

赤铁矿浮选脱硅药剂研究进展

朱宇航^{1,2}, 谢瑞琦^{1,2}, 王勋^{2,3}, 魏学林^{1,2}, 童雄^{1,2}, 谢贤^{1,2}

1. 昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南 昆明 650093;
2. 金属矿尾矿资源绿色综合利用国家地方联合工程研究中心, 云南 昆明 650093;
3. 昆明理工大学省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 云南 昆明 650093

中图分类号: TD951.1; TD923+.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2025)03-0035-14
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2025.03.004

摘要 我国赤铁矿资源质量不高, 嵌布粒度细, 伴生大量物理化学性质与铁矿物相近的含铁硅酸盐类脉石矿物, 进入铁精矿的二氧化硅含量过高不仅会降低高炉利用率, 增加后续冶炼能耗, 还会导致碱性造渣溶剂耗量增加, 由此赤铁矿与含硅脉石的分离具有重大意义, 浮选是目前脱除含硅脉石矿物的主要方法之一。综述了近年来赤铁矿脱硅浮选的研究现状, 介绍了赤铁矿资源的分布情况, 总结了赤铁矿及其含硅脉石矿物晶体及其表面特征。主要归纳了赤铁矿脱硅浮选捕收剂及调整剂的研究进展, 介绍了捕收剂、抑制剂、活化剂的种类和分选机理, 总结了各类赤铁矿选矿药剂的优缺点, 探讨了赤铁矿脱硅药剂未来的主要研究方向, 为难选赤铁矿脱硅浮选提供参考。

关键词 赤铁矿; 脱硅; 浮选; 捕收剂; 抑制剂

引言

我国铁矿资源丰富^[1], 铁矿储量为 162.46 亿 t, 赤铁矿资源占铁资源储量的 21%^[2]。赤铁矿粒度细且常与含硅脉石矿物石英、绿泥石、高岭石等共伴生, 进入铁精矿的二氧化硅含量过高不仅会降低高炉利用率, 增加后续冶炼能耗, 还会导致碱性造渣溶剂耗量增加, 因此, 赤铁矿与含硅脉石的分离具有重要意义。但随着优质矿产资源的减少, 常规机械分选方法已满足不了赤铁矿与含硅脉石矿物的高效分离, 目前工业上主要采用浮选法对赤铁矿与含硅脉石矿物进行分离。常用的浮选药剂包括活化剂、抑制剂与捕收剂^[3]。为解决赤铁矿与含硅脉石矿物高效浮选分离问题, 近年来针对赤铁矿与不同含硅脉石矿物的表面性质研发了许多新型药剂。

本文对赤铁矿资源分布情况、赤铁矿与主要含硅脉石矿物的矿物晶体性质、近年来赤铁矿浮选脱硅药剂研究进展以及浮选脱硅未来发展趋势进行了系统总结, 以便为赤铁矿浮选脱硅药剂研发提供一定的参考。

1 赤铁矿资源分布情况

铁在地壳所有元素的含量中排名第四, 仅次于氧、硅、铝, 占地壳质量的 4.75%^[4-5]。铁矿石是炼铁的主要原料来源, 2023 年全球粗钢产量 18.882 亿 t^[6]。地球上近 98% 的铁矿石用于炼铁, 钢铁在航天航空、铁路、建筑材料等领域被广泛应用; 其余的铁矿石用于陶瓷、颜料、气体传感器、吸附剂等领域^[7-9]。中国作为世界上最大的钢铁生产和消费国^[5], 进口铁原料以铁矿石为主^[10]。

根据 2024 年美国地质调查局报告, 世界铁矿石资源量超过 2 300 亿 t^[11]。作为铁矿石的重要来源之一^[12], 世界赤铁矿资源主要集中分布于印度(赭石)、德国、巴基斯坦(赭石)、意大利等国^[7]。相比于其他赤铁矿资源大国, 我国赤铁矿资源质量不高, 嵌布粒度细, 伴生大量物理化学性质与铁矿物相近的含铁硅酸盐类脉石矿物^[13]。我国所探明的铁矿资源主要集中于沉积变质铁矿床、沉积铁矿床、接触交代热液铁矿床等 7 种矿床类型中, 其中赤铁矿资源主要存在于沉积铁矿床和沉积变质铁矿床^[13], 主

收稿日期: 2024-06-24

基金项目: 国家重点研发计划项目(2023YFC2909000)

通信作者: 谢瑞琦(1992—), 女, 特聘教授, 博士, 硕士生导师, E-mail: ruiqixie@outlook.com。

要分布于辽宁(鞍山地区贫赤铁矿)、山西(太钢袁家村铁矿)、湖南(湖南祁东铁矿)、河北(河北宣龙式鲕状赤铁矿)等地。作为我国储量最多的沉积型铁矿,宁乡式鲕状赤铁矿分布于江西、云南、湖南、湖北、贵州、广西等 11 个省(区)^[13-14]。辽宁鞍山地区探明铁矿资源以赤铁矿为主,其次为磁铁矿、镜铁矿;山西太钢袁家村铁矿以赤铁矿和镜铁矿居多;湖南祁东铁矿和江口式铁矿都以赤铁矿为主^[14];作为国内外公认最难选的矿石类型,我国宁乡式鲕状赤铁矿现已探明资源储量约为 37.2 亿 t^[15]。

2 矿物性质及分离难点

2.1 赤铁矿晶体结构及表面特性

赤铁矿的化学式为 Fe_2O_3 , 自然界中 Fe_2O_3 以 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 两种形式存在^[16]。其中 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 称为赤铁矿, 属三方晶系, 处于稳定状态^[17]。赤铁矿($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)属刚玉型晶体, 晶体形态常呈片状、四方双维、菱面体、六方双维和长方体等^[18], 主要呈红褐色、钢灰色和铁黑色等, 理论上晶胞参数为 $a=b=0.5038\text{ nm}$, $c=1.3772\text{ nm}$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$, $Z=6$ 。赤铁矿作为氧化物矿物, 其晶体结构为 Fe 原子与 O 原子形成 Fe—O 键与晶格结点 O^{2-} 形成六方或立方堆积, $2/3$ 八面体空隙被铁离子填入后形成 $[\text{FeO}_6]$ 八面体框架^[19], 其晶体结构如图 1 所示。赤铁矿表面为金属光泽或半金属光泽, 无解理面, 表面元素为 Fe 和 O^[16], 零电点为 $4.8\sim 7.0$ ^[20-21]。赤铁矿纯矿物的接触角在 30° 左右^[22-23], 天然可浮性差。赤铁矿表面的主要活性位点为 O 和 Fe, Fe 可以与某些阴离子极性基团形成化学键, O 可以与药剂极性基中的 H 形成氢键^[24]。

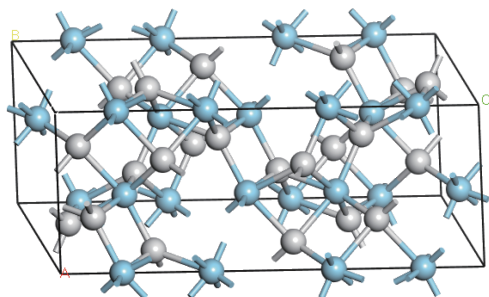


图1 赤铁矿晶体结构(蓝球为铁原子,灰球为氧原子)
Fig. 1 Crystal structure of hematite (blue ball—Fe, gray ball—O)

2.2 石英晶体结构及表面特性

石英的化学式为 SiO_2 , 属三方晶系。石英的晶

体形态有六方柱状、六方棱柱状、六方板状和粒状聚集晶体簇。石英常见颜色有无色、蓝色、绿色、紫色等^[25]。晶胞参数为 $a=b=0.4913\text{ nm}$, $c=0.5404\text{ nm}$, $\alpha=\gamma=90.00^\circ$, $\beta=120.00^\circ$ ^[26]。硅酸四元环 $[\text{SiO}_4]$ 作为石英的基本结构, 是以一个硅原子为中心、四个氧原子与其构成四面体, 其中, 两个硅氧四面体共用一个氧原子^[27], 其晶体结构如图 2 所示。石英表面具有玻璃光泽, 断口有油脂光泽。石英解理面不固定, 其中(101)面最为稳定(能量低)^[28-30]。表面元素为 Si 和 O^[31]。零电点在 $1.66\sim 3.7$ 范围内, 由石英表面的 Mulliken 键布居值可知, Si—O 键共价性强(布居值趋于 1)^[32-33]。石英纯矿物的接触角在 22° 左右, 天然可浮性差^[23,34], 石英晶格表面只存在 Si—O 键, Si—O 键上的 O 为石英表面的主要活性位点, 现有赤铁矿反浮选捕收剂主要通过药剂含有的 O、N 原子同石英表面 O 原子之间的氢键作用而增强药剂对石英的捕收能力^[34]。受晶格取代和杂质包裹影响, 石英也含有少量的 Fe、Mg, 以致于石英与赤铁矿、绿泥石等矿物的浮选行为差异变小。

