

钛铁矿与捕收剂 SYB^{2#} 的作用机理探究

王其宏¹, 章晓林², 李康康², 武鲁庆²

(1. 昆明理工大学有色资源利用国家重点实验室, 云南 昆明 650000;
2. 昆明理工大学国土资源工程学院, 云南 昆明 650000)

摘要: 本试验以攀枝花的选铁尾矿作为试验原矿, 采用 SYB^{2#} (一种羟肟酸类药剂) 为捕收剂进行浮选试验。结果表明, 在 SYB^{2#} 用量为 733.33 mg/L, pH 为 5.0 (H₂SO₄ 和 NaOH 为调整剂) 的条件下, 钛铁矿回收率达到最大值 81.9%。通过 SEM-EDS、XPS 和 Zeta 电位分析等测试手段探究了捕收剂 SYB^{2#} 与钛铁矿之间的作用机理。EDS 能谱元素半定量分析结果表明, O 原子浓度由 47.83% 上升到 56.77%, C 原子浓度由 27.60% 下降到 20.93%, 说明 SYB^{2#} 在矿物表面产生了吸附作用; 由 XPS 分析发现, O、Ti 和 Fe 的化学位移分别为 0.26 eV、0.14 eV 和 0.18 eV, 说明 SYB^{2#} 与这些元素均发生了作用; Zeta 电位分析表明, 矿浆 pH 值高于零电点时, 羟肟酸根离子仍可吸附在矿物表面, 同时钛铁矿回收率在零电点附近达到最大值 (此时矿物表面因吸附 Fe(OH)⁺、Fe(OH)₃⁻、Ti(OH)₄ 等离子而不显电性), 说明 SYB^{2#} 与钛铁矿之间的作用应为化学吸附。结合相关研究及本文 XPS 分析, 在以 H₂SO₄ 作调整剂的情况下, 可能还存在 SO₄²⁻、HSO₄⁻ 对矿物的特殊吸附。

关键词: 钛铁矿; SYB^{2#}; 作用机理

doi: 10.3969/j.issn.1000-6532.2017.02.027

中图分类号: TD951 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2017)02-0117-06

我国攀西地区所含钒钛磁铁矿资源十分丰富, 以攀枝花、太和、白马、红格 4 个地区为主^[1], 不仅蕴含丰富的钒、钛、铁等金属资源, 往往还伴生有镍、钴、铜及铂族元素, 具有很高的综合利用价值^[2]。其中, 钛资源含量居第 4 位^[3], 仅次于铁、铝、镁, 其合金及金属钛具有强度大, 重量轻, 耐腐蚀等特点。作为金属钛的主要来源之一, 钛铁矿的有效利用一直受到人们的极大关注。在钛铁矿捕收剂应用方面, 以油酸及其盐类, 脂肪酸类捕收剂如氧化石蜡皂, 羟肟酸, 有机磷酸等^[4] 较为常见, 并在实际应用中取得一定成果。

目前, 攀西地区主要针对 TiO₂ 含量在 8% 以上的选铁尾矿进行钛铁矿的回收利用^[5]。昆明理工大学许炳梁等^[6] 曾以 SYB^{2#} 为捕收剂, 探究了溶液 pH 值对浮选的影响, 但没有对钛铁矿与 SYB^{2#} 之间

的作用关系做进一步研究。本文以取自攀枝花钒钛磁铁矿选铁的尾矿作为试验用原矿, 以 SYB^{2#} 为捕收剂, 通过 XPS (X 射线光电子能谱), SEM-EDS 能谱, Zeta 电位检测等测试手段, 系统探讨了两者的作用机理, 对钛铁矿捕收机理的研究和资源方面的综合利用等提供了一定的理论指导。

1 研究方法

1.1 矿样制备及性质

试验所用矿样取自攀枝花地区钛(磁)铁矿选铁尾矿, 最大粒度 < 1 mm。单矿物的制备过程即, 矿样经筛分、磨矿后, 进行弱磁选作业, 所得精矿产品为(钛)磁铁矿。磁选尾矿进行摇床选别, 多次精选后得到钛铁矿。将所得钛铁矿单矿物用 5% 稀盐酸浸泡 0.5 h, 用蒸馏水清洗至中性, 晒干后备用。

收稿日期: 2016-03-02; 改回日期: 2017-01-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(51204078)资助

