

苯甲羟肟酸浮选钛铁矿的作用机理

杨招君^{1,2,3}, 王丰雨^{1,2,3*}, 钟森林^{1,2,3}, 梁焘茂^{1,2,3}

(1. 广东省科学院资源利用与稀土开发研究所, 广东 广州 510651; 2. 稀有金属分离与综合利用国家重点实验室, 广东 广州 510651; 3. 广州粤有研矿物资源科技有限公司, 广东 广州 510651)

摘要: 浮选是回收钛铁矿的有效手段, 其中捕收剂起着关键作用。目前对钛铁矿捕收剂的研究主要集中在以油酸、羟肟酸等为代表的捕收剂方面, 其中苯甲羟肟酸类捕收剂以其高选择性备受关注, 但其在对钛铁矿的浮选作用机理方面的研究甚少。从钛铁矿界面性质研究出发, 通过单矿物浮选试验、红外光谱、接触角及动电位测定解释了苯甲羟肟酸与钛铁矿的浮选作用机理。

关键词: 钛铁矿; 浮选; 苯甲羟肟酸; 作用机理

中图分类号: TF823, TD924

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2022)04-0024-04

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2022.04.004

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Flotation mechanism of ilmenite with benzohydroxamic acid

Yang Zhaojun^{1,2,3}, Wang Fengyu^{1,2,3*}, Zhong Senlin^{1,2,3}, Liang Taomao^{1,2,3}

(1. Institute of Resources Utilization and Rare Earth Development, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510651, Guangdong, China; 2. State Key Laboratory of Separation and Comprehensive Utilization of Rare Metal, Guangzhou 510651, Guangdong, China; 3. Guangzhou Yueyouyan Mineral Resources Technology Co., Ltd., Guangzhou 510651, Guangdong, China)

Abstract: Flotation is an effective means to recover ilmenite, in which collector plays a key role. At present, the research on ilmenite flotation collectors mainly focuses on the collectors including oleic acid and hydroxamic acid. Among them, benzohydroxamic acid based collectors have attracted much attention because of their high selectivity, however, there is little research on the flotation mechanism of ilmenite. Based on the study of the interface properties of ilmenite, the flotation mechanism of benzohydroxamic acid and ilmenite was revealed by means of single mineral flotation test, infrared spectroscopy, contact angle and potentiodynamic test.

Key words: ilmenite, flotation, benzo hydroxamic acid, mechanism

0 引言

随着经济发展和科技进步, 作为“战略金属”的金属钛因其密度小、熔点高、耐腐蚀等特性越来越多地被应用于航空、航天、石油、化工等各个领域, 成为先进制造业和尖端科技重要的金属原料。自然

界中钛资源主要以钛铁矿和金红石两种矿物形式存在, 其中钛铁矿是最主要的含钛矿物之一, 全球钛铁矿储量占整个钛储量的 93% 以上。钛铁矿属三方晶系的氧化物矿物, 晶体少见, 常呈不规则粒状、鳞片状、片状等, 化学成分为 FeTiO_3 , 理论含 TiO_2 52.66%, 是提取钛和二氧化钛的最主要矿物原料^[1-3]。

收稿日期: 2022-06-07

基金项目: 广东省科学院发展专项资金项目(2022GDASZH-2022010104)。

作者简介: 杨招君(1971—), 女, 工程师, 主要从事矿物加工工程及资源综合利用方面的研究, E-mail: mimiyyzj@163.com;

*通讯作者: 王丰雨(1978—), 男, 高级工程师, E-mail: gzwfy2007@163.com。

钛铁矿比重较大,具有弱磁性和导电性,工业上对于钛铁矿的分选一般采用重选、磁选、电选、浮选等单一或多种工艺联合进行。浮选法主要用于处理复杂难选的原生钛铁矿。捕收剂对矿物浮选具有至关重要的作用,当前钛铁矿浮选的捕收剂主要以MOH为代表的脂肪酸皂类为主,该类捕收剂来源广泛,成本较低,但也因此存在成分不稳定,性质变化,分选效果不稳定的问题。

