

综合评述

赤铁矿与石英浮选溶液化学与药剂作用机制研究进展

荆茂晨¹, 安登极¹, 王纪镇²

- 长沙矿冶研究院有限责任公司, 湖南长沙 410000;
- 西安科技大学 化学与化工学院, 陕西西安 710054

中图分类号: TD91; TD923¹.1; TD951.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2023)06-0120-10
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2023.06.015

摘要 石英是赤铁矿选别过程中的常见脉石矿物, 目前主要应用高效浮选药剂和反浮选工艺实现赤铁矿和石英的有效分离。从矿物晶体各向异性、浮选药剂构效关系和药剂吸附机制等方面, 介绍了赤铁矿和石英的浮选化学机制研究现状, 阐述了淀粉及其衍生物与铁矿石的作用机理及吸附机制, 以及钙离子活化石英浮选的机理; 总结了常用高效捕收剂的种类、性能与构效关系; 最后, 展望了高效浮选药剂理论研究的发展趋势, 以期赤铁矿与石英高效分选理论、工艺研究提供参考。

关键词 赤铁矿; 石英; 晶体化学; 各向异性; 表面性质; 浮选药剂

钢铁是全球工业的重要基础, 广泛用于建筑、交通、机械、电子等领域。中国拥有丰富的铁矿资源, 占全球储量的 12%, 位居世界第四^[1], 但受资源枯竭和能耗高的挑战, 资源综合利用率有待提高^[2]。其中, 赤铁矿是我国铁矿资源的一个主要来源, 高效开采和综合利用赤铁矿资源对于满足国内工业需求和可持续发展至关重要, 也是我国钢铁工业的重要战略课题。

赤铁矿的粒度通常较细, 与脉石矿物之间嵌布关系紧密, 使得机械分选方法(如重选、重介质、磁选等)难以有效分离赤铁矿和其他脉石矿物, 大多数赤铁矿需采用浮选才能满足精矿品质要求。赤铁矿矿石中主要脉石矿物包括石英、长石、方解石以及绿泥石等。为扩大赤铁矿和脉石矿物表面性质的差异, 需应用多种浮选药剂, 包括活化剂、抑制剂和捕收剂等。矿物表面性质是浮选药剂分子设计、改性和作用机理研究的重要理论依据。石英是赤铁矿中最常见的一种脉石矿物, 也是分选的重要对象。因此, 本文将重点论述赤铁矿和石英晶体各向异性与表面性质研究现状, 以及浮选药剂种类、结构和性能, 为赤铁矿浮选研究与实践提供参考。

1 赤铁矿与石英表面性质研究

1.1 赤铁矿与石英晶体的各向异性

赤铁矿表面性质在浮选、催化和环境科学领域得

到广泛研究^[3-4]。矿物表面性质与晶体化学特征密切相关, 何宏平等^[5-6]系统综述了粉末研究实验手段的局限性, 提出应当将传统表面矿物学研究推向更精准、细致的晶面矿物学研究上来, 从晶面结构和反应性的角度分析矿物表/界面性质。同一矿物不同晶面的活性点分布、断裂键和表面能存在差异, 也就是晶体表面的各向异性。各向异性是矿物晶体典型特性, 而解理或断裂面的性质直接影响到矿物在浮选过程中的分离效率。通过了解解理面的位置和性质, 可以更好地设计和调整浮选药剂, 实现有效的矿石分离。所以如何确定氧化铁矿物常见、稳定解理面成为氧化铁矿物表面性质研究的关键。

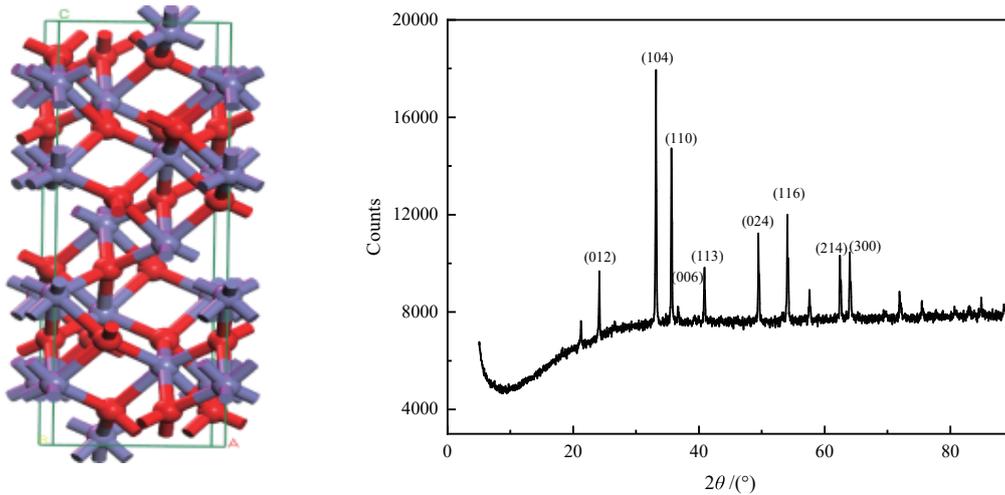
自然界赤铁矿为 α -Fe₂O₃, 属于三方晶系, 具有刚玉型结构。其中, 晶体中 Fe 和 O 的配位数分别为 6 和 4(如图 1 左图所示), 无解理。一般来说, 面网层间距大、电性中和解理面、同号离子组成的相邻面网以及较强化学键连接的面网方向最容易发生解理。研究者通过表面能计算、断裂键密度和 XRD 最高峰值等多种手段选取赤铁矿的最稳定晶面。根据图 1 右图赤铁矿 XRD 图, (012)、(104)、(110)、(006)、(113)、(116)、(214) 和 (300) 可能是赤铁矿常见暴露面。其中, (012) 的晶面间距最大, (104) 面的衍射峰值最高。

目前, 赤铁矿表面结构模型的晶面取向还存在一定分歧。例如, Sun 等^[7]研究了 Sm 掺杂对 α -Fe₂O₃ 催化性质的影响, 通过 TEM 分析认为赤铁矿晶体的 (001)

收稿日期: 2023-10-07

作者简介: 荆茂晨(2000—), 男, 陕西渭南人, 在读研究生, 主要从事低品质矿产资源综合利用, E-mail: maochenjing1@163.com。

通信作者: 安登极(1982—), 男, 湖南邵阳人, 教授级高级工程师, 硕士研究生导师, 主要从事选矿技术及装备研究, E-mail: 79868750@qq.com。



(紫色—Fe; 红色—O)

图 1 赤铁矿晶体结构(左图)及其 X 射线衍射图(右图)
Fig. 1 Crystal structure(left) and X-ray diffraction (right) of hematite

