



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102443071 B

(45) 授权公告日 2015. 10. 14

(21) 申请号 201110362410. 7

(22) 申请日 2011. 11. 16

(73) 专利权人 广西大学

地址 530004 广西壮族自治区南宁市大学东  
路 100 号广西大学化学化工学院

专利权人 广西农垦明阳生化集团股份有限  
公司

(72) 发明人 张友全 谢新玲 刘洁 玉琼广  
梁露峰 刘绍秀

(74) 专利代理机构 广西南宁汇博专利代理有限  
公司 45114

代理人 邓晓安

(51) Int. Cl.

C08B 31/18(2006. 01)

C08B 31/16(2006. 01)

B03D 1/016(2006. 01)

B03D 101/06(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101759880 A, 2010. 06. 30, 全文 .

CN 101875701 A, 2010. 11. 03, 全文 .

CN 1644521 A, 2005. 07. 27, 全文 .

CN 1931437 A, 2007. 03. 21, 全文 .

US 5049612 A, 1991. 09. 17, 全文 .

张友全, 等. 两性变性淀粉的制备及应

用. 《郑州工程学院学报》. 2001, 第 22 卷 (第 4 期), 全文 .

审查员 黄越

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

赤铁矿反浮选抑制剂复合变性淀粉及其制备  
方法

(57) 摘要

本发明公开了一种赤铁矿反浮选抑制剂复合  
变性淀粉及其制备方法, 其产品由原料淀粉, 次氯  
酸钠为氧化剂, 亚硫酸钠和亚硝酸钠为酯化剂,  
3-氯-2-羟丙基三甲基季铵盐为阳离子化试剂,  
苛性碱为催化剂和水制成, 其配比按重量份数计  
为: 原料淀粉 100 份, 次氯酸钠 0.5~10 份, 亚硫酸  
钠 1.2~7.0 份, 亚硝酸钠 0.2~1.2 份, 3-氯-2-羟  
丙基三甲基季铵盐 0.5~3.5 份, 苛性碱 3.0~7.0  
份, 水 25~40 份。产品复合变性淀粉包含羧酸根、  
磺酸根阴离子和季铵基阳离子, 具有冷水可溶, 低  
粘度, 可增加赤铁精矿的产率和改善铁精矿浆的  
过滤条件等优点。

B

CN

CN 102443071 B

1. 一种赤铁矿反浮选抑制剂复合变性淀粉，其特征在于：由淀粉为原料，次氯酸钠为氧化剂，亚硫酸钠和亚硝酸钠为酯化剂，3-氯-2-羟丙基三甲基季铵盐为阳离子化试剂，苛性碱为催化剂和水制成，其配比按重量份数计为：原料淀粉 100 份，次氯酸钠 0.5~10 份，亚硫酸钠 1.2~7.0 份，亚硝酸钠 0.2~1.2 份，3-氯-2-羟丙基三甲基季铵盐 0.5~3.5 份，苛性碱 3.0~7.0 份，水 25~40 份；

其制备方法包括如下步骤：

(1) 物料混合：将淀粉 100 份，次氯酸钠 0.5~10 份，亚硫酸钠 1.2~7.0 份，亚硝酸钠 0.2~1.2 份，3-氯-2-羟丙基三甲基季铵盐 0.5~3.5 份，苛性碱 3.0~7.0 份和水 25~40 份加入混合器，搅拌混合 1~3 小时；

(2) 挤压反应：采用双螺杆挤压机对混合后的物料进行挤压反应 2~10 分钟，反应包括氧化、酯化和醚化反应；

(3) 后处理：将反应后的产物冷却至室温，粉碎，通过 100 目筛，即得到产品。

2. 根据权利要求 1 所述的赤铁矿反浮选抑制剂复合变性淀粉，其特征在于：所述淀粉选自木薯淀粉和玉米淀粉中任意一种。

3. 根据权利要求 1 所述的赤铁矿反浮选抑制剂复合变性淀粉，其特征在于：所述苛性碱选自氢氧化钠和氢氧化钾中任意一种。

4. 根据权利要求 1 所述的赤铁矿反浮选抑制剂复合变性淀粉，其特征在于：产品包含羧酸根、磺酸根阴离子和季铵基阳离子。

5. 根据权利要求 1 所述的赤铁矿反浮选抑制剂复合变性淀粉，其特征在于：产品的 -COOH 质量百分率为 0.012%~0.3%，S 的质量百分率为 0.18%~2.0%，N 的质量百分率为 0.02%~0.25%。

