

# 羟肟酸类收剂浮选金红石特性及其机理

朱诗曼<sup>1</sup>, 李怡霏<sup>1</sup>, 张喆怡<sup>1</sup>, 任浏祎<sup>1,2\*</sup>

1. 武汉理工大学 资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430070;
2. 矿物资源加工与环境湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430070

中图分类号: TD923<sup>+</sup>.13 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2021)04-0059-05  
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2021.04.007

**摘要** 浮选药剂的研究是金红石浮选技术发展的重要方向。通过单矿物浮选试验、扫描电镜、红外光谱分析、接触角测试及吸附量测试,研究了苯甲羟肟酸、水杨羟肟酸、辛基异羟肟酸对金红石浮选行为的影响以及三种羟肟酸在金红石表面的吸附机理。结果表明:苯甲羟肟酸、水杨羟肟酸、辛基异羟肟酸在 pH 值分别为 6.5、6.5、5.5 左右时,对金红石纯矿物具有较好的捕收性能。金红石与三种羟肟酸均发生化学吸附,但苯甲羟肟酸捕收性能最好,回收率达到 82%。

**关键词** 捕收剂;金红石;羟肟酸;浮选

金红石是生产金红石型钛白粉的最佳原料及高档电焊条的必需原料之一,同时也是生产四氯化钛、金属钛和钛合金及搪瓷制品的优质原料<sup>[1]</sup>。我国大部分原生金红石矿品位低、粒度细、矿物组成复杂<sup>[2]</sup>,分离困难,属于难选矿石,导致我国原生金红石矿利用率低<sup>[3]</sup>。

浮选是分选金红石、降低金属损失的有效方法,而浮选药剂的研究则是解决金红石矿选别难及资源高效综合利用的关键<sup>[4]</sup>,是金红石浮选技术发展的重要方向<sup>[5]</sup>。金红石浮选的主要捕收剂有脂肪酸类、膦酸类、肟酸类、羟肟酸类等<sup>[6]</sup>,其中羟肟酸类捕收剂具有选择性好、性质稳定、安全低毒等优点<sup>[7]</sup>。Popperle 使用羟肟酸及羟肟酸盐作为捕收剂获得专利<sup>[8]</sup>。Peterson 使用辛基羟肟酸捕收硅孔雀石获得专利<sup>[9]</sup>。Koval 采用烷基混合羟肟酸浮选黑白钨混合矿,回收指标有很大改善<sup>[10]</sup>。

目前机理研究表明:羟肟酸与金属离子“O-O”螯合,形成稳定的五元环或与金属离子“O-N”螯合,形成较不稳定的四元环。尽管已有大量对于羟肟酸作用机理的研究,但是至今仍没有统一观点,仍需进行深入研究<sup>[11]</sup>。

因此,探究羟肟酸类捕收剂对金红石浮选的效果,

对于合理开发利用金红石矿资源具有重要意义。本文选用水杨羟肟酸、苯甲羟肟酸、辛基异羟肟酸作为金红石浮选的捕收剂,探究 pH 条件及捕收剂用量对金红石浮选效果的影响。并采用红外光谱分析、接触角、吸附量测试和扫描电镜等方法研究捕收剂与金红石的作用机理,以确定适宜金红石浮选的捕收剂条件并明晰其机理。

## 1 试验

### 1.1 试验矿样

试验所用的金红石原矿取自山东某地的海滨砂矿,对其进行 X-射线荧光光谱仪(XRF)分析,结果如表 1 所示。由表 1 可以看出,金红石原矿 TiO<sub>2</sub> 含量为 94%,主要杂质为 SiO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。需对金红石原矿进行预先处理,采用 RK/LY-1000×500 型摇床进行重选,除去部分杂质<sup>[12]</sup>,然后通过 XCGS-73 型磁选管进行磁选,除去磁性杂质<sup>[13]</sup>,最终将样品中 TiO<sub>2</sub> 含量提升到 96%,可作为纯矿物样品使用。利用振动筛筛分得到 -74 μm 粒级样品备用,并通过扫描电镜观察金红石颗粒的微观形貌,测试结果为图 1。由图 1 可知,金红石矿颗粒大小较为均匀,且有较明显的棱角。