面和 (110) 面是稳定存在的表面, Zhang 等^[7]采用 (104) 面研究淀粉和十二胺在赤铁矿表面的选择性吸附机制, Shrimali 等^[8]则选择 (001) 面研究赤铁矿的表面性质。有研究者通过理论计算的方法研究了赤铁矿暴露面的晶面取向, 主要包括表面能计算和断裂键密度分析。Li 等^[9-10]针对低密勒指数晶面 (001)、(101) 和 (110), 通过计算得出三种晶面的表面能大小顺序为 (110)<(001)<(101), 认为 (001) 是赤铁矿常见晶面, (110) 不稳定存在。Gao 等^[11]提出了断裂键密度指数预测矿物晶体解理面取向, 得出 (012) 面和 (104) 面可能是赤铁矿常见暴露面。Ferrer 等^[12]综合运用断裂键密度和表面能判据, 分析了赤铁矿晶体矿物常见晶面、表面能 E_{surf} 和断裂键密度 D_b 等数据 (如图 2 和表 1 所示), 得出 D_b 大小顺序为 (001)/Fe>(100)>(101)>(001)/O>

(012)>(110), 而表面能为 (100)>(101)>(110)>(001)/Fe>(012)>(001)/O, 结合表面能和断裂键数据可知 (001)/O、(012) 和 (110) 是赤铁矿常见暴露面。

综合来看, 多数研究者选取 (001) 面和 (110) 面分析赤铁矿表面性质, 也有研究者将 XRD 峰值最高的 (104) 面作为最稳定表面。理论上赤铁矿最稳定的表面结构模型是确定且唯一的, 确定赤铁矿晶体断裂和形成时的常见晶面稳定性顺序及结构模型, 对赤铁矿表面性质理论研究具有重要意义。

石英 (SiO₂) 是赤铁矿最常见的伴生含硅矿物, 结构相对简单, 碎磨过程会使晶体中 Si-O 键断裂。石英表面不包含金属位点, 等电点 pH=2~3, 以阳离子捕收剂或者金属离子活化后使用阴离子捕收剂回收。石英无解理面, 理论研究中常选取 (101)、(100)、(001)

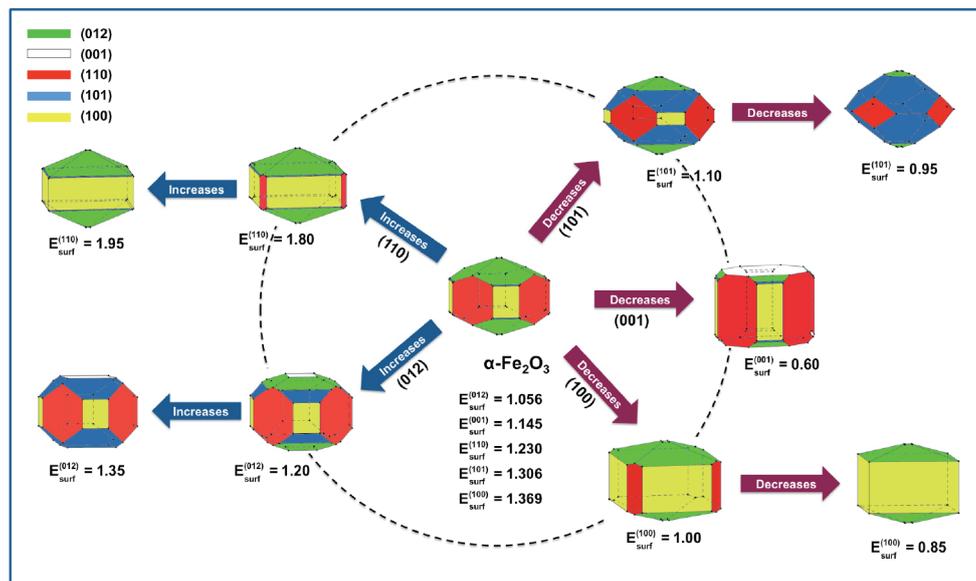


图 2 α -赤铁矿晶体结构与 (001)、(012)、(100)、(101) 和 (110) 面^[12]
Fig. 2 Crystallographic structure and morphologies of α -Fe₂O₃ with crystal planes (001), (012), (100), (101) and (110)

表 1 α -赤铁矿表面能 E_{surf} 、断裂键数目和断裂键密度 D_b ^[12]
Table 1 Values of Surface energy E_{surf} , number of broken bonds and broken bonding density (D_b) calculated for α -Fe₂O₃

表面	$E_{\text{surf}}/(\text{J}\cdot\text{m}^{-2})$	断裂键数目	面积/ nm^2	断裂键密度 D_b/nm^{-2}
(001)-Fe	1.145	12	0.219 6	54.65
(012)	1.056	8	0.273 3	29.27
(100)	1.369	28	0.692 3	40.44
(101)	1.306	12	0.242 1	49.57
(110)	1.230	8	0.399 7	20.01
(001)-O	0.782	9	0.219 6	40.99

面分析石英的表面性质和反应活性^[13-18]。

1.2 溶液环境对赤铁矿和石英表面性质的影响

基于矿物解理原则或表面能、断裂键密度所确定的最稳定晶面可视为真空条件下表面结构模型。然而,浮选溶液体系中矿物表面不饱和化学键会与水分子发生作用,形成不同于单相固体表面的两相固液界面结构。多层水吸附可能对后续的界面反应有很大影响,有研究者认为矿物表面羟基化是药剂吸附的重要条件,只有考虑水化作用,才能准确描述浮选药剂与矿物表面的相互作用机理^[19]。其中陈建华等^[20]认为亲水矿物浮选药剂分子的设计应考虑水分子的影响,疏水矿物可以忽略水分子的影响,赤铁矿解离后表面存在 Fe 和 O 两种不饱和位点,在水溶液中分别吸附 OH⁻和 H⁺形成羟基化表面。Zhang 等^[7]研究了水分子

在赤铁矿 (104) 表面及其水化微结构上的吸附机理,通过 DFT 计算,表明每单位面积 (nm^2) 可吸附约 30 个水分子,(104) 多层界面水化结构可分为三层(如图 3),最靠近矿物表面的层是羟基水化层,8 个离解吸附在赤铁矿上的水分子组成 (104) 表面。因为氢键作用,水分子继续在界面吸附形成一个含 18 个 H₂O 的初级水化层和含有 14 个 H₂O 分子的二级水化层。最外层水分子的排布规律较差,可视为过渡层。

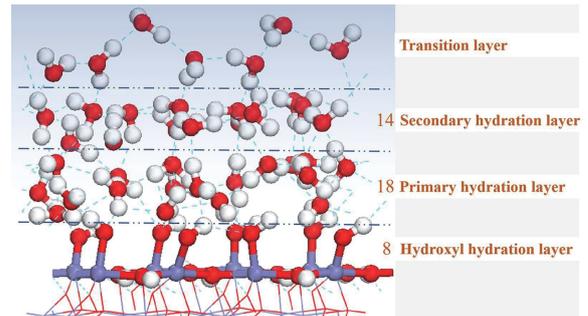
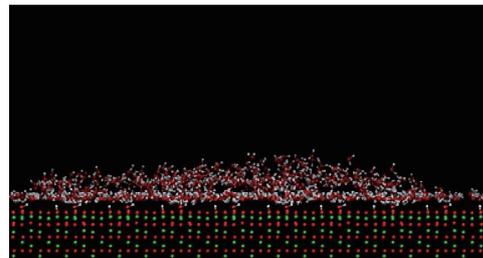
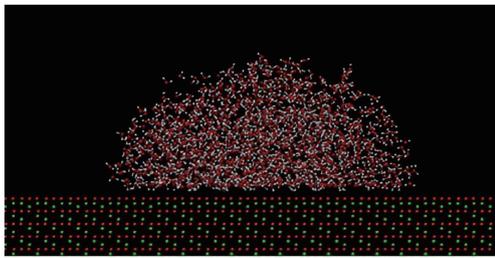


