse flotation of iron ore [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 524:337-349.
- [23] 牛福生, 张晓亮, 张晋霞, 等. 淀粉对赤铁矿的絮凝特性及作用机理研究 [J]. 矿冶工程, 2016, 36(6):30-34.
- NIU F S, ZHANG X L, ZHANG J X, et al. Study on the flocculation characteristics and mechanism of starch on hematite [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2016, 36(6):30-34.
- [24] 李云仙, 付惠, 雷然, 等. 阳离子木薯淀粉絮凝剂的制备及性能研究 [J]. 西南林业大学学报, 2014, 34(4):95-99.
- LI Y X, FU H, LEI R, et al. Preparation and performance of cationic tapioca starch flocculant [J]. Journal of Southwest Forestry University, 2014, 34(4):95-99.
- [25] 吴琼珍, 苏汝民, 罗贵民, 等. 平果铝土矿洗矿泥沉降分离絮凝剂筛选试验研究 [J]. 轻金属, 1995(12):3-15.
- WU Q Z, SU R M, LUO G M, et al. Study on screening of flocculants for settlement and separation of washing mud in pingguo bauxite mine [J]. Light Metal, 1995(12):3-15.
- [26] 何强, 罗琳, 陈雨佳, 等. 微细粒人造硫化锌矿的选择性絮凝试验研究 [J]. 有色金属 (选矿部分), 2013(3):27-30.
- HE Q, LUO L, CHEN Y J, et al. Experimental study on selective flocculation of fine-grained artificial zinc sulfide ore [J]. Non-Ferrous Metals (Mineral Processing Section), 2013(3):27-30.
- [27] 王一雍, 张廷安, 陈霞, 等. 后加矿增溶溶出赤泥矿浆沉降性能 [J]. 东北大学学报 (自然科学版), 2007(10):1430-

- 1433.
- WANG Y Y, ZHANG T A, CHEN X, et al. Settlement performance of red mud ore slurry after adding ore for solubilization [J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science Edition)*, 2007(10):1430-1433.
- [28] Bolger J C. Acid Base Interactions Between Oxide Surfaces and Polar Organic Compounds [J]. *Adhesion Aspects of Polymeric Coatings*, 1983, 3-18.
- [29] Huang M, Yu J, Ma X. Studies on the properties of Montmorillonite-reinforced thermoplastic starch composites [J]. *Polymer*, 2004, 45(20):7017-7023.
- [30] Wang J, Somasundaran P, Nagaraj D R. Adsorption mechanism of guar gum at solid-liquid interfaces [J]. *Minerals Engineering*, 2004, 18(1):77-81.
- [31] Somasundaran P. Adsorption of starch and oleate and interaction between them on calcite in aqueous solutions [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1969, 31(4):557-565.
- [32] Xia L, Zhong H, Liu G, et al. Flotation separation of the aluminosilicates from diasporite by a Gemini cationic collector [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2009, 92(1-2):74-83.
- [33] Liu X, Xu Z H. Role of crystal structure in flotation separation of diasporite from kaolinite, pyrophyllite and illite [J]. *Minerals Engineering*, 2003, 16(3):219-227.
- [34] Moreira G F, Peçanha E R, Monte M B M, et al. XPS study on the mechanism of starch-hematite surface chemical complexation [J]. *Minerals Engineering*, 2017, 110(1): 96-103.
- [35] Parks G A. The Isoelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides, and Aqueous Hydroxo Complex Systems [J]. *Chemical Reviews*, 1965, 65(2):177-198.
- [36] Liu Q, Zhang Y, Laskowski J S. The adsorption of polysaccharides onto mineral surfaces: an acid/base interaction [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2000, 60(3-4):229-245.
- [37] 胡岳华, 王毓华, 王淀佐. 铝硅矿物浮选化学与铝土矿脱硅 [M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- HU Y H, WANG Y H, WANG D Z. Flotation chemistry of aluminum-silicon minerals and the desilication of bauxite [M]. Beijing: Science Press, 2004.
- [38] Li Haipu, Zhang Shasha, Jiang Hao, et al. Effect of modified starches on depression of diasporite [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2010, 8:1494-1499.
- [39] 温全宝, 滕青, 杨志超, 等. 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 (2):62-69.
- WEN Q B, TENG Q, YANG Z C, et al. Study on the effect and mechanism of causticized starch on the flotation separation of magnetite and phlogopite [J]. *Mineral Resources Conservation and Utilization*, 2020 (2):62-69.
- [40] 王强强. 白钨、萤石和方解石浮选分离淀粉类抑制剂及抑制机理研究 [D]. 赣州: 江西理工大学, 2018.
- WANG Q Q. Study on the flotation separation of scheelite, fluorite and calcite starch inhibitors and their inhibition mechanism [D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2018.
- [41] 熊文良, 潘志兵, 田喜林. 改性淀粉在硫化镍矿浮选中的应用 [J]. *矿产综合利用*, 2008(3):13-15.
- XIONG W L, PAN Z B, TIAN X L. Application of modified starch in flotation of nickel sulfide ore [J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2008(3):13-15.
- [42] Chimonyo W, Fletcher B, Peng Y. The differential depression of an oxidized starch on the flotation of chalcopyrite and graphite [J]. *Minerals Engineering*, 2020, 146:106-114.

Research Progress of Application and Interaction Mechanism of Starch-Based Regulators in Mineral Flotation

Dai Sixing¹, Wang Qianqian², Liu Cheng², Yang Siyuan²

(1. Institute of bioengineering, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou, Guangdong, China; 2. School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan, Hubei, China)

Abstract: Starch as a kind of natural macromolecular compound has the characteristics of non-toxic, wide source, low cost and easy modification. In recent years, with the strengthening of environmental protection in China, starch-based regulators in mineral flotation have attracted more and more attention. In this study, the structures and properties of natural and modified starches were summarized; the application situations of starch-based regulators in mineral flotation were introduced; the interaction mechanism of starch as the depressant and flocculant in flotation was discussed. The research prospect of starch-based products in the mineral processing field pointed out to provide a reference for the efficient utilization of starch-based regulators.

Keywords: Starch; Modified starch; Flotation; Regulator; Depressant; Flocculant