

新型捕收剂 TZ-1 浮选微细粒钛铁矿实验研究

李维斯¹, 陈攀¹, 杨耀辉², 严伟平², 曾小波², 邓建², 武建飞³

(1. 中南大学资源加工与环境工程学院, 湖南 长沙 410006; 2. 中国地质科学院矿产综合利用研究所, 四川 成都 610041; 3. 自然资源部信息中心, 北京 100000)

摘要: 本论文将两种新型螯合剂与三种钛铁矿常规螯合剂对比, 发现新药剂在选择捕收性上更有优势。将新螯合剂与油酸皂复配成新型捕收剂 TZ-1, 对攀西地区某厂微细粒级钛铁矿进行强化浮选实验研究, 以解决该厂微细粒级钛铁矿资源回收率低的问题。实验结果表明, 对-0.023 mm 粒级的含量高达 88%, TiO₂ 品位为 15.85% 的微细粒钛铁矿原矿, 采用新型 TZ-1 捕收剂配合硫酸和水玻璃使用, 经“脱硫—粗一扫四精”的闭路流程实验, 最终获得 TiO₂ 品位 47.29%, 回收率 58.41% 的钛精矿。结果表明该新型 TZ-1 捕收剂可以有效解决该厂微细粒级钛铁矿回收率低的问题, 同时对微细粒钛铁矿的高效回收利用具有指导意义。

关键词: 捕收剂; 微细粒; 钛铁矿; 浮选

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.02.016

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2022) 02-0086-06

我国的钛资源储量居世界首位, 是世界上最大的钛精矿生产国^[1]。钒钛磁铁矿资源主要集中在攀西地区(攀枝花—西昌)、河北承德、陕西汉中、广东兴宁和湖北襄阳等地区^[2]。其中攀西地区蕴藏着我国高达 93% 以上的钛资源, 但该地区钛资源利用率低, 仅为 21%^[3]。随着钒钛磁铁矿的不断开采, 矿石逐渐趋于“贫、细、杂”, 再加上选厂对铁精矿品质要求的提升, 磨矿粒度越来越细, 进而导致作为选钛原矿的选铁尾矿粒度也持续变细^[4]。因此, 微细粒钛铁矿的回收已经成为提高选厂总回收率的关键, 也是当今我国选矿领域的重要发展方向^[5]。

微细粒矿物质量小、比表面大、表面能高, 这就导致其与气泡的碰撞粘附概率降低, 捕收剂对它的选择性减弱并且会增加药耗^[6]。加之与钛铁矿伴生的主要脉石—钛辉石与其表面性质相似, 均含有 Fe²⁺、Ti⁴⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 等离子, 导致两者的可浮性相似, 进一步降低捕收剂对钛铁矿的选择性。因此, 研发高效的微细粒钛铁矿捕收

剂是解决该问题的关键。钛铁矿的浮选捕收剂主要包括脂肪酸类、螯合类和组合类三种^[7-8]。单一使用脂肪酸类或者螯合类捕收剂很难兼顾捕收性和选择性, 目前主要应用在工业中的为组合类捕收剂。本研究所采用的新型捕收剂 TZ-1 将脂肪酸类、膦酸类、双齿过渡金属离子螯合类捕收剂以一定比例混合而成, 旨在制备高效的捕收剂以及提高某厂微细粒钛铁矿的回收率。

1 实验方法及材料

1.1 原矿性质

该原矿样品来自四川攀枝花某选钛厂, -0.023 mm 粒级的含量高达 88%, 属于微细粒级钛铁矿。原矿主要目的矿物为钛铁矿, 主要脉石矿物为辉石、长石、绿泥石和闪石等矿物。原矿的多元素化学分析见表 1。

1.2 原矿粒度筛析

原矿粒度筛析实验结果见表 2。

由表 2 可知, 原矿中的钛铁矿粒度普遍较

收稿日期: 2022-03-17; 改回日期: 2022-04-13

基金项目: 钒钛磁铁矿氧化相变反应过程中铁、钛矿物反应特性及分离机制调控 (52074357)

