

油酸与苯甲羟肟酸对钛铁矿浮选作用的差异

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

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

摘要:从钛铁矿界面性质研究出发,通过单矿物浮选试验、捕收剂吸附量、接触角及 ζ 电位测定,对比研究了油酸、苯甲羟肟酸对钛铁矿浮选作用的差异。认为油酸、苯甲羟肟酸在矿浆中均与钛铁矿表面发生了物理吸附和化学吸附,但主要以化学吸附为主。且苯甲羟肟酸对钛铁矿的浮选性能优于油酸,为新型钛铁矿捕收剂的研发奠定了理论基础。

关键词:钛铁矿; 浮选; 油酸; 苯甲羟肟酸

中图分类号: TF823, TD923

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2023)05-0023-05

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2023.05.004

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听
语
音
与
作
者
互
动
聊
科
研

Differences between oleic acid and benzohydroxamic acid in flotation performance of ilmenite

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

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

Abstract: Starting from the study of interface properties of ilmenite, the single mineral flotation test, collector adsorption capacity, contact angle, and ζ potential measurement were conducted to study the mechanism of oleic acid and benzohydroxamic acid on the flotation of ilmenite. Oleic acid and benzohydroxamic acid underwent physical and chemical adsorption on the surface of ilmenite in the slurry, mainly through chemical adsorption. The difference in the flotation performance of oleic acid and benzohydroxamic acid on ilmenite was explained. Benzohydroxamic acid shows better flotation performance for ilmenite than oleic acid, laying a theoretical foundation for the research and development of new ilmenite collectors.

Key words: ilmenite, flotation, oleic acid, benzohydroxamic acid

0 引言

随着经济发展和科技进步,作为“战略金属”的

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、化工等国民经济各个领域。自然界中钛资源主要以钛铁矿和金红石形式

收稿日期: 2023-08-07

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年出生,女,浙江诸暨人,矿物加工工程师,主要从事浮选工艺及选矿装备研究, E-mail: mimiyyzj@163.com; *通讯作者: 谢宝华, 1989年出生,男,江西瑞金人,矿物加工工程师,主要从事矿物加工及资源综合利用研究, E-mail: xie19890411@qq.com。

存在,其中钛铁矿是最主要的含钛矿物之一,全球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,钛铁矿化学成分为 FeTiO_3 , 含 TiO_2 52.66%, 是提取钛和二氧化钛最主要的矿物原料^[1-4]。

钛铁矿比重大,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。浮选是利用矿物表面物理化学性质的差异来选分矿石的一种方法,也是回收钛铁矿的有效手段,其中浮选用捕收剂起着关键作用。目前对钛铁矿浮选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。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。

油酸(Oleic Acid, OA)化学式为 $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$, 是一种不饱和 Omega-9 脂肪酸,其中浮选用油酸钠由油酸加 NaOH 皂化制得,是由憎水基和亲水基两部分构成的化合物,有优良的乳化力、渗透力和去污力,在温水中有良好溶解性,常用作阴离子型表面活性剂,矿业方面广泛应用于氧化矿物的浮选,对钛铁矿具有良好的捕收性能。

苯甲羟肟酸(Benzohydroxamic Acid, BHA)结构通式为 $\text{RC}(\text{O})\text{NHOH}$, 是由苯甲酸甲酯与盐酸羟胺反应得到。在水溶液中由于羟基氢与肟基氢能产生氢离子,因此 BHA 的水溶液具有弱酸性。研究表明, BHA 可以浮选锡石、黑白钨矿、钛铁矿等金属氧化矿^[5-6], 但关于 OA 及 BHA 与钛铁矿的作用机理研究较少。笔者从钛铁矿界面性质研究出发,通过单矿物浮选、捕收剂吸附量、电位及接触角测定对比分析了 OA 及 BHA 对钛铁矿浮选性能影响的差异,对新型捕收剂研发及应用有指导意义。

1 矿物样品及试剂

1.1 矿物样品及试剂

制备钛铁矿单矿物的原矿样为攀钢集团矿业公司密地选钛厂微矿浮选钛精矿,经显微镜下人工挑选得到钛铁矿单矿物。采用 X 衍射分析及显微镜检测,发现单矿物中含有少量的榍石、钛磁铁矿和辉石,扫描图像如图 1 所示,其纯度约为 98.37%,多元素分析见表 1。

