

两种捕收剂对金红石的捕收性能研究^{*}

李文军^{1,2}, 孙伟³, 刘建东³

(1. 中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所, 郑州, 450006; 2. 国土资源部多金属矿评价与综合利用重点实验室, 郑州, 450006; 3. 中南大学资源加工与生物工程学院, 长沙, 410083)

摘要:通过单矿物和人工混合矿浮选试验, 研究了 SHA (水杨羟肟酸) 和 TBC 两种药剂对金红石的捕收性能。试验结果表明, 新型有机药剂 TBC 对金红石有较强的捕收能力和选择性, 可以有效分离金红石和方解石以及金红石和石英, 作为一种潜在的钛矿物捕收剂, 值得进一步研究和推广。

关键词:金红石; 捕收剂 TBC; 水杨羟肟酸; 方解石; 石英

中图分类号: TD9527; TD923⁺.13 文献标识码: B 文章编号: 1001-0076(2013)02-0030-04

The Collecting Properties of Two Collectors on Rutile

LI Wenjun^{1,2}, SUN Wei³, LIU Jiandong³

(1 Zhengzhou Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CGS, Zhengzhou, 450006; 2 Key Laboratory for Poly-metallic Ores' Evaluation and Utilization, MLR, Zhengzhou, 450006; School of Resources Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha, Hunan, 410083, China)

Abstract: Based on flotation tests, two reagents, SHA (salicylhydroxamic acid) and TBC (p-tert-butylcatechol) were studied and compared for their collecting properties on rutile. TBC shows much better results, both in collecting capacity and selectivity for separation of rutile from the compound of rutile and quartz/calcite. The results indicate that the new reagent could be a potential selective collector for titanium minerals flotation on condition of further studies

Key words: rutile; collector TBC; salicylhydroxamic acid; calcite; quartz

浮选是分选细粒金红石的有效方法。国外金红石资源大部分为海滨砂矿, 其粒度粗, 解离度高, 一般不需要磨矿和浮选作业, 因此国外对金红石浮选工艺研究较少。我国金红石储量相对不足, 岩矿型资源相对较多而砂矿型资源相对较少, 特别是选矿回收率较高的粗粒金红石资源更为稀缺, 而且国内金红石矿金红石嵌布粒度细、与脉石共生关系紧密、重选抛尾难度大, 分选难度大, 因此我国金红石资源开发利用的关键因素是解决细粒金红石浮选问题^[1~4]。寻找高性能、无污染、低成本的浮选药剂, 提高细粒金红石的回收效率, 将显著提高我国金红

石资源的开发利用效率。本论文研究的目的是寻找金红石和钛矿物浮选的新型高效捕收剂, 为我国金红石资源的有效综合利用提供技术参考和依据。

天然金红石的等电点(IEP)为 3.5~5.5^[5]。羧酸、苄基膦酸、苯乙烯膦酸、烷基胺、二甲基膦酸、烷基 α -羟基二膦酸、烷基羟肟酸和羟肟酸等均可作为浮选金红石的捕收剂, 其中水杨羟肟酸(SHA)是常用的一种。贺智明等^[5]认为水杨羟肟酸通过分子中的三个氧原子与金红石表面钛质点发生键合并生成牢固的多键金属螯合物而吸附, Pb^{2+} 在钛矿物表面形成强烈化学吸附后可以使表面钛质点与水杨

羟酸作用的活性显著增强^[6]。TBC 是一种酚类衍生物,分子中含有两个羟基,可以通过两个羟基(-OH)上的氧原子进行键合。本文主要对水杨羟酸和TBC 两种捕收剂对金红石的捕收性能进行了比较。

1 矿样与试验方法

1.1 试验物料

本研究所用的单矿物为金红石、方解石以及石英,化学分析和 X 荧光分析表明它们的纯度分别为 94.70%、95%、95%。其中金红石为来自澳大利亚的重选精矿矿砂(+150 目)。单矿物均由购买高纯矿物经破碎、瓷球磨干磨和筛分得到,石英、方解石纯度均在 98% 以上,用于浮选试验所有单矿物的粒度均为 -200 +400 目。

浮选及光谱检测的试样制取所用的 pH 调整剂为 NaOH 和 HCl,浮选使用的起泡剂为 MIBC,所有试验在常温条件下进行。本研究使用的化学试剂为分析纯。

表 1 金红石纯矿物的元素分析 /%					
元素	TiO ₂	V	Zr	Fe	Nb
含量	94.70	1.30	0.62	0.50	0.38
元素	Mn	W	Mo	Sn	其它
含量	0.07	0.04	0.01	0.02	2.34

