

钛铁矿浮选药剂研究现状及展望

肖玮¹, 邵延海^{1,2}, 尉佳怡¹, 张铂华¹, 吴维明¹, 吴海祥¹

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; TD923+.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2021)05-0160-08
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2021.05.022

摘要 浮选工艺中药剂的合理使用可有效选别日渐贫、细、杂的钛铁矿。文章综述了阳离子型、阴离子型和组合型三类捕收剂, 有机型和无机型两类抑制剂, 金属离子和高锰酸钾等活化剂。文章指出相比传统捕收剂, 组合捕收剂由于药剂之间的协同效应, 在一定程度上提高了钛铁矿分选指标, 但仍未妥善解决问题, 需继续加强新型药剂研发和突破, 其中阴、阳离子捕收剂配合使用具有不错发展前景; 抑制剂通过减少脉石矿物表面活性位点, 阻止了捕收剂对脉石矿物的吸附, 有机抑制剂和组合抑制剂表现出优良的选别特性, 是未来重点研究方向; 活化剂通过提高矿石表面活性位点数量及活性, 增强了捕收剂对目的矿物的吸附性, 但存在污染问题, 应加大绿色环保型活化剂的研发力度, 以期活化剂早日投入生产, 提高工业生产效率。

关键词 钛铁矿; 浮选; 组合捕收剂; 抑制剂; 活化剂

引言

钛金属在航空航天和医疗等高端领域作用显著^[1]。我国是全球钛资源储量第二大国, 国内钛资源储量约占全球钛总储量的24.46%^[2-3], 但我国钛资源主要集中于攀西地区, 以钛铁矿形式存在, 钛品位较低, 矿石性质复杂, 多为难选钛铁矿矿石^[4-5]。随着全球钛消耗量急剧增大, 我国钛矿对外依存度大大提升, 已超过60%^[6]。因此, 解决钛资源的供需问题是当今的一大挑战, 钛铁矿矿石的高效选别对我国钛行业发展至关重要。

钛铁矿多与钽钛磁铁矿以共伴生关系赋存, 由于开采深度的不断增加以及选铁作业的细磨需求, 导致进入选钛流程的矿粒多为细粒级和微细粒级钛铁矿, 这对选钛有了更高要求。针对细粒级及微细粒级钛铁矿, 磁选—浮选联合工艺应用最为广泛, 可在降低污染的同时, 尽可能实现对钛的高效回收利用^[7]。在浮选工艺中, 浮选药剂的选择起到了决定性作用, 许多传统药剂已不能满足工业生产的需要。目前, 国内外选矿专家主要从两方面对钛铁矿浮选药剂进行深入探索: 一是研制新型绿色、高效组合捕收剂, 提高钛铁矿选别指标; 二是进行钛铁矿调整剂研究, 通过改变矿物性质

使捕收剂发挥更强的捕收作用。本文通过查阅大量相关资料, 针对钛铁矿浮选药剂的研究现状及未来发展进行讨论。

1 钛铁矿性质及浮选特性

钛铁矿属三方晶系的氧化矿物, 理论化学式 Fe-TiO_3 , 其中 TiO_2 理论品位为52.64%。矿物中 Fe^{2+} 与 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 之间可完全由类质同象相互替代, 形成 Fe-TiO_3 — MgTiO_3 、 FeTiO_3 — MnTiO_3 系列, 当矿物中以 FeO 含量为主时, 称为钛铁矿; 以 MgO 含量为主时, 称为镁钛矿; 以 MnO 含量为主时, 称为红钛锰矿^[8]。

钛铁矿晶体常为致密块状和不规则粒状, 呈钢灰色至铁黑色, 具有金属—半金属光泽、弱磁性和弱导电性。其晶体结构可视为刚玉型结构的衍生结构, O^{2-} 以六方紧密结构堆积, 堆积面垂直三次轴, Fe^{2+} 和 Ti^{4+} 交替填充 O^{2-} 形成的八面体空间^[8]。

钛铁矿浮选难点: 一是目的矿物与主要脉石矿物(钛辉石)物理化学性质相似, 两者表面均有与捕收剂作用的金属活性位点(Fe 、 Ti 、 Ca 、 Mg 等), 钛铁矿表面的 Fe 和 Ti 活性位点较多, 而钛辉石表面的 Ca 和 Mg 活性位点较多, 削弱了矿物之间的可浮性差异, 导致捕

收稿日期: 2021-08-19

作者简介: 肖玮(1998-), 男, 山西太原人, 硕士研究生, 主要从事选矿工艺及理论研究, Email: xwei131466@126.com。

通信作者: 邵延海(1978-), 男, 新疆伊犁人, 博士, 副教授, 主要从事矿物浮选理论及工艺研究, Email: csusyh@126.com。

收剂对两种矿物的选择性降低^[9]。二是钛铁矿表面在不同酸碱环境下只能以 Fe 和 Ti 中的一种金属离子作为活性位点,强酸环境下($\text{pH} < 3$)Ti 及其羟基化合物作为主要活性位点,弱酸弱碱环境下($6 < \text{pH} < 8$)Fe 及其羟基化合物作为主要活性位点,强碱环境下($\text{pH} > 11$)钛铁矿表面发生强烈的羟基化反应,并伴随有竞争吸附,不利于浮选作业。因此,相比其他矿物,钛铁矿在某一 pH 值只有一半金属离子可进行反应,以致其可浮性较差。

