

我国钛铁矿矿石浮选药剂研究进展

余攀¹, 丁湛¹, 李春龙², 柏少军^{1,2*}, 文书明^{1,2}

1. 昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南 昆明 650093

2. 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: TD952.7 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2020)02-0082-06

DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2019.08.002

摘要 我国钛铁矿资源总量庞大,随着钛铁矿矿石性质的变化,钛铁矿矿石选矿难度增加,传统的浮选药剂已不能满足生产要求。近些年来,研究大多致力于传统药剂的组合和浮选新药剂的研发。传统单一类捕收剂浮选效果不显著,组合捕收剂的开发使用成为研究方向。抑制剂是通过降低矿物表面电位来减弱矿物间异相凝聚作用,以及选择性吸附于脉石矿物表面从而阻碍捕收剂的吸附。活化剂是通过提高钛铁矿表面活性位点或组分的相对含量而起到活化作用。主要综述了脂肪酸、膦酸、肼酸和羧酸类等捕收剂,水玻璃、草酸、羧甲基纤维素等抑制剂和铅离子、铜离子以及硫酸等活化剂。运用 XPS、FTIR 和 DFT 等检测分析手段,可研究官能团在矿物表面的作用方式,为新型药剂的研发和优化指明方向。

关键词 钛铁矿;浮选药剂;捕收剂;活化;微波辐照

引言

钛属于战略金属元素,金属钛及钛合金无毒无磁性、耐高温,且具有硬度高、抗拉强度高、密度小和抗腐蚀性等功能特性,已广泛应用于航天航空、船舶、医药、材料等领域^[1]。我国钛铁矿储量居世界第二位,约占世界总储量的26%,其中97%赋存于原生钒钛磁铁矿石中, TiO₂ 品位低且矿石性质复杂,选冶难度大^[2]。我国钛资源的90%以上赋存在钛铁矿中,因此钛铁矿的选矿研究对于我国钛资源的开发利用具有重要意义^[1]。

选别原生钛铁矿矿石的方法为:粗粒级为重选一电选,细粒级为强磁选—浮选。随着矿山深部开采,矿石特点趋于贫、细、杂,为达到铁精矿质量要求,需对入选原料进行细磨,产生大量的微细粒级矿粒作为矿泥被脱除,直接导致钛的回收率低下。因此,浮选对于微细粒钛铁矿的回收显得尤其关键^[3]。

钛铁矿浮选发展的关键在于开发新型捕收剂与改进现有浮选工艺。近来,关于钛铁矿选矿的研究主要从两个方面展开:一是研制选择性和活性更好的浮选药剂,或使用组合捕收剂来提高捕收性能;二是对现有浮选工艺进行创新,以期强化对微细粒钛铁矿的选别^[3]。本文将从浮选药剂方面综述钛铁矿的选矿研究

进展。

1 钛铁矿性质

钛铁矿的化学式为 FeTiO₃,理论含 TiO₂ 52.64%,是工业上提取钛和二氧化钛的主要原料。Fe-Mg 和 Fe-Mn 间常可形成完全类质同象代替,形成含镁锰钛铁矿、镁钛矿及红钛镁矿。钛铁矿属三方晶系,晶体常呈板状,集合体呈块状或粒状。其晶体结构与刚玉相似,即 O²⁻ 作六方最紧密堆积,堆积层垂直于三次轴, Fe²⁺ 和 Ti⁴⁺ 交替充填由 O²⁻ 形成的 2/3 八面体空隙数。钛铁矿为钢灰至铁黑色,条痕黑色至褐红色,金属—半金属光泽,具有弱磁性和弱导电性,无解理,仅有时出现 {0001} 或 {1011} 裂开^[4-5]。

攀枝花钛铁矿属于高钙镁钛铁矿,除 Ti 和 Fe 之外,还含有 Ca、Mg、Al、Si、V 和 Mn 等多种杂质组分,其中部分 Ca、Al 和 Si 以微细粒状辉石形式包裹于钛铁矿中,形成包含结构。大部分的 Ca²⁺、Mg²⁺、Mn²⁺ 或 Al³⁺、V⁵⁺ 以类质同象的方式分别置换钛铁矿中的 Fe²⁺ 和 Ti⁴⁺^[5]。

钛铁矿与钛辉石表面元素分布具有一定相似性,钛铁矿和钛辉石表面均分布有 Ti、Fe、Ca 和 Mg 等可以与捕收剂作用的活性位点,会让捕收剂在二者表面吸附的选择性降低,造成分选困难;同时,各元素的相对