图 3 赤铁矿 (104) 面水化界面模型^[7]
Fig. 3 Hydration interface model of hematite (104) surface^[7]

Shrimali 等^[8]应用接触角、原子力显微镜 (AFM)、气泡附着时间测试、分子动力学模拟 (MDS) 分析了赤铁矿表面润湿性,发现无水赤铁矿 (001) 面在自然 pH 值下略微疏水,接触角为 50°,难以与水分子形成氢键,碱性条件下赤铁矿迅速羟基化而亲水(如图 4 所示),类似于赤铁矿⁽⁰⁰¹⁾表面。



(模拟时间为 0.5 ns; 绿色—Fe; 红色—O; 白色—H)

图 4 无水赤铁矿 (001) 面(左)、羟基化赤铁矿 (001) 表面(右)水滴扩散图^[8]

Fig. 4 Snapshot of a water drop at the hematite (001) surface (left), hydroxylated hematite (001) surface (right)^[8]. (The simulation time is 0.5 ns. Green—Fe; red—O; white—H).

石英矿物晶体断裂后表面存在 $>\text{Si}^+$ 和 $>\text{Si}-\text{O}$ 两种不同性质位点,水溶液会分别吸附 OH⁻或 H⁺形成 $>\text{Si}-\text{OH}$ (如图 5 所示^[18]),并在不同矿浆 pH 值条件下形成 $>\text{Si}-\text{O}^-$ 、 $>\text{Si}-\text{OH}^-$ 和 $\text{Si}-\text{OH}$ 位点,不存在 $>\text{Si}^+$ 位点。

赤铁矿和石英矿物晶体断裂后存在裸露的 $>\text{Fe}^{n+}$ 和 $>\text{Si}^+$ 位点,理论上能自发与阴离子型药剂作用。然而,水溶液中两种位点会分别转化为 $>\text{Fe}(\text{OH})_m^{(n-m)+}$ 和 $>\text{Si}(\text{OH})$ (或 $>\text{SiO}$),矿物表面药剂靶向位点活性和种类也就发生变化,并为氢键形成提供条件。因此,水对矿物表面结构和反应性具有非常重要的影响,理论模

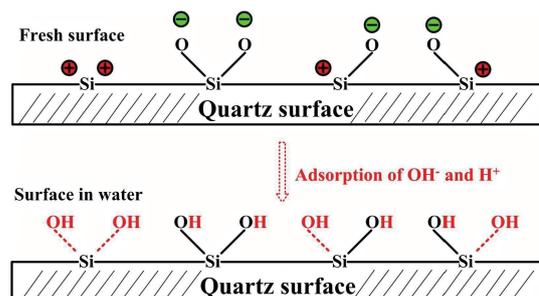


图 5 石英表面结构模型^[18]
Fig. 5 Structure model of quartz surface^[18]

拟矿物与药剂相互作用过程必须考虑溶剂效应。

综上所述, 赤铁矿和石英晶体结构及晶面结构存在明显差异, 但两种矿物表面位点在溶液中会吸附 H^+ 或 OH^- 转化为羟基化位点。羟基化位点 ($\equiv X-OH$, $X=Fe$ 或 Si) 的性质及物理化学性质差异是决定药剂 (如淀粉、钙离子活化剂、捕收剂等) 选择性吸附和浮选行为的关键因素。

2 赤铁矿反浮选淀粉及其衍生物作用机制

赤铁矿表面存在大量的羟基化位点, 可通过氢键作用或化学作用吸附淀粉等多羟基化合物。已有研究表明, 淀粉及其衍生物 (如糊精)、腐殖酸、单宁、聚马来酸酐-三乙烯四胺对赤铁矿有选择性抑制作

用^[21-23]。其中, 淀粉及其衍生物是多羟基化合物, 来源广泛, 是赤铁矿浮选最常用抑制剂。为便于分析, 本文以淀粉及其衍生物为例综述赤铁矿抑制剂结构与性能关系及吸附机制的研究进展。

2.1 淀粉结构对性能的影响

工业淀粉包括玉米淀粉、薯类淀粉、大豆淀粉等。淀粉结构对性能的影响因素包括支链程度和羟基取代度。根据基本结构单元葡萄糖分子组合方式, 淀粉分为直链淀粉和支链淀粉 (图 6)。其中, 支链淀粉具有更高的分子量和支链结构, 在赤铁矿表面吸附密度大于直链淀粉^[24]。Yang 等^[25-26] 研究还发现, 高支链淀粉的溶解度高, 抑制性能强, 长支链且支链化程度越高的淀粉对赤铁矿的抑制能力越强。

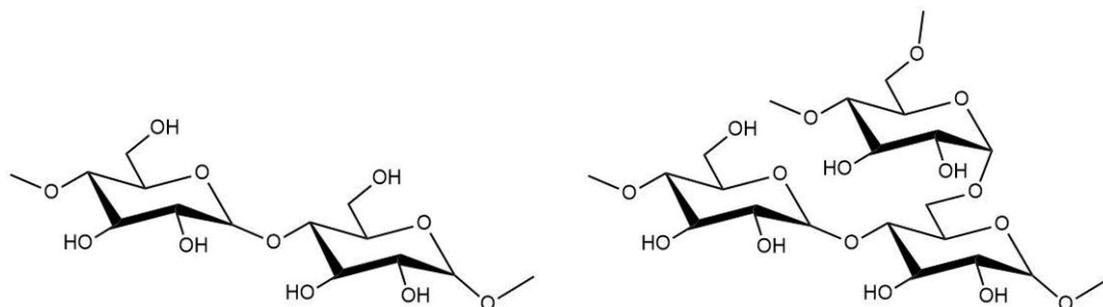


图 6 直链淀粉(左图)和支链淀粉(右图)分子结构
Fig. 6 Molecular structure of amylose (left) and amylopectin (right)

改性淀粉一般是在淀粉中葡萄糖单元 2, 6 两个羟基上取代, 取代度 ($D.S$ 表示) 最大为 3, 一般改性淀粉的 $D.S$ 都小于 1。任爱军等^[27] 研究了十二胺捕收剂体系中木薯淀粉、羧甲基淀粉 (取代度分别为 0.026 和 0.21) 和磷酸酯淀粉 (取代度分别为 0.006 5 和 0.055) 在赤铁矿反浮选脱除石英中的性能, 发现高取代度的改性淀粉抑制性能强于低取代度淀粉, 低取代度的磷酸酯类淀粉选择性最好。其主要原因是取代度越高的变性淀粉伸展向溶液中荷负电的基团越多, 这样会使阳离子捕收剂通过静电作用吸附于矿物表面, 由此减弱了变性淀粉的抑制能力。任爱军^[28] 还发现, 原淀粉不会抑制钙离子活化后的石英, 而改性淀粉可对钙离子活化的石英产生抑制作用, 用于赤铁矿和石英反浮选分离时 $CaCl_2$ 需控制在最佳用量范围。刘若华等^[2] 研究了阴离子捕收剂体系中普通淀粉、改性羧甲基淀粉、改性磷酸酯淀粉和改性玉米淀粉对赤铁矿和石英分选性能的影响, 发现改性玉米淀粉抑制性能最佳, 碱性条件下改性淀粉选择性优于普通淀粉。也有研究者通过金属离子与苛性淀粉络合反应合成了金属-淀粉复合物类抑制剂, 形成“大淀粉分子”, 结果表明具有更大的分子量, 能够对药剂吸附产生更大的位阻效应, 因此具有更强的抑制能力^[29]。不同金属离子改性淀粉的抑制能力强弱顺序为 $Zn^{2+}/淀粉 > Pb^{2+}/淀粉 >$