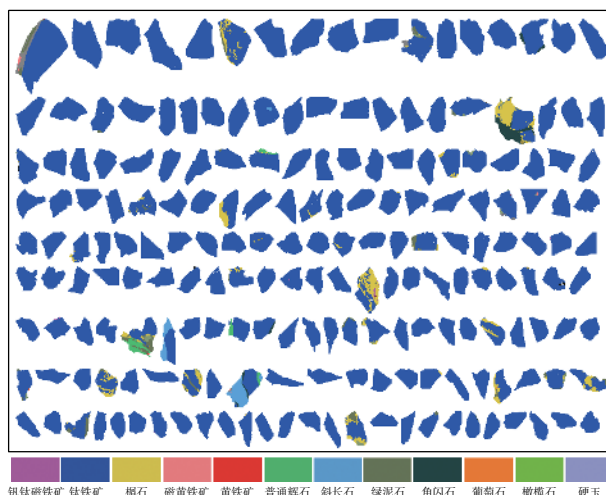


图 1 钛铁矿 MLA 扫描图像

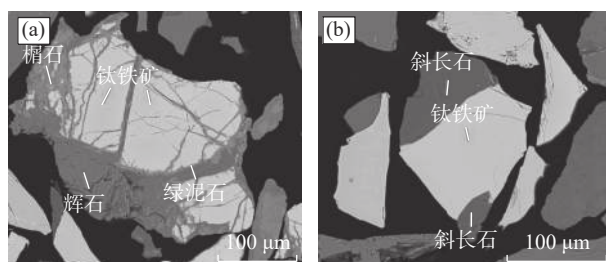
Fig. 1 MLA scanning images of ilmenite

表 1 钛铁矿的主要化学成分

Table 1 Main chemical composition of ilmenite %

TiO_2	Fe_2O_3	FeO	MgO	MnO	Al_2O_3	CaO	SiO_2
51.8	5.82	35.94	4.77	0.13	0.44	0.25	0.85

造成单矿物纯度达不到 100% 的主要原因是一部分钛铁矿 (Ilmenite) 与榍石 (Titanite)、绿泥石 (Chlorite)、普通辉石 (Augite) 连生,其颗粒缝隙可见充填网脉状榍石、绿泥石(见图 2(a)),钛铁矿与斜长石 (Plagioclase) 连生(如图 2(b))。



(a) 钛铁矿被榍石、绿泥石充填; (b) 钛铁矿与斜长石连生

图 2 钛铁矿扫描电镜 BSE 图像

Fig. 2 BSE images of ilmenite sample

1.2 试验方法

1.2.1 单矿物浮选

单矿物浮选试验采用 XFG-76 型挂槽浮选机,主轴转速为 2 000 r/min,容量为 40 mL。矿样采用 $-74\ \mu\text{m}$ 钛铁矿。

为确定浮选的最佳 pH 值,单矿物浮选试验每次取钛铁矿 4 g,加适量去离子水至设定液面,充分搅拌使其分散,用 NaOH 和 H_2SO_4 调节浮选矿浆 pH 值。然后加入一定量油酸或苯甲羟肟酸,再搅拌 3 min。充气,刮泡。对泡沫和尾矿进行烘干,称

重,计算钛铁矿回收率。

其次,在最佳 pH 下,开展了浮选药剂用量试验,捕收剂 OA 与 BHA 浓度范围选择 100 ~ 350 mg/L。

1.2.2 吸附量测定

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 78HW-3 恒温磁力搅拌器上搅拌 2 min,用 NaOH 和 H_2SO_4 调节 pH 值,加入 OA 或 BHA 搅拌 3 min 后,将离心管置于 GL-20G-II 型冷冻离心机中高速离心,离心后取离心管上清液进行红外光谱测定。测定使用傅里叶变换红外光谱仪 (Nicolet Is 50),在 $500 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 范围记录 FT-IR 光谱,表征捕收剂与矿物质之间的相互作用。

1.2.3 Zeta 电位测定

采用玛瑙研磨将矿样磨细,通过筛分最终得到小于 $4\text{ }\mu\text{m}$ 的试验矿样,每次试验取 25 mg 置于烧杯中,加入 40 mL 去离子水,按单矿物浮选试验最佳条件加药调浆,用磁力搅拌器搅拌 5 min 后取样在 Zeta Plus 型 Zeta 分析仪上进行矿物表面 ζ 电位测量。共 11 组试验,每个试验测量 3 次,取平均值。

1.2.4 接触角测定

采用 CA200 自动型光学接触角测量仪测定 OA、BHA 分别与钛铁矿作用前后的接触角的变化,通过计算机软件模拟得出接触角近似数值。

2 试验结果与讨论

2.1 pH 值对 OA、BHA 回收钛铁矿的影响

当捕收剂 OA、BHA 用量都在 200 mg/L 时,进行不同 pH 值下钛铁矿浮选试验,研究 pH 值对钛铁矿浮选的影响,寻找最佳 pH 值,结果如图 3 所示。试验结果显示,当 pH 值小于 5 时,随着 pH 值逐渐增大,OA、BHA 对钛铁矿回收率逐渐增大;当 pH 值大于 5 时,随着 pH 值逐渐增大,OA、BHA 对钛铁矿回收率逐渐减小,根据试验数据确定最佳 pH 值为 5.0。结果表明,相同 pH 条件下,BHA 浮选钛铁矿略优于 OA。

2.2 捕收剂用量对钛铁矿可浮性的影响

将 OA 和 BHA 浮选溶液 pH 值控制在 5.0,在不同捕收剂浓度条件下进行捕收剂用量浮选试验,结果如图 4 所示。由图 4 可知,捕收剂 OA 与 BHA 浓度为 100 ~ 200 mg/L 时,随着捕收剂浓度增大,钛铁矿回收率迅速增大,当捕收剂浓度在 200 ~ 250 mg/L 时,出现相对较为平缓的曲线,但是

当捕收剂浓度大于 250 mg/L 后,随着捕收剂浓度增大,钛铁矿回收率开始下降。综合考虑回收率和药剂用量,确定 OA 和 BHA 最佳用量为 200 mg/L,回收率分别达 84.33% 和 87.56%。结果表明,BHA 在相同捕收剂用量下,浮选钛精矿回收率高于 OA。

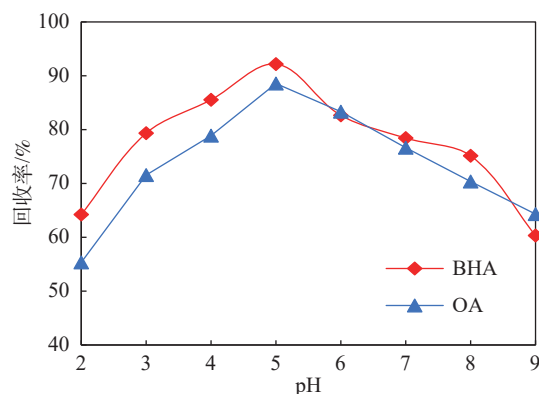


图 3 pH 值对钛铁矿回收率的影响
Fig. 3 Effect of pH value on ilmenite recovery

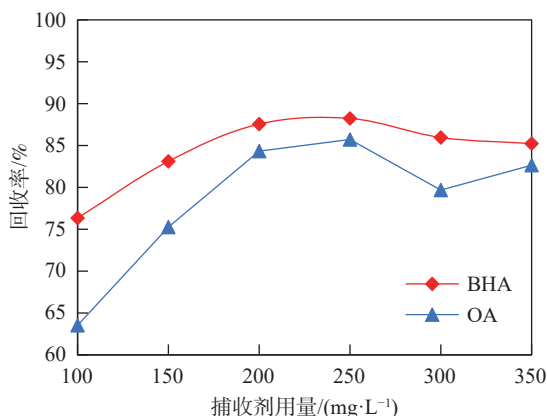


图 4 捕收剂浓度对回收率的影响
Fig. 4 Effect of collector concentration on recovery

3 作用机理

3.1 捕收剂与钛铁矿作用前后红外光谱对比分析

捕收剂 OA、BHA 与钛铁矿作用前后红外光谱如图 5 所示。由图 5 可知,经 BHA 捕收剂作用后,钛铁矿的红外光谱发生明显变化,出现新的吸收峰。在钛铁矿与 BHA 作用后的红外光谱中, $1\,644\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为苯环的特征, $1\,753\text{ cm}^{-1}$ 处的峰为 C=O 伸缩振动吸收峰, $3\,478\text{ cm}^{-1}$ 处的峰是 BHA 中 N-H 的伸缩振动吸收峰。在水中, BHA 捕收剂在钛铁矿表面发生了化学吸附,与 Ti^{4+} 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稳定^[1,7-9],羟基疏水,从而使钛铁矿上浮,作用过程中以化学吸附为主,同时也存在物理吸附。

而钛铁矿与 OA 反应后,在 $2\,928\text{ cm}^{-1}$ 和

2851 cm^{-1} 分别出现了油酸钠中饱和烃 CH_2 的反对称和对称伸缩振动峰, 在 1639 、 1512 、 1403 cm^{-1} 处出现新特征峰, 油酸钠-COOH 中的氧原子与钛铁矿表面的 Ti^{3+} 或 Fe^{2+} 形成化学键, 从而化学吸附在矿物表面^[10]。

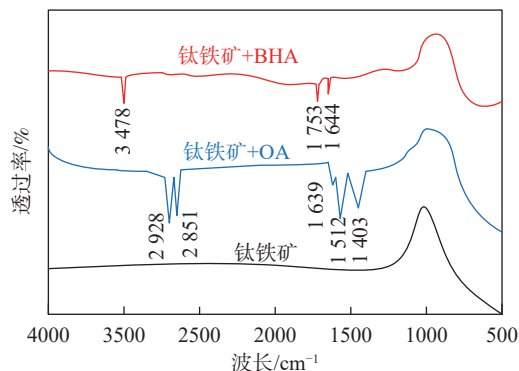


图5 钛铁矿与捕收剂作用前后的红外光谱

Fig. 5 IR spectra of ilmenite before and after interaction with collectors

3.2 捕收剂与钛铁矿作用的 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^[11]。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 OA、BHA 吸附之后的动电位变化如图6所示。

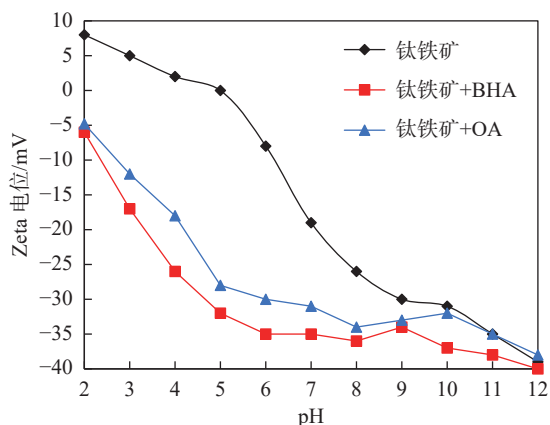


图6 捕收剂与钛铁矿作用前后的电位

Fig. 6 Potential of samples before and after the interaction between collector and ilmenite

在弱酸性和弱碱性环境中钛铁矿表面活跃离子主要为钛、铁离子。加入 OA 与 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, 捕收剂的加入使钛铁矿

表面 ζ 电位向负移动, 从移动距离可以说明 BHA 相较于 OA 在钛铁矿表面的吸附量增多, 容易捕收钛铁矿^[12]。从图6可以看出, 在整个试验 pH 范围内, 钛铁矿在较强酸性水溶液中显示正电, 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 Ti^{4+} 、 $\text{Ti}(\text{OH})^{3+}$ 、 $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$ 、 $\text{Ti}(\text{OH})^{3+}$ 和 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 等离子使溶液带正电; 在等电点附近, 钛铁矿表面吸附 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})^+$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ 等离子使溶液不显示电性; 碱性溶液中钛铁矿表面吸附 TiO_3^{2-} 、 $\text{Fe}(\text{OH})^{3-}$ 等离子使溶液带负电。

3.3 捕收剂对钛铁矿接触角的影响

加入表面活性物质, 使分散于水中的矿物颗粒包裹在表面活性剂胶束中, 提高矿物表面的疏水性可以使矿物更倾向于与表面活性剂结合, 更容易被包裹。采用接触角测量仪测定油酸、苯甲羟肟酸分别与钛铁矿作用前后的接触角, 用以说明油酸、苯甲羟肟酸与钛铁矿作用前后疏水性强弱, 结果如图7所示, 图中所注释的角度越大, 则固体表面越是亲水性的, 即液体较易润湿固体, 表示润湿性越好; 注释角度越小, 则固体表面越是疏水性的, 即液体不容易润湿固体, 容易在表面上移动。结果表明, 没有加入捕收剂时、加入油酸时和加入苯甲羟肟酸时钛铁矿的接触角分别为 130° 、 84° 和 66° , 可以看出油酸和苯甲羟肟酸与钛铁矿作用后, 所测的角度逐渐减小, 疏水性增强, 说明苯甲羟肟酸与钛铁矿作用后疏水性更强, 更有利于浮选, 这与前面浮选试验结果一致。

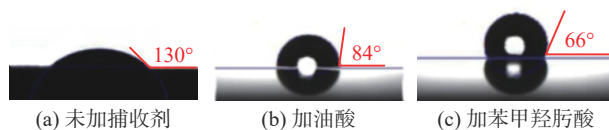


图7 不同条件下钛铁矿的接触角

Fig. 7 Contact angles of ilmenite under different conditions

4 结论

1) 当矿浆 pH 值为 5.0, 浓度为 200 mg/L 时, 捕收剂油酸和苯甲羟肟酸具有良好的技术经济性, 钛铁矿的回收率分别达到 84.33% 和 87.56%。

2) 通过红外光谱测定可以说明油酸、苯甲羟肟酸在矿浆中均与钛铁矿表面发生了物理吸附和化学吸附, 以化学吸附为主, 油酸与苯甲羟肟酸分别在钛铁矿表面与 Ti^{4+} 发生络合作用形成三元、四元或五元螯合环化合物。

3)油酸、苯甲羟肟酸分别与钛铁矿作用后其表面 ζ 电位向负移动,相较于油酸,苯甲羟肟酸移动幅度更大,说明其在钛铁矿表面的吸附量更多,更容易捕收钛铁矿。

4)油酸和苯甲羟肟酸与单矿物钛铁矿分别作用后矿物表面疏水性增强,有利于钛铁矿浮选,且苯甲羟肟酸的疏水性能优于油酸。

综上所述,通过单矿物对比试验阐明了油酸和苯甲羟肟酸与钛铁矿作用后浮选性能的差异:苯甲羟肟酸与钛铁矿作用后捕收效果明显,疏水性增加,更有利于钛铁矿的浮选,新型钛铁矿捕收剂的研发主要以增加碳链长度或改变疏水基结构为主,对于新型捕收剂的研发具有指导意义,为研发新型药剂奠定了理论基础。

参考文献

- [1] Yang Zhaojun, Wang Fengyu, Zhong Senlin, *et al.* Flotation mechanism of ilmenite with benzohydroxamic acid[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2022, 43(4): 24–27.
(杨招君,王丰雨,钟森林,等.苯甲羟肟酸浮选钛铁矿的作用机理[J].*钢铁钒钛*, 2022, 43(4): 24–27.)
- [2] 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.)
- [3] 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.)
- [4] 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.)
- [5] 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.苯甲羟肟酸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.)
- [6] 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.)
- [7] Xu Caili, Chi Ru'an, Lü 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.)
- [8] 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.)
- [9] 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.)
- [10] Cui Zhenhong. Research on the collection performance of flotation collectors for low grade titanomagnetite[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2011.
(崔振红.低品位钛磁铁矿的浮选捕收剂捕收性能研究[D].赣州:江西理工大学, 2011.)
- [11] Hu Yuehua, Wang Dianzuo. Dissolution, surface property of salt-type minerals and design of schemes of flotation separation[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 1992, 23(3): 273–279.
(胡岳华,王淀佐.盐类矿物的溶解、表面性质变化与浮选分离控制设计[J].*中南大学学报(自然科学版)*, 1992, 23(3): 273–279.)
- [12] Zhu Yushuang, Zhu Jianguang. Chemical principles of flotation reagents (Revised edition) [M]. Changsha: Central South University Press, 1996.
(朱玉霜,朱建光.浮选药剂的化学原理(修订版)[M].长沙:中南大学出版社, 1996.)