

## 水玻璃在钛铁矿浮选中的作用

邓传宏, 马军二, 张国范, 冯其明, 朱阳戈

(中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙 410083)

**摘要:** 研究水玻璃对微细粒钛铁矿、钛辉石的抑制与分散性能, 并通过动电位测定和红外光谱分析探讨其作用机理。结果表明: 在 pH=5.5~7.0 的弱酸性环境下, 水玻璃对钛铁矿与钛辉石的抑制表现出良好的选择性, 这是因为水玻璃与钛辉石间的强烈作用阻碍油酸钠在钛辉石表面的吸附, 起到抑制作用。红外光谱分析表明: 水玻璃与钛辉石发生化学吸附, 而在钛铁矿表面吸附较弱; 在弱酸性条件下, 由于钛铁矿与钛辉石表面带异相电荷而容易发生异相凝聚, 添加水玻璃使二者表面电位均显负电性, 矿粒间静电斥力迅速增大, 从而减弱矿粒间的异相凝聚。

**关键词:** 钛铁矿; 钛辉石; 水玻璃; 抑制; 分散

**中图分类号:** TD91      **文献标识码:** A

## Effect of water glass on floatation of ilmenite

DENG Chuan-hong, MA Jun-er, ZHANG Guo-fan, FENG Qi-ming, ZHU Yang-ge

(School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** The depressing and dispersing performances of water glass on fine ilmenite and titanite were studied in flotation system. The action mechanism was also discussed by the results of Zeta potential tests and infrared spectroscopic analysis. The results show that the water glass has a good selective depression for titanite in a weakly acidic medium with pH of 5.5–7.0, which is attributed to the strong action intensity between the water glass and titanite, hindering the adsorption of sodium oleate on the surface of titanite. Infrared spectroscopic analysis shows that the water glass is chemically adsorbed on the surface of titanite but this reaction is weaker between the water glass and ilmenite; hetero-coagulation will occur easily under weak acidic condition because of the opposite surface charge of ilmenite and titanite. The surface potential of ilmenite and titanite can be decreased greatly with the addition of water glass, which results in electronegative particles and rapid increase of electrostatic repulsion. As a result, the hetero-coagulation of particles is weakened to a great extent.

**Key words:** ilmenite; titanite; water glass; depression; dispersion

攀枝花是我国重要的钛铁矿资源基地, 钛铁矿储量(按 TiO<sub>2</sub> 计)达 1.5 亿 t, 占全国原生钛铁矿储量的 97%<sup>[1]</sup>。攀钢矿业公司选钛厂的入选原料为选铁厂所排出的磁选尾矿<sup>[2]</sup>, 由于矿石性质的变化, 以及选铁厂采用细磨提高铁精矿品位, 致使选钛厂浮选入选原料中粒径小于 0.074 mm 的矿物质量含量超过 60%<sup>[3]</sup>,

粒径小于 19 μm 的矿物含量达到 35%左右<sup>[4]</sup>。但目前现场的选矿工艺及药剂条件下, 粒径小于 19 μm 的矿物只能被分级脱泥作业作为尾矿抛弃, 造成资源的大量流失。可见, 对磁选尾矿中粒径小于 19 μm 的钛铁矿进行进一步的研究是攀枝花钒钛磁铁矿资源综合利用的一个重要方面。