收稿日期:2021-07-09

基金项目:国家自然科学基金项目(U2003129);湖北省自然科学基金(2019CFB533)

作者简介:朱诗曼(2000-),女,河南新县人,本科生。

通信作者:任浏祎(1983-),女,河南周口人,副教授,博士,硕士研究生导师,Email:rly1015@whut.edu.cn。

表1 金红石化学成分

/%

Table 1 Chemical composition of rutile

项目	CO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	CO <sub>2</sub>
含量	0.42	0.041	94	0.48	1.7	0.048	1.1	0.063	0.19	0.42

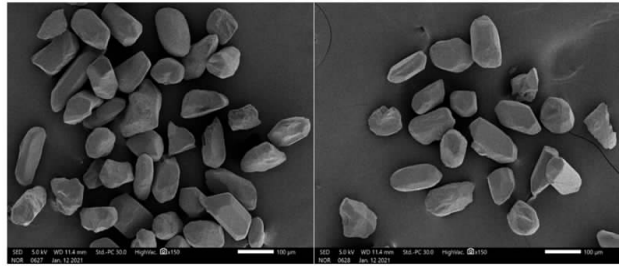


图1 金红石微观形貌

Fig. 1 Rutile's microscopic appearance

## 1.2 试验药剂

试验药剂水杨羟肟酸、苯甲羟肟酸、辛基异羟肟酸、盐酸、氢氧化钠均为分析纯试剂(纯度 > 98%);将盐酸和氢氧化钠分别配置成质量浓度 1.0% 的稀盐酸溶液和 4.0% 的氢氧化钠溶液待用,起泡剂采用 2<sup>#</sup>油。

## 1.3 试验方法

### (1) 单矿物浮选

浮选试验采用 RK/FGC5 型挂槽浮选机,主轴转速为 1 806 r/min,容量为 50 mL。矿样采用 -74 μm 金红石,矿浆质量浓度为 10%。

探究最佳 pH 值单矿物试验,每次取 2 g 金红石,充分分散后加入浮选槽,再加适量去离子水至固定液面,然后加入稀盐酸溶液或氢氧化钠溶液调节矿浆 pH 值,调浆 2 min。再加入羟肟酸捕收剂,浓度为 600 mg/L,搅拌 2 min。最后加入起泡剂 2<sup>#</sup>油 10 mg/L,浮选 3 min。

探究羟肟酸种类影响单矿物试验,每次试验取 2 g 金红石加入浮选槽,加适量去离子水至固定液面,用稀盐酸溶液或氢氧化钠溶液调节矿浆 pH 为最佳值,调浆 2 min。再加入相应捕收剂,搅拌 2 min,最后加入起泡剂 2<sup>#</sup>油 10 mg/L,浮选 3 min。

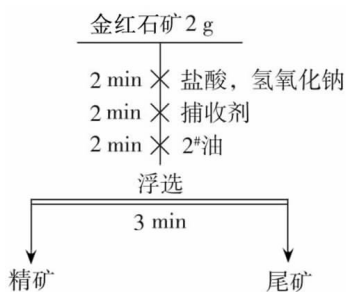


图2 浮选流程

Fig. 2 Flotation process

浮选过程中手工刮泡,最后将泡沫收集、过滤、烘干、称重并计算浮选回收率。因试验所用样品为单矿物,使用精矿产率计算回收率,精矿及尾矿成分为 TiO<sub>2</sub>。浮选流程如图 2 所示。

### (2) 测试方法

红外光谱测试:采用 Nicolet 公司生产的 IS-10 型傅立叶变换红外光谱仪依次对水杨羟肟酸、苯甲羟肟酸、辛基异羟肟酸作用前后的金红石进行红外光谱检测。根据光谱中吸收峰的位置和形状推测分子中所含基团或键,进而判断是否发生化学吸附。

