

钛铁矿浮选药剂作用机理及进展^{*}

董文超¹, 刘建^{1,2}, 白旭¹, 曾勇², 王瑜¹, 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)

摘 要: 针对我国钛铁矿日益难选的现状, 从捕收剂和调整剂两方面对钛铁矿浮选药剂进行了梳理和总结。针对捕收剂, 研究其化学组成及矿物表面的作用机理, 并且阐述了脂肪酸类、膦酸类和羟肟酸类等单一的捕收剂与新型组合捕收剂各自的优缺点, 单一捕收剂存在一定的局限性, 新型组合类捕收剂是未来发展的方向; 针对调整剂, 分析了活化剂和抑制剂对浮选分离的作用, 活化剂一是增强矿石表面金属质点的活性, 二是增加矿物表面的活化位点达到活化钛铁矿的目的; 抑制剂主要是在脉石矿物表面生成某种选择性的胶体从而阻隔捕收剂与脉石矿物发生反应。通过对钛铁矿浮选药剂种类及作用机理分析, 为选矿生产实践提供技术参考。

关键词: 钛铁矿; 浮选; 捕收剂; 调整剂

中图分类号: TD952.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-0076(2019)04-0159-06

DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2019.04.052

Action Mechanism and Progress of Ilmenite Flotation Reagents

DONG Wenchao¹, LIU Jian^{1,2}, BAI Xu¹, ZENG Yong², WANG Yu¹, WEN Shuming^{1,2}

(1. Faculty of Land & Resources Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 2. State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization, Kunming 650093, China)

Abstract: In view of the increasing difficulty of ilmenite flotation in China, the flotation reagents of ilmenite are summarized from two aspects of collectors and regulators. Aiming at collectors, the chemical composition and the mechanism of mineral surface action are studied. The advantages and disadvantages of single collector such as fatty acid, phosphonic acid and hydroxamic acid and new combination collector are expounded. There are some limitations in single collector. New combination collector is the direction of future development. The flotation separation of activator and inhibitor is analyzed for adjusting agent. Activators enhance the activity of metal atoms on ore surface and increase the activation sites on mineral surface to activate ilmenite. Inhibitors mainly produce selective colloids on the surface of gangue minerals to prevent the reactions between collectors and gangue minerals. Through the analysis of ilmenite flotation reagent types and their action mechanisms, the present paper can provide technical reference for beneficiation practice.

Key words: ilmenite; flotation; collector; regulator

* 收稿日期: 2019-05-19

基金项目: 昆明理工大学钒钛磁铁矿型钛资源高效利用新技术开发创新团队

作者简介: 董文超(1995-), 男, 汉族, 山东淄博人, 在读硕士研究生, 主要从事量子化学、界面化学研究。

通信作者: 刘建(1984-), 男, 汉族, 四川广元人, 博士, 副教授, 主要研究浮选表面化学、量子化学、计算化学。

前言

钛资源作为重要的战略资源被广泛应用于化工、石油、医疗、航天航空等领域^[1],主要包括钛铁矿、金红石和钒钛磁铁矿等。我国钛铁矿资源虽然丰富,但是大部分呈现出贫细杂的特点,选别效率较低;随着开采力度的加大,矿石的嵌布粒度明显变细^[2],并且尚未发现单一的钛矿矿床,均为多金属共伴生矿,矿石中除含有丰富的钛、铁和钒元素之外,还伴随着钴、镍、铜、锰、硫等有价元素^[3]。选冶难度大,钛的综合回收率只有 26% 左右^[4],使得大量的钛资源残存于尾矿中造成浪费。

针对钛铁矿难选别的特点,许多选矿厂采用强磁选—浮选工艺对钛铁矿进行选别,强磁工艺能够对钛铁矿初步富集,浮选工艺可得到合格的钛精矿^[5]。浮选工艺中,药剂的选择尤为重要^[6]。为此,本文在阅读大量文献的基础上,综述了钛铁矿浮选药剂的研究进展,展望了未来研究的方向,为钛铁矿的浮选提供参考。

1 捕收剂

浮选钛铁矿药剂中最重要的是捕收剂^[7],研制出捕收性能好、选择性强、无毒、环保且廉价的捕收剂是至关重要的。钛铁矿的捕收剂主要有脂肪酸类、膦酸类、肟酸类、羟肟酸类和新型组合类捕收剂^[8]。