6. 根据权利要求 1 所述的赤铁矿反浮选抑制剂复合变性淀粉，其特征在于：产品冷水可溶，在质量百分比为 6%，温度 95℃ 条件下粘度为 5~35mPa · s。

7. 根据权利要求 1 所述的赤铁矿反浮选抑制剂复合变性淀粉，其特征在于：所述混合器搅拌的转速为 50~200 r/min。

8. 根据权利要求 1 所述的赤铁矿反浮选抑制剂复合变性淀粉，其特征在于所述双螺杆挤压机的工作参数为：螺杆长径比 25，双螺杆的压缩比 3.0，螺杆转速 50~250 r/min，前段温度为 50~80℃，中段温度为 130~170℃，尾段温度为 190~240℃，挤出口正向压力 2.0~3.5MPa。

## 赤铁矿反浮选抑制剂复合变性淀粉及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于选矿工程中反浮选药剂制备技术领域，尤其涉及赤铁矿反浮选抑制剂复合变性淀粉及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 赤铁矿是在氧化条件下形成的一种氧化型矿，它主要赋存于沉积型、风化淋滤型及部分受变质沉积型、与火山-侵入活动有关铁矿中。我国赤铁矿的储量现已探明约占全国铁矿总储量的 18.1%，具有贫、杂、细，伴生矿比例高等特点。据统计，我国赤铁矿石平均品位 31.27%，与澳大利亚、巴西进口矿比较，我国铁精矿质量尚有明显差距。例如，澳大利亚多为赤铁富矿，粉矿品位 62%、块矿品位 64%， $\text{SiO}_2$  含量 3%~4%；巴西也主要是赤铁富矿，矿品位 65%~66%、块矿品位 66%~67%， $\text{SiO}_2$  含量 1%~2%。因此，进一步提高铁矿品位、降低杂质含量，依然是我国选矿工作者面临的重要任务。从提高铁精矿质量角度看，阴离子反浮选工艺起到了巨大的作用。鞍钢齐大山铁矿为我国最大的铁选矿厂，年处理原矿品位为 29% 的赤铁矿 800 万吨，2001 年前采用重-磁-正浮选工艺，精矿品位达 63%，而 2002 年后改用重-磁-反浮选工艺，精矿品位达到 67.4% 以上。

[0003] 在赤铁矿反浮选工艺中，玉米淀粉是氧化铁矿的典型抑制剂。普通淀粉抑制赤铁矿的基本原理是：淀粉在赤铁矿表面吸附后，淀粉本身存在的许多亲水性官能团在赤铁矿物表面形成亲水层，可减弱捕收剂与赤铁矿粒的表面作用力，阻隔赤铁矿粒与浮选气泡结合，降低赤铁矿的可浮性，从而对赤铁矿产生抑制作用。然而，在赤铁矿物与脉石矿物之间，两者的表面物理和化学性质有一定的差异，但也具有一些相似的特点，因此，在用普通淀粉作为抑制剂时，其抑制选择性受到一定限制。

[0004] 为了提高淀粉抑制剂的选择性，有研究者曾提出采用改性的变性淀粉作为赤铁矿的抑制剂。还有研究表明，当用阳离子淀粉作为赤铁矿抑制剂时，在 pH=7~11 范围内，石英等脉石比赤铁矿带有更多的负电荷，阳离子淀粉在石英矿物表面的吸附是赤铁矿的 3 倍，而阴离子淀粉在赤铁矿上的吸附比在石英上大得多。因此，在反浮选工艺中，选用阴离子淀粉可有效提高抑制剂的选择性。如，专利申请号 200610124741.6 公开了一种鲕状高磷赤铁矿的选矿方法，采用磺化淀粉抑制鲕状高磷赤铁矿，通过反浮选将磷、硅等杂质除去，获得铁品位 63% 以上、铁回收率大于 75% 的铁精矿。