$Fe^{3+}/淀粉 > Mg^{2+}/淀粉$, 其中 $Fe^{3+}/淀粉$ 选择性最好^[30]。

2.2 淀粉及其衍生物作用机制

淀粉含有大量的羟基, 早期认为氢键是淀粉及其衍生物在矿物表面吸附的主要原因, 并且淀粉所带电荷 (如变性淀粉) 和矿物表面的吸附或排斥作用也是主要原因^[31]。

淀粉及糊精的化学吸附机制也有较多报道。有研究认为, 淀粉及糊精属于多羟基聚合物, 可视为酸性物质, 强碱性矿物表面金属羟基化合物与多糖的相互作用为酸碱相互作用, 可能表现为化学相互作用, 而强酸性矿物表面与多糖有弱的酸碱相互作用, 表现为氢键。酸碱相互作用的程度可能决定了吸附是氢键还是化学络合^[32-33]。李焯等人^[34] 通过动电位测试、XPS、AES 等分析认为糊精在赤铁矿等电点附近吸附量最大, 并通过与赤铁矿表面羟基化合物发生化学络合反应而吸附。Pavlovic^[24] 通过红外光谱分析认为, 淀粉和赤铁矿间存在化学作用。Moreira 等^[35] 研究也认为, 赤铁矿与淀粉的作用不能简单地归因于静电作用, 而是与形成多糖-金属氢氧化物环相关, 该研究在 X 射线光子能谱 (XPS) 分析的基础上, 支持了酸碱相互作用机制。

近期, 有学者应用原子力显微镜 AFM 和 DLVO

理论计算了赤铁矿和石英与淀粉胶体的相互作用能,通过计算得出真空条件下淀粉的 Hamaker 常数为 6.27×10^{-20} J, 石英/水/淀粉和赤铁矿/水/淀粉的 Hamaker 常数分别为 6.07×10^{-21} J 和 17.90×10^{-20} J, 他们应用 DLVO 理论计算得出石英和淀粉的单个胶体之间不存在聚集行为, 而赤铁矿和淀粉间会自发黏附^[36]。由此可解释淀粉与赤铁矿和石英的选择性作用。

另外, 也有研究者从药剂间相互作用方面解释了淀粉的抑制机制。Li 等^[7, 37] 针对阴离子反浮选体系, 基于分子动力学研究发现, 淀粉在赤铁矿吸附后阻碍钙离子吸附。应用原子力显微镜(AFM)和密度泛函理论(DFT)在原子层面上研究了油酸钠-淀粉-赤铁矿反浮选体系中赤铁矿的抑制机制, AFM 成像和横截面成像表明油酸盐和淀粉在赤铁矿表面吸附形态为梭形和片状, 这些导致了淀粉在赤铁矿表面的吸附厚度和吸附面积大于油酸盐, 淀粉作用后阻止油酸钠吸附。此外, 他们研究还指出了水分子通过氢键在淀粉和赤铁矿表面之间起桥梁作用^[38]。对于阳离子浮选体系, Shrimali 等^[8] 认为碱性条件下赤铁矿已经亲水, 淀粉在赤铁矿反浮选中可能起到阻碍阳离子捕收剂吸附的作用; Zhang 等^[39] 以水化的赤铁矿和石英表面结构模型得出淀粉结构片段在赤铁矿表面吸附强于石英, 而十二胺阳离子组分更倾向于吸附在淀粉改性后的石英表面, 因此淀粉和十二胺可反浮选分离赤铁矿和石英。

综上所述, 淀粉及其衍生物在赤铁矿反浮选中选择性增加了赤铁矿表面的亲水性并阻碍捕收剂吸附, 其作用机制包括氢键作用、静电作用、化学作用和酸碱作用假说等多种机制^[40]。上述作用机制的差异及其关联性的研究进展相对缓慢。此外, 赤铁矿和石英表面位点类型及活性存在差异, 淀粉在赤铁矿与石英表面的选择性吸附机制及其与矿物表面性质的关系也有必要进一步研究。

3 赤铁矿阴离子反浮选中钙离子活化机制

赤铁矿反浮选泡沫产品主要是石英。石英表面不存在阴离子捕收剂的作用位点, 而在赤铁矿阴离子捕收剂反浮选实践中, 则常常使用钙离子活化。钙离子活化石英浮选机制研究已有五十多年历史, 然而目前观点仍未统一。早期根据浮选实验和钙离子的溶液化学, 发现钙离子活化石英浮选的 pH 值与 $\text{Ca}(\text{OH})^+$ 组分变化规律有很好的对应关系, 因此认为是活化的主要组分^[41]; 王淀佐等认为 $\text{Ca}(\text{OH})^+$ 组分浓度有限, 难以有效活化石英, 根据表面沉淀生成条件计算, 提出氢氧化钙沉淀是活化石英浮选的有效组分^[42]。Zhang 等通过浮选实验得出油酸钠与钙离子添加顺序基本不影响石英浮选回收率, Ca-OL 配合物也可能是捕收石英的有效组分。罗溪梅^[43] 通过浮选实验得出, 无抑制剂存在时钙离子可活化石英浮选, 同时降低赤铁矿

浮选回收率, 淀粉和硅酸钠对钙离子活化后的石英影响较小, 而羧甲基纤维素可明显降低石英的可浮性。

随着计算机技术发展, 人们开始利用分子动力学或密度泛函理论模拟钙离子活化石英的化学机制。郭文达等^[44] 应用量子力学研究了钙离子在石英表面的吸附规律, 结果表明 Ca^{2+} 、 $\text{Ca}(\text{OH})^+$ 、 OH^- 三种离子均可在石英表面吸附, 且 Ca^{2+} 吸附能力最强, 因此提出钙离子活化石英的过程是 Ca^{2+} 优先在石英表面上的 O 位点发生化学吸附, 为捕收剂吸附提供活性位点。Luo 等^[45] 应用 DFT 计算得出石英表面吸附强弱顺序为 $\text{Ca}^{2+} > \text{Ca}(\text{OH})^+ > \text{OH}^-$, 且 Ca^{2+} 和 $\text{Ca}(\text{OH})^+$ 组合作用时吸附作用会有所增强。Wang 等^[13] 通过 DFT 研究了水溶液中钙离子配位数、石英(101)面吸附位置和吸附能, 得出石英表面钙离子吸附与表面 Ca-O (水相钙离子和石英表面 O 原子)键形成以及石英表面水化过程相关, 计算结果表明 $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{II})$ 在石英表面吸附能力强于 $[\text{Ca}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3](\text{I})$, 他们认为, 水体系中钙离子的主要活化成分为 $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{II})$ 和 $[\text{Ca}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3](\text{I})$ 混合物, 在石英表面吸附后转变为 $[\text{Ca}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3](\text{I})$ 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{s})$ 。以上文献均认为 Ca^{2+} 在石英表面吸附能力大于 $\text{Ca}(\text{OH})^+$, 然而, 这一观点与实际存在一定的矛盾。这是因为当矿浆的 pH 值小于 10 时, Ca^{2+} 是主要的存在形式。如果 Ca^{2+} 在石英表面吸附能力强于 $\text{Ca}(\text{OH})^+$, 那么在 $\text{pH} < 10$ 的油酸钠体系中, 钙离子应该对石英产生较强的活化作用。然而, 实践表明, 在 $\text{pH} < 10$ 的情况下, 钙离子无法有效地活化石英进行浮选。Zhang 等认为石英表面在水溶液中发生羟基化, 是药剂吸附必须考虑的因素。Chen 等^[46] 应用羟基化的石英表面模型, 基于 DFT 理论计算证明了水合金属络合物无法在石英表面吸附, 而金属离子羟基化产物是能够在石英表面吸附的先决条件。