作者简介: 王其宏(1990-), 男, 硕士, 主要从事浮选理论与工艺研究工作。

通讯作者: 章晓林(1977-), 男, 博士, 副教授, Email: xiao.lin6001@sina.com

对原矿样进行了多元素分析和 X 射线衍射分析,结果分别见由表 1、图 1。由表 1 可知,原矿样中以 O、Fe、Ti 三种元素为主,且 Fe、Ti 含量接近 1:1。原矿中含有少部分 Ca、Mg 等金属元素,结合 C 的含

量猜想可能以碳酸盐的形式存在。结合钛铁矿 XRD 图谱(见图 1),矿物中 Fe 主要以 FeTiO₃ 即钛铁矿形式存在,说明钛铁矿原矿纯度较高,符合单矿物试验研究的要求。

表 1 钛铁矿多元素分析结果/%

Table 1 Results of multi-elements analysis of Imenite

| Fe | Ti | O | C | Mg | Si | Ca | Al | 其他 |
|-------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|
| 28.55 | 25.27 | 41.27 | 1.55 | 0.99 | 0.83 | 0.05 | 0.66 | 0.83 |

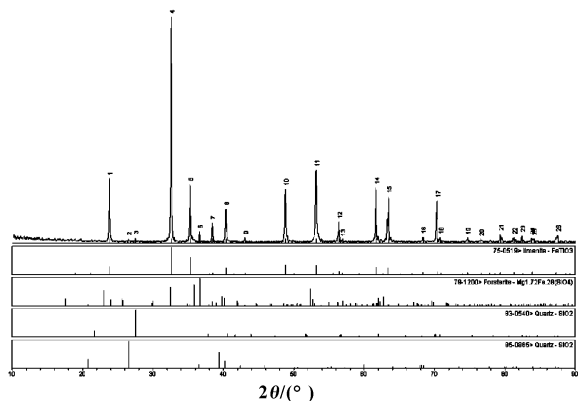


图 1 钛铁矿 XRD 图谱

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of Imenite

1.2 检测方法

本试验所用到的检测分析手段包括 SEM-EDS 能谱、X 射线光电子能谱(XPS)、Zeta 电位。SEM-EDS 能谱包括扫描式电子显微镜分析和 X 光微区分析。从磨口瓶中取一定量的钛铁矿纯矿物,经调浆、搅拌、洗涤、过滤、低温干燥后,用扫描电镜观察矿物与药剂作用前后表面形貌变化,并进行 EDS 能谱分析;X 射线光电子能谱(XPS),即以 X 射线辐射样品,使原子或分子的电子受到激发,通过测量光电子能量结合相对强度绘制出光电子能谱图,从而获得待测物的组成及元素的化学价态;Zeta 电位可以反映带电离子表面电荷的状态,研究矿物表面的 Zeta 电位有助于探讨矿物表面的化学过程。取 0.6 g 纯矿物溶于 10 mL 蒸馏水中,加入相关药剂后搅拌 6 min,静止 10 min 取上清液于 U 型容器中,所用测试设备型号为 NamZS9。

2 浮选试验

试验采用 XFD 型挂槽式浮选机。将上述单矿物试样磨至 -0.074 mm 85%,取 3 g 于 50 mL 浮选槽中,加入适量去离子水进行搅拌,并依次加入浮选

药剂,每种药剂添加的间隔时间为 3 min。加药结束后充气浮选,刮泡时间为 4 min。浮选所得精矿,尾矿进行抽滤烘干,称重、分析计算回收率及品位。试验流程见图 2,在此流程基础上探讨了 SYB^{2#}作为捕收剂时对钛铁矿的浮选效果,并分别进行了 SYB^{2#}用量试验和最佳 pH 值试验。

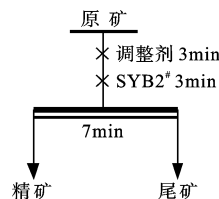


图 2 单矿物浮选试验流程

Fig. 2 The single mineral flotation process

3 试验结果与讨论

张宝元^[7]曾以浓度为 200 mg/L 的辛基羟膦酸浮选钛铁矿,其回收率达到 75% 左右,而使用叔丁基苯甲羟膦且浓度大于 300 mg/L 时,回收率基本可稳定在 90% 以上。为探究 SYB^{2#}不同用量对钛铁矿回收率的影响,本试验验证了 10 组数据,结果见图 3。SYB^{2#}初始用量为 266.67 mg/L,对应回收率为 10.67%,处于较低水平。在用量为 400 mg/L 时,钛铁矿的回收率有较大幅度提升,说明此时捕收剂对目的矿物的作用明显。当捕收剂用量达 733.33 mg/L 时钛铁矿回收率达到最大值 81.72%,继续增加用量,回收率基本保持不变,甚至出现下降趋势,原因在于过多捕收剂的存在使泡沫粘度大不易破灭等^[8],因此捕收剂 SYB^{2#}最佳用量为 733.33 mg/L。