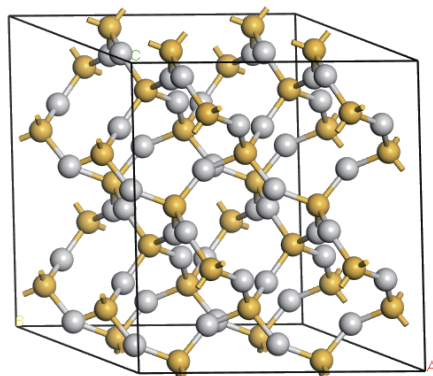


图2 石英晶体结构(灰球为氧原子,黄球为硅原子)
Fig. 2 Crystal structure of quartz (gray ball—O, yellow ball—Si)

2.3 绿泥石晶体结构及表面特性

绿泥石化学通式为 $\text{X}_{5-6}\text{Y}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ (X 为 Mg、Fe、Al, Y 为 Si、Al), 单斜晶系为主, 晶格参数为 $a=0.5360\text{ nm}$, $b=0.9280\text{ nm}$, $c=1.420\text{ nm}$, $\beta=97.15^\circ$ ^[16]。属于 TOT—O 型层状硅酸盐矿物, 其结构中 Mg 受 6 个 OH 包围, OH 一侧有 3 个 Mg^[35], 其晶体结构如图 3 所示。绿泥石主要颜色有淡黄色、灰白色、白色、浅绿色等, 半透明状^[36], 表面有玻璃光泽^[31], 表面元素包括 O、Si、Fe、Mg 和 Al^[37], 绿泥石的零电点为 $3\sim 6$ ^[38]。(001)面、(010)面和(100)面为常见解理面。其中,(001)称层面(底面), 受类质同象替换或补偿性阳离子溶解影响, 层面带负电荷且不受

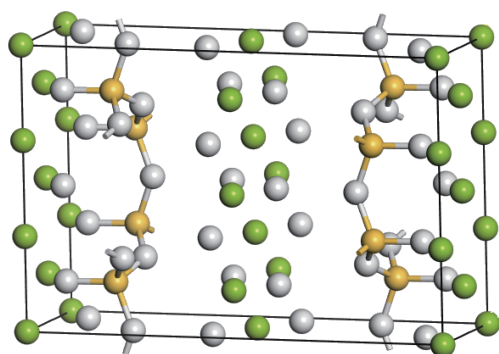


图3 绿泥石晶体结构(绿球为铁/镁/铝原子,灰球为氧原子,黄球为硅原子)

Fig. 3 Crystal structure of chlorite (green ball—Fe/Mg/Al, gray ball—O, yellow ball—Si)

pH 影响;(010)面和(100)面称端面,受零电点影响,pH 小于零电点时,其端面荷正电,当矿浆 pH 大于零电点时,端面荷负电^[38]。绿泥石一般层面氢键发生断裂。阳离子活性中心产生于矿物表面交错带电的碎面,该碎面由氧硅四面体的尖氧与 Mg—O 键溶解产生的 Mg 离子(或与其他金属离子)成键形成^[39]。绿泥石接触角为 58°左右,可浮性相对较好^[40]。绿泥石主要通过表面解离出的铁、镁离子与捕收剂产生化学吸附而提高疏水性。主要活性位点为 O、Mg、Fe 等。由于绿泥石中存在少量的铁离子,使得赤铁矿与绿泥石浮选分离复杂化。

2.4 高岭石晶体结构及表面特性

高岭石化学式为 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, 属于三斜晶系,晶体形态为层(片)状结构^[41]。高岭石颜色种类丰富,有白色、浅灰色、浅黄色等颜色^[42]。晶胞参数一般为 $a=0.5153 \text{ nm}$, $b=0.8942 \text{ nm}$, $c=0.7391 \text{ nm}$, $\alpha=91.926^\circ$, $\beta=105.036^\circ$, $\gamma=89.797^\circ$ ^[41]。晶体结构由—Si—O 四面体层和—Al—(O,OH) 八面体层连结。连接面上,O 替代了八面体中 3 个 (OH) 的两个位置,2(OH) 和 4(OH) 包围每个 Al,Al 占据了八面体空隙中的 2/3 位置^[43],其晶体结构如图 4 所示。高岭石表面为土状光泽,(001)、(010)和(110)面为常见解理面,理想晶体表面元素为 Al、Si、O 和 H^[41]。严华山等^[42]对高岭石(001)铝羟基表面的 Mulliken 键布居分析可知,Al—O 键的布居值趋于 0,离子性强;O—H 键的布居值趋于 1,共价性强^[42]。零电点为 3~4.6^[43]。高岭石的接触角为 20°左右,说明高岭石亲水性较好,可浮性弱^[44]。主要活性位点为 O 原子,O 原子容易与具有高电负性原子的药剂形成氢键以增强对高岭石的浮选效果。

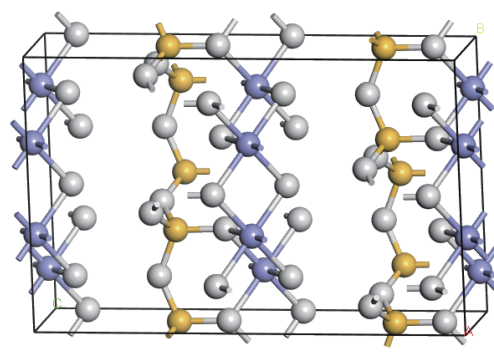


图4 高岭石晶体结构(蓝球为铝原子,灰球为氧原子,黄球为硅原子)

Fig. 4 Crystal structure of kaolinite (blue ball—Al, gray ball—O, yellow ball—Si)

2.5 浮选分离难点

赤铁矿可浮性差,脉石粒度细,赤铁矿易被金属离子活化,赤铁矿与脉石矿物表面性质接近等因素是赤铁矿浮选脱硅的主要难点^[45]。受绿泥石硬度低、性脆等的影响,磨矿过程中通常会出现大量矿泥,矿泥通过罩盖作用而影响药剂与矿物表面接触,进而对赤铁矿浮选效率产生影响;赤铁矿反浮选体系下,一部分细粒脉石矿物由于自身可浮性差,需要依靠泡沫夹带以提高赤铁矿与脉石的分离效率,由于该部分细粒脉石表面能高,容易黏附在赤铁矿表面,使得泡沫对脉石矿物的夹带效果减弱,影响精矿品位^[16]。在实际赤铁矿浮选中,脉石矿物及铁矿物产生的 Fe、Al、Mg、Ca 等离子通常对脉石矿物具有强烈的活化作用^[46],提高了赤铁矿与脉石矿物的分离难度,这也是赤铁矿直接浮选技术的主要限制因素。浮选过程中,水分子通过吸附作用与赤铁矿表面的 Fe 位点形成 Fe—OH 结构,使铁矿物表面羟基化。水分子还能通过解离吸附在石英表面形成硅羟基结构^[47]。因此矿浆内赤铁矿表面性质与石英表面性质类似,加之绿泥石与赤铁矿结构中都含有铁离子,对药剂的吸附行为相似,进而影响了浮选药剂对赤铁矿与脉石矿物的选择性分离效果。

3 赤铁矿正浮选脱硅药剂

3.1 捕收剂

赤铁矿正浮选工艺主要为用阴离子捕收剂直接浮选铁矿物^[48],通过加入抑制剂,抑制脉石矿物吸附捕收剂以达到浮选赤铁矿的目的,常用捕收剂为脂肪酸类、磺酸类、羟肟酸类,羟肟酸类主要通过多种金属络合形成金属螯合物来对矿物产生捕收作用^[49]。

羟肟酸属螯合捕收剂, 含有 N-O 键和 O-O 键, N-O 能与矿物表面活性位点键合, 形成四元环螯合物; O-O 键能同金属离子键合形成五元环螯合物^[50]。周亮等人^[51]研究表明: 羟肟酸对微细粒赤铁矿的捕收能力弱于羟肟酸钠; 在羟肟酸钠体系下, 可通过增加加药后调浆时间、调整矿浆温度的方式来提高赤铁矿回收率。磺酸基能与许多矿物如碳酸盐矿物、氧化矿物和铝硅酸盐矿物上的活性金属位点表现出强烈的络合作用^[52]。寇珏等人^[53]研究了十二烷基磺酸钠在赤铁矿表面的吸附机理。结果表明, 捕收剂在赤铁矿表面的吸附量受 pH 值影响。pH 值为 3、4、6 和 9 时, 表面吸附为捕收剂在赤铁矿表面的主要吸附作用; pH 为 10、11 时, 化学吸附在吸附第一阶段控制吸附速率; 吸附第二阶段, 孔道缓慢扩散逐渐取代表面吸附作用, 进而增加了矿物表面活化位点。

常用赤铁矿正浮选药剂具有成本低、起泡性好的优点, 存在水溶性差、选择性差、对温度敏感等缺点^[54]。近年来赤铁矿正浮选捕收剂研究主要集中于传统捕收剂在一些含有大量石英的低品位赤铁矿石, 或者是磁铁矿与赤铁矿混合尾矿浮选脱硅中的应用^[54], 对新型赤铁矿正浮选捕收剂研究较少。由于赤铁矿与脉石矿物表面在矿浆中主要为羟基结构, 表面性质接近^[55], 使得捕收剂对脉石矿物的选择性差, 因此未来可加强选择性、高效环保正浮选捕收剂的研究。

