

原生金红石矿浮选药剂研究进展

肖巍^{1,2,3}, 余俊甫^{1,3}, 杨玮^{1,3}, 龙涛^{1,3}, 邓莎^{1,3}, 路航¹

1. 西安建筑科技大学 资源工程学院, 陕西 西安 710055;
2. 西部矿业集团股份有限公司, 青海 西宁 810000;
3. 西安建筑科技大学绿色选冶协同技术与装备研究所, 陕西 西安 710055

中图分类号: TD923⁺.1; TD952.7 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2022)03-0082-09
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.03.012

摘要 我国原生金红石矿具有矿物成分复杂、目的矿物品位低、嵌布粒度较细等特点,浮选法是回收利用金红石和提高其品位的重要手段,其中浮选药剂是关键。浮选金红石的捕收剂主要有脂肪酸类、膦酸类、肼酸类、羟肼酸类,调整剂可分为活化剂与抑制剂。为促进金红石选矿技术的进步,以及为选矿工作者们提供技术理论的参考,文章在概述了金红石矿性质、浮选难点以及微纳气泡浮选的基础上,对捕收剂、抑制剂、活化剂的研究进展与作用机理进行了详细的阐述,以加深对原生金红石矿浮选药剂的认识与了解,并对未来药剂的研究方向进行了展望。

关键词 原生金红石矿;浮选药剂;捕收剂;抑制剂;活化剂

引言

金属钛呈银白色,具有密度低、耐高温、强度大、耐酸碱腐蚀、可塑性好的优点,因而广泛应用于飞机、火箭、船舶等工业产品中^[1-3],此外,也有部分钛应用于耐火材料的制备和陶瓷工业的生产中^[2]。钛白粉(钛的氧化物),属于无机白色颜料^[4],其性能稳定、无毒、无刺激性气味、很难被氧化,因此在印刷、橡胶、化妆品、塑料等领域应用广泛^[5]。而金红石则是目前最具有开发利用价值、且含钛量最高的含钛矿物,更是生产高档钛白粉和金属钛的重要来源^[6]。

海滨砂矿和原生金红石矿是金红石矿床的两种主要类型^[7]。海滨砂矿可通过比较简单的工艺流程来实现矿物分离,但总储量很少,易选的海滨砂矿也面临资源枯竭。原生金红石矿采用简单的工艺流程难以分离^[8],且矿石中各矿物间嵌布关系复杂,品位较低,与海滨砂矿相比,其优势在于总储量丰富^[9]。因此为了实现原生金红石矿的有效回收,常采用重选、电选、磁选、浮选等方法进行矿物分离^[10],而浮选是金红石选矿过程中不可或缺的环节,更是富集金红石的一种有效手段。

总结浮选原生金红石矿过程中捕收剂和调整剂的

研究现状,深入分析具体的浮选效果与机理研究,可为该领域未来研究提供指导和借鉴。

1 金红石的晶体结构及浮选特性

1.1 金红石的性质

金红石属于四方晶体系,化学成分主要为 TiO_2 ,氧离子作六方最密堆积,钛离子位于八面体空隙,可近似看作八面体角顶着六个氧离子,配位数为6,这样就形成了以 TiO_6 八面体为基础的晶体结构^[11]。晶体键角和Ti-O键长如图1所示。

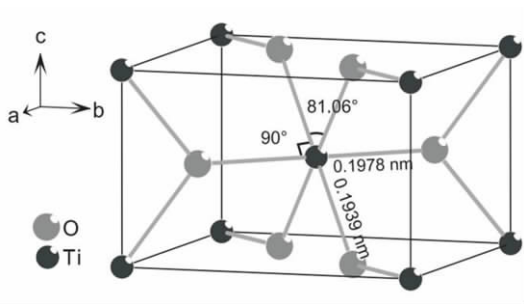


图1 金红石晶体结构图^[11]
Fig. 1 Crystal structure of rutile^[11]

收稿日期: 2022-04-07

基金项目: 国家自然科学基金(5200040278); 陕西自然科学基金研究计划(2020JQ-667)