2 钛铁矿浮选捕收剂

捕收剂的选用常常决定着矿物浮选效果。近年来,钛铁矿浮选捕收剂研究重点在阴离子捕收剂和组合捕收剂两方向,阳离子捕收剂研究成果较少。阴离子捕收剂普遍通过活性位点化学吸附于钛铁矿表面;组合捕收剂主要将性能优良的传统捕收剂进行组合和优化,进一步提高了工业生产指标。有效官能团在矿物表面的作用形式是捕收剂设计和优化的关键^[10],选矿学者通过 X 射线光电子能谱(XPS)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、二维相关光谱(2D-COS)、飞行时间二次离子质谱(TOF-SIMS)和密度泛函理论(DFT)计算等技术探明捕收剂中各类官能团作用机理,为新型捕收剂研发打下坚实的基础。

2.1 阳离子捕收剂

胺类捕收剂通过解离产生的胺基阳离子对矿物进行捕收,又称为阳离子捕收剂,常适用于硅酸盐、碳酸盐及可溶盐类矿物浮选。但近年选矿学者发现胺类捕收剂也可应用于钛铁矿浮选。

十一烷基丙基醚胺(UPEA)在低温环境下优先物理吸附于钛铁矿表面。UPEA 分子的热力学能可以随着温度升高而增大,分子热运动加快使药剂表面张力降低,进而削弱药剂对矿物的吸附作用,证实了 UPEA 在低温环境下对钛铁矿有更强的选择吸附性^[11]。

刘星等^[12]采用醚二胺类阳离子捕收剂 XL-1 对攀钢集团某高梯度强磁精矿进行选钛试验,针对粗粒级钛铁矿浮选,XL-1 药剂用量明显低于常用阴离子捕收剂用量,并在 6℃ 的低温环境下取得了最佳试验效果。使用 XL-1 进行一次粗选四次精选一次扫选、中矿顺序返回的浮选闭路试验,获得了 TiO_2 品位 47.43%、回收率 69.30% 的钛精矿。

胺类阳离子捕收剂为低温环境下钛铁矿浮选开拓了新思路。药剂用量少,适用于粗粒级钛铁矿浮选的特点,是阳离子捕收剂的一大亮点。但阳离子捕收剂主要以物理吸附方式完成对钛铁矿的选别,具有一定不稳定性,未来可将其与化学吸附作用强的药剂进行

组合,寻求新的突破。

2.2 阴离子捕收剂

阴离子捕收剂是常规钛铁矿捕收剂,主要分为脂肪酸类、膦酸类、羟膦酸类和膦酸类捕收剂等。膦酸类捕收剂由于其具有一定毒性,已在实际生产中限制使用。

2.2.1 脂肪酸类捕收剂

脂肪酸及其皂类具有活泼的羧基官能团,是氧化矿浮选中应用最广泛的一类药剂。常见的脂肪酸类捕收剂有油酸盐、氧化石蜡、塔尔油和环烷酸等。

油酸钠由氢氧化钠与油酸反应制得,是钛铁矿浮选中常用的脂肪酸类捕收剂。油酸钠与 Ti^{4+} 发生物理吸附的同时,更倾向与 Fe^{2+} 发生化学吸附^[13]。研究表明,随着 pH 变化,钛铁矿表面金属离子通过羟基化反应形成各种含氧化合物,在 pH 为 6~8 时,铁活性位点主要以 Fe^{2+} 和 $\text{Fe}(\text{OH})^+$ 两种形式与油酸类物质 $[\text{RCOO}^-, (\text{RCOO})_2^{2-}, (\text{RCOO})_2\text{H}^-]$ 发生化学吸附。LIU 等通过 XPS 分析发现:弱酸性环境中,经油酸钠处理后的钛铁矿的表面 Fe 元素相对含量下降 5.0%,而 Ca 和 Mg 元素相对含量下降仅 0.4% 和 2.8%,证明了油酸钠主要与 Fe 活性位点作用^[14-15]。

油酸钠由于价格低廉和捕收性强等优点,在钛铁矿浮选中被广泛研究,但具有选择性差和对温度较敏感的缺点,多被用于矿石性质简单的钛铁矿浮选。

2.2.2 膦酸类捕收剂

有机磷捕收剂一般由含磷官能团和疏水基构成,官能团和疏水基通过 P-O、C-P 键等连接,其可在水中发生电离,易与矿石表面反应,捕收能力优良,主要包括黑药、膦酸单脂、羟基膦酸和羟基亚膦酸等^[16]。其中羟基膦酸和羟基亚膦酸常用于钛铁矿浮选。

α -羟基羟基亚膦酸(HPA)在 α -位有一个羟基-OH,是一种有机膦化合物。HPA 主要以 $\text{PO}(\text{OH})_2$ 基团中三个 O 原子为反应中心,与钛铁矿表面 Fe 或 Ti 活性位点发生键合,在 pH 9 时,其组分 HPA^{2-} 化学反应活性最强,并且 HPA 可使水分子对钛铁矿颗粒界面张力的影响减小,进一步改善钛铁矿疏水性和提高浮选回收率^[17]。

苯乙炔膦酸(SPA)的水溶液性质稳定,无起泡性能,需配合起泡剂使用。冯成建等使用 SPA 作捕收剂,松醇油作起泡剂,对攀枝花某重选粗精矿浮选,通过一次粗选便获得了 TiO_2 品位 44.44%、回收率 83.54% 的钛精矿^[18]。