收稿日期:2019-10-25

基金项目:国家自然科学基金地区基金项目(51664027)

作者简介:余攀(1994—),男,硕士研究生,研究方向为浮选理论与资源综合利用,E-mail:kustyup@126.com。

通信作者:柏少军(1983—),男,副教授,硕士研究生导师,E-mail:baishaojun830829@126.com。

含量具有一定的差异性, Ti 和 Fe 在钛铁矿表面的相对含量高于 Ca 和 Mg, 而钛辉石表面则与此相反, 在浮选过程中需强化捕收剂与 Ti 和 Fe 作用, 抑制其与 Ca 和 Mg 的作用^[5]。

2 浮选调整剂及其作用机理

调整剂的作用是改变矿物表面性质, 或调整介质条件以利于浮选。钛铁矿浮选常用调整剂包括 pH 调整剂、活化剂和抑制剂。近些年, 选矿科研工作者对微细粒钛铁矿浮选技术展开研究, 在浮选调整剂方面, 尤其是活化剂和抑制剂方面不断取得进展。

2.1 pH 调整剂

矿浆 pH 值是影响矿物表面电性和药剂分子活性的主要因素, 钛铁矿浮选通常用硫酸调节 pH。徐翔等^[6]研究结果显示, pH 为 4.5 ~ 5.5 是钛铁矿的最佳浮选区间, 在此区间内钛铁矿上浮速率最快和累计回收率最高。周建国等^[7]在研究攀枝花微细粒钛铁矿的浮选回收时, 浮选作业矿浆 pH 为 4.5 ~ 5.5, 硫酸用于调节矿浆酸碱度以及清洗矿物表面的矿泥和氧化膜。魏民等^[8]研究发现在 pH 为 5.5 ~ 9.0 时, 捕收剂 TAO 对钛铁矿有较好选择性, 其中 pH 8.0 ~ 9.0 时的选择性最佳。

张国范等^[9]研究发现在弱酸性条件下, 钛铁矿表面以 Fe^{3+} 和油酸根离子的化学吸附为主, 钛辉石表面以 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和油酸根离子的化学作用为主; 在弱碱性条件下, 钛铁矿表面主要活性吸附点为 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} , 但以油酸根与 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 的化学作用为主, 钛辉石表面也是以油酸根和 Ca^{2+} 及 Mg^{2+} 作用为主, 故宜在酸性条件下分选这两种矿物。

比较油酸钠在不同 pH 条件下与钛铁矿和钛辉石的作用, 不难发现矿浆酸碱度的强弱, 直接影响到钛铁矿表面的活性位点与捕收剂的作用。

2.2 抑制剂

随着我国钛铁矿资源贫、细、杂化特征日益突出, 单依靠现有的浮选捕收剂还不能有效分离出目的矿物, 有时对脉石的抑制也很重要。目前, 钛铁矿浮选用的抑制剂主要有水玻璃、草酸、羧甲基纤维素、六偏磷酸钠和氟硅酸钠等。

邓传宏等^[10]研究证实, 钛铁矿与钛辉石具有相似的浮选行为。在弱酸性环境中, 钛铁矿表面荷正电, 钛辉石表面荷负电, 在静电引力下二者发生凝聚让分离难度加大。水玻璃可使钛铁矿表面转为负电位, 从而削弱异相凝聚对选别产生的影响; 水玻璃对钛铁矿表面吸附较弱, 而对钛辉石表面呈化学吸附, 这就有碍于油酸根在钛辉石表面上吸附, 因而表现出良好的分散性及选择性抑制效果。戴新宇^[11]采用 F_{908} 捕收剂富集

攀枝花细粒钛铁矿, 研究表明, 用草酸和 SSB 作调整剂既能有效抑制脉石, 又能让矿浆 pH 维持在弱酸性或近中性区间内, 最终获得良好的选钛指标。

魏志聪等^[12]发现 CMC(羧甲基纤维素)对钛铁矿及钛辉石均产生强烈抑制作用, CMC 降低了钛铁矿和钛辉石的表面 Zeta 电位。由于存在竞争吸附, CMC 在钛辉石表面的吸附量远远高于钛铁矿表面的吸附量, 因此浮选时加入 CMC 能有效分离钛铁矿和钛辉石。

