

# 金红石选矿技术研究综述\*

常田仓<sup>1</sup>, 章晓林<sup>1,2</sup>, 赵文迪<sup>2</sup>, 景满<sup>2</sup>, 申培伦<sup>2</sup>

(1. 省部共建复杂有色资源清洁利用国家重点实验室, 云南 昆明 650093; 2. 昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南 昆明 650093)

**摘要:**金红石是提炼钛金属的重要原料。综述了金红石矿石选矿工艺、浮选药剂及其作用机理的研究现状及研究进展,着重对金红石矿石的捕收剂和调整剂两个方面进行了总结,并对其优缺点进行了讨论。最后对金红石选矿未来的发展方向做了展望。

**关键词:**金红石; 选矿; 选矿工艺; 浮选药剂

中图分类号: TD952.7 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2019)05-0167-07

DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2019.04.049

## Research Progress on the Mineral Processing Technology of Rutile Ore

CHANG Tiancang<sup>1</sup>, ZHANG Xiaolin<sup>1,2</sup>, ZHAO Wendi<sup>2</sup>, JING Man<sup>2</sup>, SHEN Peilun<sup>2</sup>

(1. National Key Laboratory for Clean Application of Complex Non-ferrous Metal Resources, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 2. Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

**Abstract:** The rutile is an important raw material of titanium extraction. Research progress of common mineral processing technology and flotation agents with its mechanism of action of rutile ore were summarized in this paper. The flotation agents were summarized and analyzed from the aspects of collector and regulator. Their advantages and disadvantages were also discussed. Further research direction of rutile ore processing was expected in the paper.

**Key words:** rutile; mineral processing; mineral processing technology; flotation reagent

钛(Ti)是元素周期表中第IVB类元素,其单质呈银白色,熔点为1720℃,属于难溶性金属,被誉为“二十一世纪金属”,有“生物金属”“海洋金属”和“太空金属”的美称,冶炼提取钛金属对于我国工业发展是有重大意义的。钛的合金具有耐高温、耐腐蚀、耐磨、与有机生物体亲和良好等性能,在航空航天、化工以及医疗等领域都有良好的应用,钛工业发展水平是一个国家综合实力的重要标志<sup>[1-5]</sup>。

金红石是重要含钛矿物。目前,金红石选别流

程一般采用多种选矿工艺联合分选的方式,选矿成本较高,不具备市场竞争力,因此金红石的选矿工艺特别是浮选环节中的浮选药剂在新型、低成本两个方向上需要进一步探索研究,此外,如何更好地开发利用微细粒金红石也是其发展的重要问题,此工作对于我国钛工业的发展具有深远意义<sup>[6,7]</sup>。我国的金红石砂矿占金红石矿石总资源量的14%,开发利用较多;而占其总资源量86%的原生金红石矿石因为矿石品位低、嵌布粒度细、伴生矿物种类复杂,开

\* 收稿日期:2019-01-05

基金项目:国家自然科学基金项目(51264019)

作者简介:常田仓(1994-),男,河北沧州人,硕士研究生,主要研究方向为浮选理论与工艺,E-mail:750716715@qq.com。

通信作者:章晓林(1977-),男,云南昆明人,副教授,硕士研究生导师,主要研究方向为浮选理论与工艺,E-mail:xiaolin6001@sina.com。

发利用率很低,还有巨大的开发空间。

论文从金红石的选矿工艺、金红石浮选药剂中的捕收剂与调整剂两个方面进行了分析与总结,展望了金红石浮选未来的研究方向,以期对我国钛工业的发展有所裨益。

## 1 金红石的选矿工艺

### 1.1 重选

金红石密度为  $4.25 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ ,而与其常见的伴生脉石矿物有榍石 ( $3.3 \times 10^3 \sim 3.6 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ )、绿柱石 ( $2.5 \times 10^3 \sim 2.9 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ )、黑云母 ( $3 \times 10^3 \sim 3.1 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ ) 和钛铁矿 ( $4.7 \times 10^3 \sim 5 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ ),由此可见,金红石与其常见的伴生脉石矿物的密度差异不大,因此单独使用重选工艺不可能取得高品位、高回收率的金红石精矿。一般利用重选抛去一部分低密度矿物或细泥,对金红石进行初步富集,常用的重选设备有螺旋溜槽和刻槽摇床等。

石贵明<sup>[8]</sup>等使用螺旋溜槽和刻槽摇床的联合分选流程,先螺旋溜槽后摇床分选,以克服刻槽摇床处理量有限的问题,并且具有脱泥明显效果;磨矿细度为  $-0.074 \text{ mm}$  占  $80.5\%$  时,得到最佳效果,金红石精矿  $\text{TiO}_2$  品位达到  $9.02\%$ ,且回收率良好。王晓欢<sup>[9]</sup>采用摇床两次回收含钛高炉渣,经过三段重选之后,得到了  $37.01\%$  的钛精矿,并使尾矿  $\text{TiO}_2$  品位降低至  $7\%$ 。张武<sup>[10]</sup>使用摇床两段重选后,将高钛渣精矿  $\text{TiO}_2$  品位提高到  $70\%$  以上,回收率达到  $60\%$  以上。