[0005] 然而，在使用磺酸根或羧酸根等阴离子淀粉作为抑制剂时，依然存在以下问题：(1) 淀粉粘度高，导致蒸煮操作和管道输送困难；(2) 浮选体系中含有一些钙、镁、铁等杂阳离子，对淀粉中的阴离子有一定“中和”作用，降低了阴离子淀粉的使用效果；(3) 随着铁矿细磨程度越来越高，加上矿浆本身具有较高的黏度，铁精矿过滤困难依然难以解决。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的是解决上述技术中的不足，提供一种赤铁矿反浮选抑制剂复合变性淀粉及其制备方法，该复合变性淀粉冷水可溶，低粘度，可增加赤铁精矿的产率和改善铁精

矿浆的过滤条件。

[0007] 为了实现上述目的,本发明采用的技术方案是:

[0008] 一种赤铁矿反浮选抑制剂复合变性淀粉,由淀粉为原料,次氯酸钠为氧化剂,亚硫酸钠和亚硝酸钠为酯化剂,3-氯-2-羟丙基三甲基季铵盐为阳离子化试剂,苛性碱为催化剂和水制成,其配比按重量份数计为:原料淀粉100份,次氯酸钠0.5~10份,亚硫酸钠1.2~7.0份,亚硝酸钠0.2~1.2份,3-氯-2-羟丙基三甲基季铵盐0.5~3.5份,苛性碱3.0~7.0份,水25~40份。

[0009] 所述淀粉选自木薯淀粉和玉米淀粉中任意一种。

[0010] 所述苛性碱选自氢氧化钠和氢氧化钾中任意一种。

[0011] 一种赤铁矿反浮选抑制剂复合变性淀粉的制备方法,包括如下步骤:

[0012] (1) 物料混合:将淀粉100份,次氯酸钠0.5~10份,亚硫酸钠1.2~7.0份,亚硝酸钠0.2~1.2份,3-氯-2-羟丙基三甲基季铵盐0.5~3.5份,苛性碱3.0~7.0份和水25~40份加入混合器,搅拌混合1~3小时;

[0013] (2) 挤压反应:采用双螺杆挤压机对混合后的物料进行挤压反应2~10分钟,反应包括氧化、酯化和醚化反应;

[0014] (3) 后处理:将反应后的产物冷却至室温,粉碎,通过100目筛,即得到产品。

[0015] 所述混合器搅拌的转速为50~200r/min。

[0016] 所述双螺杆挤压机的工作参数为:螺杆长径比25,双螺杆的压缩比3.0,螺杆转速50~250r/min,前段温度为50~80℃,中段温度为130~170℃,尾段温度为190~240℃,挤出口正向压力2.0~3.5MPa。

[0017] 其产品复合变性淀粉呈白色或微黄色粉末状,包含羧酸根、磺酸根阴离子和季铵基阳离子,冷水可溶,粘度为5~35mPa.s(6%,95℃),羧基(-COOH)质量百分率为0.012%~0.3%,硫(S)的质量百分率为0.18%~2.0%,氮(N)的质量百分率为0.02%~0.25%。

[0018] 与现有技术相比,本发明的有益效果如下:

[0019] 本发明通过挤压技术,经一步反应制备一种冷水可溶,低粘度,含有羧酸根、磺酸根阴离子基团和季铵基阳离子基团的复合变性淀粉,该产品具有以下特点:

[0020] (1) 排斥矿浆中的钙、铁等杂阳离子,保护羧酸根、磺酸根阴离子基团,有选择性地吸附赤铁矿石;

