



钛铁矿浮选药剂及其表面改性的研究进展

张超凡, 余青瑶, 曹亦俊, 范桂侠

(郑州大学 化工学院, 郑州 450000)

摘 要: 在钛铁矿浮选中, 表面改性可增加矿物间的表面性质差异, 是钛铁矿高效浮选分离的关键。本文综述了浮选药剂、表面溶解、外力场调控、氧化焙烧、氧化剂改性等表面改性方法对矿物浮选行为的影响规律, 总结了捕收剂、抑制剂和活化剂在钛铁矿浮选中存在的优势与不足, 对比各类表面改性方法的差异性及共同点, 提出当前钛铁矿浮选过程中存在的主要问题及解决方案, 为钛铁矿的高效分选提供参考。

关键词: 钛铁矿; 浮选; 浮选药剂; 表面改性

文章编号: 1004-0609(2021)-12-3675-15

中图分类号: TD952

文献标志码: A

引文格式: 张超凡, 余青瑶, 曹亦俊, 等. 钛铁矿浮选药剂及其表面改性的研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(12): 3675–3689. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36616

ZHANG Chao-fan, YU Qing-yao, CAO Yi-jun, et al. Research progress of ilmenite flotation reagents and their surface modification methods[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(12): 3675–3689. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36616

钛作为战略金属, 具有比强度高、耐腐蚀性好、使用温度范围大、可塑性好等优点, 在环保、医疗器械、航空航天、交通运输、军事等各个领域发挥着不可替代的作用^[1]。钛主要以钛铁矿的形式存在, 我国钛铁矿资源丰富, 占世界储量的一半, 主要集中在攀枝花、西昌、承德等地区。在工业生产中, 传统的分离方法, 如重选、磁选、电选等, 可根据矿物的物理特性实现钛铁矿和脉石矿物的分离, 其分离粒度要求如表 1 所示, 三种分离方法的粒度下限为 74 μm 。而随着矿山进入中深部开采、矿物的嵌布特性与整体工艺流程的原因, 钛铁矿原矿呈现“贫、细、杂”的特点, 矿物品位低、细粒和微细粒含量高、成分复杂, 致使钛铁矿的资源综合利用率低下^[2–3]。因此, 上述分离方法不能有效地将钛铁矿和脉石矿物分离, 而浮选广泛应用于金属矿和非金属矿的回收, 已成为回收细粒钛铁矿的重要方法^[4]。

浮选药剂直接作用在矿物表面改变其表面亲

表 1 不同钛铁矿选别工艺的粒度要求^[8]

Table 1 Granularity requirements of different ilmenite separation processes^[8]

Separation process	Size requirement/ μm	Granularity of expansion/ μm
Gravity separation	74–25	45–15
Magnetic separation (wet)	45–25	30–15
Magnetic separation (dry)	74–25	45–15
Electric separation	74–25	45–15

疏水性, 是浮选分离中最重要的组成部分。捕收剂的极性基团朝内, 吸附在有用矿物表面; 非极性基团朝外, 形成疏水层。抑制剂选择性吸附在脉石矿物表面, 增加脉石矿物的亲水性, 降低脉石的浮选回收率。活化剂可增强捕收剂在有用矿物表面的吸附能力, 增加有用矿物的活性位点, 如活化剂 Pb^{2+} 可直接作用在矿物表面, 也可与 OH^- 结合后作用在

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(U1908226, 51704263); 河南省高效科技创新团队(19IRTSTHN028)

收稿日期: 2020-10-12; **修订日期:** 2021-04-16

通信作者: 范桂侠, 副教授, 博士; 电话: 19937390919; E-mail: cumtfgx@126.com

矿物表面,从而活化目的矿物^[5-6]。而常规浮选条件下,钛铁矿只能表现出一定的浮选性能,为进一步提高回收率,近年来研究者探索了各种表面改性技术^[7],进而改变钛铁矿表面的物理化学性质,提高钛铁矿的浮选性能。

本文详细总结了钛铁矿浮选过程中的主要浮选药剂及其他表面改性方法,归纳了各种表面改性方法对钛铁矿的作用机理,并对其优缺点进行了全面分析。

1 浮选药剂

1.1 捕收剂

捕收剂、pH 调整剂、金属离子活化剂及抑制剂都是常用的浮选药剂,共同影响了浮选溶液的物理化学性质。其中捕收剂尤为重要,其选择性和捕收性直接决定浮选结果,提高其选择性和捕收性是开发新型捕收剂的关键。目前对捕收剂的研究主要集中在常规捕收剂的官能团改性,以及不同捕收剂的复配两个方面,通过改变作用基团以及构建新型协同作用,开发出符合要求的新捕收剂。钛铁矿的常规捕收剂有:脂肪酸类捕收剂、磷酸类捕收剂、羟肟酸类捕收剂、肟酸类捕收剂及组合捕收剂。

1.1.1 脂肪酸类捕收剂

钛铁矿浮选中,脂肪酸类捕收剂是使用最早也是使用最广泛的捕收剂,目前仍广泛应用于浮选工业中。常用的脂肪酸捕收剂有油酸/油酸钠、氧化石蜡皂、塔尔油、环烷酸皂等,脂肪酸类捕收剂价格经济,捕收能力强,但选择性较差。

脂肪酸类捕收剂由极性基(如 $-\text{COOH}$)和非极

性基(R—)两个基团组成,极性基团吸附在矿物表面,非极性基团指向水侧在矿物表面形成疏水层,增强矿物的疏水性和可浮性^[9]。冯其明等^[10]研究了脂肪酸烃基长短及其不饱和度对捕收性能的影响,对比硬脂酸、油酸、亚油酸、软脂酸、豆蔻酸、月桂酸对钛铁矿的捕收能力,结果表明烃链越长、不饱和度越大,其捕收能力越强。这是由于烃链长度增加,脂肪酸盐的 K_{sp} 减小,疏水性增强,矿物更易上浮;不饱和度增大,双键增多,脂肪酸在水中溶解度增大且更易离散,更易与矿物作用。

钛和铁金属离子作为钛铁矿表面活性位点,在浮选过程中吸附药剂,改变矿物疏水性。FAN 等^[11]研究表明,在酸性条件下,油酸根会取代铁和亚铁羟基络合物中的羟基,形成油酸铁和油酸亚铁,从而吸附在矿物表面。LIU 等^[12]对比了不同 pH 下 NaOL 对钛铁矿、钛辉石、镁橄榄石的捕收效果,当 pH 为 5.5~9.5 时,NaOL 对钛铁矿的捕收能力远强于钛辉石和镁橄榄石;当 pH>9.5 时,NaOL 对钛辉石、镁橄榄石的捕收能力明显增强。研究发现,在酸性条件下,NaOL 主要与矿物表面的 Fe 位点发生反应;在碱性条件下,则主要与 Ca 位点和 Mg 位点发生反应,其反应机理如图 1 所示。

1.1.2 羟肟酸类捕收剂

羟肟酸又称氧羟肟酸或异羟肟酸,它由两种同分异构体组成,通常以异羟肟酸的形式存在。羟肟酸是一种捕收能力强,选择性高,低毒性的新型氧化矿物捕收剂,目前主要应用于钛铁矿和稀土矿物的浮选。羟肟酸中氧原子和氮原子都含有孤电子对,易与金属离子形成环状金属离子螯合物^[13]。

羟肟酸(RCONHOH)由极性基(R—)和非极性基(—CONHOH)组成,非极性基易与矿物表面的过

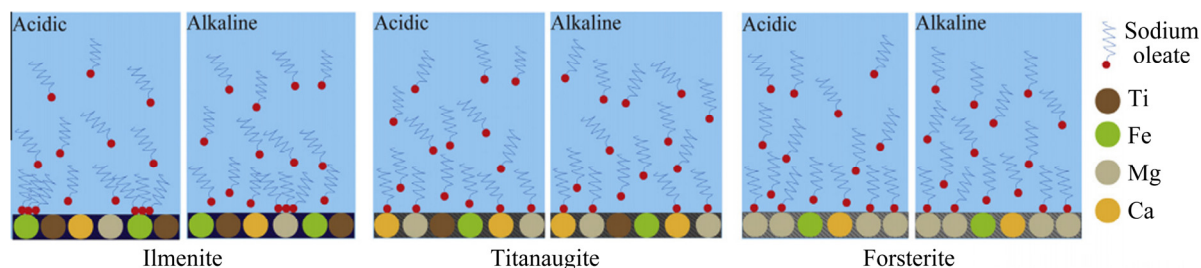


图 1 不同 pH 下油酸钠与钛铁矿、钛辉石、镁橄榄石的反应机理^[12]

Fig.1 Reaction mechanism of sodium oleate with ilmenite, titanite and forsterite at different pH value^[12]

