

功能化纤维素在矿物浮选中的应用研究进展

潘星星¹, 胡鹏飞¹, 郭志敏¹, 曹斌斌²

1. 南华大学 资源环境与安全工程学院, 湖南 衡阳 421000;
2. 中冶南方工程技术有限公司湘潭分公司, 湖南 湘潭 411100

中图分类号: TD923⁺.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2025)03-0125-10
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2025.08.012

摘要 传统燃料油副产物及化学合成类浮选药剂会对环境造成潜在污染, 而纤维素基浮选药剂凭借来源广、成本低、可降解及易功能化等优势, 成为矿物分选绿色药剂的现实选择之一。详细归纳了纤维素基抑制剂和捕收剂的种类、作用机理、应用矿物类型及发展趋势。纤维素基抑制剂(如羧甲基纤维素 CMC、羟乙基纤维素等)通过表面羟基与矿物形成氢键降低矿物表面电位, 羧基与矿物表面 Mg^{2+}/Ca^{2+} 反应增强矿物亲水性, 常被用作白云石、方解石、蛇纹石等钙镁硅酸盐矿物的浮选抑制剂, 具有环境友好、成本低廉等优势。纤维素基捕收剂(如胺烷基、硅烷化改性纳米纤维素等)通过静电作用提高矿物表面疏水性, 促进颗粒-气泡黏附, 实现矿物浮选, 兼具环保性和高效性。未来, 结合工艺创新与结构设计, 开发低成本、高效能的纤维素基药剂, 对于推动绿色浮选药剂的发展, 降低化学合成类浮选药剂耗量、减少对环境的潜在危害具有重要的实践意义。
关键词 浮选; 纤维素; 抑制剂; 捕收剂; 羧甲基纤维素

引言

浮选药剂是矿物浮选分离的关键因素, 矿物浮选药剂主要包括捕收剂、起泡剂和调整剂^[1]。据统计, 全世界每年处理矿石达到 100 亿 t, 其中 90% 以上的有色金属、50% 的黑色金属、40% 的细粒煤炭通过浮选法富集提质, 这就会消耗大量的浮选药剂。全球每年消耗的浮选药剂达到千万吨级别, 这些化学品随着选矿过程会释放到环境中并累积, 长此以往, 可能对环境造成潜在危害。因此, 在保证浮选效果的同时, 开发低成本的环境友好型浮选药剂是浮选药剂的发展方向之一^[2-3]。

纳米纤维素是经机械法、化学法^[4]和生物法^[5-6]从天然木材、棉、麻、竹等植物纤维中^[7]提取制备的一种纳米材料, 纳米纤维素的直径一般小于 100 nm, 长度可达几百纳米甚至几微米^[8], 由于纳米纤维素的粒径很小, 所以其比表面积很大, 具有纳米颗粒所具有的结构优势。另外, 由于纤维素结构表面具有丰富的羟基基团, 很容易通过物理或化学作用获

得特定性能^[9]。由于具有来源广泛^[10]、产量高、比表面积大、无毒、无污染、可生物降解^[5-6]、表面结构可定向调控^[9]等优势, 学者们将功能化纳米纤维素用作矿物浮选的抑制剂和捕收剂^[2]。

纤维素类抑制剂包括羧甲基纤维素(CMC)、羟乙基纤维素、甲基纤维素、十二烷基苯磺酸-羧甲基纤维素、木浆半纤维等, 它们主要是钙镁矿物的有效抑制剂, 由于制备工艺和生产成本的影响, 在工业中有应用的主要是 CMC。纤维素抑制剂作用时通过羟基与矿物表面产生氢键吸附, 使得矿物表面电位降低从而抑制矿物与捕收剂的作用; 羧基与矿物表面的 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 产生化学吸附, 使矿物表面表现出亲水性。纤维素捕收剂尚处于实验室研究阶段, 主要包括胺烷基纤维素、硅烷化纤维素, 它们可以作为石英、赤铁矿、黄铜矿的浮选捕收剂, 纤维素类捕收剂主要通过静电作用与矿物作用, 作用后在矿物表面生成气絮团, 增大气泡与矿物表面的作用距离。

本文详细介绍了功能化纳米纤维素常用的制备及改性方法, 总结了纤维素类抑制剂与捕收剂的

收稿日期: 2024-12-13

基金项目: 湖南省教育厅优秀青年项目(24B0391)

作者简介: 潘星星(1995—), 女, 河南洛阳人, 硕士研究生, 主要从事浮游选矿的研究, E-mail: px7907@163.com。

通信作者: 郭志敏(1988—), 女, 内蒙古人, 博士, 讲师, 主要从事浮选固-气界面间作用、絮凝浮选等研究, E-mail: zhiminguo0830@outlook.com。

应用现状、作用机理,并探讨了纤维素类浮选药剂的发展方向。

1 纳米纤维素研究现状

纳米纤维素是有选择地破坏纤维素原料中的无定形区,使结晶区完全保留而制备的纳米级别纤维素^[7]。根据纳米纤维素的尺度不同,纤维素可分为纤维素纳米晶体(CNCs)和纤维素纳米原纤维(CNFs)^[11](图1)。CNCs是指直径5~20 nm、长度小于200 nm的短刚性棒状纳米纤维,这种纤维素通常具有很强的机械性能,优异的生物相容性、高抗拉强度和大比表面积的优点。CNFs可在高剪切力作用下产生,通常直径为10~200 nm,长度在微米尺度。CNCs和CNFs因其优异的性能,被广泛应用于生物医学、食品安全、环境保护、工业复合材料制作等领域^[12-13],纳米纤维素的用途如图2所示。

纳米纤维素的制备方法主要包括机械法、化学法^[4]和生物法^[14-15]。这些方法各有其优势与缺点,在实际制备纳米纤维素时,往往需要两种或者多种方法相互配合。例如,Hartmann等人^[16]以漂白硬木木浆为原料,先经阶段氧化和还原胺化后,再使用双

室高压均质机制备了具有氨基和烷基官能团的纤维素纳米晶。

为了扩大纳米纤维素的应用范围,研究人员对纳米纤维素进行功能化,通过改变纳米纤维素的表面结构,获得更好的力学和环境性能^[17]。纳米纤维素表面改性对于改善聚合物基质内的相容性和均匀分散性至关重要,主要包括阳离子改性、硅烷化改性^[17-18]、聚合物接枝改性、TEMPO氧化改性、酯化等^[19-21](图3)。