3.2 抑制剂

赤铁矿正浮选常用抑制剂为硅酸盐、六偏磷酸钠。新型抑制剂木质素磺酸钙主要通过和石英表面发生化学反应以阻碍矿浆中铁离子对石英的活化过程^[46]。

郑贵山等^[56]以羟肟酸钠作为捕收剂, 硅酸钠和硫化钠在酸性条件下组合使用时, 对石英抑制作用最强, 浮选分离效果最好。李剑铭等^[57]发现 TP 为捕收剂时, 六偏磷酸钠作为抑制剂对硅酸盐类脉石矿物具有较强的抑制效果, 铁回收率高。在赤铁矿正浮体系下, 矿浆中普遍存在着溶解的铁离子, 铁离子能对脉石矿物产生活化作用, 这提高了赤铁矿与石英的分离难度^[58]。由于木质素磺酸钙是一种强阴离子聚电解质, 含有脂肪族、芳香族、磺酸、羧基和羟基^[59], 可以通过选择性螯合与各种金属离子发生反应。因此, Wang 等^[46]研究了用油酸钠捕收剂

和木质素磺酸钙(CLS)抑制剂从石英中选择性分离赤铁矿。结果表明, CLS 通过与石英表面铁离子产生强烈反应而阻碍铁离子对石英产生的活化作用, 相比之下 CLS 对油酸钠与赤铁矿吸附作用影响较小, 因此 CLS 对赤铁矿和石英分离具有优异的选择性抑制作用。

赤铁矿正浮选常规抑制剂具有成本低、试剂体系简单的优点。由于在矿浆中, 赤铁矿表面的铁位点及脉石矿物表面的活性位点易与水分子形成羟基结构, 以致于常用赤铁矿正浮选抑制剂对脉石矿物的选择性弱, 药剂消耗量大。近年来, 能通过阻碍铁离子对脉石矿物的活化作用以达到抑制效果的新型赤铁矿正浮选抑制剂已被研发出来^[46]。然而, 在赤铁矿正浮选体系内, 存在着除铁离子以外的其他活化离子, 因此可加强抑制金属离子活化过程的药剂研究。

4 赤铁矿反浮选脱硅药剂

4.1 捕收剂

在赤铁矿反浮脱硅浮选中, 捕收剂能通过特定作用而增强矿物表面疏水性, 促进矿物与气泡黏附。工业上常用捕收剂主要有阳离子捕收剂、阴离子捕收剂、组合捕收剂^[48]。

4.1.1 阳离子捕收剂

胺类捕收剂作为阳离子捕收剂在工业实践中被普遍应用, 在赤铁矿浮选中常用于反浮选脱硅^[60]。在酸性环境下, 胺类阳离子捕收剂受静电作用吸附于石英表面, 在碱性环境下主要受氢键作用^[61]。针对脂肪胺类捕收剂溶解性差、泡沫量大、成本高等不足, 近年来通过引入不同活性基团、利用药剂自身的可溶性及低成本特点, 研发了多元醚胺、叔胺类、季铵盐等新型阳离子捕收剂^[3]。新型药剂作用机理与胺类捕收剂类似, 但由于基团引入, 新型药剂对矿物选择性更强。

早期, 伯脂肪胺被用于铁矿石脱硅^[62]。而后, 由于静电吸引, 添加其他活性极性基团会增强药剂对矿物表面的吸附, 同时由于等电荷官能团的排斥力增加, 可以保持烃链相互作用, 形成半氨基酸。活性极性基团的存在也增强了捕收剂的溶解度, 并改善了气泡周围液膜的弹性, 从而改善了泡沫性能^[63-64]。研究人员因此将不同活性基团引入伯脂肪胺中, 设计出了醚胺、季铵盐、Gemini、叔胺等一系列胺类

捕收剂^[64]。Liu等^[65]设计了一种新型多胺捕收剂N,N-二甲基-N'-十二烷基-1,3-丙二胺(DPDA)。结果表明,DPDA对石英有较强捕收能力,比N-十二烷基-1,3-丙二胺和十二胺具有更好的选择性。DPDA吸附在矿物表面主要通过静电作用和氢键作用。Otávia等^[66]以玉米淀粉作为抑制剂,分别以乙胺(EDA)、季铵盐十二烷基三甲基溴化铵(DTAB)、Tomamine Q-14-2 PG(AQ142)作为捕收剂,考察了高岭石和赤铁矿之间的分离选择性及分离pH范围。结果表明,pH值为4~10且不添加抑制剂的情况下,捕收剂DTAB作用效果好。pH值为10时,分别以EDA和AQ142为捕收剂,加入抑制剂能使高岭石具有较高的可浮性。近年来,研究者发现羟基引入胺类捕收剂不仅增强了气液界面的选择性和溶解度,还增强了气泡周围液膜的弹性,有利于提高浮选效率^[63,67],研发出了含羟基的新型阳离子捕收剂。Liu等^[64]设了新型阳离子捕收剂N-(2-羟乙基)-N'-十二烷基乙二胺(NHDE),发现在pH为4.5~9.5时可有效分离石英与赤铁矿,该药剂与矿物表面作用主要为静电吸附和氢键。Liu等^[68]设计了捕收剂N,N-二甲基-N'-(2-羟乙基)-N'-十二烷基-1,3-丙二胺(DMPDA)。由Zeta电位、FTIR光谱和XPS分析可知,捕收剂通过静电吸引和氢键作用吸附在石英表面。由于羟基存在,药剂对矿物选择性增强。Liu等^[69]合成了新型季铵盐捕收剂十二烷基羟乙基二甲基溴化铵(DHDAB)用于赤铁矿浮选。实验结果表明,DHDAB处理的石英和赤铁矿的表面疏水性差异较大,DHDAB主要通过静电吸引和氢键作用选择性地吸附在矿物表面。此外,可在DHDAB中引入羟基来增加与石英表面的相互作用位点,增加空间位阻以增强药剂对矿物的选择性。Liu等^[70]制备了新型捕收剂N-(2,3-丙二醇)-N-十二烷胺(PDDA)。实验表明,PDDA浮选性能优异,PDDA与矿物表面作用主要为静电吸附和氢键。此外,通过与十二胺的浮选行为进行对比,验证了引入羟基可优化胺捕收剂性能。

常规用于赤铁矿脱硅浮选的阳离子反浮选捕收剂具有应用条件广、药剂体系简单、药剂消耗小、耐低温等优点。然而,阳离子捕收剂成本较高,主要通过静电作用和氢键作用与矿物作用,在矿物表面易解吸且选择性不如化学吸附。捕收剂中的阳离子常吸附在带负电荷的矿泥颗粒表面,使得大量黏性泡沫产生而对浮选效果造成影响,同时增加了

捕收剂的用量。由此通过引入基团来增加矿物表面的相互作用位点和作用力,形成多基团协同吸附;增加空间位阻以增加药剂对矿物的选择性,是阳离子反浮选捕收剂重要的研究方向。

4.1.2 阴离子捕收剂

阴离子捕收剂主要用于赤铁矿反浮选脱硅体系中,有脂肪酸类、磺酸类及羟肟酸类等,其中,脂肪酸类捕收剂在赤铁矿反浮选中最为常见。作为最常见的脂肪酸类捕收剂以及天然不饱和酸,油酸使用最为广泛^[60],其具有价格便宜、捕收能力强等优点,但羧酸类捕收剂在赤铁矿脱硅浮选中往往存在选择性差、低温溶解度低、难以适应硬水条件等问题。近年来通过对原药进行结构修饰,针对性改善药剂性能,研发了一些新型捕收剂如新型脂肪酸类捕收剂、醚酸类捕收剂等^[2]。新型脂肪酸类捕收剂主要通过脉石矿物表面进行化学吸附以达到捕收效果,由于改性其温度适应性强。新型醚酸类捕收剂主要通过醚类捕收剂中的“冠醚”结构与脉石表面进行化学键合而以靶向吸附的方式提高对赤铁矿和脉石的分离效果^[39]。

近年来,基于传统阴离子捕收剂油酸钠选择性差、溶解性差、药剂消耗大等缺点,研究者通过在脂肪酸上引入高极性基团或不饱和键,提高烃基的不饱和程度以改善脂肪酸捕收剂的溶解性,引入选择性基团以提高药剂选择性^[71],合成了新型脂肪酸类捕收剂JZQ-F7、CM-5、DX-1。于慧梅等^[72]制备了新型脂肪酸捕收剂JZQ-F7,实验结果表明,当pH为11~12时,捕收剂对石英的吸附效果最好,CaO可促进石英与JZQ-F7之间的化学吸附作用。崔瑞等人^[73]合成了一种新型脂肪酸类捕收剂CM-5,实验结果表明,CW-5的温度适应性好,CM-5对绿泥石的捕收能力强于油酸钠。夏夕雯等^[74]合成了新型常温阴离子捕收剂DX-1。实验结果表明,pH<9时,石英的回收率主要受捕收剂用量影响。pH为11.5时捕收剂与石英之间为化学吸附,在适宜的淀粉、捕收剂用量下,人工混合矿浮选实验得到了品位为65.91%、回收率为98%的高品位铁精矿。新型醚酸捕收剂CY-1则是利用了羧基氧原子、酯基氧原子和醚基氧原子排列成类似于冠醚的结构,对脉石矿物中硅氧四面体进行活化,同时对脉石矿物中Mg、Al靶向吸附^[39]。对于赤铁矿与绿泥石的浮选分离,陈雯等人^[39]合成了新型醚酸捕收剂CY-1,实验表明,NaOL对绿泥石的捕收效果弱于