度金属离子如 Pb^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ti^{4+} 、 La^{3+} 、 Ta^{5+} 等形成“O—M—O”五元螯合物和“N—M—O”四元螯合物,如图2所示。形成四元环时环张力大,不稳定,药剂吸附过程中倾向于形成五元环^[14]。

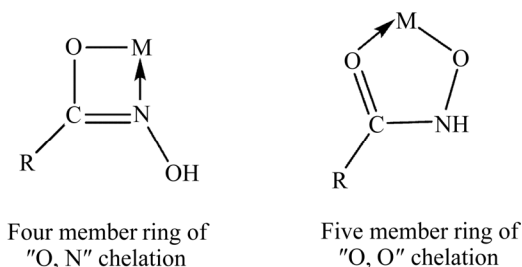


图2 羟肟酸与金属离子螯合^[14]

Fig. 2 Hydroxamic acid chelates with metal ions^[14]

唐清^[15]合成了三种C8羟肟酸:2-乙基-2-己烯基羟肟酸、辛基羟肟酸、异辛基羟肟酸。实验表明,三种羟肟酸对钛铁矿的浮选能力由大到小依次为2-乙基-2-己烯基羟肟酸、辛基羟肟酸、异辛基羟肟酸。刘养春^[16]合成了不同碳链长度的环己基甲基羟肟酸、正辛基羟肟酸、苯基羟肟酸、正癸基羟肟酸和水杨基羟肟酸,不同羟肟酸对钛铁矿的浮选能力由大到小依次为正癸基羟肟酸、环己基甲基羟肟酸、正辛基羟肟酸、水杨基羟肟酸、苯基羟肟酸。张宝元^[17]对不同碳链长度的羟肟酸的浮选性能进行了对比。结果表明:碳链越长,捕收性能越好,相同碳链长度的不同基团结构不同,捕收性能不同。以上对比研究了环烷烃、芳香烃、直链烃等基团的影响,有利于设计构建浮选效果更优异的羟肟酸捕收剂。

ZHOU等^[18]合成了一种新型的亚油酸酯异羟肟酸(LHA),使其兼具了亚油酸和羟肟酸的部分性能。此外WANG等^[19]提出了通过电负性计算矿物浮选时烃链的最佳长度式,计算式如下:

$$N_1 = (\chi_g - \chi_M)^2 + (\chi_L - \chi_M)^2$$

式中: N_1 表示碳链长度; χ_g 代表烷基异羟肟酸基团的电负性; χ_L 和 χ_M 分别代表矿物中的电负性主要元素。

与脂肪酸类捕收剂相比,羟肟酸类捕收剂选择性更强,种类更多,合成工艺成熟,能合成特定基团的羟肟酸,但羟肟酸成本较高,对矿物适应性较

差,一定程度上限制了羟肟酸类捕收剂的发展。

1.1.3 膦酸类捕收剂

膦酸是由磷酸 $(\text{OH})_3\text{PO}$ 中一个或两个羟基被烷烃或芳香烃置换的产物,根据取代羟基的数量,主要存在 $\text{R}(\text{OH})_2\text{PO}$ 和 $\text{R}_2(\text{OH})\text{PO}$ 两种形式,由于分子中存在C—P键,所以称其为膦酸。膦酸类捕收剂主要用于锡、钛铁矿、稀土的浮选,其捕收性能优异、选择性好、毒性低,相对于传统脂肪酸类捕收剂具有显著优势。但由于合成过程复杂,产率低,成本高,难以广泛运用于工业浮选中^[20-22]。

任志明^[23]以苯乙烯膦酸(SPA)为捕收剂浮选攀枝花细泥钛铁矿,获得 TiO_2 品位46.17%,回收率为73.98%的产品。冯建成等^[24]研究了SPA浮选钛铁矿和钛辉石的作用机理,研究发现单独使用SPA不能使钛铁矿有效上浮,SPA与高级醇联合作用时能较好的提高钛铁矿的浮选效率,并指出当溶液中含有适量的亚铁离子时,有益于钛铁矿的浮选,而大量 Ca^{2+} 和 Fe^{3+} 不利于钛铁矿的浮选。

王钊军等^[25]以油酸、亚油酸和三氯化磷为原料合成了一种含羟基烷叉双膦酸的新型捕收剂,通过浮选试验,得到产率38.82%, TiO_2 品位47.52%,回收率75.82%的钛铁矿产品,证明羟基烷叉双膦酸是一种优异的钛铁矿捕收剂。

王晶^[26]研究了双膦酸捕收剂TF2-8在钛铁矿表面的吸附机理,通过ESCA能谱分析及溶液化学计算发现TF2-8和矿物表面的Ti、Fe位点发生反应。LIU等^[27]通过DFT理论计算研究了 α -羟基辛酯-膦酸(HPA)吸附钛铁矿的作用机理,发现 $\text{PO}(\text{OH})_2^-$ 基团中O原子是活性中心,易吸附在钛铁矿表面的Ti和Fe位点上,其溶液中各组分的活性顺序由小到大依次为HPA、 HPA^- 、 HPA^{2-} ,膦酸在矿物表面的吸附机理如图3所示。

1.1.4 胂酸类捕收剂

与膦酸相似,胂酸是由砷酸 $\text{AsO}(\text{OH})_3$ 中一个或两个羟基被烷烃或芳香烃置换的产物,根据羟基被取代的数量,主要存在 $\text{RAsO}(\text{OH})_2$ 和 $\text{R}_2\text{AsO}(\text{OH})$ 两种形式,由于C—As键的存在成为胂酸。胂酸根具有强电负性,易于金属离子形成螯合物。胂酸类捕收剂主要用于锡石、黑钨矿、金红石、钛铁矿的浮选,其与钛铁矿的作用机理分为两个方面:一是

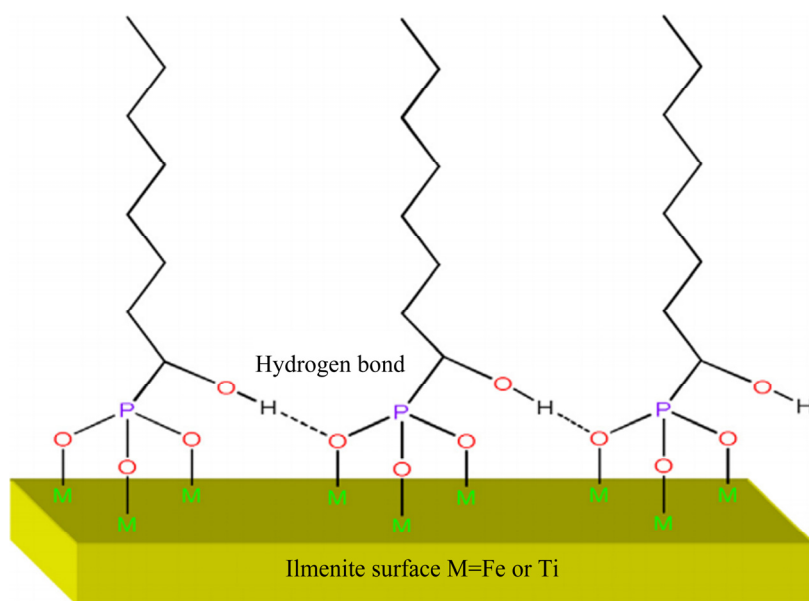


图3 膦酸在钛铁矿表面的吸附模型^[27]

Fig. 3 Adsorption model of phosphonic acid on ilmenite surface^[27]

膦酸根与钛铁矿表面的金属离子形成 K_{sp} 很小的膦酸盐；二是膦酸根和矿物表面金属离子通过静电力吸附形成范德华键^[28]。由于膦酸合成较为复杂且毒性较强，工业浮选应用较少。

苄基膦酸是目前使用和研究最广泛的膦酸类捕收剂。SONG 等^[29]用苄基膦酸浮选钛铁矿，在初始品位 6.00% 的条件下，得到 TiO_2 品位 47.70%，回收率 57.00% 的精矿产品。孙宗华等^[30]以苄基膦酸为捕收剂、氟硅酸钠为抑制剂，探究了苄基膦酸对攀枝花细粒钛铁矿的浮选性能，在初始品位 9.84% 条件下，得到 TiO_2 品位 45.79%，回收率 50.52% 的精矿产品。朱建光等^[31-32]系统研究了苄基膦酸的合成过程，及其对锡石、黑钨矿以及钛铁矿的浮选捕收性能。

1.1.5 新型组合捕收剂

随着我国钛铁矿原矿性质的变化，常规捕收剂已不能满足生产需求。为提高钛铁矿的回收率，工业中通常使用组合捕收剂，通过常规捕收剂间的相互搭配，优化浮选行为，使其兼具较好的捕收性、起泡性和选择性。大量实践表明，组合捕收剂可产生协同效应，使溶液中的物理化学性质发生变化^[33]，并使其表面活性高于其单一组分^[34]。王淀佐等^[35]用定量方法进行药剂分子设计，