膦酸类捕收剂常在钛铁矿、锡石和萤石等矿物浮

选中表现出稳定性强、低毒性和高效性的特点,但由于价格较高,阻碍了其大规模应用。

2.2.3 羧酸类捕收剂

羧酸属螯合捕收剂,化学式为 $R - COONH_2$, 由于 $R - COONH_2$ 有天然互变异构现象,使羧酸可转变为异羧酸,其作用原理可从两方面表示:(1)矿物表面活性位点(如 Fe^{2+} 和 Ti^{4+})与羧酸基团中 $N - O$ 键合,形成四元环螯合物;(2)金属离子与羧酸基团中 $O - O$ 键合,形成稳定的五元环螯合物^[19]。

XU 等研究得到了 2-乙基-2-己基羧酸(EHHA)捕收剂,发现 EHHA 与钛铁矿表面活性位点(Fe 和 Ti)通过共价键连接,形成五元螯合物,从而提高了钛铁矿浮选回收率^[20]。

水杨羧酸与钛铁矿表面吸附的水分子和 OH^- 发生离子交换,化学吸附于钛铁矿表面上。刘明宝等使用水杨羧酸对海南万宁某钛铁矿进行纯矿物浮选试验,研究发现:常温环境下,中性或弱碱性矿浆经过 30 min 搅拌后,水杨羧酸在钛铁矿表面上吸附量达到最大值。通过有效控制矿浆 pH 值、搅拌时间及温度,可优化水杨羧酸在实际生产中对钛铁矿的选别效果^[21]。

程奇等研究长链烷基羧酸对钛铁矿的捕收效果,发现正癸基羧酸以 N 和 O 活性位点与钛铁矿作用后,矿石表面 Fe 、 Ti 、 N 和 O 活性位点电子结合能均发生变化,表明其在钛铁矿表面发生了化学吸附,并伴随有物理吸附^[22]。

羧酸类捕收剂具有高选择性,通常可缩短钛铁矿浮选工艺流程,降低 pH 调整剂消耗,使工业生产效率提高,但相比油酸盐类捕收剂,其捕收性较差,且价格昂贵,时常需要与活化剂配合使用。将其与捕收性强的药剂进行组合是该捕收剂重点研究方向。

2.3 组合捕收剂

使用组合捕收剂,往往能兼具多种捕收剂的优势。相比使用单独药剂,组合捕收剂吸附量更大,吸附层更致密,矿粒与气泡黏着强度和接触时间在一定条件下可得到优化^[23]。钛铁矿组合捕收剂可分为阴-阳离子型、阴-阴离子型、阴-非离子型三类,具有成本低、无污染、选择性高和捕收性优良的优势。

2.3.1 阴-阳离子型组合捕收剂

学者将油酸钠($NaOL$)与阳离子捕收剂十二烷基胺(DAA)以 10:1 质量比混合作捕收剂,当 pH 为 5~7 时,组合捕收剂在钛铁矿表面依靠 $NaOL$ 化学吸附,同时伴随 DAA 的物理吸附, $NaOL - DAA$ 络合物在钛

铁矿表面上的吸附量远大于脉石矿物,其选择性吸附兼具了阴、阳离子捕收剂的优点。微浮选试验结果显示,此组合药剂可使钛铁矿回收率保持在 90% 左右,脉石回收率降至 21%,并且相比单独使用油酸钠,药剂消耗量减半^[24-25]。

Luo 等将水杨羧酸(SHA)与 DDA 以质量比 6:1 混合制得 $SHA - DAA$ 组合捕收剂,将苯甲羧酸(BHA)与 DDA 以质量比 8:1 混合制得 $BHA - DAA$ 组合捕收剂。研究发现两种药剂中的阴离子捕收剂 SHA 和 BHA 都优先与钛铁矿表面金属位点发生相互作用,随后与 DDA 形成的氢键完成共吸附。 DAA 的存在使 SHA 和 BHA 在钛铁矿表面形成的螯合物由四元环变为更稳定的五元环,增强了药剂吸附作用。不同的是两种组合捕收剂适用于不同 pH 值范围^[26-27]。

2.3.2 阴-阴离子型组合捕收剂

传统阴离子捕收剂组合使用所产生的协同效应极其明显。pH 6 时, $NaOL$ 与苯乙烯膦酸(SPA)以质量比 3:1 混合作组合捕收剂,使钛铁矿纯矿物浮选回收率高达 97.47%,其中 $NaOL$ 只与 Fe 活性位点反应, SPA 与 Fe 、 Ti 活性位点均进行反应。 $NaOL$ 对钛铁矿表现出更强的吸附性,而 SPA 覆盖于矿物表面上为油酸钠吸附提供了更多的金属活性位点和表面空间^[28]。pH 7.5 时, BHA 与 $NaOL$ 以质量比 7:3 混合后对钛铁矿纯矿物浮选,回收率达到 92.9%,两种药剂之间的协同作用增强了 BHA 与 $NaOL$ 对钛铁矿的共吸附,使钛铁矿表面形成更强的疏水层^[29]。癸酸与油酸钠以质量比 1:2 混合,在 pH 4 时,钛铁矿纯矿物浮选回收率达到 87.54%,相比单独使用油酸钠,回收率提高了 5 百分点^[30]。以上药剂组合中油酸钠都必不可少,油酸钠的强捕收性为新型药剂研发提供了契机,将油酸钠与多种药剂混合使用仍可取得新进展。