### 1.2 磁选

金红石属于非磁性矿物,而常常与其伴生的石榴石和榍石是磁性矿物,角闪石和绿帘石是弱磁性矿物,因此可采用弱磁选—强磁选联合磁选流程将它们分离。在磁选流程中先用弱磁滚筒磁选机分选,以除去矿石中少量的强磁性矿物,避免强磁性矿物在后续强磁选流程中损坏高梯度磁选机。分选金红石常用的磁选设备有 Slon 立环式脉动高梯度磁选机和中磁场筒式磁选机<sup>[11]</sup>。

孙小俊等<sup>[12]</sup>在磨矿细度为  $-0.074 \text{ mm}$  占  $88.60\%$  的情况下,经过一次粗选一次扫选高梯度中强磁选抛尾,得到  $\text{TiO}_2$  品位为  $3.07\%$ 、回收率为  $89.50\%$  的金红石粗精矿。张建文等<sup>[13]</sup>采用强磁选将非磁性金红石粗精矿  $\text{TiO}_2$  品位由  $70.82\%$  提高到

$76.71\%$ ,此时  $\text{TiO}_2$  回收率为  $3.63\%$ 。王军等<sup>[14]</sup>采用高梯度磁选除去金红石砂矿中的石榴子石等杂质,得到了  $\text{TiO}_2$  品位  $3.07\%$ 、回收率  $89\%$  以上的金红石粗精矿。

### 1.3 电选

金红石是电的良导体,电阻率仅为  $102 \sim 10 \Omega \cdot \text{m}$ ,而硅酸盐和锆英石等矿物是非导体,电阻率  $1000 \Omega \cdot \text{m}$  以上,因此可以用电选方法将它们分离。吴贤等<sup>[15]</sup>的电选与重选对比试验发现,联合流程中电选比重选可使精矿  $\text{TiO}_2$  品位提高  $1\%$ 。黄俊玮等<sup>[16]</sup>将磁选之后的粗精矿进行了三段电选  $15 \text{ kV}$ 、 $80 \text{ r/min}$ ,将金红石精矿  $\text{TiO}_2$  的回收率提高到  $93\%$ 。金红石常用的电选设备有:YD 系列高压电选机和 HDX-1500 板式电选机等<sup>[17,18]</sup>。

### 1.4 酸洗

金红石矿石经常规选矿方法选别后,常存有某些铁的弱磁性氧化物,如  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等,可用酸洗的方法将其浸出,提高金红石精矿品位。酸洗在流程中常用于某阶段精矿的去杂。李锐<sup>[19]</sup>在处理含钛高炉渣时采用磷酸将金红石酸洗,将不溶于酸的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  与  $\text{SiO}_2$  溶解,从而除去了钙、镁和铝;采用  $20\%$  浓度的盐酸对金红石精矿进行酸洗,将  $\text{TiO}_2$  品位由  $81.9\%$  提高到  $92.47\%$ 。另外,酸洗还可以放在浮选流程之前,可显著降低部分种类捕收剂的用量,如水杨氧肟酸<sup>[20]</sup>。

### 1.5 生物脱硅

金红石精矿产品要求  $\text{TiO}_2$  品位  $80\%$  以上,对 S 和 P 等杂质的含量也有严格要求,但是经常规选矿方法选别之后,含杂质较多,酸洗工艺虽然可以除去部分杂质,但是其危险性较高,同时对于环境的污染也较大。生物脱硅技术恰好可以代替酸洗工艺脱硅。宋翔宇等<sup>[21]</sup>使用从高硅质矿坑浸矿水中分离出的硅酸盐菌株,在经过自己的培养之后,调节温度和矿浆浓度,得到的精矿  $\text{RTiO}_2$  含量为  $91.80\%$ ,回收率  $92.61\%$ 。Song 等<sup>[22]</sup>找到菌株 HY-7 适宜环境,并使用此菌株经过  $7 \text{ d}$  的浸矿,将金红石精矿  $\text{TiO}_2$  品位由  $78.21\%$  提高到  $91.80\%$ ,回收率达到了  $95.24\%$ 。

### 1.6 浮选

我国的金红石矿物往往与其伴生脉石矿物的物理化学性质差异不大,因此欲得到高品位、高回收率

的金红石精矿,势必要使用浮选的工艺。浮选工艺是选别微细粒金红石矿的重要手段。从其它矿物的尾矿中回收金红石,提高矿物的综合利用率,也是金红石选矿的重要成果。王允火<sup>[23]</sup>采用水杨羟膈酸作为捕收剂回收某铜钼矿尾矿中的金红石,经二次粗选一次扫选四次精选闭路流程,得到了 TiO<sub>2</sub> 品位 64.59%、回收率 77.25% 的金红石精矿。任爱军等<sup>[24]</sup>使用丁基醚醇做捕收剂得到 TiO<sub>2</sub> 品位