**基金项目:** 国家重点基础研究发展计划资助项目(2007CB613602); 湖南省研究生科研创新资助项目(CX2009BD49); 2009 年博士点基金资助项目(20090162110053)

**收稿日期:** 2009-06-25; **修订日期:** 2009-11-11

**通信作者:** 邓传宏, 高级工程师; 电话: 0731-8830913; E-mail: zhangguofan2002@163.com

目前,国内外对攀枝花细粒钛铁矿的浮选进行了大量的研究,尤其是在高效捕收剂的开发方面,此外,也有有关调整剂及活化剂方面的研究<sup>[5-10]</sup>。随着浮选原料的粒度趋于细化,对脉石矿物的抑制与分散显得尤为重要。在大量的研究报告中<sup>[11-14]</sup>,水玻璃由于其来源广泛、价格低廉和良好的作用效果而得到广泛应用。如谢建国等<sup>[15]</sup>以新型捕收剂RST作为钛铁矿捕收剂,比较了草酸、水玻璃、改性水玻璃、羧甲基纤维素的抑制效果,结果表明草酸和改性水玻璃效果较好。胡永平等<sup>[16]</sup>研究了用烷基-双膦酸捕收剂浮选钛铁矿,用酸化水玻璃抑制脉石矿物,可有效分选出TiO<sub>2</sub>品位大于48%的钛铁矿精矿。冯成建等<sup>[17]</sup>以乳化塔尔油为捕收剂,采用CMC、水玻璃和硫酸作为浮选钛铁矿的调整剂。朱建光等<sup>[18]</sup>使用MOH捕收钛铁矿时,采用硫酸、水玻璃、羧甲基纤维素作调整剂。

虽然水玻璃在钛铁矿与脉石矿物的分离实践中得到了广泛应用,但目前对其作用机理并不清楚。为此,本文作者以油酸钠为捕收剂,在考察水玻璃对钛铁矿与钛辉石抑制性能的基础上,深入探讨其在二者浮选分离中的作用机理,为有效回收微细粒钛铁矿提供指导。

## 1 实验

### 1.1 实验试样

实验所用钛铁矿与钛辉石均取自中国四川攀枝花。原料经反复分离提纯后,以5%的稀盐酸溶液浸泡30 min,蒸馏水反复漂洗至中性后晾干,采用CP-20单喷型超细气流粉碎机磨细,得到实验矿样,其化学组成见表1。矿样经CILAS-1064激光粒度测试仪分析,钛铁矿与钛辉石的粒径( $D_{90}$ )分别为19  $\mu\text{m}$ 和24  $\mu\text{m}$ 。经分析可知:钛铁矿纯度为95%以上,基本没有其他杂质;钛辉石纯度为90%左右,只含有少量闪石和绿泥石。

表1 钛铁矿与钛辉石矿样的化学成分分析结果

Table 1 Chemical compositions of ilmenite and titanite samples (mass fraction, %)

Mineral	TiO <sub>2</sub>	FeO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ilmenite	51.20	38.36	4.43	0.93
Titanite	1.88	13.56	12.45	6.02
Mineral	SiO <sub>2</sub>	CaO	SO <sub>3</sub>	MnO
Ilmenite	1.51	0.33	0.12	0.66
Titanite	41.57	16.34	0.55	0.258

试验所用矿浆pH调整剂为硫酸和氢氧化钠,均为分析纯;捕收剂为油酸钠,化学纯;水玻璃为工业品,武汉诚信化工有限公司生产;实验用水为一次蒸馏水。

### 1.2 浮选实验

浮选实验采用容积为40 mL的XFG型挂槽式浮选机,浮选温度为25  $^{\circ}\text{C}$ 。每次试验称取矿样2 g置于浮选槽内,加入适量蒸馏水,搅拌1 min后加pH调整剂搅拌3 min,加入水玻璃搅拌3 min,加入捕收剂搅拌3 min后测定pH值,浮选3 min。浮选过程采取手工刮泡,浮选完成后将刮出的泡沫(精矿)烘干、称量,计算回收率。

### 1.3 矿物颗粒间的分散与聚集

试验每次称取矿样2 g(混合矿2 g),使用JCI04沉降颗粒分析仪测定矿样颗粒间的分散与聚集。矿粒的分散与聚集程度用沉降率来表征,沉降率( $E$ )的计算方法如下:

$$E = \frac{m_0}{m} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $m_0$ 为沉降一定时间后托盘上矿粒的质量; $m$ 为沉降所用总矿量在浮力作用下对应于托盘面积的质量。

### 1.4 动电位测试

将矿物磨至粒径小于0.002 mm,每次称样30 mg置于烧杯中,加入50 mL的蒸馏水,按照与浮选实验相同的调浆条件加药剂,用磁力搅拌器搅拌10 min后在Zetaplus Zeta分析仪上进行矿物表面 $\zeta$ 电位测量。

### 1.5 红外光谱测试

将纯矿物研磨至粒径为2  $\mu\text{m}$ 左右,调节矿浆pH值,加入过量的预定药剂,搅拌30 min后离心分离,并用蒸馏水清洗样品1~2次,矿样在35  $^{\circ}\text{C}$ 条件下烘干后放入NEXUS-470型红外光谱仪,采用漫反射法进行红外检测。

