

含硅抑制剂对钛辉石的抑制作用

张国范, 马军二, 朱阳戈, 冯其明, 王维清

(中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙 410083)

摘要:研究了在油酸钠为捕收剂的浮选体系中,两种含硅抑制剂氟硅酸钠和水玻璃对微细粒钛铁矿与钛辉石浮选行为的影响。在实际矿石试验中,以水玻璃作为抑制剂且在弱酸性条件下(pH=5~6)成功实现钛铁矿与钛辉石的浮选分离,并通过吸附量测试、X射线光电子能谱(XPS)测试分析了水玻璃选择性分离钛铁矿的作用机理。结果表明:水玻璃对油酸钠在钛铁矿表面吸附影响小,却能在较大程度上降低油酸钠在钛辉石表面的吸附量,这为两种矿物的分离提供依据。其主要原因在于水玻璃能够与钛辉石表面的Mg、Fe和Al原子发生化学键合,增加钛辉石的亲水性,从而减少捕收剂在其表面的吸附。

关键词: 钛铁矿; 钛辉石; 抑制剂; 浮选; 水玻璃

中图分类号: TD923

文献标志码: A

Depressant effect on titanite by silicon-containing depressants

ZHANG Guo-fan, MA Jun-er, ZHU Yang-ge, FENG Qi-ming, WANG Wei-qing

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

Abstract: Using sodium oleate as collector, the effects of sodium fluorosilicate and water glass on floatation behavior of fine ilmenite and titanite were investigated. The results show that, using the water glass as depressant in the weak acidic system with pH of 5–6, the ilmenite and titanite can be successfully separated by floatation in practical ore experiment. The results of adsorption measurements and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) show that the mechanism of selective separation of ilmenite by the water glass, namely, the water glass can effectively prevent the adsorption of sodium oleate onto the surface of titanite, while it shows little effect on the adsorption of sodium oleate onto ilmenite, which is the basis for floatation separation of both of minerals. Above-mentioned mechanism comes from the formed chemical bonds between the water glass and Fe, Mg and Al atoms on the surface of titanite, which effectively increases the hydrophilicity of titanite, as a result, reducing the adsorption of collector on titanite.

Key words: ilmenite; titanite; depressants; floatation; water glass

攀枝花钛铁矿资源已探明的储量占全国总储量的90%以上^[1]。目前,攀枝花选钛厂所处理的原矿是经磁选后的尾矿,其主要组成矿物有钛铁矿、钛普通辉石和斜长石,质量分数分别为13.8%~15.2%、49.2%~51.2%、27.0%~28.2%^[2]。随着攀钢对选钛厂铁精矿品位提高的要求,选钛厂采取增加磨矿细度的措

施,因此进入选钛厂的原料粒度也逐渐变小。经过多年的努力,已经基本解决了20 μm粒级以上钛铁矿的回收问题^[3],但由于0~20 μm粒级钛铁矿实际矿石分选难度较大,至今未能得到有效利用,长期以来采用的直接分级脱除造成资源的大量流失,也是造成选钛厂总回收率低的主要原因,因此进行微细粒级钛铁矿

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

收稿日期: 2009-12-16; 修订日期: 2010-04-09

通信作者: 张国范, 副教授, 博士; 电话: 0731-88830913; E-mail: zhangguofan2002@163.com

的浮选研究具有非常重要的意义。

由于浮选原矿中含有大量的脉石矿物钛辉石,寻找高效、选择性好的抑制剂是浮选的关键。实践证明,含硅的抑制剂对硅钙质脉石矿物具有良好的抑制性能^[4-7]。胡岳华等^[8]以水玻璃作为分离方解石与磷灰石的抑制剂,得出了水玻璃水解组分 HSiO_3^- 及 SiO_3^{2-} 与方解石表面的 Ca^{2+} 发生化学反应,生成硅酸钙沉淀的结论。梅光军等^[9]发现胶态硅酸能够有效分离赤铁矿与钠辉石,原因在于胶态硅酸 H_3SiO_4^+ 因静电吸引而选择吸附在钠辉石表面,而不与表面带正电的赤铁矿起作用。印万忠等^[10]研究发现水玻璃的抑制作用主要是因为不同矿物对胶态硅酸和 $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$ 离子的吸附能力不同,吸附能力强的矿物则被抑制;反之,则不容易抑制或不抑制。马俊伟等^[11]从分离钙钛矿与钛辉石试验中得出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,从而阻碍捕收剂的吸附的结论。