钙离子是赤铁矿反浮选脱除石英的优良活化剂, 众多专家学者对钙离子溶液化学及其不同组分与石英表面的作用机制均进行了深入研究。钙离子对赤铁矿和石英浮选影响的差异性, 以及决定钙离子活化石英 pH 适宜区域的化学机制或分子层次的认识仍有待进一步完善。

4 赤铁矿捕收剂研究进展

4.1 阳离子捕收剂

脂肪胺类阳离子药剂是赤铁矿反浮选脱硅常用的捕收剂。胺类阳离子捕收剂在酸性环境中主要通过静电作用吸附在石英表面, 碱性环境中则以氢键为主^[47]。脂肪胺捕收剂存在成本高、溶解性差、泡沫量大、发黏、对矿泥敏感等缺点, 阻碍工业化应用。经过多年的研究已开发出多元醚胺、叔胺类、季铵盐、烷基胍等阳离子捕收剂。

新药剂合成方面, 伍喜庆等^[47]研究了 N-十二烷基-β-氨基丙酰胺盐酸 DAPA(CH₃-(CH₂)₁₁NHCH₂CH₂C(O)NH₂·HCl) 对石英与铁矿物的分选性能, 药剂结构分析认为 DAPA 的碱性弱于十二胺, 酸性范围内主要以静电和氢键方式吸附在石英表面, 碱性条件下以氢键吸附为主。实验发现 DAPA 对石英捕收能力稍弱于十二胺, 但选择性强, 用量少。胺类分子非极性基引入醚基形成醚胺, 具有浮选速率快、选择性好以及泡沫产品输送稳、脱水较易的优点。可显著提高胺类捕收剂的低温可溶性, 使其均匀地分布在矿浆中, 提高其在矿物表面的覆盖效果, 从而增强其浮选性能。葛英勇等^[48-49]合成了烷基多胺醚捕收剂 RO(CH₂)₃NH(CH₂)₃NH₂, 该类捕收剂对钙镁离子适应性强, 具备良好耐低温性、选择性和捕收性, 促进了阳离子在反浮选脱硅方面的工业化应用。刘文刚等^[50-51]合成了 N-十二烷基-1,3 丙二胺和 N-十二烷基乙二胺两种捕收剂, 研究表明两种捕收剂通过静电和氢键作用吸附于矿物表面, 泡沫性质优于十二胺, 对赤铁矿和石英的选择性优于十二胺。为克服阳离子捕收剂水溶性差和泡沫问题, 刘文刚等^[50]还研制了 N,N-二羟乙基十二胺、N-异羟丙基十二胺、N,N-二异羟丙基十二胺、N,N-二(3-氯-2-羟丙基)十二胺等水溶性好的阳离子捕收剂。

药剂构效关系方面, 周永峰等^[52]比较了不同阳离子捕收剂对赤铁矿和石英的分选性能, 在合适的 pH 值范围和淀粉用量下赤铁矿和石英分选难易程度为十二烷基三甲基氯化铵>GE-609>十二胺>十二烷基乙二胺。皱文博等^[53]以脂肪胺(十二胺、十四胺、十八胺)、Gemini 型阳离子表面活性剂和有机硅表面活性剂为研究对象, 分析了阳离子捕收剂基团类型、烃链长度对石英和铁矿物(赤铁矿、磁铁矿)反浮选性能的影响。研究发现, Gemini 具有二聚物结构, 临界胶团浓度低, 表面活性强, 能够优先吸附于石英表面, 对铁矿物和石英分选效果最佳。传统脂肪胺分选赤铁矿和石英时, 在较低浓度下脂肪胺碳链增加捕收性能反而降低。王本英等^[54]基于浮选实验和药剂结构参数量化计算, 研究了十二烷基胺类捕收剂取代基种类和数量对赤铁矿和石英分选性能的影响。结果表明, 在阳离子捕收剂中, 甲基取代基增加了药剂空间位阻, 能够提高胺类捕收剂选择性、降低捕收能力, 引入羟基或胺基的官能团能够提高捕收能力、降低选择性。引入胺基或羟基取代基能够提高赤铁矿和石英分选效率, 其中胺基增加了捕收剂极性基的总荷电量, 羟基增加了捕收剂与矿物间氢键作用和极性基断面尺寸, 引入胺基对赤铁矿和石英分选效率不如羟基。

4.2 阴离子与两性捕收剂

羧酸类阴离子型捕收剂和两性捕收剂可用于赤

铁矿和石英的反浮选分离。在我国早期的铁矿石反浮选中, 主要采用氧化石蜡皂和塔尔油捕收剂。然而, 羧酸类捕收剂在赤铁矿反浮选中存在一些不足, 如选择性差、难以适应硬水条件和低温下溶解性能差等问题。为应对这些问题, 针对铁矿石反浮选, 研发了醚酸类捕收剂, 包括 CY-1、RA 系列、MJ 系列和 LKY 系列捕收剂^[55]。以 CY-1 为例, 其碱性条件反浮选赤铁矿的过程中, 当温度下降到 20 °C 时与传统捕收剂相比, 赤铁矿粗精矿品位提高了 11.11 百分点, 回收率提高了 11.84 百分点。CY-1 克服了传统羧酸类捕收剂的缺点, 提高了赤铁矿的反浮选效率。

阴离子型捕收剂性能与其非极性和极性基结构密切相关。Keith 等^[56]研究了 C₆-C₁₈ 脂肪酸碳链长度对赤铁矿浮选的影响, 发现捕收剂溶解度随碳链长度增加而降低, 碳链越长物理吸附越明显, 其中十四酸对赤铁矿捕收效果最好。Wood 等^[57]研究发现用量相同条件下(1 000 g/t)十二烷基磺酸钠、异羟肟酸和油酸钠对赤铁矿捕收能力强于石英, 捕收能力强弱顺序为十二烷基磺酸钠>异羟肟酸>油酸钠。十二烷基磺酸钠和异羟肟酸为捕收剂时, 矿浆 pH 值对赤铁矿回收率影响较小; 油酸钠为捕收剂时, 矿浆 pH=3~11 范围内赤铁矿回收率先增加后降低, pH=9 左右赤铁矿回收率最高。Li 等^[58]以微细粒赤铁矿为研究对象, 发现油酸钠或油酰羟肟酸对赤铁矿疏水性调控强于辛基羟肟酸, 煤油可进一步促进赤铁矿疏水性。