朱建光等将三种有机物的浓浆状溶液按一定比例混合制得 MOS ,药剂中官能团与钛铁矿金属离子反应,生成难溶性物质,使 MOS 化学吸附于钛铁矿表面上,并且其团队又将 MOS 改进,得到性能更优良的 MOH ,与使用 MOS 相比,在保证精矿 TiO_2 品位 47% 的前提下,生产回收率提高 10.96%。如今, MOH 已成为我国攀西地区细粒钛铁矿常用捕收剂^[31-32]。

$SK - 1$ 是长沙矿冶研究院研制的一种以长链羧酸根基团和羧酸基团为原料的微细粒钛铁矿捕收剂,由 C 、 N 、 O 和 H 元素组成。刘铭发现钛铁矿经 $SK - 1$ 作用后,表面出现了 N 原子,且 C 原子浓度大幅提高,表明 $SK - 1$ 在钛铁矿表面发生了化学吸附。使用 $SK - 1$ 对 TiO_2 品位 19.84% 的攀枝花钛铁矿开展闭路浮选试验,获得了 TiO_2 品位 48.35%、回收率 80.71%

的钛精矿^[33]。

咖啡油作为一种绿色浮选捕收剂,在氧化矿浮选方面具有很大应用潜力。Wang 等使用咖啡油和 MOH 进行对比试验,发现在强酸环境(pH 2.8)下,咖啡油中多种脂肪酸在钛铁矿表面上发生强烈静电吸附作用,性能强于 MOH,且咖啡油中含有丰富的多酚物质,有助于起泡^[34]。

2.3.3 阴-非离子型组合捕收剂

SF 由脂肪酸类捕收剂加入定量非离子型表面活性剂制得。郑禹等采用 SF 浮选辉长岩型钛铁矿矿石,经过“一次粗选两次扫选四次精选”浮选闭路流程获得了 TiO₂ 品位 48.06%、回收率 86.36% 的高质量钛精矿^[35]。

舒超等将不同类型脂肪酸/皂和表面活性剂按一定比例混合制得新型捕收剂 ZF-02,其具备起泡稳定、无毒无害和成本低特性。使用 ZF-02 对 TiO₂ 品位 22.85% 的给矿进行浮选,通过“一次粗选一次扫选三次精选”的闭路试验获得了 TiO₂ 品位 48.08%、回收率 89.73% 的钛精矿,比使用 MOH 所得精矿 TiO₂ 品位提高 0.76%,回收率提高 5.12%,且药剂成本降低 20% 左右^[36]。

药剂之间的协同作用展现出单一药剂无法比拟的效果,组合捕收剂普遍提高了钛铁矿分选指标,降低了药剂消耗及成本,改善了药剂适应性,可替代传统捕收剂应用于工业生产中,但组合药剂性能仍有较大发展空间,改性药剂与新型药剂是未来浮选研究的重点。其中阴-阳离子型组合捕收剂在减少药剂用量、适应不同温度方面有不错发展前景;许多阴-阴离子型和阴-非离子型组合捕收剂已在实际生产中应用,但对其机理研究较少,有待选矿学者深入探索。

3 钛铁矿浮选调整剂

改善有用矿物表面疏水性和提高脉石矿物亲水性是浮选过程中的两大关键要素。在进行钛铁矿深度开采时,脉石矿物的种类逐渐变得多而杂,增大了钛铁矿浮选难度。因此,使用调整剂改变钛铁矿及脉石矿物的表面活性极其重要。

3.1 抑制剂

钛铁矿矿石中主要有钛辉石、橄榄石和绿泥石等脉石矿物,它们与钛铁矿具有相似的物理化学性质,需要抑制剂将两者选择性分离。钛铁矿浮选中常见抑制剂可分为有机抑制剂与无机抑制剂两大类,有机类有草酸、柠檬酸钠、羧甲基纤维素(CMC)和聚苯乙烯磺酸钠(PSSNa)等,无机类有水玻璃等。

3.1.1 有机抑制剂

草酸中 C₂O₄²⁻ 是抑制钛辉石的关键离子。在 pH > 4.19 时,草酸电离后主要以 C₂O₄²⁻ 形式存在,C₂O₄²⁻ 优先与 Ca²⁺ 发生反应,其次与 Fe²⁺、Mg²⁺ 反应,使脉石矿物表面上的 Ca²⁺、Fe²⁺ 和 Mg²⁺ 等活性位点减少,阻止捕收剂对脉石矿物的吸附^[37-38]。

柠檬酸钠与 Ca²⁺ 螯合能力强,常作为含钙矿物浮选抑制剂。Yuan 等^[39] 发现柠檬酸钠同时吸附于钛辉石和钛铁矿表面,在钛辉石表面发生强烈溶解作用,使钛辉石表面 Al、Ca 和 Mg 活性位点数量大量减少,但在钛铁矿表面则降低了离子溶解,增加了 Fe 和 Ti 活性位点数量,使捕收剂在钛铁矿表面吸附量增加。

羧甲基纤维素(CMC)在钛铁矿与钛辉石共存时发生竞争吸附。研究发现,CMC 与钛铁矿表面少量 Mg 元素发生弱吸附的同时,更优先化学吸附于钛辉石表面上,在 pH 为 4~6 时,可最大程度分离钛铁矿与钛辉石^[40-41]。