由于钛铁矿与斜长石的分选较为简单^[12],钛铁矿与钛辉石分离较为困难,故本文作者主要研究钛铁矿与钛辉石单矿物的浮选性能;采用油酸钠为捕收剂,进行含硅抑制剂对微细粒钛铁矿和钛辉石纯矿物可浮性的研究。在此基础上,对实际矿样进行分选试验,实际矿样的浮选工艺采用全粒级浮选。同时,利用紫外分光光度计和 X 射线光电子能谱^[13-15]等表面分析方法,探讨抑制剂水玻璃在钛铁矿与钛辉石浮选分离中的作用机理。

1 试验

1.1 试样

试验样品中,钛铁矿取自攀枝花选钛厂电选精矿,经摇床、磁选制得钛铁矿纯矿物;钛辉石取自攀枝花选钛厂电选尾矿,采用摇床、磁选、电选制得钛辉石纯矿物。试样化学组成见表 1,经检测,钛铁矿纯度为 95% 以上;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化学成分分析结果

Table 1 Chemical compositions of ilmenite and titanite samples

Mineral	Mass fraction/%							
	TiO ₂	FeO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	SO ₃	MnO
Ilmenite	51.20	38.36	4.43	0.93	1.51	0.33	0.12	0.660
Titanite	1.88	13.56	12.45	6.02	41.57	16.34	0.55	0.258

纯矿物经蒸馏水反复清洗后晾干,采用 CP-20 单喷型超细气流粉碎机磨细,得到试验矿样。矿样经 CILAS-1064 激光粒度测试仪分析,钛铁矿与钛辉石粒径(D_{90})分别为 19 μm 和 24 μm 。

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,凤自武汉诚信化工有限公司。实验用水为一次蒸馏水。

1.2 浮选试验

浮选试验采用容积为 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。

实际矿石小型试验采用 1.5 L 的单槽浮选机,试验用水为自来水。

1.3 吸附量测试

采用 TU-1810 型紫外可见分光光度计测量残余捕收剂的吸光度,然后利用标准曲线计算相应的残余捕收剂浓度,再根据原始浓度计算捕收剂在矿物表面的吸附量。

1.4 光电子能谱(XPS)测试

XPS 测试采用英国 VG-ESCALAB250 型光电子能谱仪。称取 2.00 g 矿样,置于 40 mL 浮选机中,加入适量的蒸馏水,按单矿物浮选流程调浆、加药,然后用离心沉降机进行固液分离,沉淀用去离子水清洗 3 次,自然晾干送 XPS 检测。

2 试验结果

2.1 油酸钠用量及矿浆 pH 值对矿物可浮性的影响

pH 值和油酸钠用量对钛铁矿与钛辉石浮选的影响分别示于图 1 和 2。结果表明,在弱酸性条件下,油酸钠对钛铁矿捕收作用很强,对钛辉石也具有一定的捕收作用。钛铁矿的浮选回收率为 80%,钛辉石的浮选回收率为 36%。在弱碱性条件下,两种矿物的回收率均有所下降。此外,在最佳 pH 条件下,两种矿物的回收率均随着捕收剂油酸钠用量的增加而急剧升高。在改变油酸钠用量和矿浆 pH 条件下,虽然两种