CY-1, CY-1 分子中的 O 是与矿物作用的主要位点。CY-1 浮选绿泥石作用机理表明, CY-1 对绿泥石捕收作用强, 主要是因为 CY-1 中的“冠醚”结构能与绿泥石表面的 Mg、Al 发生化学键合反应。

在赤铁矿反浮选体系下, 常规阴离子捕收剂内的油酸分子烃链较长, 在低温环境难溶解, 工业生产中需对其进行加温处理, 增加了能耗。同时捕收剂内含有大量羧酸根离子, 容易与水中含有的钙镁离子反应, 生成沉淀物而消耗捕收剂。因此传统阴离子捕收剂存在难溶解、不耐低温、易受硬盐离子影响和药剂用量大等问题。不过传统捕收剂能与其他药剂形成协同作用, 且捕收能力强。通过对阴离子捕收剂进行结构修饰, 改善选择性和低温溶解性, 是近年来的主要研究方向。未来可加强研究新型高效且对硬盐离子耐受性强的阴离子捕收剂。

4.1.3 组合捕收剂

相较于其他捕收剂, 组合捕收剂研究周期短, 见效快^[75]。通常情况下, 组合捕收剂比单一捕收剂捕收效果更好, 重要原因是捕收剂组合能改善液面表面张力, 即组合捕收剂通过两种或多种捕收剂分子同时吸附在矿物表面的同一位点, 产生共吸附效果, 同时组合捕收剂中的长疏水碳链还可以通过缔合作用在矿物表面, 使疏水端加长^[76]。组合捕收剂的主要类型有阳离子-阳离子组合捕收剂、阴离子-阴离子组合捕收剂、阴离子-非离子组合捕收剂、阴离子-阳离子组合捕收剂等^[77]。赤铁矿反浮选组合捕收剂主要为阴离子-阳离子组合捕收剂及阴离子-阴离子组合捕收剂。

阳离子反浮选具有成本效益和操作简单的优势, 但存在着泡沫黏度大和流动性差等问题^[77-78]。何建聪等^[77]研究了十二胺与十二烷基磺酸钠的组合捕收剂在赤铁矿与石英浮选分离过程中对石英的捕收效果以及泡沫稳定性。结果表明, 十二胺和十二烷基磺酸钠组合捕收剂比单一的十二胺捕收剂浮选效果更好、泡沫性能更稳定、泡沫黏性更低, 该研究为阳离子反浮选中的泡沫问题提供了解决思路。目前, 国内赤铁矿反浮选主要采用脂肪酸类阴离子捕收剂。阴离子反浮选具有工艺稳定、浮选指标好的优点, 但由于油酸分子烃链较长, 低温环境下难溶解, 实际生产中矿浆常需要加温到 30 °C 以上, 如此增大了能耗^[79]。为改善该问题, 杨晓峰等^[1]选取石英、赤铁矿单矿物作为研究对象, 对组合药剂 DYN-3 (醚胺与十二烷基磺酸钠组合) 进行人工混合浮选实

验。结果表明, DYN-3 温度适应能力强, 对石英具有较强的捕收能力。石英表面与 DYN-3 的化学吸附作用得益于十二烷基磺酸钠与醚胺在吸附过程的正协同作用。依爽等人^[80]以石英和赤铁矿纯矿物为研究对象, 用阴离子捕收剂油酸钠与三种不同烃链长度的非极性油组合。结果表明, 油酸钠与三油酸甘油酯组合药剂效果最佳。石英与该药剂主要发生静电吸附且有氢键形成, 可在油酸钠中加入三油酸甘油酯以提高药剂溶解度后提高吸附效果。曹少航等^[75]在赤铁矿反浮选体系下, 研究了非离子型表面活性剂、阴离子型表面活性剂与脂肪酸类捕收剂 LTS 组合使用效果。结果表明, 一定条件下, 阴离子表面活性剂 CW-3 和 CW-4 分别与 LTS 组合使用时, 组合捕收剂对石英具有较强的捕收能力, 比 LTS 单独作用时的精矿铁品位高。近年来, 赤铁矿组合捕收剂研究不仅在反浮选药剂传统问题上有突破, 还研究了传统组合捕收剂阳离子捕收剂部分的替代药剂。过去, 在赤铁矿反浮选组合捕收剂研究中, 十二胺常被选择为阳离子捕收剂, 但在实际生产中, 其存在着溶解需要酸、酸暴露对设备造成腐蚀以及酸性废水处理困难的问题^[78], 为此 Hong 等^[79]寻找了能替代十二胺的十二烷基三甲基氯化铵(DTAC)。研究表明, DTAC 和 SDS 混合捕收剂(DS)改善了泡沫性能, 可以有效分离赤铁矿和石英。与单独使用 DTAC 捕收剂相比, DTAC 和 SDS 混合捕收剂使铁精矿品位提高了 4.28 百分点, 回收率提高了 6.75 百分点。

赤铁矿浮选体系下的组合捕收剂具有药剂量少、指标好等优点。近年来主要利用阴离子-阳离子组合捕收剂吸附过程的正协同作用来研发浮选效果好、温度适应性强及浮选泡沫稳定的药剂; 通过研究阴离子捕收剂与非极性油组合以及活性基团添加对组合捕收剂的影响, 提高药剂溶解度, 还研究了传统组合捕收剂阳离子捕收剂部分的替代药剂。然而上述研究都主要以石英作为脉石矿物, 对其他含硅脉石矿物的研究较少, 因此未来可加强以高岭石、绿泥石等多种脉石矿物为主的反浮选组合药剂研究及通过捕收剂药剂组合来解决赤铁矿传统浮选过程的泡沫问题和低温溶解性问题。

4.2 调整剂

4.2.1 抑制剂

在铁矿石浮选中, 几种矿物可浮性相近的情况下, 抑制剂能选择性地破坏或削弱捕收剂对某种矿

物的吸附,选择性增强矿物亲水性。对赤铁矿正浮选抑制剂研究较少,对反浮选抑制剂研究较多。对于赤铁矿反浮选,传统抑制剂主要为淀粉类,新型抑制剂主要为凝胶多糖、羧甲基壳聚糖、大分子多羧酸物质等^[81]。羧甲基壳聚糖中的氨基和羧基通过与赤铁矿表面的铁离子配位而吸附在赤铁矿表面,大分子多羧酸物质主要通过所含有的羧基、酚羟基等多种活性官能团与矿物表面的铁离子配位,产生抑制效果。

在赤铁矿阳离子反浮选中,常用胺类捕收剂作为阳离子捕收剂,由于赤铁矿表面在矿浆中的羟基结构与脉石矿物表面结构类似,阳离子捕收剂作用下的赤铁矿与脉石矿物都具有良好的可浮性,因此需要加入赤铁矿抑制剂以提高浮选效率^[82],淀粉是该工艺中的常用抑制剂,主要依靠赤铁矿表面的化学吸附与氢键起抑制作用。基于淀粉抑制剂溶解性差、不易储存、选择性差等缺点,选矿专家们研究了可溶性与选择性较强的新型多糖类、大分子多羧酸物质及改性淀粉。新型多糖类物质主要有凝胶多糖(Curdlan)、甲基壳聚糖(CMCS)、普鲁兰多糖(PU)。Han等^[83]以凝胶多糖(Curdlan)作为赤铁矿新型抑制剂,研究了该抑制剂对石英-赤铁矿反浮分离的作用。结果表明,凝胶多糖吸附在赤铁矿表面,阻碍了后续NaOL和Ca²⁺的吸附;凝胶多糖上的羟基与赤铁矿表面的铁位点之间发生了化学吸附。Wang等^[84]以DDA为捕收剂,研究抑制剂羧甲基壳聚糖(CMCS)在赤铁矿反浮中的抑制效果。结果表明,CMCS比淀粉选择性抑制能力强,能在不影响DDA与石英表面的相互作用的情况下阻碍DDA吸附到赤铁矿表面,主要通过化学吸附作用与赤铁矿的铁离子相互作用。Zhao等^[85]发现了一种 α -葡聚糖多糖-普鲁兰多糖(PU),与淀粉相比,PU具有相似的单体结构,并且还具有易溶于水和在溶液中黏度低等优点。Zeta电位、FTIR和XPS分析表明,PU可以依靠与水合赤铁矿表面的氢键吸附在赤铁矿表面,并在PU上的羟基与Fe位点之间形成化学络合。新型多糖中含有-NH-和-COOH基团能与铁离子在赤铁矿表面进行化学吸附,由于化学键比淀粉分子的-OH基团与羟基化赤铁矿表面之间的氢键更强,因此对赤铁矿的选择能力强于淀粉^[84],与淀粉相比,新型多糖还具有易溶于水、在溶液中黏度低和选择性强的优势^[85]。大分子多羧物质用在赤铁矿反浮选主要有聚天冬氨酸、腐殖酸钠。Wu等^[86]

