

钛铁矿浮选研究及生产实践进展

刘星,黄光耀,曹玉川,杨柳毅

(长沙矿冶研究院有限责任公司,湖南长沙 410012)

摘要:介绍了近年来国内钛铁矿浮选研究新进展及当前主要钛铁矿选厂工业生产实践情况。认为复合多官能团药剂以及混合用药的选择开发是钛铁矿高效组合捕收剂今后研究的重要方向;浮选新工艺的研究主要集中在以强化微细粒级钛铁矿浮选为主的载体浮选、团聚浮选、微泡浮选技术以及微波预处理等方面;浮选溶液化学及微细粒级浮选优化调控是目前工业生产及试验研究的重点方向之一。因此针对钛铁矿浮选复杂的溶液化学环境,开展了pH值,矿物表面金属离子溶出等的相关研究。工业生产设备大型化、流程简化以及扩能提产是当前国内钛铁矿选厂生产实践的主要趋势。

关键词:钛铁矿;浮选;工业生产;进展

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2013.03.002

中图分类号:TD951 文献标识码:A 文章编号:1000-6532(2013)03-0011-04

我国拥有极其丰富的原生钛铁矿资源,是钛工业的主要原料^[1]。多年的科技攻关,基本确立了原生钛铁矿选矿的原则工艺流程为强磁-浮选。随着矿石的“贫、细、杂”,微细粒级($P_{80}=38\mu\text{m}$)钛铁矿资源的回收利用越来越受到重视,强化微细粒钛铁矿的浮选研究及工程应用对于提高我国钛资源的利用率具有重要意义。

1 浮选捕收剂

上个世纪40年代,人们就开始了钛铁矿浮选捕收剂的研究。国外钛铁矿浮选多用油酸及其盐类,国内常用的捕收剂有脂肪酸类,如氧化石蜡皂类、纸浆废液及塔尔油,羟肟酸及其盐类,有机膦酸,肿酸和砷酸,以及它们按不同配比的组合药剂等^[2]。

早期,钛铁矿浮选主要采用成分明确的捕收剂。如氧化石蜡皂、苯乙烯膦酸(SPA)、水杨羟肟酸(SHA)等。在浮选时取得了较好的效果。

邹贻金等^[3]采用氧化石蜡皂作捕收剂,硫酸、草酸作调整剂,必要时加入少量羧甲基纤维素(CMC)浮选攀枝花钛铁矿,给矿为细粒强磁精矿,采用一粗一扫五精中矿顺序返回闭路流程,钛精矿

品位达47%~48%,作业回收率达60%。

任志民^[4]以SPA作捕收剂,硫酸作调整剂,采用一粗四精中矿顺序返回的闭路流程,由含 TiO_2 19.23%的矿石得到 TiO_2 品位48.27%,回收率72.96%的钛精矿。董宏军等^[5]首次研究了SHA对细粒钛铁矿的浮选,在较佳pH条件下,分别用SHA与SPA作捕收剂浮选 $20\mu\text{m}$ 的钛铁矿和钛辉石的混合矿。对比结果表明,SHA选择性好,SPA捕收能力强。

谢建国等^[6]用自制的RST作捕收剂,浮选 $74\mu\text{m}$ 84.2%, TiO_2 19.90%的钛铁矿。原矿浮选后用 H_2SO_4 作pH调整剂,草酸作抑制剂,经一粗四精闭路流程选别,钛精矿品位达48.28%,回收率为79.9%。采用自主研发的含羟基和羧基等极性基团的阴离子型捕收剂ROB,在攀枝花选钛厂进行了微细粒级浮选工业试验,获得 TiO_2 48%,作业回收率75%的精矿指标。与2000年5月生产线II系列用MOS作捕收剂生产指标相比,精矿品位提高0.65%,回收率提高7.3%^[7]。

谢泽君^[8]用三种药剂合成了捕收剂XT,完成了实验室试验和工业试验。结果表明,在给矿 TiO_2

17.80%时,可获得精矿 TiO_2 47.42%,作业回收率 73.28%的较好指标,回收率超过了 MOS 的生产指标。

针对攀钢选钛厂微细粒钛铁矿^[9]浮选,朱建光^[9]在其之前开发的捕收剂 MOS 的基础上开发了捕收剂 MOH。原矿品位为 TiO_2 9.5%,工业试验得到 TiO_2 47.2%、作业回收率 76.53%的钛精矿;与使用 MOS 相比,在精矿品位控制在 TiO_2 47%时,可提高回收率 6.22%,效果较好。