## 2 实验结果

### 2.1 水玻璃对钛铁矿与钛辉石的抑制作用

以油酸钠为捕收剂,不同药剂条件下pH值对钛铁矿和钛辉石的可浮性影响如图1所示。从图1可以看出:

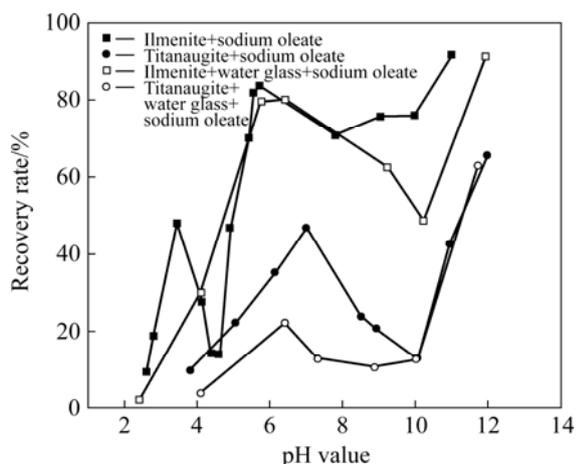


图1 不同药剂条件下 pH 对矿物可浮性的影响

Fig.1 Effect of pH value on floatability of mineral with different reagents (Sodium oleate concentration of  $2 \times 10^{-4}$  mol/L, water glass concentration of 10 mg/L)

当油酸钠用量为  $2 \times 10^{-4}$  mol/L 时, 不添加水玻璃, 钛铁矿的可浮性较好, 可浮区间较宽; 在  $\text{pH} > 5$  时均具有良好的可浮性, 回收率达到 80% 左右; 而钛辉石在中性 pH 区间可浮性较好; 加入水玻璃, 在弱酸性条件下对钛铁矿可浮性影响不大, 而在弱碱性条件下降低了钛铁矿的可浮性; 在  $\text{pH} < 10$  的较宽范围内, 水玻璃对钛辉石都有显著的抑制作用, 在  $\text{pH} \approx 5.5$  时, 钛铁矿的回收率可达 80%, 钛辉石的回收率只有 20% 左右, 可见, 水玻璃对钛辉石具有明显的抑制作用。由此, 以水玻璃为抑制剂, 2 种矿物的分离应在弱酸性条件下进行。

图 2 所示为  $\text{pH}=5.5\sim 6.0$  时, 水玻璃用量与矿物可

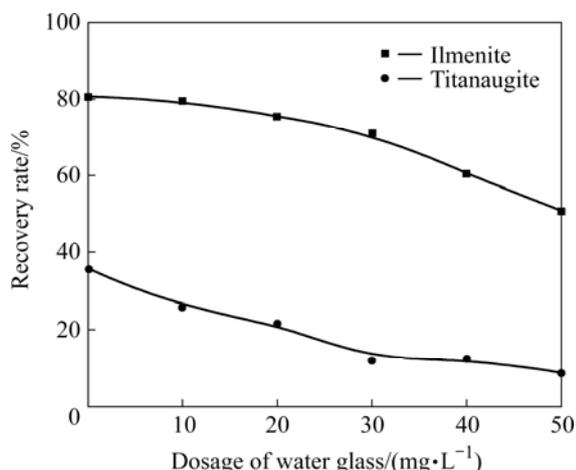


图2 水玻璃用量与矿物可浮性的关系

Fig.2 Relationship between dosage of water glass and floatability of mineral (Sodium oleate concentration of  $2 \times 10^{-4}$  mol/L, pH value of 5.5-6.0)

浮性的关系。由图 2 可以看出: 水玻璃用量小于 30 mg/L 时, 随着水玻璃用量的增加, 钛铁矿回收率下降较为缓慢; 水玻璃用量较高的情况下, 对钛铁矿有一定的抑制作用, 而钛辉石随着水玻璃用量的增加而显著降低, 当水玻璃用量为 30 mg/L 时, 钛辉石的回收率仅为 12% 左右。因此, 较低水玻璃用量有利于实现钛铁矿与钛辉石的分离。