1.1 脂肪酸类捕收剂

脂肪酸类捕收剂是异极性捕收剂的一种,由极性基(—OCSSNa, —COOH, —NH₂)和非极性基(R—)两部分组成^[9]。使用脂肪酸类捕收剂浮选钛铁矿时,极性基会固着在矿物表面,形成亲水基团,而非极性基的原子化合价都达到稳定结构,不会被水润湿,所以在钛铁矿表面起疏水作用。脂肪酸类捕收剂烃基越长其疏水性越好,所以烃基长度对其捕收性能有较大影响^[10]。

油酸钠是浮选钛铁矿常用的脂肪酸类捕收剂,化学式为 C₁₇H₃₃CO₂Na,使用油酸钠做捕收剂时,在矿物表面主要发生了化学吸附,也可能存在物理吸附。矿物表面解离的金属离子在水溶液中形成羟基化合物^[11],成为矿物表面浮选的活性质点,然后与油酸根结合,从而使矿物疏水上浮;油酸(C₁₇H₃₃

COOH(aq))分子和分子—离子缔合物(C₁₇H₃₃COOH·C₁₇H₃₃COO⁻)的物理吸附也可能存在。

Liu Weijun^[12]研究了油酸钠在不同 pH 值溶液中与钛铁矿、钛辉石和镁橄榄石表面元素的反应,如图 1 所示,可知在酸性的条件下,油酸钠只与钛铁矿表面的铁离子发生作用,而在碱性条件下油酸钠没有吸附于铁离子上,而对钛辉石和镁橄榄石来说,无论在酸性还是碱性的条件下,油酸钠只与二者表面的钙离子和镁离子发生反应;并且通过人工混合矿试验得到矿物中 TiO₂ 品位从 16.92% 提高到了 30.19%。

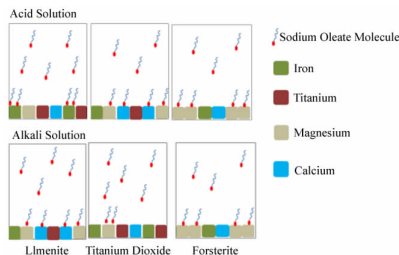


图 1 油酸钠与不同 pH 值溶液中钛铁矿、钛辉石和镁橄榄石表面元素反应的示意图

Fig. 1 Diagram of the reaction of sodium oleate with different elements on the surface of ilmenite, ilmenite and forsterite in different pH solutions

油酸钠作为捕收剂时,捕收效果较好,钛铁矿的回收率有较大提高,但是钛铁矿浮选行为对矿浆 pH 值特别敏感;油酸根在矿物表面主要以化学吸附为主,对于含有多种脉石矿物的钛铁矿,弱酸的环境有利于铁铁矿的浮选。

1.2 膦酸类捕收剂

膦酸是由(HO)₃PO分子中一个或两个羧基烷基或芳基置换的化合物,根据置换的烷基数目,可分为R(HO)₂PO和R₂(HO)PO两种结构。膦酸类捕收剂浮选钛铁矿时一般以化学吸附的方式作用在矿物表面,因为在矿浆中钛铁矿表面的钛和铁羟基化后以离子的形式存在,并且膦酸类捕收剂是阴离子捕收剂,所以其活性基团很容易和矿物晶格中的金属离子发生化学键合,从而增加了矿物的可浮性。胡永平^[13]等发现在浮选钛铁矿时矿浆的 pH 值和温度对膦酸类捕收剂的捕收性和选择性有较大的影响。

苯乙烯膦酸(SPA)是一种常用的捕收剂,但是单独使用 SPA 浮选钛铁矿时目的矿物的上浮效果并不好,需要在矿浆中加入脂肪醇。冯成建^[14]等人

使用 SPA 和松醇油对铁矿进行了浮选试验研究, SPA 使矿物表面的 Fe^{2+} 、 Ca^{2+} 溶解在溶液中,减少了辉石表面的活性位点,使得钛辉石基本不上浮;通过红外光谱分析,经 SPA 处理后的钛铁矿表面存在磷酸基团的特征吸收峰,这说明 SPA 在矿物表面以化学吸附为主。中南大学李方旭^[15]合成了一种 α -羟基辛基磷酸(HPA)捕收剂,图2是 HPA 在矿物-水界面的吸附示意图,从图中可知 HPA 中的磷酸基团与钛铁矿表面的 Fe 或者 Ti 发生化学键合,并且 HPA 分子之间也通过氢键紧密结合在一起,这使得钛铁矿表面产生更紧密的 HPA 排列,并且 HPA 削弱了水分子对钛铁矿颗粒界面张力的影响,从而改善了钛铁矿的疏水表面和浮选回收率。

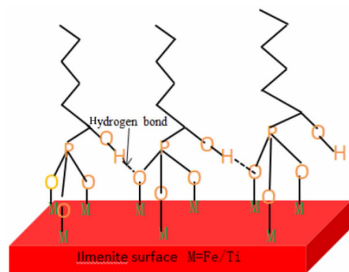


图2 HPA 在矿物-水界面的吸附示意图

Fig. 2 Adsorption diagram of HPA at mineral-water interface

磷酸对金属和金属氧化物具有强烈的亲和力,钛铁矿属于氧化矿,磷酸类捕收剂对钛铁矿的浮选效果较好,可以有效提高目的矿物的品位和回收率,使钛铁矿资源得到充分回收利用。磷酸类药剂低毒甚至无毒,有利于对环境的保护。但是这类捕收剂的合成工艺比较复杂^[16],成本较高,在实际生产中使用较少。

1.3 羟肟酸类捕收剂

羟肟酸也被称为氧肟酸,它是一种同分异构体^[17],其结构的通式为 $\text{RC}(=\text{O})\text{NHOH}$,分子中的 N 和 O 的电负性很强,属于螯合捕收剂,这两个配位基团,可使钛铁矿表面的金属离子能与羟肟酸捕收剂形成配位化合物,从而提高了钛铁矿的浮选回收率。

HaiFengXu^[18]合成了一种 2-乙基-2-己烯异羟肟酸(EHHA),对钛铁矿进行了浮选试验研究,通过 FTIR 和 Zeta 电位分析发现了 EHHA 中的 $\text{C}(\text{OH})\text{NOH}$ 基团与矿物表面的铁离子或者钛离子发生了键合,形成了五元环表面络合物,在 EHHA 的

分子之间和 EHHA 的 $\text{C}(\text{OH})\text{NOH}$ 基团与矿物表面的羟基之间都形成了分子氢键,形成了分子-离子共吸附的结构,如图3所示,从而使疏水性碳原子的排列更为紧密。所以这种五环形的 EHHA 分子-离子共吸附结构对钛铁矿表面的吸附能力显著提高,提高了钛铁矿的疏水性,从而提高了钛铁矿浮选回收率。

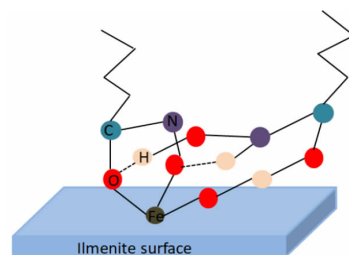


图3 分子-离子共吸附结构

Fig. 3 Molecular-ion co-adsorption structure

羟肟酸捕收剂疏水基团 R 的长短对捕收性和选择性影响较大^[20],张宝元^[21]用辛基羟肟酸捕收剂与苯甲羟肟酸进行了对比试验,研究结果表明:辛基羟肟酸最适宜的矿浆 pH 值为 8~10,在捕收剂浓度为 200 mg/L 时,钛铁矿的回收率达到了 67%,其浮选能力优于苯甲羟肟酸。王其宏^[21]等人采用 $\text{SYB}^{2\#}$ (羟肟酸类)捕收剂,以硫酸和氢氧化钠作调整剂,进行了研究,得出 $\text{SYB}^{2\#}$ 捕收剂与矿物表面的某些元素发生了化学吸附。

羟肟酸有较强的螯合特性,可以与多种金属离子形成稳定的螯合物^[22],其作用机理主要有两种:一种是矿物表面的金属离子与羟肟酸中的 N、O 键合形成四元环结构;另一种是矿物表面的金属离子羟基化,然后羟肟酸吸附于矿物表面形成五元环螯合物。因此羟肟酸类捕收剂具有良好的捕收性能和选择性,浮选钛铁矿效果较好,发展前景广阔。