中国地科院矿产综合利用研究所研制的一种捕收剂 F_{908} ^[10],以攀钢矿业公司选矿厂选铁尾矿的强磁精矿作为给矿(TiO_2 22.67%),用 H_2SO_4 调 pH,草酸为抑制剂,通过一粗一扫四精中矿顺序返回的闭路流程,可获得 TiO_2 48.22%,回收率(对给矿) 91.08%的好指标。但试验中捕收剂较佳用量达 3500g/t,药剂用量偏大,且该药剂在 20℃ 以上时效果较好,故如何在较低温度(<20℃)下浮选可能是其工业应用需要解决的核心问题。

余德文等^[11]针对攀钢矿业公司选钛厂入选原料中 45 μm 微细粒级浮选,研制开发了 R-2 捕收剂。工业试验结果表明,在给矿 TiO_2 21%的情况下,最终钛精矿品位达 47.5%以上,浮选回收率近 70%,钛精矿药剂成本低于 50 元/t。现 R-2 捕收剂在重钢西昌太和选钛厂生产现场使用。

魏民等^[12]研究了钛铁矿浮选选择性强的阴离子捕收剂 RHB,单矿物浮选试验表明,pH=6~10 范围内,对钛铁矿/钛辉石体系有较强的选择性;人工混合矿(钛品位 20.34%)试验表明,一次粗选获得粗精矿品位达到 42.62%的较好指标。马忠臣等^[13]合成了捕收剂 H717,实验室采用一粗一扫二精流程,用 H717 和柴油混合作捕收剂,浮选原矿 TiO_2 29.92%,粒度 -38 μm 76.6%的钛铁矿,得到 TiO_2 45.00%,回收率 53.23%的钛精矿。

此外,在钛铁矿捕收剂合成机理研究方面,主要进行了对捕收剂有效基团及其浮选作用机理的研究,从而优化药剂分子设计和选择,有助于新型高效捕收剂的合成。王淀佐^[14]提出各种药剂结构性能判据,用定量方法进行药剂分子设计,为新药剂的研制开发提供了理论依据。在钛铁矿捕收剂的研究中,复合多官能团药剂以及混合用药的选择开发是今后研究的一个重要方向。

2 浮选工艺

粗粒级钛铁矿浮选工艺经过多年的发展已趋于完善,强化微细粒级浮选是提高钛铁矿综合回收率的关键。微细粒级浮选工艺改进和优化目前主要有以下技术措施:第一,如何有效增大微细粒钛铁矿颗粒的表观粒径,使其“团聚上浮”,从而增大可浮性。第二,利用微泡技术增加微细粒钛铁矿颗粒与气泡碰撞粘附的概率,增大微细粒钛铁矿的浮选速率常数,实现其有效上浮。

载体浮选是提高微细粒级浮选的有效方法。朱阳戈等^[15]人对 -20 μm 微细粒钛铁矿的自载体浮选进行了研究。结果表明,钛铁矿浮选中粗细粒载体交互作用受二者相对含量影响显著,当粗粒载体比例在 50% 以上时,自载体作用效果较好。以攀枝花钛铁矿为试验矿样进行小型试验,载体浮选工艺与细粒矿物单独浮选工艺相比,-20 μm 粒级钛铁矿回收率由 52.56% 提高到 61.96%。

近年来出现了有关微泡浮选技术研究^[16]。黄光耀等^[17]研究认为,在一定外加压力下,采用“气穴-空化”的方式产生大量微小气泡,可强化微细粒级矿物浮选,是微细粒矿物浮选的重要发展方向。该方法在钛铁矿微细粒级浮选中做的工作还有待继续深入研究。

余德文和钟志勇等^[18]认为,原生细粒钛铁矿抑制浮选使得捕收剂消耗较大,对于降低成本不利。利用 SO_4^{2-} 、 HSO_4^- 、 Pb^{2+} 对钛铁矿有较好的活化作用,在不添加任何抑制剂的情况下,对粒度为 -74 μm 80%,其中 -30 μm 30%, TiO_2 24.12% 的攀枝花钛铁矿,用 Pb^{2+} 活化浮选得到了 TiO_2 47.98%,回收率 75.45% 的钛精矿。实现了钛铁矿与脉石矿物的良好分离。

范先锋等^[19]首次将微波能作为一种预处理技术用于钛铁矿选矿。微波对钛铁矿中各矿物有选择性加热作用,使矿石内部产生强的应力,促进物相之间微细裂隙的形成,增强矿物的粒间解离。解振朝等^[20]将粒度为 -74 μm 70% 的钛铁矿经功率为 480W 的微波辐射后,与相同条件下不经过微波辐射的钛铁矿浮选对比结果表明,微波辐射改善了钛铁矿的可浮性,使其回收率有所增加。其研究认为,经微波辐射后,钛铁矿表面的 Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+} ,增加了药