羧基的诱导效应可使邻近的 H(α-H) 变得活泼, 在催化剂作用下发生卤素取代生成 α-卤代脂肪酸, 改善羧酸的捕收性能和低温适应性^[59]。α-卤代脂肪酸可通过氯化、磺化、硫醇化进一步改善脂肪酸性能。也有研究者合成了含有羧基、仲胺基、醚基的赤铁矿常温反浮选捕收剂 α-醚胺基脂肪酸, 实验发现 α-醚胺基脂肪酸对石英、赤铁矿和磁铁矿捕收能力依次降低, 随着醚胺基和羧基碳链长度增加, 药剂对矿物浮选的 pH 区间变宽, 捕收能力增强, 但碳链过长时药剂分子溶解和分散性能变差, 捕收能力变弱^[60]。

此外, 还有研究者综述了细菌在赤铁矿和石英分选方面的应用研究现状。草分枝杆菌、乳红球菌、赤红球菌可促进赤铁矿疏水性, 多黏类芽孢杆菌可增加赤铁矿亲水性、酵母细胞及其代谢物可促进赤铁矿亲水性, 同时增加石英疏水性, 总体来说, 使用细菌改变赤铁矿性质实现赤铁矿分选还处于研究阶段^[61]。

众多学者针对赤铁矿反浮选阳离子型和阴离子型捕收剂的研究取得了显著进展, 深入探讨了药剂构效关系, 这极大地提升了赤铁矿反浮选技术指标和经济效益。浮选药剂理论方面, 目前主要借助分子模拟软件计算量子化学参数(前线分子轨道能级、Mulliken 净电荷)分析取代基、结构构型对性能的影响, 即“药剂分子结构—性能”二维参数, 而浮选药剂分子设计

研究中应考虑固液界面水分子的影响,需扩展到“矿物表面结构—药剂分子结构—性能”三维参数,从化学作用、氢键和范德华作用等多种力场考虑药剂与矿物相互作用机制,进而指导药剂结构与优化^[62]。此外,浮选捕收剂疏水因素、空间几何因素对性能的影响机制也值得重视。水溶液环境中赤铁矿和石英表面性质差异与浮选药剂设计的关联性有必要进一步深入研究。

5 结论

(1)目前,关于赤铁矿和石英常见暴露面的晶面取向上存在一定分歧,理论研究中常取(001)面和(110)面分析赤铁矿表面性质,石英一般选取(101)、(100)、(001)面分析石英的表面性质。水化行为对赤铁矿和石英表面结构和反应性有非常重要的影响,矿物与药剂相互作用过程必须考虑溶剂效应。

(2)赤铁矿反浮选高效浮选药剂主要以原有药剂为母体,通过改变取代基种类、位置、数目等方式提高药剂性能,开发了改性淀粉类抑制剂,多胺、醚胺、Gemini 表面活性剂类阳离子捕收剂,以及 α -X 类脂肪酸阴离子捕收剂(X=卤素、醚胺、羟基等)。

(3)分子模拟技术和检测技术进步促进了药剂构效关系和作用机制研究。然而,淀粉在矿物表面吸附过程中各种物理化学作用(氢键、静电作用和化学络合)的主次关系与关联性、钙离子活化石英 pH 范围的微观层面解释,以及淀粉和钙离子在赤铁矿与石英表面的选择性吸附机制的研究仍存在不足。上述问题的关键是矿物表面结构与药剂分子适配性的深入研究。深入挖掘矿物表面基因特性信息,确定浮选药剂作用机理与选择性吸附机制,进而更精准地指导设计、筛选和组装高效浮选药剂,以及增强药剂对溶液环境适应性,可能是赤铁矿与石英分选的界面化学与高效浮选药剂研究的重点。

参考文献:

- [1] 杨诚,张晨,李明阳,等. 有机抑制剂在铁矿石反浮选中的应用研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2021, 41(4): 141-149.
YANG C, ZHANG C, LI M Y, et al. Research development of application of organic depressant in Iron ore reverse flotation[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2021, 41(4): 141-149.
- [2] 刘若华,孙伟,金娇. 改性淀粉抑制赤铁矿反浮选石英的作用机理研究[J]. 矿冶工程, 2018, 38(1): 50-53+59.
LIU R H, SUN W, JIN J. Action mechanism of modified starch in reverse flotation of quartz from hematite[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2018, 38(1): 50-53+59.
- [3] SUN C Z, CHEN W, JIA X X, et al. Comprehensive understanding of the superior performance of Sm - modified Fe₂O₃ catalysts with regard to NO conversion and H₂O/SO₂ resistance in the NH₃ - SCR reaction[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2021, 42(3): 417-430.
- [4] 王锐,牛鹏举,许海娟,等. 锰掺杂对针铁矿的结构、表面性质及吸附硒的影响[J]. 土壤学报, 2020, 57(1): 108-118.
WANG R, NIU P J, XU H J, et al. Effects of Mn-Doping on structure, surface properties and selenium adsorption of goethite[J]. Acta Pedologica Sinica, 2020, 57(1): 108-118.
- [5] 何宏平,朱建喜,陈锰,等. 矿物结构与矿物物理研究进展综述(2011~2020年)[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2020, 39(4): 697-713+682.
HE H P, ZHU J X, CHEN M, et al. Progresses in researches on mineral structure and mineral physics (2011-2020)[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2020, 39(4): 697-713+682.
- [6] 何宏平,鲜海洋,朱建喜,等. 从矿物粉晶表面反应性到矿物晶面反应性——以黄铁矿氧化行为的晶面差异性为例[J]. 岩石学报, 2019, 35(1): 129-136.
HE H P, XIAN H Y, ZHU J X, et al. Perspective of mineral reactivity from surfaces to crystal faces: A case study on the oxidation behavior differences among various crystal faces of pyrite[J]. Acta Petrologica Sinica, 2019, 35(1): 129-136.
- [7] ZHANG H L, XU Z J, CHEN D X, et al. Adsorption mechanism of water molecules on hematite (104) surface and the hydration microstructure[J]. Applied Surface Science, 2021, 550(7): 149328.
- [8] SHRIMALI K, JIN J Q, HASSAS B V, et al. The surface state of hematite and its wetting characteristics[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2016, 477: 16-24.
- [9] LI L X, HAO H Q, YUAN Z T, et al. Molecular dynamics simulation of siderite-hematite-quartz flotation with sodium oleate[J]. Applied Surface Science, 2017, 419: 557-563.
- [10] WU H Q, TIAN J, XU L H, et al. Anisotropic surface chemistry properties of salt-type and oxide mineral crystals[J]. Minerals Engineering, 2020, 154: 106411.
- [11] GAO Z Y, SUN W, HU Y H. Mineral cleavage nature and surface energy: Anisotropic surface broken bonds consideration[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(9):2930-2937.
- [12] FERRER M M, GOUVEIA A F, GRACIA L, et al. A 3D platform for the morphology modulation of materials: first principles calculations on the thermodynamic stability and surface structure of metal oxides: Co₃O₄, α -Fe₂O₃, and In₂O₃[J]. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 2016, 24(2): 025007.
- [13] WANG X Y, LIU W G, DUAN H, et al. The adsorption mechanism of calcium ion on quartz (101) surface: A DFT study[J]. Powder Technology, 2018, 329: 158-166.
- [14] WANG Y F, SULTAN A K, LUO X M, et al. Understanding the depression mechanism of citric acid in sodium oleate flotation of Ca²⁺-activated quartz: Experimental and DFT study[J]. Minerals Engineering, 2019, 140: 105878.
- [15] 王丽. 云母类矿物和石英的浮选分离及吸附机理研究[D]. 长沙: 中南大学, 2012.
WANG L. Study on the mechanism and flotation separation of mica and quartz[D]. Changsha: Central South University, 2012.
- [16] 孙伟,王丽,曹学锋,等. 石煤提钒的浮选工艺及吸附机理[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(7): 2069-2074.
SUN W, WANG L, CAO X F, et al. Flotation technology and adsorption mechanism of vanadium extraction from stone coal[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(7): 2069-2074.
- [17] 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, 25(8): 2226-2235.
LIU A, FAN M Q. Molecular dynamics simulations of dodecylamine

