

钛铁矿海滨砂矿尾矿的浮选试验研究

邓陈雄, 姚金, 印万忠, 殷琳琳

(东北大学资源与土木工程学院, 辽宁沈阳 110819)

摘 要: 对广西北海地区的钛铁矿砂矿尾矿进行了系统浮选试验研究, 钛铁矿砂矿尾矿由原矿经过重选和磁选得到。研究表明, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 对钛铁矿有活化作用, 主要是由于 Pb^{2+} 与钛铁矿发生特性吸附, 提高了油酸钠对钛铁矿的捕收能力。以硫酸和水玻璃作为调整剂, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 作为活化剂, 油酸钠作为捕收剂进行浮选, 在硫酸用量 900 g/t, 水玻璃用量 400 g/t, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 用量 30 g/t, 油酸钠用量 450 g/t 的药剂制度条件下, 经过一次粗选、两次精选的闭路浮选流程, 可得到 TiO_2 品位为 39.55%, 回收率为 54.61% 的钛精矿。

关键词: 钛铁矿; 尾矿; 浮选; 海滨砂矿; 硝酸铅

中图分类号: TD 91 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-3026(2016)03-0416-05

Experimental Study of Ilmenite Beach Sands Tailings Flotation

DENG Chen-xiong, YAO Jin, YIN Wan-zhong, YIN Lin-lin

(School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: YAO Jin, E-mail: yaojin_82@126.com)

Abstract: A series of flotation experiments on ilmenite placer tailings in Beihai area, Guangxi Province were performed and the ilmenite placer tailings were obtained through gravity separation and magnetic separation. The experimental results showed that $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ activates ilmenite because Pb^{2+} has specific adsorption on ilmenite and thus the capacity to collect ilmenite by sodium oleate is increased. The sodium silicate and sulfuric acid were used as regulators, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ was used as activator and sodium oleate was used as collector. Under the conditions of sulfuric acid (900 g/t), sodium silicate (400 g/t), $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (30 g/t), sodium oleate (450 g/t), the ilmenite concentrate recovery of 54.61% and the TiO_2 grade of 39.55% can be obtained by a closed flotation circuit of one rough and two concentrations.

Key words: ilmenite; tailings; flotation; beach placer; lead nitrate

中国钛矿资源多为低品位矿, 国内钛矿资源分布广而不均衡, 四川和河北的储量占全国的近一半以上, 其中钛铁矿是提炼钛的主要矿石^[1-2]。钛铁矿分为岩矿和砂矿两种类型, 岩矿一般是原生矿, 常与磁铁矿、钽钛磁铁矿共生; 而砂矿中的钛铁矿常与锆石、金红石、独居石、磷钇矿等共同产出^[3-4]。

钛铁矿的选矿工艺主要取决于钛铁矿的矿床类型、矿石性质及矿物组成等因素。广西北海地区的钛铁矿属于典型的砂矿, 在当地目前的选矿工

艺中主要为重选-磁选联合流程, 而含钛的尾矿直接抛弃, 造成了钛资源的极大浪费^[5-6]。该地区含钛尾矿中 TiO_2 的质量分数为 7.33% 左右, 为了提高对钛资源的充分利用, 本文通过浮选法对尾矿中的钛铁矿进行了回收试验研究。

本文主要进行了钛铁矿和石英的单矿物和人工混合矿的浮选特性研究以及海滨砂矿含钛尾矿的浮选分离试验, 并对浮选药剂与矿物间相互作用形式与机理进行了探讨。

收稿日期: 2015-03-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51374079, 51504053); 中国博士后基金资助项目(2015M571324); 辽宁省科技厅博士启动基金资助项目(201501157); 辽宁省教育厅项目(L20150180)。