2.2 水玻璃对钛铁矿与钛辉石的分散作用

图 3 所示为不同药剂条件下矿物沉降率与时间的关系。由图 3 可以看出, 水玻璃对钛铁矿及钛辉石都有一定的分散能力。

图 4 所示为不同药剂条件下的混合矿沉降率与

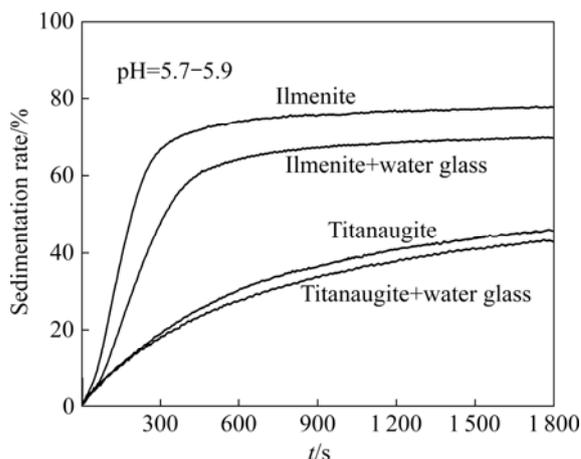


图3 不同药剂条件下矿物沉降率与时间的关系

Fig.3 Relationship between mineral sedimentation rate and time with different reagents (Water glass concentration of 10 mg/L)

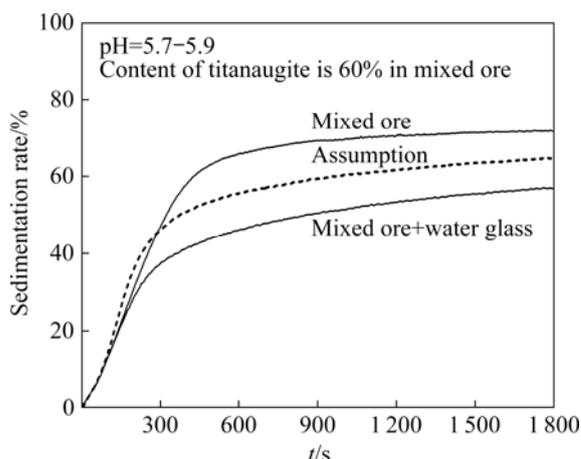


图4 不同药剂条件下混合矿沉降率与时间的关系

Fig.4 Relationship between mixed ore sedimentation rate and time with different reagents (Water glass concentration of 10 mg/L)

时间的关系,虚线为图3中钛铁矿与钛辉石沉降曲线按照混合矿比例叠加后的数学平均值曲线。从图4可以看出,混合矿在纯水中的沉降率比假设的高,表明在混合矿体系中存在矿粒之间的异相凝聚作用。加入水玻璃后,矿粒的沉降率明显降低,表明矿粒之间的异相凝聚作用在很大程度上被削弱。

### 3 分析与讨论

#### 3.1 Zeta 电位的测试

图5和6所示分别为钛铁矿与钛辉石在纯水中的动电位以及添加水玻璃与捕收剂对钛铁矿、钛辉石表

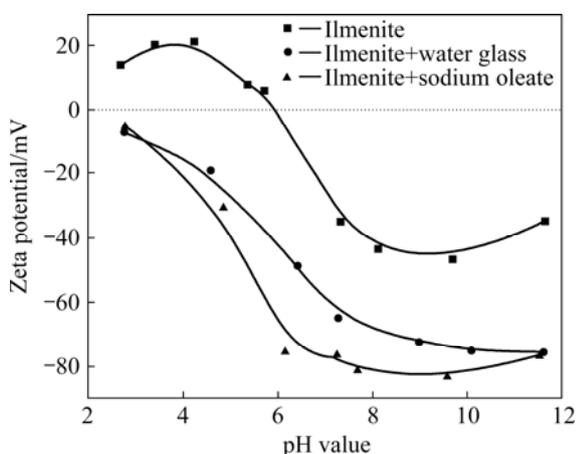


图5 pH值对钛铁矿表面 $\zeta$ 电位的影响

**Fig.5** Effect of pH value on Zeta-potential of ilmenite (Sodium oleate concentration of  $2 \times 10^{-4}$  mol/L, water glass concentration of 10 mg/L)