1.4 新型组合捕收剂

研究人员依据协同作用分别把捕收性好但是选择性差的捕收剂与选择性好但是活性差的捕收剂进行组合^[23],新合成的组合捕收剂不但有其微妙的增效功能,而且还有许多独特的优点,例如,耐低温、无毒和适应性强等。所以近几年来对组合捕收剂的研究已经成为一个重要课题,开发合成高效的组合捕收剂十分重要,目前浮选钛铁矿的组合捕收剂有 MOS、MOH、R-2、ROB、RST、H717、F968、XT、YS-1、龙蟒 MPF 等^[24]。

MOS 捕收剂^[25]是朱建光教授依据协同作用利用三种药剂,通过不同的配比合成的一种新的组合捕收剂,浮选微细粒级钛精矿的品位为 49%,回收率为 61%,效果十分显著。但是也存在着一些缺点,例如:药剂的用量大,需要使用大量调整剂和药剂价格高等。为了改善 MOS 捕收剂存在的问题,朱建光教授对 MOS 进行了进一步的优化,合成了 MOH^[26]捕收剂,使用该捕收剂进行试验研究。试验中原矿石的 TiO₂ 品位为 18.32%,试验结果表明:得到的钛精矿品位为 47.24%,回收率为 76.53%,在精矿品位基本保持不变的情况下,回收率提高了 10% 左右,并且有效地克服了 MOS 捕收剂中存在的缺点。

当前钛铁矿的浮选组合捕收剂主要以阴离子为主,例如 MOH、F968 等,但是阴离子捕收剂在低温时捕收性能降低^[27],而阳离子可以克服这些缺点,在国外被广泛性使用,针对这一现状,TianJia^[28]将阴离子捕收剂油酸钠(NaOL)与阳离子捕收剂聚醚十二烷基胺乙酸酯(DAA)混合在一起组成阴阳离子混合组合捕收剂,这种捕收剂通过静电和化学两种吸附方式作用在矿物表面,在提高矿物回收率的同时药剂的用量也减少了一半多。所以这种阴阳离子组合捕收剂的发展前景广阔。

通过上述实例可知,近年来很多研究人员对捕收剂在矿物表面的作用机理进行了分析,捕收剂主要以化学吸附、物理吸附和共吸附的方式作用于矿物表面。近年来也涌现出了大批新型组合捕收剂,并且在实际生产中得到应用,新型组合捕收剂结合了各种药剂的优势,是未来选钛技术发展的方向。

2 调整剂

2.1 活化剂

在浮选过程中最关键的因素之一是选择性地改变矿物表面性质和矿物表面的疏水性^[29],因为钛铁矿表面只有一半的金属离子(Ti⁴⁺和Fe²⁺)可以作为活化点^[30],这就需要在矿物浮选时添加活化剂,活化剂的作用机理主要是通过化学吸附和物理吸附作用提高矿物表面疏水性。在钛铁矿的浮选中常见的活化剂有硫酸、亚硫酸、硫酸铜和硝酸铅等。

Pb²⁺是浮选钛铁矿时常用的活化剂,Pan Chen 研究了 Pb²⁺在矿物表面的吸附形式,先使用 Pb²⁺活化钛铁矿,然后再加入油酸钠进行浮选试验,发现

Pb²⁺在矿物表面的吸附主要以化学吸附为主,并且 Pb²⁺可与铁-羟基络合物化合物相互作用形成 Fe-O-Pb 络合物,所以把 Pb²⁺作为矿物表面的活化剂可以有效地提高矿物的可浮性^[31]。图 4 为铅离子在钛铁矿表面的吸附方式,图 5 为铅离子预处理后油酸钠在钛铁矿表面的吸附方式。

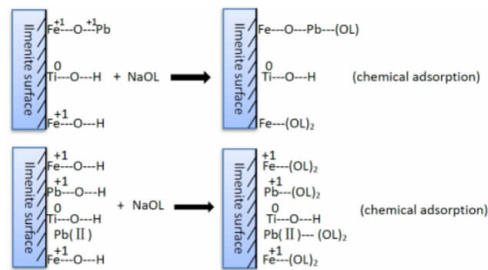


图 4 钛铁矿表面对铅离子的吸附^[31]

Fig. 4 Adsorption of lead ion on ilmenite surface^[31]