接触角测试:采用接触角测量仪分别测定苯甲羟肟酸、水杨羟肟酸、辛基异羟肟酸作用前后的金红石的接触角。取试样进行压片,将液滴从上向下悬着滴下停在样品薄片表面,测量液滴高度以及和矿物表面接触长度,通过计算得出接触角数值。如图 3。

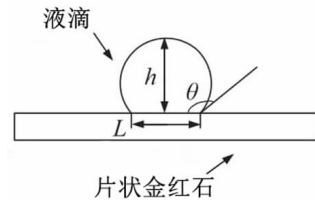


图3 接触角测试原理

Fig. 3 Principle of contact angle measurement

吸附量测试:配置一系列不同浓度的标准溶液,以不含试样的空白溶液作参比,采用 Thermo 公司 Aqua-Mate8000 型紫外可见分光光度计进行紫外光谱测定,改变波长测定标准溶液的吸光度,绘制吸光度-浓度曲线。根据吸光度-浓度曲线找出清液吸光度对应的药剂浓度。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 pH 值对不同药剂体系下金红石浮选的影响

控制苯甲羟肟酸、水杨羟肟酸、辛基异羟肟酸的浓度为 600 mg/L,在不同的 pH 值条件下考查三种羟肟酸体系中金红石的浮选行为,结果如图 4 所示。由图 4 可以看出,3 种羟肟酸捕收剂在相同用量条件下的捕收能力为:苯甲羟肟酸 > 辛基异羟肟酸 > 水杨羟肟酸。三者趋势较为接近,在 pH = 2.5 ~ 5.5 的范围内,3 种捕收剂捕收能力均为上升,在 pH > 6.5 后,捕收率均为下降。3 种羟肟酸捕收剂达到最佳捕收效果的 pH 值范围也趋于相同,为 5.5 ~ 6.5 之间。其中苯甲羟肟酸、水杨羟肟酸、辛基异羟肟酸浮选体系最佳 pH 值分别为 6.5、6.5 和 5.5。

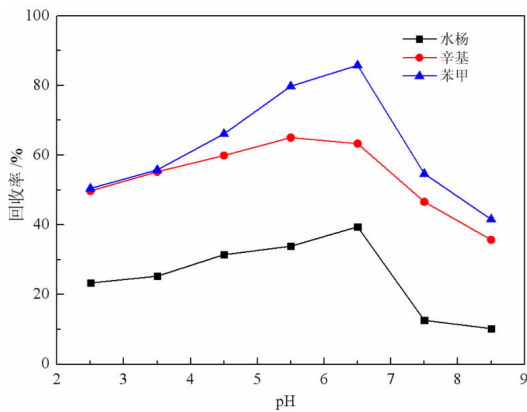


图4 pH值与金红石回收率关系

Fig. 4 Relationship Between pH and rutile recovery

## 2.2 捕收剂种类及浓度对金红石浮选的影响

控制苯甲羟膦酸、水杨羟膦酸、辛基异羟膦酸浮选体系 pH 值分别为 6.5、6.5 和 5.5, 在不同捕收剂浓度条件下考查 3 种羟膦酸体系的浮选行为, 结果如图 5 所示。由图 5 可知, 3 种羟膦酸捕收剂整体趋势较为接近, 捕收剂浓度为 100 ~ 600 mg/L 时, 随着捕收剂浓度的增大, 金红石回收率逐渐增大, 捕收剂浓度大于 600 mg/L 后, 随着捕收剂浓度的增大, 金红石回收率逐渐减小; 苯甲羟膦酸、水杨羟膦酸、辛基异羟膦酸浓度为 600 mg/L 时的回收率分别为 82%、76% 和 81%。并且苯甲羟膦酸浮选回收率明显高于水杨羟膦酸和辛基异羟膦酸浮选回收率。即 pH 值为 6.5 且苯甲羟膦酸浓度 600 mg/L 时捕收效果最好, 回收率达到 82%。

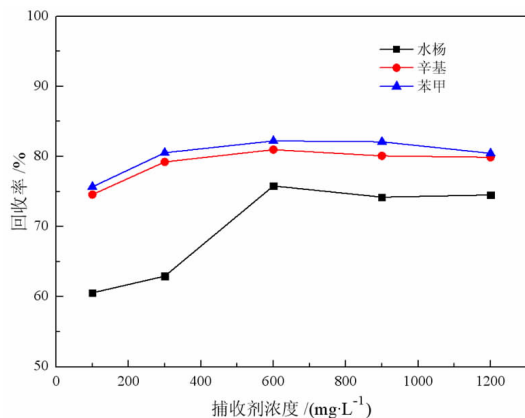


图5 不同药剂体系中捕收剂浓度对回收率的影响

Fig. 5 Effect of collector concentration on recovery in different pharmaceutical systems

## 3 三种羟膦酸与金红石作用机理研究

### 3.1 捕收剂与金红石作用前后的红外光谱分析

金红石与 3 种捕收剂作用前后的红外光谱如图 6

所示。由图可知, 经过 3 种羟膦酸捕收剂的作用后, 金红石的红外光谱发生了明显变化, 出现了新的吸收峰。

在金红石与苯甲羟膦酸作用后的红外光谱中, 在  $3426\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰是苯甲羟膦酸中 N-H 的伸缩振动吸收峰,  $1740\text{ cm}^{-1}$  处的峰为 C=O 伸缩振动吸收峰,  $1638\text{ cm}^{-1}$  处的峰为苯环的特征吸收峰。

在金红石与水杨羟膦酸作用后的红外光谱中, 在  $3433\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰是 N-H 的伸缩振动吸收峰,  $1731\text{ cm}^{-1}$  处的峰为 C=O 伸缩振动吸收峰,  $1631\text{ cm}^{-1}$  处的峰为苯环的特征吸收峰,  $1454\text{ cm}^{-1}$  处的峰为苯环上 -OH 的伸缩振动吸收峰。

在金红石与辛基异羟膦酸作用后的红外光谱中, 在  $3431\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰是 N-H 的伸缩振动吸收峰,  $2923\text{ cm}^{-1}$  处的峰是 -CH<sub>3</sub> 的特征吸收峰,  $1740\text{ cm}^{-1}$  处的峰为 C=O 伸缩振动吸收峰。

说明 3 种捕收剂均在金红石表面发生了化学吸附, 与 Ti<sup>4+</sup> 发生络合作用生成四元或五元螯合环化合物<sup>[14]-[15]</sup>, 羟基疏水, 从而使金红石上浮, 作用过程中以化学吸附为主, 同时也存在物理吸附(氢键作用)<sup>[16-17]</sup>。

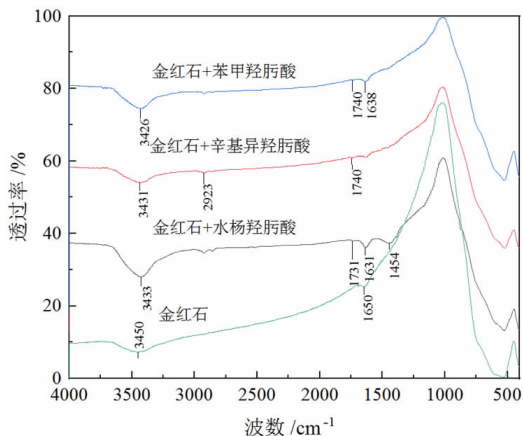


图6 金红石与捕收剂作用前后的红外光谱

Fig. 6 IR before and after the interaction between rutile and collector

### 3.2 捕收剂对金红石接触角的影响

为考查药剂作用前后金红石疏水性强弱, 采用接触角测量仪分别测定苯甲羟膦酸、水杨羟膦酸和辛基异羟膦酸作用前后金红石的接触角, 结果如图 7 所示。由图 7 可以看出, 原矿、苯甲羟膦酸、水杨羟膦酸和辛基异羟膦酸的接触角分别为:  $14^\circ$ 、 $49^\circ$ 、 $30^\circ$  和  $26^\circ$ 。3 种羟膦酸类捕收剂作用后的金红石矿物接触角均有不同程度的增大, 说明各羟膦酸均能增强金红石的疏水性; 且苯甲羟膦酸作用后金红石接触角最大, 可以看出苯