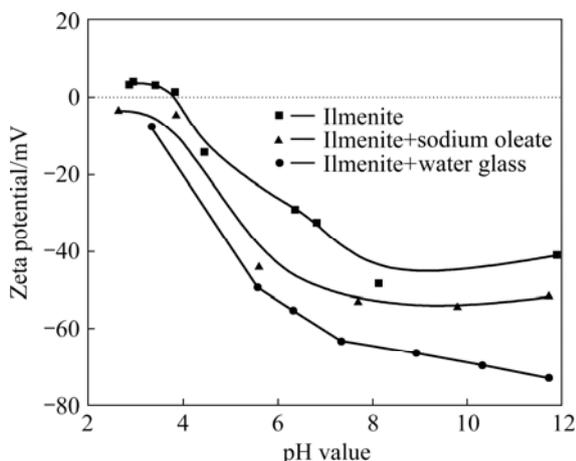


图6 pH对钛辉石表面 $\zeta$ 电位的影响

**Fig.6** Effect of pH value on titanite Zeta-potential (Sodium oleate concentration of  $2 \times 10^{-4}$  mol/L, water glass concentration of 10 mg/L)

面动电位的影响。

从图5和6可以看出:钛铁矿在纯水中的零电点为6.0左右,而钛辉石的为3.8左右;在 $\text{pH} < 6.0$ 时,钛铁矿表面带正电,钛辉石表面带负电,二者在矿浆中容易发生异相凝聚;添加水玻璃后,两种矿物表面电性均显负电性,矿粒之间由于电性斥力而有利于分散,从而提高了矿物分选过程的选择性;添加油酸钠后,矿物表面电位都发生了较大的负移,表明油酸钠在两种矿物表面发生大量的吸附。值得注意的是,在同等药剂条件下,对于钛铁矿,单独添加油酸钠引起矿物的动电位较单独添加水玻璃负移更大,而对于钛辉石,这种趋势却相反,说明水玻璃与油酸钠对二者表面的吸附能力不同。

在矿浆体系中,水玻璃与油酸钠在矿物表面存在竞争吸附,水玻璃的存在明显降低了油酸钠在钛辉石表面的吸附,而对钛铁矿的影响较小。这是水玻璃在该体系选择性抑制的原因。

#### 3.2 矿物红外光谱分析

图7所示为水玻璃以及钛铁矿与水玻璃作用前后的红外光谱图。由图7可以看出: $3441.1 \text{ cm}^{-1}$ 是水玻璃的—OH伸缩振动峰, $1013 \text{ cm}^{-1}$ 为水玻璃的Si—O伸缩振动吸收峰;水玻璃与钛铁矿作用后,钛铁矿表面没有出现新的吸收峰,表明水玻璃在钛铁矿表面吸附较弱。