捕收剂种类的不同会导致较佳 pH 值范围的不同。魏民^[9-10]利用含有羧基和羟基的 TAO 系列阴离子捕收剂浮选钛铁矿,最佳 pH 值范围为 5.5 ~ 9.0;TAO 系列捕收剂与脂肪酸皂合成的 RHB 捕收剂,较佳 pH 值范围则为 8.0 ~ 9.0。因此,本试验在

捕收剂 SYB^{2#} 较佳用量为 733.33 mg/L 的条件下,以 H₂SO₄ 和 NaOH 为调整剂,进一步探究了不同 pH 值时钛铁矿回收率的变化趋势,试验结果见图 4。试验结果表明,在 pH=2~10 的范围内,钛铁矿的回收率先是迅速上升,在 pH=5 左右达到最大值 81.9%,进一步增大 pH 值,即矿浆偏碱性时,钛铁矿的回收率不断降低,当 pH=10.0 时,其回收率只有 15.88%,pH=2.0 时,回收率也只有 28% 左右。两种情况下捕收剂受到抑制或结构被破坏,因此过酸过碱状态均不利于钛铁矿的选别,则浮选最佳 pH=5.0。

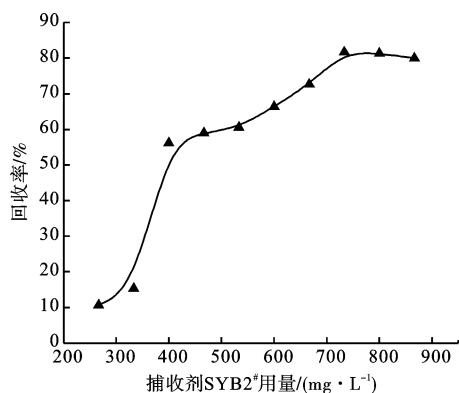


图 3 SYB^{2#} 用量对钛铁矿回收率影响

Fig. 3 Effects of dosage of SYB^{2#} on recovery rate of ilmenite

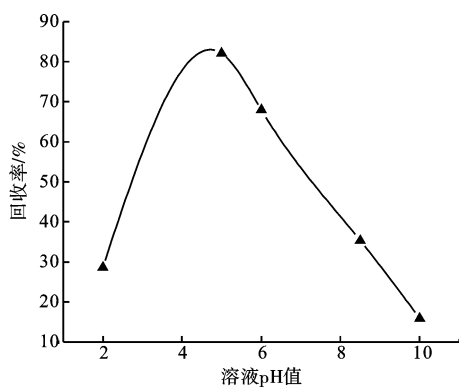


图 4 pH 值对钛铁矿回收率的影响

Fig. 4 Effects of pH on recovery rate of ilmenite

4 机理讨论

4.1 钛铁矿 SEM-EDS 分析

上述试验结果表明,在 SYB^{2#} 用量为 733.33 mg/L, pH=5.0 的条件下, TiO₂ 回收率达到 81.9%,即说明 SYB^{2#} 对钛铁矿有较强捕收作用。为证明钛