苯甲羟肟酸(BHA)的其结构式为 $\text{pH}C(O)NHOH$,是由苯甲酸甲酯与盐酸羟胺反应得到,具有氧肟酸和羟肟酸两种共存互变异构体,是一种螯合捕收剂。研究表明^[4-5],BHA可以浮选锡石、黑白钨矿、钛铁矿等金属氧化矿,但是当前对BHA与钛铁矿作用的机理研究比较少。笔者从钛铁矿界面性质研究出发,通过单矿物浮选试验、红外光谱测试、电位测定及接触角测定说明BHA与钛铁矿的浮选作用机理,为BHA在钛铁矿浮选的工业应用提供理论基础。

1 矿物样品及试剂

1.1 矿物样品及试剂

钛铁矿来自攀钢集团矿业公司密地选钛厂浮硫尾矿,经实验室重选、磁选方法反复提纯,最终由人工在显微镜下挑选去杂得到钛铁矿单矿物。单矿物的多元素分析结果见表1,根据表中数据和钛铁矿理论品位,计算得到单矿物纯度为98.37%;显微镜检测发现,单矿物中少量杂质为钛磁铁矿和辉石,满足单矿物要求。根据不同试验与测试需要,对单矿物进行磨矿筛分至不同粒度备用。

表1 钛铁矿的化学成分
Table 1 Chemical composition of ilmenite %

TiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	MnO	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂
51.8	5.82	35.94	4.77	0.13	0.44	0.25	0.85

试验用试剂主要有苯甲羟肟酸、硫酸、氢氧化钠。苯甲羟肟酸为广州粤有研矿物资源科技有限公司生产的工业品,通过提纯,最终纯度>98%,氢氧化钠和硫酸为分析纯。

1.2 试验方法

1.2.1 单矿物浮选

采用XFG-76型挂槽浮选机,主轴转速2 000 r/min,浮选矿浆体积为40 mL。每次试验取-74 μm 钛铁矿4 g,加适量去离子纯净水至固定液面,充分搅拌使其分散,用NaOH和H₂SO₄调节浮

选矿浆pH值,加入BHA,搅拌3 min,充气,刮泡。对泡沫和尾矿进行烘干,称重,计算泡沫产品中钛铁矿回收率。

1.2.2 红外光谱测定

每次取1.0 g钛铁矿矿样放入离心管中,加入40 mL去离子水,在78 HW-3恒温磁力搅拌器上搅拌2 min,按单矿物浮选试验最佳条件加药调浆,搅拌3 min,将离心管置于GL-20G-II型冷冻离心机中高速离心,离心后弃去上清液,沉淀加去离子水后重新离心清洗三次,得到与BHA作用后的钛铁矿。将与BHA作用前后的钛铁矿压片后使用傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet Is 50)进行测定,在500~4 000 cm^{-1} 波数范围内记录红外光吸收情况。

1.2.3 Zeta 电位测定

将矿样研磨至小于4 μm ,每次试验取25 mg置于烧杯中,加入40 mL去离子纯净水,按单矿物浮选试验条件加药调浆,用磁力搅拌器搅拌5 min后取样在ZetaPlus型Zeta分析仪上进行矿物表面 ζ 电位测量。每个试验测量3次,取平均值。

1.2.4 接触角测定

将钛铁矿制片后,按单矿物浮选试验最佳条件调配捕收剂溶液,将钛铁矿新鲜表面浸泡于其中。采用CA200自动型光学接触角测量仪测定钛铁矿与BHA作用前后的接触角。

2 试验结果与讨论

2.1 pH值对BHA回收钛铁矿的影响

当BHA用量为200 mg/L时,在不同pH条件下进行浮选试验,以研究pH值对捕收剂BHA回收钛铁矿的影响,结果如图1所示。

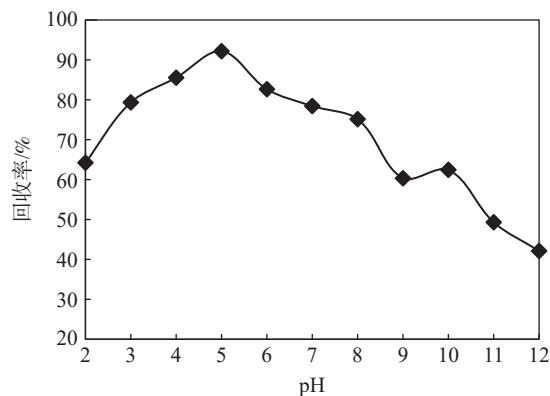


图1 pH值对钛铁矿回收率的影响

Fig. 1 Effect of pH value on ilmenite recovery

由图1可知,在试验pH范围内,pH值为小于5.0时,钛铁矿回收率逐渐提高;pH值大于5.0时,

钛铁矿回收率逐渐降低;pH值为5.0时,钛铁矿的回收率最高。确定BHA回收钛铁矿的最佳pH值为5.0。

2.2 BHA用量对钛铁矿可浮性的影响

控制矿浆pH值在5.0,加入不同用量BHA,以研究捕收剂BHA用量对回收钛铁矿的影响,试验结果如图2所示。

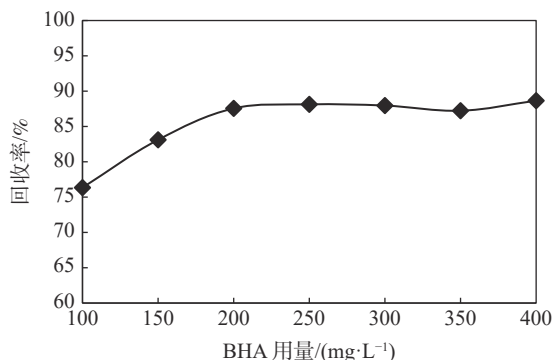


图2 捕收剂BHA用量对回收率的影响

Fig. 2 Effect of concentration of collector benzohydroxamic acid on recovery

由图2可知,捕收剂浓度小于200 mg/L时,随着捕收剂浓度的增大,钛铁矿回收率逐渐增大,捕收剂浓度大于200 mg/L后,随着捕收剂浓度的增大,钛铁矿回收率趋于不变。确定BHA最佳用量为200 mg/L,此时钛铁矿回收率达到87.56%。

3 作用机理

3.1 钛铁矿与BHA作用前后红外光谱对比分析

钛铁矿与BHA作用前后的红外光谱如图3所示。由图3可知,经过BHA捕收剂的作用后,钛铁矿的红外光谱发生了明显变化,出现了新的吸收峰。其中,1644 cm⁻¹处的吸收峰为苯环骨架的特征峰,1753 cm⁻¹处的峰为C=O伸缩振动吸收峰,3478 cm⁻¹处的峰为N-H的伸缩振动吸收峰。可见,BHA确实在钛铁矿表面发生了化学吸附。

BHA捕收剂存在O、N极性原子,可与钛铁矿表面金属离子发生络合作用生成四元或五元螯合环化合物,其中五元螯合环化合物最为稳定^[6-9],烃基部分疏水,从而使钛铁矿疏水上浮。

3.2 BHA与钛铁矿作用的Zeta电位测定

矿浆溶液中矿物表面电性的变化,主要是由于矿物表面离子在水中与极性水分子相互作用,发生溶解、解离或者吸附溶液中的某种离子所引起的。矿物表面与不同药剂作用时的吸附不同,会引起矿

物表面的电性差异。对吸附前后动电位的变化分析,可以更好地理解捕收剂在矿物表面的吸附行为,钛铁矿表面的动电位以及吸附BHA之后的动电位变化如图4所示。

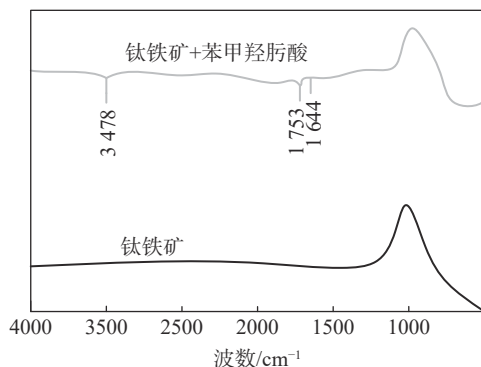


图3 钛铁矿与BHA作用前后的红外光谱

Fig. 3 Infrared spectra of ilmenite before and after interaction with benzohydroxamic acid

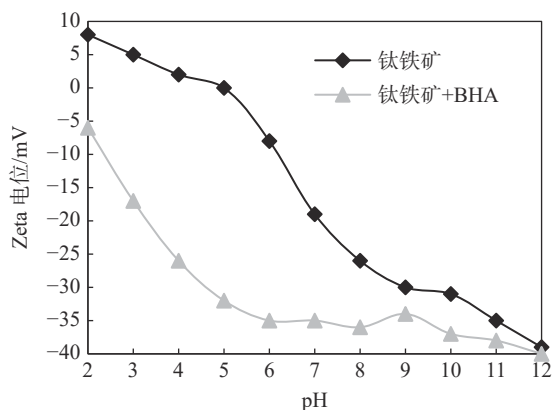


图4 BHA与钛铁矿作用前后的电位

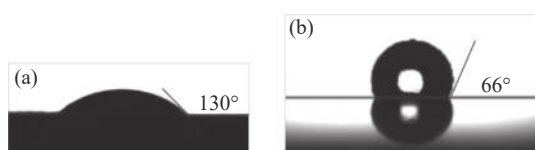
Fig. 4 Potential before and after interaction between benzohydroxamic acid and ilmenite

从图4可以看出,pH<5.0时,钛铁矿表面带正电,而在碱性水溶液中显示负电,这是由于钛铁矿在强酸性溶液溶解生成Ti⁴⁺、Ti(OH)³⁺、Ti(OH)₂²⁺、Ti(OH)³⁺和Fe³⁺、Fe²⁺等离子使矿物表面带正电;在零电点pH=5.0附近,钛铁矿表面吸附Ti(OH)₄、Fe(OH)⁺、Fe(OH)₃⁻等离子使矿物表面不显示电性;pH继续增大,钛铁矿表面吸附TiO₃²⁻、Fe(OH)₃³⁻等离子使矿物表面带负电。BHA在水中解离后带负电,加入BHA之后,钛铁矿表面的动电位均发生负移,说明捕收剂在钛铁矿表面发生了不同程度的吸附。从钛铁矿表面电位偏移幅度来看,在pH<9时,BHA的加入使钛铁矿表面电位大幅负偏移,尤其在pH=5.0时,电位降低-32 mV,表明在此pH条件下BHA与钛铁矿吸附作用最强烈,这与浮选试验

中 pH=5.0 时钛铁矿回收率最高是对应一致的。

3.3 BHA 对钛铁矿接触角的影响

采用接触角测量仪测定液滴在钛铁矿与 BHA 作用前后的界面铺展情况,结果如图 5 所示。可见作用前后接触角由 50°增大到 114°。接触角越大,界面越疏水,浮选越容易;接触角越小,界面越亲水,浮选越困难。可以看出钛铁矿表面与 BHA 作用后接触角变大,疏水性增强,有利于浮选。



(a) 钛铁矿与 BHA 作用前; (b) 钛铁矿与 BHA 作用后

图 5 不同条件下钛铁矿的接触角

Fig. 5 Contact angle of ilmenite under different conditions

4 结论

1) 苯甲羟肟酸(BHA)是钛铁矿的有效捕收剂,在矿浆 pH 值为 5.0,用量为 200 mg/L 时,对钛铁矿的捕收效果最好,钛铁矿的回收率可达到 87.56%。

2) 红外光谱测定结果说明 BHA 在钛铁矿表面发生了化学吸附,与钛铁矿表面金属离子发生络合作用形成四元或五元螯合环化合物。

3) 钛铁矿表面吸附 BHA 后,ζ 电位向负移动,在 pH=5.0 时,吸附最为强烈,ζ 电位向负移动幅度最大。

4) 钛铁矿表面与 BHA 作用后,接触角变大,疏水性增强,有利于浮选。

综上所述,通过单矿物试验表明 BHA 与钛铁矿作用后捕收效果明显,疏水性增加,有利于钛铁矿的浮选,为研发新型药剂奠定了理论基础。

参考文献

- [1] Chong Xiaoxiao, Luan Wenlou, Wang Fengxiang, *et al.* Overview of global titanium resources status and titanium consumption trend in China[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2020, 40(2): 162–170.
(崇霄霄, 栾文楼, 王丰翔, 等. 全球钛资源现状概述及我国钛消费趋势[J]. *矿产保护与利用*, 2020, 40(2): 162–170.)
- [2] Li Zheng, Chen Congxi. Development status of global titanium resources industry[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 2021, 42(2): 245–250.
(李政, 陈从喜. 全球钛资源行业发展现状[J]. *地球学报*, 2021, 42(2): 245–250.)
- [3] Xiao Wei, Shao Yanhai, Yu Jiayi, *et al.* Research status and prospect of ilmenite flotation reagents[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2021, 41(5): 160–167.
(肖玮, 邵延海, 尉佳怡, 等. 钛铁矿浮选药剂研究现状及展望[J]. *矿产保护与利用*, 2021, 41(5): 160–167.)
- [4] Hu Yuehua, Han Haisheng, Tian Mengjie, *et al.* The application of metal-coordinated complexes in the flotation of oxide minerals and fundamental research of the adsorption mechanism[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2018, (1): 42–47, 53.
(胡岳华, 韩海生, 田孟杰, 等. BHA 铅金属有机配合物在氧化矿浮选中的作用机理及其应用[J]. *矿产保护与利用*, 2018, (1): 42–47, 53.)
- [5] Zhang Chaofan, Yu Qingyao, Cao Yijun, *et al.* Research progress of ilmenite flotation reagents and their surface modification methods[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2021, 31(12): 3675–3689.
(张超凡, 余青瑶, 曹亦俊, 等. 钛铁矿浮选药剂及其表面改性的研究进展[J]. *中国有色金属学报*, 2021, 31(12): 3675–3689.)
- [6] Xu Caili, Chi Ru'an, Lv Renliang, *et al.* Progress in flotation behavior of octyl hydroxamic acid[J]. *Journal of Wuhan Institute of Technology*, 2019, (6): 566–572.
(徐彩丽, 池汝安, 吕仁亮, 等. 辛基羟肟酸浮选行为的研究进展[J]. *武汉工程大学学报*, 2019, (6): 566–572.)
- [7] Wang Jun, Cheng Hongwei, Zhao Hongbo, *et al.* Flotation behavior and mechanism of rutile in presence of sodium oleate[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2014, (3): 820–825.
(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, (3): 820–825.)
- [8] Zhu Shiman, Li Yifei, Zhang Zheyi, *et al.* Flotation characteristics and mechanism of rutile with hydroxamic acid collectors[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2021, 41(4): 59–63.
(朱诗曼, 李怡霏, 张喆怡, 等. 羟肟酸类捕收剂浮选金红石特性及其机理[J]. *矿产保护与利用*, 2021, 41(4): 59–63.)
- [9] Gao Yude, Qiu Xianyang, Han Zhaoyuan. Flotation mechanism of scheelite with hydroxamic acid[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2015, (5): 1339–1344.
(高玉德, 邱显扬, 韩兆元. 羟肟酸浮选白钨矿的机理[J]. *中国有色金属学报*, 2015, (5): 1339–1344.)