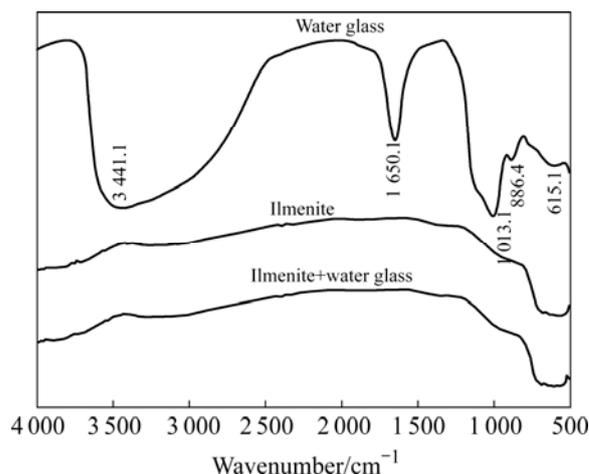


图7 水玻璃及钛铁矿与水玻璃作用前、后的红外光谱

**Fig.7** Infrared spectra of water glass, ilmenite and ilmenite treated by water glass at pH value of 5.5–6.0

图8所示为钛辉石与水玻璃作用前、后的红外光谱图。由图8可以看出:水玻璃作用后钛辉石的红外

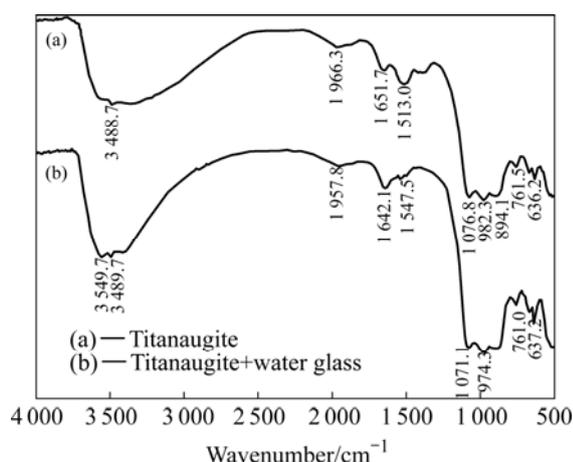


图8 钛辉石与水玻璃作用前、后的红外光谱

Fig.8 Infrared spectra of titanite and titanite treated by water glass at pH value of 5.5–6.0

光谱与纯水中的钛辉石光谱相比,两者主要的特征吸收峰基本一致;但在 $3\ 549.7\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了微弱新吸收峰,为水玻璃Si—OH的增强吸收峰;在 $1\ 400\sim 1\ 650\ \text{cm}^{-1}$ 范围内出现了新的吸收峰;此外,钛辉石表面的特征峰发生了小的化学位移(由 $1\ 966.3\ \text{cm}^{-1}$ 移至 $1\ 957.8\ \text{cm}^{-1}$ )。由此推断,水玻璃在钛辉石表面形成了化学吸附。

## 4 结论

1) 水玻璃在弱酸性条件下对钛辉石有良好的抑制作用,而对钛铁矿可浮性影响较小,从而能够实现两种矿物的分离。

2) 在弱酸性条件下,钛铁矿表面带正电,钛辉石表面带负电,矿粒由于静电作用容易发生异相凝聚。而水玻璃可以使钛铁矿表面电性负移,可以减弱异相凝聚对分离过程的影响,从而对浮选体系具有良好的分散作用。

3) 动电位测试表明,水玻璃与钛辉石的作用强于油酸钠,阻碍了油酸钠在钛辉石表面的吸附,对钛铁矿则相反。红外光谱分析表明,水玻璃在钛辉石表面发生了化学吸附,而对钛铁矿表面吸附较弱,从而体现出抑制作用的选择性。

## REFERENCES

[1] 胡克俊,姚娟,席歆. 攀枝花钛资源经济价值分析[J]. 世界有色金属, 2008(1): 36–42.

HU Ke-jun, YAO Juan, XI Xin. Analysis on economic value of titanium resource in Panzhihua[J]. World Nonferrous Metals, 2008(1): 36–42.

[2] 朱俊士. 中国钒钛磁铁矿选矿[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1996: 280–281.

ZHU Jun-shi. Mineral processing of vanadium-titanium magnetite in China[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1996: 280–281.

[3] 邹建新, 杨成, 彭富昌, 周建国. 攀西地区钒钛磁铁矿提钛工艺与技术进展[J]. 金属矿山, 2007(7): 7–9.

ZHOU Jian-xin, YANG Cheng, PENG Fu-chang, ZHOU Jian-guo. Progress in process and technology for titanium extraction from V-bearing titanomagnetite ore in Panzhihua-Xichang region[J]. Metal Mine, 2007(7): 7–9.

[4] 陈树民. 攀枝花微细粒级( $-19\ \mu\text{m}$ )钛铁矿回收探索试验[J]. 矿产综合利用, 2004(5): 7–10.

CHEN Shu-min. Explorative experiment on recovering ilmenite from Panzhihua microfine size fraction ( $-19\ \mu\text{m}$ ) material[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2004(5): 7–10.

[5] 朱阳戈, 张国范, 冯其明, 卢毅屏, 欧乐明. 微细粒钛铁矿的自载体浮选[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(3): 555–558.

ZHU Yang-ge, ZHANG Guo-fan, FENG Qi-ming, LU Yi-ping, OU Le-ming. Autogenous-carrier flotation of fine ilmenite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(3): 555–558.