铁矿与 SYB^{2#} 作用后表面物质化学的组成,对反应前后两组样品表面进行了 EDS 分析。为确保结果的精确性,对样品表面进行了取面区域分析。EDS 能谱图见图 5,半定量元素含量结果见表 2。图 5(a-1) 为钛铁矿原矿的 EDS 能谱图、图 5(b-1) 为钛铁矿与 SYB^{2#} 作用后的 EDS 能谱图。在图 5(a-1) 中,电子能谱图主要呈现了 Ti、Fe、O、C 的峰,半定量分析结果显示 Ti、Fe 原子浓度比接近钛铁矿理论组成的化学计量 1:1,说明钛铁矿纯度较高。同时 O、Ti 原子浓度比略大于理论值 3:1,结合呈现的 C 的峰,说明检测面区域有少量碳酸盐的存在。图 5(b-1) 呈现的也主要是 Ti、Fe、O、C 的峰。半定量分析结果显示 O 原子浓度为 56.77%,对比反应前试验数据, O 原子浓度由 47.83% 上升到 56.77%, C 原子浓度由 27.60% 下降到 20.93%,说明 SYB^{2#} 在矿物表面产生了吸附作用。同时由于 SYB^{2#} 属羟肟酸类捕收剂,化学结构中氧原子所占比例相对较大,当其在矿物表面吸附后会引入 O 元素,因此表现为 O 元素含量增加,同时部分碳酸盐在反应过程中被消耗,表现出 C 元素含量降低; Ti 元素和 Fe 元素含量有所下降,但幅度较小,则可能是由于 SYB^{2#} 的存在促使部分钛铁矿表面微溶解所引起^[11]。

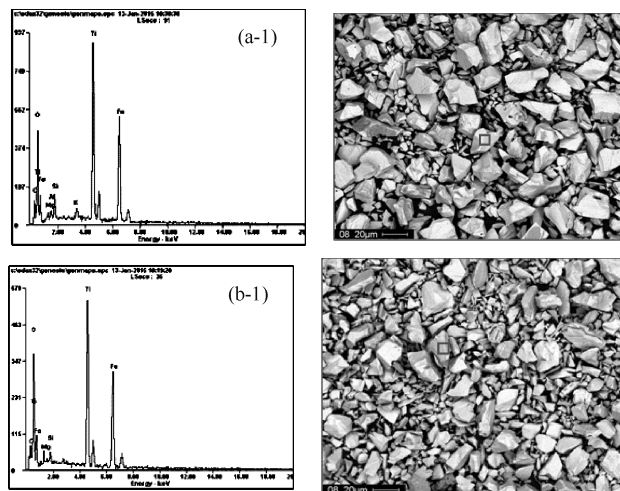


图 5 钛铁矿与 SYB^{2#} 作用前后的全扫描 SEM-EDS 能谱分析

Fig 5 Full scanning SEM-EDS analysis of pure ilmenite by SYB^{2#} or not

4.2 钛铁矿 XPS 分析

利用 X 射线光电子能谱(XPS)检测手段对钛铁矿原矿、SYB^{2#} 作用后的钛铁矿进行了测试分析,结果分别见图 6、表 3。图 6 为钛铁矿与 SYB^{2#} 作用

前后 XPS 扫描图,根据表 3 的 XPS 分析结果可知,钛铁矿表面各元素的峰值,即 O1s、C 1s、Ti 2p 和 Fe 2p3 的结合能分别位于 530.62 eV、284.80 eV、458.33 eV 和 711.20 eV 处。经与 SYB^{2#} 作用后, O1s、C 1s、Ti 2p 和 Fe 2p3 的结合能分别为 530.88 eV、284.80 eV、458.47 eV、711.38 eV,其中 O、Ti 和 Fe 的化学位移分别为 0.26 eV、0.14 eV 和 0.18 eV,说明捕收剂 SYB^{2#} 与这些元素均发生了作用。由浮选溶液化学理论可知^[12],在较低 pH 条件下,钛铁矿表面因吸附 Ti⁴⁺、Ti(OH)³⁺、Fe³⁺ 等离子而带正电;在等电点附近因吸附 Fe(OH)⁺、Fe(OH)₃⁻、Ti(OH)₄ 等离子而不显电性;在较高 pH 条件下吸附 TiO₃²⁻、Fe(OH)₃⁻ 等离子而带负电,因而猜想 SYB^{2#} 可能与 Fe(OH)⁺、Fe(OH)₃⁻、Ti(OH)₄ 形成相关螯合物。Fe、Ti 原子浓度的降低则可能是由于在 pH=5.0 的酸性条件下,矿物表面发生了溶解作用。C 的化学位移为 0 eV,但其原子浓度降低了 2.57%,原因是 SYB^{2#} 未与 C 直接作用,但其电离出的 H⁺ 促进了含碳化合物的溶解,因而原子浓度降低。

表 2 EDS 能谱元素含量半定量分析结果

Table 2 Semi-quantitative analysis results of EDS spectrum element content

| 编号 | 元素 | 浓度/% | |
|-------|-----|-------|-------|
| | | 质量浓度 | 原子浓度 |
| (a-1) | OK | 33.14 | 47.83 |
| | CK | 14.40 | 27.60 |
| | TiK | 21.90 | 10.49 |
| | FeK | 26.66 | 10.98 |
| | OK | 39.97 | 56.77 |
| (b-1) | CK | 11.06 | 20.93 |
| | TiK | 20.84 | 09.89 |
| | FeK | 26.12 | 10.63 |

表 3 SYB^{2#} 与钛铁矿作用前后的 XPS 分析结果

Table 3 XPS analysis results before and after the effects between imenite and collector SYB^{2#}

| 样品 | 原子轨道 | 结合能/eV | 结合能偏移/eV | 原子浓度/% | 原子浓度变化/% | 备注 |
|-----------------------------|-------------------|--------|----------|--------|----------|--------|
| 钛铁矿 | O _{1s} | 530.62 | — | 54.26 | — | |
| | C _{1s} | 284.80 | — | 27.46 | — | |
| | Ti _{2p} | 458.33 | — | 4.58 | — | |
| | Fe _{2p3} | 711.20 | — | 2.56 | — | |
| 与 SYB ^{2#} 作用后的钛铁矿 | O _{1s} | 530.88 | 0.26 | 56.26 | +2.00 | 与钛铁矿比较 |
| | C _{1s} | 284.80 | 0 | 24.89 | -2.57 | |
| | Ti _{2p} | 458.47 | 0.14 | 3.46 | -1.12 | |
| | Fe _{2p3} | 711.38 | 0.18 | 1.95 | -0.61 | |

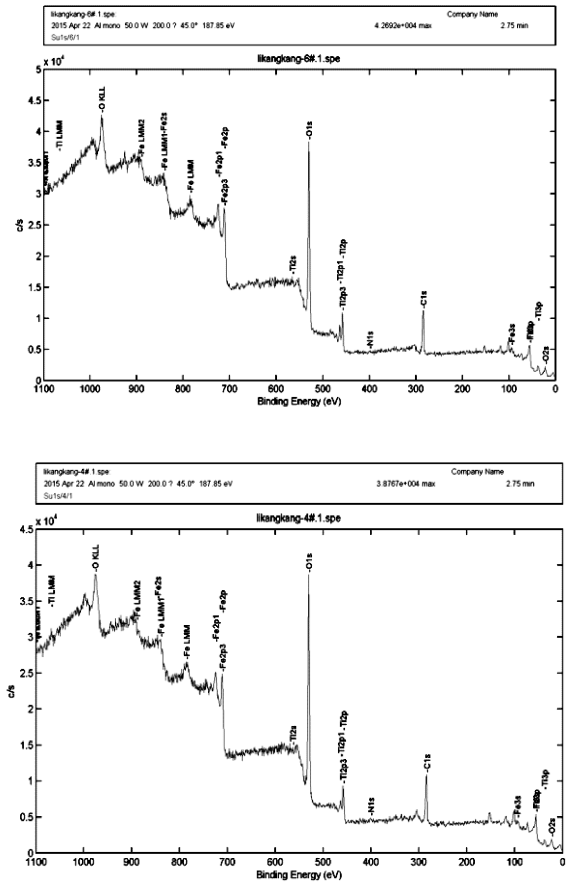


图 6 钛铁矿与 SYB^{2#} 作用前后 XPS 扫描

Fig 6 XPS scanning figure of ilmenite by SYB^{2#} or not

4.3 钛铁矿 Zeta 电位分析

取 0.6g 钛铁矿纯矿物分别置于去离子水和 SYB^{2#}溶液中搅拌 3 min, 搅拌后静止 10 min 并在 800 型离心沉淀器离心作用下处理 3 min, 取上清液于 U 型容器中, 检测 Zeta 电位与 pH 值的变化关系, 结果见图 7。由图 7 可知, 曲线 1 表示的是经去离子水作用后矿物表面 Zeta 电位与 pH 值的变化关系, 曲线 2 表示的是经 SYB^{2#}处理后表面 Zeta 电位与 pH 的变化关系。有学者^[13]曾研究过以 H₂SO₄ 作 pH 调整剂时对钛铁矿 Zeta 电位的影响情况, 发现随着 pH 值的变化, Zeta 始终保持在负值, 猜想除了存在 H₂SO₄ 对表面阳离子的浸出作用之外, 可能还有 HSO₄⁻, SO₄²⁻ 对矿物的特性吸附, 这也和本试验通过 XPS 测试反映的矿物表面金属阳离子含量降低的结果一致。

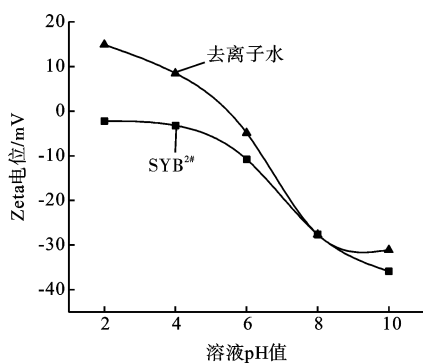


图 7 钛铁矿表面 Zeta 电位与 pH 值的关系

Fig. 7 Relationship between ilmenite surface Zeta potential and pH

由曲线 1 可知, 钛铁矿在去离子水中的零电点 pH 值为 5.5, 在 pH 值 < 7 的酸性环境下, 表面 Zeta 电位的下降幅度较大, 这与上述研究结果的表述相近, 即可能存在 HSO₄⁻, SO₄²⁻ 对矿物的特性吸附。随着 pH 值的不断增大, 矿物表面吸附的 H⁺ 的越容易解离, 因而表面 Zeta 电位呈下降趋势。由曲线 2 可知, 在 pH 值为 2.0 ~ 4.0 时, 钛铁矿与 SYB^{2#} 作用后表面 Zeta 电位变化缓慢, 这是由于在较低 pH 值的环境下, SYB^{2#} 的活性被抑制甚至结构遭到破坏, 因而在矿物表面的吸附作用较弱。而随着 pH 值的逐渐增大, SYB^{2#} 的吸附作用加强, 表现为矿物表面 Zeta 电位进一步下降。由前面 pH 值条件试验结果分析知, 在 pH 值为 2 ~ 10 时, 钛铁矿回收率呈现先增后降的趋势, 且在 pH 值为 5.0 时回收效果最好,

对应表面 Zeta 电位应有最小值, 但当 pH 值 > 5.0 时表面 Zeta 电位进一步降低, 即与矿物表面带有相同电荷的羟肟酸离子仍可以吸附在矿物表面, 表明 SYB^{2#} 与钛铁矿之间的作用应为化学吸附作用。

5 结 论

(1) 以 SYB^{2#} 作捕收剂浮选钛铁矿时最佳用量为 733.33 mg/L, 以 H₂SO₄, NaOH 为 pH 值调整剂, 最佳 pH 值为 5.0。

(2) O、Ti 和 Fe 的化学位移说明 SYB^{2#} 与这些元素均发生了作用。在溶液 pH 值高于零电点时羟肟酸根离子仍可吸附在矿物表面, 表面 Zeta 电位进一步降低, 且在钛铁矿零电点附近出现回收率最大值。此时矿物表面因吸附 Fe(OH)⁺, Fe(OH)₃⁻, Ti(OH)₄ 等离子而不显电性, 说明 SYB^{2#} 与钛铁矿之间的作用为化学吸附。同时, 在以 H₂SO₄ 为 pH 值调整剂的情况下, 还存在 HSO₄⁻, SO₄²⁻ 对矿物的特性吸附。

参考文献:

- [1] 陈露露. 我国钒钛磁铁矿资源利用现状[J]. 中国资源综合利用, 2015(10): 31-33.
- [2] 许必才, 吴安兵, 柳炳利. 基于综合指数法的攀西地区钒钛磁铁矿勘查综合评价[J]. 国土资源科技管理, 2014(05): 21-26.
- [3] 罗溪梅, 童雄. 钛铁矿浮选药剂的研究概况[J]. 矿冶, 2009(02): 13-18+63.
- [4] 刘星, 黄光耀, 曹玉川, 等. 钛铁矿浮选研究及生产实践进展[J]. 矿产综合利用, 2013(03): 11-14.
- [5] 李韦韦. 混合捕收剂在低品位钛铁矿浮选中的应用[J]. 矿产综合利用, 2015(03): 49-51, 44.
- [6] 许炳梁, 刘殿文, 张文彬, 等. pH 值对 SYB^{2#} 浮选钛铁矿的影响(英文)[J]. 昆明理工大学学报: 自然科学版, 2013(03): 23-29.
- [7] 张宝元. 羟肟酸类捕收剂的合成及其对钛铁矿的浮选性能研究[D]. 长沙: 中南大学, 2011.
- [8] K·哈德勒, 汪镜亮, 李长根, 等. 起泡剂和捕收剂分布对浮选性能的影响[J]. 国外金属矿选矿, 2005, 42(10): 18-22, 46.
- [9] 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(02): 80-83.
- [10] 魏民, 谢建国, 陈让怀. 新型钛铁矿捕收剂捕收性能和作用机理的研究[J]. 矿冶工程, 2006(02): 38-41.
- [11] 陈传平, 固旭, 周苏闽, 等. 不同有机酸对矿物溶解的动力学实验研究[J]. 地质学报, 2008(07): 1007-1012.

[12]张宝元. 羟肟酸类捕收剂的合成及其对钛铁矿的浮选性能研究[D]. 长沙:中南大学,2011.

[13]朱俊士. 钒钛磁铁矿选矿及综合利用[J]. 金属矿山, 2000(01):1-5,11.

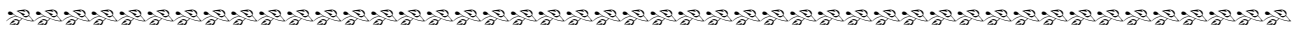
Study on the Mechanism of the Effects between Ilmenite and Collector SYB^{2#}

Wang Qihong¹, Zhang Xiaolin², Li Kangkang², Wu Luqing²

(1. State Key Laboratory of nonferrous resources utilization of Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan, China; 2. Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan, China)

Abstract: Iron tailings in Panzhihua were chosen to be the testing ore in this flotation test when SYB^{2#}, a kind of hydroxamic acid was used as collectors. The results show that, the recovery of ilmenite reached the maximum value of 81.9% when the dosage of SYB^{2#} is 733.33 mg/L, pH=5.0 (H₂SO₄ and NaOH were used as pH modifier). The mechanisms between SYB^{2#} and ilmenite were measured by SEM-EDS, XPS and Zeta potential. Oxygen atom concentration was increased from 47.83% to 56.77%, carbon atom concentration was decreased from 27.60% to 20.93%, which is determined by semi-quantitative analyses of EDS. XPS results suggest that the chemical shift of O, Ti and Fe were 0.26 eV, 0.14 eV and 0.18 eV respectively, both of which indicate that SYB^{2#} played a role with elements mentioned above. Meanwhile, the analysis of Zeta potential shows that interaction mechanism between SYB^{2#} and ilmenite is chemical adsorption, because hydroxamic acid ions can adsorb on the mineral surface when the pH value of pulp is higher than the zero point of charge, and recovery rate of ilmenite reached the maximum value and the surface of the mineral is not electrically characterized by adsorption of Fe(OH)⁺, Fe(OH)₃⁻, Ti(OH)₄ at this time. Moreover, there may also be special adsorption of SO₄²⁻, HSO₄⁻ on minerals when H₂SO₄ is used as the regulator by combined with related research and XPS analysis in this paper.

Keywords: Ilmenite; SYB^{2#}; Interaction mechanism



(上接 112 页)

The Element Separation of Ash Powder Containing Zinc, Lead and Tin and Research on Producing its Relative Products

Yi Guoqing¹, Wang Houbing¹, Jian Changliang², Ma Jiamin¹, Li Yanyun², Gao Junbin²

(1. School of Mechanical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing, China

2. School of Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing, China)

Abstract: Zinc sulfate and lead sulfate are widely used in chemical products. In this paper, ash powder containing zinc, lead and tin was used as raw material and put forward to a process to prepare zinc sulfate and lead sulfate by using the ash mentioned above, which studied the processing methods which consists of caustic dissolving, acidic dissolving and acidic dissolving after caustic dissolving respectively and the optimum condition of caustic dissolving method mainly. The optimum condition is that 6mol/L sodium hydroxide solution is 20mL, the reaction temperature is 65°C, the reaction time is 30 min and the sulfuric acid concentration of precipitating lead ion is 3mol/L. Results show that it is effective to separate zinc, lead and tin by caustic dissolving process, which makes the production a good appearance and high quality. The process has the advantages of simple process, low production cost, high value-added advantages and less waste, which has a certain reference function to the separation of ash powder and the production of its products.

Keywords: The ash powder containing Zn, Pb and Sn; Zinc sulfate; Lead sulfate; Caustic dissolving method; Acidic dissolving method