剂吸附的活性质点,使可浮性变好。

上述工艺研究,大多停留在试验探索阶段,目前还未见有工业应用的报道。因此,加强后续相关基础研究,实现工业化应用是新工艺研究的重点。

3 浮选溶液化学与优化调控

我国钛矿资源绝大多数以钛铁矿形式存在,砂矿和金红石储量很少。而钛铁矿往往与钛磁铁矿等共生,且钙镁含量高,成分构造复杂,导致浮选溶液体系复杂。相关学者近来对此做了大量研究。

张国范等^[21]研究认为:体系中-10 μm 的钛辉石对钛铁矿浮选影响很大。在弱酸性条件下,两种颗粒间相互作用能为负,相互吸引而使钛辉石罩盖在钛铁矿表面,从而恶化钛铁矿浮选;在弱碱性(如 $\text{pH}=8.5$)时,两者之间为斥力而分散。鄢代翠等^[22]研究了矿浆中 Ca^{2+} 对钛铁矿浮选的影响,结果表明, Ca^{2+} 在碱性条件下会活化钛辉石的浮选。

徐翔等^[23]认为,钛磁铁矿较钛铁矿有更好的可浮性,且钛磁铁矿易产生磁团聚而夹杂进入钛精矿,影响精矿品位和回收率。章晓林等^[24]研究攀枝花钛铁矿浮选的结果表明,磨矿细度对浮选影响很大。浮选时最易选的粒级应是-74+28 μm ,而-28 μm 产品恶化浮选现象明显,磨矿时应采取相应措施使得入浮矿浆粒度尽可能集中在-74+28 μm 粒级范围内,以提高最终浮选精矿的品位和回收率。

邓传宏^[25]认为,在 $\text{pH}=5.5\sim 7.0$ 的弱酸性中,水玻璃对钛铁矿和钛辉石的抑制表现出了良好的选择性,并且能迅速增大两者间静电斥力,减小异相凝聚。徐翔和张国范等^[26-27]分别通过系统试验,详细研究了钛铁矿浮选过程中矿浆 pH 值对精矿品位和回收率的影响,发现4.5~5.5是油酸等绝大多数捕收剂浮选钛铁矿的较佳 pH 值区间。在此区间内,钛铁矿具有较佳的可浮性和选择性。而在 $\text{pH}>10$ 时,浮选溶液中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 显著活化钛辉石浮选,影响钛精矿质量。

4 钛铁矿选矿生产实践

目前,国内主要选钛厂均采用“强磁-浮选”原则工艺流程来回收钛铁矿。之前使用过的重选、电选等皆因对入选粒度要求较严格,不能适应宽范围粒级分选而被淘汰或正逐步被淘汰。攀钢密地选钛

厂2009年流程改造完成后,年产量提高到48万t。含 TiO_2 9.5%的选铁尾矿进入选钛系统,经浓缩分级后分别对粗、细粒级选别。粗粒级采用“强磁-磨矿分级-强磁-浮选”,细粒级采用“强磁-强磁-浮选”的原则工艺流程分别回收粗细粒级钛铁矿。采用粗细粒级分别浮选,强化了细粒钛铁矿的回收。使钛精矿品位达47%,选钛厂钛回收率提高到37%。龙鳞红格选矿厂二期设计年产钛精矿50万t,预计2013年达产。该厂对 TiO_2 9.5%的原矿,经三段阶磨阶选出铁品位56.5%的铁精矿后,磁尾进入选钛系统。采用全粒级“强磁-脱泥-浮选”工艺流程,经一粗四精两扫浮选作业,钛精矿品位达47%,钛综合回收率20%左右。重钢太和选矿厂新选厂于2012年5月投产,设计年产 TiO_2 47%的钛精矿31万t。选铁尾矿进入选钛,采用全粒级“强磁-磨矿-强磁-浮选”的工艺流程,经一粗四精二扫浮选作业,钛精矿品位达47%,钛综合回收率31%。承德黑山选钛厂由于矿石性质波动及生产效益等原因,停止了生产 TiO_2 47%的高品位钛精矿,而采用“强磁-强磁-螺旋溜槽”的原则工艺流程,从 TiO_2 5%~6%的原矿,生产得到 TiO_2 28%的高钛炉料。