- adsorption on quartz and magnetite surfaces in aqueous solution[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2015, 25(8): 2226–2235.
- [18] GUO W D, ZHU Y M, HAN Y X, LI Y J, et al. Flotation performance and adsorption mechanism of a new collector 2-(carbamoylamino) lauric acid on quartz surface[J]. *Minerals Engineering*, 2020, 153: 106398.
- [19] ZHANG C Y, XU Z J, HU Y H, et al. Novel insights into the hydroxylation behaviors of α -Quartz (101) surface and its effects on the adsorption of sodium oleate[J]. *Minerals*, 2019, 9(7): 450.
- [20] 陈建华, 朱阳戈. 硫化矿物表面水化层结构及其对药剂作用的影响[J]. *矿产保护与利用*, 2018(3): 1–8.
CHEN J H, ZHU Y G. Research on the solid–liquid interfacial structure and properties of sulfide minerals and its effect on the flotation reagent adsorption[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2018(3): 1–8.
- [21] SANTOS I D, OLIVEIRA J F. Utilization of humic acid as a depressant for hematite in the reverse flotation of iron ore[J]. *Minerals Engineering*, 2007, 20(10): 1003–1007.
- [22] ZHANG X R, ZHU Y G, YU X, et al. A novel macromolecular depressant for reverse flotation: Synthesis and depressing mechanism in the separation of hematite and quartz[J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 186: 175–181.
- [23] TOHRY A, DEGHAN R, LAURINDO S L F, et al. Tannin: An eco–friendly depressant for the green flotation separation of hematite from quartz[J]. *Minerals Engineering*, 2021, 168: 106917.
- [24] PAVLOVIC S, BRANDAO P R G. Adsorption of starch, amylose, amylopectin and glucose monomer and their effect on the flotation of hematite and quartz[J]. *Minerals Engineering*, 2003, 16(11): 1117–1122.
- [25] YANG S Y, WANG L G. Structural and functional insights into starches as depressant for hematite flotation[J]. *Minerals Engineering*, 2018, 124: 149–157.
- [26] YANG S Y, LI C, WANG L G. Dissolution of starch and its role in the flotation separation of quartz from hematite[J]. *Powder Technology*, 2017, 320: 346–357.
- [27] 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.
REN A J, SUN C Y, ZHU Y G. Depressing capability of modified starches in the reverse flotation of quartz from hematite with cationic collectors[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2017, 39(12): 1815–1821.
- [28] 任爱军, 孙传尧. 油酸钠作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.
REN A J, SUN C Y. Effect of modified starches on flotability of hematite and quartz using sodium oleate as collector[J]. *Mining and Metallurgy*, 2018, 27(3): 1–6, 12.
- [29] 伍喜庆, 王志熙, 岳涛. 铁离子淀粉配合物在某铁矿石反浮选中的抑制行为及机理[J]. *金属矿山*, 2017(11): 70–74.
WU X Q, WANG Z X, YUE T. Study on depressing effect and mechanism of ferric–starch complex in reverse flotation of an iron mine[J]. *Metal Mine*, 2017(11): 70–74.
- [30] YUE T, WU X Q. Depressing iron mineral by metallic–starch complex (MSC) in reverse flotation and its mechanism[J]. *Minerals*, 2018, 8(3): 85–85.
- [31] 朱玉霜, 朱建光. 浮选药剂的化学原理[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1996.
ZHU Y S, ZHU J G. The chemical principles of flotation reagents[M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1996.
- [32] LIU Q, ZHANG Y H, 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.
- [33] LASKOWSKI J S, LIU Q, O'CONNOR C T. Current understanding of the mechanism of polysaccharide adsorption at the mineral/aqueous solution interface[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2007, 84(1/2/3/4): 59–69.
- [34] 李晔, 刘奇, 许时. 糊精在氧化矿表面的吸附特性及作用机理[J]. *中国有色金属学报*, 1996, 6(3): 33–37.
LI Y, LIU Q, XU S. Adsorption behaviour and interaction mechanisms of dextrin on oxidative mineral surface[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 1996, 6(3): 33–37.
- [35] MOREIRAA G F, PEÇANHAB E R, MONTEAB M B M, et al. XPS study on the mechanism of starch–hematite surface chemical complexation[J]. *Minerals Engineering*, 2017, 110: 96–103.
- [36] PEÇANHA E R, MARTA D F, SIMÃO B R A, et al. Interaction forces between colloidal starch and quartz and hematite particles in mineral flotation[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 562: 79–85.
- [37] HAO H Q, LI X L, YUAN Z T, et al. Molecular arrangement of starch, Ca^{2+} and oleate ions in the siderite–hematite–quartz flotation system[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, 254: 349–356.
- [38] LI X L, ZHANG C, YUAN Z T, et al. AFM and DFT study of depression of hematite in oleate–starch–hematite flotation system[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 480: 749–758.
- [39] ZHANG H L, XU Z J, SUN W, et al. Selective adsorption mechanism of dodecylamine on the hydrated surface of hematite and quartz[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 275: 119–137.
- [40] 戴思行, 王欠欠, 刘诚, 等. 淀粉类调整剂在矿物浮选中的应用和作用机理研究进展[J]. *矿产综合利用*, 2021(4): 73–79.
DAI S X, WANG Q Q, LIU C, et al. Research progress of application and interaction mechanism of starch–based regulators in mineral flotation[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(4): 73–79.
- [41] FUERSTENAU M C. The role of metal ion hydrolysis in sulfonate flotation of quartz[J]. *Trans Aime*, 1963, 226: 449.
- [42] 王淀佐, 胡岳华. 氢氧化物表面沉淀在石英浮选中的作用[J]. *中南矿冶学院学报*, 1990, 21(3): 248–253.
WANG D Z, HU Y H. The investigation of role of surface precipitation of meta hydroxide in flotation of quartz[J]. *Journal of Central South University*, 1990, 21(3): 248–253.
- [43] 罗溪梅. 含碳酸盐铁矿石浮选体系中矿物的交互影响研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2014.
LUO X M. Research on interaction effect among minerals in flotation system of carbonate–containing iron ore[D]. Shenyang: Northeastern University, 2014.
- [44] 郭文达, 朱一民, 韩跃新, 等. 钙离子对脂肪酸类捕收剂浮选石英的影响机理[J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 2018, 39(3): 409–415.
GUO W D, ZHU Y M, HAN YUEXIN, et al. Effects and activation mechanism of calcium ion on the flotation of quartz with Fatty acid collector[J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 2018, 39(3): 409–415.
- [45] Ximei Luo, Qiqiang Lin, Yunfan Wang, et al. New insights into the activation mechanism of calcium species to quartz: ToF–SIMS and AFM investigation[J]. *Minerals Engineering*, 2020, 153(C).
- [46] LUO A, CHEN J. Effect of hydration and hydroxylation on the adsorption of metal ions on quartz surfaces: DFT study[J]. *Applied*