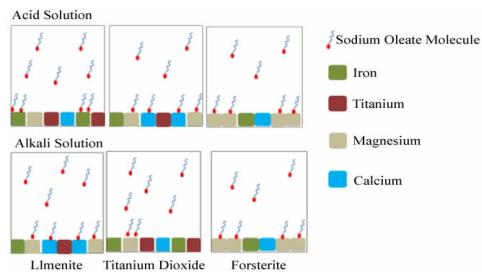


图 5 铅离子预处理后油酸钠在钛铁矿表面的吸附^[31]

Fig. 5 Adsorption of sodium oleate on ilmenite surface after lead ion pretreatment^[31]

通过上述文献分析可知铅离子活化钛铁矿时,矿物表面的吸附方式为物理吸附或者化学吸附,如果是化学吸附,则说明铅离子取代了矿物表面的 H⁺,再加入油酸钠之后,使得油酸钠更容易依附在钛铁矿表面;若为物理吸附,则说明铅离子增加了矿物表面的活化位点,加入油酸钠后,使得更多的油酸钠分子化学吸附在钛铁矿表面,但是 Pb²⁺在钛铁矿表面无论是物理还是化学吸附,都使得油酸钠更容易地作用于矿物表面,使得油酸钠的捕收性增强。

针对 Pb²⁺是否会使得捕收剂选择性变弱的问题,范先锋^[32]研究了 Pb²⁺对捕收剂选择性的影响,以油酸钠为捕收剂,Pb(NO₃)₂为活化剂对来自挪威含 TiO₂ 20% 且侵蚀程度较低的原生块状钛铁矿进行了试验研究,他发现 Pb²⁺在脉石矿物表面为静电吸附,使得油酸根离子在硅酸盐矿物表面的吸附能力不强,所以 Pb²⁺不会改变捕收剂的选择性。

Li Fangxu^[33]等人使用 Cu²⁺对钛铁矿进行活

化,然后使用 HPA 做捕收剂对矿物的可浮性进行了试验研究,通过 Zeta 电位和 XPS 分析可知, Cu^{2+} 将矿物表面的 Fe^{2+} 氧化成了 Fe^{3+} ,使得捕收剂更容易吸附在钛铁矿表面,并且矿物表面增加了 Cu^{+} 、 Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 的活化位点,为 HPA 捕收剂的吸附提供了高活化性表面。

H_2SO_4 不仅可以作为 pH 值调整剂,而且对钛铁矿具有活化作用。余德文^[34]等人使用硫酸作调整剂对钛铁矿的浮选进行了机理研究,XPS 结果表明 SO_4^{2-} 和 HSO_4^- 在钛铁矿表面的吸附方式为兼有物理吸附和化学吸附的特殊吸附方式,并且稀硫酸能够把钛铁矿表面的 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} ,因为 Fe^{3+} 与阴离子捕收剂的离子键合力更强,因而 H_2SO_4 对钛铁矿的氧化作用有利于捕收剂在钛铁矿表面的吸附。

通过上述文献可知,活化剂一般通过三种方式提高矿物的可浮性:一是活化剂本身吸附在矿物表面,增加矿物表面的活化质点,使得矿物表面能够吸附更多的捕收剂;二是活化剂取代了矿物表面属羟基合物中的氢,在矿物表面形成一种络合物,使得捕收剂更容易吸附;三是活化剂将矿物表面的金属离子氧化成更高价态,由于更高价态的金属离子更容易与阴离子捕收剂发生化学键合,所以能够增强捕收剂在矿物表面的吸附。并且使用活化剂不会影响捕收剂的选择性,所以使用活化剂的既能减少捕收剂的用量,也能提高钛铁矿的浮选效率。

2.2 抑制剂

钛铁矿浮选过程中,因为钛铁矿与钛辉石和橄榄石之间有非常相似的物理化学性质^[35],它们表面都存在铁、钛、钙、镁和其他金属离子^[36],这使得钛铁矿很难从这些脉石矿物中分离出来,为了提高钛精矿的品位,一方面需要选用选择性能好的捕收剂或者对矿物表面进行改性,另一方面也可以加入抑制剂来抑制脉石矿物^[37]。

在钛铁矿的浮选中常用的抑制剂有水玻璃、草酸、硅酸钠和羧甲基淀粉等^[38]。草酸在溶液中的主要形式是 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$,由热力学可知 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 优先与 Ca^{2+} 发生发应,Xing Liu 通过试验证明了用草酸作抑制剂时,草酸主要与矿物表面的金属 Ca^{2+} 发生化学螯合,选择性地吸附在钛辉石表面^[39];硅酸钠在酸化后能够形成带负电的二氧化硅胶体,这种胶体