作者简介: 李维斯 (1993-), 男, 硕士研究生, 主要从事钛铁矿微细粒综合回收研究工作。

表 1 原矿的多元素化学分析/%
Table 1 Multielement chemical analysis of raw ore

TiO ₂	TFe	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	S	其他
15.85	16.43	19.21	2.74	7.44	9.80	19.56	7.13	0.69	1.15

表 2 原矿粒级组成
Table 2 Composition of raw ore grain size

粒级/mm	产率/%	TiO ₂ 品位/%	TiO ₂ 分布率/%
-0.019	71.18	18.63	83.67
-0.023+0.019	17.37	11.08	12.14
-0.038+0.023	2.09	8.22	1.08
-0.074+0.038	7.41	5.07	2.37
+0.074	1.95	6.05	0.74
合计	100.00	15.85	100.00

细，-0.038 mm 粒级的 TiO₂ 分布率约占 96.89%，TiO₂ 品位随着粒级变细逐渐升高，属于难选微细粒钛铁矿。

1.3 实验药剂和设备

实验所用药剂有苯甲羟肟酸、水杨羟肟酸、8-OH 喹啉、膦酸类及双齿过渡金属离子螯合类捕收剂、TZ-1、硫酸、水玻璃等矿山选厂工业级药剂，实验用水为选厂用水。主要设备为 XFD 系列浮选机以及过滤机和烘箱等。

1.4 实验方法

生产现场常规粗粒级钛铁矿采用“脱硫—粗一扫四精”的工艺流程，精矿品位控制在 47% 以上，回收率控制在 80% 左右，微细粒钛铁矿回收率较低。本论文通过粗选条件实验确定粗选作业各药剂最佳用量，并在此基础上开展全流程浮选实验，确定精选各阶段硫酸用量，确保精矿品位高于 47%，最后在闭路实验中增加扫选提升回收率。

钛铁矿的浮选分为脱硫和浮钛两个阶段。在粗选条件实验中，首先应将原矿加入 500 g/t H₂SO₄，120 g/t 黄药和 30 g/t 2#油浮选脱硫，然后在脱硫尾矿中依次加入水玻璃、H₂SO₄、捕收剂和 80 g/t 柴油后浮钛，得到钛粗精矿和尾矿，流程见图 1，其中脱硫作业中各产品结果见表 3。

由表 3 可知，硫精矿中 S 回收率为 84.93%，

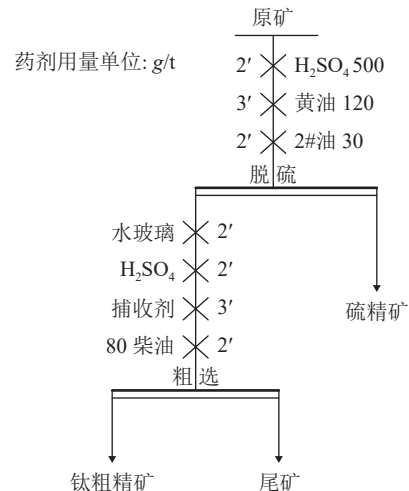


图 1 条件实验流程
Fig.1 Flow of conditional test

表 3 脱硫作业各产品结果
Table 3 Results of each product in desulfurization operation

产品名称	品位/%		回收率/%	
	S	TiO ₂	S	TiO ₂
硫精矿	4.40	15.06	84.93	12.66
脱硫尾矿	0.12	15.97	15.07	87.34
原矿	0.69	15.85	100.00	100.00

硫精矿中 TiO₂ 品位及回收率分别为 15.06% 和 12.66%，脱硫尾矿中 TiO₂ 品位及回收率分别为 15.97% 和 87.34%，脱硫效果较好，脱硫尾矿满足后续浮钛作业实验要求。