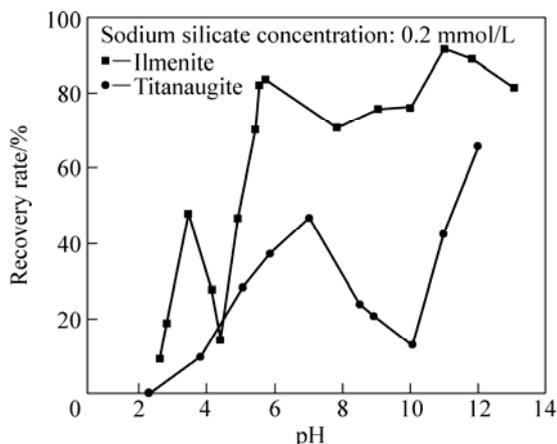


图1 矿浆 pH 对矿物可浮性的影响
Fig.1 Effect of pH on floatability of minerals

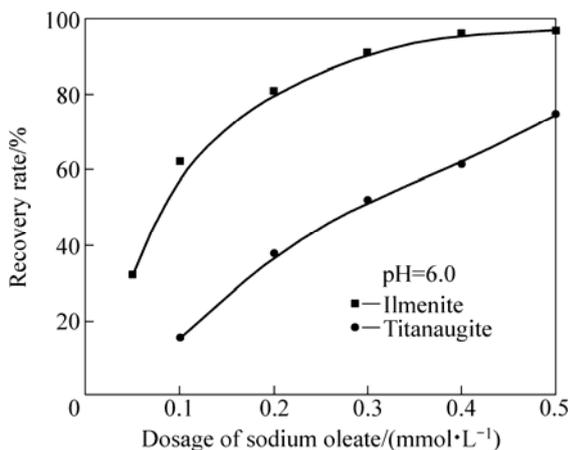


图2 油酸钠用量对矿物可浮性的影响
Fig.2 Effect of dosage of sodium oleate on floatability of minerals

矿物的可浮性有一定的差异, 但不足以使两种矿物在混合体系中得到良好的分离效果。要达到两种矿物实现选择性分离, 必须借助有效的抑制剂。

2.2 抑制剂对矿物可浮性的影响

捕收剂油酸钠浓度为 0.2 mmol/L, 在弱酸性条件下影响的, 对钛铁矿及钛辉石进行抑制剂试验。选用的抑制剂为氟硅酸钠和水玻璃两种。

氟硅酸钠与水玻璃用量对矿物浮选可浮性的影响如图 3 和 4 所示。从图 3 可以看出, 当氟硅酸钠用量为 20 mg/L 时, 钛铁矿的回收率低于 65%, 钛辉石的回收率低于 10%, 有利于钛铁矿与钛辉石的分离。由图 4 可以看出, 水玻璃对矿物可浮性的抑制规律类似于氟硅酸钠作抑制剂的情形。水玻璃对钛铁矿的抑制作用较弱, 而对钛辉石的抑制作用较为强烈。当水玻

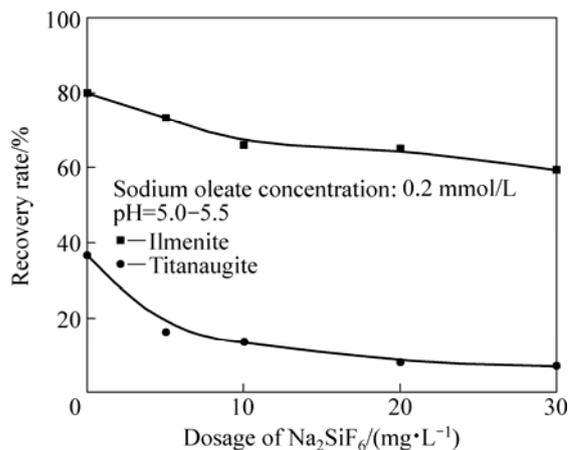


图3 Na₂SiF₆用量与矿物可浮性的关系
Fig.3 Relationship between floatability of minerals and dosage of Na₂SiF₆

