

攀西微细粒钛铁矿工艺矿物学特征

申帅平, 袁致涛, 马龙秋, 孟庆有
(东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 以传统工艺矿物学研究方法为基础,结合化学分析、XRD、SEM 及 MLA 等手段,对微细粒钛铁矿物料的化学组成、矿物组成、粒度分布、矿物嵌布特征进行了研究,在此基础上,对物料分选特性进行了讨论分析. 研究表明:物料中 67.04% 的有价值元素 Ti 赋存在钛铁矿中,脉石矿物主要为钛辉石、绿泥石和长石;物料中 $-19\text{ }\mu\text{m}$ 粒级产率达 74.33%,其中各矿物粒度分布差别较大,有用矿物粒度较脉石矿物细;钛铁矿矿物单体解离度为 90.43%,与钛辉石紧密连生. 该研究结果为攀西微细粒钛铁矿物料的高效回收提供了依据.
关 键 词: 微细粒钛铁矿; 工艺矿物学; 粒度分布; 分选特性
中图分类号: TD 912 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-3026(2019)04-0580-05

Mineralogy Features of Micro-fine Ilmenite in Panxi Region

SHEN Shuai-ping, YUAN Zhi-tao, MA Long-qiu, MENG Qing-you
(School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: YUAN Zhi-tao, E-mail: yuanzhitao@mail.neu.edu.cn)

Abstract: Based on the typical process mineralogy method, the chemical composition, mineral composition, size distribution and dissemination characteristics of the micro-fine ilmenite sample were investigated through chemical analysis, XRD, SEM and MLA, and then the sample separation features were analyzed and discussed. The research showed that the valuable element Ti of 67.04% occurs in the form of ilmenite, and the primary gangue minerals are titanite, chlorite and feldspar. Particle size below $19\text{ }\mu\text{m}$ reaches 74.33% in the sample, among which the size distribution of each mineral has a significant difference, and the valuable minerals are finer than that of the gangue minerals. The ilmenite liberation degree is 90.43%, which is closely interlocked with titanite. The results provide the basis for the high-efficiency recovery of the micro-fine ilmenite.
Key words: micro-fine ilmenite; processing mineralogy; size distribution; separation features

钛具有质量小、强度高、化学性质稳定等特点,其用途广泛,被认为是继铁和铝之后的“第三金属”^[1-2]. 我国攀西地区钛资源储量(以 TiO_2 计)为 6.18 亿 t,占世界钛资源储量的 35%,居世界第一位;然而,目前该地区钛资源利用率不足 20%. 攀西地区钛资源存在于多金属共生的钒钛磁铁矿中,分选钒钛磁铁矿的原则工艺流程:原矿弱磁选铁,尾矿“强磁-浮选”选钛. 选钛原料(选铁尾矿)中包含大量微细粒($-38\text{ }\mu\text{m}$)含钛物料. 微细粒物料本身分选特性较差^[3],且恶化选钛作业^[4]. 为此,在选钛作业前,利用斜板浓密机,微细粒含钛物料被预先分离成为尾矿,造成资源流失.

工艺矿物学性质研究是实现矿产资源高效利用的基础^[5-6]. 目前,攀西地区钒钛磁铁矿原矿石工艺矿物学研究已有报道^[7],但针对于微细粒钛铁矿物料还未有系统的工艺矿物学研究. 本文利用水析分级、化学分析、X 射线衍射、SEM、MLA 等手段,并结合攀西地区钒钛磁铁矿原矿工艺矿物学性质,对微细粒级钛铁矿物料的工艺矿物学进行了详细的研究和讨论. 主要包括:物料元素组成及有用元素物相分析、矿物粒度组成及金属分

布、矿物组成及含量、主要矿物嵌布及解离特征、物料分选特性分析讨论. 研究采用的样品由攀枝花钢铁集团提供, 具体为密地选钛厂二级斜板溢流.

1 物料物质成分

1.1 物料的化学组成

微细粒钛铁矿物料的化学组成分析结果见表 1.

表 1 矿样化学多元素分析(质量分数)				
Table 1 Chemical multi-element analysis %				
TiO ₂	TFe	mFe	V ₂ O ₃	SiO ₂
8. 89	14. 60	0. 84	0. 11	34. 68
Al ₂ O ₃	MgO	CaO	S	P
12. 35	10. 28	9. 21	0. 75	0. 03

由表 1 可知, 物料中 TiO₂ 的质量分数为 8. 89%, 低于选铁尾矿 TiO₂ 的 10. 83%, 说明物料中含有更多的脉石矿物; mFe 的存在表明物料中含有少量强磁性矿物; 有害元素 S 含量较高, 制定选矿工艺时, 应考虑 S 的走向.