1.2 试验仪器与方法

纯矿物浮选试验采用 XFD-76 型 40 ml 挂槽浮选机,叶轮直径 25 mm,转速 1 700 r/min,每次试验的矿物用量单矿物为 2 g,混合为矿 4 g(金红石:石英=1:1,混合矿原矿 TiO₂ 含量为 47.35%)。试验时,先将 40 ml 矿浆搅拌 2 min,然后根据需要按如下顺序加药:pH 调整剂、活化剂、捕收剂、MIBC。其中捕收剂的搅拌时间为 3 min,MIBC 30 s,其它均为 2 min,单矿物浮选刮泡 3 min,混合矿浮选刮泡 1.5 min,刮泡频率约为 20 次/min。泡沫和槽内产品分别过滤、烘干、称重,计算矿物回收率。

2 试验结果与讨论

2.1 两种捕收剂对金红石和石英人工混合矿浮选分离的影响

2.1.1 TBC 对金红石和石英人工混合矿浮选分离的影响

由图 1 可知,在 pH=5~9.5 的较大范围内,浮选精矿中金红石的回收率随着 pH 值的升高而逐渐提高且始终大于 92%,在 pH=6~9.5 时,精矿中金红石的回收率大于 97%。在 pH=5.5 和 pH=8~9.5,混合矿浮选精矿中金红石的品位大于 80%,回收率大于 92%。这说明 TBC 作捕收剂时,利用两种矿物的可浮性有显著差异,可以从它们的人工混合矿中选择性地捕收浮选金红石,金红石浮选的最佳矿浆 pH 条件为 pH=6 或 pH=9.5。

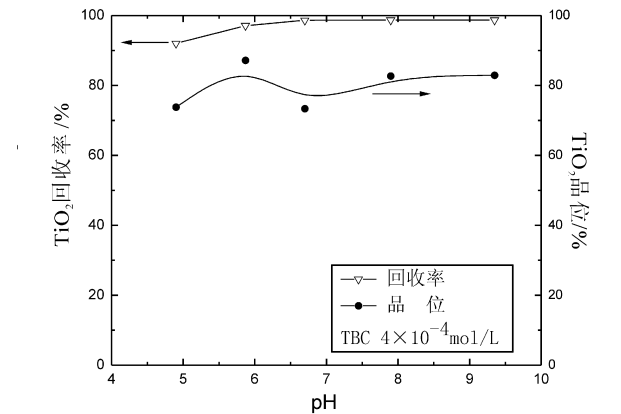


图 1 TBC 为捕收剂时矿浆 pH 值对金红石和石英混合矿浮选中金红石的品位和回收率的影响

2.1.2 SHA 对金红石和石英人工混合矿浮选分离的影响

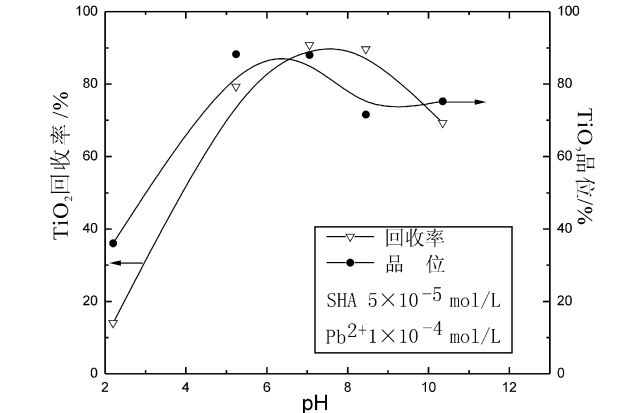


图 2 Pb(NO₃)₂ 活化下,以 SHA 为捕收剂时矿浆 pH 值对金红石和石英混合矿中金红石回收率和品位的影响

由图 2 可知,随着 pH 值的升高,精矿的品位和

回收率均先逐渐提高又逐渐下降。在 $\text{pH} = 5 \sim 8$ 的范围内,混合矿浮选精矿中金红石的品位达到 80%,在 $\text{pH} = 7$ 时达到 88%;而在 $\text{pH} = 6 \sim 8$ 的范围内,精矿中金红石的回收率接近 80%,在 $\text{pH} \approx 6.5$ 时接近 90%。这说明在 $\text{pH} = 6.5$ 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 用量 $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 、SHA 用量 $5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 的条件下,混合矿中的金红石得到了选择性捕收和浮选。

2.2 TBC 和 SHA 对金红石和方解石人工混合矿浮选分离的影响

2.2.1 TBC 对金红石和方解石人工混合矿浮选分离的影响

由图 3 可知,在 $\text{pH} = 7 \sim 9.5$ 的范围内,浮选精矿中金红石的回收率随着 pH 值的升高而逐渐提高,但幅度不大,金红石的回收率大于 90%; $\text{pH} = 7$ 时混合矿浮选精矿中金红石的品位为 60%,并随着 pH 值的升高而逐渐降低。

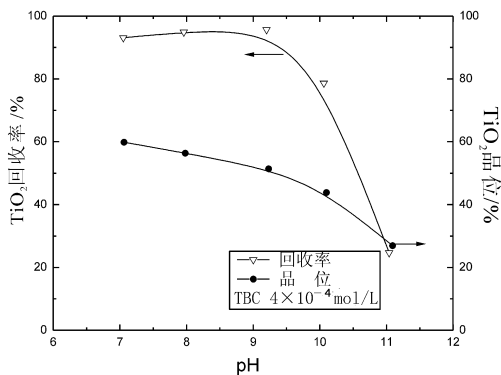


图3 以 TBC 为捕收剂时矿浆 pH 值对金红石和方解石混合矿中金红石品位和回收率的影响

由图 4 可知,随着 TBC 用量的增加浮选精矿中金红石的回收率逐渐提高,在 TBC 用量为 $8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 时达到 80% 以上,而后基本没有大的变化;浮选精矿中金红石的品位有相似的变化趋势,先是逐渐提高,在 TBC 用量为 $8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 时达到 80%,而后逐渐降低。

上述试验表明:以 TBC 作捕收剂时,金红石和方解石的可浮性的差异虽然没有金红石和石英的差异显著,但仍可以从它们的人工混合矿中选择性地捕收金红石,金红石的最佳浮选条件为 $\text{pH} = 7.2$ 、TBC 用量 $8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 。

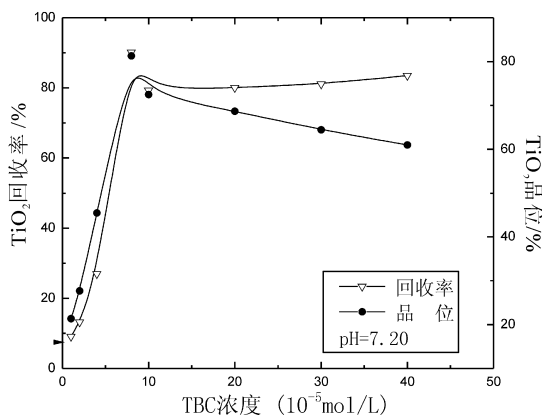


图4 TBC 浓度对金红石和方解石混合矿浮选中金红石的品位和回收率的影响

2.2.2 SHA 对金红石和方解石人工混合矿浮选分离的影响

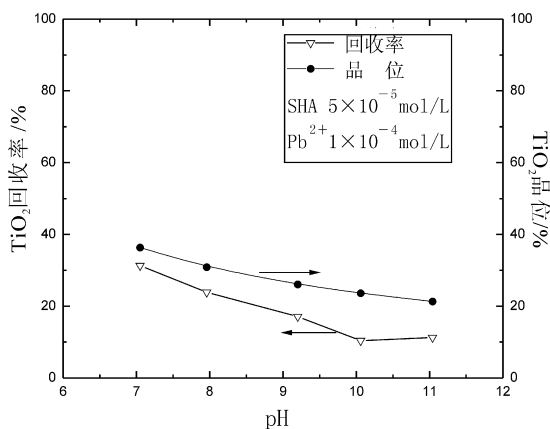


图5 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 活化下,以 SHA 为捕收剂时矿浆 pH 值对金红石和方解石混合矿中金红石回收率和品位的影响

由图 5 可知,随着 pH 值的升高,精矿的品位和回收率均逐渐下降。在 $\text{pH} = 7$ 时,混合矿浮选精矿中金红石的品位仅为 36%,回收率仅有 31%。说明以 SHA 为捕收剂、硝酸铅作活化剂,混合矿中的金红石无法得到选择性的捕收和浮选。

2.3 TBC 和 SHA 对金红石捕收性能比较

图 6 和图 7 进一步对上述 TBC、SHA 浮选单矿物和混合矿的试样结果进行了比较。 $\text{pH} = 9.7$ 、TBC 的用量为 $2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时,金红石单矿物的回收率达到 94.5%;无 Pb^{2+} 活化时金红石单矿物的回收率

在整个 pH 范围内均 $<40\%$, 即使在 $1 \times 10^{-4} \text{ Pb}^{2+}$ 的活化条件下, SHA 浮选金红石单矿物也仅在 $\text{pH} \approx 6.5$ 的极窄的范围内回收率才达到 90% 。

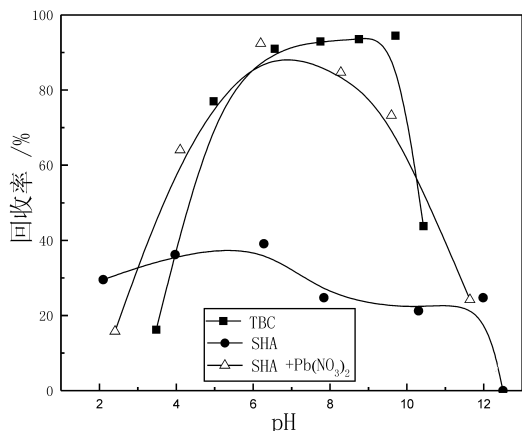


图6 TBC、SHA 对金红石单矿物捕收性能的比较

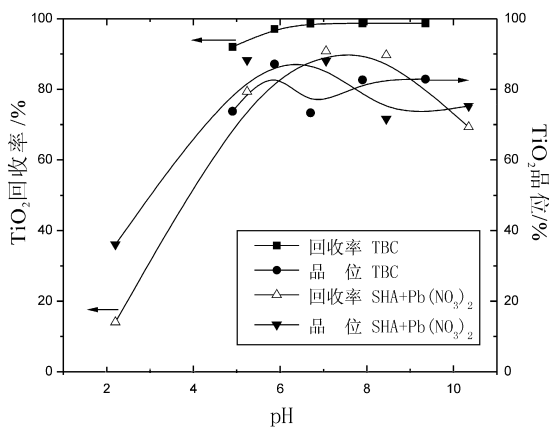


图7 TBC、SHA 对金红石和石英混合矿浮选的比较

对于混合矿的浮选, TBC 用量为 $4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时, 在 $\text{pH} = 5 \sim 9.5$ 的较大范围内, 浮选精矿中金红石的回收率随着 pH 值的升高而逐渐提高, 且始终大于 92% , 精矿品位一直接近 80% ; 在 $\text{pH} = 6 \sim 9.5$ 时, 精矿中金红石的回收率甚至大于 97% , 接近全浮。在 SHA 用量 $5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 活化剂 $\text{Pb}^{2+} 1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时, 仅在 $\text{pH} = 6 \sim 8$ 的较小范围内, 精矿中金红石的回收率大于 80% , 且仅在 $\text{pH} \approx 6.5$ 时才接近 90% 。

与 SHA 相比较, 用 TBC 作捕收剂时, 利用对金红石和石英可浮性的显著差异, 无需任何活化剂, 就可以实现它们的有效分离, 且金红石的回收率较高。

3 结论

(1) 在 $\text{pH} = 8 \sim 9.5$, TBC 用量为 $4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时, 金红石和石英混合矿浮选精矿中金红石的品位大于 80% , 回收率大于 92% ; 在 $\text{pH} = 6 \sim 10$ 时, 精矿中金红石的回收率 $>97\%$, TBC 可以有效浮选分离金红石和石英。在 $\text{pH} = 7.2$ 时金红石与方解石的混合矿浮选精矿中金红石的品位和回收率均可以达到 80% 。TBC 也可以有效浮选分离金红石和方解石。

(2) SHA 需要在硝酸铅的活化下才对金红石有较强的捕收能力, 在铅离子活化下可以浮选分离金红石和石英, 但它无法浮选分离金红石和方解石。

(3) 与羟肟酸类捕收剂 SHA 相比, TBC 是一种高效的、选择性极高的新型金红石捕收剂, 通过更深入的研究有可能得到实际的应用。可以通过吸附机理的研究, 来揭示它对钛矿物的捕收机理。

参考文献:

- [1] 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(31): 146 - 150.
- [2] 王秋林, 陈雯. 复杂低品位金红石矿选矿试验研究[J]. 矿冶工程, 2006, 26(4): 172 - 175.
- [3] 朱建光. 金红石和钛铁矿的浮选[J]. 有色矿冶, 1997(3): 28 - 35.
- [4] 赵军伟, 王虎, 岳铁兵. 原生金红石矿选矿研究现状[J]. 矿产保护与利用, 2007(1): 44 - 48.
- [5] G A Parks, The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides and aqueous hydroxo complex systems [J]. Chem. Rev., 1965 (65): 177 - 198.
- [6] 贺智明, 董雍庚, 孙笈. 铅离子对水杨羟肟酸浮选金红石的活化作用研究[J]. 有色金属(季刊), 1994(4): 43 - 48.