作者简介: 邓陈雄(1985-), 男, 越南河内人, 东北大学博士研究生; 印万忠(1970-), 男, 浙江临安人, 东北大学教授, 博士生导师。

1 试 验

本试验用纯矿物为钛铁矿和石英,均取自广西北海市钛铁矿砂矿选矿厂. 试验选择湿式球磨机对钛铁矿纯矿物进行处理,通过筛分选择 -0.147 mm +0.05 mm 粒级纯矿物为试验矿样,矿样经化学多元素分析,成分见表 1,钛铁矿纯度在 90% 以上. 试验选择颚式破碎机对石英矿进行破碎,人工剔除脉石并选出高纯石英矿,选择陶瓷球磨进行干磨粉碎,选取 -0.147 mm +0.05 mm 粒级为试验矿样,矿样的化学成分见表 2,石英矿纯度在 99% 以上. 海滨砂矿尾矿由原矿经过重选和磁选得到,其中 TiO₂ 的品位为 7.33%,石英为主要脉石矿物.

为考察钛铁矿和石英的单矿物和人工混合矿的浮选特性进行浮选试验,纯矿物试验选择 XFG 型挂槽式浮选机,转速为 1800 r/min. 每次矿样用量 2.0 g,添加 30 mL 蒸馏水配制矿浆并调浆 2 min,用 H₂SO₄ 或 NaOH 调节矿浆 pH 值,达到稳定后搅拌 2 min,浮选时间为 3 min. 对泡沫产品和槽内产品分别进行烘干称重,化验并计算回收率.

实际矿样的浮选选择 XFD-63 型单槽式浮选机,每次试验矿样 200.0 g,矿浆温度为 35℃. 对泡沫和槽内产品进行烘干称重、化验品位、计算产品回收率.

表 1 钛铁矿化学多元素分析结果(质量分数)

Table 1 Chemical multi-elements analysis of the pure ilmenite (mass fraction) %

TiO ₂	TFe	S	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	P
51.05	31.51	0.03	0.64	0.14	0.11	0.20

表 2 石英化学多元素分析结果(质量分数)

Table 2 Chemical multi-elements analysis of the pure quartz (mass fraction) %

SiO ₂	TFe	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	P	S
99.6	0.01	0.30	0.01	0.01	<0.005	-

2 结果与讨论

2.1 单矿物浮选试验

针对钛铁矿和石英单矿物,考察了在油酸钠浮选体系中捕收剂用量、矿浆 pH 值和调整剂种类和用量对两种矿物可浮性的影响,试验结果分别如图 1~4 所示.

由图 1 可以看出油酸钠用量 140 mg 以上时,

钛铁矿有较好的回收效果. 由图 2 可知,在油酸钠用量为 144 mg/L, pH = 5~8 时,钛铁矿有较好可浮性. 研究表明^[7-9]油酸钠与钛铁矿的作用是由于钛铁矿表面的 Fe²⁺ 容易被氧化成 Fe³⁺,油酸根与矿物表面的 Fe(OH)₃ 发生化学交换反应和电化学反应,在矿物表面产生难溶的油酸铁而上浮. 由图 2 可知石英在油酸钠体系中的可浮性较差,几乎不浮. 由图 3 可知,钛铁矿的回收率随水玻璃用量增加逐渐降低. 由图 4 可知,当 Pb(NO₃)₂ 用量为 80 mg/L 时,钛铁矿回收率最高,之后钛铁矿的回收率下降,过量的 Pb(NO₃)₂ 对钛铁矿的可浮性有抑制作用,对石英影响较小.

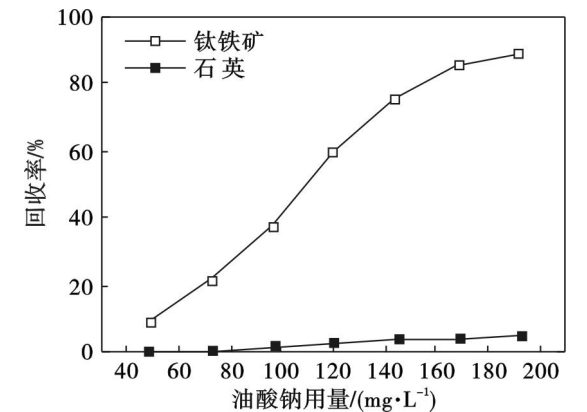


图 1 油酸钠用量对矿物可浮性的影响 (pH=6.0)
Fig. 1 Relationship between floatability and the dosage of sodium oleate

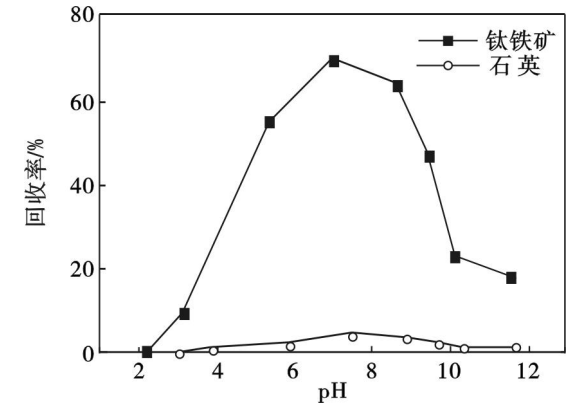


图 2 油酸钠体系中矿浆 pH 值对矿物可浮性的影响 (油酸钠用量 144 mg·L⁻¹)
Fig. 2 Relationship between floatability of minerals and pH value in sodium oleate flotation system

2.2 人工混合矿浮选试验

将钛铁矿和石英按 1:1 的质量比混合,每次浮选取 3 g 混合矿样. 考察 Pb(NO₃)₂, Na₂SiO₃ 和油酸钠用量对人工混合矿浮选分离效果的影响.

由图 5 可知,在油酸钠用量为 170 mg/L 时,钛铁矿的品位和回收率都较高;由图 6 可知,

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 和 Na_2SiO_3 用量对人工混合矿的回收率影响不大,但对品位却有较大的影响. 当 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 用量为 120 mg/L 时,品位和回收率达到最大值. 随着 Na_2SiO_3 用量的增加,精矿品位逐渐升高.

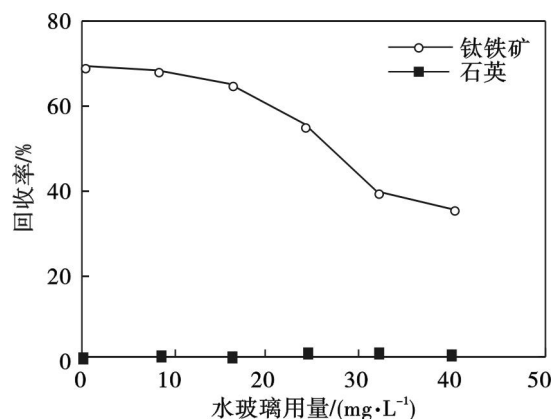


图 3 油酸钠体系中水玻璃用量对矿物可浮性的影响
Fig. 3 Relationship between floatability of minerals and the dosage of Na_2SiO_3 in sodium oleate flotation system

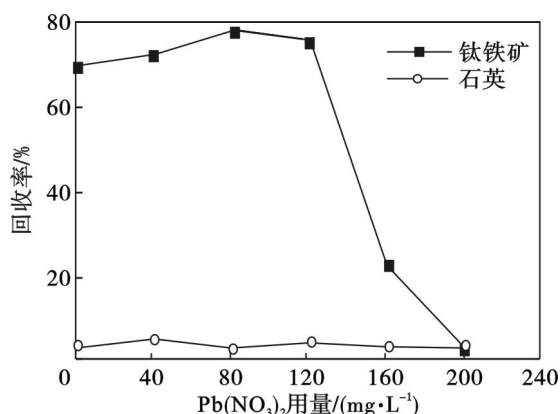


图 4 油酸钠体系中 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 用量对矿物可浮性的影响
Fig. 4 Relationships between floatability of minerals and the dosage of $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in sodium oleate flotation system

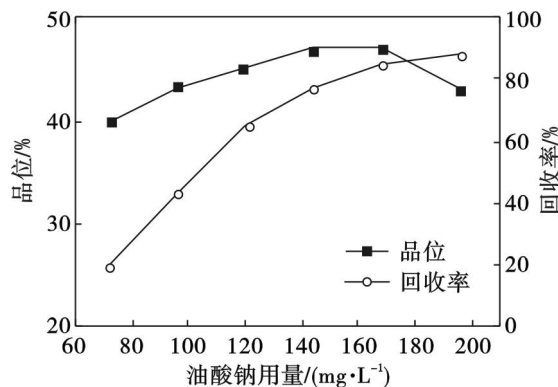


图 5 油酸钠用量对人工混合矿浮选时钛铁矿品位和回收率的影响
Fig. 5 The influence of dosage of sodium oleate on the grade and recovery of ilmenite in mix minerals flotation

Na_2SiO_3 在人工混合矿的浮选过程中有较强的分散作用,随着其用量的增加,精矿 TiO_2 品位显著增加. 随水玻璃用量的添加,矿浆中有大量的 H_2SiO_3 , HSiO_3^- 能吸附在石英表面使石英表面荷负电,另一方面水玻璃的添加使原来表面荷正电的钛铁矿表面带负电,减弱了异相凝聚的作用^[10-12],矿粒间由于静电斥力对于矿物浮选有很好的分散作用,进而有利于钛铁矿与石英的分离.

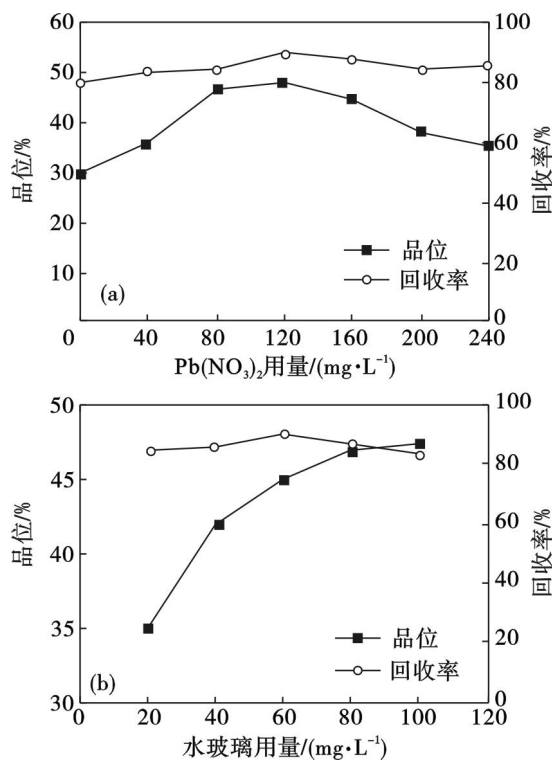


图 6 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 和 Na_2SiO_3 用量对人工混合矿浮选时钛铁矿品位和回收率的影响
Fig. 6 The influence of dosage of $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ and Na_2SiO_3 on the grade and recovery of ilmenite in mixed minerals flotation

由图 2 可知,钛铁矿浮选较好的矿浆 pH 范围为 $5 \sim 9.5$. 在钛铁矿的浮选 pH 值范围内, Pb^{2+} 离子可与水中的 OH^- 离子作用形成 $\text{Pb}(\text{OH})^+$, 使溶液中存在大量正电荷. 与此同时钛铁矿和石英表面荷负电,在静电力影响下, Pb^{2+} , $\text{Pb}(\text{OH})^+$ 在表面电荷相反的钛铁矿与石英表面吸附. 电荷吸附量方程如式(1)所示^[13]:

$$\Gamma_s = \sqrt{\frac{2RT\varepsilon_0\varepsilon_r n_s}{\tau F^2}} \times \left[\exp\left(\frac{-\tau F\Psi_s}{2RT}\right) - 1 \right]. \quad (1)$$

式中: Γ_s 为由于静电作用而吸附于矿物表面的铅离子数量; R 为气体常数; T 为矿浆温度; ε_r 为相对介电常数; ε_0 为真空介电常数; τ 为铅离子的电价; F 为法拉第常数; n_s 为单位体积溶液中的铅离子数; Ψ_s 为矿物表面双电层电势.

钛铁矿浮选试验条件下, R , T , ε_r , ε_0 , F , τ 和

n_s 均为常数. 式(1)可以简化为

$$\Gamma_s = a[\exp(-b\Psi_s) - 1] . \tag{2}$$

式中, a, b 为新的常数.

通过式(2)可知, 钛铁矿和石英的表面电势 Ψ_s 决定了因静电力而被吸附的 Pb^{2+} 的数量. 吸附 Pb^{2+} 的数量与电势 Ψ_s 的负指数成正比. 因此矿物表面电势越低则吸附溶液中的 Pb^{2+} 就越多. 如图 7 所示, 在浮选溶液中石英表面荷负电能力更强, 因此在静电吸附过程中其表面吸附铅离子数量大于钛铁矿表面吸附的数量. 在水溶液中石英表面荷有更强的负电. 因此由于静电作用而吸附于石英表面的 Pb^{2+} 数量大于吸附在钛铁矿表面 Pb^{2+} 的数量. 但试验研究^[13-15]发现, 分别在钛铁矿和石英的矿浆溶液中添加 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 测定矿物表面动电位, 钛铁矿表面增加的电势能大于石英表面增加的电势能, 在钛铁矿实际吸附过程中表面双电层内的 Pb^{2+} 数量远远大于石英矿物表面双电层的 Pb^{2+} 数量. 这是因为钛铁矿表面的双电层对 Pb^{2+} 有特性吸附, 所以 Pb^{2+} 在钛铁矿表面吸附不仅有静电吸附, 还有化学吸附. Pb^{2+} 的吸附增加了钛铁矿浮选中的表面活性, 强化油酸根离子对矿物表面的附着能力. 而 Pb^{2+} 以静电吸附的方式吸附在石英表面, 不足以促进油酸根在其表面附着. 因此如图 6 所示, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 对于人工混合矿的活化作用较明显.

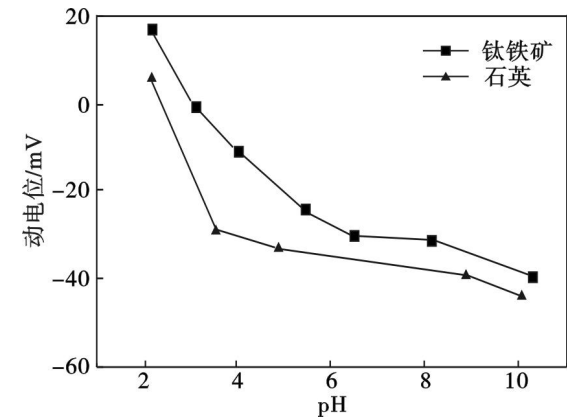


图 7 不同 pH 值下钛铁矿和石英的表面动电位
Fig. 7 The zeta potential of ilmenite and quartz under different pH value

2.3 海滨砂矿尾矿浮选分离试验

经过条件试验, 可以确定各种药剂的最佳用量分别为 H_2SO_4 900 g/t, 水玻璃 400 g/t, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 30 g/t, 油酸钠 450 g/t, 并确定浮选流程为一次粗选, 两次精选. 闭路流程见图 8, 结果见表 3, 可见闭路试验由原品位为 7.33% 的海滨砂矿尾矿, 得到品位为 39.55%, 回收率为

54.61% 的精矿, 实现了对海滨砂矿尾矿中钛的有效回收.

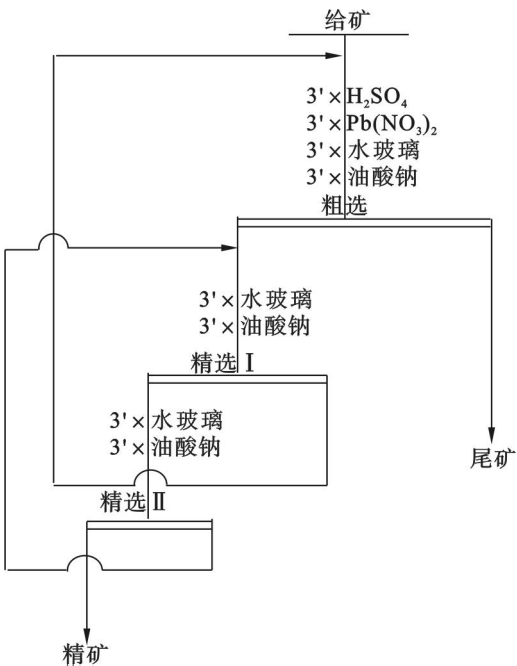


图 8 海滨砂矿尾矿浮选闭路流程
Fig. 8 The closed circuit flowsheet of ilmenite beach sands tailings flotation

表 3 海滨砂矿尾矿浮选闭路结果
Table 3 The result of ilmenite beach sands tailings flotation closed circuit

产品	产率/%	TiO ₂ 品位/%	钛回收率/%
精矿	10.12	39.55	54.61
尾矿	89.88	3.70	45.39
合计	100	7.33	100

3 结 论

- 1) 单矿物试验表明, 在油酸钠浮选体系下石英和钛铁矿可浮性有较大差异, 石英几乎不浮, 钛铁矿可浮性较好.
- 2) 人工混合矿试验表明, 在油酸钠浮选体系下, 以 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 和 Na_2SiO_3 为调整剂, 能对石英和钛铁矿进行有效分离, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 和 Na_2SiO_3 用量对钛铁矿的品位有着较大影响.
- 3) 钛铁矿浮选中加入 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 时, Pb^{2+} 在钛铁矿表面同时存在着静电吸附和化学吸附, Pb^{2+} 在石英表面为静电吸附, 因此钛铁矿表面双电层内的 Pb^{2+} 数量远远大于石英矿物表面双电层的 Pb^{2+} 数量. Pb^{2+} 通过对增加钛铁矿表面活性, 强化了油酸根离子在矿物表面的附着能力, 故 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 对钛铁矿具有活化作用.
- 4) 在适宜的药剂制度条件下, 广西北海地区

海滨砂矿尾矿经过一次粗选、两次精选可由品位为 7.33% 的原矿,得到 TiO_2 品位为 39.55%,回收率为 54.61% 的钛精矿,很好实现了对砂矿尾矿中钛铁矿的回收。

参考文献:

- [1] Liu X, Huang G, Li C, et al. Depressive effect of oxalic acid on titanite during ilmenite flotation [J]. *Minerals Engineering*, 2015, 79(8): 62–67.
- [2] Wang K. The use of titanium for medical application in the USA [J]. *Materials Science and Engineering*, 1996, 213(1/2): 134–137.
- [3] Mehdilo A, Irannajad M, Rezai B. Effect of crystal chemistry and surface properties on ilmenite flotation behavior [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2015, 137(4): 71–81.
- [4] Irannajad M, Mehdilo A, Nuri O S. Influence of microwave irradiation on ilmenite flotation behavior in the presence of different gangue minerals [J]. *Separation and Purification Technology*, 2014, 132(8): 401–412.
- [5] Wang Y M, Yuan Z F. Reductive kinetics of the reaction between a natural ilmenite and carbon [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2006, 81(3): 133–140.
- [6] Hu Z, Zhang Y. Problems and suggestions in the exploitation of beach placer [J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2011(4): 3–6.
- [7] 张国范, 朱阳戈, 冯其明, 等. 油酸钠对微细粒钛铁矿的捕收机理[J]. *中国有色金属学报*, 2009, 19(2): 372–377.
- (Zhang Guo-fan, Zhu Yang-ge, Feng Qi-ming, et al. Flotation mechanism of fine ilmenite by sodium oleate [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2009, 19(2): 372–377.)
- [8] Liu W, Zhang J, Wang W, et al. Flotation behaviors of ilmenite, titanite, and forsterite using sodium oleate as the collector [J]. *Minerals Engineering*, 2015, 72(3): 1–9.
- [9] Li C, Liang B, Guo L. Effect of mechanical activation on the dissolution of Panzhihua ilmenite [J]. *Minerals Engineering*, 2006, 19(14): 1430–1438.
- [10] Zhu Y, Zhang G, Feng Q, et al. Effect of surface dissolution on flotation separation of fine ilmenite from titanite [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, 21(5): 1149–1154.
- [11] Song Q, Tsai S C. Flotation of ilmenite using benzyl arsonic acid and acidified sodium silicate [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 1989, 26(1/2): 111–121.
- [12] 邓传宏, 马军二, 张国范, 等. 水玻璃在钛铁矿浮选中的作用[J]. *中国有色金属学报*, 2010, 20(3): 551–556.
- (Deng Chuan-hong, Ma Jun-er, Zhang Guo-fan, et al. Effect of water glass on floatation of ilmenite [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2010, 20(3): 551–556.
- [13] Fan X, Rowson N A. The effect of $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ on ilmenite flotation [J]. *Minerals Engineering*, 2000, 13(2): 205–215.
- [14] Bulatovic S, Wyslouzil D M. Process development for treatment of complex Perovskite ilmenite and rutile ores [J]. *Minerals Engineering*, 1999, 12(12): 1407–1417.
- [15] Mehdilo A, Irannajad M, Rezai B. Chemical and mineralogical composition of ilmenite; effects on physical and surface properties [J]. *Minerals Engineering*, 2015, 70(1): 64–76.

(上接第 411 页)

从表 2 可以看出,多基因遗传规划法的 MAPE 和 RMSPE 都比克立格法小,而 R 却比克立格法高,表明在矿石品位估计中多基因遗传规划法具有可行性。

4 结 语

当估计矿石品位时,为减少估计误差而提高估计精度,估计方法的选择是至关重要的。本文探讨在矿石品位估计中多基因遗传规划法的应用可能性。与克立格法的对比分析结果表明,多基因遗传规划法不但不需要对于品位空间分布的假设条件,而且可提高估计精度。

参考文献:

- [1] Shahbeik S, Afzal P, Moarefvand P, et al. Comparison between ordinary Kriging (OK) and inverse distance weighted (IDW) based on estimation error-case study: dardevey iron ore deposit, NE Iran [J]. *Arabian Journal of Geosciences*, 2014, 7: 3693–3704.
- [2] Oliver M A. The variogram and Kriging [C]// *Handbook of Applied Spatial Analysis: Software Tools, Methods and Applications*. Berlin: Springer-Verlag, 2010: 319–352.
- [3] 曾怀恩, 黄声享. 基于 Kriging 方法的空间数据插值研究 [J]. *测绘工程*, 2007, 16(5): 5–9.
- (Zeng Huai-en, Huang Sheng-xiang. Research on spatial data interpolation based on Kriging interpolation [J]. *Engineering of Surveying and Mapping*, 2007, 16(5): 5–9.)
- [4] 孙玉建. 地质统计学在固体矿产资源评价中的若干问题研究 [D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2008.
- (Sun Yu-jian. A study on several issues on application of geostatistics in solid mineral resources estimation [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2008.)
- [5] Kapageridis I K, Denby B. Ore grade estimation with modular neural network systems—a case study [C]// *Information Technologies in the Mineral Industry*. Rotterdam: Balkema AA, 1998: 52–60.
- [6] Koza J P. Genetic programming: on the programming of computers by means of natural selection [M]. Cambridge: MIT Press, 1992: 1–813.
- [7] 黄光球, 桂中岳. 确定矿体真实品位估计公式的遗传规划方法 [J]. *中国铝业*, 1997, 21(6): 10–15.
- (Huang Guang-qiu, Gui Zhong-yue. A genetic programming method to determine the formula of grade estimation [J]. *China Molybdenum Industry*, 1997, 21(6): 10–15.)
- [8] Searson D P, Leahy D E. GPTIPS: an open source genetic programming toolbox for multigene symbolic regression [C]// *Proceeding of the International Multiconference of Engineers and Computer Scientists*. Hong Kong: Newswood Limited, 2010: 77–80.
- [9] Garg A, Garg A, Tai K. A multi-genetic programming model for estimating stress-dependent soil water retention curves [J]. *Computational Geosciences*, 2014, 18(1): 45–56.
- [10] Gandomi A H, Alavi A M. A new multi-genetic programming approach to nonlinear system modeling. part I: materials and structural engineering problems [J]. *Neural Computing and Applications*, 2012, 21(1): 171–187.
- [11] Clark I. Regression revisited [J]. *Mathematical Geosciences*, 1983, 15(4): 517–536.