聚苯乙烯磺酸钠(PSSNa)是一种高水溶性聚合抑制剂。学者将 PSSNa 引入钛铁矿浮选中,发现矿物与 PSSNa 相互作用后,PSSNa 中大量的 -SO₃⁻ 基团使钛辉石亲水,在钛辉石表面形成致密的 PSS⁻ 亲水膜。钛辉石表面 Ca、Mg、Al 和 Fe 四种金属原子含量均有下降,经量子化学计算得出四种金属原子的结合能降低顺序:Al > Fe > Mg > Ca,表明 Al 原子是与 PSSNa 反应的最强位点,而 Al 原子只存在于钛辉石表面,证明 PSSNa 选择性抑制了钛辉石^[42-43]。

3.1.2 无机抑制剂

弱酸性条件下,钛铁矿与钛辉石表面带异相电荷,易发生异相凝聚。邓传宏等^[44] 发现,水玻璃的加入使钛铁矿表面电性由正转负,矿粒间静电斥力迅速增大,从而减弱了钛铁矿与钛辉石之间的异相凝聚作用,使捕收剂在钛辉石表面吸附量显著降低。由于水玻璃价格低廉,且具有较好的抑制作用,现已在工业生产中广泛使用。

有学者发现,水玻璃与草酸的组合使用,可有效抑制橄榄石。Yang 等将水玻璃和草酸以质量比 3:1 混合制得酸化水玻璃(AWG),使用 AWG 作抑制剂、NaOL 作捕收剂进行钛铁矿浮选,发现 AWG 更易吸附于橄榄石表面,减弱了橄榄石由于矿物静电斥力对 NaOL 的吸附作用,相比只使用水玻璃,AWG 使钛精矿品位和回收率分别提高 3.82% 和 7.74%,且药剂用量减少了 2/5,是钛铁矿浮选中一种高效组合抑制剂^[45]。

综上所述,钛铁矿浮选抑制剂通过竞争吸附和离子溶解等行为减少了脉石矿物表面金属位点数量,减

弱了矿石间静电斥力作用,使捕收剂在脉石矿物表面吸附量大幅降低,间接提高了捕收剂选择性。相比无机抑制剂,有机抑制剂在环保方面有一定优势,新型抑制剂研发可从有机抑制剂方向入手;酸化水玻璃比水玻璃展现出更好的抑制作用,表明抑制剂的组合使用潜力巨大;并且抑制剂作用的金属位点尚有争议,需对药剂作用机理开展更深层次研究。

3.2 活化剂

钛铁矿浮选通常在酸性条件下进行,常用硫酸作为 pH 调整剂,相比使用盐酸、硝酸,硫酸的用量更少、更不易挥发性。酸的表面溶解扩大了钛铁矿与钛辉石的可浮性差异^[46]。钛铁矿表面经硫酸预处理后,Fe²⁺ 转化为 Fe³⁺,Fe³⁺ 以 Fe(OH)₃ 形式与油酸根离子反应生成难溶性油酸铁,使钛铁矿颗粒更易附着于气泡上^[47]。如今,硫酸的活化作用已在实际生产中得以验证,而选矿学者对活化剂深入探索,发现金属离子活化剂和 Fenton 试剂等新型活化剂均能改善钛铁矿分选效果。

3.2.1 金属离子活化剂

离子活化剂中,Pb²⁺ 对钛铁矿的活化作用研究已进行多年。Pb²⁺ 与 SHA 同时存在时,游离态的 Pb²⁺ 和 Pb(OH)⁺ 吸附于钛铁矿表面,引起矿物表面电位正向偏移,使带负电荷的 SHA 更容易螯合在矿物表面,在 pH 为 6~8 时,微浮选试验钛铁矿回收率可达 90% 以上^[48]。Fang 等在 pH 6 时,将 Pb²⁺ 与 BHA 以质量比 1:3 配合使用,发现使用 Pb-BHA 配合物比 Pb²⁺ 和 BHA 顺序添加所得纯矿物浮选回收率提高了 28 个百分点,达到 93.85%,Pb-BHA 配合物更倾向于与钛铁矿表面活性位点(Fe²⁺、Fe³⁺)作用,而不是与钛辉石表面(Ca²⁺)作用^[49]。Pb²⁺ 还可抑制钛铁矿表面上的 Fe、Ti 两大活性位点的溶解,使 Pb 成为钛铁矿表面新的活性位点,增强钛铁矿与油酸钠的吸附作用^[50]。

Chen 等在苯并异羟肟酸中加入六水合三氯化铁,形成 Fe-BHA 络合物,相比单独使用 BHA,Fe-BHA 络合物在钛铁矿表面上的吸附量翻倍,微浮选试验回收率高出 46.0%,达到 76.2%。Fe³⁺ 的加入,使羟基化钛铁矿表面形成了 Fe-O-Fe 和 Ti-O-Fe 两种新化学键,加固了钛铁矿与 BHA 之间的连接^[51]。

Li 等采用 α-羟基辛基次膦酸(HPA)作捕收剂,发现加入 Cu²⁺ 可通过离子交换、氧化还原反应和生成氢氧化物沉淀三种方式使钛铁矿表面更加活泼:Cu²⁺ 与 Fe²⁺ 进行离子交换,生成 Cu(OH)₂ 沉淀,同时在矿物表面上检测到氧化还原产物 Cu⁺ 和 Fe³⁺ 的存在。XPS 分析证明了加入 Cu²⁺ 后,HPA 与钛铁矿表面以稳