提出药剂结构判据，为开发组合药剂提供了新思路。

目前已经开发出大量的组合捕收剂用于钛铁矿的浮选，其中运用较为广泛的有 MOS、F968、R-1 系列、R-2 系列、ROB、RST、ZY、XT、TAO 系列、MOH 等^[36]。

朱建光等^[37]根据三种药剂混合使用时产生最佳协同效应点的药剂配比，开发出了 MOS 组合捕收剂，得到 TiO_2 品位 47.30%，回收率 59.74% 的精矿产品。但其应用于工业浮选中仍存在问题，如浮选过程中需要加入大量的 MOS、强酸、CMC 及水玻璃等浮选药剂，使生产成本大大提高同时造成环境问题。在此基础上朱建光等^[38]开发出 MOH 组合捕收剂，当精矿品位保持在 47% 时，精矿回收率提高了 6.22%。与 MOS 相比，MOH 的用量明显降低，弥补了 MOS 存在的不足。

谢建国等^[39]以混合有机酸为主要原料，通过预处理、反应、精制、乳化等工艺流程，合成同时含羟基和羧基的新型阴离子组合捕收剂 ROB，得到钛精矿 TiO_2 品位为 48.00%、回收率为 75.00% 的产品。在给矿量及原矿品位相近的条件下，ROB 的回收率高于 MOS 的，同时 ROB 药剂成本低、适应性强，已投入工业运用。

舒超等^[40]按照一定比例混合不同类型的脂肪酸与表面活性剂获得新型组合捕收剂 ZF-02, 该捕收剂具有较强的起泡性, 合成简单, 原料广泛, 经济性强, 且无毒无害。梅艳等^[41]通过改性羟肟酸和其他几种药剂复配合成了 YS-3 组合捕收剂, 得到 TiO₂ 品位 47.51%, 回收率 77.43% 的产品。

大量新型组合捕收剂的开发和利用, 大大提高了我国钛铁矿资源利用率, 但对组合捕收剂中捕收剂的协同作用机理研究较少, 一定程度上阻碍了组合捕收剂的研究和发展。

1.2 金属离子活化剂

在浮选过程中, 抑制剂及活化剂为常用的预处理剂^[42-44], 其中金属离子是常用活化剂^[45-46], 目前使用较多的金属离子活化剂有 Cu²⁺、Ca²⁺、Fe³⁺、Pb²⁺等。目前主要认为金属离子通过直接和间接两种方式作用在矿物表面, 提高捕收剂在矿物表面的吸附量, 增强矿物的可浮性^[47-48]。

ROWSON 等^[49]率先发现加入 Pb²⁺能提高钛铁矿的浮选效率。ZHANG 等^[50]研究了 Ca²⁺对油酸钠浮选钛铁矿和钛辉石的影响, 发现 Ca²⁺对钛铁矿基本无影响, 但显著提升了钛辉石的可浮性。XPS 表明 Ca²⁺在溶液中以羧基化合物的形式吸附在钛辉石表面, 并在表面形成氢氧化物, 显著提升了钛辉石的可浮性。XU 等^[51-54]以苯甲羟肟酸(BHA)为捕收剂, 研究了 Pb²⁺对钛铁矿的活化机理以及在浮选

中的应用, 发现 Pb²⁺和 BHA 摩尔比为 1:2 和 1:1 时, 在较宽的 pH 范围内均有较好的捕收性, 微量热法计算表明 Pb²⁺、BHA、Pb-BHA 在矿物表面的吸附顺序由大到小依次为 Pb-BHA、BHA、Pb²⁺, 其中 Pb-BHA 更容易与钛铁矿表面的阳离子结合, 增强钛铁矿的疏水性, 促进钛铁矿和钛辉石的高效分离, 其吸附模型如图 4 所示。

LI 等^[55]采用 Cu²⁺为活化剂, 研究 Cu²⁺在钛铁矿浮选过程中的活化机理。研究发现 Cu²⁺通过离子交换、在矿物表面发生原电池反应、生成氢化物沉淀等方式提升钛铁矿的可浮性。钛铁矿浮选过程中 Cu²⁺取代了矿物表面上的 Fe²⁺生成了 Cu(OH)₂ 沉淀, 原电池反应使矿物表面 Fe²⁺氧化物为 Fe³⁺, 增加了捕收剂的吸附, Cu²⁺活化后钛精矿回收率提高为 78.20%。

针对浮选过程中的活化剂, 前人总结了经典活化理论, 主要以金属离子羟基络合物及金属氢氧化物表面沉淀间接作用在矿物表面, 金属离子直接作用在矿物表面两种假说为主^[56]。而孙文娟等^[57]研究认为, 经典的活化浮选理论是一个简化的吸附模型(见图 5(a)), 对金属离子、捕收剂的吸附过程的解释并不完善, 有待进一步拓展, 在此基础上提出了金属离子配位调控分子组装理论(见图 5(b))。在浮选中, 金属离子与捕收剂首先形成某种或几种配合物, 配合物通过静电作用吸附于矿物表面, 提高矿物的捕收性和选择性。

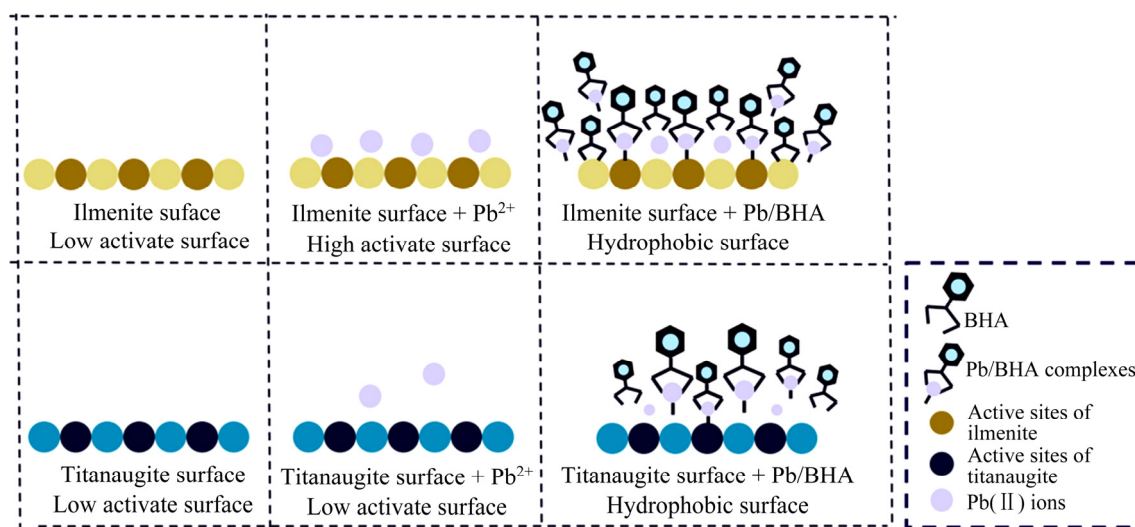


图 4 Pb-BHA 在钛铁矿和钛辉矿表面吸附模型^[54]

Fig.4 Adsorption models of Pb/BHA species on ilmenite and titanite surfaces^[54]

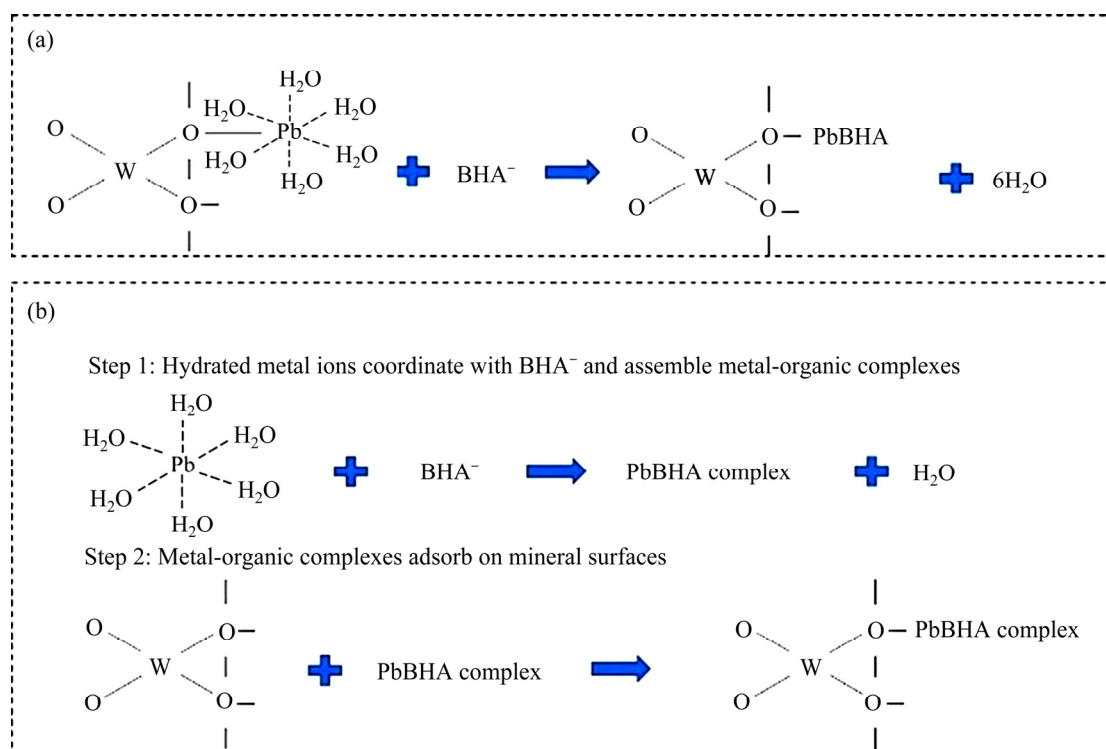


图5 经典金属离子活化模型及金属离子-有机配合物吸附模型^[57]

Fig. 5 Classic metal ion activation model(a) and new metal ion-organic complex adsorption model(b)^[57]

1.3 抑制剂

相对于捕收剂,人们对钛铁矿抑制剂的研究较少。目前,在钛铁矿浮选过程中常用的抑制剂有:水玻璃、羟甲基纤维素(CMC)、草酸、氟硅酸钠、腐殖酸钠等。抑制剂可以选着性抑制矿物中的脉石矿物上浮,配合捕收剂大大提高矿物的浮选效率。

徐翔等^[58]对比了水玻璃、CMC、草酸、氟硅酸钠、腐殖酸钠对钛铁矿及其脉石矿物的抑制效果。通过纯矿物浮选试验,发现 CMC 对钛铁矿与脉石矿物的抑制能力较强,但在混合矿浮选中 CMC 对钛铁矿的抑制能力下降,对脉石矿物的抑制作用增强,使钛铁矿与脉石矿物得到较好的浮选分离,该现象是由于钛铁矿和脉石矿物对 CMC 竞争吸附造成的。

YANG 等^[59]以酸化水玻璃为抑制剂,从橄榄石中选择性浮选钛铁矿。用草酸酸化水玻璃得到改性抑制剂,实验结果表明,当草酸和水玻璃的摩尔比为 1:3 时,钛铁矿和橄榄石的分离效果最好。相对于水玻璃,酸化水玻璃的分离效果较好且用量大大

减少,由于酸化后的水玻璃电负性变强且橄榄石表面的电负性较弱,使其更易吸附在橄榄石表面,减少了捕收剂在橄榄石表面的吸附。

因此,抑制剂的主要作用方式为选择性吸附在脉石矿物表面,在矿物表面形成亲水层,增强目的矿物和脉石矿物的可浮性差异。目前,市场中缺乏性能优异的抑制剂,抑制剂具有巨大的应用前景,抑制剂的机理探究和新型抑制剂的开发应用必不可少,需要广大选矿工作者不断探究。

2 其他表面改性方法

Fe²⁺和 Ti⁴⁺作为钛铁矿表面的活性位点,在浮选过程中只有约一半的 Fe²⁺和 Ti⁴⁺能成为活性位点与阴离子捕收剂作用,因此相对于其他氧化矿物,如金红石、磁铁矿,即使加入大量的捕收剂也呈现出较差的可浮性^[49, 60-61]。而矿物表面改性可改变矿物表面的物理化学性质,提升矿物颗粒对药剂的吸附量和选择性,因此表面改性已成为提高钛铁矿浮选效率的主要方法。

2.1 表面溶解法

表面溶解法是一种常用的表面改性方法, 表面溶解会改变矿物表面的元素分布和状态, 影响矿物表面形态, 改性后的矿物在浮选时会析出金属离子, 改变浮选的溶液化学性质^[62], 提高矿物的可浮性。

ZHU 等^[63]研究发现酸浸溶解有利于提高钛铁矿和钙铁矿的浮选性能。BULATOVIC 等^[64]分别用硝酸、盐酸、硫酸对钛铁矿进行酸性溶解处理, 结果发现酸处理后钛铁矿浮选性能均有所提升。ABEIDU 等^[65]采用硫酸处理钛铁矿、磁铁矿、磷铁矿和钙长石, 以 NaOL 为捕收剂, 结果表明酸处理后分选效率明显提高。

PARISA 等^[66]研究了表面溶解对钛铁矿表面物理化学性质的影响。酸浸处理后矿物表面的 Fe^{3+} 含量由 48.50% 增长至 59.80%, 等电点降低, 同时油酸铁 ($K_{\text{sp}}=1 \times 10^{-29.7}$) 比油酸亚铁 ($K_{\text{sp}}=1 \times 10^{-15.5}$) 稳定, 这促进了捕收剂在钛铁矿表面的吸附, 提高了钛铁矿的浮选效果。研究发现通过酸浸工艺^[67], 橄榄石-辉石表面析出了大量 Fe^{2+} , 导致橄榄石-辉石表面活性位点的大量减少, 降低了捕收剂在橄榄石

-辉石表面的吸附, 而钛铁矿表面析出的 Fe^{2+} 较少, 浮选效率较高, 提高了脉石矿物与目的矿物的浮选差异, 增强了分选效率。酸浸前后矿物表面形貌如图 6 所示, 酸浸前后钛铁矿表面基本无变化, 而橄榄石-辉石表面产生了许多凹痕。

表面溶解法对钛铁矿浮选性能的影响机理可总结为以下三点: 1) 表面溶解后矿物表面露出更多的 Fe^{2+} 和 Ti^{4+} 活性位点; 2) 溶解过程中 Fe^{2+} 电化学氧化为 Fe^{3+} , 促进药剂在钛铁矿表面的吸附; 3) 油酸铁的疏水性和稳定性强于油酸亚铁, 提高了矿物颗粒被气泡捕获的几率, 增加了钛铁矿的可浮性。

2.2 外力场调控

外力场调控是通过添加外部力场, 输入能量改变矿物颗粒表面形态及物理化学性质, 从而影响药剂在矿物表面的吸附行为, 提升矿物的分选能力。目前, 外力场调控主要有超声处理和微波辐射两种。

2.2.1 超声处理

超声作为预处理可以改变矿物的表面性质, 提高矿物浮选效果^[68-69]。目前, 超声处理在矿物表面

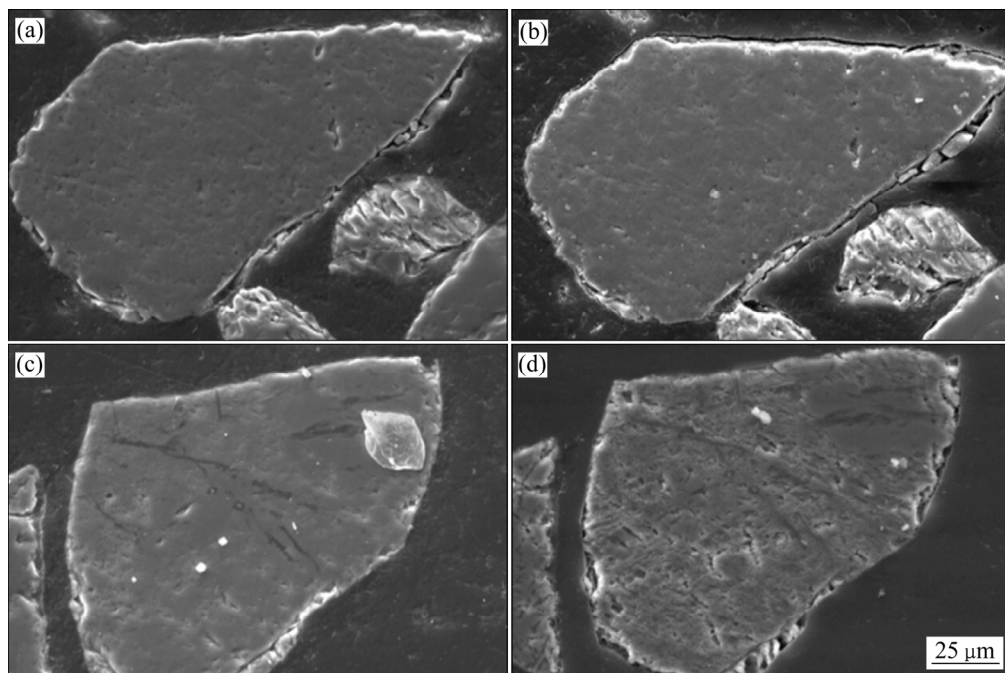
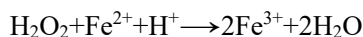
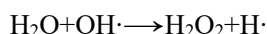
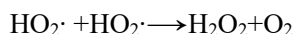
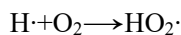
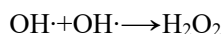
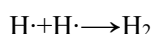
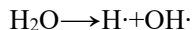


图 6 钛铁矿、橄榄石-辉石酸浸前后的 SEM 像^[67]

Fig.6 SEM images of ilmenite and olivine-pyroxene before and after acid surface dissolution^[67]: (a) Ilmenite before surface dissolution; (b) Ilmenite after surface dissolution; (c) Olivine-pyroxene before surface dissolution; (d) Olivine-pyroxene after surface dissolution

清洁、表面氧化、药剂乳化等已经取得了良好的效果^[70-72]。

ALDRICH 等^[68]发现超声可促进捕收剂乳化, 增强捕收剂的活性, 实验表明超声处理后矿物的品位和回收率均有提升, 且捕收剂用量明显减少。OZKAN 等^[73]通过超声预处理提高了煤的浮选效率。SHU 等^[74]研究了超声预处理对钛铁矿及其脉石矿物浮选行为的影响, 以及捕收剂吸附机理。超声处理后, 钛铁矿的回收率从 43.17% 增长到 89.54%, 钛辉石和橄榄石的回收率明显降低, 钛铁矿表面的 Fe^{3+} 从 36.87% 增长到 61.84%。微量热法计算表明 NaOL 更容易在钛铁矿表面的 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 上发生化学吸附。Zeta 电位表明, 超声前后 NaOL 在钛铁矿上的吸附量无变化, 在橄榄石、钛辉石上的吸附量减少。超声后钛辉石和橄榄石表面大量作为活性位点的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 被析出^[75], 减少了脉石表面捕收剂的吸附量, 提升了钛铁矿分选效率, 吸附模型如图 7 所示。SAIKIA 等^[76]提出了在超声条件下, 钛铁矿在水中的氧化过程, 如下所示:



超声预处理作用机理可总结为以下三点: 1) 通过超声, 促进水介质中钛铁矿表面的 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ; 2) 溶出矿物表面金属离子, 影响矿物表面活性位点的数量, 增强矿物分选能力; 3) 油酸铁的疏水性和稳定性强于油酸亚铁, 提高了矿物颗粒被气泡捕获的几率, 增加了矿物的可浮性。

2.2.2 微波辐射

微波辐射作为一种快速加热技术, 近年来已经被用于矿物改性及矿物加工方向, 包括矿物破碎、磁选分离、浮选、冶金等方面。微波预处理减少了矿物破碎时的能耗, 提高了碎矿和分选效率^[77]。也有学者指出微波预处理能改善矿物的磁化率, 从而提高磁选效率^[78]。

FAN 等^[60]通过微波辐射对钛铁矿表面改性, 研究微波处理对钛铁矿浮选行为的影响。结果表明, 微波处理能明显提升钛铁矿的回收率, 预处理前后钛精矿的 TiO_2 品位从 36.10% 增加到 36.50%, 回收率从 65.00% 增加到 84.00%。相反地, 微波处理对

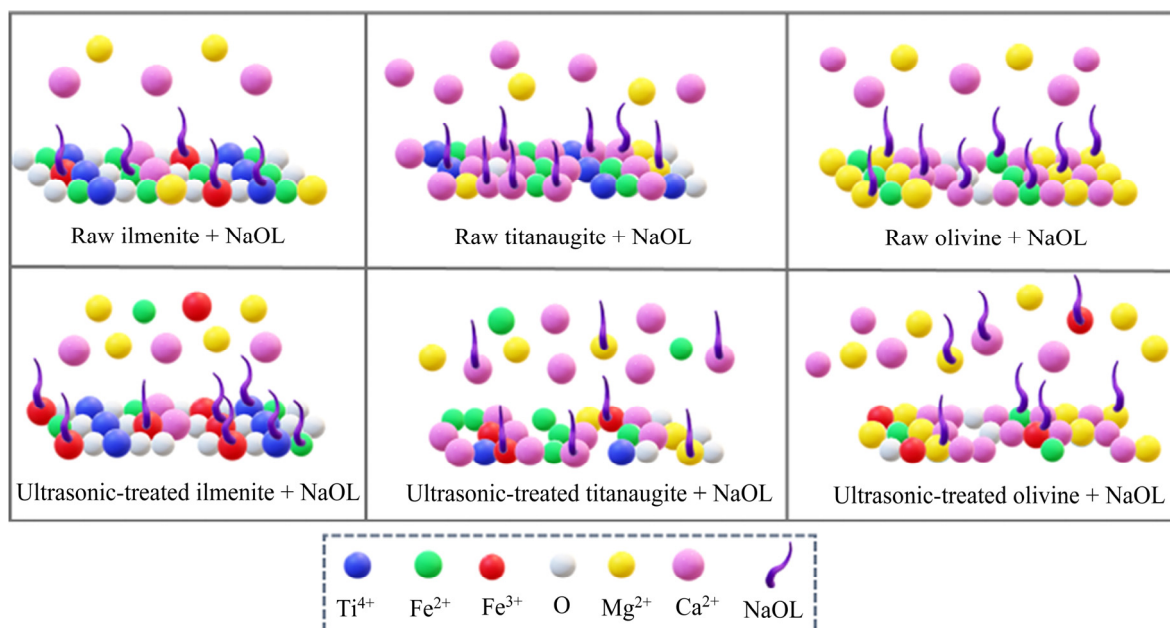


图 7 超声前后钛铁矿、钛辉石、橄榄石的吸附模型^[75]

Fig. 7 Adsorption models of NaOL species on ilmenite, titanaugite and olivine surfaces before and after ultrasonic treatment^[75]

石英和长石等脉石矿物没有明显影响。

MEHDILO 等^[79]对微波处理前后钛铁矿的浮选行为进行了研究。XPS 发现微波处理促进了钛铁矿表面 Fe^{2+} 向 Fe^{3+} 的转变。微波处理后浮选药剂用量明显减少,当脉石矿物为石英时,钛铁矿精矿的 TiO_2 品位从 27.10% 增长至 28.30%,回收率从 85.30% 增长至 92.70%;脉石矿物为闪透石和斜绿泥石(Fe 含量为 12.40%)时,钛铁矿精矿的 TiO_2 品位从 21.30% 增长至 22.10%,回收率从 71.00% 增长至 82.50%;当脉石矿物为橄榄石和辉石(Fe 含量为 30.10%)时,钛精矿回收率从 66.40% 增加到 69.10%。试验证明,钛铁矿分选效率与脉石矿物中含铁量成反比。

LUO 等^[80]采用微波预处理钛铁矿与橄榄石,预处理后钛铁矿回收率从 54% 增加到 76%,而钛辉石回收率基本不变。钛辉石表面溶出大量的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 活性位点,而钛铁矿表面仅溶出少量 Fe^{2+} ,同时钛铁矿表面 Fe^{2+} 向 Fe^{3+} 转变,导致分选效率增强。

微波辐射作用机理可总结以下三点:1) 促进矿物表面 Fe^{2+} 向 Fe^{3+} 转变;2) 溶出矿物表面金属离子,影响矿物表面活性位点的数量,增强矿物的分选能力;3) 提高了碎矿效率,导致矿物表面暴露出更多活性位点,进而提高药剂在矿物表面的吸附量。

2.3 氧化焙烧

氧化焙烧是一种传统的矿物处理工艺,可改变钛铁矿的晶体结构,使矿物表面产生大量的裂缝,从而改变钛铁矿的致密结构,同时氧化焙烧使矿物表面发生氧化还原反应,改变矿物的表面性质。廖鑫^[81]通过氧化焙烧技术制备了钛铁矿氧化球团,大大提高了攀西地区钛铁矿的利用率。

MEHDILO 等^[82]对比了微波辐射和氧化焙烧对钛铁矿表面物理化学性质的影响。微波辐射和氧化焙烧均促进矿物表面 Fe^{2+} 向 Fe^{3+} 转变,使钛铁矿的浮选回收率提升。两种预处理方法的区别主要在于传热机理的不同,微波以波段的形式被矿物吸收,随着波段渗入矿物内部产生热量并由内而外散播,而氧化焙烧则是从外到内传播热量^[83]。由于钛铁矿的体积、均匀性较好,可使能量在矿物内部快速传

播,这导致微波辐射产生的热量非常稳定,而在传统加热方法中,氧化焙烧是一种缓慢的表面传热,传递的热量不均匀且不稳定^[84],其机理如图 8 所示。由于传热方式的不同,微波辐射在提升钛铁矿浮选性能方面具更大的优势。

氧化焙烧与微波辐射作用机理相似,由于传热方式不同,微波辐射在提升钛铁矿浮选性能方面具有更大的优势,但氧化焙烧的破碎效率更好。

2.4 氧化剂改性

氧化剂改性,即在浮选前使用氧化剂与钛铁矿进行化学反应,通过化学反应改变矿物表面的性质,从而提高钛铁矿的浮选性能。

CAI 等^[85]使用次氯酸钠氧化剂对钛铁矿进行表面改性,使钛铁矿浮选性能明显增强,回收率由 85.00% 增长至 95.00%。矿物表面 Fe^{3+} 数量由 42.15% 增加至 63.79%,吸附油酸钠后的钛铁矿 Zeta 电位偏负,捕收剂吸附量增大。此外,还有学者使用双氧水对矿物进行预处理,钛铁矿浮选效果同样提高,目前双氧水主要用于硫化矿物的预处理^[86]。