66.66%、回收率 74% 以上的金红石精矿。

## 1.7 联合工艺

我国的金红石矿石具有“贫、细、杂”特点,而单一选矿工艺只能根据矿物的一两种性质差异进行的选别,难以获得较高品位和回收率的金红石精矿,而需要使用多种选矿工艺联合分选。我国不同产地的金红石矿山选别工艺及精矿的指标见表 1。

表 1 我国不同地区金红石矿山的选别工艺、药剂制度以及精矿指标的对比

Table 1 Mineral processing technology, flotation reagent system and concentrate grade index from various rutile mine

矿产地	矿石矿物组成	原矿 TiO <sub>2</sub> 品位	选别工艺	药剂制度	精矿指标
青海某矿 <sup>[25]</sup>	金红石、石榴子石、绿辉石	1.30%	重选-磁选-浮选-酸洗	/	TiO <sub>2</sub> 品位 90.05%, 回收率 50%
河南省某矿 <sup>[8]</sup>	金红石、钛铁矿	2.4%	重选-磁选-酸洗-浮选	妥尔油, 煤油	TiO <sub>2</sub> 品位 88.25%, 回收率 97.80%
湖北省某矿 <sup>[26]</sup>	金红石、钛铁矿	2.3%	磁选-脱泥-浮选	苯乙烯膈酸	TiO <sub>2</sub> 品位 90.23%, 回收率 73.94%
陕西省某矿 <sup>[27]</sup>	金红石	3.31%	重选-浮选-酸洗	苄基膈酸, C <sub>5-9</sub> 水杨羟膈酸	TiO <sub>2</sub> 品位 90.56%, 回收率 50.24%
湖北枣阳大阜山 <sup>[28]</sup>	金红石、钛铁矿	2.43%	重选-磁选-浮选	C <sub>5-9</sub> 羟膈酸	粗精矿 TiO <sub>2</sub> 品位 21.12%, 回收率 75.08%

由表 1 得出,浮选是金红石选矿中不可或缺的环节,因此对于金红石浮选的研究具有重大意义。

合捕收剂等。不同捕收剂的官能团的结构式如图 1。

## 2 金红石矿石浮选药剂

浮选药剂是浮选最关键的环节,欲提高浮选效果,应首先从浮选药剂方面入手,因此,国内外选矿学者为提高金红石精矿品位和回收率开发研究了大量的浮选药剂。金红石浮选中的捕收剂和活化剂的研究重点主要集中在如下几个方面:

### 2.1.1 脂肪酸类捕收剂

脂肪酸类捕收剂有羧基(-COOH)官能团,在金红石等氧化矿物的浮选中具有良好的捕收性能。脂肪酸除了作捕收剂之外,还可以作起泡剂。脂肪酸类捕收剂的不饱和键(双键)的数目对其熔点和临界胶束浓度的影响比烃链长度的影响要大,不饱和和键愈多,熔点越低,临界胶束浓度越大,对浮选越有利<sup>[30]</sup>。

### 2.1 捕收剂

金红石常用的浮选捕收剂主要包括:油酸(钠)和亚油酸等脂肪酸类;苄基膈酸和甲苯膈酸等膈酸类;苯乙烯膈酸和烷胺双甲基膈酸等膈酸类;C<sub>7-9</sub>羟

王军等<sup>[31]</sup>在油酸钠浮选体系中,经 Zeta 电位和红外光谱分析得出,当 pH 值为 6~8 时,油酸钠在水溶液中的优势组分为 C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>COO<sup>-</sup> 和离子缔合物 (C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>COO)<sub>2</sub><sup>2-</sup>;金红石表面的 Ti<sup>4+</sup> 在油酸钠水溶液中,主要以 [Ti(OH)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> 和 [Ti(OH)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> 形式存在,经过分析得出油酸钠与金红石表面的相互作用原理:金红石表面解离的 Ti<sup>4+</sup> 在水溶液中形成羟基化合物 [Ti(OH)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> 和 [Ti(OH)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>,络合在金红石表面成为浮选的活性点,再与 C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>COO<sup>-</sup> 和 (C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>COO)<sub>2</sub><sup>2-</sup> 作用形成 Ti(C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>COO)<sub>4</sub>,从而使金红石疏水上浮;油酸分子和离子-分子缔合物的物理吸附导致上浮也是可能的。万丽等<sup>[32]</sup>采用改性脂肪酸作为捕收剂,发现用量为 500 g/t 时指标较好,金红石粗精矿的 TiO<sub>2</sub> 品位和回收率分别为 16.66%