研究了聚天冬氨酸(PASP)作为抑制剂在赤铁矿反浮选体系的抑制效果(DDA为捕收剂)。浮选实验证明,PASP作为赤铁矿抑制剂具有高效性、高选择性。机理研究表明,PASP主要通过弱氢键吸附和化学吸附在赤铁矿表面,PASP仅以氢键作用吸附在石英表面。Dong等^[87]对腐殖酸钠(NaHA)在赤铁矿反浮中的抑制作用及机理进行了研究。结果表明NaHA抑制效果好,NaHA在赤铁矿表面存在化学吸附作用。大分子多羧物质由于分子中含有大量的羧基官能团,因此与金属离子具有很强的螯合能力,这是其在金属氧化物矿物表面产生抑制的作用基础^[88-89],大分子多羧物质作为抑制剂还有着环境友好性和pH适应性的优势^[90-91]。淀粉的物理化学性质和分子结构对其在浮选中的抑制效果有着重要影响,包括链构象^[92]、溶解度^[93]、支链淀粉含量和直链淀粉含量。由此,改性淀粉的研究十分重要,近年来研究者主要通过物理和化学的方式对淀粉进行改性,物理方法主要为超声波处理,化学方法是通过臭氧对淀粉进行氧化及在淀粉中引入磷酸基团。Zhang等^[94]对淀粉进行超声处理后,淀粉不仅能够赋予赤铁矿更高的表面润湿性,而且降低了细粒赤铁矿的夹带程度,超声处理还能增强淀粉的溶解和酸度,同时增加直链淀粉的含量,提高淀粉的抑制效果。Zhang等^[95]使用臭氧对淀粉进行氧化,导致羰基和羧基的产生以及淀粉颗粒的分解,淀粉的溶解度和酸度也伴随着低分子量衍生物增加而增加。这些变化被认为是臭氧氧化后淀粉对赤铁矿亲和力和增强的原因。Wang等^[96]发现天然淀粉只能通过C单键O基团吸附到赤铁矿表面的Fe上,而磷酸淀粉具有通过C单键O基团和P单键O基团与赤铁矿表面的Fe相互作用的能力,由此淀粉分子中磷酸基团的引入可以提高它们在赤铁矿表面的吸附能。

淀粉类抑制剂具有抑制能力强、矿浆适应性强、无毒无害等优点,但存在着溶解性差、不易储存、选择性差等问题,为了加快淀粉溶解,常需要对其进行加热和糊化,消耗了大量能量和氢氧化钠。由于羧甲基壳聚糖及大分子多羧酸物质主要通过羧基、酚羟基等活性基团进行化学吸附,相较于淀粉在赤铁矿表面的氢键和羟基作用,对矿物的选择性更强,同时羧甲基壳、聚糖凝胶多糖及大分子多羧酸物质比淀粉类水溶性好,因此,现今大量研究主要集中于替代淀粉的其他多糖类与大分子多羧酸物质的

抑制作用研究。然而,淀粉作为赤铁矿反浮抑制剂仍存在着一定优势,不仅可以使氧化铁表面具有亲水性,还可以作为絮凝剂使微细氧化铁絮凝形成较大尺寸的絮体,因此近年来研究了超声波、臭氧和磷酸基团对淀粉进行改性,以提高淀粉对矿物的选择性及淀粉水溶性,改性淀粉也将成为未来赤铁矿反浮抑制剂的研究热点。

4.2.2 活化剂

活化剂具有改善矿物可浮性与增强捕收剂捕收能力的作用。在铁矿石阴离子捕收剂反浮体系中,由于石英及其他脉石矿物受脂肪酸、磺酸等阴离子捕收剂作用效果不显著,工业中常选用活化剂增强脉石矿物与捕收剂作用来提高回收率^[14,81]。钙离子是赤铁矿反浮选常用活化剂,与脉石羟基化表面产生化学吸附后,吸附的钙离子作为活性位点,可促进矿物与捕收剂作用。新型活化剂海藻酸钠通过与钙离子螯合吸附在石英表面,减少捕收剂的空间位阻,以达到活化脉石矿物的作用^[97]。

现有报道中涉及赤铁矿反浮选活化剂的主要是钙离子及其他金属离子。金丹等人^[98]研究了赤铁矿反浮选体系下 CaCl_2 与石英的吸附作用机理。结果表明, CaCl_2 达到一定浓度时,对赤铁矿表面的吸附作用弱于对石英表面,对活化石英有利。 CaCl_2 的加入能增加石英表面的活性位点,提高捕收效率。Zhang 等^[47]研究了赤铁矿和石英的分离机理,结果表明, Ca^{2+} 对石英有较好的活化性能, Ca^{2+} 在石英羟基化表面具有较强的化学键合能力,石英表面吸附的 Ca^{2+} 离子是后续吸附油酸钠的主要活性位点。刘星等人^[99]研究表明,赤铁矿、石英、绿泥石能被钙离子活化;石英和绿泥石能被镁离子活化,镁离子对赤铁矿抑制作用强;绿泥石能被铁离子先活化后抑制。在赤铁矿反浮选中,金属离子主要通过脉石羟基化表面产生化学吸附后作为活性位点而起到活化作用。近年来,有研究者通过将新型活化剂与钙离子螯合吸附在石英表面,减少捕收剂的空间位阻而活化脉石矿物,该发现为赤铁矿活化剂的研究提供了新思路。Fu 等^[97]发现,海藻酸钠通过与钙离子螯合吸附在石英表面,从而削弱油酸根离子的空间位阻,提高油酸钠的吸附能力,最终提高石英的去除率。

在工业生产中,钙离子因其低成本、对石英活化性能好等优点成为了现如今被广泛使用的赤铁

矿浮选活化剂。但钙离子药剂用量大,且金属离子经回水循环会对后续作业造成影响。在赤铁矿反浮选体系下,近年来主要通过减少捕收剂空间位阻来设计新型活化剂,同时研究了除钙离子外能对脉石矿物产生活化作用的其他离子。通过捕收剂与金属离子协同作用减少金属离子用量或研发替代金属离子的高效环保活化剂,已成为未来可加强研究的方向。

5 结论

(1)赤铁矿正浮选捕收剂研究主要集中于传统捕收剂在一些含有大量石英的低品位赤铁矿石,或者是在磁铁矿与赤铁矿混合尾矿的浮选脱硅中的应用,对新型赤铁矿正浮选捕收剂研究较少,未来应加强高选择性、高效环保的赤铁矿正浮选捕收剂研发。

(2)赤铁矿正浮选体系下,矿浆中普遍存在存在着溶解的铁离子,铁离子能对脉石矿物产生活化作用,严重影响了赤铁矿与脉石矿物分离。新型赤铁矿正浮选抑制剂通过阻碍铁离子对脉石矿物的活化作用以达到抑制效果,未来应加强抑制金属离子活化过程的药剂研究。

(3)赤铁矿反浮选捕收剂主要有阳离子、阴离子和组合捕收剂。阳离子常用胺类捕收剂选择性弱,常吸附在带负电荷的矿泥颗粒表面,使得大量黏性泡沫产生而影响浮选效果,通过引入不同活性基团来增加矿物表面的相互作用位点和作用力,形成多基团协同吸附,增加空间位阻以增加药剂对矿物的选择性,并改善气泡周围液膜的弹性,从而改善泡沫性能,是阳离子反浮选捕收剂重要的研究方向;常规阴离子捕收剂内的油酸分子烃链较长,在低温环境下难溶解,需对其进行加温处理,增加了能耗,同时捕收剂容易与水中含有的钙镁离子反应,增大捕收剂用量。通过对捕收剂进行结构修饰,改善捕收剂选择性和低温溶解性,是近年来的主要研究方向,传统阴离子捕收剂对硬盐离子耐受差,研究者对该方面的研究较少;赤铁矿组合捕收剂研究者不仅在反浮选药剂的传统泡沫问题和低温溶解性问题上有所突破,还研究了传统组合捕收剂阳离子捕收剂部分的替代药剂,而以高岭石、绿泥石等多种脉石矿物为主的反浮选组合药剂是组合捕收剂应加强的研究方向。