2 功能化纤维素浮选药剂

2.1 功能化纤维素作为矿物抑制剂

纤维素作为抑制剂通常是将纤维素改性制备成羧甲基纤维素(又名1号纤维素,CMC)。纤维素的羟基基团通过与一氯乙酸钠反应,葡萄糖单元的羟基(-OH)上的氢原子被基团(-CH₂COONa)取代,生成羧甲基纤维素钠盐^[22]。

目前可查询到的国内最早关于CMC应用的报道是北京矿冶研究总院的苏仲平教授^[23]在1965年将CMC用作辉石、闪石矿物的抑制剂,纤维素作用于辉石、闪石表面后会使矿物的表面接触角降低。

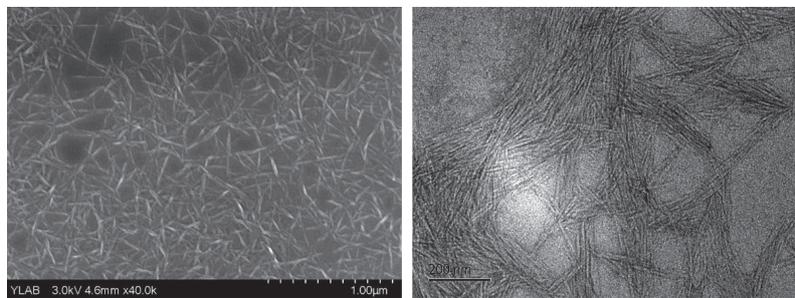


图1 纤维素纳米晶SEM图(左)纤维素纳米纤TEM图(右)
Fig. 1 SEM image of cellulose nanocrystals (left) TEM image of cellulose nanofibers (right)

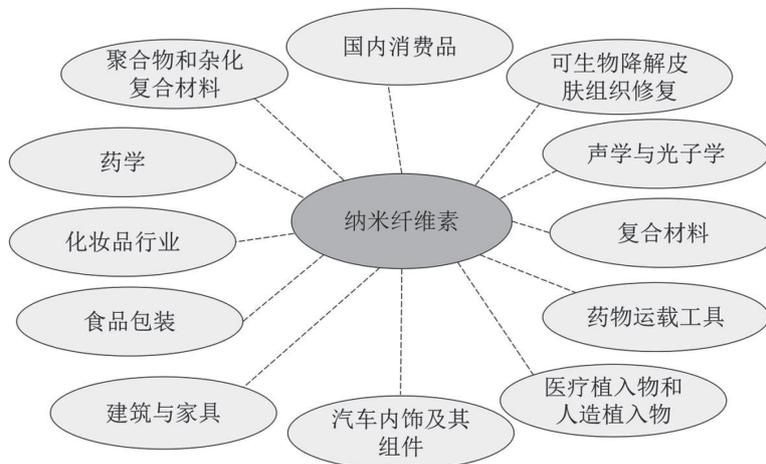
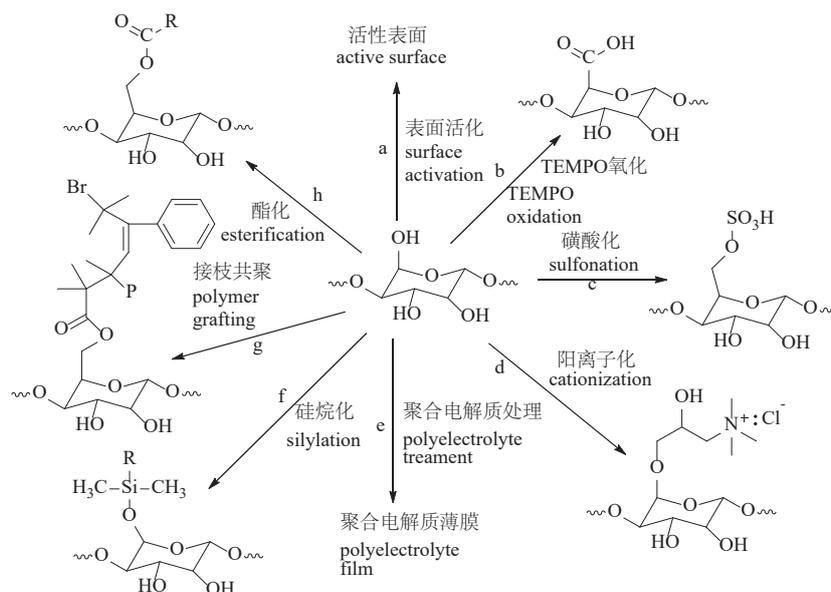


图2 纳米纤维素的应用^[14]
Fig. 2 Application of nanocellulose^[14]

图3 纳米纤维素的改性方式^[6]Fig. 3 Modification method of nanocellulose^[6]

纤维素溶解于溶液中呈分子胶絮状态,并且带有电负性,作用于矿物表面后形成亲水膜,抑制了矿物与浮选药剂及气泡的作用,从而起到抑制浮选的作用。随后,容而谦^[24]将CMC作为含炭铅锌硫矿石中炭质和易浮脉石的浮选抑制剂,发现CMC的加入会改善铅锌硫的优先浮选分离效果。李宏周等人^[25-26]研究了CMC在铜钼混合精矿浮选分离方面的效果,表明CMC抑钼浮铜的效果较好,其工艺流程、选别稳定性、技术经济指标等均优于传统硫化钠抑铜浮钼浮选分离铜钼混合精矿。上述工作是关于CMC用作矿物浮选抑制剂的早期报道,这些报道为后续的研究提供了一些启示,然而,限于当时分析测试技术,学者们只是提出CMC可以选择性地抑制部分矿物,而对其中的机理未进行深入探究。

随着现代分析设备的发展,越来越多的研究者探究了CMC用作矿物浮选抑制剂的作用机理。1996年,起冰翠和薛玉兰^[27]借助红外光谱及光电子能谱手段研究了CMC对石膏和氢氧化锌浮选性质的影响机理,他们发现CMC分子中的羧基与石膏表面的 Ca^{2+} 反应生成了亲水性的羧甲基纤维素钙盐,使石膏保持分散、亲水状态抑制其浮选,CMC对 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀产生高分子桥联作用使 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 絮凝到适合浮选的粒度,这是关于CMC机理研究的最早报道。此后的很多年,关于CMC的研究鲜有报道。直到2011年,冯博等人^[28]发现CMC可以通过调整矿物表面电性而起到分散作用,减少蛇纹石与

黄铁矿的异向凝聚;CMC通过提高滑石与绿泥石矿物的表面亲水性而抑制它们的浮选。张锁君^[29]研究发现CMC主要通过羟基和羧基与硫化矿表面作用,羟基可以在硫化矿表面形成氢键,羧基能够与硫化矿发生静电作用和化学作用。冯博等人^[28]发现CMC能够吸附在蛇纹石表面,改变蛇纹石的表面电性,使蛇纹石与黄铁矿之间相互作用能从吸引变为排斥,分散二者的人工混合矿,并且CMC取代度越高,相对分子质量越低,作用效果越好。

学者们还尝试发展纤维素基浮选抑制剂的种类,以拓宽浮选抑制剂的应用范围。冯博等人^[30]发现温度较低时滑石表面吸附的甲基纤维素通过羟基与水分子形成氢键而结合,导致矿物表面亲水性增强,从而对滑石产生较强的抑制作用。朱贤文等人^[31]发现羟乙基纤维素可以作为铜硫分离中黄铁矿的抑制剂,可以较好地实现铜、硫分离。邬海滨^[32]发现甲基纤维素、羟乙基纤维素、CMC及人工合成的十二烷基苯磺酸-羧甲基纤维素对白钨矿基本没有抑制作用,而后3种纤维素均对方解石和萤石有抑制作用,且对方解石的抑制作用强于萤石,抑制效果顺序为:CMC>十二烷基苯磺酸-羧甲基纤维素>羟乙基纤维素。Hernandez等人^[33]研究了木浆半纤维在高黏土铜钼混合矿中铜矿回收的影响,结果显示木浆半纤维能提高铜的浮选回收率,而降低钼的浮选回收率。张文谱^[34]研究表明低用量的甲基纤维素可以抑制滑石浮选,但对黄铜矿的浮选抑制作用很弱,可以实现二者的分离。总的来说,

CMC、羟乙基纤维素、甲基纤维素、十二烷基苯磺酸—羧甲基纤维素、木浆半纤维都可以作为矿物浮选抑制剂,然而,上述纤维素基分子结构与其性能的关系仍不明确,通过性能与结构关系的研究,加深对纤维素基抑制剂分子结构与性能关系的理解,以指导设计和合成具有特定性能的纤维素基抑制剂产品是纤维素基抑制剂的发展方向之一。

学者们一直在尝试将纤维素基抑制剂应用于更多矿物的浮选。Zhu 等人^[35]发现 CMC 会作用于磁铁矿表面,抑制磁铁矿的上浮。Ma 等人^[36]发现 CMC 会有效抑制硫化矿浮选过程中石墨的上浮。纤维素基药剂还被用作煤浮选过程中脉石的抑制剂。马业真等人^[37]发现 CMC 更多地吸附于高岭石和石英表面,使上述颗粒表面携带更多的负电荷,起到对高岭石和石英的抑制作用,降低分选过程的细泥夹带。李治杭等人^[38]研究表明,合适的 CMC 用量可明显抑制蛇纹石上浮,实现蛇纹石和硼镁石的分选。他们发现 CMC 吸附于蛇纹石表面后可显著降低蛇纹石表面电位,CMC 通过氢键和化学吸附作用于蛇纹石表面,前者是 CMC 结构中-OH 与蛇纹石表面的 Mg-OH 相互作用的结果,后者则是通过 CMC 与蛇纹石表面 Mg 原子作用而实现的。这与前面关于纤维素作用机理的报道一致。

范宛惠等人^[39]发现抑制剂 CMC 的加入实现了白云石与磷灰石的高效分离,机理分析表明 CMC 可能与白云石表面的 Mg^{2+} “桥接”,阻碍了油酸钠在白云石表面的吸附,且其阻碍油酸钠在磷灰石表面吸附的能力很小,因此 CMC 对白云石具有较强的选择性抑制作用,纤维素抑制剂研究进展见表 1。

综上,纤维素基抑制剂可以作为钙镁硅酸盐矿物、白云石、方解石、萤石、蛇纹石、磷灰石、石膏、高岭石等矿物的浮选抑制剂。作用机理主要是通过纤维素基抑制剂的羟基与矿物表面产生氢键吸附,使得矿物表面电位降低从而抑制矿物与捕收剂的作用;而纤维素的羧基与矿物表面的 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 产生化学吸附,使矿物表面表现出亲水性。在无 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 存在的矿物表面,纤维素的吸附以氢键作用为主。充分利用纤维素本身具有的来源广泛、价格低廉、可降解的特点,开发多种类型的纤维素基浮选抑制剂是今后发展方向之一。通过工艺创新降低纤维素基抑制剂的生产成本,提高产品质量和生产效率,同时通过性能与结构关系的研究,加深对纤维素基抑制剂分子结构与性能关系的理解,以指导

设计和合成具有特定性能的纤维素基抑制剂产品具有重要的实践意义。特别是在易采易选矿产资源逐年耗竭、矿石分选粒度下限逐渐降低的大背景下,发展纤维素基浮选抑制剂,减少矿物分选过程中的细泥夹带,对于促进易泥化矿物的浮选具有重要的意义。

2.2 功能化纤维素作为浮选捕收剂

学者们将纳米纤维素用作矿物浮选捕收剂,以期获得一种环保、价格低廉的浮选捕收剂。2014 年, Laitinen 等人^[40]报道了化学改性纤维素纳米纤(NFC)在赤铁矿和石英浮选中的应用。他们分别制备了两亲型(胺烷基)和亲水型(二羧酸)纳米纤维素,并把这两种纤维素用于赤铁矿和石英纯矿物的浮选,结果表明,亲水型纳米纤维素对赤铁矿的抑制作用较强,而两亲型纳米纤维素可以用作石英的捕收剂,其捕收性能和石英的商用捕收剂相当。他们的研究还表明,纤维素无论是作为抑制剂还是捕收剂,其作用效果都与矿浆的 pH 有关。这是首次关于纤维素作为捕收剂的报道。随后,他们先使用氯化锂和高碘酸钠氧化制备纤维素,再将甲基吡啶硼烷作为引发剂,在酸性条件下使用烷基盐酸盐将纤维素还原氯化制备胺烷基纤维素,通过这样的方法分别将甲基胺、乙基胺、正丙胺、正丁胺、正戊胺、正己胺接入纤维素结构骨架中,使纤维素具有双亲的性能,制备的胺烷基功能化纤维素的疏水性随着烷基链长的增加而增加,其表面接触角数值见表 2^[41]。他们还探究了这些纤维素对氧化铝和石英的浮选性能。浮选实验结果表明,烷基链足够长的胺烷基纳米纤维素可以有效地实现氧化铝和石英混合矿的浮选分离^[42]。

Kimpimäki^[43]系统研究了胺烷基类纤维素纳米晶体链长对石英浮选的影响,对比了己基胺纤维素纳米晶、丁基胺纤维素纳米晶、甲基胺纤维素纳米晶对石英的浮选性能,结果表明,己基胺纤维素纳米晶对石英的可浮性最好,在用量很低时就可以实现 90% 的石英回收,而甲基胺纤维素纳米晶更多的是充当矿物抑制剂。上述工作证实了胺烷基纤维素纳米晶在矿物浮选中的有效性,并从理论上启示我们,作为捕收剂的胺烷基纤维素表面烷基的链长越长,越有利于矿物的浮选。Ludovici 等人^[44]使用氨基丙基三乙氧基硅烷、正丙基三乙氧基硅烷、己基三乙氧基硅烷和三乙氧基正辛基硅烷改性了纳

表 1 纤维素抑制剂研究进展
Table 1 Research progress of cellulose inhibitors

抑制剂	矿石类型	作用效果	估算价格 (元·kg ⁻¹)
羧甲基纤维素 CMC	辉石 闪矿石	降低矿物表面的接触角, 在矿物表面形成亲水膜 ^[23]	低分子量 (<100 000Da): 4.6~6.3 中等分子量 (100 000~ 500 000Da): 9~11.5 高分子量 (>500 000Da): 18~25
	含炭铅锌硫矿石	改善铅锌硫的优先浮选 ^[24]	
	铜钼	抑钼浮铜 ^[25-26]	
	石膏	与石膏表面的Ca ²⁺ 反应生成了亲水性的羧甲基纤维素钙盐, 使石膏保持分散亲水状态 ^[27]	
	氢氧化锌	CMC对Zn(OH) ₂ 沉淀产生高分子桥联作用使Zn(OH) ₂ 絮凝到适合浮选的粒级	
	蛇纹石、黄铁矿	(1) 通过调整表面电性而起到分散作用, 减少蛇纹石与黄铁矿的异向凝聚; (2) 改变蛇纹石的表面电性, 使蛇纹石与黄铁矿之间相互作用能从吸引变为排斥, 分散二者的人工混合矿 ^[28]	
	滑石	通过羟基和羧基与硫化矿表面作用 ^[29]	
	石墨	煤浮选过程中脉石的抑制剂 ^[36]	
	磁铁矿	抑制磁铁矿的上浮 ^[35]	
	高岭石和石英	降低分选过程中的细泥夹带 ^[37]	
	蛇纹石	抑制蛇纹石上浮, 实现蛇纹石和硼镁石的分选 ^[38]	
	磷灰石和白云石	实现白云石与磷灰石的高效分离 ^[39]	
	甲基纤维素	滑石	
滑石和黄铜矿		低用量的甲基纤维素可以抑制滑石浮选, 但对黄铜矿的浮选抑制作用很弱, 可以实现二者的分离 ^[34]	
羟乙基纤维素	铜硫	铜硫分离中黄铁矿的抑制剂, 较好地实现铜、硫分离 ^[31]	30~40
CMC、十二烷基苯磺酸、羧甲基纤维素和羟乙基纤维素	方解石萤石	对方解石抑制作用强于萤石, 抑制效果顺序为: CMC>十二烷基苯磺酸-羧甲基纤维素>羟乙基纤维素 ^[32]	—
木浆半纤维	高黏土铜钼混合矿	提高铜的浮选回收率, 降低钼的浮选回收率 ^[33]	15~20

注: 有工业应用是工业价格, 没有工业应用的是按照制备方法所用试剂价格估算。

表 2 胺烷基纤维素的接触角^[41]
Table 2 contact angle of various amino-alkyl celluloses^[41]

胺烷基纳米纤维素	简称	接触角/(°)
甲基胺化纤维素	MAC	78.2±2.77
乙基胺化纤维素	EAC	64.0±3.40
正丙基胺化纤维素	PRAC	85.5±4.47
正丁基胺化纤维素	BAC	88.5±3.37
正戊基胺化纤维素	PEAC	101.6±2.16
正己基胺化纤维素	HAC	109.2±2.64

米纤维素, 并研究了这些硅烷化纤维素对石英的浮选效果, 发现硅烷化后纤维素的接触角可以达到 135°, 功能化的同时还影响了纤维素的表面电位, 由于表面电位的降低, 使得纤维素捕收石英的效果下降, 然而, 硅烷化改性仍然是另外一种制备纤维素捕收剂的有效方法。

从纳米纤维素捕收剂应用于矿物浮选以来, 研

究者们一直在试图探究其作用机理。Hartmann 等人^[45]基于 DLVO 理论和 Hallimond 管浮选实验进一步揭示了丁胺纤维素、己胺纤维素与石英、赤铁矿的作用机理, 发现矿物与纤维素的作用主要由二者之间的双电层作用力决定。在最优条件下, 矿物与纤维素荷相反电荷, 纤维素占据矿物表面的高能区域, 纤维素只有少量的电荷朝向溶液使矿物表面具有较强的疏水性。Hartmann 和 Serna-Guerrero^[46-47]研究了己胺纤维素纳米晶与石英颗粒浮选体系中的双电层作用及疏水作用, 证实己胺纤维素纳米晶存在使石英颗粒-气泡的附着发生在几十微米距离级别内, 他们的作用距离超过了普遍报道的作用距离范围, 纤维素作用的石英浮选回收率可以达到 90% 以上。然而, 己胺纤维素纳米晶的加入会使石英浮选的诱导时间增加 70%, 从理论上来说是不利于浮选的, 实验结果却表明石英的浮选回收率增加,

他们认为是由于己胺纤维素纳米晶所导致的泡沫稳定性增加而引起的,另外,他们还发现了己胺纤维素纳米晶诱导形成了矿物絮团^[48]。研究者们还探究了纤维素作用对矿物表面性质的影响,基于反向气相色谱法的研究表明,大尺度纤维素纳米晶与商业捕收剂相比会在较低浓度下得到较高的表面覆盖率^[49]。

Hartmann 等人^[16]还研究了不同烷基链长胺烷基纤维素纳米晶与石英在不同 pH 条件下的作用机理,并探究了纤维素纳米晶吸附于粗糙及光滑石英表面的接触角。结果表明,纤维素纳米晶烷基链越长,表面自由能越低,越不容易被极性溶剂润湿;由于表面非均质性的存在,使得光滑表面较粗糙表面具有更低的自由能。他们探究了纤维素在矿物表面取向对矿物可浮性的影响,提出理想的纳米纤维素使用条件是在偏碱性条件,在此条件下,由于矿物表面电荷的减少,纤维素在矿物表面会沿着矿物表面吸附(图 4c);而当纤维素表面电荷较高时,纤维素在矿物表面的吸附按照图 4a 取向;纤维素表面电荷中等时,其吸附沿着图 4b 取向。这为矿物表面纳米纤维素的定向调控指明了方向,控制纤维素沿着矿物表面吸附定向排布,对于纤维素捕收剂的应用具有重要的实践意义。