[0021] (2) 对极细赤铁矿石能起到絮聚作用,可增加赤铁精矿的产率和改善铁精矿浆的过滤条件;

[0022] (3) 冷水可溶,粘度低,使用时免除了蒸煮工序,管道流动性好,解决了堵塞管道的问题。

[0023] 该产品即适用于阴离子捕收剂反浮选工艺,也适用于阳离子捕收剂反浮选工艺。

## 具体实施方式

[0024] 下面结合实施例对本发明作进一步详细的描述,但本发明的实施方式并不局限于实施例表示的范围。

[0025] 实施例1

[0026] 取木薯淀粉100份,次氯酸钠0.5份,亚硫酸钠1.2份,亚硝酸钠0.2份,

3-氯-2-羟丙基三甲基季铵盐 0.5 份,水 25 份,氢氧化钠 3 份,加入混合器,搅拌混合 1 小时,控制挤压膨化前段温度为 50℃,中段温度为 130℃,尾段温度为 190℃,将以上混合均匀的物料喂入挤压机以螺杆转速 250 r/min 挤压反应 2 分钟。

[0027] 本实施例获得的产品羧基(-COOH)质量百分率为 0.01%,硫(S)的质量百分率为 0.25%,氮(N)的质量百分率为 0.026%,粘度为 22mPa•s(6%,95℃),冷水可溶的复合变性淀粉产品。该产品作为赤铁矿抑制剂在添加量为 0.8kg/t,对经重-磁分选后铁品位为 43.5% 的赤铁矿,在石灰活化后,采用油酸脂肪酸作为捕收剂对赤铁矿开路反浮选,获得铁品位为 67.8%、回收率为 83.5% 的铁精矿。

#### [0028] 实施例 2

[0029] 取玉米淀粉 100 份,次氯酸钠 3.0 份,亚硫酸钠 5.5 份,亚硝酸钠 1.0 份,3-氯-2-羟丙基三甲基季铵盐 0.8 份,水 25 份,氢氧化钾 6 份,在混合器中混合 2 小时,控制挤压膨化前段温度为 70℃,中段温度为 155℃,尾段温度为 220℃,将以上混合均匀的物料喂入挤压机以螺杆转速 125 r/min 挤压反应 5 分钟。

[0030] 本实施例获得的产品羧基(-COOH)质量百分率为 0.024%,硫(S)的质量百分率为 0.91%,氮(N)的质量百分率为 0.052%,粘度为 13mPa•s(6%,95℃),冷水可溶的复合变性淀粉产品。该产品作为赤铁矿抑制剂在添加量为 0.8kg/t,对经重-磁分选后铁品位为 43.5% 的赤铁矿,在石灰活化后,采用油酸脂肪酸作为捕收剂对赤铁矿开路反浮选,获得铁品位 >68.6%、回收率 >86.5% 的铁精矿。

#### [0031] 实施例 3

[0032] 取木薯淀粉 100 份,次氯酸钠 10 份,亚硫酸钠 7.0 份,亚硝酸钠 1.2 份,3-氯-2-羟丙基三甲基季铵盐 3.5 份,水 40 份,氢氧化钠 3.5 份,加入混合器,搅拌混合 3 小时,控制挤压膨化前段温度为 80℃,中段温度为 170℃,尾段温度为 240℃,将以上混合均匀的物料喂入挤压机以螺杆转速 50 r/min 挤压反应 10 分钟。

[0033] 本实施例获得的产品羧基(-COOH)质量百分率为 0.17%,硫(S)的质量百分率为 1.35%,氮(N)的质量百分率为 0.175%,粘度为 8 mPa•s(6%,95℃),冷水可溶的复合变性淀粉产品。该产品作为赤铁矿抑制剂在添加量为 0.8kg/t,对经重-磁分选后铁品位为 43.5% 的赤铁矿,在石灰活化后,采用油酸脂肪酸作为捕收剂对赤铁矿开路反浮选,获得铁品位为 68.3%、回收率为 85.5% 的铁精矿。