(4)赤铁矿反浮选抑制剂主要有淀粉类、凝胶

多糖、羧甲基壳聚糖、大分子多羧酸物质等,淀粉是常用抑制剂。淀粉溶解性差,为了加快淀粉溶解,常需要对其进行加热和糊化,增加了能耗。对于淀粉常见的溶解性差和选择性弱问题,开展了新型抑制剂研究。新型多糖水溶性好,其中含有 $-NH-$ 和 $-COOH$ 基团能与铁离子在赤铁矿表面进行化学吸附,选择能力强于淀粉;大分子多羧酸物质分子中含有大量的羧基官能团,与金属离子具有很强的螯合能力,作为抑制剂还有着环境友好性和pH适应性的优势;经过超声波、臭氧和磷酸基团单独处理后的淀粉对赤铁矿的亲合力增强,同时具有较好的水溶性。由于淀粉不仅可以使氧化铁表面具有亲水性,还可以作为絮凝剂使微细粒氧化铁絮凝形成较大尺寸的絮体,因此对淀粉进行改性研究仍是未来研究重点。

(5)赤铁矿反浮选活化剂主要是钙离子及其他金属离子,有研究者通过将新型活化剂与钙离子螯合吸附在石英表面,减少捕收剂的空间位阻而活化脉石矿物,该发现为赤铁矿活化剂的研究提供了新思路。

参考文献:

- [1] 杨晓峰,马玉宁,陈宇,等.组合捕收剂DYN-3在铁矿石浮选脱硅中的性能研究[J].金属矿山,2023(4):103-109.
YANG X F, MA Y N, CHEN Y, et al. Study on the performance of combined collector DYN-3 in iron ore desilication flotation[J]. Metal Mine, 2023(4): 103-109.
- [2] 中华人民共和国自然资源部.中国矿产资源报告2022[M].北京:地质出版社,2022:6.
Ministry of Natural Resources. China mineral resources report 2022[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2022: 6.
- [3] 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 M C, AN D J, WANG J Z. 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.
- [4] YU R J, YANG H T, YU X H, et al. Extraction and separation of iron technology and research progress[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 334: 125985.
- [5] YANG Z X, LI Y, WANG X T, et al. Facet-dependent activation of oxalic acid over hematite nanocrystals under the irradiation of visible light for efficient degradation of pollutants[J]. Journal of Environmental Sciences, 2024, 142: 204-214.
- [6] 世界钢铁协会.2023年世界钢铁统计数据[EB/OL]. [2024-05-18]. <https://worldsteel.org/data/world-steel-in-figures-2023/>
World Steel Association. 2023 World steel statistics [EB/OL]. [2024-05-18]. <https://worldsteel.org/data/world-steel-in-figures-2023/>
- [7] HAN H L, YIN W Z, YANG B, et al. Adsorption behavior of sodium oleate on iron minerals and its effect on flotation kinetics[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 647: 129108.
- [8] ZHANG X L, GU X T, HAN Y X, et al. Flotation of iron ores: A review[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2019(2): 1-29.
- [9] ANONYMOUS. Iron ore: Mineralogy, processing and environmental sustainability[M]. Amsterdam: Elsevier, 2015: 1-6.
- [10] LI Q F, WEN B J, WANG G S, et al. Study on calculation of carbon emission factors and embodied carbon emissions of iron-containing commodities in international trade of China[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 191: 119-126.
- [11] U.S. Geological Survey. Minerals Yearbook[R]. 2024.
- [12] 陈宏.世界铁矿石资源和生产概况[J].钢铁,2001(11):69-73.
CHENG H. Scenario of world iron ore resources and production[J]. Iron and Steel, 2001(11): 69-73.
- [13] 许满兴.中国鲕状赤铁矿资源的特征与开发利用[J].烧结球团,2011,36(3):24-27.
XU M X. Characteristics of oolitic hematite resources in china and its development and utilization[J]. Sintering and Pelletizing, 2011, 36(3): 24-27.
- [14] 唐雪峰.难处理赤铁矿选矿技术研究现状及发展趋势[J].现代矿业,2014,30(3):14-19.
TANG X F. Research status and development trend of beneficiation technology on complex hematite[J]. Modern Mining, 2014, 30(3): 14-19.
- [15] 张甜甜.高磷鲕状赤铁矿气基还原提铁降磷试验研究[D].西安:西安建筑科技大学,2023.
ZHANG T T. Experimental Study on iron extraction and phosphorus reduction by gas-based reduction of high-phosphorus oolitic hematite[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2023.
- [16] 金丹.微细粒绿泥石对赤铁矿反浮选过程浮选特性的影响[D].鞍山:辽宁科技大学,2023.
JIN D. Effect of fine chlorite on flotation characteristics of hematite in reverse flotation process[D]. Anshan: University of Science and Technology Liaoning, 2023.
- [17] 张行荣,郑桂兵,艾晶,等.赤铁矿反浮选淀粉抑制作用第一性原理[J].中国有色金属学报,2016,26(2):465-470.
ZHANG X R, ZHENG G B, AI J, et al. First-principles of depressing mechanism of starch in reverse-flotation of hematite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(2): 465-470.

- [18] 宗美荣. 赤铁矿晶形调控和表界面作用机制研究[D]. 南京: 南京大学, 2021.
ZONG M R. Crystal facets regulation and interfacial interaction mechanism of hematite[D]. Nanjing: Nanjing University, 2021.
- [19] 刘文宝. 赤铁矿反浮选高选择性阳离子捕收剂的合成及浮选性能研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2020.
LIU W B. Synthesis and flotation performance of high selective cationic collector for hematite reverse flotation[D]. Shenyang: Northeastern University, 2020.
- [20] 魏德洲. 固体物料分选学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2015.
WEI D Z. Sorting of solid materials[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2015.
- [21] ZHANG X, ZHU Y, XIE Y, 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.
- [22] HONG X, LUO X M, WEN S M, et al. Flotation separation of hematite from quartz with dodecyl trimethyl ammonium chloride and sodium dodecyl sulfonate collector[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12(5): 113481.
- [23] YANG B, YIN W Z, YAO J, et al. Differential adsorption of a high-performance collector at solid-liquid interface for the selective flotation of hematite from quartz[J]. Journal of Molecular Liquids, 2021, 339: 116828.
- [24] YANG Z C, TENG Q, HAN Y Q. Coordination reaction triggered xanthan gum and Fe(III) self-assembly and adsorption on hematite surface for quartz-hematite flotation separation[J]. Journal of Molecular Liquids, 2023, 390: 123126.
- [25] 赵晓晨. 石英晶体之秘[J]. 地球, 2004(5): 14–15.
ZHAO X C. The secret of quartz crystal[J]. Earth, 2004(5): 14–15.
- [26] 宋英昕, 李胜荣, 申俊峰, 等. 胶东三山岛北部海域金矿床石英热释光和晶胞参数特征及其找矿意义[J]. 地质前缘, 2021, 28(2): 305–319.
SONG Y X, LI S R, SHEN J F, et al. Characteristics and prospecting of thermoluminescence patterns and cell parameters of quartz from the undersea gold deposit off north Sanshandao Jiaodong Peninsula[J]. Geoscience Frontier, 2021, 28(2): 305–319.
- [27] 刘亚川, 龚焕高, 张克仁. 石英长石矿物结晶化学特性与药剂作用机理[J]. 中国有色金属学报, 1992(4): 21–25.
LIU Y C, GONG H G, ZHANG K R. Crystallization chemical characteristics and reagent action mechanism of quartz feldspar minerals[J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1992(4): 21–25.
- [28] RATH S S, SAHOO H, DAS B, et al. Density functional calculations of amines on the (101) face of quartz[J]. Minerals Engineering, 2014, 69: 57–64.
- [29] 朱一民, 骆斌斌, 孙海涛, 等. α -溴代月桂酸在石英表面吸附机理的研究[C]//2015 第六届中国矿业科技大会论文集. 四川: 中国冶金矿山企业协会矿山技术委员会, 2015: 6.
ZHU Y M, LUO B B, SUN H T, et al. Study on the adsorption mechanism of α -bromolauric acid on quartz surface[C]//Proceedings of the sixth China Mining Science and Technology Conference in 2015. Sichuan, China: Mining Technical Committee of China Metallurgical Mining Enterprises Association, 2015: 6.
- [30] GU J F, CHEN W K. Adsorption of the uranyl ion on the hydroxylated α -quartz (101) surface[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2014, 30(10): 1810–1820.
- [31] 李海负. 紫锂辉石[J]. 珠宝科技, 2001(1): 48.
LI H F. Purple spodumene[J]. Jewelry Science and Technology, 2001(1): 48.
- [32] 李鹏程. 金的络合物 $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 与石英、高岭石作用机理研究[D]. 鞍山: 辽宁科技大学, 2019.
LI P C. Study on mechanism of interaction of gold complex $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ with quartz and kaolinite[D]. Anshan: University of Science and Technology Liaoning, 2019.
- [33] 王贤晨, 张覃, 陈建华, 等. 氟磷灰石与石英表面电子性质及胺类捕收剂吸附作用研究[J]. 贵州大学学报(自然科学版), 2017, 34(6): 21–28.
WANG X C, ZHANG Q, CHEN J H, et al. Electronic properties and amine collectors effect of fluorapatite and quartz surface[J]. Journal of Guizhou University (Natural Science Edition), 2017, 34(6): 21–28.
- [34] GUO Y, LIU W G, LIU W B, et al. Efficient separation of quartz from hematite for a novel quaternary ammonium collector: Separation performance, comparative study and adsorption mechanism[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2024, 698: 134564.
- [35] 张宇平. 粉石英制取电子级结晶型硅微粉的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2007.
ZHANG Y P. Study on preparation of electronic grade crystalline silicon micropowder by powder quartz[D]. Changsha: Central South University, 2007.
- [36] 冯博, 汪惠惠, 王鹏程. 铜离子和镍离子对绿泥石的抑制作用及机理[J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(5): 1237–1240+1245.
FENG B, WANG H H, WANG P C. Depression effect and mechanism of copper ions and nickel ions on chlorite flotation[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2015, 34(5): 1237–1240+1245.
- [37] WANG R L, SUN W J, HAN H S, et al. A novel fine gangue depressant: Metal ions–starch colloidal depressant and its effect on ultrafine chlorite[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 655: 130326.