- Surface Science, 2022, 595: 153553.
- [47] 伍喜庆, 刘长森, 黄志华. 一种铁矿物与石英分离的有效浮选药剂[J]. 矿冶工程, 2005(3): 41-43.
WU X Q, LIU C M, HUANG Z H. An efficient collector for separation of quartz from iron minerals[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2005(3): 41-43.
- [48] 葛英勇. 新型捕收剂烷基多胺醚(GE-609)的合成及浮选性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2010.
GE Y Y. Synthesis of a new collector alkyl polyamin ether (Ge-609) and researcher of its flotation bhavior[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2010.
- [49] 葛英勇, 朱鹏程, 陈毅琳, 等. 中和度和 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 对GE-609浮选酒钢焙烧矿的影响[J]. 矿冶工程, 2009, 29(6): 39-42.
GE Y Y, ZHU P C, CHEN Y L, et al. Effects of neutralization and Ca^{2+} , Mg^{2+} on flotation of Jiusteel's roasting-magnetic iron concentrates with GE-609[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2009, 29(6): 39-42.
- [50] 刘文刚. 新型赤铁矿反浮选脱硅捕收剂的合成及浮选性能研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2010.
LIU W G. Synthesis and flotation performance of new collectors collectors in reverse flotation of hematite[D]. Shenyang: Northeastern University, 2010.
- [51] 刘文宝, 刘文刚, 段浩, 等. 阳离子捕收剂及其分子结构设计理论研究进展[J]. 金属矿山, 2019(9): 15-21.
LIU W B, LIU W G, DUAN H, et al. Research progress on cationic collector and their theoretical of molecular structure design[J]. Metal Mine, 2019(9): 15-21.
- [52] 周永锋, 罗溪梅, 宋水祥, 等. 四种阳离子捕收剂对赤铁矿和石英浮选行为的影响[J]. 矿产保护与利用, 2020, 40(2): 56-61.
ZHOU Y F, LUO X M, SONG S X, et al. Effect of four kinds of cationic collectors on flotation of hematite and quartz[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2020, 40(2): 56-61.
- [53] 邹文博. 几种阳离子捕收剂对氧化铁矿的反浮选性能研究[D]. 长沙: 中南大学, 2011.
ZOU W B. Study on the anti-flotation performance of several cationic collectors on iron oxide ore[D]. Changsha: Centarl South University, 2011.
- [54] 王本英, 徐新阳, 陈熙, 等. 十二烷基胺类捕收剂的取代基因特性对其浮选性能的影响研究[J]. 金属矿山, 2020(6): 31-35.
WANG B Y, XU X Y, CHEN X, et al. Influence of substituents genetic characteristics on flotation performance of dodecyl amine cationic collectors[J]. Metal Mine, 2020(6): 31-35.
- [55] 陈雯, 许海峰, 周瑜林. 新型醚酸捕收剂CY-1对绿泥石的浮选作用机理及在铁矿反浮选中的应用[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(11): 2714-2725.
CHEN W, XU H F, ZHOU Y L. Flotation mechanism of novel ether acid collector CY-1 to chlorite and its application in reverse floatation of iron ores[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(11): 2714-2725.
- [56] QUAST K. Flotation of hematite using $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ saturated fatty acids[J]. Mineral Engineering, 2005, 19(6): 582-597.
- [57] WOOD G B A, MENSAH J A, SKINNER W. A study of flotation characteristics of monazite, hematite, and quartz using anionic collectors[J]. International Journal of Mineral Processing Volume, 2017, 158: 55-62.
- [58] LI H, LIU M X, LIU Q. The efffect of non-polar oil on fifine hematite ffloculation and fflotation using sodium oleate or hydroxamic acids as a collector[J]. Minerals Engineering Volume, 2018, 119: 105-115.
- [59] 赵宁宁. 阴离子捕收剂DZN-1的合成及其捕收性能的研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2011.
ZHAO N N. Study on collection behavior of collector DZN-1 and collecting propertise[D]. Shenyang: Northeastern University, 2011.
- [60] 骆斌斌. α -醚胺基脂肪酸分子结构设计及其捕收机理研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2017.
LUO B B. Molecular design and collecting mechanisms of α -ammonolyzed fatty acid collectors[D]. Shenyang: Northeastern University, 2017.
- [61] QUAST K. Literature review on the use of natural products in the flotation of iron oxide ores[J]. Minerals Engineering Volume, 2017, 108: 12-24.
- [62] 陈建华. 浮选捕收剂的结构及其作用机理研究[J]. 矿产保护与利用, 2017(4): 98-106.
CHEN J H. Structure and mechanism of flotation collectors[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2017(4): 98-106.

Research Progress on Flotation Solution Chemistry and Mechanism of Reagents of Hematite and Quartz

JING Maochen¹, AN Dengji¹, WANG Jizhen²

1. Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy Co., Ltd, Changsha 410000, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China

Abstract: Quartz is commonly encountered as a gangue mineral in the separation process of hematite. Currently, effective separation of hematite from quartz is primarily achieved using high-efficiency flotation reagents and reverse flotation processes. The current research status of the flotation chemical mechanism of hematite and quartz is introduced in this article from the perspectives of mineral crystal anisotropy, structure-activity relationship of flotation agents, and adsorption mechanism of agents. The mechanism and adsorption mechanism of starch and its derivatives with iron ore, as well as the activation mechanism of calcium ions on quartz, are expounded in this paper. The types, properties, and structure-activity relationships of commonly used high-efficiency collectors are also listed. Finally, the development trend of theoretical research on high-efficiency flotation agents is anticipated in this paper, in order to provide a reference for the study of efficient separation theory and technology of hematite and quartz.

Keywords: hematite; quartz; crystal chemistry; anisotropic; surface properties; flotation reagent

引用格式: 荆茂晨, 安登极, 王纪镇. 赤铁矿与石英浮选溶液化学与药剂作用机制研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2023, 43(6): 120-129.

JING Maochen, AN Dengji, WANG Jizhen. Research progress on flotation solution chemistry and mechanism of reagents of hematite and quartz[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2023, 43(6): 120-129.

投稿网址: <http://kcbhyly.xml-journal.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn