

变性淀粉在赤铁矿阳离子反浮选脱硅中的抑制性能

任爱军^{1 2)}, 孙传尧²⁾, 朱阳戈²⁾ ✉

1) 北京科技大学土木与资源工程学院, 北京 100083 2) 北京矿冶研究总院矿物加工科学与技术国家重点实验室, 北京 102628
✉通信作者, E-mail: zhuyangge@bgrimm.com

摘 要 以十二胺为捕收剂, 木薯原淀粉、取代度为 0.026 和 0.21 的羧甲基淀粉和取代度为 0.0065 和 0.055 的磷酸酯淀粉作为抑制剂, 考察了赤铁矿与石英的可浮性, 重点研究了基团取代度对变性淀粉抑制性能的影响. 结果表明: 原淀粉、取代度 0.026 的羧甲基淀粉和取代度 0.0065 的磷酸酯淀粉对赤铁矿有良好的抑制作用, 而取代度 0.21 的羧甲基淀粉和取代度 0.055 的磷酸酯淀粉对赤铁矿的抑制能力较弱; 原淀粉和取代度 0.026 的羧甲基淀粉对石英有较强抑制作用, 其他 3 种淀粉对石英抑制能力较弱. 可见, 低取代度的磷酸酯淀粉在赤铁矿阳离子反浮选脱硅中可作为较高选择性的抑制剂. Zeta 电位测定结果表明, 特征基团取代度相对较高的变性淀粉, 与赤铁矿和石英作用后, 矿物 Zeta 电位负值较大. 变性淀粉的取代度越高, 其伸展向溶液中荷负电的基团越多, 使阳离子捕收剂通过静电作用吸附于矿物表面, 减弱了变性淀粉的抑制能力.
关键词 羧甲基淀粉; 磷酸酯淀粉; 取代度; 赤铁矿; 阳离子反浮选
分类号 TG142.71

Depressing capability of modified starches in the reverse flotation of quartz from hematite with cationic collectors

REN Ai-jun^{1 2)}, SUN Chuan-yao²⁾, ZHU Yang-ge²⁾ ✉

1) School of Civil and Resources Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China
2) State Key Laboratory of Mineral Processing, Beijing General Research Institute of Mining & Metallurgy, Beijing 102628, China
✉Corresponding author, E-mail: zhuyangge@bgrimm.com

ABSTRACT The floatability of hematite and quartz were investigated using dodecylamine as collector and cassava starch, carboxymethyl starches with degree of substitution (DS) of 0.026 and 0.21, and phosphate ester starches with DS of 0.0065 and 0.055 as depressants. The effect of DS on the depressing behavior of modified starches was studied. The flotation results show that native starch, carboxymethyl starch with DS of 0.026, and phosphate ester starch with DS of 0.0065 can strongly depress hematite, whereas carboxymethyl starch with DS of 0.21 and phosphate ester starch with DS of 0.055 weakly depress it. The native starch and carboxymethyl starch with DS of 0.026 can strongly depress quartz, whereas the other three starches are investigated possessed less depressing capabilities for quartz. The results reveal that a low-DS phosphate ester starch is a highly selective depressant in the reverse flotation of silica-containing iron ore with cationic collectors. The Zeta potential measurements exhibit that modified starches with higher DS can lead to lower Zeta potentials of minerals. Thus, the weakened depressing capabilities of modified starches might adsorb cationic collectors on the mineral surface via electrostatic attraction with negatively charged groups stretching into the solution.

KEY WORDS carboxymethyl starch; phosphate ester starch; degree of substitution (DS); hematite; reverse flotation with cationic collectors

铁精矿品位的提高, 可以提升后序炼铁高炉的主要技术经济指标^[1-2]. 我国已探明的铁矿资源中, 以赤

铁矿石为主的弱磁性铁矿石约占铁矿石总量的65%左右,脉石矿物主要是石英。对于以赤铁矿为主要目的矿物的矿石,目前主要采用弱磁—强磁—反浮选工艺流程进行处理,反浮选根据捕收剂性质不同分为阳离子反浮选和阴离子反浮选^[3-4]。淀粉及其衍生物作为氧化铁矿浮选的抑制剂在工业上应用起步早、范围广、效果好^[5-6]。研究表明,原淀粉结构、分子量、产地对其抑制性能有较大影响^[7-8];对赤铁矿的抑制能力大小顺序为苛化玉米淀粉>苛化磷酸酯淀粉>苛化羧甲基淀粉>普通淀粉^[9]。在铝土矿反浮选脱硅、有色金属硫化矿分离、含钙矿物分离等浮选研究中^[10-12],变性淀粉常多作为抑制剂使用。

淀粉的分子式为 $(C_6H_{10}O_5)_n$, n 为聚合度,一般为800~3000。葡萄糖单元 $(C_6H_{10}O_5)$ 主要由糖苷键连接,形成链状分子,呈右手螺旋结构,六个葡萄糖单元组成螺旋的一个节距,在螺旋内部只含氢原子,羟基位于螺旋外侧。在淀粉分子中,每个葡萄糖单元有三个羟基,羟基醚化可生成各种变性淀粉^[13-14]。1 mol葡萄糖单元中羟基的氢被特征基团取代的摩尔数,称为取代度。在变性淀粉与矿物表面作用后,由于淀粉的螺旋状结构,有的基团可能与矿物表面作用,有的基团可能伸展到溶液中。在较低取代度的变性淀粉中,基团可能主要与矿物表面作用,但在较高取代度的变性淀粉中,伸展向溶液中的基团数量相对较多。因此,变性淀粉基团的取代度对其浮选性能影响很大。

本文考察十二胺阳离子捕收剂体系中,两种阴离子变性淀粉—羧甲基淀粉和磷酸酯淀粉的取代度对抑制性能的影响。通过单矿物浮选试验,研究原淀粉和4种变性淀粉对赤铁矿和石英浮选回收率的影响;采用人工混合矿浮选试验考察变性淀粉对分离效果的影响;结合动电位测定结果和分子结构分析探讨了作用机理。

1 试验材料与方法

1.1 矿物样品和试剂

试验所用赤铁矿和石英单矿物,由市场所购高纯度块矿制备得到。两种矿物经手选除杂、破碎后经瓷球磨至 $38\ \mu\text{m}$ 以下,干燥保存用于单矿物浮选试验。其中,石英矿样用质量分数为24.3%的盐酸浸泡2次,每次24 h,再用去离子水多次清洗,直至样品呈中性。赤铁矿和石英的化学分析纯度分别为99.62%和99.73%。将 $38\ \mu\text{m}$ 以下矿样磨细至 $2\ \mu\text{m}$ 以下,用于Zeta电位测定。

浮选所用捕收剂为化学纯十二胺,加等摩尔量的冰醋酸配置成醋酸盐溶液使用。抑制剂有5种,分别为木薯原淀粉和4种变性淀粉,包括:两种取代度的羧甲基淀粉(取代度为0.026和0.21,编号分别为LCMS

和HCMS)和两种取代度的磷酸酯淀粉(取代度为0.0065和0.055,编号分别为LPS和HPS)。木薯原淀粉和羧甲基淀粉需苛化使用,取0.100 g淀粉和0.025 g NaOH加入去离子水煮沸20 min,边煮边搅拌,溶液呈透明状后配置质量浓度为 $1.00\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液备用。磷酸酯淀粉直接加入去离子水煮沸20 min,边煮边搅拌,溶液呈透明状后配置质量浓度为 $1.00\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液备用。

1.2 试验方法

1.2.1 单矿物浮选试验

单矿物浮选试验采用30 mLFXC-76型挂槽式浮选机。设置浮选机转速为 $1900\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$,每次将2.0 g矿样和30 mL蒸馏水加入浮选槽中,依次添加抑制剂和捕收剂并分别搅拌2 min,之后充气手动刮泡,浮选时间8 min。泡沫产品和槽内产品,分别过滤、烘干和称重,泡沫产品的产率为浮选回收率。

1.2.2 人工混合矿分离浮选试验

赤铁矿与石英按照质量比2:1混合,作为人工混合矿分离浮选试验的样品。试验流程与单矿物浮选试验相同,泡沫产品为尾矿,槽内产品为精矿,分别过滤、烘干和称重,按各产品的产率和Fe品位计算Fe回收率。

1.2.3 Zeta电位测试

单矿物Zeta电位测试设备为英国Malvern公司Zetasizer Nano Puls电位测定仪。每次将20 mg矿样和50 mL蒸馏水加入烧杯中,然后加入一定浓度的抑制剂,用磁力搅拌器搅拌5 min,使矿浆悬浮液充分分散,并测定矿浆pH。用注射器抽取适量矿浆悬浮液注入样品池,进行Zeta(ζ)电位测试。

2 结果与讨论

2.1 单矿物浮选

2.1.1 十二胺用量试验

在pH值为7.6和不添加抑制剂的条件下,考察十二胺对赤铁矿及石英的捕收能力,十二胺对两种矿物的浮选回收率影响如图1所示。

如图1所示,赤铁矿和石英的浮选回收率都随十二胺用量的增加而增大。十二胺用量为 $10\sim 40\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,石英的浮选回收率高于赤铁矿。石英在十二胺用量为 $10\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,回收率就达到90.15%;赤铁矿在十二胺用量为 $50\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,回收率超过95%,且与石英回收率基本相同。十二胺捕收剂与矿物的作用机理是静电力起主要作用,另外也会发生靠分子间缔合作用和靠氢键作用的胺分子吸附,这些吸附形式缺少选择性^[14]。在自然pH条件下,仅添加十二胺捕收剂浮选,赤铁矿和石英无法得到有效分离。

2.1.2 木薯原淀粉用量试验

在pH值为7.6的条件下,固定十二胺用量为50

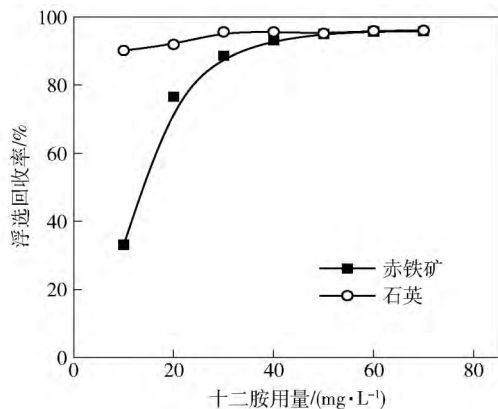


图1 十二胺用量对赤铁矿和石英浮选回收率的影响

Fig.1 Effect of dodecylamine dosage on the flotation recovery of hematite and quartz

$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 考察木薯原淀粉作为抑制剂对赤铁矿和石英矿样的抑制能力, 木薯原淀粉对两种矿物的浮选回收率影响如图 2 所示。

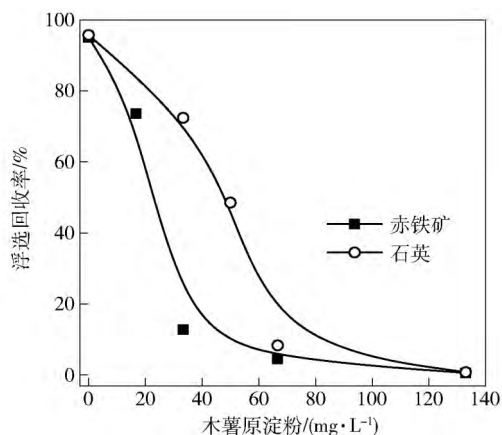


图2 木薯原淀粉用量对赤铁矿和石英浮选回收率的影响

Fig.2 Effect of cassava starch dosage on the flotation recovery of hematite and quartz

如图 2 所示, 赤铁矿和石英的浮选回收率都随木薯原淀粉用量的增加而降低。木薯原淀粉用量在 $0 \sim 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 赤铁矿的浮选回收率低于石英的浮选回收率。木薯原淀粉用量增加到 $133 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 对赤铁矿和石英达到完全抑制的状态。有研究表明, 淀粉在赤铁矿表面的吸附能比水分子、氢氧根离子在赤铁矿表面的吸附能小的多, 淀粉分子可克服水分子、氢氧根离子在赤铁矿表面的吸附, 然后通过氢键吸附于赤铁矿表面, 从而达到对赤铁矿的抑制^[15-16]。淀粉对石英产生较强的抑制作用, 这可能是由于石英无解理, 淀粉分子结构中的羟基能与矿物表面的氧离子形成全方位的氢键而促进淀粉的吸附, 适量的淀粉完全抑制了石英的浮选^[17-18]。原淀粉对赤铁矿和石英均有很强的抑制能力, 对于试验研究的两种矿物, 仅在特定用量 $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时存在分离的可能性。

2.1.3 变性淀粉用量试验

在 pH 值为 7.6 的条件下, 4 种变性淀粉分别作为抑制剂, 开展其用量对赤铁矿和石英的抑制能力试验, 图 3 为变性淀粉用量对两种矿物浮选回收率的影响。

图 3(a) 为取代度 0.026 羧甲基淀粉(LCMS)用量对赤铁矿和石英浮选回收率的影响。随着 LCMS 用量的增加, 赤铁矿和石英的浮选回收率逐渐降低, 降低幅度与原淀粉作抑制剂时相似。与原淀粉相比, LCMS 对石英的抑制能力有一定的减弱。图 3(b) 为取代度 0.0065 磷酸酯淀粉(LPS)用量对赤铁矿和石英浮选回收率的影响。与原淀粉相比, 随着 LPS 用量的增加, 赤铁矿浮选回收率降低的幅度变小, 但用量增加到 $133 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时仍可实现对赤铁矿的抑制。LPS 对石英表现出轻微的抑制能力, 用量增加到 $133 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 石英浮选回收率为 89.20%。LPS 对赤铁矿和石英浮选回收率影响的差别, 为赤铁矿和石英的高效分离提供了可能性。图 3(c) 为取代度 0.21 羧甲基淀粉(HCMS)用量对 2 种矿样浮选回收率的影响。在试验用量范围内, 与原淀粉和 LCMS 相比, HCMS 对赤铁矿抑制能力变弱, 用量增加到 $133 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时浮选回收率仍有 46.10%。对于石英, 用量小于 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, HCMS 表现出轻微的抑制作用; 用量大于 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 后, 对浮选回收率有一定的提高作用。图 3(d) 为取代度 0.055 磷酸酯淀粉(HPS)用量对 2 种矿样浮选回收率的影响。HPS 对 2 种矿样的抑制能力规律与 HCMS 基本一致。对于赤铁矿, 用量小于 $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 随着用量的增加, 浮选回收率降低; 用量大于 $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 后, 浮选回收率变化较小, 保持在 50% 左右, 对赤铁矿的抑制能力没有增强, 其抑制能力远低于原淀粉和 LPS。在试验用量范围内, HPS 用量对石英浮选回收率没有影响。HCMS 和 HPS 作抑制剂时, 由于对赤铁矿抑制能力的减弱, 增加用量后赤铁矿和石英浮选回收率的差值为 40% ~ 50%, 对两种矿物分离的效率会有一些影响。

由图 3 分析可知, 在阳离子十二胺作为捕收剂赤铁矿和石英的浮选中, 变性淀粉的取代度对其抑制性能的影响非常大。对比图 3(a) 和 (c), 较低取代度的羧甲基淀粉增加用量到相应值之后, 可对赤铁矿和石英有很强的抑制能力; 而较高取代度的羧甲基淀粉增加用量之后, 对赤铁矿的抑制能力变弱, 可消除对石英的抑制作用、或对石英的上浮有轻微的促进作用。对比图 3(b) 和 (d), 较低取代度的磷酸酯淀粉增加用量到相应值之后, 可对赤铁矿产生很强的抑制能力, 而对石英表现出轻微的抑制效果; 较高取代度的磷酸酯淀粉增加用量后, 对赤铁矿的抑制能力变弱, 对石英没有抑制作用。四种变性淀粉中, LPS 作抑制剂时, 增加用量后, 赤铁矿与石英浮选回收率的差值最大, 在铁硅分离的阳离子反浮选中有望成为高选择性的抑制剂。

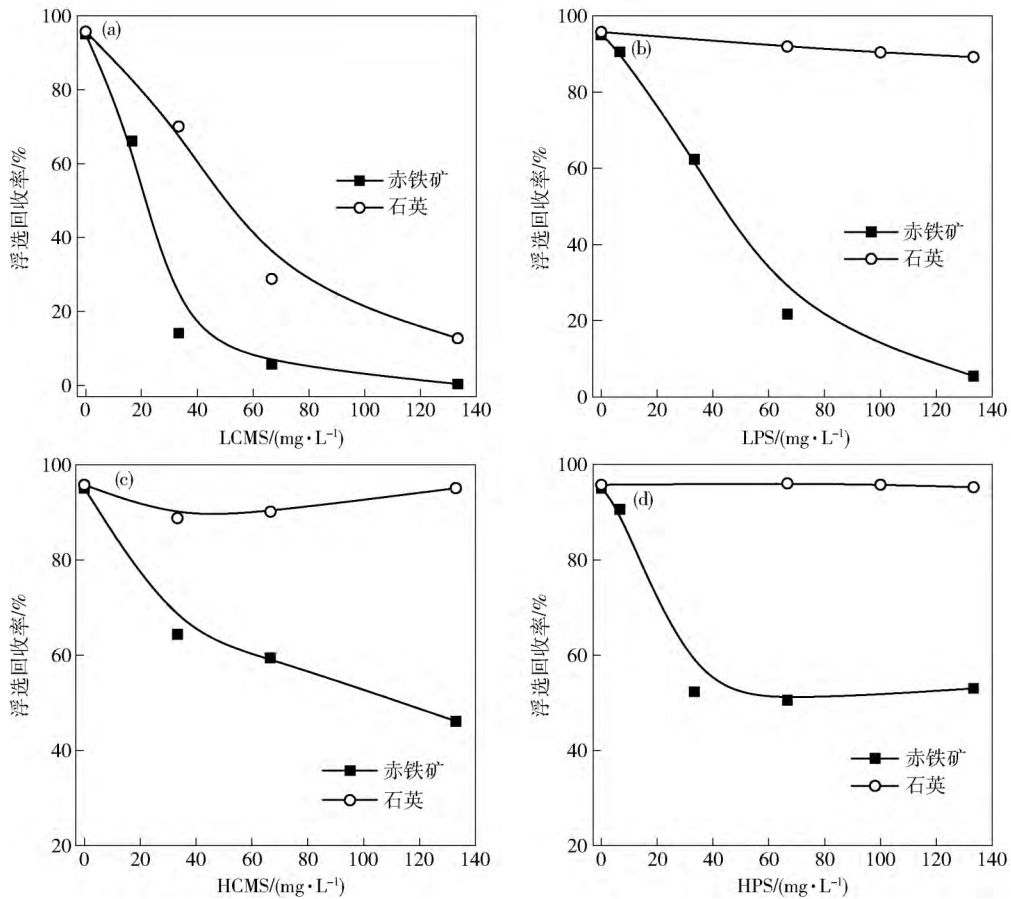


图 3 变性淀粉用量对赤铁矿和石英浮选回收率的影响。(a) 取代度 0.026 羧甲基淀粉(LCMS); (b) 取代度 0.0065 磷酸酯淀粉(LPS); (c) 取代度 0.21 羧甲基淀粉(HCMS); (d) 取代度 0.055 磷酸酯淀粉(HPS)

Fig.3 Effect of dosages of modified starches on the flotation recovery of hematite and quartz: (a) carboxymethyl starches with degree of substitution (DS) of 0.026 (LCMS); (b) phosphate ester starches with DS of 0.0065 (LPS); (c) carboxymethyl starches with degree of substitution (DS) of 0.21 (HCMS); (d) phosphate ester starches with DS of 0.055 (HPS)

2.2 人工混合矿浮选

单矿物浮选试验结果表明,随着 5 种淀粉用量的增加,对于赤铁矿和石英,不同取代度的变性淀粉抑制效果表现出了显著的不同.在 pH 值为 7.6 条件下,固定十二胺捕收剂用量为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,针对赤铁矿和石英

的人工混合矿开展浮选试验,研究 5 种淀粉作为抑制剂对赤铁矿反浮选脱除石英的影响.图 4 为抑制剂用量对人工混合矿浮选铁精矿品位和回收率的影响.

如图 4(a) 所示,随原淀粉和 LCMS 用量的增加,铁精矿 Fe 品位不断降低;HCMS、LPS 和 HPS 3 种抑制

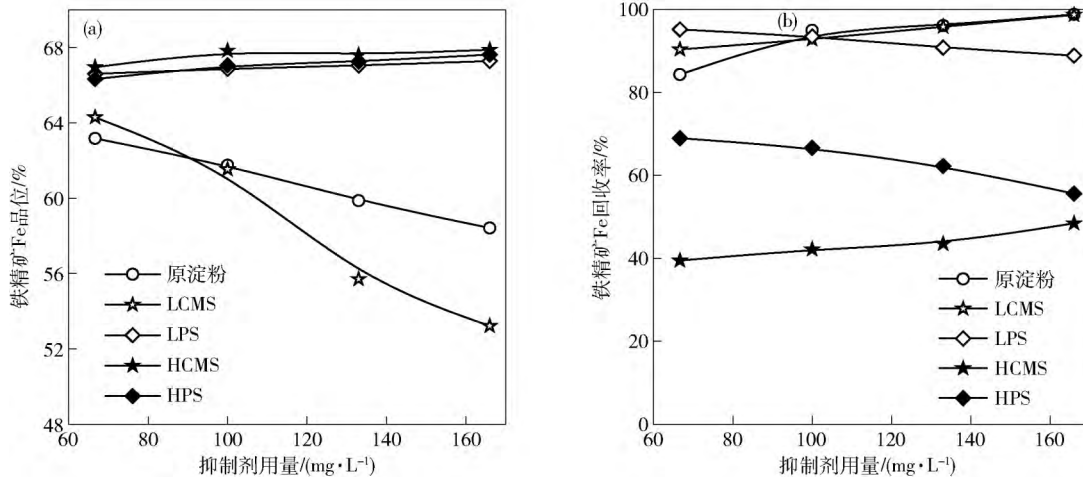


图 4 抑制剂用量对铁精矿中 Fe 品位 (a) 和回收率 (b) 的影响

Fig.4 Effect of depressant dosage on Fe grade (a) and flotation recovery (b) of iron concentrate

剂在试验用量范围内,对铁精矿 Fe 品位没有显著影响,Fe 品位保持在 66% 以上,石英与赤铁矿分离效果较好,与单矿物浮选揭示的规律一致.图 4(b) 试验结果表明,取代度较高的 HCMS 和 HPS 两种淀粉作为抑制剂,铁精矿 Fe 回收率远低于其他 3 种抑制剂,验证了单矿物浮选试验结果,变性淀粉较高的取代度降低了其作为赤铁矿抑制剂的抑制能力.两种较低取代度的变性淀粉中,LCMS 用量对反浮选铁精矿的指标影

响规律与原淀粉基本一致;LPS 表现出了良好的选择性抑制效果,在试验用量范围内铁精矿 Fe 品位大于 66%,Fe 回收率仅有较小幅度的降低.

2.3 Zeta 电位测定

为了考察 5 种抑制剂在赤铁矿和石英表面吸附的差异,对不同用量抑制剂作用后的赤铁矿和石英颗粒的 Zeta 电位进行了测定.图 5 为不同抑制剂用量对赤铁矿和石英 Zeta 电位的影响.

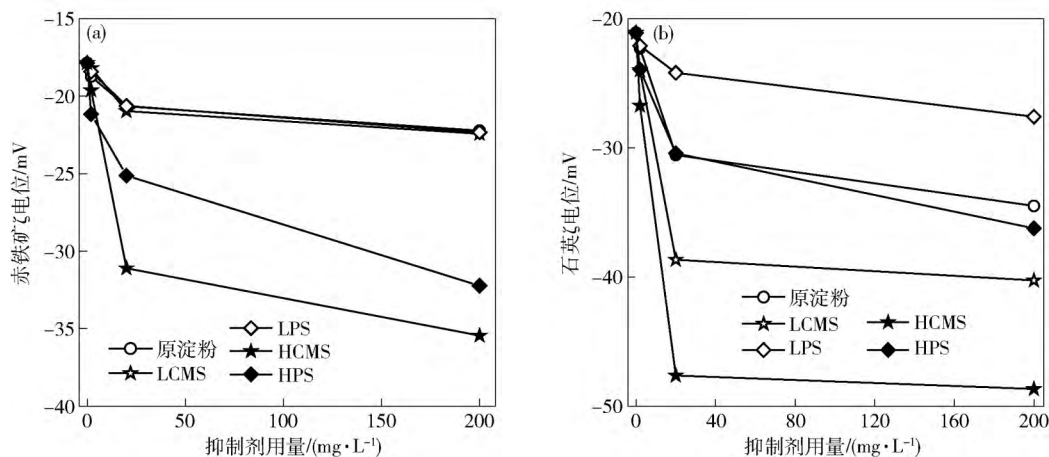


图 5 抑制剂用量对赤铁矿 (a) 和石英 (b) 的 ζ 电位影响

Fig. 5 Effect of dosage of depressants on the ζ potential of hematite (a) and quartz (b)

如图 5(a) 所示,原淀粉、LCMS 和 LPS 3 种抑制剂用量对赤铁矿的 Zeta 电位值影响一致,有较小幅度的降低,从 -17.80 降至 -22.00 mV; HCMS 和 HPS 两种抑制剂用量对赤铁矿的 Zeta 电位值影响较大,从 -17.80 分别降至 -35.44 和 -32.23 mV. Zeta 电位数据变化表明,低取代度的变性淀粉对赤铁矿表面 Zeta 电位影响与原淀粉相似;高取代度的变性淀粉可使赤铁矿表面 Zeta 电位有较大幅度的降低.高取代度变性淀粉使赤铁矿表面 Zeta 电位的负值增大,以十二胺阳离子捕收剂浮选时,较高的电负性可以增强十二胺与矿物表面的静电作用,解释了高取代度变性淀粉对赤铁矿抑制能力减弱的原因.图 5(b) 试验结果表明,5 种抑制剂均能够降低石英的 Zeta 电位,其降低的顺序为: LPS < 原淀粉 < HPS < LCMS < HCMS. 由于磷酸酯淀粉没有苛化,药剂溶液的 pH 较原淀粉和羧甲基淀粉剂溶液低,所以添加磷酸酯淀粉后,石英的 Zeta 电位高于原淀粉和羧甲基淀粉.对于用量为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的磷酸酯淀粉, LPS 作用后石英的 Zeta 电位为 -27.60 mV; HPS 作用后石英的 Zeta 电位为 -36.23 mV; 磷酸酯取代度从 0.0065 增加到 0.055,使石英的 Zeta 电位降低了 8.63 mV. 对于用量为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的羧甲基淀粉, LCMS 作用后石英的 Zeta 电位为 -40.27 mV; HCMS 作用后石英的 Zeta 电位为 -48.67 mV; 羧甲基淀粉取代度从 0.026 增加到 0.21,使石英的 Zeta 电位降低了 8.40 mV. 从 Zeta 电位数据的变化可知,随

着取代度的提高,对于同一基团取代的变性淀粉,与石英作用后,可使石英表面的 Zeta 电位负值增加.浮选采用十二胺阳离子捕收剂时,变性淀粉作为抑制剂,对十二胺与矿物表面的静电作用产生了有利的影响,对高取代度变性淀粉不抑制石英做出了合理的解释.

2.4 十二胺与淀粉和变性淀粉的作用分析

淀粉以及变性淀粉与赤铁矿和石英作用后,两种矿物的 Zeta 电位都发生了变化,说明药剂和矿物发生了相互作用,药剂吸附在矿物表面.图 6 为原淀粉、羧甲基淀粉和磷酸酯淀粉的化学结构式.

赤铁矿和石英浮选时,确定的十二胺用量为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,即 $2.7 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,形成胺沉淀的临界 pH 值为 9.5.浮选矿浆的 pH 小于 9.5,十二胺在矿浆中主要的存在形式为 RNH_3^+ ,官能团荷正电.

原淀粉的 $-\text{OH}$ 为醇羟基,很难电离,电离常数小于 10^{-14} ,表现为电中性.原淀粉吸附在矿物表面后,对矿物表面的 Zeta 电位仅有微弱的影响,这与电离常数有关.其伸展向溶液中的羟基与十二胺不发生静电作用,表现出了较强的抑制性能.

一元羧酸的电离常数一般为 $1 \times 10^{-5} \sim 1.86 \times 10^{-5}$,当氢原子电离以后,氧原子荷负电.羧甲基淀粉吸附在矿物表面后,其伸展向溶液中羧基的氢原子部分发生电离,成为荷负电的羧酸根离子,增加了矿物表面 Zeta 电位的负值.取代度较高时,伸展向溶液的羧酸根离子数量增加,易与荷正电的十二胺发生静电作

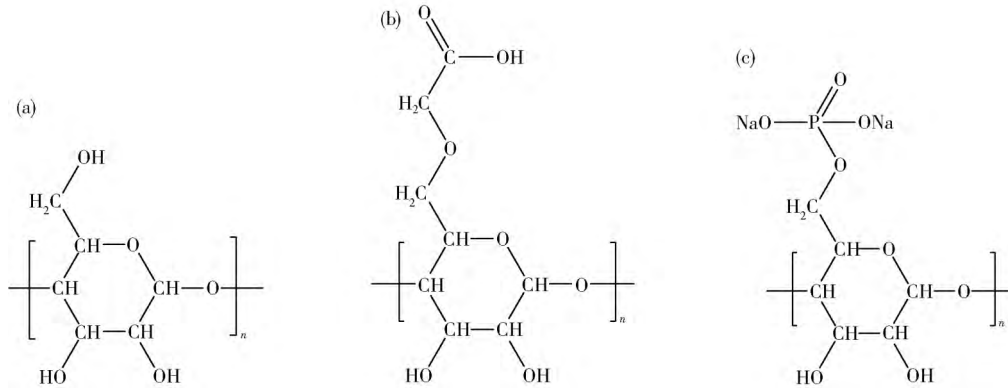


图 6 化学结构式. (a) 原淀粉; (b) 羧甲基淀粉; (c) 磷酸酯淀粉

Fig. 6 Chemical structural formula: (a) cassava starch; (b) carboxymethyl starch; (c) phosphate ester starch

用,使其吸附于矿物表面,减弱了羧甲基淀粉的抑制能力。

磷酸酯淀粉的取代基团为 $-\text{Na}_2\text{PO}_3$,在矿浆中 Na^+ 离子完全离解,生成荷负电的磷酸根离子。磷酸酯淀粉吸附在矿物表面后,其伸展向溶液中的磷酸根离子基团全部带负电,使矿物表面的 Zeta 电位降低。与羧甲基淀粉相比,更低取代度的磷酸酯淀粉即表现出抑制能力减弱的现象。这是由于伸向溶液的磷酸根离子全部荷负电,十二胺与磷酸根通过静电作用作吸附与矿物表面。

羧甲基淀粉和磷酸酯淀粉属于两种典型的阴离子变性淀粉,对于较高取代度的阴离子变性淀粉,在水溶液中取代基团荷负电,采用阳离子捕收剂浮选时,捕收剂与取代基团之间存在较强的静电作用,使捕收剂通过淀粉连接吸附于矿物表面,减弱了变性淀粉的抑制能力。

3 结论

(1) 以十二胺作捕收剂时,低取代度的磷酸酯淀粉对赤铁矿和石英的可浮性差异最大。

(2) 变性淀粉和原淀粉均可吸附于赤铁矿和石英表面,高取代度变性淀粉使矿物表面 Zeta 电位降低更多;由于取代基团在水溶液中荷负电,采用阳离子捕收剂浮选时,伸展向溶液的取代基团与捕收剂通过静电作用,使捕收剂吸附于矿物表面,降低了变性淀粉的抑制能力。

(3) 较低取代度的磷酸酯淀粉,在赤铁矿阳离子反浮选脱硅中可作为较高选择性的抑制剂。

参 考 文 献

[1] Yu Y F. Iron ore resource dependence. *China Economy Information*, 2013(15): 20
(余永富. 打破铁矿石资源依赖症. 中国经济与信息化, 2013(15): 20)

[2] Yu Y F, Chen W, Mai X Y. To realize energy saving emission re-

duction and efficiency increasing by production of further pure iron concentration. *Conserv Utiliz Miner Res*, 2009(1): 13

(余永富,陈雯,麦笑宇. 提高铁精矿质量实现高炉节能减排增效. 矿产保护与利用, 2009(1): 13)

[3] Liu J T, Dai S J, Yang S Y, et al. Application of microorganism depressor in reverse flotation of hematite ore for removal of silicate. *Mining R & D*, 2013, 33(5): 25
(刘炯天,代淑娟,杨树勇,等. 微生物抑制剂在赤铁矿反浮选脱硅中的应用. 矿业研究与开发, 2013, 33(5): 25)

[4] Yin W Z, Ding Y Z. *New Technology and Equipment for Iron Ore Mineral Processing*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008
(印万忠,丁亚卓. 铁矿选矿新技术与新设备. 北京: 冶金工业出版社, 2008)

[5] Wang Y, Tang M. Development of starch application and investigation on mechanism between starch and oxidized iron ore. *Multi-purpose Utilization Mineral Resour*, 2015(5): 17
(王烨,唐敏. 淀粉与氧化铁矿物的应用及其作用机理的研究进展. 矿产综合利用, 2015(5): 17)

[6] Yin M S, Yang J L, Ren A J. Research on the inhibition performance of phosphate starch on hematite. *Nonferrous Met Miner Process Sect*, 2013(2): 64
(尹明水,杨久流,任爱军. 磷酸酯淀粉对赤铁矿抑制性能研究. 有色金属(选矿部分), 2013(2): 64)

[7] Quast K. Literature review on the use of natural products in the flotation of iron oxide ores. *Miner Eng*, 2017, 108: 12

[8] Ma M. The significance of dosing sequence in the flocculation of hematite. *Chem Eng Sci*, 2012, 73: 51

[9] Wang G J, Sun W. Study on depression effect of several modified starches on hematite and quartz. *Mining R D*, 2013, 33(5): 35
(汪桂杰,孙伟. 几种改性淀粉对赤铁矿和石英抑制效果的研究. 矿业研究与开发, 2013, 33(5): 35)

[10] Shrimali K, Miller J D. Polysaccharide depressants for the reverse flotation of iron ore. *Trans Indian Inst Met*, 2016, 69(1): 83

[11] Qiu X H, Sun C Y, Yu Y. Research on adsorption of phosphate starch on chalcopyrite and galena surface. *Nonferrous Met Mineral Process Sect*, 2014(3): 86
(邱仙辉,孙传尧,于洋. 磷酸酯淀粉在黄铜矿及方铅矿表面吸附研究. 有色金属(选矿部分), 2014(3): 86)

[12] Li H P, Zhang S S, Jiang H, et al. Effect of degree of substitu-

- tion of carboxymethyl starch on diaspore depression in reverse flotation. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2011, 21(8): 1868
- [13] Xu Q J. *Molecular Dynamics Simulations of the Adsorption of Starch on Diaspore (010) Surface* [Dissertation]. Changsha: Central South University, 2013
(徐前进. 淀粉在一水硬铝石(010)面吸附的分子动力学模拟[学位论文]. 长沙: 中南大学, 2013)
- [14] Zhang Y P. *Manufacture and Application of Modified Starch*. 2nd Ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2007
(张燕萍. 变性淀粉制造与应用. 2版. 北京: 化学工业出版社, 2007)
- [15] Zhang X R, Zheng G B, Ai J, et al. First-principles of depressing mechanism of starch in reverse-flotation of hematite. *Chin J Nonferrous Met*, 2016, 26(2): 465
(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. 中国有色金属学报, 2016, 26(2): 465)
- [16] Souvi S M O, Badawi M, Paul J F, et al. A DFT study of the hematite surface state in the presence of H₂, H₂O and O₂. *Surf Sci*, 2013, 610: 7
- [17] Sun C Y, Yin W Z. *Flotation Mechanism of Silicate Mineral*. Beijing: Science Press, 2001
(孙传尧, 印万忠. 硅酸盐矿物浮选原理. 北京: 科学出版社, 2001)
- [18] Liu R H. *Research on Mechanism and Technology of Different Starches as Hematite Depressant* [Dissertation]. Changsha: Central South University, 2012
(刘若华. 不同淀粉对赤铁矿抑制机理及工艺研究[学位论文]. 长沙: 中南大学, 2012)