甲羟肟酸处理后的矿物疏水性最佳,可浮性最好,与浮选试验结果相符合。

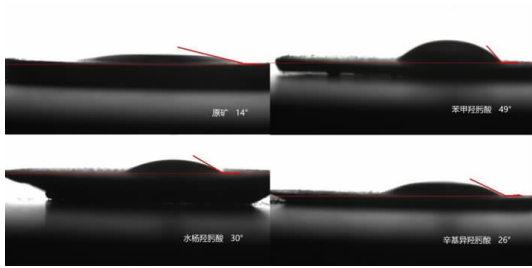


图7 不同条件下金红石矿物接触角

Fig. 7 Rutile mineral contact angle under different conditions

### 3.3 吸附量

针对浮选试验结果,在最佳 pH 值条件下研究三种羟肟酸捕收剂在细粒金红石表面的吸附量结果如图 8 所示。由图可知,三种羟肟酸中辛基羟肟酸在金红石表面吸附量最高,其次为苯甲羟肟酸,而水杨羟肟酸吸附量则最少。捕收机理方面普遍认为羟肟酸在矿物表面上的吸附是以化学吸附为主,与金属发生络合作用生成四元或五元螯合环化合物<sup>[18]</sup>。由 3 种羟肟酸分子结构式,如图 9 所示,推测辛基羟肟酸不含苯环结构,其空间构造有利于在矿物表面的吸附,因此辛基羟肟酸吸附量最高。

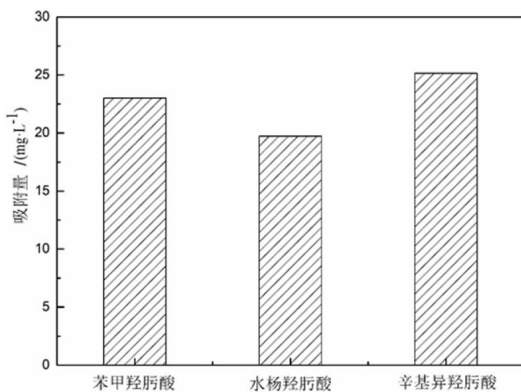


图8 三种羟肟酸捕收剂在细粒金红石表面的吸附量

Fig. 8 Adsorption of three hydroxamic acid collectors on the surface of fine rutile

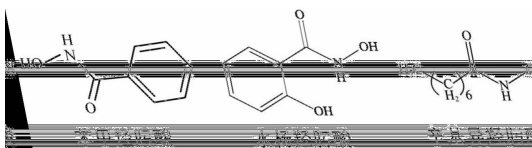


图9 羟肟酸类药剂分子结构式

Fig. 9 Hydroxamic acid formula

## 4 结论

(1)当矿浆 pH 值为 6.5,捕收剂选用苯甲羟肟酸,且浓度为 600 mg/L 时,捕收效果最好,回收率可达到 82%。

(2)红外光谱证明 3 种捕收剂在金红石矿表面均发生了化学吸附,羟肟酸在金红石表面上与  $Ti^{4+}$  发生络合作用生成四元或五元螯合环化合物。

(3)接触角测试结果表明:3 种羟肟酸作用后的金红石矿物接触角均有不同程度的增大,其中苯甲羟肟酸作用后金红石矿物接触角最大,疏水性最佳,更有利于金红石矿物浮选。

(4)辛基羟肟酸不含苯环结构,其在矿物表面的吸附量稍高于苯甲羟肟酸,而苯甲羟肟酸疏水性远高于辛基羟肟酸,对金红石的捕收效果较好。

### 参考文献:

- [1] 张青普. 开发利用我省金红石资源的几点建议[J]. 河南建材, 2002(3): 46-47.
- [2] 吴贤, 张健, 康新婷, 等. 我国金红石矿资源分布、开发及技术现状[J]. 稀有金属, 2007(S1): 146-150.
- [3] 程宏伟, 董栋, 何兰军. 金红石选矿技术研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2016(3): 57-61.
- [4] 常田仓, 章晓林, 赵文迪, 等. 金红石选矿技术研究综述[J]. 矿产保护与利用, 2019(5): 167-173.
- [5] 陈建华. 浮选捕收剂的结构及其作用机理研究[J]. 矿产保护与利用, 2017(4): 98-106.
- [6] 华中宝, 童雄, 谢贤, 等. 金红石浮选药剂研究进展[J]. 金属矿山, 2018(9): 28-32.
- [7] 陈瑜. 羟肟酸化学研究的新进展[J]. 合成材料老化与应用, 2021(2): 147-150.
- [8] FUERSTENAU D W, PRADIP. Mineral flotation with hydroxamate collectors[M]. London: IMM, 1984.
- [9] FUERSTENAU D W, HERRERA-URBINA R, MCGLASHAN D W. Studies on the applicability of chelating agents as universal collectors for copper minerals[J]. International Journal of Mineral Processing, 2000, 58(1-4): 15-33.
- [10] SRINIVAS K, SREENIVAS T, PADMANABHAN N P H, et al. Studies on the application of alkyl phosphoric acid ester in the flotation of wolframite[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2004, 25(4): 253-267.
- [11] 余攀, 丁湛, 李春龙, 等. 我国钛铁矿矿石浮选药剂研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2020(2): 82-87.
- [12] 陈龙, 高利坤, 戚鹏, 等. 细粒难选金红石矿粗选抛尾研究进展[J]. 矿产综合利用, 2015(4): 12-15.
- [13] 孙小俊, 曾祥龙, 李建华, 等. 基于磁选预富集的湖北枣阳金红石矿石选矿试验[J]. 金属矿山, 2016(1): 89-92.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] WANG J, CHENG HW, ZHAO HB, et al. Flotation behavior and

mechanism of rutile with nonyl hydroxamic acid[J]. *Rare Metals*, 2016 (5): 419–424.

[17] PAVEZ O, PERES A. Effect of sodium metasilicate and sodium sulfide on the floatability of monazite – zircon – rutile with oleate and

hydroxamates[J]. *Minerals Engineering*, 1993, 6(1): 69–78.

[18] 高玉德,邱显扬,钟传刚,等. 羟肟酸类捕收剂性质及浮选钨矿物特性[J]. *中国钨业*, 2012(2): 10–14.

## Flotation Characteristics and Mechanism of Rutile with Hydroxamic Acid Collectors

ZHU Shiman<sup>1</sup>, LI Yifei<sup>1</sup>, ZHANG Zheyi<sup>1</sup>, REN Liuyi<sup>1,2\*</sup>

1. School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, Hubei, China;

2. Hubei Key Laboratory of Mineral Resources Processing and Environment, Wuhan 430070, Hubei, China

**Abstract:** The research of flotation reagent is the important direction of rutile flotation technology. The influence and mechanism of salicylhydroxamic acid, benzohydroxamic acid and octanohydroxamic acid on the flotation of rutile has been investigated through single mineral flotation experiments, scanning electronic microscope, infrared spectroscopy, contact angle test and reagent adsorption analyses. The results indicated that salicylhydroxamic acid, benzohydroxamic acid and octanohydroxamic acid has good collection performance for rutile pure mineral when pH value is 6.5, 6.5 and 5.5 respectively. Rutile adsorbed hydrophobically with three hydroxamic acids, but the hydrophobicity of benzylhydroxamic acid was the best, the recovery was 82%.

**Key words:** collector; rutile; hydroxamic acid; flotation

**引用格式:** 朱诗曼,李怡霏,张喆怡,任浏祎. 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.

Zhu SM, Li YF, Zhang ZY and Ren LW. Flotation characteristics and mechanism of rutile with hydroxamic acid collectors[J]. *Conservation and utilization of mineral resources*, 2021, 41(4): 59–63.

投稿网址: <http://kebh.cbpt.cnki.net>

E-mail: [kcbh@chinajournal.net.cn](mailto:kcbh@chinajournal.net.cn)