综上, 水玻璃和 CMC 的抑制机理主要是通过降低矿物表面电位减弱不同矿物间的异相凝聚作用, 以及选择性吸附在脉石矿物表面上, 阻碍捕收剂对脉石的吸附而达到抑制目的。

3 浮选活化剂及其作用机理

钛铁矿被公认是一种难选矿物, 其表面富含钛和铁的金属活性位点。钛铁矿浮选溶液化学研究表明, 在酸性条件下, 钛铁矿表面的主要活性位点为钛及钛的羟基化合物; 在弱酸及碱性条件下, 钛铁矿表面的主要活性位点为铁及铁的羟基化合物。为了增强钛铁矿的可浮性, 目前主要通过引入外来离子和表面氧化改性两种方式来实现钛铁矿的活化浮选^[1]。

3.1 金属离子活化剂

利用金属离子如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 等来活化目的矿物的方法在浮选领域已被广泛运用, 目前应用较广的活化剂是硝酸铅, 近年来也有用铜离子活化钛铁矿的研究报道。

Chen Pan 等^[13-14]对铅离子活化钛铁矿的机理展开深入研究, 结果表明 Pb^{2+} 在钛铁矿表面的吸附是一个化学控制过程。铅离子及其羟基化合物与钛铁矿表面的羟基铁发生化学反应, 形成 $\text{Fe}-\text{O}-\text{Pb}$ 复合物, 而且还生成了疏水的油酸铅。此外, 铅离子在钛铁矿表面的吸附提高了钛铁矿表面铁和钛活性质点的相对含量, 强化了油酸根对钛铁矿的捕收。

范先锋等^[15]对挪威某原生钛铁矿展开研究, 他在浮选时加入了 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 使得钛铁矿的回收率得到大幅提升。表面电位研究表明, Pb^{2+} 特性吸附于钛铁矿表面双电层中, 促进了油酸根在其表面的附着; 而 Pb^{2+} 在石英表面是静电吸附, 无法促使油酸根在其表面附着。

余德文等^[16-17]对攀枝花原生细粒钛铁矿进行无抑制活化浮选, 结果表明, 硫酸不仅调节了 pH, 还活化了钛铁矿。 SO_4^{2-} 和 HSO_4^- 在钛铁矿表面的特效吸附, 对钛铁矿表面 ζ 电位产生影响, 不利于捕收剂的附着。但是, 硫酸将钛铁矿表面的 Fe^{2+} 氧化, 加强了 RCOO^- 与钛铁矿表面 Fe^{3+} 的键合力, 有利于捕收剂吸附在钛铁矿表面上。此外, Pb^{2+} 选择性吸附使钛铁矿表面电位升高, 强化了对阴离子捕收剂的吸附。

Li 等^[18]研究 Cu^{2+} 活化钛铁矿的机理,发现 Cu^{2+} 改性是通过离子交换、氢氧化物沉淀和氧化还原反应进行的。铜离子表面改性后,钛铁矿表面的 Fe^{2+} 被溶液中的 Cu^{2+} 取代并生成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$,还生成了氧化还原产物 Cu^+ 和 Fe^{3+} ,使钛铁矿表面活性增强,由此导致对 HPA(α -羟基辛基膦酸)的吸附量升高,提高了钛铁矿的可浮性。经铜离子活化后,钛铁矿中 TiO_2 的回收率由 56.4% 提高到 78.2%。

综上,金属离子的活化机理是选择性吸附于钛铁矿表面上,使之表面电位升高,并与其上的 Fe^{3+} 发生化学反应生成难溶物;或发生取代和氧化还原反应,生成金属氢氧化物沉淀,提高了钛铁矿表面活性位点或组分的相对含量而起到活化作用。

3.2 矿物表面改性

表面溶解强化钛铁矿浮选近来受到许多关注。Parapari 等^[19]研究发现,经浓度 10% 的硫酸处理后,钛铁矿表面的 Fe^{3+} 含量增加了 11 个百分点;表面溶解后,形成比油酸亚铁更稳定的油酸铁,使钛铁矿在较大的 pH 区间内疏水性增加。试验结果也证实这一观点:经硫酸预处理的钛铁矿比未经处理的钛铁矿浮选回收率提高近 20%。

微波处理钛铁矿的机理研究正在逐渐成熟,范先锋等^[20]最先将微波用在钛铁矿选矿中,发现微波辐照能加强钛铁矿的粒间解离,既提高了磨矿效率,又促进了矿物表面 Fe^{2+} 向 Fe^{3+} 转化,有利于油酸根在其表面的吸附。廖雪峰等^[21]对攀枝花钛铁矿进行微波加热预处理,水淬冷却干燥后干磨,试验最终磁精矿产率比未经微波预处理提高了 27% 左右。微波处理还可以清洗矿物表面,这对提升难处理钛铁矿的整体利用水平具有重要意义。

表面改性的关键在于改变矿物表面活性位点的化学状态,在不引入外来离子的前提下达到强化浮选目的,主要体现在用表面溶解和微波辐照来强化钛铁矿浮选等方面。其共性是通过表面改性,使矿物表面发生由 Fe^{2+} 向 Fe^{3+} 的转变,油酸根与钛铁矿表面的三价铁离子形成油酸铁化合物^[22],从而提升钛铁矿的可浮性。

4 浮选捕收剂及其作用机理

目前关于钛铁矿捕收剂的研究主要是高效捕收剂的研发和组合捕收剂的使用。钛铁矿浮选常用脂肪酸、膦酸、肼酸和羟膦酸类捕收剂。对捕收剂的优化设计取决于官能团的作用形式,目前已有用 X 射线光电子能谱(XPS)、红外光谱(FTIR)和密度泛函理论(DFT)计算等来研究药剂在矿物表面吸附机理的报道^[23]。

4.1 常用捕收剂

4.1.1 脂肪酸类捕收剂

钛铁矿浮选常用的脂肪酸类捕收剂有油酸盐、氧化石蜡皂和塔尔油,其特点是捕收性强、价格低,但选择性差,通常用于浮选脉石种类简单的钛铁矿矿石。羧酸类捕收剂作用机理,被认为是两个速度不同的过程—可逆吸附(物理吸附)和不可逆吸附(化学吸附)^[24]。用油酸盐浮选钛铁矿已有大量研究,下面以油酸钠为例说明其在钛铁矿表面吸附的作用机理。

Parkins^[25]研究发现,油酸根在钛铁矿-水界面的吸附比较特殊,在低吸附密度时为物理吸附,在高吸附密度时为化学吸附。而 Gutierrez^[22]研究表明钛铁矿表面发生了 Fe^{2+} 向 Fe^{3+} 的转化,油酸根与其表面的 Fe^{3+} 反应生成难溶的油酸铁。FAN 等^[26]发现 Ti^{4+} 在强酸性溶液中与油酸根离子发生反应, Fe^{2+} 在弱酸及弱碱性溶液中与油酸根离子反应,因此钛铁矿表面在任何时候只有一半的金属离子是有效的活性位点。张国范等^[27]研究表明,在 pH 为 4~6 时,油酸根与钛铁矿表面的铁质点发生化学反应;在 pH 为 6~10 时,油酸钠溶解的活性组分子-分子缔合物浓度增大,故钛铁矿在 pH 为 4~10 时具有良好的可浮性。

4.1.2 膦酸类捕收剂

苯乙烯膦酸和双膦酸是常用的膦酸类捕收剂,其选择性好,毒性低,但因价格原因阻碍了其大规模应用。冯成建等^[28]研究发现,苯乙烯膦酸在酸性介质中对钛铁矿表面的吸附量较高,却不能让钛铁矿上浮,即仅用苯乙烯膦酸并不能使钛铁矿上浮,使之上浮的关键是加入松醇油。电位测定表明,苯乙烯膦酸在钛铁矿表面的化学吸附导致钛铁矿表面动电位降低,其他因素还有钛铁矿表面 Fe^{2+} 和 Ca^{2+} 的溶解。

王晶^[29]研究某双膦酸类捕收剂 TF2-8 的溶液化学,发现在酸性 pH 下,钛铁矿表面的铁和钛质点以带正电的水合羟离子形式存在,有利于阴离子捕收剂的吸附。结合溶液组分推定,TF2-8 同钛铁矿表面的作用首先是通过静电吸附,进而在矿物表面发生化学吸附,生成 TF2-8 的酸式盐。

任志民^[30]对比苯乙烯膦酸和氧化石蜡皂浮选细泥钛铁矿的效果发现,苯乙烯膦酸比氧化石蜡皂用量小,指标高。用苯乙烯膦酸浮选攀枝花细泥钛铁矿,可得到 TiO_2 品位 46.17%、回收率 73.98% 的钛精矿。

Li 等^[31]用 α -羟基辛基膦酸(HPA)浮选钛铁矿取得较好效果,由 DFT 计算推断 $\text{PO}(\text{OH})_2$ 基团中的氧原子为 HPA 的反应中心,其组分活性顺序为: $\text{HPA} < \text{HPA}^- < \text{HPA}^{2-}$;红外光谱表明, HPA^{2-} 在钛铁矿表面发生化学吸附;XPS 分析显示 HPA 与钛铁矿表面的 Fe

或O质点发生键合。

有研究指出,用苯乙烯膦酸处理后,钛铁矿表面存在膦酸基团的特征峰,且该峰发生了较大位移,证实了苯乙烯膦酸在钛铁矿表面发生了化学吸附;双膦酸捕收剂则因与钛铁矿表面Fe和Ti活性质点发生化学键合而吸附在矿物表面,且在两相界面生成有机膦酸盐^[24]。

4.1.3 膦酸类捕收剂

膦酸类捕收剂属于螯合类药剂,由于膦酸根具有强电负性,能与弱电性的钛产生范德华力,生成难溶的螯合物。朱建光^[32]研究发现,苄基膦酸在钛铁矿表面存在化学吸附和物理吸附,以前者为主,并在钛铁矿表面生成苄基膦酸钛。苄基膦酸浮选钛铁矿效果较好,因其具有一定毒性限制了在工业中的应用。

孙宗华等^[33]以硫酸作调整剂,氟硅酸钠作抑制剂,乙基醚醇作起泡剂,pH 5.0条件下,分别以苯乙烯膦酸、双膦酸、油酸钠和苄基膦酸作捕收剂,发现苄基膦酸浮选效果最好。以疏水絮凝法选别攀枝花细粒钛铁矿,给矿TiO₂品位9.84%,获得钛精矿品位45.79%,回收率50.52%的选矿指标。

4.1.4 羟肟酸类捕收剂

羟肟酸分子中的氮和氧原子具有很大电负性,可与多种金属离子形成稳定的螯合物,故对多种矿物具有良好的选择性和捕收性^[34]。有研究认为,水杨羟肟酸浓度较低时,其在钛铁矿表面发生化学吸附,当浓度较高时存在化学吸附与物理吸附^[35]。

程奇等^[36]探究发现,正癸基羟肟酸和正辛基羟肟酸浮选钛铁矿的最优pH均为7,且正癸基羟肟酸的捕收性能更优。在该pH范围及捕收剂用量200 mg/L条件下,正癸基羟肟酸选钛回收率为90.32%,而正辛基羟肟酸为85.2%。

董宏军等^[35]研究细粒级钛铁矿的浮选性能时发现,相同用量的水杨羟肟酸的捕收能力比苯乙烯膦酸强。在pH=6、水杨羟肟酸用量为 2×10^{-4} mol/L时,浮选钛铁矿的回收率达86%;在前述条件下,浮选0~20 μm钛铁矿与0~25 μm钛辉石的混合矿,经一次开路浮选,得到钛精矿TiO₂品位46.10%,回收率71.65%。

刘明宝等^[37]在水杨羟肟酸在钛铁矿表面的作用特性探究中发现,在30 min后水杨羟肟酸吸附达到平衡,在中性及弱碱性pH范围内饱和吸附量最大。吸附热力学模型拟合表明,在酸性及中性条件下,水杨羟肟酸离子在矿物表膜的扩散是吸附过程的关键步骤,在碱性条件下矿物表面活性质点离子在表膜中的扩散起决定作用。

目前,羟肟酸与金属离子的作用机理存在两种观

点:(1)羟肟酸与金属离子“O、O”螯合,形成稳定的五元环;(2)羟肟酸与金属离子“O、N”螯合,形成较不稳定的四元环。对于羟肟酸的作用机理虽已有大量研究,至今观点未能统一,后续仍需深入研究^[38]。

4.2 组合捕收剂

钛铁矿资源性质复杂,现阶段单一用药往往不能达到理想的选别指标。而药剂的协同效应表明,两种或多种捕收剂组合使用的效果往往好于其中任意一种。所以组合捕收剂的使用成为浮选药剂发展的重点所在。如今在钛铁矿浮选领域,已经涌现出了一大批新型组合捕收剂。

MOS捕收剂由中南大学发明^[39-40],由三种药剂按配比制成,该药剂分子含双键和非共轭双键的烃基,易与钛铁矿表面的金属离子作用,形成难溶盐或螯合物吸附在钛铁矿表面。1997-2001年间,MOS被用于浮选攀枝花细粒钛铁矿。MOH是以MOS为基础改制成的,该药剂弥补了MOS的一些不足。攀钢钛选厂以MOH为捕收剂,从含TiO₂ 18.32%的原矿中获得TiO₂品位47.51%、回收率77.66%的钛精矿。

ZF-02捕收剂是针对微细粒钛铁矿的一种新型高效环保捕收剂,由脂肪酸皂、羟肟酸和表面活性剂混合制成,它比MOH具有更高的性能价格比优势。舒超等^[41]对攀枝花某微细粒级钛铁矿进行研究,原矿TiO₂品位22.85%,以ZF-02为捕收剂,硫酸作调整剂,草酸作抑制剂,闭路试验可获得TiO₂品位48.08%、回收率89.73%的钛精矿。

XT组合捕收剂由攀钢钛业公司研制,不仅对强磁精矿具有较好的选择性,而且在精选时能抗脱药。XT在钛铁矿表面作用时,XT中的两个O原子能与矿物表面的Fe³⁺和Ti⁴⁺键合,形成稳定的五元环螯合结构而发生化学吸附。为检验该药剂的可靠性,在现场进行了工业试验,在给矿TiO₂品位17.80%时,获得钛精矿品位为47.42%、回收率为73.28%的好指标,其选别指标略优于MOS^[42]。

YS-3是四川有色金砂选矿药剂公司新研制的一种高效环保捕收剂,它是用改性膦酸和其他原料制成。用YS-3浮选攀西地区某钛铁矿矿石,获得了钛精矿产率35.07%、精矿TiO₂品位47.51%、回收率77.43%的良好指标。比MOH获得的精矿品位略低,回收率提高了2.1%,更符合环保要求^[43]。

新型捕收剂RST是将塔尔油适度氧化后,再添加一定比例的添加剂研制而成。谢建国等^[44]用RST浮选微细粒级钛铁矿矿石,原矿含TiO₂ 19.75%,先浮选脱硫,然后以硫酸调pH、草酸为抑制剂、RST作捕收剂,闭路试验可获得精矿TiO₂品位48.28%、回收率79.90%的选钛指标。

从上述组合捕收剂的应用案例可以看出,新型组

合捕收剂的共性是由多种药剂组合而成,综合了不同药剂的各自优点,从而具备了良好的捕收性和选择性,且无毒害、成本低,能产生良好的经济和环保效益,因此新型捕收剂完全可以取代传统捕收剂应用于实际生产中。但是对于一些组合捕收剂的作用机理研究,目前尚未十分清楚,后续需加强对组合捕收剂作用机理的研究。

5 挑战与发展趋势

当前,我国的钛铁矿矿石选矿技术已经取得了长足的进步,但是对于多金属组分伴生的钛铁矿矿石及微细粒钛铁矿资源的综合利用水平仍然不足。如对攀西地区钒钛磁铁矿的综合利用虽已达到国际领先水平,但对铁、钛和钒的总体利用率还是不高,导致了钛资源被大量浪费的现状;再如针对细粒钛铁矿浮选的一些新技术,大都停留在理论研究阶段,目前还难以应用到工业生产当中去。

随着我国钛铁矿矿石性质趋于复杂和我国工业化进程对钛资源需求的不断增加,提升钛铁矿资源综合利用水平势在必行,为此必须联合选矿与冶金两大行业,对原有选矿设备和工艺进行系统化改进,方能有所突破。针对目前钛铁矿选矿的技术现状,浮选新药剂的开发和选矿工艺的创新将成为钛铁矿选矿的主要研究方向。加强对捕收剂的研究,研制出新型高效、环保、低价的组合捕收剂是今后钛铁矿浮选技术发展的重中之重。

参考文献:

[1] 卞煊,曹小晶. 钛铁矿矿物加工研究现状[J]. 四川有色金属, 2018(3):3-5,29.

[2] 张晓伟,张万益,童英,欧阳江城,宋明磊. 全球钛矿资源现状与利用趋势[J]. 矿产保护与利用, 2019, 39(5):68-75.

[3] 熊堃,文书明,郑海雷. 钛铁矿资源加工研究现状[J]. 金属矿山, 2010(4):93-96.

[4] 陈名洁,文书明,胡天喜. 国内钛铁矿浮选研究的现状与进展[J]. 国外金属矿选矿, 2005, 42(7):17-19, 22.

[5] 朱阳戈. 微细粒钛铁矿浮选理论与技术研究[D]. 长沙:中南大学博士学位论文, 2011.

[6] 徐翔,章晓林,张文彬. 钛铁矿浮选过程中 pH 值的影响[J]. 矿冶, 2010(1):22-24.

[7] 周建国,王洪彬,曾礼国. 攀枝花微细粒级钛铁矿的回收[J]. 广东有色金属学报, 2006(1):1-5.

[8] 魏民,谢建国,陈让怀. 新型钛铁矿捕收剂捕收性能和作用机理的研究[J]. 矿冶工程, 2006(2):38-42.

[9] 张国范,鄢代翠,朱阳戈,等. pH 对油酸钠在钛铁矿与钛辉石表面吸附的影响[J]. 中南大学学报:自然科学版, 2011(10):2898-2904.

[10] 邓传宏,马军二,张国范,等. 水玻璃在钛铁矿浮选中的作用[J]. 中国有色金属学报, 2010(3):551-556.

[11] 戴新宇. F_{608} 捕收剂富集攀枝花细粒级钛铁矿的试验研究[J]. 金属矿山, 2000(11):40-43.

[12] 魏志聪,徐翔,方建军,等. 钛铁矿和钛辉石对羧甲基纤维素的吸附机理研究[J]. 矿冶, 2011, 20(1):8-10.

[13] Chen P, Zhai J, Sun W, et al. Adsorption mechanism of lead ions at

ilmenite /water interface and its influence on ilmenite flotability[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2017, 53: 285-293.

[14] Chen P, Zhai J, Sun W, et al. The activation mechanism of lead ions in the flotation of ilmenite using sodium oleate as a collector[J]. Mineral Engineering, 2017, 111: 100-107.

[15] 范先锋, N·A·罗森. 钛铁矿活化浮选[J]. 国外金属矿选矿, 1999(4):2-6.

[16] 余德文,钟志勇. 原生细粒钛铁矿无抑制活化浮选[J]. 矿业快报, 2000(14):16-18.

[17] 余德文,钟志勇. 原生细粒钛铁矿无抑制剂浮选[J]. 国外金属矿选矿, 2000(3):24-26, 36.

[18] Li Fangxu, Zhong Hong, Wang Shuai, Liu Guangyi. The activation of Cu(II) to ilmenite and subsequent flotation response to α -hydroxyoctyl phosphonic acid[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2016, 37: 123-130.

[19] Parapari P S, Irannajad M, Mehdilo A. Modification of ilmenite surface properties by superficial dissolution method[J]. Minerals Engineering, 2016, 92: 160-167.

[20] 范先锋, N·A·Rowson. 微波能在钛铁矿选矿中的应用[J]. 国外金属矿选矿, 1999(2):2-7.

[21] 廖雪峰,刘钱钱,胡途,等. 响应曲面法优化钛铁矿微波辅助磨矿研究[J]. 矿产保护与利用, 2016(3):40-44.

[22] Gutierrez C. Influence of previous aeration in water or heating in air of ilmenite on its flotation with oleic acid[J]. International Journal of Mineral Processing, 1976, 3(3): 247-256.

[23] 马龙秋,杜雨生,孟庆有,等. 钛铁矿浮选药剂及其作用机理研究进展[J]. 金属矿山, 2018(3):7-12.

[24] 席振伟. 钛铁矿浮选捕收剂研究[D]. 长沙:中南大学, 2009.

[25] Parkins E J. The effect of temperature on the conditioning and flotation of an ilmenite ore[C]//Fuerstenau M C. Flotation: AM gaudin memorial volume. New York: AIME and Petroleum Engineers, 1976: 561-579.

[26] Fan X, Rowson N·A. The effect of $Pb(NO_3)_2$ on ilmenite flotation[J]. Mineral Engineering, 2000(2): 205-215.

[27] 张国范,朱阳戈,冯其明,等. 油酸钠对微细粒钛铁矿的捕收机理[J]. 中国有色金属学报, 2009(2):372-377.

[28] 冯建成,钱鑫. 用苯乙烯膦酸浮选钛铁矿的研究[J]. 有色金属(选矿部分), 1991(1):11-16.

[29] 王晶. TF2-8 浮选钛铁矿溶液化学的研究[J]. 有色金属(选矿部分), 1995(2):23-26.