- [38] SILVESTER, BRUCKARD, WOODCOCK. Surface and chemical properties of chlorite in relation to its flotation and depression[J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 2011, 120(2): 65–70.
- [39] 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.
- [40] 杨慧, 王振, SAFAROV S, 等. 绿泥石新型抑制剂 PSSNa 在钛铁矿浮选中的作用机理研究[J]. *现代矿业*, 2022, 38(7): 110–114.
YANG H, WANG Z, SAFAROV S, et al. Mechanism and study of new chlorite inhibitor PSSNa in ilmenite flotation[J]. *Modern Mining*, 2022, 38(7): 110–114.
- [41] 周东悦. 高岭石吸附 Th(IV) 的机理研究[D]. 南昌: 东华理工大学, 2021.
ZHOU D Y. Study on mechanism of kaolinite adsorbing of Th(IV)[D]. Nanchang: East China University of Technology, 2021.
- [42] 严华山. 稀土水合离子在高岭石表面吸附行为的第一性原理研究[D]. 南昌: 江西理工大学, 2019.
YAN H S. First-principles study on the adsorption of hydrated rare earth ions on the surface of kaolinite[D]. Nanchang: Jiangxi University of Science and Technology, 2019.
- [43] 魏克武. 高岭石晶体结构和表面性质[J]. *非金属矿*, 1992(1): 48–53.
WEI KW. Crystal structure and surface properties of kaolinite[J]. *Non-Metallic Mines*, 1992(1): 48–53.
- [44] 黄雯昊, 程伟. 金属阳离子对高岭石颗粒沉降影响机理研究[J]. *矿业研究与开发*, 2023, 43(10): 209–216.
HUANG W H, CHENG W. The effect of metal cations on the sedimentation behavior of kaolinite particles[J]. *Mining Research and Development*, 2023, 43(10): 209–216.
- [45] ZHANG J X, YANG C, NIU F S, et al. Molecular dynamics study on selective flotation of hematite with sodium oleate collector and starch-acrylamide flocculant[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 592: 153208.
- [46] WANG L, ZHOU W G, SONG S M, et al. Selective separation of hematite from quartz with sodium oleate collector and calcium lignosulphonate depressant[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 322: 114502.
- [47] ZHANG H L, LIN S Y, GUO Z H, et al. Selective separation mechanism of hematite from quartz by anionic reverse flotation: Implications from surface hydroxylation[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 614: 156056.
- [48] 李颖, 毕云霄, 丁湛, 等. 铁矿石脱硅技术和浮选药剂研究进展[J]. *矿产保护与利用*, 2021, 41(5): 149–159.
LI J, BI Y X, DING Z, et al. Research progress on desilication technology and flotation reagent regime of iron ore[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2021, 41(5): 149–159.
- [49] 曲国生. 关于烷基羟肟酸试选东鞍山铁矿石的研究[J]. *中国矿业*, 1998(6): 82–84.
QU G S. Trial concentration of Dong'anshan mine's iron ore with alkylhydroxyoxime acid[J]. *China Mining Magazine*, 1998(6): 82–84.
- [50] 肖玮, 邵延海, 尉佳怡, 等. 钛铁矿浮选药剂研究现状及展望[J]. *矿产保护与利用*, 2021, 41(5): 160–167.
XIAO W, SHAO Y H, WEI J Y, et al. Research status and prospect of ilmenite flotation reagents[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2021, 41(5): 160–167.
- [51] 周亮, 张芹, 王永龙, 等. 羟肟酸(钠)体系中微细粒赤铁矿的浮选行为[J]. *金属矿山*, 2014(4): 87–90.
ZHOU L, ZHANG Q, WANG Y L, et al. Flotation behavior of ultrafine hematite in hydroxamic flotation system[J]. *Metal Mine*, 2014(4): 87–90.
- [52] DONG G F, CHEN P, WU J, et al. Efficient flotation separation of picromerite and halite by a novel collector of sodium dodecyl benzene sulfonate[J]. *Minerals Engineering*, 2023, 202: 108278.
- [53] 寇珏, 杨葆华, 徐世红, 等. 十二烷基磺酸钠在赤铁矿表面吸附动力学[J]. *工程科学学报*, 2016, 38(10): 1359–1368.
KOU J, YANG B H, XU S H, et al. Adsorption kinetics of sodium dodecyl sulfonate onto hematite[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2016, 38(10): 1359–1368.
- [54] 马鸣泽. 磁铁矿对微细粒级赤铁矿浮选的影响及其机理研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2019.
MA M Z. Study on the effect of magnetite on the flotation of fine-grained hematite and its mechanism[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2019.
- [55] MARK M. Froth flotation of iron ores[J]. *International Journal of Mining Engineering and Mineral Processing*, 2012, 1(2): 6.
- [56] 郑贵山, 刘炯天, 陈天修. 羟肟酸钠浮选赤铁矿的研究[J]. *矿冶*, 2009, 18(4): 9–12.
ZHENG G S, LIU J T, CHEN X T. Study of sodium hydroxamate as collector on hematite flotation[J]. *Mining and Metallurgy*, 2009, 18(4): 9–12.
- [57] 李剑铭. 某赤铁矿浮选工艺流程试验研究[J]. *金属矿山*, 2010(10): 78–80.
LI J M. Experimental research on flotation process for a hematite ore[J]. *Metal Mine*, 2010(10): 78–80.
- [58] YUAN Y R, ZHANG L Y, GUAN J F, et al. Contribution on fluid inclusion abundance to activation of quartz flotation[J]. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2018(3): 981–991.

- [59] MA X D, MAREK P. The effect of liginosulfonates on the floatability of talc[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2007, 83(1): 19–27.
- [60] 任爱军. 赤铁矿反浮选脱硅体系淀粉衍生物抑制性能与机理[D]. 北京: 北京科技大学, 2020.
- REN A J. Depressing capability and mechanism of starch derivatives in the reverse flotation desilication system of hematite[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2020.
- [61] 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.
- [62] MA X, MARQUES M, GONTIJO C. Comparative studies of reverse cationic/anionic flotation of Vale iron ore[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2011, 100(3): 179–183.
- [63] FORSMO S P E, FORSMO S E, SAMSKOG P O, et al. Studies on the influence of a flotation collector reagent on iron ore green pellet properties[J]. *Powder Technology*, 2007, 182(3): 444–452.
- [64] LIU W B, LIU W G, WANG B Y, et al. Novel hydroxy polyamine surfactant N-(2-hydroxyethyl)-N-dodecyl-ethanediamine: Its synthesis and flotation performance study to quartz[J]. *Minerals Engineering*, 2019, 142: 105894.
- [65] LIU W B, LIU W G, ZHAO Q, et al. Investigating the performance of a novel polyamine derivative for separation of quartz and hematite based on theoretical prediction and experiment[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 237: 116370.
- [66] RODRIGUES S M O, PERES C E A, MARTINS H A, et al. Kaolinite and hematite flotation separation using etheramine and ammonium quaternary salts[J]. *Minerals Engineering*, 2013, 40: 12–15.
- [67] LUO B B, ZHU Y M, SUN C Y, et al. Flotation and adsorption of a new collector α -Bromodecanoic acid on quartz surface[J]. *Minerals Engineering*, 2015, 77: 86–92.
- [68] LIU W B, LIU W G, ZHAO Q, et al. Design and flotation performance of a novel hydroxy polyamine surfactant based on hematite reverse flotation desilication system[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 301: 112428.
- [69] LIU W B, TONG K L, DING R, et al. Synthesis of a novel hydroxyl quaternary ammonium collector and its selective flotation separation of quartz from hematite[J]. *Minerals Engineering*, 2023, 200: 108109.
- [70] LIU W B, PENG X Y, LIU W G, et al. Novel polyhydroxy cationic collector N-(2,3-propanediol)-N-dodecylamine: Synthesis and flotation performance to hematite and quartz[J]. *International Journal of Mining Science and Technology*, 2023, 33(1): 115–122.
- [71] 李小康, 张英, 管侦皓, 等. 白钨矿浮选药剂研究进展[J]. *矿产保护与利用*, 2022, 42(2): 14–24.
- LI X K, ZHANG Y, GUAN Z H, et al. Research progress of scheelite flotation reagents[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2022, 42(2): 14–24.
- [72] 于慧梅. JZQ-F7 捕收剂在赤铁矿反浮选中的浮选特性及机理研究[J]. *贵州大学学报(自然科学版)*, 2021, 38(4): 60–66.
- YU H M. Study on flotation characteristics and mechanism of adsorption of JZQ-F7 collector in hematite reverse flotation system[J]. *Journal of Guizhou University(Natural Sciences)*, 2021, 38(4): 60–66.
- [73] 崔瑞, 邓小龙. 某新型脂肪羧酸类捕收剂的浮选性能试验研究[J]. *矿产保护与利用*, 2018(6): 46–50.
- CUI R, DENG X L. Experimental study on flotation performance of a novelfatty acid collector[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2018(6): 46–50.
- [74] 夏夕雯, 梁广泉, 朱一民. 新型常温捕收剂 DX-1 对石英的浮选性能研究及机理分析[J]. *矿产保护与利用*, 2018(4): 69–73.
- XIA X W, LIANG G Q, ZHU Y M. Study on the flotation performance of a new type of atmospheric collector DX-1 for quartz[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2018(4): 69–73.
- [75] 曹少航, 印万忠, 姚金, 等. 组合捕收剂在赤铁矿常温反浮选中的应用[J]. *金属矿山*, 2016(12): 77–81.
- CAO S H, YIN W Z, YAO J, et al. Applied research of mixed collectors in hematite reverse flotation at normal temperature[J]. *Metal Mine*, 2016(12): 77–81.
- [76] 姚富兴, 马艺闻, 张伦旭, 等. 赤铁矿常温/低温浮选捕收剂研究进展[J]. *矿产保护与利用*, 2023, 43(6): 130–139.
- YAO F X, MA Y W, ZHANG L X, et al. Development of room-temperature and low-temperature collectors for hematite flotation: A comprehensive review[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2023, 43(6): 130–139.
- [77] 何建聪, 罗溪梅, 蒋旺强, 等. 十二胺与十二烷基磺酸钠组合捕收剂对赤铁矿浮选的优化及其泡沫性能调控[J]. *有色金属工程*, 2023, 13(5): 75–83.
- HE J C, LUO X M, JIANG W Q, et al. Optimization of mixed collector of DDA and SDS on flotation and foam during hematite flotation[J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2023, 13(5): 75–83.
- [78] LI W C, LIU W B, TONG K L, et al. Synthesis and flotation performance of a novel low-foam viscous cationic collector based on hematite reverse flotation desilication system[J]. *Minerals Engineering*, 2023, 201: 108190.
- [79] 高太, 郭小飞, 袁致涛, 等. 我国赤铁矿选矿技术现状与发展趋势[J]. *金属矿山*, 2010(8): 97–101.
- GAO T, GUO X F, YUAN Z T, et al. Application and