5 结 论

通过认识近年钛铁矿选矿生产实践情况及浮选研究进展,有助于掌握当前钛铁矿选矿厂的生产规模和技术现状,为今后的浮选研究和工程应用指明了发展方向。

1. MOH、MOS、R-2、ROB、 F_{968} 、RST、XT等在一定程度上解决了钛铁矿捕收剂的选择性差、捕收能力弱的问题。对于微细粒钛铁矿浮选,复合官能团及高效组合药剂的研究仍然是细粒钛铁矿浮选捕收剂研究的重要方向之一。

2. 浮选体系中溶解的干扰离子、 pH 值等对钛铁矿浮选有很大影响,通过对浮选体系的研究,优化了钛铁矿浮选环境,有利于细粒钛铁矿回收。

3. 载体浮选、微泡浮选等的试验研究及产业化,是近来钛铁矿浮选工艺研究的新动向,由于能较好的解决钛铁矿浮选时夹杂及微细粒矿物损失的问题,是未来微细粒钛铁矿高效利用的关键技术之一。

参考文献:

- [1]朱俊士.选矿试验研究与产业化[M].北京:冶金工业出版社,2004.
- [2]胡永平,等.混合捕收剂浮选细粒钛铁矿的研究[J].有色金属,1994(3):31-32.
- [3]邹贻金.提高攀枝花钛铁矿回收率的途径[J].矿产综合利用,1996(3):40-42.
- [4]任志民.应用强磁-浮选法苯乙烯膦酸作捕收剂浮选攀枝花钛铁矿[J].矿冶工程,1982(1):22-29.
- [5]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.
- [6]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):58-74.
- [7]谢建国,张泾生等.新型捕收剂ROB浮选微细粒级钛铁矿的试验研究[J].矿冶工程,2002(6):47-54.
- [8]谢泽君.XT新型浮选捕收剂的工业试验[J].矿产综合利用,2004(8):22-24.
- [9]朱建光,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.
- [10]戴新宇.F968捕收剂富集攀枝花细粒及钛铁矿的试验研究[J].金属矿山,2000(11):40-43.
- [11]余德文,等.R-2捕收剂选别攀枝花微细粒级钛铁矿试验研究[J].金属矿山,2001(9):37-39.
- [12]魏民.新型钛铁矿浮选捕收剂的研究[D].长沙:长沙矿冶研究院,2006(6).
- [13]马忠臣.H717捕收剂选别钛铁矿的试验研究[J].有色矿冶,2003(8):18-22.
- [14]王淀佐.浮选剂作用原理及应用[M].北京:冶金工业出版社,1982.
- [15]朱阳戈,张国范.微细粒钛铁矿的自载体浮选[J].中国有色金属学报,2009(3):554-560.
- [16]郑贵山,刘炯天,等.用旋流-静态微泡浮选柱反浮选磁选铁精矿[J].金属矿山,2008(8):40-43.
- [17]黄光耀,等.微泡浮选柱控制专家系统的开发与应用[J].有色金属,2010(11)
- [18]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.
- [19]范先锋,N·A·罗森.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.
- [20]解振朝,等.微波辐射改善钛铁矿可浮性研究[J].矿冶工程,2010(5):52-54.
- [21]张国范.钛辉石对钛铁矿浮选行为的影响[J].中国有色金属学报,2009(6):1124-1129.
- [22]鄢代翠,冯其明,等. Ca^{2+} 对钛铁矿与钛辉石浮选行为的影响[J].中南大学学报(自然科学版),2011(3):561-567.
- [23]徐翔,等.钛磁铁矿对钛铁矿浮选的影响[J].金属矿山,2010(6):69-72.
- [24]章晓林.磨矿细度对钛铁矿浮选指标的影响[J].昆明冶金高等专科学校学报,2010(5):6-10.
- [25]邓传宏,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.
- [26]徐翔,等.钛铁矿浮选过程中pH值的影响[J].矿冶,2010(1):22-24.
- [27]张国范,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.

Research on Ilmenite Flotation and Progress of Production Practice

LIU Xing, HUANG Guang-yao, CAO Yu-chuan, YANG Liu-yi

(Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy Co., Ltd., Changsha, Hunan, China)

Abstract: The domestic research progress of ilmenite flotation and its situation of production practice in concentrators were introduced. It is considered that the selective development of the complex multifunctional group reagents and the combined use of reagents is the key research direction for the high-efficient combined ilmenite collectors. The research on the new flotation technology should enhance the subsieve flotation-based carrier flotation, agglomeration flotation, microfroth flotation and microwave pretreatment. One of the key directions of the industrial production and experimental study is the optimal control of the flotation solution chemistry and fine particle flotation. Therefore, in view of the complex solution chemistry environment, the research on the pH value and the dissolution of the metal ion on the mineral surface was carried out. The main trend for the production practice of ilmenite dressing is the large-scale industrial production equipment, process simplification and capacity expansion and output increasing.

Key words: Ilmenite; Flotation; Industrial production; Progress