[30] 任志民. 苯乙烯膦酸作捕收剂浮选细泥钛铁矿的初步研究[J]. 稀有金属, 1980(5):22-28.

[31] Li Fangxu, Zhong Hong, Zhao Gang, et al. Adsorption of α -hydroxyoctyl phosphonic acid to ilmenite/water interface and its application in flotation[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2016, 490: 67-73.

[32] 朱建光,周菁. 钛铁矿、金红石和稀土选矿技术[M]. 长沙:中南大学出版社, 2009:12-15.

[33] 孙宗华,李睿华,蒋维勤,等. 攀枝花细粒级钛铁矿疏水絮凝浮选工艺研究[J]. 矿产综合利用, 1996(2):6-10.

[34] 刘文刚,王本英,代淑娟,等. 羟膦酸类捕收剂在浮选中的应用现状及发展前景[J]. 有色矿冶, 2006(4):25-27.

[35] 董宏军,陈正学. 水杨羟膦酸浮选细粒钛铁矿的研究[J]. 矿冶工程, 1991(1):19-22.

[36] 程奇,钟宏,王帅,等. 长碳链烷基膦酸对钛铁矿的浮选性能与机理研究[J]. 应用化工, 2016(8):1407-1411.

[37] 刘明宝,鱼博,强旭旭,等. 水杨羟膦酸在钛铁矿表面的吸附特性研究[J]. 表面技术, 2018(4):236-242.

[38] 车雨萍,余永富,庞金兴,等. 羟膦酸类捕收剂的合成、性质及在稀土

- 矿物浮选中的作用机理[J]. 稀土, 2004(6):74-80.
- [39] 朱建光,朱玉霜,王升鹤,等. 利用协同效应最佳点配制钛铁矿捕收剂[J]. 有色金属(选矿部分), 2002(4):39-41.
- [40] 朱建光,陈树民,姚晓海,等. 用新型捕收剂 MOH 浮选微细粒钛铁矿[J]. 有色金属(选矿部分), 2007(6):42-45.
- [41] 舒超,罗惠华,王昌良,等. 新型捕收剂 ZF-02 高效环保浮选微细粒级钛铁矿[J]. 中国矿业, 2017(10):131-135.
- [42] 谢泽君. 新型捕收剂 XT 对钛铁矿的浮选性能及作用机理研究[D]. 长沙:中南大学, 2010.
- [43] 梅艳,张华. 研制新型环保捕收剂 YS-3 浮选攀西地区钛铁矿[J]. 四川有色金属, 2018(1):14-16.
- [44] 谢建国,陈让怀,曾维龙. 新型捕收剂 RST 浮选微细粒级钛铁矿[J]. 有色金属, 2002(1):58-59,74.

Research Progress on Flotation Agents of Ilmenite in China

YU Pan¹, DING Zhan¹, LI Chunlong², BAI Shaojun^{1,2,*}, WEN Shuming^{1,2}

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

2. State Key Laboratory of Clean Utilization of Complex Nonferrous Metals, Kunming 650093, China

Abstract: The total amount of ilmenite resources is huge in China. With the change of ilmenite ore properties, the difficulty of ilmenite ore dressing increases, and the traditional flotation agents can no longer meet the production requirements. In recent years, most of the researches focus on the combination of traditional agents and the development of new agents for flotation. The flotation effect of the traditional single collector is not significant, so the development and application of the combined collector has become the research direction. The depressant is to reduce the potential of mineral surface to reduce the heterogeneous condensation between minerals, and selectively adsorb on the surface of gangue minerals, thus hindering the adsorption of collectors. Activators are activated by increasing the relative content of active sites or components on the surface of ilmenite. This paper mainly reviews the collectors of fatty acids, phosphonic acids, arsonic acids and hydroxamic acids, depressants of sodium silicate, oxalic acid, carboxymethyl cellulose and activators of lead ions, copper ions and sulfuric acid. By means of XPS, FTIR, DFT and other detection and analysis methods, the action modes of functional groups on mineral surface can be studied, which can point out the direction for the development and optimization of new agents.

Key words: ilmenite; flotation agents; collector; activation; microwave irradiation

引用格式:余攀,丁湛,李春龙,柏少军,文申明. 我国钛铁矿矿石浮选药剂研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2020, 40(2):82-87.

Yu P, Ding Z, Li CL, Bai SJ and Wen SM. Research progress on flotation agents of ilmenite in China[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2020, 40(2): 82-87.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn