

微细粒级钛铁矿浮选捕收剂 ROB 的作用机理

许向阳, 张泾生, 王安五, 谢建国, 陈让怀
(长沙矿冶研究院, 湖南长沙 410012)

摘要: 采用 ROB 为捕收剂, 对钛铁矿纯矿物、人工混合矿和实际矿样进行了浮选试验, 得到了比使用一般的钛铁矿浮选捕收剂更好的指标。利用表面 ζ 电位、红外光谱和 X 射线光电子能谱等测试手段对 ROB 药剂的作用机理进行了研究。

关键词: 钛铁矿; 浮选; 捕收剂; ROB

Action Mechanism of Collector ROB in Panzhihua Ultrafine Ilmenite Flotation

XU Xiang-yang, ZHANG Jing-sheng, WANG An-wu, XIE Jian-guo, CHEN Rang-huai
(Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy, Changsha 410012, Hunan, China)

Abstract: A flotation test for pure, artificial and actual minerals is conducted using ROB as collector. The results obtained are better than using other conventionally used collectors for ilmenite flotation. The action mechanism of ROB is investigated by surface potential measurement, infrared spectrometry and X-ray photoelectron energy spectrometry.

Key words: ilmenite; flotation; collector; ROB

攀枝花是我国重要的钛资源基地。目前, 在选钛厂选矿实践中仍存在细粒物料选别困难的问题, 影响了钛铁矿的综合回收, 致使攀钢钛业公司选钛厂的总回收率仅为 20% 左右。同时, 为了提高铁精矿品位, 提供选钛原料的攀钢矿业公司选钛厂矿石磨矿细度趋细, 从而使得攀枝花钛业公司选钛厂的给矿粒度更细, 在可以预见的未来, 微细粒级钛铁矿的回收问题将显得越发突出。加强对细粒钛铁矿浮选捕收剂的研究是解决微细粒级钛铁矿回收问题的一条重要途径, 对于钛资源的综合回收利用有重要意义。长期以来, 攀钢钛业公司和长沙矿冶研究院等单位对微细粒级钛铁矿的回收方法进行了大量的研究, 浮选捕收剂的选择和优化就是其中的一个重要研究方向和内容^[1-4]。

ROB 是长沙矿冶研究院研制的一种以石油化工产品混合有机酸为主体原料, 经过预处理、反应、精制和乳化等工艺制得的一种主要含羧基和羟基等极性基团的阴离子型捕收剂。用 ROB 药剂选别攀枝花微细粒级钛铁矿的工业试验取得了较好的技术指标^[5-6]。

本文研究了 ROB 捕收剂对钛铁矿和实际矿物中的主要脉石钛辉石纯矿物、人工混合矿和实际矿样的可浮性的影响。同时, 利用表面 ζ 电位、红外光谱和 X 射线光电子能谱等表面分析方法, 研究了 ROB 在钛铁矿表面的作用机理, 还将 ROB 与传统的钛铁矿浮选捕收剂油酸钠对钛铁矿和钛辉石的可浮性的影响进行了比较。

1 浮选试验

1.1 样品及测试方法

试验所用钛铁矿、钛辉石纯矿物是用攀钢钛业公司选钛厂的原料经过电选、强磁选、弱磁选等过程除杂提纯制得。样品经分级处理, 选取 $-40 \mu\text{m}$ 物料作为试验样品。钛铁矿和钛辉石纯矿物的纯度分别为 97.84% 和 95.98%。人工混合矿是以钛铁矿和钛辉石纯矿物按 4:6 的比例配成, $\omega(\text{TiO}_2) = 21.21\%$ 。实际矿样取自攀枝花选钛厂脉动高梯度强磁选机精矿。试样中主要金属矿物有钛铁矿, 还有少量钛磁铁矿、赤铁矿、磁黄铁矿、镍黄铁矿等; 脉石矿物以钛辉石为主, 还有少量斜长石、角闪石等, 试样粒度为 -0.074 mm 占 80.5%, 其中 -0.043 mm 占 56.6%。

试验采用的捕收剂 ROB 为长沙矿冶研究院研制, 油酸钠为分析纯试剂, 调整剂如酸化水玻璃 SB、活化剂 SG 等为实验室配制。试验采用硫酸、盐酸或氢氧化钠调整体系酸碱度。纯矿物和人工混合矿实验以及测试采用去离子水处理样品, 实际矿样实验用自来水。

表面电性分析采用英国 Malvern 公司的 Zetasizer3000HS 激光粒度和电位测定仪测试。纯矿物样品经过沉降分级, 将粒度控制在 $30 \mu\text{m}$ 以下, 以满足仪器对样品粒度的要求。红外光谱分析采用标准的 KBr 压片技术, 仪器为 Thermo Nicolet 公司生产的 Nexus 470。X

射线光电子能谱测试所采用的仪器是英国 VG 公司的 ESCALAB220i - XL。测试中用 Al 作 X 射线源阳极靶。

1.2 纯矿物试验

纯矿物试验在 XFG - 76 型挂槽式浮选机中进行, 用硫酸或氢氧化钠调整浮选体系的酸碱度, 不同 pH 条件下捕收剂 ROB 和油酸钠对纯矿物钛铁矿和钛辉石的可浮性的影响见图 1, 其中药剂用量为 50 mg/L。

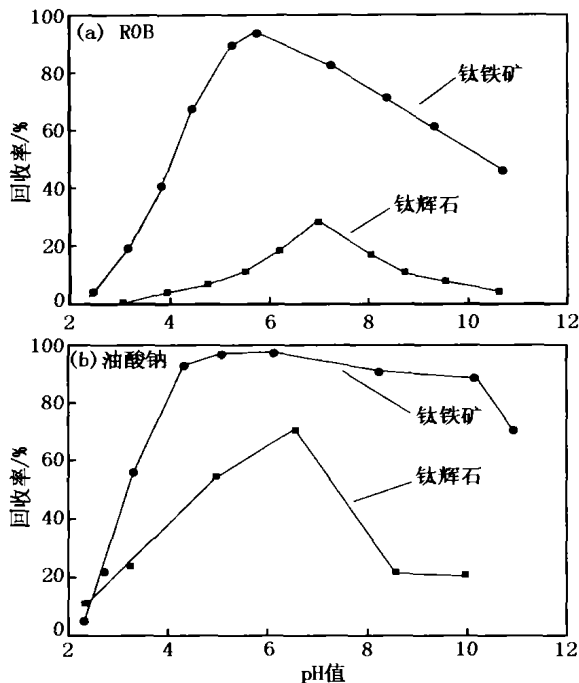


图1 不同矿浆 pH 时捕收剂对矿物可浮性的影响

从图 1 可以看出, 用 ROB 和油酸钠作为捕收剂时, 钛铁矿均在适宜的矿浆酸碱度环境下表现出良好的可浮性, 尤其是油酸钠作用时, 在 pH = 4 ~ 10 的很宽的范围钛铁矿都保持良好的可浮性。而 ROB 只是在较窄的范围(4 ~ 7)效果较好。但油酸钠同时对钛辉石也有较 ROB 强的捕收作用, 在整个 pH 范围内油酸钠的捕收能力均比 ROB 强, 尤其在 pH = 5 ~ 7 时, 钛辉石的最大回收率达到 70% 左右, 而 ROB 作捕收剂时, 钛辉石的回收率明显较低, 最大回收率(pH 值中性范围)约为 30%。这些结果表明, 油酸钠和 ROB 对钛铁矿均有较好的捕收作用, 而 ROB 对钛铁矿和钛辉石的选择性更佳。

在 pH = 4.0 ~ 5.0 时, ROB 和油酸钠用量与钛铁矿和钛辉石的回收率之间的关系见图 2。捕收剂用量与纯矿物的可浮性之间的关系验证了不同酸碱度条件下纯矿物可浮性的结果。从图 2 可以看出, 油酸钠用量较少时, 钛铁矿的收率迅速上升, 可浮性较好; 而 ROB 的捕收作用相对较弱, 不过, 在达到一定的浓度后, ROB 也表现出很强的捕收能力。同时, 油酸钠在

浓度较低时亦对钛辉石有较强的捕收作用, 而 ROB 作用下, 钛铁矿和钛辉石的可浮性差别更大。

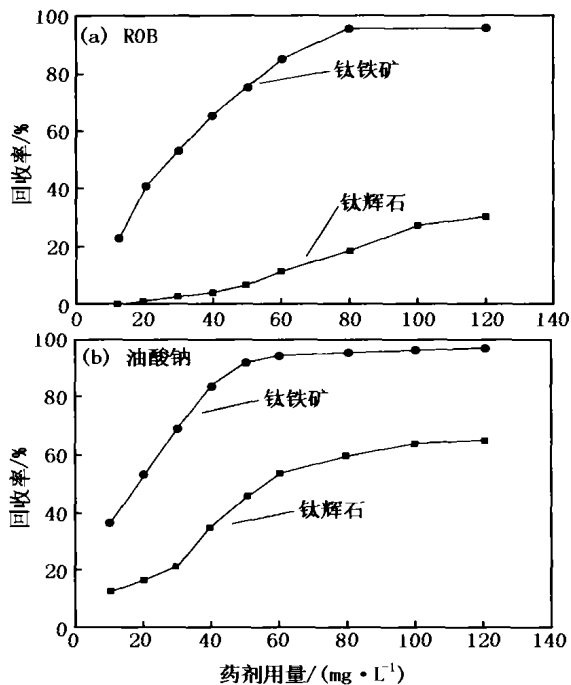


图2 捕收剂用量对钛铁矿和钛辉石纯矿物可浮性的影响

1.3 人工混合矿试验

人工混合矿试验同样在 XFG - 76 型挂槽式浮选机中进行。用硫酸调节浮选体系 pH 值为 4.0 ~ 5.0, 捕收剂 ROB 和油酸钠选别钛铁矿/钛辉石人工混合矿的结果如图 3 所示。结果表明, 用 ROB 作为捕收剂浮选人工混合矿, 可得到较高品位和较高回收率的钛粗

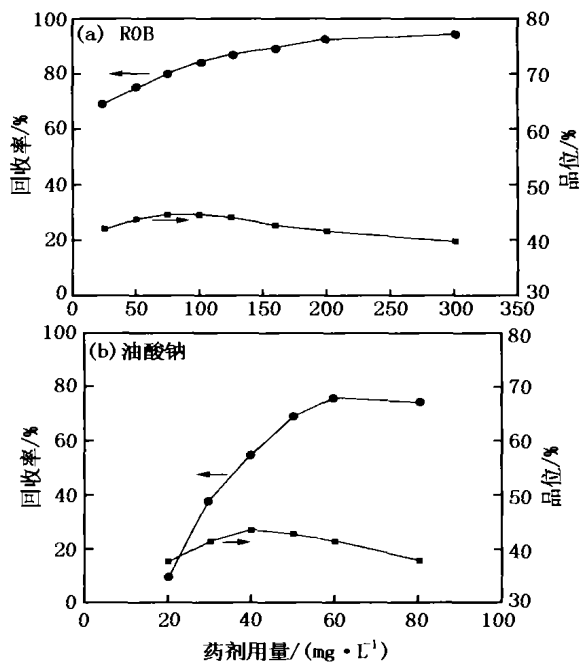


图3 捕收剂用量对人工混合矿可浮性的影响

精矿,分选效果良好。ROB 在用量较小时即可获得较高的回收率,随着药剂用量增加,钛铁矿的回收率逐渐升高。当用油酸钠作捕收剂时,所得到的钛粗精矿回收率明显低于 ROB 作为捕收剂时的回收率。同时,ROB 捕收得到的粗精矿的品位也较油酸钠所得到的指标略高,这说明,ROB 对于人工混合矿的选别效果较好。

1.4 实际矿样试验

长沙矿冶研究院选矿研究所对攀枝花细粒钛铁矿实际矿样进行了以 ROB 为捕收剂的浮选试验。试验流程为预先进行浮硫作业后,钛铁矿浮选开路流程为一粗四精;闭路流程为一粗四精,中矿顺序返回。在实验室试验中,矿浆为弱酸性,以 SG 为活化剂、SB 为抑制剂、ROB 为捕收剂,浮选开路试验得到品位为 $\omega(\text{TiO}_2) = 49.19\%$,回收率为 71.69% 的钛铁矿精矿(原矿 $\omega(\text{TiO}_2) = 17.55\%$),闭路试验所得的钛铁矿精矿 $\omega(\text{TiO}_2) = 47.48\%$,回收率为 87.74%。利用该工艺流程和药剂条件在攀枝花选钛厂进行了工业试验,得到了明显高于现场使用的浮选捕收剂 MOS 的浮选指标^[5]。

2 测试与分析

2.1 表面电性分析

利用 Zetasizer3000HS 对 ROB 作用前后钛铁矿和钛辉石纯矿物表面 ζ 电位进行了测定,结果如图 4 所示。图 4(a) 为钛铁矿和钛辉石在去离子水中以及在浓度为 50 mg/L 的 ROB 溶液中的表面动电位与体系酸碱度(采用盐酸或氢氧化钠调节)的关系。纯水中钛铁矿的零电点为 $\text{pH} = 6.65$,在 $\text{pH} < 6.65$ 的酸性环境中钛铁矿表面荷正电。在 ROB 体系中钛铁矿表面 ζ 电位明显减小,在整个 pH 值范围均为负值,说明加入药剂后,钛铁矿表面吸附了 ROB 阴离子。在纯水中钛辉石零电点为 $\text{pH} = 2.76$,几乎在整个 pH 值范围其表面均带负电。加入 ROB 后,电位也有所降低,但降幅明显比钛铁矿小。在酸性介质中,ROB 与钛铁矿之间不仅存在电性吸附,同时还存在化学吸附,ROB 阴离子可以克服已经吸附在钛铁矿表面的阴离子的排斥而使矿物颗粒表面负电荷增多;而钛辉石基本上只有较弱的化学吸附作用。图 4(b) 是 ROB 作用前后矿物表面 ζ 电位差值的绝对值与 pH 值的关系。对于钛铁矿,在 $\text{pH} = 3 \sim 6$ 时, ζ 电位差较大,表明在此 pH 值范围,钛铁矿表面 ROB 阴离子的吸附量最大。同样地,在 $\text{pH} = 6 \sim 9$ 时,体系中钛辉石表面 ROB 阴离子的吸附量最大。与图 1(a) 对比不难看出, ζ 电位差较大(也就是矿物表面 ROB 吸附量较大)的 pH 值范围与矿物可浮性

较好的范围相当接近,说明 ROB 的吸附量是影响矿物可浮性的重要因素。同样的药剂浓度下,ROB 对钛铁矿和钛辉石表面 ζ 电位影响的差异明显,说明 ROB 在这 2 种矿物表面上的吸附存在较大差别,表现出较好的选择性。

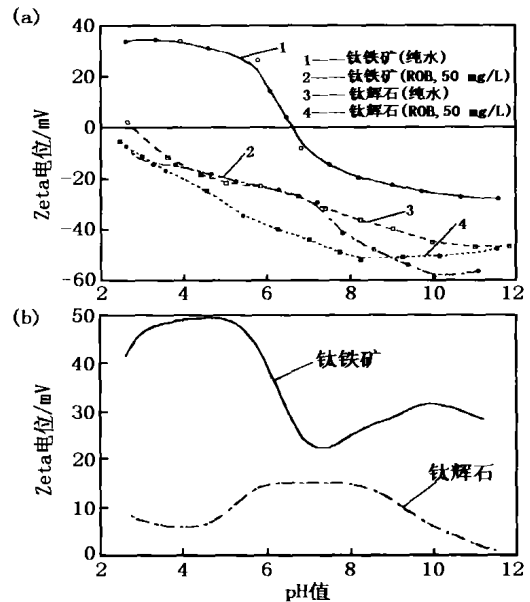


图 4 ROB 对钛铁矿和钛辉石表面 ζ 电位的影响

2.2 红外光谱分析

图 5 为捕收剂 ROB 与钛铁矿作用的红外光谱分析,其中(a)为钛铁矿纯矿物的红外光谱,(b)为 ROB 的红外光谱,(c)为钛铁矿与 ROB 作用并经洗涤后的红外光谱。(b)中 2929.00 cm^{-1} 、 2856.53 cm^{-1} 、 1446.80 cm^{-1} 、 717.50 cm^{-1} 等处为羟基的吸收峰,证实了药剂中的甲基、亚甲基等烃类基团的存在,由于有长烃链,还出现了骨架振动;而在 1562.73 cm^{-1} 和 1415.03 cm^{-1} 处的特征峰为羧酸盐的特征吸收。药剂与矿物作用后,见(c),羧酸盐特征峰发生了较大位移,分别从 1562.73 cm^{-1} 和 1415.03 cm^{-1} 移至 1621.70 cm^{-1} 和 1466.50 cm^{-1} 处,说明该药剂在矿物表面的吸附

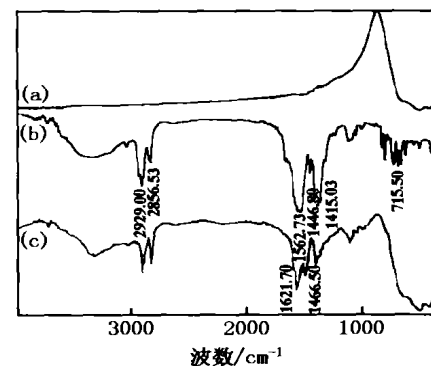


图 5 ROB 与钛铁矿作用的红外光谱分析

存在化学吸附形式。从图(c)还可以看出,经过 ROB 处理后,样品的表面出现了甲基、亚甲基等烃类基团以及羟基等基团的特征吸收,进一步证实了药剂分子在矿物表面的化学吸附形式的存在。

2.3 X 射线光电子能谱(XPS)分析

本试验还运用 XPS 测试方法对 ROB 在钛铁矿表面的作用进行了测试,根据测试结果,对 ROB 的作用机理进行了分析。图 6(a)为钛铁矿与 ROB 作用前的 XPS 全扫描图,(b)为钛铁矿表面与 ROB 作用后的 XPS 全扫描图。钛铁矿与 ROB 作用后,可观察到 C1s 和 O1s 电子能峰相对强度明显增大。这些都证明有含 C、O 元素的基团吸附于钛铁矿表面。前者表明在钛铁矿表面吸附的药剂分子中含有烃类基团和连接有 O 原子的含碳基团(如羰基)的存在。此外,对比 ROB 处理前后的全扫描图以及对一些元素进行窄扫描分析(图略),可以观察到,ROB 处理后,钛铁矿表面出现了一些新的元素组分,很显然这是 ROB 在钛铁矿表面化学吸附的结果。