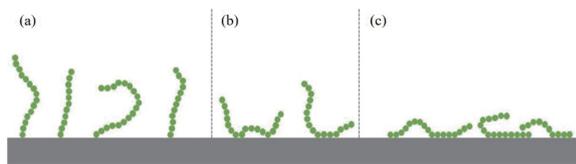


图4 纤维素在矿物表面的吸附取向^[16]

Fig. 4 Adsorption orientation of cellulose on mineral surfaces^[16]

开发更多种类型纤维素基捕收剂用于更多的矿物浮选是今后发展方向之一。2022年,Hartmann 等人^[50]研究了 N-烷基甲壳素纤维素对孔雀石的浮选性能,他们的研究证实这种纤维素对孔雀石的浮选性能与商业捕收剂相似,可以作为孔雀石的一种潜在捕收剂。丁基胺化纤维素纳米晶还被用作实际混合硫化矿(黄铜矿、闪锌矿和毒砂的混合矿)的浮选,实验结果表明其较多地作用于黄铜矿表面,而与闪锌矿、毒砂作用的极少,经一次浮选可将黄铜矿富集 5 倍,回收率达到 60% 以上。丁基胺纤维素纳米晶针对俄罗斯某矿的分选表明,在不添加毒砂抑制剂和添加极少量闪锌矿抑制剂的条件下,黄铜矿中这两种矿的夹杂率均低于 10%,丁基胺化纤维素纳米晶的应用为混合硫化矿的优先浮选提供

了潜在的绿色药剂。另外,在中性条件下,使用丁基胺纤维素作为捕收剂时,黄铜矿的浮选回收率较高,这也为混合硫化矿的低碱浮选提供了新的思路^[51]。Krivoshapkina 等人^[52]基于 DLVO 理论研究了纤维素纳米晶的加入对二氧化硅和二氧化钛作用能的影响,他们认为使二氧化硅和二氧化钛矿物分离的合适 pH 范围在 2~3 之间,此时,二氧化硅与二氧化钛矿物具有相反的电荷。纤维素捕收剂研究进展及价格估算见表 3。

综上,改性纳米纤维素捕收剂可以实现石英、赤铁矿、黄铜矿等矿物的有效分选,纳米纤维素捕收剂主要通过静电作用力与矿物表面作用,选择合适的矿浆 pH 是促进这类捕收剂与矿物表面作用的关键。作用后诱导矿物表面产生气絮团,或许是气絮团内的纳米气泡诱发了矿物与气泡黏附的长程疏水力作用,大大提高气泡与矿物表面吸附的作用距离,引起矿物与气泡的远距离黏附,从而促进矿物浮选,同时,纤维素的加入增强了气泡的稳定性,进一步强化浮选。由于纤维素捕收剂的加入引起的诱导时间增加程度与上述强化作用相比小得多,所以,最终纤维素基捕收剂是有利于矿物浮选的。然而,气絮团诱导产生长程疏水力的直接测量有待进一步研究。未来,在纤维素捕收剂的浮选过程中,控制纤维素捕收剂在矿物表面吸附的取向是纤维素捕收剂的调控方向之一。

3 结论与展望

现有的浮选药剂以燃料油副产品和化学合成类为主,这些药剂在环境中累积,对环境造成危害。而纤维素基浮选药剂凭借来源广、成本低、可降解及易功能化等优势,成为绿色浮选药剂的潜在选择。

纤维素基抑制剂通过表面羟基与矿物形成氢键吸附降低表面电位,抑制捕收剂与矿物间作用,其羧基则与矿物表面 Mg^{2+}/Ca^{2+} 发生化学吸附增强亲水性。未来,通过工艺创新降低生产成本并提升产品质量,结合分子结构与性能关系研究,定向设计高效抑制剂是浮选抑制剂的发展方向之一。通过硅烷化、氨基-烷基化、阳离子改性及接枝共聚等方法制备疏水性纳米纤维素捕收剂,使其与矿物作用增强矿物疏水性,促进颗粒-气泡黏附;另外,由于纤维素基捕收剂具有一定的宏观尺度,在低用量下就会获得较大的表面覆盖度。在现有的研究基础上进一步探究纤维素基捕收剂对矿物表面宏观形貌的影响,并通过调控纤维素本身长度、直径、官

表3 纤维素捕收剂研究进展

Table 3 Research progress of cellulose collectors

捕收剂	矿石类型	浮选效果	原料	功能化药剂	估算价格/(元·kg ⁻¹)
改性纤维素纳米纤(NFC)-(两亲型)胺烷基纤维素	石英	两亲型纳米纤维素可以用作石英的捕收剂,其捕收性能和石英的商用捕收剂相当 ^[40]	纤维素纸浆	高碘酸钠、氯化锂、己丁胺盐酸盐、正丁胺盐酸盐、叔丁胺盐酸盐	60~80
改性纤维素纳米纤(NFC)-(亲水型)二羧酸纳米纤维素	赤铁矿	亲水型纳米纤维素对赤铁矿的抑制作用较强 ^[40]	纤维素纸浆	高硼酸盐、偏碘酸钠、亚氯酸钠、醋酸	20~25
胺烷基纤维素	氧化铝和石英混合矿	烷基链足够长的胺烷基纳米纤维素可以有效地实现氧化铝和石英混合矿的浮选分离 ^[41-42]	纤维素纸浆	高碘酸钠、氯化锂、伯胺开链胺盐酸盐(甲基胺盐酸盐、乙基胺盐酸盐、正丙基胺盐酸盐、正戊基胺盐酸盐、正丁基胺盐酸盐、正己基胺盐酸盐)	70~80
胺烷基类纤维素纳米晶	石英	己基胺纤维素纳米晶对石英的可浮性最好 ^[43] ;甲基胺纤维素纳米晶更多的是充当矿物抑制剂;胺烷基纤维素表面烷基的链长越长,越有利于矿物的浮选 纳米纤维素使用条件是在偏碱性条件,在此条件下,由于矿物表面电荷的减少,纤维素在矿物表面会沿着矿物表面吸附 ^[16]	硬木纸浆	甲胺盐酸盐、丁胺盐酸盐、己胺盐酸盐 氯化锂、2-吡啶硼烷、高碘酸钠、甲胺盐酸盐、正丁胺盐酸盐、正己胺盐酸盐、2-吡啶硼烷	45~50 80~90
硅烷化纤维素	石英	硅烷化后纤维素的接触角可以达到135°,功能化的同时还影响了纤维素的表面电位,使得纤维素捕收石英的效果下降 ^[44]	商业CNC材料	氨基丙基三乙氧基硅烷、正丙基三乙氧基硅烷、己基三乙氧基硅烷和三乙氧基正辛基硅烷	65~72
丁胺基纤维素、己胺基纤维素	石英、赤铁矿	己胺纤维素纳米晶存在时石英颗粒-气泡的附着发生在几十微米距离级别内,纤维素作用的石英浮选回收率可以达到90%以上 ^[45,49]	硬木纸浆	氯化锂、高碘酸钠、2-吡啶硼烷、正丁胺盐酸盐、正己胺盐酸盐	65~80
N-烷基甲壳素纤维素	孔雀石	可以作为孔雀石的一种潜在捕收剂 ^[50]	甲壳素粉	己醛、辛醛、葵醛、吡啶硼烷络合物	60~70
丁基胺化纤维素纳米晶	混合硫化矿(黄铜矿、闪锌矿和毒砂的混合矿)的浮选 黄铜矿	较多地作用于黄铜矿表面,而与闪锌矿、毒砂作用的极少,经一次浮选可将黄铜矿富集五倍,回收率达到60%以上 ^[51] 在中性条件下,使用丁基胺纤维素作为捕收剂时,黄铜矿的浮选回收率较高	牛皮桦木浆	高碘酸钠、氯化锂、2-吡啶硼烷、醛基胺盐酸盐	80~95
纤维素纳米晶	单一和混合二氧化硅和二氧化钛矿物	二氧化硅和二氧化钛矿物分离的合适pH范围在2~3之间,在此条件下,二氧化硅与二氧化钛矿物具有相反的电荷 ^[52]	针叶木浆	无水葡萄糖、辛醇	15~25

注:有工业应用是工业价格,没有工业应用的是按照制备方法所用试剂价格估算。

能团等性质来调控其与矿物表面的作用,是纳米纤维素捕收剂的发展方向之一。

综上,纤维素基药剂在抑制与捕收环节均展现独特优势,通过纤维素结构设计提升性能,有望推动绿色高效矿物分选技术的发展。

参考文献:

- [1] 谢广元. 选矿学[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2001. XIE G Y. Mineral processing[M]. Xuzhou: China University of Mining and Technology Press, 2001.
- [2] LEGAWIEC K J, POLOWCZYK I. Evolution of ideas towards the implementation of nanoparticles as flotation

- reagents[J]. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2020, 56(6): 280-289.
- [3] 朱婷婷. 环境友好型生物表面活性剂对浮选气泡动力学的影响研究[D]. 西安: 长安大学, 2012.
ZHU T T. Study on effects of environment-friendly biosurfactant on bubble hydrodynamics in flotation column[D]. Xi'an: Chang'an University, 2012.
- [4] 马海珠, 周天文, 薛国新, 等. 超低浓度酸水解制备纤维素纳米纤维的初步研究[J]. *中国造纸*, 2020, 39(1): 17-25.
MA H Z, ZHOU T W, XUE G X, et al. Preparation of cellulose nanofibrils by ultra-low acid hydrolysis[J]. *China Pulp & Paper*, 2020, 39(1): 17-25.
- [5] 詹颖菲. 纳米纤维材料构建及其油水分离和重金属吸附性能[D]. 武汉: 武汉大学, 2014.
ZHAN Y F. Nanofiber based functional materials and their oil/ water separation and heavy metal adsorption performance[D]. Wuhan: Wuhan University, 2014.
- [6] 张恒, 高洪坤, 王哲, 等. 疏水化改性纳米纤维素的制备及应用研究进展[J]. *生物化学工程*, 2019, 51(3): 12-15.
ZHANG H, GAO H K, WANG Z, et al. Progress in preparation and application of hydrophobized modified nanocellulose[J]. *Biomass Chemical Engineering*, 2019, 51(3): 12-15.
- [7] GILBERTO S, JULIEN B, ALAIN D. Cellulosic bionanocomposites: A review of preparation, properties and applications[J]. *Polymers*, 2010, 2(4): 728-765.
- [8] 王井, 武文斌, 朱浩东, 等. 纳米纤维素的制备及其在复合材料中的应用[J]. *化工新型材料*, 2024, 52(7): 239-244.
WANG J, WU W B, ZHU H D, et al. Preparation of nanocellulose and its application in composites[J]. *New Chemical Materials*, 2024, 52(7): 239-244.
- [9] 阳辰峰, 林海涛, 凌新龙, 等. 纤维素的改性研究进展[J]. *应用化工*, 2022, 51(5): 1408-1412.
YANG C F, LIN H T, LING X L, et al. Research progress on modification of cellulose[J]. *Applied Chemical Industry*, 2022, 51(5): 1408-1412.
- [10] ZHOU L, HE H, LI M, et al. Grafting polycaprolactone diol onto cellulose nanocrystals via click chemistry: Enhancing thermal stability and hydrophobic property[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 189: 331-341.
- [11] 何耀良, 廖小新, 黄科林, 等. 微晶纤维素的研究进展[J]. *化工技术与开发*, 2010, 39(1): 12-16.
HE Y L, LIAO X X, HUANG K L, et al. Study process of microcrystalline cellulose[J]. *Technology & Development of Chemical Industry*, 2010, 39(1): 12-16.
- [12] 王海莹, 李大纲. PVAL/纳米纤维素复合膜的制备及丝光处理对其性能的影响[J]. *工程塑料应用*, 2014, 42(3): 13-16.
WANG H Y, LI D G. Preparation of composite film of PVAL/ CNF and effect of mercerization on its properties[J]. *Engineering Plastics Application*, 2014, 42(3): 13-16.
- [13] 吕工兵. 聚甲基丙烯酸甲酯/竹纤维复合材料的制备研究[J]. *橡塑技术与装备(塑料)*, 2017, 43(10): 42-47.
LV G B. Study on the preparation of PMMA / bamboo fiber composites[J]. *China Rubber/ Plastics Technology and Equipment (Plastics)*, 2017, 43(10): 42-47.
- [14] SABA N, JAWAID M. Recent advances in nanocellulose-based polymer nanocomposites[J]. *Cellulose-Reinforced Nanofibre Composites*, 2017: 89-112.
- [15] 张雪霞, 余雁, 李万菊, 等. 溶剂及高频超声对竹浆纤维润胀效果评价[J]. *竹子学报*, 2016, 35(2): 6-9.
ZHANG X X, YU Y, LI W J, et al. The fiber swelling effect of solvent and high frequency ultrasound[J]. *Journal of Bamboo Research*, 2016, 35(2): 6-9.
- [16] HARTMANN R, SIRVIÖ A J, SLIZ R, et al. Interactions between aminated cellulose nanocrystals and quartz: Adsorption and wettability studies[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, 489: 207-215.
- [17] 王帅. 改性纤维素基疏水功能材料制备及其油水分离应用[D]. 西安: 长安大学, 2019.
WANG S. Preparation of modified cellulose-based hydrophobic functional materials and application of oil-water[D]. Xi'an: Chang'an University, 2019.
- [18] 曲萍, 王璇, 白浩龙, 等. 纳米纤维素表面烷基化特性的研究[J]. *北京林业大学学报*, 2014, 36(1): 121-125.
QU P, WANG X, BAI H L, et al. Study on surface alkylation characteristics of nanocellulose[J]. *Journal of Beijing Forestry University*, 2014, 36(1): 121-125.
- [19] 刘贵言, 陈松雪, 李凯, 等. 应用硅烷偶联剂改性纸浆纤维与天然橡胶制备的复合材料性能[J]. *东北林业大学学报*, 2022, 50(11): 106-111+118.
LIU G Y, CHEN S X, LI K, et al. Enhancing properties of natural rubber by surface modification of pulp from silane coupling agent[J]. *Journal of Northeast Forestry University*, 2022, 50(11): 106-111+118.
- [20] 孙浩炯, 尚蒙娅, 贾冬晴, 等. PMMA/棉花纤维素复合薄膜的制备及性能[J]. *工程塑料应用*, 2021, 49(1): 34-39.
SUN H J, SHANG M Y, JIA D Q, et al. Preparation and Properties of PMMA/ cotton cellulose composite films[J]. *Engineering Plastics Application*, 2021, 49(1): 34-39.
- [21] 余成华. 纳米纤维素基超疏水材料的制备及其应用研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2017.
YU C H. Preparation and application of nanocellulose-based superhydrophobic materials[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2017.
- [22] 英瑜, 肖秀娟, 陈媛, 等. 羧甲基纤维素的研究进展[J]. *广州化工*, 2024, 52(22): 31-34.
YING Y, XIAO X J, CHEN Y, et al. Research progress on carboxymethyl cellulose[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2024, 52(22): 31-34.
- [23] 苏仲平. 1号纤维素在浮选过程中对辉石闪石等的抑制作用[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 1965(6): 20-25.
SU Z P. The inhibitory effect of No. 1 cellulose on pyroxene amphibole in flotation process[J]. *Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy)*. 1965(6): 20-25.
- [24] 容而谦. 用羧甲基纤维素和丁铵黑药改善含碳铅锌硫矿石浮选的研究[J]. *矿产综合利用*, 1981(4): 1-7.
RONG E Q. Study on improving the flotation of

- carbon-bearing lead-zinc-sulfur ores with carboxymethyl cellulose and butyl ammonium black[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 1981(4): 1-7.
- [25] 李宏周,何志权.羧甲基纤维素浮选分离铅铜混合精矿的试验[J].*有色金属(选矿部分)*, 1979(6): 48-50.
LI H Z, HE Z Q. Est of separation of lead copper mixed concentrate by flotation of carboxymethyl cellulose[J]. *Nonferrous Metals(Mineral Processing Section)*, 1979(6): 48-50.
- [26] 李宏周,李庭惠,何志权,等.羧甲基纤维素钠浮选分离铜钼混合精矿[J].*有色金属(冶炼部分)*, 1978(5): 21-23.
LI H Z, LI T H, HE Z Q, et al. Separation of copper-molybdenum mixed concentrate by sodium carboxymethyl cellulose flotation[J]. *Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy)*, 1978(5): 21-23.
- [27] 起冰翠,薛玉兰.羧甲基纤维素(CMC)对石膏及氢氧化锌浮选性质影响的机理研究[J].*国外金属矿选矿*, 1996(5): 25-27.
QI C B, XUE Y L. Effect of carboxymethyl cellulose (CMC) on flotation properties of gypsum and zinc hydroxide[J]. *Metallic Ore Dressing Abroad*, 1996(5): 25-27.
- [28] 冯博,冯其明,卢毅屏.羧甲基纤维素在蛇纹石/黄铁矿浮选体系中的分散机理[J].*中南大学学报(自然科学版)*, 2013, 44(7): 2644-2649.
FENG B, FENG Q M, LU Y P. Dispersion mechanism of CMC on flotation system of serpentine and pyrite[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2013, 44(7): 2644-2649.
- [29] 张锁君.羧甲基纤维素对抑制滑石浮选的作用机理[J].*洛阳师范学院学报*, 2014, 33(5): 62-64.
ZHANG S J. Mechanism of carboxymethyl cellulose to inhibit the flotation of talcum[J]. *Journal of Luoyang Normal University*, 2014, 33(5): 62-64.
- [30] 冯博,朱贤文,彭金秀.甲基纤维素的应激反应及其对滑石浮选的影响[J].*中国有色金属学报*, 2013, 27(5): 1031-1036.
FENG B, ZHU X W, PENG J X. Stimulus response of methylcellulose and its depression effect on talc flotation[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*. 2017, 27(5), 1031, 27(5): 1031-1036.
- [31] 朱贤文,冯博,彭金秀等.以羟乙基纤维素为抑制剂浮选分离铜硫[J].*金属矿山*, 2017(7): 97-100.
ZHU X W, FENG B, PENG J X, et al. Flotation separation of chalcopyrite and pyrite by hydroxyethyl cellulose as inhibitor[J]. *Metal Mine*, 2017(7): 97-100.
- [32] 邬海滨.纤维素类抑制剂在白钨矿浮选体系中的吸附行为与机理研究[D].*赣州:江西理工大学*, 2018.
WU H B. Adsorption behavior and mechanism of cellulose inhibitors in the system of scheelite flotation[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2018.
- [33] HERNANDEZ V A, ULLOA A, GUTIERREZ L. Use of wood hemicelluloses to improve copper recovery from high clay Cu-Mo ores[J]. *Minerals Engineering*, 2017, 111(9): 198-200.
- [34] 张文谱,汪惠惠,冯博,等.甲基纤维素作为抑制剂浮选分离黄铜矿和滑石[J].*有色金属(选矿部分)*, 2020(1): 118-123.
ZHANG W P, WANG H H, FENG B, et al. The flotation separation of chalcopyrite from talc using methyl cellulose as depressant[J]. *Nonferrous Metals(Mineral Processing Section)*, 2020(1): 118-123.
- [35] YANG G Z, LIN F Y, XIAO X H, et al. Flotation separation of quartz from magnesite using carboxymethyl cellulose as depressant[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2022, 32(5): 1623-1637.
- [36] MA S, DENG J, XING D, et al. Study on the influence of graphite and sphalerite flotation separation by carboxymethyl cellulose[J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 355: 129577.
- [37] 马业真,李钰涵,唐佩瑶,等.羧甲基纤维素钠对煤浮选及动力学的影响[J].*煤炭技术*, 2022, 41(7): 235-238.
MA Y Z, LI Y H, TANG P Y, et al. Effect of sodium carboxymethyl cellulose on coal flotation and kinetics[J]. *Coal Technology*, 2022, 41(7): 235-238.
- [38] 李治杭,熊堃,左可胜,等.羧甲基纤维素对硼镁石/蛇纹石浮选的影响及其作用机理[J].*金属矿山*, 2024(10): 107-111.
LI Z H, XIONG K, ZUO K S, et al. Effect of carboxymethyl cellulose on flotation of ascharite/serpentine and its action mechanism[J]. *Metal Mine*, 2024(10): 107-111.
- [39] 范宛惠,姬志杰,杨帆,等.羧甲基纤维素对磷灰石与白云石浮选分离的影响及机理研究[J].*矿产保护与利用*, 2024, 44(1): 61-66.
FAN W H, JI Z J, YANG F, et al. Effect and mechanism of carboxymethyl cellulose on flotation separation of apatite against dolomite[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2024, 44(1): 61-66.
- [40] LAITINEN OSSI, KEMPPAINEN, et al. Use of chemically modified nanocelluloses in flotation of hematite and quartz[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(52): 20092-20098.
- [41] SIRVIÖ A J, VISANKO M, LAITINEN O, et al. Amino-modified cellulose nanocrystals with adjustable hydrophobicity from combined regioselective oxidation and reductive amination[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 136: 581-587.
- [42] LAITINEN O, HARTMANN R, SIRVIÖ A J, et al. Alkyl aminated nanocelluloses in selective flotation of aluminium oxide and quartz[J]. *Chemical Engineering Science*, 2016, 144: 260-266.
- [43] KIMPIMÄKI S. The flotation response of quartz using aminated cellulose nanocrystals and commercial collectors[D].*Ou'lu: University of Ou'lu*. 2016.
- [44] LUDOVICI F, HARTMANN R, LIIMATAINEN H. Aqueous bifunctionalization of cellulose nanocrystals through amino and alkyl silylation: Functionalization, characterization, and performance of nanocrystals in quartz microflotation[J]. *Cellulose*, 2022, 30(2): 775-787.
- [45] HARTMANN R, KINNUNEN P, ILLIKAINEN M. Cellulose-mineral interactions based on the DLVO

- theory and their correlation with flotability[J]. *Minerals Engineering*, 2018, 122: 44–52.
- [46] HARTMANN R, SERNA-GUERRERO R. A study on the electric surface potential and hydrophobicity of quartz particles in the presence of hexyl amine cellulose nanocrystals and their correlation to flotation[J]. *Frontiers in Materials*, 2020, 7: 1–11.
- [47] HARTMANN R, SERNA-GUERRERO R. Towards a quantitative analysis of the wettability of microparticles using an automated contact timer apparatus[J]. *Minerals Engineering*, 2020, 149: 106240.
- [48] ROBERT H, TOMMI R, RODRIGO S. On the colloidal behavior of cellulose nanocrystals as a hydrophobization reagent for mineral particles[J]. *Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 2021, 37(7): 2322–2333.
- [49] HARTMANN R, RUDOLPH M, ÄMMÄLÄ A, et al. The action of cellulose-based and conventional flotation reagents under dry and wet conditions correlating inverse gas chromatography to microflotation studies[J]. *Minerals Engineering*, 2017, 114: 17–25.
- [50] ROBERT H, MARCO B, EVA P, et al. N-Alkylated Chitin Nanocrystals as a Collector in Malachite Flotation[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(32): 10570–10578.
- [51] LOPÉZ R, JORDÃO H, HARTMANN R, et al. Study of butyl-amine nanocrystal cellulose in the flotation of complex sulphide ores[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 579: 123655.
- [52] KRIVOSHAPKINA F E, MIKHAYLOV I V, PEROVSKIY A I, et al. The effect of cellulose nanocrystals and pH value on the flotation process for extraction of minerals[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2019, 92(2): 319–326.

Research Progress on the Application of Functionalized Celluloses in Mineral Flotation

PAN Xingxing¹, HU Pengfei¹, GUO Zhimin¹, CAO Binbin²

1. School of Resources Environment and Safety Engineering, University of South China; Hengyang 421001, Hunan, China;
2. WISDRI Engineering & Research INC.LTD Xiangtan Branch Company, Xiangtan 411100, Hunan, China

Abstract: Traditional fuel oil by-products and chemically synthesized flotation reagents pose significant environmental pollution risks. In contrast, cellulose-based flotation reagents are considered a promising environment friendly alternative for mineral flotation, offering advantages such as widespread availability, low cost, biodegradability, and functionality. This paper provides a comprehensive review of the types, mechanisms, applications, and development trends of cellulose-based depressants and collectors. Cellulose-based depressants, such as carboxymethyl cellulose (CMC) and hydroxyethyl cellulose, have been used to inhibit the flotation of calcium-magnesium silicate minerals, including dolomite, calcite, and serpentine. These depressants function by forming hydrogen bonds through the reaction of their -OH groups with mineral surfaces, thereby reducing the surface potential of the minerals. Furthermore, the Mg²⁺/Ca²⁺ ions on the mineral surfaces interact with the -COOH groups of the cellulose molecules, enhancing the hydrophilicity of the mineral surfaces. Cellulose-based collectors, such as amino-alkyl or silanized modified nanocellulose, enhance the hydrophobicity of the mineral surface via electrostatic interactions, thereby promoting particle-bubble adhesion and improving mineral flotation efficiency. These collectors offer the dual advantages of environmental sustainability and high performance. In the future, the integration of process innovation with structural design will be crucial to the development of low-cost and high-efficiency cellulose-based reagents. This development has significant practical implications for advancing green flotation reagents, minimizing the reliance on chemically synthesized flotation reagents, and mitigating potential environmental damage.

Keywords: flotation; cellulose; depressant; collector; carboxymethyl cellulose

引用格式:潘星星, 胡鹏飞, 郭志敏, 曹斌斌. 功能化纤维素在矿物浮选中的应用研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2025, 45(3): 125–134.

PAN Xingxing, HU Pengfei, GUO Zhimin, CAO Binbin. Research progress on the application of functionalized celluloses in mineral flotation[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2025, 45(3): 125–134.