Ti 是微细粒钛铁矿物料中目标回收元素, 而 Fe 元素的存在形式会影响含 Ti 矿物的分选. 为此, 分别对物料中钛、铁进行了化学物相分析, 结果分别见表 2、表 3.

表 2 钛的物相分析					
Table 2 Chemical phase analysis of titanium %					
变量	磁铁矿	钛铁矿	榍石	硅酸盐	合计
w _{TiO₂}	1. 01	5. 96	0. 81	1. 11	8. 89
分布率	11. 36	67. 04	9. 11	12. 49	100. 00

表 3 铁的物相分析						
Table 3 Chemical phase analysis of iron %						
变量	磁铁矿	钛铁矿	碳酸铁	黄铁矿	硅酸盐	合计
w _{Fe}	2. 81	4. 35	0. 31	0. 34	6. 78	14. 60
分布率	19. 32	29. 79	2. 12	2. 33	46. 44	100. 00

由表 2 可知, 钛铁矿为钛元素的主要存在形式, 是主要回收的目的矿物; 硅酸盐矿物中也含有钛元素, 但无回收价值; 磁铁矿或榍石矿物中的钛元素部分进入钛精矿后, 精矿中钛回收率增大而钛的质量分数减小.

由表 3 可知, 铁元素主要赋存在硅酸盐矿物中, 使得部分硅酸盐矿物的表面性质和磁性与钛铁矿相似, 从而影响钛铁矿的磁-浮分选过程; 其

他铁元素则赋存在磁铁矿、钛铁矿、黄铁矿、碳酸铁中, 经分选后, 可分别进入铁精矿、钛精矿、硫精矿及尾矿中.

1.2 物料的矿物组成

利用 XRD 测试技术, 对微细粒钛铁矿物料中矿物种类进行定性分析, 结果如图 2 所示.

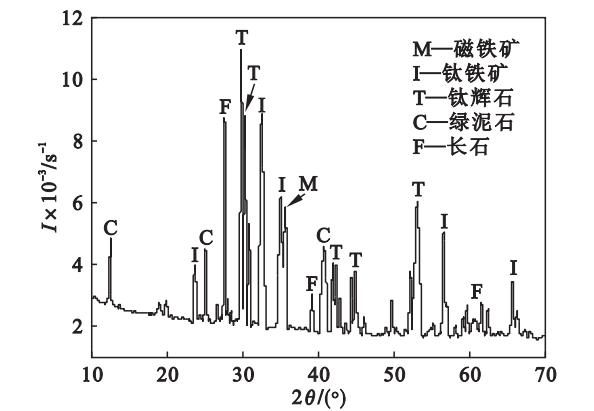


图 1 矿样 XRD 图谱
Fig. 1 XRD pattern of sample

由图 1 可知, 该物料中主要有用矿物为磁铁矿、钛铁矿, 主要脉石矿物为钛辉石、绿泥石、长石.

利用 MLA 测试技术, 进一步对主要矿物进行定量分析, 结果见表 4.

表 4 主要矿物定量分析(质量分数)					
Table 4 Quantitative analysis of major minerals %					
钛铁矿	磁铁矿	钛辉石	绿泥石	长石	其他
13. 98	2. 86	39. 79	17. 58	16. 73	9. 06

由表 4 可知, 钛铁矿的质量分数为 13. 98%, 磁铁矿的质量分数为 2. 86%; 脉石矿物以钛辉石为主, 绿泥石与长石的质量分数相当.

2 物料粒度分布

2.1 物料粒度组成及 Ti 分布

对微细粒级钛铁矿物料进行粒度分析及考察有用元素 Ti 在各粒级中的分布, 结果见表 5.

由表 5 可知, 物料中 - 38 μm 粒级产率为 95. 36%, - 19 μm 粒级为 74. 33%, - 10 μm 粒级为 43. 31%, 该物料在选矿中属微细粒矿物物料. - 19 μm 粒级物料中 Ti 产率高达 76. 65%, 为物料中钛资源回收的重点和难点.

表 5 物料粒度组成及 Ti 分布
Table 5 Particle size and Ti distribution

粒级 μm	产率/%		$w_{\text{TiO}_2}/\%$	Ti 分布率/%	
	个别	累计		个别	累计
+38	4.64	100.00	6.64	3.46	100.00
-38+27	7.79	95.36	8.04	7.04	96.54
-27+19	13.24	87.57	8.65	12.86	89.50
-19+14	16.75	74.33	9.02	16.97	76.65
-14+10	14.27	57.58	9.37	15.02	59.67
-10+7	10.55	43.31	11.69	13.85	44.65
-7	32.76	32.76	8.37	30.80	30.80
合计	100.00	—	8.89	100.00	—

2.2 主要矿物粒度组成

影响矿物分选的粒度因素不仅包括其整体粒度组成,也包括其各矿物的粒度组成^[4]. 利用水析分级及 MLA 测试技术,获得主要矿物粒度组成,如图 2 所示.

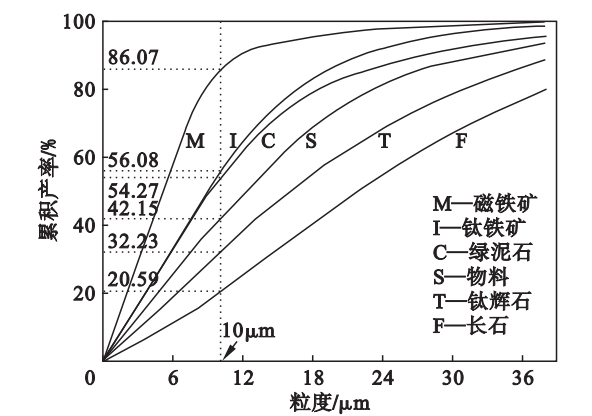


图 2 主要矿物粒度分布

Fig. 2 Particle size distributions of major minerals

由图 2 可知,与物料整体粒度相比,物料中磁铁矿、钛铁矿、绿泥石的粒度较细,而钛辉石和长石的粒度较粗. 以粒度 $-10\ \mu\text{m}$ 进行分析说明,磁铁矿、钛铁矿、绿泥石、钛辉石、长石的 $-10\ \mu\text{m}$ 粒级产率分别为 86.07%, 56.08%, 54.27%, 32.23%, 20.59%. 各矿物粒度组成差别较大,有用矿物粒度偏细,脉石矿物偏粗,与表 5 中细粒级物料 TiO_2 品位较高的分析结果一致. 该粒度分布特征不利于有用矿物的回收.

对图 2 进一步分析,查明各矿物特征产率 P_{20} , P_{50} , P_{80} 的粒度,结果见表 6.

由表 6 可知,在同一特征产率条件下,钛辉石和长石的粒度分别约为钛铁矿粒度的 2 倍和 2.5 倍,而绿泥石与钛铁矿粒度差别不大.

表 6 物料特征产率粒度
Table 6 Size with representative yield of minerals

	μm					
产率	物料	磁铁矿	钛铁矿	钛辉石	绿泥石	长石
P_{20}	4.59	1.92	3.65	6.43	3.54	9.79
P_{50}	12.26	2.09	8.91	16.08	9.15	21.74
P_{80}	23.35	8.88	16.77	31.25	18.85	37.96

该物料为二级斜板溢流,溢流中各矿物同时以密度和粒度特征进行产出,根据斯托克斯定律及牛顿定律关于颗粒沉降规律^[8]的解释,大密度细颗粒和小密度大颗粒具有等效沉降速度. 磁铁矿和钛铁矿较钛辉石和长石密度大,因此,溢流中磁铁矿和钛铁矿的粒度较细. 同时,溢流原料来自磁选尾矿,大部分较粗粒级 ($+10\ \mu\text{m}$) 磁铁矿进入铁精矿,使得溢流中磁铁矿的粒度最细. 绿泥石因硬度小、易泥化,其粒度也较细.

3 主要有用矿物嵌布工艺特征

3.1 主要有用矿物嵌布特征

对主要矿物进行了镜下 (SEM) 观察,代表性矿样观察结果如图 3 所示. 图 3a 为矿样中矿物的整体外貌图,微细粒级钛铁矿物料中各矿物以单体的形式存在为主,连生体矿物多为包裹及细脉侵染嵌布.

1) 磁铁矿:样品中磁铁矿含量较低,多为连生体(图 3b ~ 图 3d),且多有赤铁矿化现象,部分为赤铁矿侵蚀交代. 褐铁矿化多为絮状集合体,侵染胶结绿泥石形成(图 3c).

物料中磁铁矿的矿物特征使得其比磁化系数较普通磁铁矿低. 赤(褐)铁矿化及连生磁铁矿的比磁化系数接近于钛铁矿的比磁化系数,使两者的磁选分离变得困难.

2) 钛铁矿:样品中少量钛铁矿呈针状结晶形态,多沿磁铁矿晶隙析出,形成含钛磁铁矿,其中部分钛铁矿较密集,形成钛铁矿-磁铁矿格状结晶晶体(图 3d);这种结晶形态的磁铁矿部分呈单体颗粒,部分与绿泥石连生(图 3e);钛辉石与钛铁矿共生关系紧密,呈平行连生或成网状交互连生(图 3f).

3.2 主要铁、钛矿物单体及连生关系

利用 MLA 测试技术,对微细粒钛铁矿物料中磁铁矿和钛铁矿进行单体解离情况分析,结果分别见图 4 和图 5.

由图 4 可知,整体来说,磁铁矿矿物单体解离

度较小,且不同粒级间,单体解离情况差别较大。主要连生矿物依次为绿泥石、钛铁矿、钛辉石。

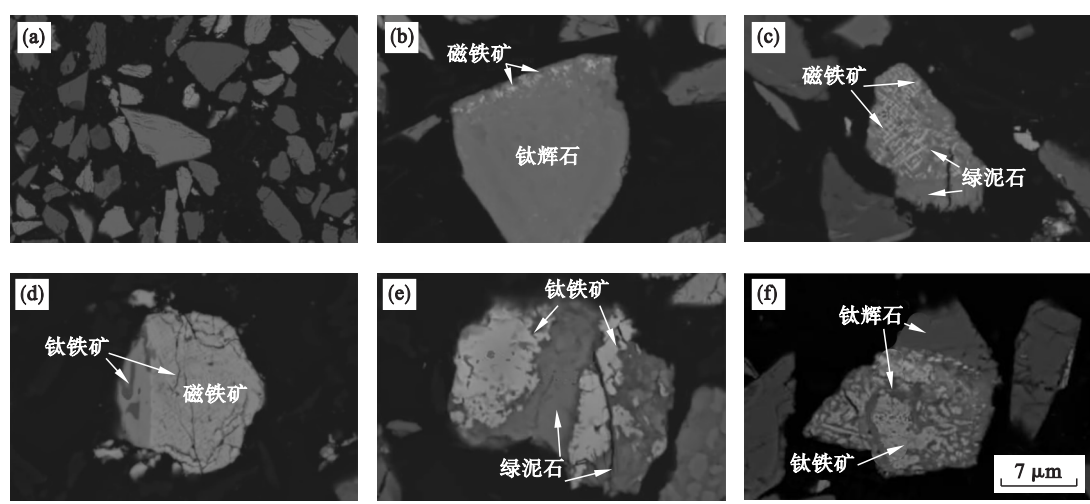


图 3 矿样中矿物嵌布关系
Fig. 3 Dissemination relationship between minerals in sample

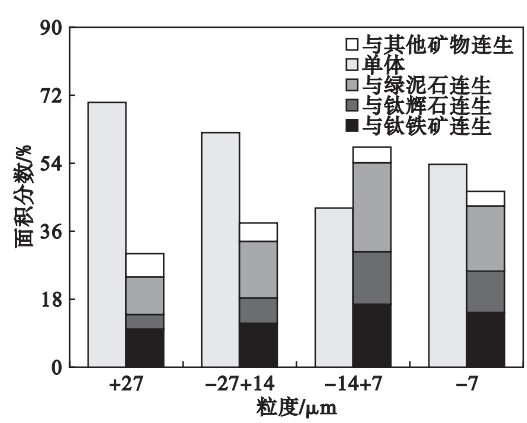


图 4 磁铁矿矿物的解离参数
Fig. 4 Liberation parameters of magnetite

一般来说,随着矿物粒度的减小,矿物单体解离度增大。而微细粒级钛铁矿物料随着粒度的减小,磁铁矿矿物单体解离度减小,当粒度小于 14 μm 时,单体解离度不再减小而增大。结合钒钛磁铁矿分选原则流程进行分析,磁铁矿为强磁性矿物,脉石矿物与磁铁矿以连生关系存在时,尤其是粗粒富磁铁矿连生体,经弱磁分选也能被回收,进入铁精矿;而随着矿物粒度的减小,磁铁矿连生体回收困难^[9]。所以粒度越小,物料中连生体比例越大,单体磁铁矿比例减小。而矿物粒度小于 14 μm 时,受“连生体回收因素”影响减小,磁铁矿矿物单体解离度随粒度减小而增大。

由图 5 可知,整体来说,钛铁矿矿物单体解离度较大,且不同粒级间,单体解离情况差别较小。主要连生矿物为绿泥石、磁铁矿和钛辉石。

随着矿物粒度的减小,钛铁矿矿物单体解离度不断增大,但与钛辉石的连生比例亦不断增大。该结果进一步印证了图 3d ~ 3f 所表征的矿物嵌

布特征,在微细粒级钛铁矿物料中,钛辉石与钛铁矿共生关系较紧密,进一步粉碎矿物颗粒,对钛辉石和钛铁矿解离作用小,而钛铁矿与其他连生体不断实现解离,使得钛铁矿与钛辉石连生体比例增大。

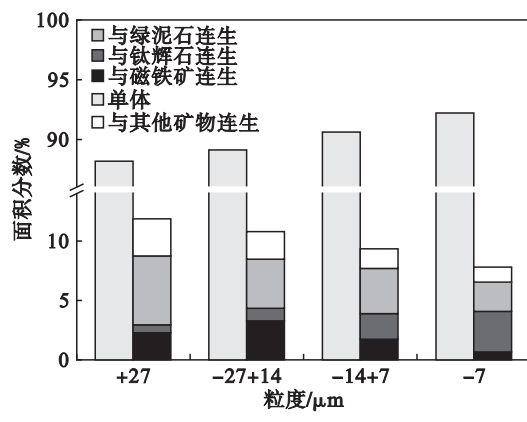


图 5 钛铁矿矿物的解离参数
Fig. 5 Liberation parameters of ilmenite

4 讨 论

1) 根据检测及分析,二级斜板溢流物料中矿物组分复杂,且脉石矿物粒度较有用矿物偏粗。脉石矿物中长石为非磁性矿物,可通过磁选分离;钛辉石粒度较粗,其磁特性及浮游特性与钛铁矿相似,为该物料分选的难点之一^[3];绿泥石为易泥化矿物,会恶化分选环境,尤其是对浮选工艺^[10]。而与脉石紧密连生的超细粒(- 10 μm) 磁铁矿,“磁 - 浮”分选特性与钛铁矿相似^[11],易进入钛铁矿精矿中,影响最终精矿钛的质量分数。

2) 物料中 76.65% 的有价元素 Ti 存在于 - 19 μm 粒级物料中,为回收的重点。对于现有分

选工艺,浮选仍是处理微细粒矿物的有效分选手段^[8]. 但该矿石原矿的质量分数仅为 8.89%,矿物组分复杂. 为此,在进行浮选作业前,需要对物料进行有效的预富集. 现有的预富集方法和设备不能很好地适用于微细粒物料,尤其是-19 μm 粒级物料. 所以,需要开发和利用适合于微细粒矿物分选的新方法和新型设备.

5 结 论

1) 物料中 TiO₂ 的质量分数为 8.89%,主要赋存于钛铁矿中. 有用矿物主要为钛铁矿,以及少量的磁铁矿;脉石矿物主要为钛辉石、绿泥石、长石;有害元素 S 的质量分数较高. 物料中-19 μm 粒级矿物产率为 74.33%,脉石矿物粒度较有用矿物粗. 该物料为低品位复杂难选微细粒钛铁矿资源.

2) 物料中磁铁矿矿物单体解离度为 55.33%,主要连生矿物为绿泥石、钛铁矿、钛辉石;钛铁矿矿物单体解离度为 90.43%,与钛辉石紧密连生.

3) 有效的预富集是实现微细粒钛铁矿回收的基础. 传统选矿工艺无法实现预富集的现实条件下,须结合物料的工艺矿物学特征,研发新方法和新型设备.

参考文献:

[1] Singh P,Pungotra H,Kalsi N S. On the characteristics of titanium alloys for the aircraft applications [J]. *Materials Today:Proceedings*,2017,4(8):8971-8982.
[2] Liu W,Zhang J,Wang W, et al. Flotation behaviors of

ilmenite,titanaugite, and forsterite using sodium oleate as the collector[J]. *Minerals Engineering*,2015,72:1-9.
[3] Sivamohan R. The problem of recovering very fine particles in mineral processing—a review[J]. *International Journal of Mineral Processing*,1990,28(3):247-288.
[4] 张国范,王丽,冯其明,等. 钛辉石对钛铁矿浮选行为的影响[J]. 中国有色金属学报,2009,19(6):1124-1129.
(Zhang Guo-fan, Wang Li, Feng Qi-ming, et al. Effect of titanaugite on flotation behavior of ilmenite[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*,2009,19(6):1124-1129.)
[5] 唐志东,李文博,高鹏,等. 朝阳钒钛磁铁矿工艺矿物学研究[J]. 东北大学学报(自然科学版),2017,38(12):1769-1774.
(Tang Zhi-dong, Li Wen-bo, Gao Peng, et al. Mineralogical study of vanadium titanium magnetite ore in Chaoyang[J]. *Journal of Northeastern University(Natural Science)*,2017,38(12):1769-1774.)
[6] Charikinya E,Robertson J,Platts A, et al. Integration of mineralogical attributes in evaluating sustainability indicators of a magnetic separator [J]. *Minerals Engineering*,2017,107:53-62.
[7] 李亮,罗建林. 攀枝花地区某钒钛磁铁矿工艺矿物学研究[J]. 金属矿山,2010(4):89-92.
(Li Liang,Luo Jian-lin. Process mineralogy studies on V-Ti magnetite in Panzhihua region [J]. *Metal Mine*,2010(4):89-92.)
[8] Wills B A,Napier-Munn T J. Mineral processing technology [M]. Oxford:Butterworth-Heinemann,2006:203-208.
[9] 郭小飞,袁致涛,申帅平,等. 铁钛平行分选对微细粒钛铁矿强磁选的影响[J]. 东北大学学报(自然科学版),2016,37(2):253-257.
(Guo Xiao-fei, Yuan Zhi-tao, Shen Shuai-ping, et al. Effect of parallel separation of Fe and Ti on high-intensity magnetic separation of micro-fine ilmenite[J]. *Journal of Northeastern University(Natural Science)*,2016,37(2):253-257.)
[10] Chen Y,Shi Q,Feng Q,et al. The effect of conditioning on the flotation of pyrrhotite in the presence of chlorite [J]. *Minerals*,2017,7(7):125-131.
[11] Zhang X,Liu D,Fang J,et al. Study on influence of residual magnetite in Panzhihua ilmenite flotation[J]. *Procedia Earth and Planetary Science*,2011,2:83-88.



(上接第 573 页)

[2] Johnson N W. Liberated 0~10μm particles from sulphide ores, their production and separation—recent developments and future needs [J]. *Minerals Engineering*,2006,19(6):666-674.
[3] Li H Q,Feng Q M, Yang S Y, et al. The entrainment behavior of sericite in microcrystalline graphite flotation [J]. *International Journal of Mineral Processing*,2014,127(2):1-9.
[4] Wang Y H,Lauten R A,Peng Y J. The effect of biopolymer dispersants on copper flotation in the presence of kaolinite [J]. *Minerals Engineering*,2016,96/97:123-129.
[5] Rebolledo E,Laskowski J S, Gutierrez L, et al. Use of dispersants in flotation of molybdenite in seawater [J]. *Minerals Engineering*,2017,100:71-74.
[6] Fu Y F,Zhu Z L,Yao J,et al. Improved depression of talc in chalcopyrite flotation using a novel depressant combination of calcium ions and sodium lignosulfonate [J]. *Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects*,2018,558:88-94.
[7] Bulut G,Yenial ü. Arsenic removal from aqueous solution using pyrite [J]. *Journal of Cleaner Production*,2014,84(1):526-532.
[8] Fu Y F,Yin W Z,Yang B, et al. Effect of sodium alginate on reverse flotation of hematite and its mechanism [J]. *International Journal of Minerals,Metallurgy, and Materials*,2018,25(10):1113-1122.
[9] Farahat M,Hirajima T, Sasaki K. Adhesion of ferroplasma acidiphilum onto pyrite calculated from the extended DLVO theory using the van Oss-Good-Chaudhury approach [J]. *Journal of Colloid & Interface Science*,2010,349(2):594-601.
[10] Li Z H,Han Y X, Li Y J, et al. Effect of serpentine and sodium hexametaphosphate on ascharite flotation [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*,2017,27(8):1841-1848.
[11] Li D,Yin W Z, Liu Q, et al. Interactions between fine and coarse hematite particles in aqueous suspension and their implications for flotation [J]. *Minerals Engineering*,2017,114:74-81.
[12] 邱冠周. 颗粒间相互作用与细粒浮选[M]. 长沙:中南工业大学出版社,1993:131-160.
(Qiu Guan-zhou. Interaction of particles and fine-grained flotation [M]. Changsha: Central South University of Technology Press,1993:131-160.)