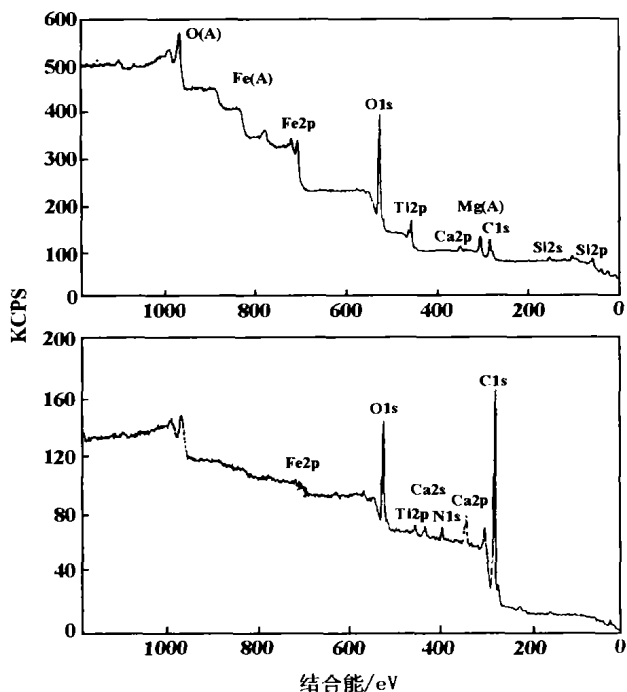


图 6 钛铁矿与 ROB 作用前后的 XPS 全扫描

在钛铁矿与 ROB 作用前后,Fe 和 Ti 的电子结合能发生了明显增大。表 1 列出了在与药剂作用前后钛铁矿表面铁、钛的电子结合能的数值。结果表明,金属质点与药剂键合原子间存在电子的转移,发生了化学作用。此外,药剂作用前后,钛铁矿的 O1s 的电子结合能下降了 1.10eV(从 531.44eV 下降为 530.34eV),这

说明 ROB 可能是以 O 为键合原子与矿物表面的铁、钛质点发生化学键合。

表 1 钛铁矿表面电子结合能变化

样 品	元素及电子轨迹	结合能/eV	结合能增加/eV
钛铁矿 纯矿物	Fe: 2P3/2	711.6	Fe: 0.6 Ti: 0.4
	Ti: 2P3/2	458.5	
钛铁矿 用 ROB 处理后	Fe: 2P3/2	712.2	
	Ti: 2P3/2	458.9	

3 结 语

1) 用 ROB 捕收剂进行微细粒钛铁矿纯矿物和钛铁矿/钛辉石人工混合矿的试验结果表明,ROB 体系中,钛铁矿的可浮性好,钛铁矿与钛辉石的可浮性差异明显,药剂对矿物的选择性强,选别效果比用参照捕收剂——油酸钠处理时好。

2) ROB 用于浮选攀枝花钛铁矿矿样试验,得到了很好的选别指标。结果证实,ROB 对攀枝花细粒钛铁矿的捕收能力强,选择性好,是处理攀枝花细粒钛铁矿石的一种良好的浮钛捕收剂。表面电性测试结果表明,ROB 可以通过电性吸附和化学吸附作用于钛铁矿表面,尤其在酸性介质中,电性吸附作用很明显;药剂与脉石矿物钛辉石之间也有较弱的化学吸附。ROB 吸附前后矿物表面电性的变化表明,ROB 的吸附是影响矿物可浮性的重要因素。红外光谱和 X 射线光电子能谱等理论测试结果表明,药剂 ROB 组分中含有烃基、羰基等官能团。ROB 与钛铁矿作用的结果,是药剂在钛铁矿表面发生了化学吸附。与 ROB 作用前后,钛铁矿表面的 Fe、Ti 和 O 的电子结合能发生了明显变化,表明 ROB 可能是以 O 为键合原子与矿物表面的铁、钛质点发生化学键合。

参 考 文 献

- [1] 朱俊士. 中国钒钛磁铁矿选矿. 北京: 冶金工业出版社, 1996
- [2] 陈正学, 张 卫. 攀枝花细粒钛铁矿选矿工艺研究. 矿冶工程, 1996, 16(2): 37 ~ 42
- [3] 刘 尧. 攀枝花选钛厂细粒钛铁矿回收途径探讨. 金属矿山, 1998 (5): 18 ~ 21
- [4] 谢泽君. MOS 捕收剂浮选微细粒级钛铁矿的研究. 矿冶工程, 1998, 18(增刊): 78 ~ 81
- [5] 谢建国, 张涇生, 陈让怀, 等. 新型捕收剂 ROB 浮选微细粒级钛铁矿的试验研究. 矿冶工程, 2002, 22(2): 47 ~ 50
- [6] 许向阳. 攀枝花细粒钛铁矿浮选组合捕收剂的研究: [硕士学位论文]. 长沙: 长沙矿冶研究院, 2000