氧化剂对钛铁矿表面改性,主要通过氧化剂氧化矿物表面,实现 Fe^{2+} 向 Fe^{3+} 转变,以达到较好的分选效果。相对于超声、微波等方法,药剂改性的成本较低,有工业应用的潜力。

3 结论与展望

当前,我国的钛铁矿浮选技术已走向成熟,取得了丰硕成果,我国攀枝花等地区的钛铁矿资源综合利用能力已到达国际先进水平,但仍有大量的钛、铁资源没有得到充分利用,同时许多新技术、新药剂还停留在理论水平,无法应用于工业浮选中。为了进一步提高钛铁矿资源的综合利用,可以从以下几个方面进行研究。

1) 应当加强浮选药剂协同作用机理的研究,一方面优化现有组合捕收剂,另一方面为新型组合捕收剂的开发提供理论基础;羟肟酸合成路线成熟,综合性能最好,但合成方法复杂,原料成本高,可探索羟肟酸的简易合成路线,减少合成成本。

2) 金属离子作为使用最多的活化剂,其机理需

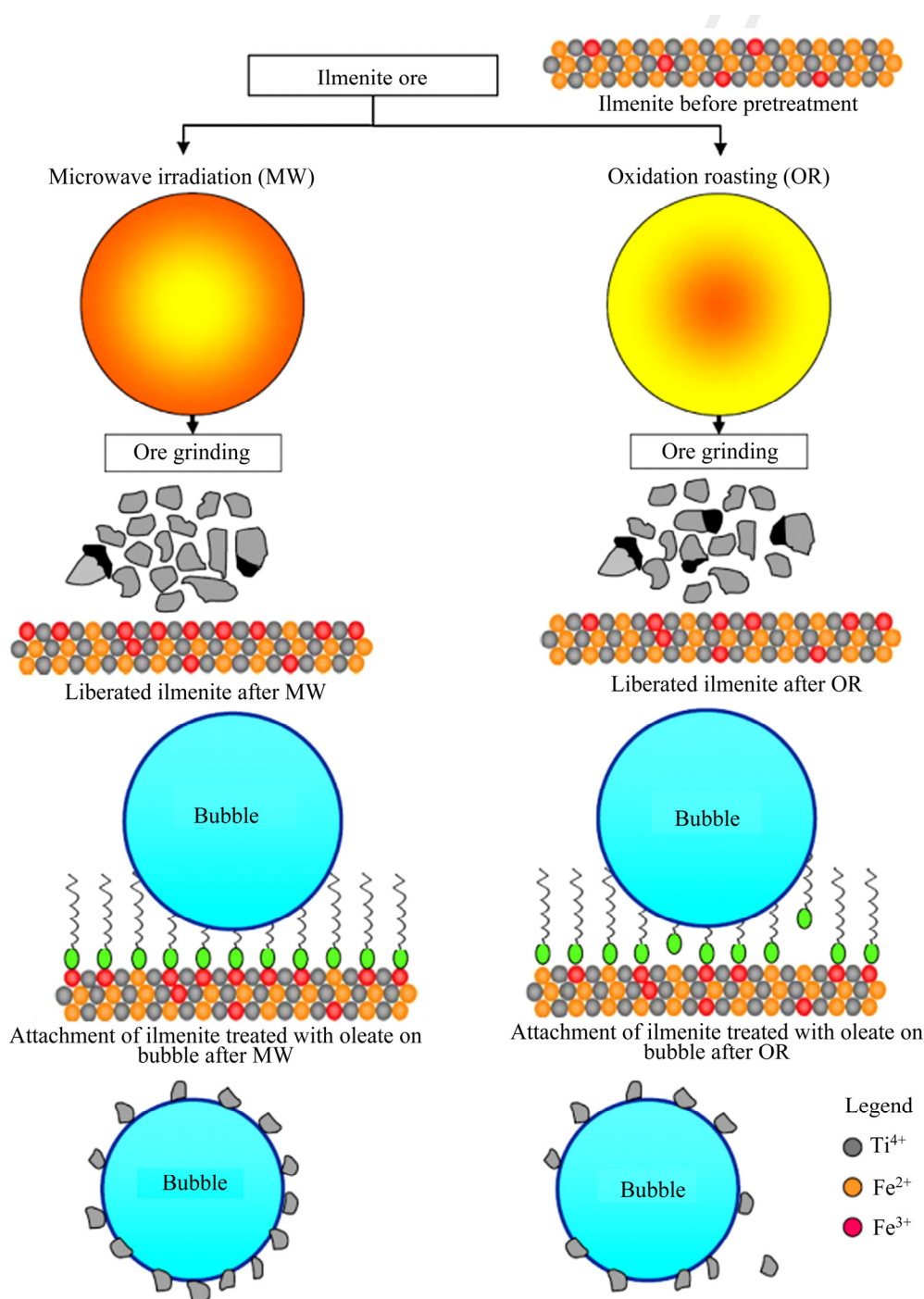


图8 微波焙烧和氧化焙烧的传热机理及其对钛铁矿表面性能的影响^[82]

Fig. 8 Heat transferring mechanisms in microwave and oxidation roasting methods and their influences on ilmenite surface properties^[82]

要进一步完善，为新型金属-有机配合物浮选药剂的开发提供一定的理论指导。

3) 抑制的种类和机理研究较少，本文作者前期对有机小分子抑制剂进行了初步研究，发现效果较好，后续将深入开发经济清洁高效的抑制剂，提高

钛铁矿浮选效果。

4) 一些新方法也可对钛铁矿进行表面改性，如等离子体清洗技术，等离子体清洗目前主要用于硫化矿物，其机理与钛铁矿表面改性技术相似，具有一定的应用潜力。

REFERENCES

- [1] 余 洪. 金属钛及其合金[J]. 汽车工艺与材料, 2004(12): 6-9.
YU Hong. Titanium metal and its alloys[J]. Automotive Technology and Materials, 2004(12): 6-9.
- [2] 戴新宇. 原生钛铁矿选矿技术的进展[J]. 中国矿业, 2002(2): 41-43.
DAI Xin-yu. Progress in mineral processing technology of primary ilmenite[J]. Chinese Mineral, 2002(2): 41-43.
- [3] 吴 贤, 张 健. 中国的钛资源分布及特点[J]. 钛工业进展, 2006(6): 8-12.
WU Xian, ZHANG Jian. Progress in beneficiation technology of primary ilmenite[J]. China Mining, 2006(6): 8-12.
- [4] 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.
WANG Bing. Experimental research on recovery of titanium from iron tailings[D]. Tangshan: North China University of Technology, 2015.
- [5] 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.
XIONG Kun, WEN Shu-ming, ZHENG Hai-lei. Research status of ilmenite resource processing[J]. Metal Mine, 2010(4): 93-96.
- [6] 高跃升, 高志勇, 孙 伟. 金属离子对矿物浮选行为的影响及机理研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(4): 859-868.
GAO Yue-sheng, GAO Zhi-yong, SUN Wei. The effect of metal ions on the flotation behavior of minerals and the research progress of its mechanism[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27(4): 859-868.
- [7] ZHAO G, TANG Q, LIU G Y, et al. novel collector 2-ethyl-2-hexenoic hydroxamic acid: Flotation performance and adsorption mechanism to ilmenite[J]. Applied Surface Science A Journal Devoted to the Properties of Interfaces in Relation to the Synthesis & Behaviour of Materials, 2015.
- [8] 周建国. 钛铁矿磨矿分级流程研究[J]. 矿冶工程, 2019, 39(1): 64-68.
ZHOU Jian-guo. Study on the grinding and classification process of ilmenite[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2019, 39(1): 64-68.
- [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(4): 1-3.
SHI Ji-bin, XU Rui-bo, WANG Ming-yan, et al. Synthesis and application of a fatty acid composite collector[J]. Journal of Guangdong Nonferrous Metals, 2005(4): 1-3.
- [10] 冯其明, 席振伟, 张国范, 等. 脂肪酸捕收剂浮选钛铁矿性能研究[J]. 金属矿山, 2009(5): 46-49.
FENG Qi-ming, XI Zhen-wei, ZHANG Guo-fan, et al. Study on the performance of fatty acid collector flotation of ilmenite[J]. Metal Mine, 2009(5): 46-49.
- [11] FAN X, ROWSON N A. The effect of $Pb(NO_3)_2$ on ilmenite flotation[J]. Minerals Engineering, 2000, 13(2): 205-215.
- [12] LIU W, JIE Z, WANG W, et al. Flotation behaviors of ilmenite, titanite, and forsterite using sodium oleate as the collector[J]. Minerals Engineering, 2015, 72: 1-9.
- [13] 张宝元, 钟 宏. 羟胺法合成羟肟酸类捕收剂的研究进展[J]. 现代化工, 2010, 30(4): 11-15.
ZHANG Bao-yuan, ZHONG Hong. Research progress on synthesis of hydroxamic acid collectors by hydroxylamine method[J]. Modern Chemical Industry, 2010, 30(4): 11-15.
- [14] 车丽萍, 余永富, 庞金兴, 等. 羟肟酸类捕收剂的合成、性质及在稀土矿物浮选中的作用机理[J]. 稀土, 2004(6): 74-79.
CHE Li-ping, YU Yong-fu, PANG Jin-xing, et al. Synthesis and properties of hydroxamic acid collectors and their mechanism in the flotation of rare earth minerals[J]. Rare Earth, 2004(6): 74-79.
- [15] 唐 清. C8 羟肟酸的合成及其浮选性能研究[D]. 长沙: 中南大学, 2014.
TANG Qing. Synthesis of C8 hydroxamic acid and its flotation performance[D]. Changsha: Central South University, 2014.
- [16] 刘养春. 羟肟酸捕收剂的合成及其浮选性能研究[D]. 长沙: 中南大学, 2013.
LIU Yang-chun. Synthesis and flotation performance of hydroxamic acid collector[D]. Changsha: Central South University, 2013.
- [17] 张宝元. 羟肟酸类捕收剂的合成及其对钛铁矿的浮选性能研究[D]. 长沙: 中南大学, 2011.
ZHANG Bao-yuan. Synthesis of hydroxamic acid collector and study on its flotation performance for ilmenite[D]. Changsha: Central South University, 2011.
- [18] ZHOU D, CHEN F, LIANG T, et al. The flotation of