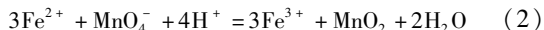
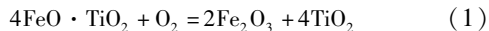
定的共价键相连接,使钛精矿 TiO₂ 回收率从 56.4% 提高至 78.2%^[52]。

从以上金属离子应用实例分析得出:加入金属离子,可使钛铁矿表面溶解的离子通过氧化还原、离子交换和生成难溶性氢氧化物沉淀等方式进行选择性的迁移及转化,进而提高了钛铁矿可浮性。相比金属离子、捕收剂顺序加药方式,金属离子-有机配合物捕收剂可取得更佳优良的浮选指标。Pb²⁺ 活化虽已取得丰硕成果,但 Pb 属于重金属,对环境污染较为严重,需强化尾水处理工作。未来应从环保角度加强金属离子活化研究,争取早日将金属离子活化剂低污染、高效率地投入生产中。

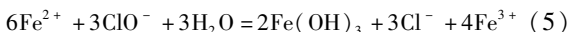
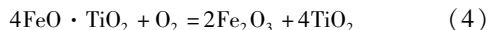
3.2.2 新型活化剂

过氧化氢与 Fe²⁺ 构成的氧化体系通常称为 Fenton 试剂。Miao 等使用 SHA 作捕收剂,发现经 Fenton 试剂处理后的钛铁矿,对 SHA 吸附量翻倍,相比未经活化处理的钛铁矿,纯矿物浮选回收率提高 37 个百分点,达到 80%。Fenton 试剂加速了 Fe²⁺ 向 Fe³⁺ 的转化,使钛铁矿表面活性位点增加;同时形成了 Fe-SHA 络合物,与矿石表面 O 原子反应,进一步完成对钛铁矿的吸附^[53]。

高锰酸钾(KMnO₄)在化工生产中广泛用作强氧化剂。Cai 等在钛铁矿浮选中加入 KMnO₄,发现加入 KMnO₄ 后,促使铁离子向 KMnO₄ 提供电子,产生更多键合作用,铁离子价态因此发生转变,生成了难溶性油酸盐 Fe(OL)₃。微浮选试验结果显示:在 pH 为 5~8 时,KMnO₄ 活化后的钛铁矿回收率比未活化的钛铁矿回收率明显提高,可达 90%^[54]。KMnO₄ 活化原理方程式如下:



次氯酸钠生产工艺简单,成本低廉,在常温下便可发挥氧化作用。Cai 等通过纯矿物试验发现,经次氯酸钠处理后的钛铁矿,浮选回收率高达 95%。次氯酸钠氧化促进了钛铁矿表面上的 Fe²⁺ 向 Fe³⁺ 转化,而 Fe³⁺ 可与油酸钠形成更稳定物质 Fe(OL)₃,有利于油酸钠对钛铁矿的吸附^[55]。次氯酸钠活化原理方程式:



综上所述,新型活化剂使钛铁矿表面活性位点数量大幅增加,促进了铁离子价态转变,其中 Fe²⁺ 向 Fe³⁺ 转化后生成难溶性络合物是使钛铁矿疏水的关键。目前,活化剂研究主要在 Fe²⁺ 向 Fe³⁺ 转化方面取

得重大突破,而 Ti^{4+} 在强酸环境下才作为主要活性位点,矿浆环境不易控制,尚未取得突破性进展;且活化剂探索仍处在理论分析阶段,未应用于实践中,应从以上两方面进行深入发掘,完善活化剂应用。

4 结论及展望

在捕收剂方面,传统阴离子捕收剂由于易受温度影响、有毒性和药剂用量大等因素,在实际生产中已很少单独使用。新型捕收剂的开发和传统药剂的组合使用展现出优良的捕收性和选择性,兼具多种药剂优点的新型药剂是未来浮选药剂研发热点,其中阴-阳离子型组合捕收剂在减少药剂成本和温度适应性方面有良好的发展潜力;许多阴-阴离子型和阴-非离子型新药剂已应用于工业生产中,但其作用原理介绍较少,可加大药剂作用机理研究深度。

在抑制剂方面,许多选矿学者已对常用的抑制剂作用机理进行了解释,相比无机抑制剂,有机抑制剂来源广、成本低和污染小,可开展更多新型有机抑制剂研发工作,同时组合抑制剂表现出更强的选择性,但尚未取得丰硕成果,后续应加大抑制剂组合使用方向的研究力度。

在活化剂方面,金属离子对钛铁矿的活化作用虽然已取得一定研究成果,但金属离子由于对环境污染等因素仍未投入生产中,应从绿色生产角度继续开展金属离子活化研究;新型活化剂普遍作用于 Fe 活性位点,将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ,提高钛铁矿疏水性,未来应以氧化性较强的药剂为突破口,探寻新型活化剂,并可在 Ti^{4+} 活化方向开展研究。

参考文献:

- [1] 李政,陈从喜. 全球钛资源行业发展现状[J]. 地球学报, 2021, 42(2): 245-250.
- [2] 丁建华,张勇,李立兴,等. 中国钛矿成矿地质特征与资源潜力评价[J]. 中国地质, 2020, 47(3): 627-644.
- [3] LI X, LIN J, ZHANG D, et al. Material flow analysis of titanium dioxide and sustainable policy suggestion in China[J]. Resources Policy, 2020, 67: 101685. DOI: 10.1016/j.resourpol.2020.101685.
- [4] ZHAI J H, WANG H B, CHEN P, et al. Recycling of iron and titanium resources from early tailings: From fundamental work to industrial application[J]. Chemosphere, 2020, 242: 125178. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.125178.
- [5] 崇霄霄,栾文楼,王丰翔,等. 全球钛资源现状概述及我国钛消费趋势[J]. 矿产保护与利用, 2020, 40(2): 162-170.
- [6] 李政,陈从喜,葛振华,等. 中国钛矿资源开发利用形势探讨[J]. 国土资源情报, 2020(10): 75-80.
- [7] 赵文迪,章晓林,景满,等. 钛铁矿选别工艺进展[J]. 有色金属(选矿部分), 2020(2): 50-56.
- [8] 邓陈雄. 基于矿物交互影响的低品位钛铁矿浮选分离基础研究[D]. 沈阳:东北大学, 2015.
- [9] 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, 2012.
- [10] 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.
- [11] LIU X, XIE J G, HUANG G Y, et al. Low-temperature performance of cationic collector undecyl propyl ether amine for ilmenite flotation[J]. Minerals Engineering, 2017, 114: 50-56.
- [12] 刘星,谢建国,黄光耀. 阳离子捕收剂浮选钛铁矿试验研究[J]. 矿冶工程, 2013, 33(5): 79-81+84.
- [13] CHEN P, ZHAI J H, SUN W, et al. Adsorption mechanism of lead ions on 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 H, SUN W, et al. The activation mechanism of lead ions in the flotation of ilmenite using sodium oleate as a collector[J]. Minerals Engineering, 2017, 111: 100-107.
- [15] LIU W J, ZHANG J, WANG W Q, et al. Flotation behaviors of ilmenite, titanaugite, and forsterite using sodium oleate as the collector[J]. Minerals Engineering, 2015, 72: 1-9.
- [16] 王帅,王明月,杨佳,等. 有机磷选冶药剂的合成与应用[J]. 矿产保护与利用, 2020, 40(2): 1-9.
- [17] LI F X, ZHONG H, ZHAO G, et al. Adsorption of α -hydroxyoctyl phosphonic acid to ilmenite/water interface and its application in flotation[J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2016, 490: 67-73.
- [18] 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.
- [19] 王丽. 钛辉石对钛铁矿浮选影响研究[D]. 长沙:中南大学, 2009.
- [20] XU H F, ZHONG H, TANG Q, et al. A novel collector 2-ethyl-2-hexenoic hydroxamic acid: Flotation performance and adsorption mechanism to ilmenite[J]. Applied Surface Science, 2015, 353: 882-889.
- [21] 刘明宝,鱼博,强旭旭,等. 水杨羟肟酸在钛铁矿表面的吸附特性研究[J]. 表面技术, 2018, 47(4): 236-242.
- [22] 程奇,钟宏,王帅,等. 长碳链烷基羟肟酸对钛铁矿的浮选性能与机理研究[J]. 应用化工, 2016, 45(8): 1407-1411.
- [23] 席振伟. 钛铁矿浮选捕收剂研究[D]. 长沙:中南大学, 2009.
- [24] TIAN J, XU L H, YANG Y H, et al. Selective flotation separation of ilmenite from titanaugite using mixed anionic/cationic collectors[J]. International Journal of Mineral Processing, 2017, 166: 102-107.
- [25] 方帅. 攀西钛铁矿高效清洁浮选分离机制研究[D]. 绵阳:西南科技大学, 2020.
- [26] LUO L P, XU L H, MENG J P, et al. New insights into the mixed anionic/cationic collector adsorption on ilmenite and titanaugite: An in situ ATR-FTIR/2D-COS study[J]. Minerals Engineering, 2021, 169(1): 106946. DOI: 10.1016/j.mineng.2021.106946.
- [27] LUO L P, WU H Q, XU L H, et al. An in situ ATR-FTIR study of mixed collectors BHA/DDA adsorption in ilmenite-titanaugite flotation system[J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2021, 31(4): 689-697.
- [28] YANG S Y, XU Y L, LIU C, et al. Investigations on the synergistic effect of combined NaOL/SPA collector in ilmenite flotation[J]. Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 628: 127267. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2021.127267.
- [29] XU Y K, YUAN Z T, MENG Q Y, et al. Study on the flotation behavior and interaction mechanism of ilmenite with mixed BHA/NaOL col-

- lector[J]. Minerals Engineering, 2021, 170(3): 107034. DOI: 10.1016/j.mineng.2021.107034.
- [30] ZHAI J H, LU X L, CHEN P, et al. A new collector scheme for strengthening ilmenite floatability in acidic pulp[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2019, 8(5): 5053–5056.
- [31] 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.
- [32] 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.
- [33] 刘铭. 新型捕收剂对微细粒级钛铁矿的浮游行为及作用机理研究[D]. 长沙: 长沙矿冶研究院, 2017.
- [34] WANG S, XIAO W, MA X, et al. Analysis of the Application Potential of Coffee Oil as an Ilmenite Flotation Collector[J]. Minerals, 2019, 9(9): 505. DOI: 10.3390/min9090505.
- [35] 郑禹, 王维清, 从金瑶, 等. 新型捕收剂浮选辉长岩型钛铁矿试验[J]. 钢铁钒钛, 2017, 38(5): 9–14.
- [36] 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, 26(10): 131–135.
- [37] LIU X, HUANG G Y, LI C X, et al. Depressive effect of oxalic acid on titanaugite during ilmenite flotation[J]. Minerals Engineering, 2015, 79: 62–67.
- [38] Omid S N, Mehdi I, Akbar M. Effect of surface dissolution by oxalic acid on flotation behavior of minerals[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2019, 8(2): 2336–2349.
- [39] YUAN Z T, ZHAO X, MENG Q Y, et al. Adsorption mode of sodium citrate for achieving effective flotation separation of ilmenite from titanaugite[J]. Minerals Engineering, 2021, 171(3): 107086. DOI: 10.1016/j.mineng.2021.107086.
- [40] YUAN Z T, DU Y S, MENG Q Y, et al. Adsorption differences of carboxymethyl cellulose depressant on ilmenite and titanaugite[J]. Minerals Engineering, 2021, 166(1): 106887. DOI: 10.1016/j.mineng.2021.106887.
- [41] 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.
- [42] WANG Z, XU R, WANG L. Adsorption of polystyrenesulfonate on titanaugite surface: Experiments and quantum chemical calculations[J]. Journal of Molecular Liquids, 2020, 319: 114167. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.114167.
- [43] QIAN Y L, WANG Z, CAO J. New depression mechanism of polymeric depressant on titanaugite in ilmenite flotation[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 264: 118468. DOI: 10.1016/j.seppur.2021.118468.
- [44] 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, 20(3): 551–556.
- [45] YANG Y H, XU L H, TIAN J, et al. Selective flotation of ilmenite from olivine using the acidified water glass as depressant[J]. International Journal of Mineral Processing, 2016, 157: 73–79.
- [46] ZHU Y C, ZHANG G F, FENG Q M, et al. Effect of surface dissolution on flotation separation of fine ilmenite from titanaugite[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(5): 1149–1154.
- [47] Parisa S P, Mehdi I, Akbar M. Modification of ilmenite surface properties by superficial dissolution method[J]. Minerals Engineering, 2016, 92: 160–167.
- [48] LIU H, ZHAO W Q, ZHAI J H, et al. Activation Mechanism of Lead (II) to Ilmenite Flotation Using Salicylhydroxamic Acid as Collector[J]. Minerals, 2020, 10(6): 567. DOI: 10.3390/min10060567.
- [49] FANG S, XU L H, WU H Q, et al. Comparative studies of flotation and adsorption of Pb (II)/benzohydroxamic acid collector complexes on ilmenite and titanaugite[J]. Powder Technology, 2019, 345: 35–42.
- [50] ZHAO X, MENG Q Y, XU Y K, et al. New insights for improving ilmenite flotation via surface modification with lead ions[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 627: 127146. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2021.127146.
- [51] CHEN P, LU X L, CHAI X J, et al. Influence of Fe – BHA complexes on the flotation behavior of ilmenite[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 612: 125964. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2020.125964.
- [52] LI F X, ZHONG H, WANG S, et al. The activation mechanism of Cu (II) to ilmenite and subsequent flotation response to α – hydroxyoctyl phosphinic acid[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2016, 37: 123–130.
- [53] MIAO Y C, WEN S M, FENG Q C, et al. Enhanced adsorption of salicylhydroxamic acid on ilmenite surfaces modified by Fenton and its effect on floatability[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 626: 127057. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2021.127057.
- [54] CAI J Z, DENG J S, YANG H Y, et al. A novel activation for ilmenite using potassium permanganate and its effect on flotation response[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 604: 125323. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2020.125323.
- [55] CAI J Z, DENG J S, WEN S M, et al. Surface modification and flotation improvement of ilmenite by using sodium hypochlorite as oxidant and activator[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(3): 3368–3377.

Research Status and Prospect of Ilmenite Flotation Reagents

XIAO Wei¹, SHAO Yanhai^{1,2}, YU Jiayi¹, ZHANG Bohua¹, WU Weiming¹, WU Haixiang¹

1. Kunming University of Science and Technology, Faculty of Land Resource Engineering, Kunming 650093, China;
2. State Key Laboratory of Clean Utilization of Complex Nonferrous Metals, Kunming 650093, China

Abstract: The use of reasonable reagents in flotation process can effectively separate the increasingly poor, fine and miscellaneous ilmenite ore. Cationic, anionic and combined collectors, organic and inorganic inhibitors, metal ions and potassium permanganate activators are reviewed. Compared with the traditional collectors, the combined collectors improve the separation index of ilmenite to a certain extent due to the synergistic effect between the reagents, but the problem has not been properly solved. It is necessary to continue to strengthen the research and development and breakthrough of new reagents. The combination of anionic and cationic collectors has good development prospects. Inhibitors prevent the adsorption of collectors on gangue minerals by reducing the surface active sites of gangue minerals. Organic inhibitors and combination inhibitors show excellent sorting characteristics, and are the key research directions in the future. By increasing the number and activity of active sites on the mineral surface, the activator enhances the adsorption of the collector on the target minerals, but there is a pollution problem. The research on green and environmental friendly activator should be strengthened in order to put the activator into production as soon as possible and improve the industrial production efficiency.

Key words: ilmenite; flotation; combined collector; inhibitor; activator

引用格式:肖玮,邵延海,尉佳怡,张铂华,吴维明,吴海祥. 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 Wei, SHAO Yanhai, YU Jiayi, ZHANG Bohua, WU Weiming, WU Haixiang. Research status and prospect of ilmenite flotation reagents[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2021, 41(5): 160 – 167.

投稿网址: <http://kebh.cbpt.cnki.net>

E – mail: kcbh@chinajournal.net.cn