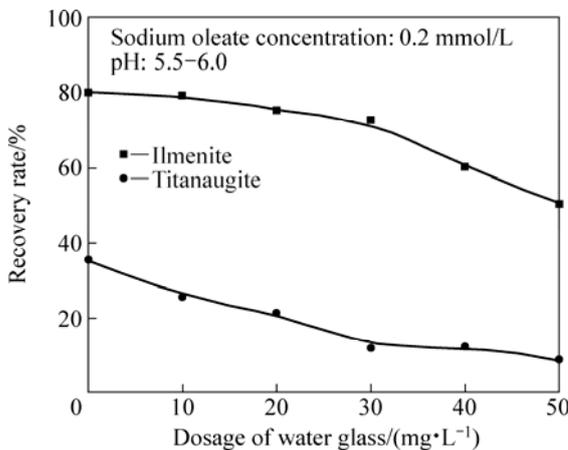


图4 水玻璃用量与矿物可浮性的关系
Fig.4 Relationship between floatability of minerals and dosage of water glass

璃用量为 30 mg/L 时, 钛铁矿的回收率为 70%左右, 钛辉石的为 12%左右。在高用量情况下, 两种矿物选择性分离变差, 不利于两种矿物的分离。

2.3 实际矿石浮选实验

实际矿石取自攀枝花选钛厂磁选尾矿, 通过化学分析原矿 TiO₂ 品位为 8.81%。原矿粒径小于 74 μm 粒子的产率达到了 56%, 经磨矿、除铁、脱硫, 在 pH 为 5~6 弱酸性条件下进行浮选试验。浮选流程为一次粗选的开路试验流程, 磨矿细度为小于 74 μm 的占 85%, 浮选所用 pH 调整剂为硫酸 800 g/t, 捕收剂为 DOB 3 kg/t, 抑制剂为水玻璃 4 kg/t, 浮选指标如表 2 所列。结果表明: 浮选精矿 TiO₂ 品位 21.37%, TiO₂ 回收率为 73.40%, 尾矿 TiO₂ 品位降至 2.23%。浮选分离钛铁矿与脉石矿物的效果明显, 从中也发现了水玻

表2 实际矿石浮选结果

Table 2 Flotation result of practical ore

Product	Yield/%	Grade of TiO ₂ /%	Recovery rate of TiO ₂ /%
Sulfur concentrate and iron concentrate	11.62	9.03	11.90
Concentrate	30.27	21.37	73.40
Tailing	58.11	2.23	14.70
Feed	100.00	8.81	100.00

璃对钛铁矿与钛辉石的分离起着决定性作用。

3 分析与讨论

3.1 水玻璃对油酸钠在矿物表面吸附的影响

为了考察水玻璃对捕收剂在矿物表面吸附量的影响,将矿浆 pH 值控制在 5.5~6.0 的弱酸性范围内,捕收剂油酸钠在矿物表面的吸附量与水玻璃用量关系呈现出如图 5 所示的变化规律。

从图 5 可以看出,随着水玻璃用量的增加,油酸钠在两种矿物表面的吸附量均有所下降。在钛铁矿表面,油酸钠吸附量随着水玻璃用量的增加而下降较为平缓。相比之下,油酸钠在钛辉石表面吸附量下降的幅度较大。在所用抑制剂用量范围内,油酸钠在钛铁矿表面上的吸附量远大于在钛辉石表面上的吸附量,充分说明水玻璃对钛辉石的浮选性能具有相当大的抑制性,而对钛铁矿的浮选性能抑制较为微弱。结果与纯矿物浮选行为一致,从而体现水玻璃是一种良好的选择性抑制剂。

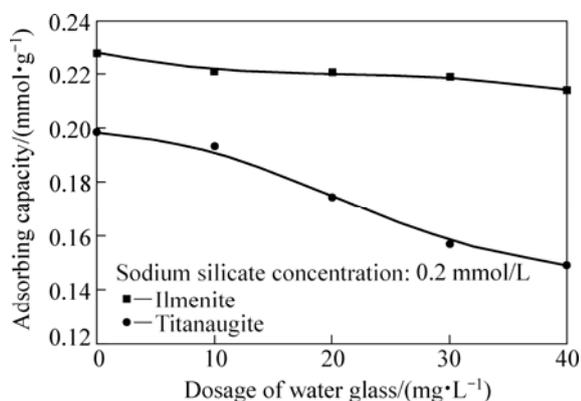


图5 水玻璃用量对油酸钠在矿物表面吸附量的影响

Fig.5 Effect of dosage of water glass on adsorption capacity of sodium oleate on minerals