2 实验结果

2.1 螯合剂筛选实验

考查了苯甲羟肟酸、水杨羟肟酸、8-OH 喹啉

以及新型的磷酸类 (1[#])、双齿过渡金属离子螯合类 (2[#]) 捕收剂对微细粒钛铁矿浮选的影响。其中水玻璃用量 100 g/t, 硫酸用量 1800 g/t, 捕收剂用量 2000 g/t, 结果见表 4。

表 4 螯合剂种类实验结果
Table 4 Test results of chelating agent types

螯合剂	TiO ₂ 品位/%	TiO ₂ 回收率/%
苯甲羟肟酸	26.38	81.75
水杨羟肟酸	25.43	83.21
8-OH喹啉	24.47	80.27
1 [#]	23.63	92.89
2 [#]	27.18	82.23

由表 4 可知, 1[#]相比其他四种螯合剂尽管品位较低, 但回收率最高, 达到了 92.89%, 具有较好的捕收性。而 2[#]相比其他四种螯合剂, 品位最高, 达到了 27.18%, 具有较好的选择性。为了兼顾捕收性和选择性, 发挥多种药剂的协同作用, 因此将 1[#]、2[#]、油酸钠皂以及氢氧化钠以一定比例配制成新型组合捕收剂 TZ-1。

2.2 捕收剂用量实验

考查了 TZ-1 用量对微细粒钛铁矿回收的影响, 其中水玻璃用量为 100 g/t, 硫酸用量为 1800 g/t, 结果见图 2。

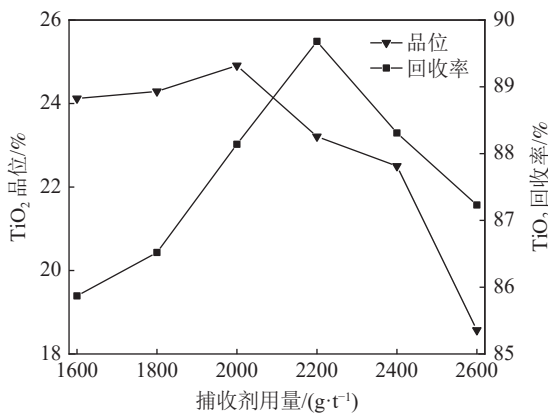


图 2 捕收剂用量实验结果
Fig.2 Test results of collector dosage

由图 2 可知, 随着 TZ-1 用量的增加, 精矿中 TiO₂ 品位先增加后减小, 在捕收剂用量为 2000 g/t 时, 达到峰值 24.91%。TiO₂ 回收率也有类似趋势, 在捕收剂用量为 2200 g/t 时, 回收率最高达到 89.68%。综合考虑精矿品位和回收率, 可知当粗选 TZ-1 用量为 2000 g/t, 此时精矿 TiO₂ 品位和回收率相对较高, 分别为 24.91% 和 88.14%。

2.3 硫酸用量实验

考查了硫酸的用量对于微细粒钛铁矿回收效果的影响, 其中水玻璃用量为 100 g/t, 捕收剂用量为 2000 g/t, 结果见图 3, 硫酸用量与 pH 值的关系见表 5。

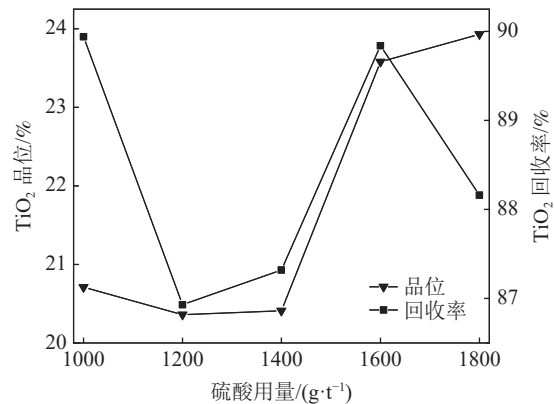


图 3 硫酸用量实验结果
Fig.3 Test results of sulfuric acid dosage

表 5 硫酸用量与矿浆 pH 值的关系

Table 5 Relationship between the amount of sulfuric acid and pH of pulp

硫酸用量/(g·t ⁻¹)	1000	1200	1400	1600	1800
pH值	5.50	5.13	4.87	4.56	4.31

由图3和表5可知，随着硫酸用量的增加，矿浆的pH值逐渐减小，精矿品位先减小，然后持续增加，在硫酸用量为1800 g/t时，矿浆pH值为4.31，精矿中TiO₂回收率为88.16%，TiO₂品位达到较大值23.93%。精矿中TiO₂回收率先减小后增加，在硫酸用量为1600 g/t时，矿浆pH值为4.56，TiO₂品位为23.58%，TiO₂回收率达到较大值89.84%。综合考虑品位和回收率，当硫酸用量为1600 g/t，TiO₂回收效果较佳，此时可以获得TiO₂品位和回收率分别为23.58%和89.84%的精矿。

2.4 抑制剂用量实验

水玻璃可以抑制硅酸盐矿物，且模数为2.8~3.0的水玻璃抑制效果更佳，同时伴有一定的分散作用^[9]。因此采用模数3.0的水玻璃为抑制剂，探究了水玻璃用量对微细粒钛铁矿回收效果的影响，其中硫酸用量为1600 g/t，捕收剂用量为2000 g/t，结果见图4。

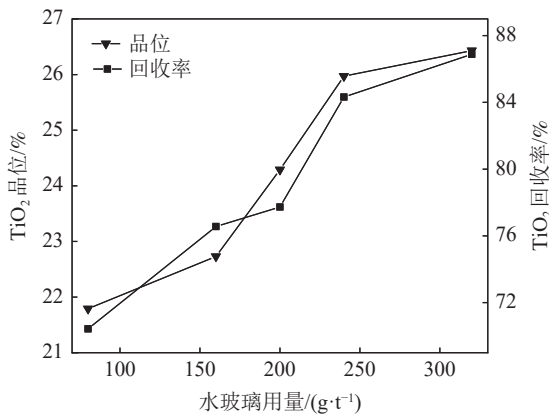


图4 水玻璃用量实验结果
Fig.4 Sodium silicate dosage test results

由图4可知，水玻璃用量越多，浮选指标越好。当水玻璃用量增加时，精矿中TiO₂品位及回收率逐渐增加。在水玻璃用量达到320 g/t，TiO₂品位及回收率增长较为缓慢。因此，粗选水玻璃最佳用量为320 g/t，此时精矿中TiO₂品位和回收率分别为26.43%和86.88%。

2.5 实验室开路实验

在粗选条件实验药剂制度的基础上，进行“脱硫—粗四精”的开路实验，实验结果见表6。由表6可知，最终可以得到TiO₂品位为47.23%，回收率为49.23%的钛精矿。

表6 开路实验结果
Table 6 Open-circuit test results

产品名称	产率/%	TiO ₂ 品位/%	TiO ₂ 回收率/%
硫精矿	13.54	15.16	12.95
尾矿	28.34	4.26	7.62
中矿1	18.07	5.03	5.73
中矿2	12.61	9.27	7.38
中矿3	6.86	18.85	8.11
中矿4	4.06	35.03	8.98
钛精矿	16.52	47.23	49.23
合计	100.00	15.85	100.00

2.6 实验室闭路实验

在开路实验的条件基础上，在粗选后增加了一次扫选，略微调整药剂制度以达到较佳浮选指标，实行“脱硫—粗一扫四精、中矿顺序返回”的闭路流程实验。实验结果见表7，浮选闭路实验流程见图5。

表7 闭路实验结果
Table 7 Closed-circuit test results

产品名称	产率/%	品位/%		回收率/%	
		S	TiO ₂	S	TiO ₂
硫精矿	13.73	4.38	15.32	87.16	13.27
钛精矿	19.58	0.09	47.29	2.55	58.41
尾矿	66.69	0.11	6.73	10.29	28.32
合计	100.00	0.69	15.85	100.00	100.00

由表7可知，闭路实验得到了TiO₂品位为47.29%、回收率为58.41%的精矿产品，较好地实现了微细粒钛铁矿的回收利用。

3 结论

(1) 实验所用原矿为攀西地区某厂微细粒级钛铁矿，原矿中TiO₂品位为15.85%，-0.023 mm粒级的含量高达88%，属于难选微细粒级钛铁矿。通过螯合剂的筛选，确定了两种捕收性及选择性各有优势的新型螯合剂，并将其配置成TZ-1新型组合捕收剂配合水玻璃和硫酸使用回收微细粒级钛铁矿，取得了良好的实验指标。

(2) 粗选条件实验确定了捕收剂较佳用量为

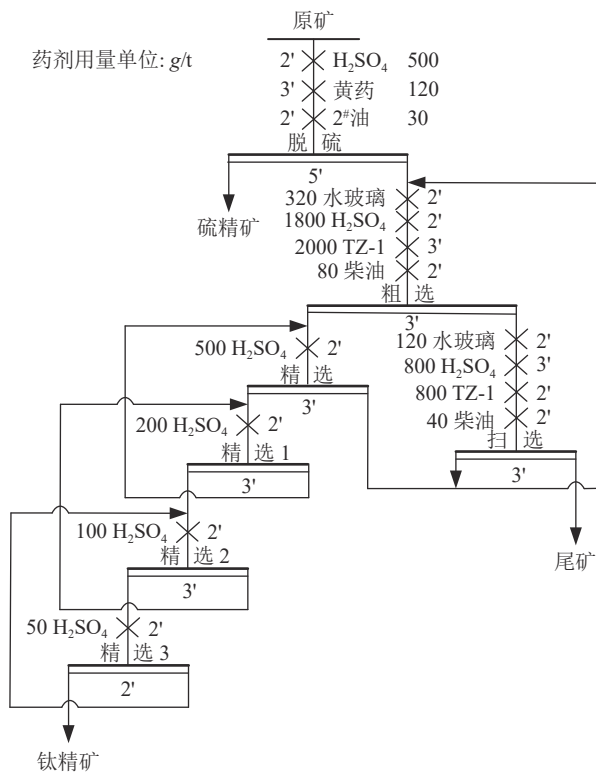


图5 闭路实验流程
Fig.5 Closed-circuit test process

2000 g/t, 硫酸较佳用量为 1600 g/t, 水玻璃较佳用量为 320 g/t。在该药剂制度的基础上, 略微调整药剂制度后, 对原矿进行“脱硫—一粗四精”的开路实验, 最终可以得到 TiO₂ 品位为 47.23%, 回收率为 49.23% 的钛精矿。

(3) 实验室闭路实验采用“脱硫—一粗一扫四精、中矿顺序返回”的浮选流程, 最终得到 TiO₂ 品位 47.29%、回收率 58.41% 的钛精矿。该结果表明新型 TZ-1 捕收剂对提高选厂选钛总回收率具有重要的现实意义。

(4)TZ-1 是一种由油酸皂和新型螯合剂复配而成组合捕收剂, 其中新型螯合剂与钛铁矿常规螯合剂相比, 在选择捕收性上更具优势, 有较好的应用前景。

参考文献:

[1] 严伟平, 曾小波. 攀西地区钒钛磁铁矿资源开发利用水平评估方法研究[J]. 矿产综合利用, 2020(6):79-83.

YAN W P, ZENG X B. Study on the evaluation method of development and utilization level of vanadium-titanium

magnetite mine in Panxi District[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(6):79-83.

[2] 张国杰, 孙艳红. 我国钒钛资源综合利用现状与发展探讨[J]. 北方钒钛, 2011(1): 25-27.

ZHANG G J, SUN Y H. Discussion on the present situation and development of comprehensive utilization of vanadium and titanium resources in China[J]. *North V-Ti-Bearing*, 2011(1): 25-27.

[3] 陈超, 张裕书, 李潇雨, 等. 钛磁铁矿选矿技术研究进展[J]. 矿产综合利用, 2021(3):99-105.

CHEN C, ZHANG Y S, LI X Y, et al. Research progress in titanium-magnetite beneficiation technology[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(3):99-105.

[4] 杨耀辉, 惠博, 严伟平, 等. 攀西微细粒钛铁矿工艺矿物学研究[J]. 矿产综合利用, 2020(3):131-135.

YANG Y H, HUI B, YAN W P, et al. Study on process mineralogy of Panxi area fine ilmenite ore[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(3):131-135.

[5] 周友斌. 攀枝花细粒钛铁矿浮选工艺在生产中应用探讨[J]. 金属矿山, 2000(1):32-36.

ZHOU Y B. Discussion on application of Panzhihua fine ilmenite flotation process in production[J]. *Metal Mine*, 2000(1):32-36.

[6] 范桂侠. 钛铁矿絮团浮选的界面调控研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2015.

FAN G X. Study on interface regulation of ilmenite flotation [D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2015.

[7] 马龙秋, 杜雨生, 孟庆有, 等. 钛铁矿浮选药剂及其作用机理研究进展[J]. 金属矿山, 2018(3):7-12.

MA L Q, DU Y S, MENG Q Y, et al. Research progress of ilmenite flotation reagent and its action mechanism[J]. *Metal Mine*, 2018(3):7-12.

[8] 王其宏, 章晓林, 李康康, 等. 钛铁矿与捕收剂 SYB^{2#}的作用机理探究[J]. 矿产综合利用, 2017(2):117-122.

WANG Q H, ZHANG X L, LI K K, et al. Study on the mechanism of ilmenite and collector SYB^{2#}[J]. *Multipurpose*

Utilization of Mineral Resources, 2017(2):117-122.

[9] 马军二. 钛铁矿与钛辉石浮选分离中无机抑制剂的作用机理研究[D]. 长沙: 中南大学, 2010.

MA J E. Study on the mechanism of inorganic inhibitors in the flotation separation of ilmenite and titaugite [D]. Changsha: Central South University, 2010.

Experimental Study on Flotation of the Fine Ilmenite with a New Collector TZ-1

Li Weisi¹, Chen Pan¹, Yang Yaohui², Yan Weiping², Zeng Xiaobo², Deng Jian², Wu Jianfei³

(1.School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha, Hunan, China;

2.Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Chengdu, Sichuan, China;

3.Information Center of Ministry of Natural Resources, Beijing, China)

Abstract: In this paper, two new chelating agents were compared with three ilmenite conventional chelating agents, and it was found that the new chelating agents had more advantages in selective collection. In order to solve the problem of low recovery of fine ilmenite in a plant Panzhuhua–Xichang area, a new collector TZ-1 was prepared by combining the new chelating agent and oleic acid soap. The test results show that for the fine ilmenite raw ore with the content of -0.023 mm particles as high as 88% and TiO_2 grade of 15.85%, the new TZ-1 collector is used with sulfuric acid and sodium silicate. After the closed-circuit test of desulphurization, one rough, one sweep and four fine, TiO_2 grade of 47.29% is finally obtained. Titanium concentrate with 58.41% recovery. The results show that the new collector TZ-1 can effectively solve the problem of low recovery of fine ilmenite in the plant, and has guiding significance for the efficient recovery and utilization of ultrafine ilmenite.

Keywords: Collector; Fine; Ilmenite; Flotation