- low-grade manganese ore using a novel linoleate hydroxamic acid[J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2015.
- [19] WANG P P, QIN W Q, REN L Y, et al. Solution chemistry and utilization of alkyl hydroxamic acid in flotation of fine cassiterite[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2013, 23(6): 1789–1796.
- [20] MARVEL C S, WRIGHT J C. Some copolymers of dimethyl 1-propene-2-phosphonate and of 1-phenylvinylphosphonic acid[J]. *Journal of Polymer Science*, 1952(8): 255–256.
- [21] TYURENKOV I N, BREL A K, STRELTSOVA G V, et al. Synthesis and pharmacological activity of alkylphosphonic and hydroxyderivatives[J]. *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 1988, 22(2): 120–123.
- [22] TOMKO J. Formation of 1-phenylvinyl-1-phosphonic acid[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1995(2): 850–855.
- [23] 任志民. 苯乙烯膦酸作捕收剂浮选细泥钛铁矿初步研究[J]. *稀有金属*, 1980(5): 22–28.
- REN Zhi-min. Preliminary study on flotation of fine mud ilmenite using styrene phosphonic acid as collector[J]. *Rare Metals*, 1980(5): 22–28.
- [24] 冯成建, 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.
- FENG Cheng-jian, QIAN Xin. Study on flotation of ilmenite with styrene phosphonic acid[J]. *Non-ferrous Metals (Mineral Processing)*, 1991(1): 11–16.
- [25] 王钊军, 劳晓峰. 一种含羟基烷叉双膦酸钛铁矿捕收剂的合成及浮选性能研究[J]. *矿产综合利用*, 2010(4): 24–26.
- WANG Zhao-jun, LAO Xiao-feng. Synthesis and flotation performance of a hydroxyl-containing alkylidene bisphosphonate ilmenite collector[J]. *Comprehensive Utilization of Mineral Resources*, 2010(4): 24–26.
- [26] 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.
- WANG Jing. Study on the solution chemistry of ilmenite flotation with TF2-8[J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing)*, 1995(2): 23–26.
- [27] LI F, ZHONG H, ZHAO G, 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.
- [28] 席振伟. 钛铁矿浮选捕收剂研究[D]. 长沙: 中南大学, 2009.
- XI Zhen-wei. Research on collectors for ilmenite flotation[D]. Changsha: Central South University, 2009.
- [29] SONG Q Y, TSAI S C. Flotation of ilmenite using benzyl arsonic acid and acidified sodium silicate[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 1989, 26(1/2): 111–121.
- [30] 孙宗华, 李睿华, 蒋维勤, 等. 攀枝花细粒钛铁矿疏水絮凝浮选工艺研究[J]. *矿产综合利用*, 1996(2): 6–10.
- SUN Zong-hua, LI Rui-hua, JIANG Wei-qin, et al. Study on the hydrophobic flocculation process of Panzhuhua fine-grained ilmenite[J]. *Comprehensive Utilization of Mineral Resources*, 1996(2): 6–10.
- [31] 朱建光, 江世荫. 甲苯膦酸的合成及捕收性能[J]. *中南矿冶学院学报*, 1986(1): 29–37.
- ZHU Jian-guang, JIANG Shi-yin. Synthesis and collection performance of methyl benzyl arsonic acid[J]. *Journal of Central South Institute of Mining and Metallurgy*, 1986(1): 29–37.
- [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.
- ZHU Jian-guang, ZHOU Jing. Beneficiation technology of ilmenite, rutile and rare earth[J]. Changsha: Central South University Press, 2009.
- [33] XU L, WU H, DONG F, et al. Flotation and adsorption of mixed cationic/anionic collectors on muscovite mica[J]. *Minerals Engineering*, 2013, 41(2): 41–45.
- [34] WANG L, SUN W, HU Y H, et al. Adsorption mechanism of mixed anionic/cationic collectors in muscovite-quartz flotation system[J]. *Minerals Engineering*, 2014, 64: 44–50.
- [35] 胡岳华, 邱冠周, 王淀佐. 大分子浮选剂的作用原理与应用[J]. *国外金属矿选矿*, 1993(12): 29–51.
- HU Yue-hua, QIU Guan-zhou, WANG Dian-zuo. The principle and application of macromolecular flotation agent[J]. *Metallic Mineral Processing Abroad*, 1993(12): 29–51.
- [36] 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.
- LUO Xi-mei, TONG Xiong. Research survey of ilmenite flotation reagents[J]. *Mining and Metallurgy*, 2009, 18(2): 13–18.
- [37] 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.

- ZHU Jian-guang, ZHU Yu-shuang, WANG Sheng-he, et al. Preparation of ilmenite collector using the best point of synergistic effect[J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing)*, 2002(4): 39–41.
- [38] 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.
- ZHU Jian-guang, CHEN Shu-min, YAO Xiao-hai, et al. Flotation of fine-grained ilmenite with a new collector MOH[J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing)*, 2007(6): 42–45.
- [39] 谢建国, 张泾生, 陈让怀, 等. 新型捕收剂 ROB 浮选微细粒级钛铁矿的试验研究[J]. *矿冶工程*, 2002(2): 47–50.
- XIE Jian-guo, ZHANG Jing-sheng, CHEN Rang-huai, et al. Experimental study on flotation of fine-grained ilmenite with a new collector ROB[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2002(2): 47–50.
- [40] 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.
- SHU Chao, LUO Hui-hua, WANG Chang-liang, et al. The new collector ZF-02 high-efficiency environmental protection flotation of fine-grained ilmenite[J]. *China Mining Industry*, 2017, 26(10): 131–135.
- [41] 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.
- MEI Yan, ZHANG Hua. Development of a new environmentally friendly collector YS-3 for flotation of ilmenite in Panxi area[J]. *Sichuan Nonferrous Metals*, 2018(1): 14–16.
- [42] GUPTA N. Evaluation of graphite depressants in a poly-metallic sulfide flotation circuit[J]. *International Journal of Mining Science and Technology*, 2017, 27(2): 285–292.
- [43] LÓPEZ-VALDIVIESO A, CORONA-ARROYO M A, ENCINAS-OROPESA A, et al. Inhibiting the amine flotation of magnetite through aggregation with uniform low magnetic fields and no chemical depressants[J]. *Minerals Engineering*, 2018, 119: 130–136.
- [44] LIU J, WANG Y, LUO D, et al. Use of ZnSO_4 and SDD mixture as sphalerite depressant in copper flotation[J]. *Minerals Engineering*, 2018, 121: 31–38.
- [45] HOSEINIAN F S, REZAI B, KOWSARI E, et al. Kinetic study of Ni(II) removal using ion flotation: Effect of chemical interactions[J]. *Minerals Engineering*, 2018, 119: 212–221.
- [46] MICHEAU, CYRIL, DIAT, et al. Ion foam flotation of neodymium: From speciation to extraction[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, 253: 217–227.
- [47] FENG Q, ZHAO W, WEN S, et al. Activation mechanism of lead ions in cassiterite flotation with salicylhydroxamic acid as collector[J]. *Separation & Purification Technology*, 2017, 178: 193–199.
- [48] CAO Q, CHEN X, FENG Q, et al. Activation mechanism of lead ion in the flotation of stibnite[J]. *Minerals Engineering*, 2018, 119: 173–182.
- [49] FAN X, ROWSON N A. Effect of $\text{Pb(NO}_3)_2$ on ilmenite flotation[J]. *Minerals Engineering*, 2000, 13(2): 205–215.
- [50] ZHANG G F, YAN D C, ZHU Y G, et al. Influence of calcium ion on flotation of ilmenite and titanaugite[J]. *Journal of Central South University*, 2011, 42(3): 561–567.
- [51] FANG S, XU L, WU H, et al. Comparative studies of flotation and adsorption of Pb(II) /benzohydroxamic acid collector complexes on ilmenite and titanaugite[J]. *Powder Technology*, 2018, 345: 35–42.
- [52] XU L, TIAN J, WU H, et al. The flotation and adsorption of mixed collectors on oxide and silicate minerals[J]. *Adv Colloid Interface Sci*, 2017, 250: 1–14.
- [53] XU L, TIAN J, WU H, et al. Effect of Pb^{2+} ions on ilmenite flotation and adsorption of benzohydroxamic acid as a collector[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 425: 796–802.
- [54] FANG S, XU L, WU H, et al. Adsorption of Pb(II) /benzohydroxamic acid collector complexes for ilmenite flotation[J]. *Minerals Engineering*, 2018, 126: 16–23.
- [55] LI F, 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 & Engineering Chemistry*, 2016, 37: 123–130.
- [56] JAMES R O, HEALY T W. The adsorption of hydrolyzable metal ions at the oxide-water interface, Part I: Co(2) adsorption on SiO_2 and TiO_2 as model systems[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1972, 40(1): 42–52.
- [57] 孙文娟, 韩海生, 胡岳华, 等. 金属离子配位调控分子组装浮选理论及其研究进展[J]. *中国有色金属学报*, 2020, 30(4): 927–941.
- SUN Wen-juan, HAN Hai-sheng, HU Yue-hua, et al. The theory of molecular assembly flotation regulation by metal ion coordination and its research progress[J]. *The Chinese*

- Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(4): 927–941.
- [58] 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.
XU Xiang, ZHANG Xiao-lin, XU Bing-liang, et al. Research on inhibitors of ilmenite flotation[J]. Mining and Metallurgy, 2010, 19(4): 21–23.
- [59] 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.
- [60] FAN X, ROWSON N A. Fundamental investigation of microwave pretreatment on the flotation of massive ilmenite ores[J]. Developments in Chemical Engineering & Mineral Processing, 2000, 8(1/2): 167–182.
- [61] FAN X, WATERS K E, ROWSON N A, et al. Modification of ilmenite surface chemistry for enhancing surfactants adsorption and bubble attachment[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2009, 329(1): 167–172.
- [62] HU Y, LIU X, QIU G, et al. Solution chemistry of flotation separation of diasporic bauxite[J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 1: 125–130.
- [63] ZHU Y G, ZHANG G F, FENG Q M, et al. Effect of surface dissolution on flotation separation of fine ilmenite from titanaguite[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(5): 1149–1154.
- [64] BULATOVIC S, WYSLOUZIL D M. Process development for treatment of complex perovskite, ilmenite and rutile ores[J]. Minerals Engineering, 1999, 12(12): 1407–1417.
- [65] ABEIDU A M, Kholeif T S. Modification of the anionic flotation behaviour of ilmenite, magnetite, enstatite and anorthite[J]. Journal of Applied Chemistry and Biotechnology, 1976, 26(1): 719–728.
- [66] PARAPARI P S, IRANNAJAD M, MEHDILO A. Modification of ilmenite surface properties by superficial dissolution method[J]. Minerals Engineering, 2016, 92: 160–167.
- [67] PARAPARI P S, IRANNAJAD M, MEHDILO A. Effect of acid surface dissolution pretreatment on the selective flotation of ilmenite from olivine and pyroxene[J]. International Journal of Mineral Processing, 2017, 167: 49–60.
- [68] ALDRICH C, FENG D. Effect of ultrasonic preconditioning of pulp on the flotation of sulphide ores[J]. Minerals Engineering, 1999, 12(6): 701–707.
- [69] CILEK E C, OZGEN S. Effect of ultrasound on separation selectivity and efficiency of flotation[J]. Minerals Engineering, 2009, 22(14): 1209–1217.
- [70] VIDELA A R, MORALES R, SAINT-JEAN T, et al. Ultrasound treatment on tailings to enhance copper flotation recovery[J]. Minerals Engineering, 2016, 99: 89–95.
- [71] CAO Q, CHENG J, FENG Q, et al. Surface cleaning and oxidative effects of ultrasonication on the flotation of oxidized pyrite[J]. POWDER TECHNOLOGY, 2017, 311: 390–397.
- [72] PENG Y, MAO Y, XIA W, et al. Ultrasonic flotation cleaning of high-ash lignite and its mechanism[J]. FUEL, 2018, 220: 558–566.
- [73] OZKAN S G, KUYUMCU H Z. Design of a flotation cell equipped with ultrasound transducers to enhance coal flotation[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2007, 14(5): 639–645.
- [74] SHU K, XU L, WU H, et al. Effects of ultrasonic pre-treatment on the flotation of ilmenite and collector adsorption[J]. Minerals Engineering, 2019, 137: 124–132.
- [75] FANG S, XU L, WU H, et al. Influence of surface dissolution on sodium oleate adsorption on ilmenite and its gangue minerals by ultrasonic treatment[J]. Applied Surface Science, 2020, 500: 38–50.
- [76] SAIKIA B K, DUTTA A M, SAIKIA L, et al. Ultrasonic assisted cleaning of high sulphur Indian coals in water and mixed alkali[J]. Fuel Processing Technology, 2014, 123: 107–113.
- [77] VORSTER W, ROWSON N A, KINGMAN S W. The effect of microwave radiation upon the processing of Neves Corvo copper ore[J]. International Journal of Mineral Processing, 2001, 63(1): 29–44.
- [78] WATERS K E, ROWSON N A, GREENWOOD R W, et al. Characterising the effect of microwave radiation on the magnetic properties of pyrite[J]. Separation & Purification Technology, 2007, 56(1): 9–17.
- [79] IRANNAJAD M, MEHDILO A, NURI O S. Influence of microwave irradiation on ilmenite flotation behavior in the presence of different gangue minerals[J]. Separation & Purification Technology, 2014, 132(6): 401–412.
- [80] LUO L, WU H, YANG J, et al. Effects of microwave pre-treatment on the flotation of ilmenite and titanaguite[J].

- Minerals Engineering, 2020, 155(8):106452.
- [81] 廖 鑫. 钛铁矿氧化球团制备及其冶炼钛渣工艺研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2019.
- LIAO Xin. Preparation of ilmenite oxidized pellets and research on smelting titanium slag process[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2019.
- [82] MEHDILO A, IRANNAJAD M. Comparison of microwave irradiation and oxidation roasting as pretreatment methods for modification of ilmenite physicochemical properties[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 33: 59–72.
- [83] SUMNU G, SAHIN S. Recent developments in microwave heating[J]. Emerging Technologies for Food Processing, 2005, 16: 419–444.
- [84] METAXAS A C, MEREDITH R J. Industrial microwave heating[J]. IET Digital Library, 1988, 29(9): 65–69.
- [85] CAI J, DRNG J, WEN S, 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.
- [86] KHOSO S, HU Y, LU F, et al. Xanthate interaction and flotation separation of H₂O₂-treated chalcopyrite and pyrite[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2019, 29(12): 2604–2614.

Research progress of ilmenite flotation reagents and their surface modification methods

ZHANG Chao-fan, YU Qing-yao, CAO Yi-jun, FAN Gui-xia

(School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450000, China)

Abstract: In the flotation of ilmenite, the surface modification can increase the difference of surface properties between minerals, which is the key to the efficient flotation separation of ilmenite. In this paper, the effects of surface modification methods, such as flotation reagents, surface dissolution, external position control, oxidation roasting and oxidant modification, on mineral flotation behavior were summarized. The advantages and disadvantages of collectors, inhibitors and activators in the flotation of ilmenite were summarized, the differences and common points of various surface modification methods were compared, and the main problems and solutions in the flotation process of ilmenite were proposed, so as to provide reference for the efficient separation of ilmenite.

Key words: ilmenite; flotation; flotation reagent; surface modification

Foundation item: Projects(U1908226, 51704263) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(19IRTSTHN028) supported by High Efficiency Science and Technology Innovation Team of Henan Province, China

Received date: 2020-10-12; **Accepted date:** 2021-04-16

Corresponding author: FAN Gui-xia; Tel: +86-19937390919; E-mail: cumtfgx@126.com

(编辑 李艳红)