3.2 水玻璃在钛辉石表面吸附的 XPS 分析

为了研究水玻璃在钛辉石表面的抑制机理,利用 XPS 测试了水玻璃在钛辉石表面作用前、后的价电子能谱图,如图 6 所示。用 XPS 谱峰强度积分方法测定钛辉石在与水玻璃作用前、后表面原子浓度如表 3 所列。据能谱图计算钛辉石表面价电子的结合能及化学位移见表 4 所列。

表3 与玻璃作用前、后钛辉石表面各原子浓度

Table 3 Atom concentration of titanite surface before and after water glass action

Sample	Mole fraction/%					
	Si	O	Fe	Mg	Ca	Al
Titanite	16.87	60.85	3.13	7.21	5.23	6.69
Titanite after water glass action	18.10	61.80	1.79	7.07	5.11	6.06

表4 钛辉石表面价电子结合能

Table 4 Binding energies of valence electrons on surface of titanite

Electron	Energy/eV		Shift energy, $\Delta E/eV$
	Before treatment	After treatment	
Si 2p	100.9	100.98	0.08
O 1s	531.05	531.23	0.18
Fe 2p	710.87	710.55	-0.32
Mg 2p	48.11	49.01	0.9
Ca 2p	347.4	347.53	0.13
Al 2p	72.75	72.49	-0.26

矿物表面 Si 与 O、Al、Fe、Mg 和 Ca 质量浓度的变化将直接反映这些金属离子的变化情况。从表 3 可以看出,与水玻璃作用后, Si 和 O 原子的浓度有了明显增加,而其它金属原子的浓度有了较大幅度的降低,充分说明水玻璃在钛辉石表面有了吸附。同时,造成了钛辉石表面 Fe、Mg、Ca、Al 原子浓度的降低,这与表 3 所得的结果相吻合。

从表 4 可以看出,与水玻璃作用后, Al 2p 结合能比作用前向低结合能方向移 0.26 eV, Fe 2p 结合能比作用前向低结合能方向移 0.32 eV, 位移相对较小(仪器误差为 0.2 eV)。Mg 2p 的结合能向高能量移 0.9 eV, 价电子位移显著,即 Mg 的化学环境完全发生了改变,说明水玻璃与钛辉石表面 Mg 之间的化学反应占优势。换言之,钛辉石表面镁、铁和铝元素化学环境均发生了变化,水玻璃可能通过 Mg²⁺、Fe³⁺、Al³⁺ 在矿物表面发生化学吸附而使其牢固地固着在钛辉石

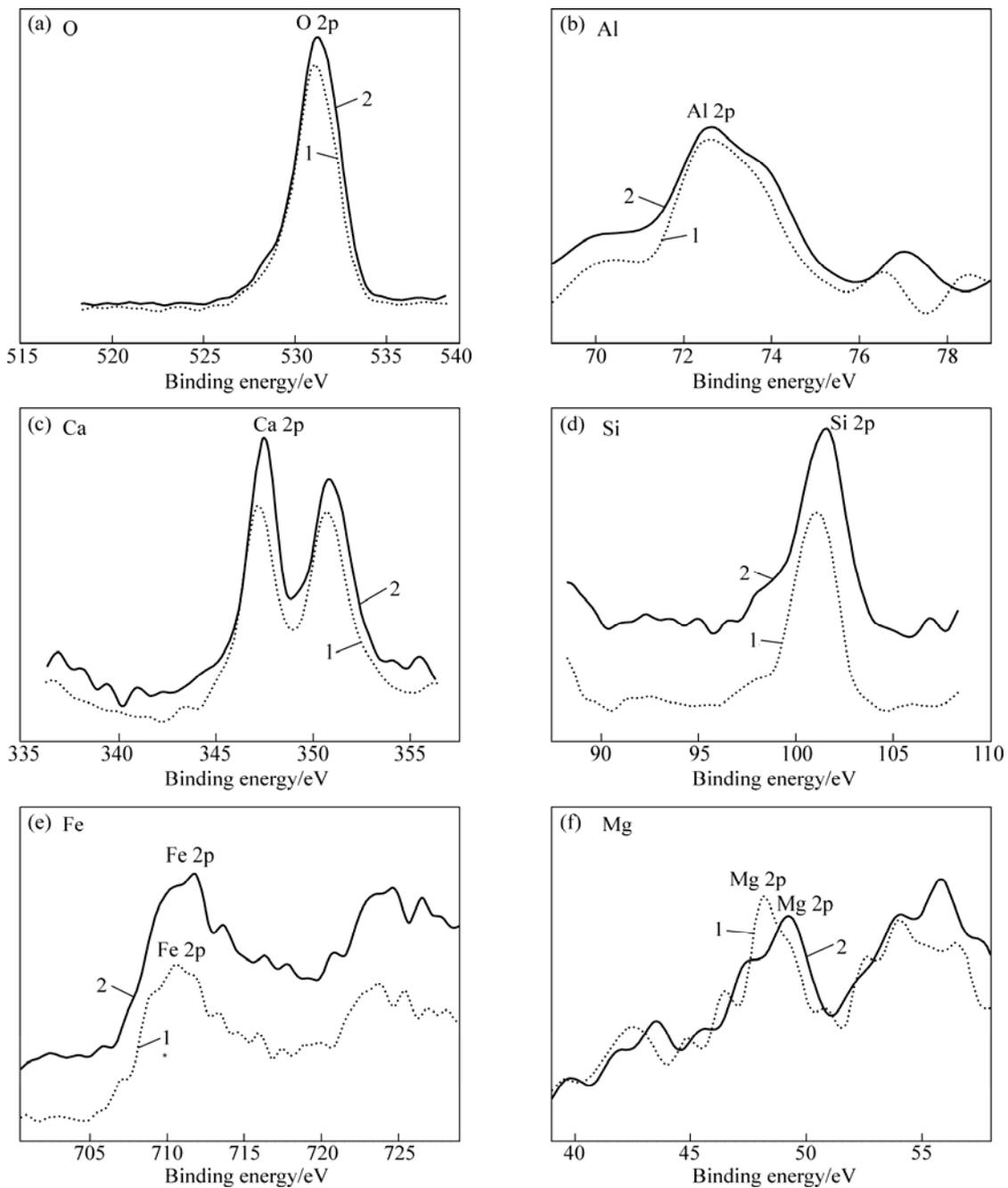


图 6 钛辉石与水玻璃作用前、后表面元素 XPS 谱

Fig.6 XPS spectra of elements of titanite before (1) and after being (2) treated with 10 mg/L water glass at pH value of 6.0

表面, 使得钛辉石表面强烈亲水, 起到选择性抑制钛辉石的作用。

4 结论

1) 在弱酸性条件下, 含硅抑制剂(水玻璃、氟硅酸钠)对钛铁矿抑制作用较小, 而对钛辉石的抑制作用强烈, 两者是分离钛铁矿与钛辉石的良好抑制剂。

2) 在 pH 为 5.5~6.0 的弱酸性范围内, 采用 DOB 为捕收剂, 水玻璃为抑制剂, 可以从含 TiO₂ 品位 8.81% 的实际矿石中分离出 TiO₂ 品位为 21.37% 的精矿, 尾矿中 TiO₂ 品位可降至 2.23%, TiO₂ 的回收率为 73.40%, 可实现微细粒钛铁矿的分离。

3) 油酸钠在钛铁矿表面的吸附基本不受水玻璃的影响, 随着水玻璃用量的增加, 钛辉石表面的油酸钠吸附量急剧下降。其原因在于水玻璃与钛辉石表面的 Fe³⁺、Mg²⁺、Al³⁺ 发生化学键合, 促使其表面亲水

程度增加, 从而实现钛铁矿与钛辉石的选择性分离。

REFERENCES

- [1] 文孝廉, 郭明彬, 冉定伟. 攀枝花地区钛资源利用现状、存在的问题及对策[J]. 金属矿山, 2008(8): 5-8.
WEN Xiao-lian, GUO Ming-bin, RAN Ding-wei. Status Quo, problems and countermeasures of titanium resource utilization in Panzhihua region[J]. Metal Mine, 2008(8): 5-8.
- [2] 魏 民. TAO 系列捕收剂选别攀枝花钛铁矿的研究[J]. 广东有色金属学报, 2006, 16(2): 80-81.
WEI Min. Research on Panzhihua ilmenite flotation by using TAO collector series[J]. Journal of Guangdong Non-Ferrous Metals, 2006, 16(2): 80-81.
- [3] 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): 42-45.
ZHU Jian-guang, CHEN Shu-min, YAO Xiao-hai, WANG Sheng-he. Flotation of micro-fine ilmenite using new type collector-MOH[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2007(6): 42-45.
- [4] BRUCKARD W J, HEYES G W, GUY P J. Flotation and screening recovery of titanium minerals from a monazite mineral sands circuit[J]. The AusIMM Proceedings, 2001, 306(1): 11-21.
- [5] 梅光军, 李树元, 金玉健, 余永富. 氟硅酸铵在赤铁矿与萤石分离中的作用机理[J]. 金属矿山, 2005(4): 20-22.
MEI Guang-jun, LI Shu-yuan, JIN Yu-jian, YU Yong-fu. Study on mechanism of ammonium fluorosilicate in separation of hematite from aegirine[J]. Metal Mine, 2005(4): 20-22.
- [6] SONG Quan-yuan, SHIRLEY T. Flotation of ilmenite using benzyl arsenic acid and acidified sodium silicate[J]. International Journal of Mineral Processing, 1989, 26: 111-121.
- [7] BULATOVIC S, WYSLOUZIL D M. Process development for treatment of complex perovskite, ilmenite and rutile ores[J]. Minerals Engineering, 1999, 12(12): 1407-1417.
- [8] 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.
- [9] 梅光军, 余 军, 薛玉兰, 余永富. 活性硅酸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 colloid in direct flotation of hematite[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2000(2): 32-37.
- [10] 印万忠, 吕振福, 韩跃新, 李艳军. 改性水玻璃在萤石矿浮选中的应用及抑制机理[J]. 东北大学学报: 自然科学版, 2009, 30(2): 288-290.
YIN Wan-zhong, LÜ Zhen-fu, HAN Yue-xin, LI Yan-jun. Application of NSOH in fluorite ore flotation and its depressing mechanism[J]. Journal of Northeastern University: Natural Science, 2009, 30(2): 288-290.
- [11] 马俊伟, 隋智通, 陈炳辰, 聂永丰. 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): 175-176.
MA Jun-wei, SUI Zhi-tong, CHEN Bing-chen, NIE Yong-feng. Flotation behavior and mechanism on perovskite in Ti-bearing blast furnace slag[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(1): 175-176.
- [12] 董宏军. 细粒钛铁矿浮选的研究[D]. 长沙: 长沙矿冶研究院, 1989: 12.
DONG Hong-jun. Research on flotation of fine ilmenite[D]. Changsha: Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy, 1989: 12.
- [13] 丁 浩, 任瑞晨, 邓雁希, 杜高翔. 金红石与石榴石浮选分离及调整剂作用机理[J]. 辽宁工程技术大学学报, 2007, 26(5): 787-790.
DING Hao, REN Rui-chen, DENG Yan-xi, DU Gao-xiang. Separation of rutile and almandine by flotation and action mechanism of regulator[J]. Journal of Liaoning Technical University, 2007, 26(5): 787-790.
- [14] LIU An-ping, NI Wen, WU Wei. Mechanism of separating pyrite and dolomite by flotation[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2007, 14(4): 291-296.
- [15] MOULDER J F, STICKLE W F, SOBOL P E, BOMBEN K D. Handbook of X ray photoelectron spectroscopy[M]. USA, Minnesota: Perkin-Elmer Corporation Perkin-Elmer Corporation, 1992.

(编辑 李艳红)