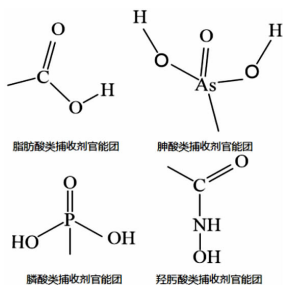


图 1 不同类型捕收剂的官能团结构式<sup>[5]</sup>

Fig. 1 Functional groups of different collector types

膈酸和水杨羟膈酸等羟膈酸类<sup>[29]</sup>;胺类捕收剂和混

和 77.58%。最终采用一次粗选三次精选三次扫选闭路浮选,获得了 TiO<sub>2</sub> 品位为 72.52%、回收率为 87.22% 的金红石精矿。

因金红石属于较难浮的矿物,如若采用脂肪酸类捕收剂,往往用量很大,选择性差,不耐硬水,而且对温度敏感,其中高级不饱和脂肪酸的凝固点低,常温下呈液态,在现场应用较为广泛<sup>[33]</sup>。

### 2.1.2 膦酸类捕收剂

在金红石浮选中,膦酸类捕收剂具有优良的选择性和捕收能力。膦酸类捕收剂溶于水后,膦酸根与金红石表面上的 Ti<sup>3+</sup> 质点结合成盐类,进而吸附在金红石表面上,而苄基和甲苯基均疏水,从而达到捕收金红石的目的。也有研究表明,甲苯膦酸的吸附机理是金红石断裂面上的 Ti<sup>4+</sup> 水解后产生的 Ti(OH)<sup>3+</sup> 和 Ti(OH)<sub>2</sub><sup>2+</sup> 与甲苯膦酸水解后的产物 CH<sub>3</sub>ArAsO<sub>3</sub>H<sup>-</sup> 通过静电作用结合成为疏水性产物<sup>[34,35]</sup>。

张德文等<sup>[34]</sup>使用金红石纯矿物(TiO<sub>2</sub> 品位大于 97%)进行不同捕收剂的捕收能力对比实验,调节 pH 值至 4~6,发现甲苯膦酸捕收效果优于水杨氧膦酸、苄基膦酸和苯乙烯膦酸;金红石与甲苯膦酸的吸附主要以化学吸附为主,并且三种甲苯膦酸的同分异构体对金红石的捕收能力排序为邻-甲苯膦酸 < 间-甲苯膦酸 < 对-甲苯膦酸。朱建光<sup>[35]</sup>选择苄基膦酸做捕收剂对重选后并脱硫的金红石矿石浮选,用硫酸调节 pH 至 5,氟硅酸钠作为抑制剂,乙基醚醇作为起泡剂,得到 TiO<sub>2</sub> 品位 84.47%、回收率 86.38% 的金红石精矿。刘贝等<sup>[36]</sup>以苄基膦酸作为捕收剂,碳酸钠调节 pH,硝酸铅为活化剂,氟硅酸钠为抑制剂,获得了 TiO<sub>2</sub> 品位 22.92%、回收率 47.13% 金红石精矿。

膦酸类捕收剂中,甲苯膦酸的捕收性能优于苄基膦酸,但是因为苄基膦酸合成工艺简单,成本相对较低,应用较多,但是因为膦酸类捕收剂毒性很大,无论是对环境还是对人体,均危害较大,因此选矿工作者正在积极寻找新型药剂以替代膦酸类捕收剂或者采用与其他种类捕收剂混合的方式,降低膦酸类捕收剂的用量,比如苄基膦酸与油酸混合<sup>[37]</sup>。

### 2.1.3 膦酸类捕收剂

膦酸类捕收剂是金红石浮选中具有很好选择性和捕收性的一种优良捕收剂,如苯乙烯膦酸和烷胺

二甲双膦酸均为应用较为广泛的两种膦酸类捕收剂。华中宝等认为<sup>[29]</sup>,十二胺双甲基膦酸与金红石作用后,是亚膦酸基团与钛质点发生化学键合,固着在金红石表面上,而此捕收剂分子中的烷基疏水,从而起到捕收作用。

刘贝等<sup>[36]</sup>发现,在苯乙烯膦酸用量为 700 g/t 时,得到最高指标的精矿,此时 TiO<sub>2</sub> 精矿品位 11.98%,回收率 55.82%。杜岩<sup>[38]</sup>对不同 C 原子数的烷胺双甲基膦酸以及其他种类的捕收剂进行了对比实验,发现十二胺双甲基膦酸、辛胺双甲基膦酸、辛基羟基双膦酸和苄基膦酸均在 pH = 5 时金红石达到最好的回收效果,并且前两种捕收剂适用的 pH 值范围比其它两种要广泛得多;十二胺双甲基膦酸为捕收剂得到的金红石精矿 TiO<sub>2</sub> 品位达到 70% 以上,回收率 76% 以上,其捕收性能优于其它捕收剂(用量仅为苄基膦酸的十分之一)。Xu 等<sup>[39]</sup>采用苯乙烯膦酸为捕收剂,选别经硝酸铅活化的金红石,经一次粗选二次扫选二次精选的闭路流程得到 TiO<sub>2</sub> 品位 92%、回收率 70% 的金红石精矿。另外, Huang 等<sup>[40]</sup>在细粒金红石浮选时发现,苯乙烯膦酸对其絮团浮选具有良好的诱导作用,而絮团的产生有利于细粒金红石的浮选,进一步研究发现,苯乙烯膦酸与金红石颗粒之间发生的化学吸附作用促进了絮团的产生,而进入苯乙烯膦酸浮选体系后,搅拌速度 1 800 r/min,苯乙烯膦酸浓度 1 000 mg/L 是絮团产生的最佳条件。

膦酸类捕收剂比膦酸类捕收剂毒性小,但是因苯乙烯膦酸造价高,且对设备有腐蚀性,因此国内常常使用烷胺双甲基膦酸作为金红石捕收剂<sup>[29]</sup>。

### 2.1.4 羟膦酸类捕收剂

羟膦酸类捕收剂具有良好的捕收能力,选择性一般。羟膦酸中主要成分为异羟膦酸,而异羟膦酸可以与金属阳离子形成金属螯合物,此盐类经水解作用生成异羟膦酸与碱,异羟膦酸进一步水解为脂肪酸和羟胺,脂肪酸疏水,从而将金红石矿物带入泡沫中。

李洪强等<sup>[41]</sup>使用水杨羟膦酸(SHA)为捕收剂,得到的金红石精矿 TiO<sub>2</sub> 品位为 32.99%,回收率为 97.44%。王军等<sup>[28]</sup>用 C<sub>5-9</sub> 羟膦酸捕收反浮选脱泥后的金红石粗精矿,将 TiO<sub>2</sub> 品位提高至 21.12%,更加有利于后续的精选。王雅静等<sup>[42]</sup>用水杨氧膦酸

捕收剂,当其用量 500 g/t 时,获得最佳浮选效果,得到  $\text{TiO}_2$  品位 8.89%、回收率 50.14% 的金红石粗精矿。马光荣<sup>[43]</sup> 调节 pH 至 3~4,采用羟膦酸钠为捕收剂,经精选 5 次的闭路流程,得到了  $\text{TiO}_2$  品位 80.44%、回收率 57.42%,可作为焊条涂料原材料的金红石精矿。

羟膦酸类捕收剂也具有微弱毒性,同时造价较高,因此加入辅助捕收剂或活化剂提高羟膦酸的捕收性能从而降低用量是羟膦酸类捕收剂应用和开发的重点和难点。

### 2.1.5 混合捕收剂

王军等<sup>[44]</sup> 采用总用量 800 g/t、比例为 2:3 的苯乙烯膦酸与正辛醇的组合捕收剂,得到  $\text{TiO}_2$  品位 53.70%、回收率 75% 左右的金红石精矿,可以降低 60% 左右苯乙烯膦酸用量。卢文光等<sup>[45]</sup> 采用  $\text{RSO}_3\text{Na}$  与 N-烷基丙撑二胺的混合捕收剂,用量比例为 2:3 时,可以将金红石与锆英石分离。彭勇军等<sup>[46]</sup> 使用苯乙烯膦酸和脂肪醇配制 1:1 比例的混合捕收剂,发现脂肪醇的碳链越长对于浮选捕收能力越强,苯乙烯膦酸与脂肪醇之间存在协同效应,有可能是疏水性较强的高级脂肪醇与苯乙烯膦酸分子之间发生了缔合作用,将其疏水基指向水相,从而增加了矿物表面的疏水性。王兴亚等<sup>[47]</sup> 采用苯乙烯膦酸和正壬醇配制 1:1 比例的混合捕收剂,得到  $\text{TiO}_2$  品位 49%、回收率 79.16% 的金红石精矿,少量的正壬醇可以快速降低溶液的表面张力;其协同作用机理:首先苯乙烯膦酸吸附在金红石表面上,然后正壬醇与苯乙烯膦酸以氢键的形式连接,间接吸附在金红石表面上。

### 2.1.6 其他捕收剂

Chachula 等<sup>[48]</sup> 使用十二胺做捕收剂,采用反浮选法回收 Athabasca 尾矿砂中的金红石,得到了  $\text{TiO}_2$  品位 86.4%、回收率将近 25% 的金红石精矿。

## 2.2 活化剂

### 2.2.1 硝酸铅

Li 等<sup>[49]</sup> 在水杨酰膦酸(SHA)浮选体系中,研究了  $\text{Pb}^{2+}$  离子对金红石浮选的活化机理,pH 为 4~8 范围时,硝酸铅在溶液中的优势组分是  $\text{PbOH}^+$ ,它与金红石表面上的  $\text{Ti-O-H}$  生成  $\text{Ti-O-Pb}^+$ ,进而大大提高了对 SHA 的吸附量,这种吸附符合

Langmuir 模型,在 pH 5.5~6.8 的弱酸环境中,金红石的 Zeta 电位增加,并有  $-46.71 \text{ kJ/mol}$  的吸附能,这是一种化学吸附,从而提高了金红石的可浮性。 $\text{Pb}^{2+}$  活化金红石的模型如图 2。

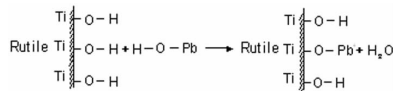


图 2  $\text{Pb}^{2+}$  活化金红石示意图<sup>[49]</sup>

Fig. 2 Model of  $\text{Pb}^{2+}$  activating rutile

岳铁兵的研究结果表明: $\text{Pb}^{2+}$  吸附在金红石表面上,使其正电荷增加,因  $\text{Pb}^{2+}$  亦能吸附捕收剂的疏水基,进而增加了捕收剂与金红石的吸附质点,因此大大增加了苯乙烯膦酸等捕收剂的吸附量,进而疏水上浮<sup>[50]</sup>。

刘明宝等<sup>[51]</sup> 通过动力学方法研究发现: $\text{Pb}^{2+}$  能促进水杨羟膦酸在金红石表面上的吸附,此外  $\text{Pb}^{2+}$  在金红石表面上的吸附与理论吸附量计算值一致,符合准二级动力学模型;吸附速率常数随 pH 值的增加而整体呈现递减趋势,原因主要是随矿浆碱度增加,水化  $\text{Pb}^{2+}$  基团体积逐渐增加而正电性逐渐降低造成的;而热力学研究结果表明, $\text{Pb}^{2+}$  在金红石表面上的吸附符合 Langmuir 模型, $\text{Pb}^{2+}$  以单分子层形式吸附在金红石矿物表面上,其饱和吸附量随温度升高而增大,说明  $\text{Pb}^{2+}$  在金红石表面上吸附为吸热过程, $\text{Pb}^{2+}$  在金红石表面上吸附过程的热力学参数的变化趋势为: $\Delta H^0 > 0$ ,  $\Delta G^0 > 0$ ,  $\Delta H^0 < 0$ ,吸附过程为自发的吸热过程,但吸附前后  $G^0$  变化较小,表明  $\text{Pb}^{2+}$  在金红石表面上的吸附为物理吸附。

刘长生<sup>[52]</sup> 的对比实验结果表明, $\text{Pb}^{2+}$  活化的金红石精矿品位比未活化的降低 9%,但是回收率提高了 14%。

众所周知, $\text{Pb}^{2+}$  是重金属离子,对于土壤和水源均有较大的危害,而在实际生产中,矿浆中残存的  $\text{Pb}^{2+}$  需要额外的药剂将其反应成为较为稳定的沉淀或络合物,往往加大生产的资本投入,因此, $\text{Pb}^{2+}$  活化金红石的浮选难以得到普及。

### 2.2.2 硝酸铋

Xiao 等<sup>[53]</sup> 用硝酸铋作为活化剂将金红石浮选精矿的回收率从 61% 提高至 90% 以上, $\text{Bi}^{3+}$  可以增加壬基羟基膦酸负离子与  $\text{OH}^-$  之间的活化位点,降低它们之间的竞争吸附,因而  $\text{Bi}^{3+}$  能够活化金红石

浮选;  $\text{Bi}^{3+}$  离子在金红石表面上的吸附使 Zeta 电位发生正向位移, 有利于壬基羟肟酸阴离子对金红石的吸附。

硝酸铋一般由硝酸与氧化铋反应制备而来, 因此价格昂贵, 兼之硝酸铋活化金红石的技术和研究并不成熟, 因此也无现场应用。

## 2.3 抑制剂

金红石属于比较难选的矿物, 一般不需抑制, 但是少数情况下需要抑制金红石。

### 2.3.1 硫酸铝

高利坤等<sup>[54]</sup>采用先用硫酸铝为抑制剂, 油酸钠为捕收剂反浮选, 抛弃 30% 以上的泡沫产物, 然后采用硝酸铅将已被抑制的金红石再次活化, 采用羟肟酸作捕收剂, 获得的金红石精矿  $\text{TiO}_2$  品位达到 20% 以上, 回收率 80% 以上。

丁浩<sup>[55]</sup>发现硫酸铝进入溶液之后,  $\text{Al}^{3+}$  发生水解, 产生的  $\text{Al}(\text{OH})_3$  可抑制金红石矿物, 金红石进入溶液之后的  $\text{Ti}^{4+}$  在水化作用下获得了羟基的补偿形成  $\text{Ti}-\text{OH}$ , 但是  $\text{Ti}-\text{OH}$  仍然具有一定的活性, 与  $\text{Al}(\text{OH})_3$  形成环状的  $\text{Ti}-\text{O}-\text{Al}$  阻碍金红石表面与捕收剂作用, 并强烈亲水从而达到抑制金红石的目的。

### 2.3.2 糊精

淀粉水解之后, 尚未形成葡萄糖之前称为糊精。糊精属于大分子有机化合物, 含有大量的羟基, 因此极其亲水。糊精对金红石矿物的抑制作用并不是通过排挤捕收剂的吸附, 而是通过自身巨大的亲水性掩盖住金红石的疏水性来达到抑制的目的。

## 3 结语

针对我国“贫、细、杂”的原生金红石矿石, 须采用多种选矿方法联合选别, 才可取得良好的选矿指标, 其中浮选是应用最广泛的方法。

我国现有的捕收剂大多在毒性、成本、捕收性能和选择性方面存在一些致命缺陷, 因此开发出低毒甚至无毒的、捕收能力强的、选择性好的、成本低廉的新型捕收剂或复合捕收剂是当代选矿工作者研究的重点。

捕收剂和活化剂对金红石的吸附和活化作用机理是金红石浮选药剂开发研究的重点。合适的活化剂能够大幅度降低捕收剂的用量, 因此新型的能够与特定捕收剂搭配的活化剂的研制也是金红石选矿

工作突破的重点。

## 参考文献:

- [1] 黄栋, 杨绍利, 马兰, 等. 高温钛合金的研究现状及其发展[J]. 钢铁钒钛, 2018, 39(1): 60-66.
- [2] 朱康平, 祝建雯, 曲恒磊. 国外生物医用钛合金的发展现状[J]. 稀有金属材料与工程, 2012, 41(11): 2058-2063.
- [3] 丁沛仁. 浅谈钛金属的应用及其前景[J]. 现代工业经济和信息化, 2016, 6(11): 116-118.
- [4] 宋翔宇, 赵伟, 徐靖. 金红石选矿与深加工[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2010: 10.
- [5] 程宏伟, 董栋, 何兰军. 金红石选矿技术研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2016(3): 57-61.
- [6] 叶雪均, 熊立, 崔振红, 等. 从尾矿中回收金红石的试验研究[J]. 有色金属科学与工程, 2011(1): 55-58.
- [7] 吴贤, 张健, 康新婷, 等. 我国金红石矿资源分布、开发及技术现状[J]. 稀有金属, 2007(s1): 146-150.
- [8] 石贵明, 周意超, 李明. 河南某难选低品位微细粒金红石选矿试验研究[J]. 黄金科学技术, 2018(3): 334-341.
- [9] 王晓欢. 改性高炉渣中钛组分的选择性分离[D]. 沈阳: 东北大学, 2012.
- [10] 张武. 改性高炉渣中金红石相的选择性分离[D]. 沈阳: 东北大学, 2010.
- [11] 曾文清. SLon 磁选机分选南非红河钛铁矿的半工业试验[J]. 金属矿山, 1997(5): 27-29.
- [12] 孙小俊, 曾祥龙, 李建华, 等. 基于磁选预富集的湖北枣阳金红石矿石选矿试验[J]. 金属矿山, 2016, 45(1): 93-96.
- [13] 张建文, 梁汉, 张华, 等. 莫桑比克某海滨砂矿中金红石选矿综合利用研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2013(s1): 169-172.
- [14] 王军, 程宏伟, 李开运, 等. 枣阳原生金红石选冶联合工艺研究[C]//重庆: 钛资源综合利用新技术学术交流会, 2014: 19-24.
- [15] 吴贤, 张健. 我国大型原生金红石矿的选矿工艺[J]. 中国材料进展, 2006, 25(8): 5-10.
- [16] 黄俊玮, 王守敬, 李洪潮, 等. 某榴辉岩型金红石矿粗选试验研究[J]. 非金属矿, 2017(1): 46-49.
- [17] 周岳远. YD 系列高压电选机与电选工艺[J]. 金属矿山, 1996(8): 13-14.
- [18] 向延松, 赖国新. HDX-1500 型板式电选机的研制[J]. 材料研究与应用, 1997(1): 6-10.
- [19] 李锐. 含钛高炉渣的选择性分离[D]. 沈阳: 东北大学, 2013.
- [20] 贺智明, 董雍庚. 金红石和钛铁矿的浮选性能研究[J]. 稀有金属, 1993(4): 250-254.
- [21] 宋翔宇, 邱冠周. 某金红石矿高效抛尾与生物提纯新工艺研究[J]. 矿冶工程, 2012, 32(3): 48-53.
- [22] Song X, Guan Y, Qiu G, et al. Bio-desilication of rutile concentrate and analysis of community structure in bio-desilication reactor[J]. Transactions of nonferrous metals society of china, 2015, 25(7): 2398-2406.
- [23] 王允火. 某铜钼尾矿中金红石的浮选回收试验[J]. 金属矿山, 2014, 32(11): 167-170.
- [24] 任爱军, 赵希兵. 山西某金红石矿选矿试验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2008(2): 15-19.
- [25] 宝明月. 关于青海省某榴辉岩型金红石矿的资源综合利用浅析[J]. 有色矿冶, 2018(4): 65-68.

- [26] 张晓年, 张晓年, 李家珍, 等. 湖北某地金红石选矿新工艺试验[J]. 矿产综合利用, 2016(1): 28-31.
- [27] 刘明宝, 阎赞, 印万忠. 陕南地区角闪岩型难选金红石矿选矿试验研究[J]. 矿冶, 2018(3): 7-12.
- [28] 王军, 程宏伟, 刘贝, 等. 枣阳大阜山原生金红石矿脱泥试验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2014(4): 53-56.
- [29] 华中宝, 童雄, 谢贤, 等. 金红石浮选药剂研究进展[J]. 金属矿山, 2018(9): 28-32.
- [30] 黄礼煌. 浮选[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2018: 57-58.
- [31] 王军, 程宏伟, 赵红波, 等. 油酸钠作用下金红石的浮选行为及作用机理[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(3): 820-825.
- [32] 万丽, 高玉德. 山东某金红石矿石浮选试验研究[J]. 金属矿山, 2013, 42(12): 70-72.
- [33] 见百熙. 浮选药剂[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1981: 103-105.
- [34] 张德文, 黄发兰, 唐远. 甲苯膦酸对金红石浮选行为的影响及机理研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2018(4): 89-94.
- [35] 朱建光. 浮选金红石用的捕收剂和调整剂[J]. 国外金属矿选矿, 2008, 45(2): 3-8.
- [36] 刘贝, 王军, 覃文庆, 等. 湖北枣阳细粒原生金红石矿浮选分离研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2014(6): 38-42.
- [37] 王彦令. 用苯基膦酸和油酸混合捕收金红石[J]. 矿产综合利用, 1991(3): 51-52.
- [38] 杜岩. 烷胺双甲基膦酸浮选金红石的研究[J]. 矿冶工程, 1993(2): 34-37.
- [39] Xu B, Liu S, Li H, et al. A novel chemical scheme for flotation of rutile from eclogite tailing[J]. Results in physics, 2017(7): 2893-2897.
- [40] Huang X, Xiao W, Zhao H, et al. Hydrophobic flocculation flotation of rutile fines in presence of styrylphosphonic acid[J]. Transactions of nonferrous metals society of China, 28(2018): 348-355.
- [41] 李洪强, 母顺兴, 张艳清, 等. 乳化煤油在金红石与石榴石浮选分离中的增效作用研究[J]. 金属矿山, 2018, 47(3): 97-101.
- [42] 王雅静, 张宗华. 微细粒金红石浮选捕收剂的研究[J]. 现代矿业, 2008, 24(1): 31-33.
- [43] 马光荣. 变质岩微细粒金红石浮选研究[J]. 有色金属(选矿部分), 1989(3): 12-13.
- [44] 王军, 李开运, 张二星, 等. 某复杂低品位金红石矿浮选试验研究[J]. 矿冶工程, 2018, 38(3): 43-45.
- [45] 卢文光, 唐早莹. 混合捕收剂浮选分离锆英石与金红石[J]. 有色金属(选矿部分), 1993(6): 26-29.
- [46] 彭勇军, 李晔, 许时. 苯乙烯膦酸与脂肪醇对金红石浮选的影响[J]. 中国有色金属学报, 1999, 9(2): 358-362.
- [47] 王兴亚, 肖巍, 张立娟, 等. 正壬醇与苯乙烯膦酸在金红石表面的协同吸附作用研究[J]. 核技术, 2018(9): 1-7.
- [48] Chachula F, Liu Q. Upgrading a rutile concentrate produced from athabasca oil sands tailings[J]. Fuel, 2003, 82(8): 929-942.
- [49] Li H, Mu S, Weng X, et al. Rutile flotation with  $Pb^{2+}$  ions as activator: adsorption of  $Pb^{2+}$  at rutile/water interface[J]. Colloids & surfaces a physicochemical & engineering aspects, 2016, 506: 431-437.
- [50] 岳铁兵. 细粒金红石的浮选分离研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2006.
- [51] 刘明宝, 鱼博, 魏锐, 等.  $Pb^{2+}$  活化金红石的界面热力学和动力学机制[J]. 有色金属工程, 2018(1): 71-76.
- [52] 刘长生. 某金红石矿的浮选试验研究[J]. 矿产综合利用, 1992(5): 1-5.
- [53] Xiao W, Cao P, Liang Q N, et al. Adsorption behavior and mechanism of Bi(III) ions on rutile-water interface in the presence of nonylhydroxamic acid[J]. Transactions of nonferrous metals society of China, 2018, 28(2): 348-355.
- [54] 高利坤, 陈云. 陕西某金红石矿反浮选试验研究[J]. 金属矿山, 2009(5): 88-91.
- [55] 丁浩. 金红石与磷灰石浮选分离中硫酸铝的作用研究[J]. 化工矿物与加工, 1997(3): 13-16.

引用格式: 常田仓, 章晓林, 赵文迪, 景满, 申培伦. 金红石选矿技术研究综述[J]. 矿产保护与利用, 2019, 39(5): 167-173.

CHANG Tiancang, ZHANG Xiaolin, ZHAO Wendi, JING Man, SHEN Peilun. Research progress on the mineral processing technology of rutile ore[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2019, 39(5): 167-173.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: [kcbh@chinajournal.net.cn](mailto:kcbh@chinajournal.net.cn)