只吸附在脉石矿物表面,使得捕收剂无法吸附在其表面,从而实现了矿物的分离^[40]。马俊伟^[41]等在分离钛铁矿与钛辉石试验中认为水玻璃溶液中的离子与硅酸盐矿物具有相同的酸根,比较容易牢固吸附在硅酸盐矿物表面,从而阻碍了捕收剂的吸附。

Qingyou Meng^[42]采用羧甲基淀粉(CMS)作为抑制剂进行了试验,采用 Zeta 电位和 FTIR 进行分析,发现 CMS 以化学吸附的方式在作用于矿物的表面并且形成了更加稳定分子间氢键,通过 AFM 图像可知,CMS 吸附层完全覆盖在了钛辉石表面,使得捕收剂只能作用于钛铁矿的表面,实现了矿物的分离。

浮选钛铁矿时,橄榄石是一种难以抑制的脉石矿物,Yaohui Yang^[43]等人用油酸钠做捕收剂、酸化水玻璃(AWG)做抑制剂对浮选钛铁矿时橄榄石的抑制效果进行了研究,结果表明,AWG 在橄榄石表面表现出了更强的吸附能力,与水玻璃(WG)相比,AWG 将捕收剂的使用量减少了五分之二,钛精矿的回收率和 TiO_2 品位分别提高了 7.74% 和 3.82%。这表明 AWG 是一种有效的抑制剂,在工业应用中有巨大潜力。

通过以上有关抑制剂的研究表明,抑制剂一般吸附在钛辉石、橄榄石等脉石矿物的表面,减弱捕收剂与脉石矿物表面的静电引力或者形成胶体附着于脉石矿物上,阻碍捕收剂与脉石矿物发生反应,从而对脉石矿物产生抑制作用。使用抑制剂可使捕收剂能够最大限度地作用于钛铁矿表面,提高捕收效果,减少了捕收剂的用量。

3 结语

(1)在浮选捕收剂方面,脂肪酸类、膦酸类和羟肟酸类捕收剂在矿物表面主要以化学吸附为主,它们主要与矿物表面的 Fe^{3+} 发生作用;新型组合捕收剂则是将几种单一捕收剂通过协同作用混合而成,新型组合捕收剂在捕收性和选择性的综合水平上要强于单一的捕收剂,组合捕收剂的捕收性和选择性都较好,并且用量小,而单一捕收剂的捕收性和选择性不能够兼顾,并且对选矿环境要求过高。

(2)在浮选调整剂方面,活化剂主要通过化学吸附和物理吸附作用于矿物表面,通过取代矿物表面的某些离子使得电位增强或者增加矿物表面的活化位点,使得捕收剂更容易吸附在目的矿物表面上。

抑制剂则是选择性地与脉石矿物发生某种反应生成一种胶体或者化学吸附在脉石矿物的表面,阻隔捕收剂脉石矿物发生发应。

(3)我国钛铁矿资源主要呈现贫细杂的特点,使得钛铁矿的选别时一直面临着很多困难,许多选矿厂针对矿物性质的不同采用了不同的联合浮选工艺,对浮选药剂的研究也在一直创新,近几年来很多选矿工作者在钛铁矿的浮选上取得了较好的效果,针对目前钛铁矿的情形,研制出新型、高效、成本低、利于环保的组合捕收剂,可以提高经济效益,在使用组合捕收剂基础上利用活化剂和抑制剂来优化矿物浮选是未来药剂发展的方向,而且药剂的使用需要遵循当今社会发展的要求,减少对环境 的污染。

参考文献:

- [1] Longhua Xu, Jia Tian, Houqin Wu, et al. Effect of pb^{2+} ions on ilmenite flotation and adsorption of benzohydroxamic acid as a collector[J]. Appl Surf Sci, 2017, 425: 796 – 802.
- [2] 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.
- [3] 吴贤,张健. 中国的钛资源分布及特点[J]. 钛工业进展, 2006, 23(6): 8 – 12.
- [4] 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.
- [5] 王斌. 从铁尾矿中回收钛的试验研究[D]. 唐山:华北理工大学, 2015.
- [6] 王洪彬,张红先. MOH 捕收剂浮选攀枝花微细粒级钛铁矿试验研究[J]. 矿冶工程, 2007(5): 27 – 30.
- [7] 陈斌. 新型捕收剂对钛铁矿的浮选研究[D]. 长沙:中南大学, 2010.
- [8] 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.
- [9] 史继斌,许瑞波,王明艳,等. 一种脂肪酸类复合捕收剂的合成及应用研究[J]. 广东有色金属学报, 2005, 15(4): 1 – 3.
- [10] 张庆鹏,刘润清,曹学锋,等. 脂肪酸类白钨矿捕收剂的结构性能关系研究[J]. 有色金属科学与工程, 2013, 4(5): 85 – 90.
- [11] 刘诚,冯其明,张国范. 油酸钠作用下异极矿的浮选行为及作用机理[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(4): 878 – 883.
- [12] Weijun Liu, Jie Zhang, Weiqing Wang, et al. Flotation behaviors of ilmenite, titanite, and forsterite using sodium oleate as the collector[J]. Minerals engineering, 2015, 72: 1 – 9.
- [13] 胡永平,梁绪树,崔林. C₂₈(28)捕收剂浮选钛铁矿的研究[J]. 有色金属工程, 1992(4): 26 – 30.
- [14] 冯成建,钱鑫. 用苯乙腈磷浮选钛铁矿的研究[J]. 有色金属(选矿部分), 1991(1): 11 – 16.
- [15] Fangxu Li, Hong Zhong, Gang Zhao, et al. Adsorption of α -hydroxyoctylphosphonic acid to ilmenite/water interface and its application in flotation[J]. Colloids and surfaces A: physico-chemical and engineering aspects, 2016, 490: 67 – 73.
- [16] 刘龙利,范志鸿,何伟. 膦酸类药剂的研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2012(2): 67 – 70.
- [17] 雷彩萍. 固载化羟膦酸过渡金属配合物的制备及催化氧化乙苯的性能[D]. 太原:中北大学, 2015.
- [18] Xu H, 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.
- [19] 高玉德,邱显扬,钟传刚,等. 羟膦酸类捕收剂性质及浮选钨矿物特性[J]. 中国钨业, 2012, 27(2): 10 – 14.
- [20] 张宝元,钟宏,张亚军. 羟胺法合成辛基羟膦酸及其浮选性能研究[C]//全国化学工程与生物化工年会, 2010.
- [21] 王其宏,章晓林,李康康,等. 钛铁矿与捕收剂 SYB2# 的作用机理探究[J]. 矿产综合利用, 2017(2): 117 – 122.
- [22] 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, 22(4): 25 – 27.
- [23] 席振伟. 钛铁矿浮选捕收剂研究[D]. 长沙:中南大学, 2009.
- [24] 罗溪梅,童雄. 钛铁矿浮选药剂的研究概况[J]. 矿冶, 2009, 18(2): 13 – 18, 63.
- [25] 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.
- [26] 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.
- [27] Xing Liu, Jianguo Xie, Guangyao Huang, et al. Low-temperature performance of cationic collector undecyl propyl ether amine for ilmenite flotation[J]. Minerals engineering, 2017, 114: 50 – 56.
- [28] Jia Tian, Longhua Xu, Yaohui Yang, et al. Selective flotation separation of ilmenite from titanite using mixed anionic/cationic collectors[J]. International journal of mineral processing, 2017, 166: 102 – 107.
- [29] 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.
- [30] Qingyou Meng, Zhitao Yuan, Li Yu, et al. Study on the activation mechanism of lead ions in the flotation of ilmenite using benzyl hydroxamic acid as collector[J]. Journal of industrial and engineering chemistry, 2018, 62: 209 – 216.
- [31] Pan Chen, Jihua Zhai, Wei Sun, 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.
- [32] 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.
- [33] Fangxu Li, Hong Zhong, Shuai Wang, et al. The activation mechanism 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.
- [34] 余德文,钟志勇. 原生细粒钛铁矿无抑制活化浮选[J]. 现代矿业, 2000(14): 16 – 18.
- [35] 刘伟军. 红格矿区钛铁矿与含硅脉石矿物浮选分离机理与工艺研究[D]. 绵阳:西南科技大学, 2016.
- [36] 徐翔,章晓林,许炳梁,等. 钛铁矿浮选中的抑制剂研究[J]. 矿冶, 2010, 19(4): 21 – 23, 27.

- nyl) phosphonic acid to cassiterite[J]. Transactions of nonferrous metals society of China, 2016, 26(9): 2469 – 2478.
- [40] 熊宗彪,蒋泽斌,李春林,等. 用新型锡石捕收剂 CS-6 优化广西某细粒锡石的回收[J]. 金属矿山,2018(9):117 – 120.
- [41] 胡岳华,韩海生,田孟杰,等. 苯甲羟膦酸铅金属有机配合物在氧化矿浮选中的作用机理及其应用[J]. 矿产保护与利用,2018(1):42 – 47.
- [42] 农升勤,邓位鹏,姚贵明,等. 低品位细粒锡石浮选试验研究[J]. 有色金属(选矿部分),2014(3):37 – 40.
- [43] 何东,兰希雄. 都龙难选多金属矿中锡石回收工艺流程的研究[J]. 有色金属(选矿部分),2015(1):36 – 40.
- [44] 刘德全,周春山,王淀佐. 铜铁灵与苯基羟膦酸浮选锡石的交互作用及其机理[J]. 中国有色金属学报,1994,(4):46 – 49.
- [45] 肖巧斌. 云锡大马芦细粒锡石浮选药剂优化研究[D]. 昆明:昆明理工大学,2005.
- [46] 朱一民,周菁,徐金球,等. 高效低毒锡石浮选剂 ZJ-3 浮选锡石细泥试验研究[J]. 有色金属(选矿部分),2001(2):38 – 41.
- [47] 何东,韩彬. 都龙矿区螺旋溜槽尾矿中锡石回收工艺试验研究[J]. 有色金属(选矿部分),2016(6):44 – 47.
- [48] 陈瑜,文书明,王伊杰,等. 云南都龙微细粒级锡石浮选试验研究[J]. 矿产综合利用,2018(4):32 – 36.
- [49] 张宁翠. 混合捕收剂浮选细粒锡石的试验研究[J]. 世界有色金属,2017(20):281 – 283.
- [50] 柯丽芳. 新型锡石辅助捕收剂 BYSN 及其作用机理[D]. 长沙:中南大学,2012.

引用格式:彭蓉,魏志聪,曾明,等. 锡石捕收剂的研究进展[J]. 矿产保护与利用,2019,39(4):165 – 171.

PENG Rong, WEI Zhicong, ZENG Ming, et al. Research development of cassiterite collector[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2019, 39(4):165 – 171.

投稿网址: <http://kebh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kebh@chinajournal.net.cn

(上接第164页)

- [37] Weiqing Wang, Hongbin Wang, Qiang Wu, et al. Comparative study on adsorption and depressant effects of carboxymethyl cellulose and sodium silicate in flotation[J]. J molliq, 2018, 268: 140 – 148.
- [38] 马军二. 钛铁矿与钛辉石浮选分离中无机抑制剂的作用机理研究[D]. 长沙:中南大学,2010.
- [39] Xing Liu, Guangyao Huang, Chengxiu Li, et al. Depressive effect of oxalic acid on titanite during ilmenite flotation[J]. Minerals engineering, 2015, 79: 62 – 67.
- [40] SONG Quanyuan, TSAI S C. Flotation of ilmenite using benzyloarsonic acid and acidified sodium silicate[J]. International journal of mineral processing, 1989, 26(1 – 2): 111 – 121.
- [41] 马俊伟,隋智通,陈炳辰,等. 钛渣中钙钛矿的浮选分离及其机理[J]. 中国有色金属学报,2002,12(1):171 – 177.
- [42] Qingyou Meng, Zhitao Yuan, Li Yu, et al. Selective depression of titanite in the ilmenite flotation with carboxymethylstarch[J]. Applsurf Sci, 2018, 440: 955 – 962.
- [43] Yang Y, Xu L, 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.

引用格式:董文超,刘建,白旭,等. 钛铁矿浮选药剂作用机理及进展[J]. 矿产保护与利用,2019,39(4):159 – 164,171.

DONG Wenchao, LIU Jian, BAI Xu, et al. Action mechanism and progress of ilmenite flotation reagents[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2019, 39(4):159 – 164,171.

投稿网址: <http://kebh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kebh@chinajournal.net.cn