- development tendency of beneficiation technology of hematite in China[J]. *Metal Mine*, 2010(8): 97–101.
- [80] 依爽, 赵通林, 涂继娴, 等. 油酸钠组合捕收剂对铁矿石反浮选脱硅的影响[J/OL]. *矿产综合利用*, 1–13[2024-03-13].
- YI S, ZHAO T L, TU J X, et al. Effect of sodium oleate combined collector on desilication of iron ore by reverse flotation[J/OL]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 1–13[2024-03-13].
- [81] 李明阳, 陈泽, 廉德, 等. 铁矿石浮选调整剂的研究进展[J]. *过程工程学报*, 2021, 21(9): 1003–1011.
- LI M Y, CHEN Z, LIAN D, et al. Research progress of regulators in iron mineral flotation[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2021, 21(9): 1003–1011.
- [82] WANG X Y, LIU W G, DUAN H, et al. Potential application of an eco-friendly amine oxide collector in flotation separation of quartz from hematite[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 278.
- [83] HAN W J, ZHU Y M, GE W C, et al. Curdlan as a new depressant of hematite for quartz-hematite reverse flotation separation[J]. *Minerals Engineering*, 2022, 185: 107708.
- [84] WANG H Y, WANG L Z Z, YANG S Y, et al. Investigations on the reverse flotation of quartz from hematite using carboxymethyl chitosan as a depressant[J]. *Powder Technology*, 2021, 393: 109–115.
- [85] ZHAO P X, LIU W G, LIU W B, et al. Separation of hematite and quartz in a cationic collector flotation system using Pullulan as a greener depressant[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2024, 410: 125643–125643.
- [86] WU H Q, QIU T S, ZHAO G F, et al. Investigations on the reverse cationic flotation separation of quartz from hematite using polyaspartic acid as depressant[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 614: 156143.
- [87] DONG Z H, ZHI H, LI W B, et al. Study on inhibition effect and mechanism of sodium humate in hematite reverse flotation[J]. *Minerals Engineering*, 2022, 189: 107883.
- [88] ZHU H L, QIN W Q, CHEN C, et al. Flotation separation of fluorite from calcite using polyaspartate as depressant[J]. *Minerals Engineering*, 2018, 120: 80–86.
- [89] GUO J Y, YUAN C R, ZHAO Z Y, et al. Soil washing by biodegradable GLDA and PASP: Effects on metals removal efficiency, distribution, leachability, bioaccessibility, environmental risk and soil properties[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2022, 158: 172–180.
- [90] WEI Q, DONG L Y, JIAO F, et al. Selective flotation separation of fluorite from calcite by using sesbania gum as depressant[J]. *Minerals Engineering*, 2021, 174: 107239.
- [91] DONG L Y, WEI Q, JIAO F, et al. Utilization of polyepoxysuccinic acid as the green selective depressant for the clean flotation of phosphate ores[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 282: 124532.
- [92] CHIMONVO W, FLETCHER B, PENG Y J. Starch chemical modification for selective flotation of copper sulphide minerals from carbonaceous material: A critical review[J]. *Minerals Engineering*, 2020, 156: 106522.
- [93] 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.
- [94] ZHANG M, XU Z P, WANG L. Ultrasonic treatment improves the performance of starch as depressant for hematite flotation[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2021, 82: 105877–105877.
- [95] ZHANG M, XU Z P, ZHANG Q, et al. Properties and potential application of ozone-oxidized starch for enhanced reverse flotation of fine hematite[J]. *Minerals Engineering*, 2023, 198: 108084.
- [96] WANG Q Q, ZHANG H F, XU Y L, et al. The molecular structure effects of starches and starch phosphates in the reverse flotation of quartz from hematite[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2023, 303: 120484–120484.
- [97] FU Y F, YIN W Z, YANG B, et al. Effect of sodium alginate on reverse flotation of hematite and its mechanism[J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2018, 25(10): 1113–1122.
- [98] 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 D, MA Y W, HOU Y, et al. Research on the adsorption mechanism of quartz and CaCl_2 in reverse flotation of hematite[J]. *Metal Mine*, 2022(6): 94–101.
- [99] 刘星, 张晋霞, 徐亮, 等. 金属离子对赤铁矿、石英、绿泥石可浮性的影响[J]. *西部探矿工程*, 2016, 28(7): 93–95+98.
- LIU X, ZHANG J X, XU L, et al. Effect of metal ions on the flotability of hematite, quartz and chlorite[J]. *West-China Exploration Engineering*, 2016, 28(7): 93–95+98.

Research Progress of Flotation Desiliconization Reagents for Hematite

ZHU Yuhang^{1,2}, XIE Ruiqi^{1,2}, WANG Xun^{2,3}, WEI Xuelin^{1,2}, TONG Xiong^{1,2}, XIE Xian^{1,2}

1. Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, Yunnan, China;

2. National & Regional Engineering Research Center for Green comprehensive Utilization of Tailing Resources from Metal Minerals, Kunming 650093, Yunnan, China;

3. State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, Yunnan, China

Abstract: The quality of hematite resources in China is not high. Its embedded particle size is fine, and a large number of iron-containing silicate gangue minerals with similar physical and chemical properties to iron minerals are associated. The excessive content of silica entering iron concentrate will not only reduce the utilization rate of blast furnace and increase the energy consumption of subsequent smelting, but also lead to the increase of the consumption of alkaline slagging solvent. Therefore, the separation of hematite and silicon-containing gangue is of great significance. Flotation is one of the main methods to remove silicon-containing gangue minerals. This paper reviews the research status of hematite desilication flotation in recent years, introduces the distribution of hematite resources, and summarizes the crystal and surface characteristics of hematite and its silicon-containing gangue minerals. This paper mainly summarizes the research progress of collectors and regulators in hematite desilication flotation, including the types and separation mechanism of collectors, depressants and activators. Meanwhile, it summarizes the advantages and disadvantages of various hematite reagents, and discusses the main research directions of hematite desilication reagents in the future, so as to provide reference for the desilication flotation of refractory hematite.

Keywords: hematite; desiliconization; flotation; collector; depressant

引用格式: 朱宇航, 谢瑞琦, 王勋, 魏学林, 童雄, 谢贤. 赤铁矿浮选脱硅药剂研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2025, 45(3): 35–48.

ZHU Yuhang, XIE Ruiqi, WANG Xun, WEI Xuelin, TONG Xiong, XIE Xian. Research progress of flotation desiliconization reagents for hematite[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2025, 45(3): 35–48.

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

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn