

国内钛铁矿浮选研究的现状与进展

陈名洁 文书明 胡天喜
(昆明理工大学 昆明 650093)

摘要 介绍了近年来国内在钛铁矿浮选研究方面的进展,主要包括钛铁矿浮选药剂的研究状况及钛铁矿浮选工艺研究状况。结果表明,钛铁矿浮选以组合捕收剂的研究为主,联合流程选别钛铁矿将是钛铁矿选矿技术的发展方向。

关键词 钛铁矿 浮选工艺流程 浮选药剂 组合捕收剂

1 钛铁矿的资源分布

钛铁矿(FeTiO_3)的 TiO_2 理论含量为 52.63%,是提取钛和二氧化钛的主要矿物。钛铁矿为三方晶系,晶体常呈板状,集合体呈块状或粒状,钢灰色或铁黑色,金属光泽,莫氏硬度 5~6,比重 4.7~4.78,具弱磁性^[1]。

在自然界中,钛铁矿作为伴生矿物见于火成岩和变质岩中,也可形成砂矿^[2]。主要分布于加拿大、挪威、南非、澳大利亚、美国、印度、中国、原苏联、斯里兰卡、巴西、芬兰等国^[3]。著名矿山有加拿大魁北克的埃拉德湖,挪威的 Telles 矿。海滨砂矿著名产地有印度特兰万科尔,美国纽约州 MacIntyre 矿,澳大利亚东海岸及芬兰 Otanmaki 矿^[4]。

有关世界钛资源储量的统计和报道是多种多样的,不同来源的数据相差悬殊,造成差别的原因主要是统计时包括的矿物种类的不同。因此,有关世界钛资源的统计数据只具有参考价值,不是十分准确的完全统计。根据 USGS 等权威机构发表的资料,世界钛矿地质储量总计为 $5 \cdot 10^8 \text{t} \sim 12 \cdot 10^8 \text{t}$ (以 TiO_2 计)^[5],其中钛铁矿约占 80%,金红石(包括锐钛矿)约占 20%。所统计的资源储量主要是砂矿资源,岩矿仅包括加拿大、挪威的品位特别高的钛铁矿富矿。钛磁铁矿未统计在内,因为其中的钛铁矿与磁铁矿紧密结合,无法选出含钛较高的钛矿物。

我国的钛铁矿资源十分丰富^[6],遍布 20 个省区,既有岩矿,也有砂矿,其中,岩矿占大部分。岩矿主要分布在四川攀西地区和河北承德地区,如中国四川攀枝花铁矿中,钛铁矿分布于磁铁矿颗粒之间或裂理中,并形成了大型矿床。砂矿主要分布在广东、广西和海南沿海一带。此外,还有一种介于上述两者之间的内陆砂矿,分布在云南富民地区。

2 钛铁矿浮选研究的进展

2.1 钛铁矿浮选药剂研究状况

在钛铁矿浮选之前,先用浮选法分选出硫化矿物,然后再浮选钛铁矿。硫化物浮选采用常规浮选药剂制度,即用黄药为捕收剂,2号油为起泡剂,硫酸为 pH 调整剂,有的选厂还采用硫酸铜作为硫化矿物浮选的活化剂^[7]。

对钛铁矿浮选药剂的研究比较多,但其主要研究内容方面是捕收剂的选择。钛铁矿常用的捕收剂为脂肪酸类,国外多用油酸及其盐类,如塔尔油皂或使用捕收剂与煤油混合。近年来对羟基膦酸类捕收剂及羟肟酸类捕收剂开展了大量的研究工作^[8]。然而,两种或多种药剂组合起来其选别效果往往优于其中任何一种药剂,这就是药剂的协同效应,近年来采用混合药剂浮选钛铁矿已经越来越成为研究的最主要方向。

2.1.1 组合捕收剂的研究

中南大学朱建光^[9]采用 A、B、C 三种捕收剂合成 MOS 新捕收剂,它可产生协同效应,1997 年 5 月 MOS 浮选攀枝花细粒钛铁矿工业试验成功后,1997 年 6 月份起,该厂微细粒回收工艺流程投入生产,从近一年的生产情况看,生产指标已超过工业试验指标(精矿品位 47.01%),微细粒级钛精矿品位达到 48%~49%,回收率 61%。现在已由一个生产系列扩建成两个生产系列,这两个系列生产的微细粒钛精矿质量稳定, $\text{TiO}_2 \geq 47.50\%$, $\text{S} \leq 0.18\%$,经小型浮选试验、工业试验和四年多的工业生产实践证明, MOS 是微细粒钛铁矿的良好捕收剂^[10]。

针对回收微细粒级钛铁矿这一选矿难题,攀钢矿业公司设计研究院^[11]和攀钢钛业公司经过三年的实验室研究工作,研制开发了新型 R-2 捕收剂,并在攀钢选钛厂微细粒级钛精矿试验生产线上进行

了工业试验,取得了较理想的结果,在给矿 TiO_2 品位为 21% 的情况下,钛精矿 TiO_2 品位 47.5% 以上,浮选回收率近 70%,钛精矿药剂成本低于 50 元/吨,比原 MOS 捕收剂药剂成本降低 50% 以上。

长沙矿冶研究院谢建国^[12]等人自制的新型捕收剂 ROB,是以混合有机羟肟酸、煤油等组分为主要原料,经过预处理、反应、精制和乳化等工艺制得的一种含有羟基和羧基等极性基团的阴离子型捕收剂。用 ROB 作捕收剂,在攀枝花钛铁矿选厂进行了微细粒级钛铁矿浮选工业试验,获得精矿 TiO_2 品位 48%,回收率 75% 的好指标,与 2000 年 5 月生产线 II 系列用 MOS 作捕收剂生产指标相比,精矿品位提高 0.65%,回收率提高 7.3%^[10],每吨钛精矿浮选药剂成本降低至 40.54 元,经济效益显著。

RST 捕收剂^[13]是用塔尔油为基本原料,经过适度氧化后所得产物,配一定量的添加剂而制成。用 RST 作捕收剂,浮选攀板花钛铁矿选厂微细粒级细泥。用含 19.75% TiO_2 的给矿,先浮选脱硫后,用 H_2SO_4 作 pH 调整剂,草酸作抑制剂,再加入 RST 作捕收剂,调浆后浮选,经一次粗选、四次精选的闭路流程,得到含 48.28% TiO_2 ,回收率 79.9% 的钛精矿^[9],与生产上使用的 MOS 捕收剂及实验室使用的苯乙烯膦酸相比有良好的捕收性能和价格优势。

马忠臣^[14]研究了新型捕收剂 H717 的捕收性能,与某钛铁矿选矿厂现场的 R-2 和柴油组合捕收剂相比,在相同用量时用 H717 所获得的钛精矿 TiO_2 品位、回收率均高于现场捕收剂,并且在其用量减少的情况下(与现场捕收剂用量相比减少 20%),所得的选矿指标仍好于现场药剂指标,通过对某钛铁矿试样试验研究,证明了新型捕收剂 H717 是一种捕收能力强、选择性较好的浮选钛铁矿的捕收剂。浮选试验结果表明,该捕收剂对钛铁矿选别具有较好的捕收能力和良好的选择性。试验流程采用一次粗选、一次扫选、二次精选流程,H717 和柴油作捕收剂时,可从含 29.92% TiO_2 的给矿,得到含 45.00% TiO_2 ,回收率为 53.23% 的钛精矿^[15]。如果用该捕收剂代替现场的选别钛铁矿的捕收剂,可以降低选矿药剂成本,能获得较好的经济技术指标。

谢泽君^[16]研究了新型捕收剂 XT 的选矿性能,经过大量药剂试验,选择出 A、B、C 三种药剂。A 药剂捕收能力强,有一定的选择性;B 药剂选择性较好,但捕收能力较差;C 药剂具有较好的选择性和较好的捕收能力,且在精选时有抗脱药的作用。根据协同效应原理,经试验找出最佳配比,合成了 XT 新

型浮选捕收剂。经过攀枝花选钛厂一年多的实验室探索和生产中的工业试验表明:XT 新型浮选捕收剂的捕收性能强,选择性较好。在给矿 TiO_2 品位 17.80% 时,可获得精矿 TiO_2 品位 47.42%,作业回收率 73.28% 的较好指标,超过了 MOS 生产指标。

何虎^[17]等人研究了 ZY 捕收剂对分选粗粒级钛铁矿的作用,试验矿样有攀钢选钛厂电选给矿和米易县垭口乡选矿厂摇床中矿,浮选药剂为 ZY 捕收剂和硫酸,因为 ZY 捕收剂以油脂化工和石油化工的副产物为主要原料合成,因此价格低廉,与某些选择性较好的混合型钛铁矿捕收剂,如 R-2 捕收剂和 ROB 捕收剂等相比较而言,ZY 捕收剂对钛铁矿的选择捕收性较低,不能用于选别微细粒级钛铁矿,但对于粗粒级钛铁矿的浮选却有着一个很重要的意义,可以降低对捕收剂选择性的要求。在会理选矿厂,采用 ZY 捕收剂代替原用捕收剂,取消了磨矿作业。生产结果表明,精矿 TiO_2 品位 47%~47.5%,浮选回收率 70% 左右。ZY 在该选厂使用一年多,生产指标稳定,药剂用量比用 MOS 多,为 3000~3500 g/t,而药剂成本降低 15%,每年生产 8 个月算,可节约费用 60 万元^[10]。

钟志勇和余德文^[16]研究了 R-3 捕收剂,在试样磨矿选别下,对承钢黑山铁矿粗钛精矿浮选的应用,开路试验结果表明,所得钛精矿 TiO_2 品位 48.33%,浮选开路回收率 63.36%,捕收剂用量 1500 g/t。

以复配脂肪酸皂为捕收剂^[6], $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 为活化剂,在不添加任何抑制剂的情况下,实现了钛铁矿与脉石矿物的良好分离。在攀钢选矿厂微细粒级浮选结果为:给矿 TiO_2 品位 21.96%,精矿 TiO_2 品位 47.82%。浮选回收率 63.25%。由于没有采用抑制剂,钛铁矿浮选药剂成本大幅度降低。

2.1.2 调整剂的研究

攀钢(集团)矿业公司设计研究院^[19]针对攀枝花细粒级钛铁矿浮选存在问题,采用 F968 为捕收剂,SSB 和草酸为调整剂进行了系列的试验研究。研究表明,SSB 和草酸为调整剂,既能有效地抑制脉石矿物,又能使矿浆 pH 值保持在弱酸性或接近中性的范围内。获得的最终指标比现场试验技术指标好。

原生细粒钛铁矿抑制浮选,使捕收剂消耗较大,对于降低选矿成本不利。余德文^[20]研究表明, H_2SO_4 和 Pb^{2+} 离子对钛铁矿有较好的活化作用,以 H_2SO_4 为 pH 调整剂, Pb^{2+} 离子为钛铁矿活化剂,复

配脂肪酸皂为捕收剂,在不添加任何抑制剂的情况下,实现了钛铁矿与脉石矿物的良好分离。

2.2 钛铁矿浮选工艺研究状况

攀钢选钛厂细粒级钛铁矿浮选尾矿的综合 TiO₂ 品位在 12% 左右,也就是说,尾矿中含有大约 24% 的钛铁矿可供回收,余德文^[21]采用强磁磨矿-浮选工艺,可从攀钢选钛厂浮选尾矿中回收得到 TiO₂ 品位 46.34%,产率 3.21% 的钛精矿,其中强磁选作业回收率为 62.53%,精矿产率 28.52%,浮选开路回收率为 20.04%,精矿产率 11.25%。由于尾矿中含有较多的赤铁矿和褐铁矿,对再选的钛精矿品位有较大影响,因此,尾矿再磨可提高钛铁矿的可浮性和浮选药剂的选择性。

华东交通大学吴彩斌和昆明理工大学段希祥等^[22],针对某矿石中钛和铁矿物嵌布粒度细、细级别产率大的特点,从节省基建投资费用和优化选矿工艺流程出发,采用结构简单、操作方便的螺旋溜槽抛尾及摇床回收钛铁矿的原则流程,其主要工艺流程为螺旋溜槽粗选抛尾,溜槽粗精矿经磁选除铁,摇床分选富集粗钛精矿,粗钛精矿再磨再精选,获得了较好的技术经济指标。

勾树山^[23]针对承钢黑山铁矿选铁尾矿矿物组成复杂、矿物嵌布粒度细等特点,分别进行全粒级的强磁选-螺旋选矿-电选流程和粗粒采用强磁选-粗精矿再磨-螺旋选矿-电选,细粒采用浮选的分级入选流程。获得的结果表明全粒级流程钛精矿的 TiO₂ 品位为 46.84%,回收率 40.59%;而粗粒级流程中的钛精矿 TiO₂ 品位 47.26%,回收率 41.06%,此外还有钛金属量为 31.38% 的细粒产品进入浮选作业回收细粒钛铁矿。

张田^[24]等对进一步提高会理白草选钛厂选别指标进行了探讨,针对矿石性质的特点,进行了全粒级重选、粗细粒分级重选和重选中矿再磨浮选等多个流程的选钛试验研究。通过对比,提出了合理的生产工艺流程,采用重-浮联合选别的方法可以大幅度提高选钛指标。为从大量重选中矿中生产合格钛精矿找到了出路。

微细粒钛铁矿的脱泥和浓缩是攀枝花钛资源微细粒级回收的关键技术之一,长沙矿冶研究院李茂林^[25]等研究用 CSI-100 高效脱泥浓缩旋流器进行了各种条件试验,确定了旋流器合理几何参数和分级工艺参数,成功解决了微细粒脱泥浓缩的技术问题。

3 结 语

1)近年来已有众多的科研工作者对钛铁矿浮选进行了大量研究,取得了较好的进展,并在生产中取得了显著的经济效益,其中最主要的是研究钛铁矿新型捕收剂,特别是微细粒级钛铁矿的选别已经愈来愈引起了选矿工作者的重视,如新型组合捕收剂 MOS、R-2、ROB、RST 和 ZY 等都是微细粒钛铁矿的良好捕收剂。

2)使用不同组合捕收剂,可以改善其对矿物的捕收效果,得到比药剂单独使用时更好的指标,而药剂成本也能大幅度降低。浮选是回收微细粒级钛铁矿的最有效方法,因此,加强开发新型组合浮选药剂将是钛铁矿浮选研究的未来发展方向之一。

3)因微细粒级钛铁矿回收所需药剂品种多、用量大,工艺流程长,使得微细粒级钛铁矿生产成本偏高,故应在药剂和改进浮选工艺流程上继续深入研究,以降低生产成本,使资源得到充分的利用,实现可持续发展。

参 考 文 献

- 1 大唐资料库. 2004
- 2 莫畏,邓国珠,等. 钛冶金[M]. 北京:冶金工业出版社,1998,133
- 3 郝斌. 中国钛工业的现状与展望[J]. 钒钛,1996,(5):67
- 4 许向阳. 攀枝花细粒钛铁矿浮选组合捕收剂研究[D]. 长沙矿冶研究院硕士论文,2000(8)
- 5 邓国珠. 世界钛资源及其开发利用现状[J]. 钛工业进展,2002(5):9-12
- 6 杨佳,李奎,等. 钛铁矿资源综合利用现状与发展[J]. 材料导报,2003(8),17(8)
- 7 戴新宇. 原生钛铁矿选矿技术的进展[J]. 中国矿业,2002,(2):40-42
- 8 朱俊士. 钒钛磁铁矿选矿[M]. 北京:冶金工业出版社,1996,237
- 9 朱建光,等. 利用协同效应最佳点配制钛铁矿捕收剂[J]. 有色金属(选矿部分),2002(4):39-41
- 10 朱建光. 2002 年浮选药剂的进展[J]. 国外金属矿选矿,2003(2):4-10
- 11 袁国红,等. R2 捕收剂选别攀枝花微细粒级钛铁矿试验研究[J]. 金属矿山,2001(9):37-39
- 12 谢建国,张泾生,等. 新型捕收剂 ROB 浮选微细粒级钛铁矿的试验研究[J]. 矿冶工程,2002(6):47-54
- 13 谢建国,陈让怀,等. 新型捕收剂 RST 浮选微细粒级钛铁矿[J]. 有色金属,2002(2):58-74
- 14 马忠臣. H717 捕收剂选别钛铁矿的试验研究[J]. 有色矿冶,2003(8):18-22
- 15 朱建光. 2003 年浮选药剂的进展[J]. 国外金属矿选矿,2004(2):4-11

(下转第 22 页)

料和排矿粒度分布来建立模型。图 5 中的曲线描述了在给定条件下的两种给料的可磨度。软矿石给料的模拟值如表 1 中的左列所示。

表 1 旋流器控制结果

参 数	软矿石给料	硬矿石给料
磨机总给料量/ $t \cdot h^{-1}$	25.2	72.3
循环负荷/%	153	623
6 pcs 时旋流器给料量/ $m^3 \cdot h^{-1}$	153.3	181.3
旋流器 $D_c = 150$ mm		
沉砂中固体回收率 %	60.4	86
体积流量比 $v_{溢流}/v_{底流}$	10.8	2.63
分离粒度/ μm	≈ 23	≈ 10
压力降 ΔP /bar	0.8	1.0
控制的 最大给料压力 /bar	1.2	1.7

当球磨机给料是硬矿石时(表 1 中的右列),磨机排料变粗。从而固体回收率、循环负荷和固体浓度都增加。

通过对溢流节流,提高旋流器给料浓度,使分离粒度从 23 μm 降低至 10 μm 。同时,修正效率曲线的 T_0 值从 31% 增大到 45% (见图 3)。

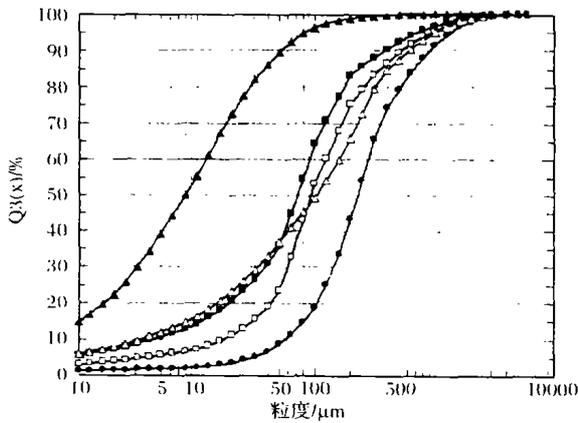


图 6 原始给料(PF)、混合给料(CF)和磨机给料(MF)的粒度分布

◆ - PF; □ - 硬给料, CF; ■ - 硬给料, MF; △ - 软给料, CF; ▲ - 软给料, MD

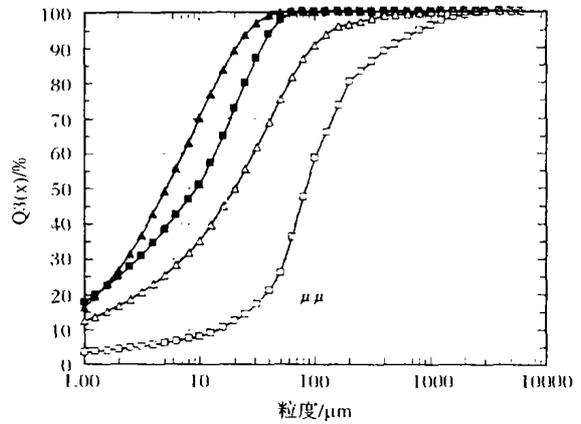


图 7 旋流器溢流(OF)和沉砂(UF)的粒度分布

□ - 硬给料, OF; ■ - 硬给料, UF; △ - 软给料, OF; ▲ - 软给料, UD

磨机给料、磨机排料和旋流器产品的粒度分布如图 6 和图 7 所示。如图所示,由硬度大的矿石获得的溢流粒度分布稍粗。然而,两者的最大粒度大体相同。控制系统达到了预期的目的。

3 结 论

应用建立在体积流量分配基础上的旋流器控制原理后,磨矿回路可以在 150% ~ 620% 的循环负荷之间运行。

旋流器沉砂的高固体浓度(1200 g/L)可以使循环负荷最小,同时防止过磨。旋流器体积流量分配控制可使直径 150 mm 旋流器以沉砂计的处理量达到 15 t/h。因此,可用一段分级作业取代由直径 500 mm 和 150 mm 旋流器组成的两段分级作业。由于在高浓度情况下不用稀释给料矿浆,因此,可以减少给料体积流量。

(刘培坤;李长根)
(050705)

(上接第 19 页)

16 谢泽君. XT 新型浮钽捕收剂的工业试验[J]. 矿产综合利用, 2004(8):22-24
 17 何虎. ZY 捕收剂分选粗粒级钽铁矿的试验研究[J]. 金属矿山, 2002(6):23-25
 18 钟志勇,等. 承钢黑山铁粗钽精矿浮选试验研究[J]. 河北冶金, 2003(11):18-26
 19 戴新宇. F968 捕收剂富集攀枝花细粒及钽铁矿的试验研究[J]. 金属矿山, 2000(11):40-43
 20 余德文,钟志勇. 原生细粒钽铁矿无抑制活化浮选[J]. 矿业快报, 2000(7):16-18

21 余德文. 从钽浮选尾矿中回收钽铁矿的试验研究. 矿业快报[J]. 2003(1):40-42
 22 吴彩斌,段希祥,等. 风化钽铁矿可选性试验研究[J]. 金属矿山, 2002(12):44-46
 23 王广瑞. 黑山钽铁矿工艺特性与选矿工艺流程试验研究[J]. 承钢技术, 2002(3):1-4
 24 张田,等. 会理白草选钽厂选钽工艺优化试验研究[M]. 攀枝花科技与信息, 2002, (2):30-33
 25 李茂林,等. 微细粒太钽矿浓缩分级试验研究[J]. 金属矿山, 2000(10):39-41

(050704)