



从某磁选尾矿浮选回收钛铁矿工艺试验研究

纪振明, 赵 强, 张鹏羽, 杨 卓

(中冶长天国际工程有限责任公司, 湖南 长沙 410205)

摘要: 钛是一种重要的战略性稀有金属资源。我国钛资源储量丰富, 其主要以钛铁矿的形式赋存, 但随着禀赋较高的资源不断被开采, 矿石逐渐呈现品位低、多脉石矿物伴生的特点, 导致综合回收的难度较大。文章以某低品位难选钛铁矿弱磁作业后的尾矿为研究对象, 对其进行了浮选回收试验工艺试验研究。研究表明: 在以硫酸作为矿浆 pH 调整剂、水玻璃作为分散剂、硝酸铅为活化剂、MOH 为捕收剂, 在给矿含 TiO_2 13.10%、 TFe 10.25% 的情况下, 经一粗三精两扫的闭路流程选别, 可获得了 TiO_2 品位为 46.12%、含 TFe 33.03%、钛回收率 57.05% 的钛精矿, 选矿指标较好、钛精矿纯度较高, 实现了该难选钛铁矿资源的高效回收利用。

关键词: 钛铁矿; 浮选; 低品位; 难选; 高效回收

中图分类号: TD923

文献标识码: A

文章编号: 1673-8993(2024)08-0001-06

doi: 10.13402/j.gcjs.2024.08.097

Experimental study on the technology of magnetic separation tailings flotation recovery of ilmenite

Ji Zhenming, ZHAO Qiang, ZHANG Pengyu, YANG Zhuo

(Zhongye Changtian International Engineering Co., Ltd., Changsha 410205, Hunan, China)

Abstract: Titanium is an important strategic rare metal resource. China has abundant titanium resources, mainly in the form of ilmenite. However, with the continuous exploitation of resources with high endowments, the ore gradually presents the characteristics of low grade and multiple gangue minerals, which leads to the difficulty of comprehensive recovery. The flotation recovery process of the tailings of a low-grade refractory ilmenite after weak magnetic operation is studied. In the process of flotation, the sulfuric acid is used as the pH regulator for the slurry; the water glass is used as dispersant; the lead nitrate is applied as activator and MOH is used as collector. The closed circuit process of one roughing, three refining and two sweeping can obtain titanium concentrate with TiO_2 grade of 46.12%, TFe content of 33.03%, titanium recovery rate of 57.05%. The beneficiation index is good and the purity of the titanium concentrate is high, realizing the efficient recovery and utilization of the refractory ilmenite resources.

Key words: ilmenite; flotation; low grade; refractory; efficient recycling

钛是一种重要的战略性稀有金属资源, 因其具有密度轻、硬度大等特性广泛应用于航天、军事、化工等领域, 有着“太空金属”的美誉^[1-4]。我国钛资源储量丰富, 主要以钛铁矿的形式存在^[5], 但随着我国工业化进程的推进, 该类资源

的需求量不断增大, 禀赋较高的资源不断被开采, 矿石逐渐趋于品位低、多脉石矿物伴生^[6-8], 因此综合高效回收的难度较大。

某钛铁矿磁选尾中依然含有一定量的铁钛有价组分, 其中 TiO_2 质量分数为 13.10%、 TFe 质量

收稿日期: 2023-05-16

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2021YFC2902305)

作者简介: 纪振明(1985—), 男, 高级工程师, 从事选矿工艺、选矿工程方面的研究。

分数为 10.25%。该尾矿的工艺矿物学研究表明,矿石中的铁钛矿、钛磁铁矿等目的矿物与辉石、铁绿泥石、云母等具有弱磁性的脉石矿物伴生,探索试验表面,采用在弱磁或强磁选的方式无法进一步富集高品质钛精矿。与磁选方式不同,浮选是利用钛铁矿与脉石矿物表面性质差异实现二者的分离,有望实现钛铁矿的富集回收。

为此,本文从浮选药剂、工艺流程以及资源高效回收等角度出发,对该弱磁选后的尾矿进行了系统的浮选工艺试验研究,以期达到该类难选钛铁矿资源的高效回收利用。

1 试样性质及试验方法

1.1 试样性质

某钛铁矿试样化学多元素分析结果如表 1 所示,主要金属铁、钛的物相分析分别如表 2、3 所示。

由表 1 可见,该试样 TFe 质量分数为 15.23%、TiO₂ 质量分数为 5.03%、V₂O₅ 质量分数为 0.15%,铁钛钒质量分数均显著低于常规钒钛磁铁矿石,其中钒质量分数较低,可不考虑回收,因此试样中主要回收组分为铁矿物和钛矿物。由表 2 可得,该试样铁主要以脉石矿物形式赋存,部分以赤铁矿、褐铁矿形式赋存。由表 3 可知,与铁元素类似,钛元素以多种形式赋存,其中可回收有价矿物形式为钛磁铁矿与钛铁矿。

1.2 试剂及设备

试验用水为自来水,主要设备有 XMQ-240 ×

90 型球磨机, XFG、XFD 系列浮选机。浮选过程中以硫酸为 pH 调整剂,水玻璃为抑制剂,硝酸铅为钛铁矿活化剂,油酸、MOH (一种改性脂肪酸药剂代号)、苯乙烯膦酸为捕收剂^[9]。

1.3 试验方法

针对本次试样,对磨矿细度为 -0.038 mm 粒级质量分数为 48% 的磁选尾矿进行浮选试验,条件试验流程如图 1 所示。

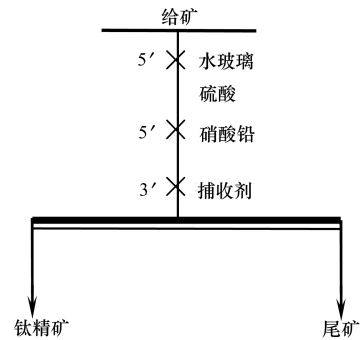


图 1 浮选流程

2 结果与讨论

2.1 浮选条件试验

2.1.1 捕收剂种类条件试验

钛铁矿浮选通常采用阴离子捕收剂^[10],通过阴离子捕收剂中亲固氧原子在钛铁矿表面铁、钛位点的选择性化学吸附,实现钛铁矿的疏水上浮及与脉石的分离^[11]。亲固基团种类对捕收剂选择性影响较大,因此试验考察了捕收剂种类对钛铁矿浮选效果的影响,试验固定捕收剂用量 600 g/t,

表 1 试样化学多元素分析结果(质量分数)

TFe	TiO ₂	Ni	Cu	S	V ₂ O ₅	Mn	Li ₂ O	%
15.23	5.03	0.014	0.076	0.066	0.15	0.083	0.002 3	
Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	CaO	MgO		
6.64	15.75	1.33	1.06	0.090	14.70	9.24		

表 2 铁元素化学物相分析结果(质量分数)

物相	赤褐铁矿中铁	硅酸铁中铁	钛磁铁矿中铁	钛铁矿中铁	碳酸铁中铁	总铁	%
质量分数	2.41	4.69	6.69	0.7	0.63	15.12	
占比	15.94	31.02	44.25	4.63	4.17	100.00	

表 3 钛元素化学物相分析结果(质量分数)

物相	金红石中钛	钛磁铁矿中钛	钛铁矿中钛	榍石中钛	总二氧化钛	%
质量分数	0.42	1.82	0.70	2.08	5.02	
占比	8.37	36.25	13.94	41.43	100.00	

抑制剂水玻璃 500 g/t, pH 调整剂硫酸 1 600 g/t, 活化剂硝酸铅 150 g/t, 试验结果如表 4 所示。

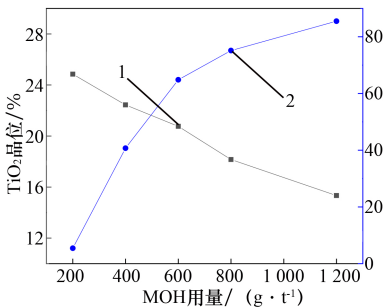
表 4 捕收剂种类试验结果(质量分数) %

捕收剂种类	产率	TiO ₂ 品位	TiO ₂ 回收率
油酸	57.77	17.36	76.57
苯乙烯膦酸	37.32	19.97	56.90
MOH	42.10	21.06	67.69
油酸 + MOH(1:1)	47.28	19.17	69.20

由表 4 可知:油酸捕收能力最强,但其选择性较低,获得的精矿品位最低;捕收剂苯乙烯膦酸选择性高于油酸,但其捕收能力较差,且其选择性亦低于 MOH;在所有单一捕收剂中,MOH 对钛铁矿的选择性与捕收能力均较好,其在获得品位相对较高的钛精矿的同时,钛回收率亦较高;考察了油酸与 MOH 组合使用时的协同效果,发现两者组合使用后并未显著提高钛精矿品位。因此,确定最佳捕收剂种类为 MOH。

2.1.2 捕收剂用量条件试验

捕收剂用量过低,表面呈不规则状的钛铁矿难以与药剂作用,用量过高容易使石英等性质相近脉石矿物上浮。试验以 MOH 为捕收剂,考察捕收剂用量对钛浮选指标的影响。试验固定水玻璃 500 g/t, pH 硫酸 1 600 g/t, 硝酸铅 200 g/t, 试验结果如图 2 所示。



1—TiO₂ 品位; 2—TiO₂ 回收率。

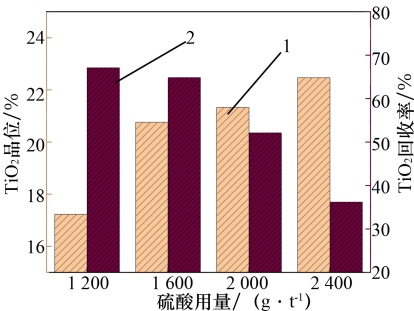
图 2 捕收剂用量对浮选指标的影响

由图 2 可知,随着浮选作业捕收剂用量的升高,钛精矿产率逐步升高、钛回收率快速上升,但捕收剂用量过高亦导致大量含铁脉石矿物进入泡沫产品,影响钛精矿品位,致使 TiO₂ 回收率大幅降低。因此,综合兼顾钛精矿 TiO₂ 品位与回收率的指标,确定捕收剂用量 600 g/t 时效果最佳。

2.1.3 硫酸用量条件试验

钛浮选普遍采用硫酸作为 pH 调整剂^[12],一

方面硫酸具有溶蚀性,可使含钛矿物表面的 Fe³⁺ 质点暴露,进而有利于捕收剂的吸附;另一方面硫酸的氧化性可使含钛矿物表面 Fe²⁺ 转化成 Fe³⁺, 提高捕收剂吸附位点的作用强度和断裂键不饱和度,增大捕收剂吸附效果^[13]。试验固定捕收剂 MOH 用量 600 g/t, 水玻璃 500 g/t, 活化剂硝酸铅 200 g/t, 考察了硫酸用量对钛铁矿浮选回收效果的影响,试验结果如图 3 所示。



1—TiO₂ 品位; 2—TiO₂ 回收率。

图 3 硫酸用量对浮选指标的影响

由图 3 可见,硫酸用量(矿浆 pH)对钛铁矿浮选富集回收效果显著,在低用量条件下,捕收剂选择性较差,这与钛铁矿和脉石矿物表面性质差异较小有关,大量脉石矿物与钛铁矿一起在泡沫表面矿化,致使钛回收率略高而富集比较差;随着硫酸用量的升高,钛精矿品位先快速上升后保持平稳,表明在一定范围内降低矿浆 pH 有利于钛铁矿表面铁钛位点转化,提高钛铁矿与脉石矿物可浮性差异,但当硫酸用量超过 1 600 g/t 时,钛精矿中 TiO₂ 回收率大幅降低,因此最佳硫酸用量为 1 600 g/t。

2.1.4 硝酸铅用量条件试验

硝酸铅是钛铁矿常见活化剂,通常添加适量硝酸铅可选择性吸附于钛铁矿矿物表面,提高钛铁矿浮选富集效果^[14],因此试验考察了硝酸铅用量对钛铁矿浮选富集效果的影响。试验固定捕收剂 MOH 用量 600 g/t, 抑制剂水玻璃 500 g/t, pH 调整剂硫酸 1 600 g/t, 试验结果如图 4 所示。

由图 4 可见,硝酸铅对钛铁矿浮选回收效果影响显著,在不添加硝酸铅的情况下,钛铁矿精矿富集效果较差,精矿 TiO₂ 品位较低,仅为 19.21%,添加硝酸铅后精矿 TiO₂ 品位快速上升,但 TiO₂ 回收率呈逐渐降低趋势,这与硝酸铅选择性吸附钛铁

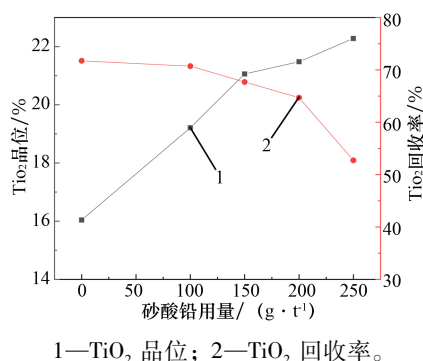


图 4 硝酸铅用量对浮选指标的影响

矿表面且改变矿浆黏度使泡沫薄化有关,即硝酸铅用量不宜过高。综合考虑硝酸铅用量为 150 g/t 时效果最佳。

2.1.5 矿浆温度条件试验

矿浆温度不仅影响浮选药剂的溶解度和在矿浆中的弥散程度,同时影响捕收剂与含钛矿物的作用效果,因此试验考察了矿浆温度对钛铁矿浮选效果的影响,并确定最佳浮选矿浆温度。试验固定捕收剂用量 600 g/t,抑制剂水玻璃 500 g/t, pH 调整剂硫酸 1 600 g/t,活化剂硝酸铅 150 g/t,试验结果如图 5 所示。

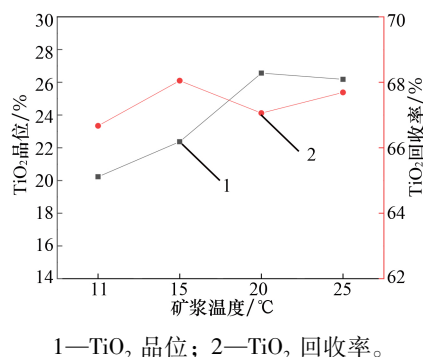


图 5 矿浆温度对浮选指标的影响

由图 5 可见,矿浆温度对钛铁矿回收率影响相对较小,但对钛精矿品位影响显著,这与温度较高时浮选药剂活性剂弥散性均显著升高有关,进而提高了捕收剂的选择性,当浮选矿浆温度超过一定值时,继续升高矿浆温度,此时钛精矿品位变化已不明显,因此确定最佳浮选矿浆温度为不低于 20 °C。

2.1.6 精选条件试验

在钛粗选条件试验的基础上进行钛精选条件试验,考察了不同的精选条件对钛铁矿浮选指标的影响,试验流程如图 6 所示,试验结果如表 5 所示。

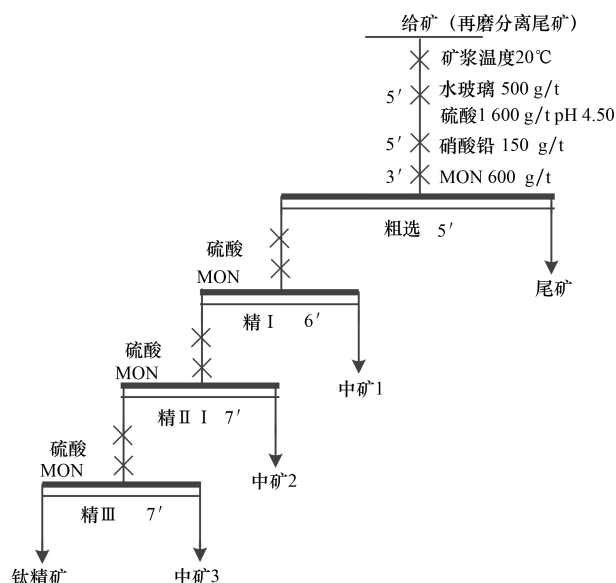


图 6 精选条件试验流程

由表 5 可见,当采用方案一进行精选时,由于精一作业仅添加硫酸,大幅降低了矿浆 pH,导致大量钛铁矿表面脱药沉槽,获得的钛精矿品位和回收率较低。采用方案二进行精选时,钛精矿品位与回收率均获得显著提升,但钛精矿品位仍未达到合格精矿品位要求。当采用方案三精选时,进一步提高了矿浆酸度与捕收剂用量,此时精矿含 TiO_2 为 47.32%、 TiO_2 回收率 42.70%,获得了达到合格精矿品位要求的钛精矿。因此最终确定精选作业采用方案三。

2.2 闭路流程试验

在详细的条件试验和精选试验基础上进行了闭路流程试验,试验流程如图 7 所示,试验结果如表 6 所示。

由表 6 可见,针对钛铁矿,以硫酸做矿浆 pH 调整剂,以水玻璃为分散剂、以硝酸铅为活化剂、以 MOH 为捕收剂,在给矿含 TiO_2 13.10%、 TFe 10.25% 的情况下,经一粗三精两扫的闭路流程,获得了 TiO_2 品位 46.12%、含 TFe 33.03%、钛回收率 57.05% 的钛精矿。

2.3 钛精矿产品考察

对钛精矿进行了镜下观察,钛精矿显微镜下照片及嵌布状态如图 8 所示。由图 8 可得,钛精矿纯度较高,主要由钛铁矿组成,钛铁矿整体单体解离效果较好,部分颗粒边缘与钛磁铁矿、云母、榍石、赤铁矿、钙铁榴石连生。

表 5 精选条件试验结果(质量分数)

方案	精选条件/(g·t ⁻¹)	产品	产率/%	TiO ₂ 品位%	TiO ₂ 回收率%
方案一	精一:硫酸 100 精二:空白	钛精矿	13.94	36.88	39.27
		中矿 1	14.48	15.44	17.06
		中矿 2	4.65	30.23	10.73
		尾矿	66.93	6.45	32.94
		给矿	100.00	13.10	100.00
方案二	精一:硫酸 60 MOH 200 精二:硫酸 40 MOH 100 精三:空白	钛精矿	12.62	42.83	41.26
		中矿 1	10.76	10.47	8.60
		中矿 2	6.51	14.81	7.36
		中矿 3	3.85	30.35	8.92
		尾矿	66.27	6.69	33.86
		给矿	100.00	13.10	100.00
方案三	精一:硫酸 100 MOH 300 精二:空白 精三:硫酸 50 MOH 100	钛精矿	11.82	47.32	42.70
		中矿 1	13.68	9.35	9.77
		中矿 2	4.65	16.65	5.91
		中矿 3	3.32	31.18	7.90
		尾矿	66.53	6.64	33.72
		给矿	100.00	13.10	100.00

表 6 闭路流程试验结果(质量分数) %

产品	产率	品位		回收率	
		TFe	TiO ₂	TFe	TiO ₂
钛精矿	16.20	33.03	46.12	52.21	57.05
尾矿	83.80	5.85	6.71	47.79	42.95
给矿	100.00	10.25	13.10	100.00	100.00

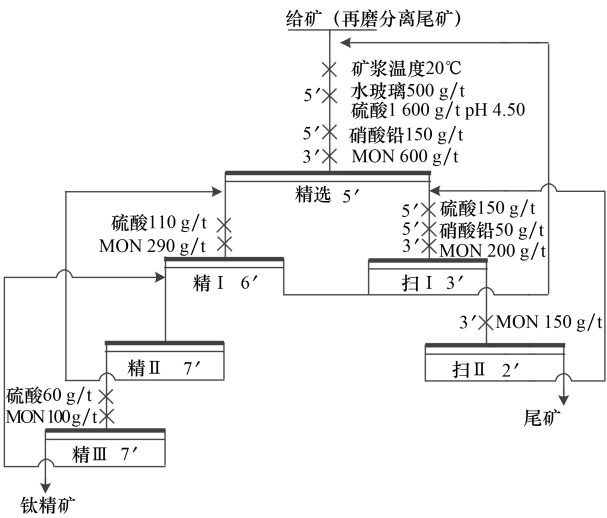


图 7 闭路试验流程

2.4 选矿回水利用试验

为验证钛浮选作业回水对钛浮选指标的影响，基于最佳粗选作业条件开展了废水回用试验，回水回用试验流程如图 9 所示，试验结果如表 7 所示。

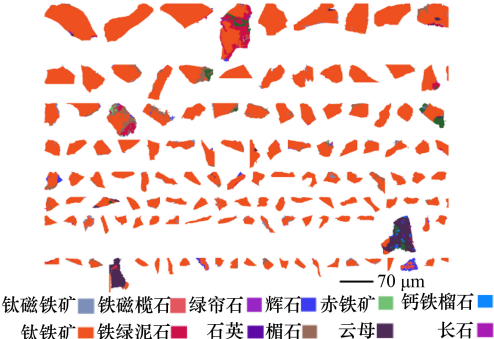
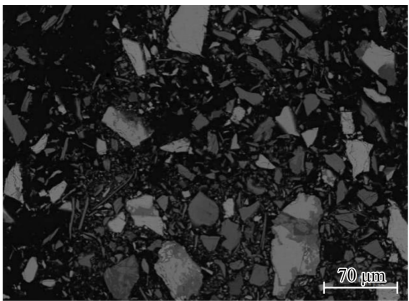


图 8 钛精矿电子显微镜下照片与嵌布特征

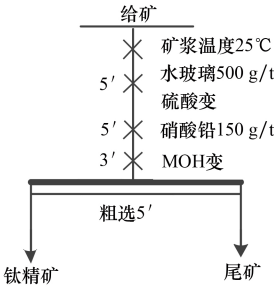


图 9 回水回用试验流程

表 7 回水回用试验结果

试验条件	产品	产率	品位		回收率	
			TFe	TiO ₂	TFe	TiO ₂
清水	钛精矿	33.86	20.11	26.18	66.45	67.69
硫酸 1 600 g/t、pH 4.50	尾矿	66.14	5.20	6.40	33.55	32.31
MOH 600 g/t	给矿	100.00	10.25	13.10	100.00	100.00
回水比例 50%	钛精矿	36.48	18.11	24.08	64.46	67.05
硫酸 1 600 g/t、pH 4.30	尾矿	63.52	5.73	6.80	35.54	32.95
MOH 600 g/t	给矿	100.00	10.25	13.10	100.00	100.00
回水比例 100%	钛精矿	34.47	19.44	24.79	65.38	65.24
硫酸 1 600 g/t、pH 4.10	尾矿	65.53	5.42	6.95	34.62	34.76
MOH 600 g/t	给矿	100.00	10.25	13.10	100.00	100.00
回水比例 100%	钛精矿	33.27	20.69	26.32	67.15	66.84
硫酸 1 400 g/t、pH 4.46	尾矿	66.73	5.05	6.51	32.85	33.16
MOH 530 g/t	给矿	100.00	10.25	13.10	100.00	100.00

由表 7 可知：相较于清水，在相同药剂用量情况下，采用回水后浮选指标发生了一定变化，这与回水中含有残余的硫酸及浮选药剂有关。浮选指标变化具体表现：随着回水比例的升高，矿浆酸度降低，不利于钛铁矿的浮选回收，但回收中残留的捕收剂提高了精矿产率，即致使部分脉石矿物进入泡沫中，最终钛精矿品位与回收率均略有降低。因此，在实际生产中废水回用的条件下，可考虑适当降低捕收剂的用量。

3 结 语

基于某低品位难选钛铁矿石，考察了浮选工艺对弱磁尾矿中钛铁矿的回收效果。结果表明，以硫酸做矿浆 pH 调整剂、水玻璃为分散剂、硝酸铅为活化剂、MOH 为捕收剂，在给矿含 TiO₂ 13.10%、TFe 10.25% 的情况下，经一粗三精两扫的闭路流程，获得了 TiO₂ 品位为 46.12%、含 TFe 33.03%、钛回收率为 57.05% 的钛精矿，选矿指标较好、钛精矿纯度较高，实现了该难选钛铁矿资源的回收利用。

参考文献：

[1] 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.

[2] 姜文杰. 攀枝花某低品位钒钛磁铁矿选矿试验研究[J]. 矿冶,2023,32(2):34-40.

[3] 虞力,孟庆有,袁致涛,等. 基于高强度调浆的钛铁矿浮选研究[J]. 东北大学学报(自然科学版),2023,

44(4):573-580.

[4] 杨道广. 低品位钛铁矿选矿工艺研究[J]. 钢铁钒钛,2022,43(3):111-117.

[5] 邓建,杨耀辉,王洪彬,等. 攀西某选铁尾矿中钛铁矿浮选药剂优化试验研究[J]. 钢铁钒钛,2022,43(3):77-83.

[6] 杨慧,王振,SAFAROV S,等. 绿泥石新型抑制剂 PSSNa 在钛铁矿浮选中的作用机理研究[J]. 现代矿业,2022,38(7):110-114.

[7] 谭世国,樊学赛,蒋仁东,等. 攀西某选厂选钛浮选动力学特性研究[J]. 钢铁钒钛,2022,43(2):21-24.

[8] 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.

[9] 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.

[10] 李维斯,陈攀,杨耀辉,等. 新型捕收剂 TZ-1 浮选微细粒钛铁矿实验研究[J]. 矿产综合利用,2022,234(2):86-91.

[11] 李海兰,周倩,安奇强,等. 新型阴离子捕收剂浮选钛铁矿试验研究[J]. 矿业研究与开发,2021,41(3):98-101.

[12] 胡厚勤,罗荣飞,吴雪红. 钛铁矿浮选精矿选矿提质试验研究[J]. 矿冶,2022,31(04):19-24.

[13] 杜雨生,马龙秋,孟庆有,等. 四川攀西某难选钛铁矿重选精矿浮选试验研究[J]. 金属矿山,2019,514(4):82-87.

[14] 邓陈雄,姚金,印万忠,等. 钛铁矿海滨砂矿尾矿的浮选试验研究[J]. 东北大学学报(自然科学版),2016,37(3):416-420.