[6] 张国范, 王丽, 冯其明, 卢毅屏, 欧乐明. 钛辉石对钛铁矿浮选行为的影响[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(6): 1125–1128.

ZHANG Guo-fan, WANG Li, FENG Qi-ming, LU Yi-ping, OU Le-ming. Study on influence factors of interaction between titanite and ilmenite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(6): 1125–1128.

[7] 冯其明, 席振伟, 张国范, 卢毅屏, 欧乐明. 脂肪酸捕收剂浮选钛铁矿性能研究[J]. 金属矿山, 2009(5): 46–48.

FENG Qi-ming, XI Zhen-wei, ZHANG Guo-fan, LU Yi-ping, OU Le-ming. Collecting performance of fatty acid as collector for ilmenite[J]. Metal Mine, 2009(5): 46–48.

[8] SONG Quan-yuan, TSAI S C. Flotation of ilmenite using benzyl arsonic acid and acidified sodium silicate[J]. International Journal of Mineral Processing, 1989, 26: 111–121.

[9] FAN X, ROWSON N A. The effect of  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  on ilmenite flotation[J]. Minerals Engineering, 2000, 13(2): 205–215.

[10] FAN X, WATERS K E, ROWSON N A, PARKER D J. Modification of ilmenite surface chemistry for enhancing surfactants adsorption and bubble attachment[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2009, 329(1): 167–172.

[11] 胡岳华, 徐竞, 王淀佐. 水玻璃与磷灰石、方解石作用的溶液化学研究[J]. 矿冶工程, 1992, 12(2): 24–26.

HU Yue-hua, XU Jing, WANG Dian-zuo. Solution chemistry study of interaction of water glass with apatite and calcite[J].

- Mining and Metallurgical Engineering, 1992, 12(2): 24-26.
- [12] 梅光军, 余 军, 薛玉兰, 余永富. 活性硅胶胶体在赤铁矿直接浮选中的抑制作用[J]. 有色金属: 选矿部分, 2000(2): 32-37.  
MEI Guang-jun, YU Jun, XUE Yu-lan, YU Yong-fu. Inhibition of activated silicic acid sol in direct flotation of hematite[J]. Nonferrous Metals: Mineral Processing Parts, 2000(2): 32-37.
- [13] 葛英勇. 水玻璃溶液化学与萤石、赤铁矿浮选分离机理研究[J]. 矿冶工程, 1990, 10(2): 25-27.  
GE Ying-yong. Effect of water glass chemistry on flotation separation of fluor spar from hematite—A mechanism[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 1990, 10(2): 25-27.
- [14] BULATOVIC S, WYSLOUZIL D M. Process development for treatment of complex perovskite, ilmenite and rutile ores[J]. International Journal of Mineral Processing, 1999, 12(12): 1407-1417.
- [15] 谢建国, 陈让怀, 曾维龙. 新型捕收剂 RST 浮选细粒钛铁矿[J]. 有色金属, 2002, 54(1): 58-59.  
XIE Jian-guo, CHEN Rang-huai, ZENG Wei-long. Fine ilmenite flotation with RST[J]. Nonferrous Metals, 2002, 54(1): 58-59.
- [16] 胡永平, 梁绪树, 崔 林. C<sub>28</sub>捕收剂浮选钛铁矿的研究[J]. 有色金属, 1992, 44(4): 26-27.  
HU Yong-ping, LIANG Xu-shu, CUI Lin. Research on ilmenite flotation with C<sub>28</sub>[J]. Nonferrous Metals, 1992, 44(4): 26-27.
- [17] 冯成建, 钱 鑫. 用苯乙烯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. Research on ilmenite flotation with styrene phosphoric acid[J]. Nonferrous Metals: Mineral Processing Parts, 1991(1): 11-16.
- [18] 朱建光, 陈树民, 姚晓海, 邓清华, 王升鹤. 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): 42-44.  
ZHU Jian-guang, CHENG Shu-ming, YAO Xiao-hai, DENG Qing-hua, WANG Sheng-he. Flotation of micro-fine ilmenite using new type collector—MOH[J]. Nonferrous Metals: Mineral Processing Parts, 2007(6): 42-44.

(编辑 龙怀中)