作者简介: 肖巍(1985-),男,博士,副教授,研究方向为微纳气泡浮选。

通信作者: 余俊甫(1995-),男,硕士,研究方向为微纳气泡浮选金红石, E-mail: 812012726@qq.com。

原生金红石矿中含有的杂质离子以类质同象方式代替 Ti^{4+} 存在于晶格中。由于杂质离子与钛离子存在半径差异,增大了 TiO_6 八面体畸变程度,与此同时畸变能增加金红石的表面缺陷,可为药剂与矿物相互作用提供天然的活性位点^[11]。金红石矿中常混入 Fe、Nb、Cr、Sn 等元素,外观呈红棕色、红色、黑色等颜色,化学性质稳定,有时以钛铁矿和榍石的形态呈现。国内产地主要有湖北枣阳市、河南方城县等^[12],国外产地有俄罗斯乌拉尔、法国 Limoges、澳大利亚 New South Wales、瑞典 Binnental 等^[12]。

1.2 金红石矿浮选难点

1.2.1 矿物间物理性质和界面性质相近

原生金红石矿常见的伴生矿物有石榴石、绿辉石、钛铁矿等。石榴石多为他形~半自形,粒状和粒状集合体,与绿辉石共生,常见也包裹金红石颗粒,密度 4.034 g/cm^3 ,分子式可表示为 $\text{X}_3\text{Y}_2(\text{SiO}_4)_3$ (其中 X、Y 分别代表二价和三价阳离子)。绿辉石多为不规则状晶体,与石榴石共生,少部分包裹金红石颗粒,分子式为 $(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})[\text{Si}_2\text{O}_6]$,密度 3.37 g/cm^3 。钛铁矿呈他形、粒状、不规则状,多与赤铁矿形成不混溶格架状连晶,可与磁铁矿、金红石共生,密度 4.72 g/cm^3 ,具有电磁性,分子式为 FeTiO_3 。

石榴石、绿辉石、钛铁矿等伴生矿物与金红石密度 (4.16 g/cm^3) 差别不大,不易采用重选法进行分离。因颗粒表面有铁的存在或被铁污染,以及铁类质同象现象发生,在磁性上与原生金红石矿磁性相近,都存在单体解离难度大的共性问题。当伴生矿物晶体发生断裂时,因断裂面上含有阳离子活性质点 Fe^{2+} 、 Al^{3+} 等,就会使得金红石与伴生矿物界面性质相近,从而导致捕收剂的选择性不佳,浮选时会与脉石矿物一同浮出,不利于浮选分离。

1.2.2 金红石矿浮选技术难度高

原生金红石矿开发利用困难的原因就是浮选技术不成熟。原生金红石矿的品位较低,矿物组成复杂,粒度较细,因大量矿泥与多种脉石矿物的存在,致使脱泥困难,“难免离子”数量增加,浮选所用药剂种类多,药剂消耗量大,浮选夹带现象严重。其次,金红石与磷灰石、石榴石、钛铁矿等伴生矿物的可浮性相近,这些都是造成原生金红石矿浮选分离难、回收率低的主要原因。

而现今,新型、高效、环保捕收剂的开发,选择性抑制剂和微细粒浮选工艺设备的出现,使得原生金红石矿与脉石矿物间浮选分离的概率大大提高,因此浮选法被应用于原生金红石矿的前景非常广阔。

2 微纳气泡浮选

常规浮选因矿粒质量与体积较小,浮选过程中矿粒与气泡碰撞和附着概率低,浮选效率不高,浮选过程中存在大量资源流失等诸多问题。因而难选微细粒矿物一直是制约有用矿物回收与资源回收利用的关键。

微纳气泡是指尺寸在几百纳米之内的气泡,并且可通过 AFM 技术对其形貌特征进行观察^[13-14]。微纳气泡具有稳定性高、比表面积大、尺寸小、能产生大量强羟基自由基等特点^[15]。

微纳气泡浮选是针对某些嵌布粒度细、比重小、比表面积大的矿物而开发的一种新型浮选工艺。微纳气泡浮选的特性有3点:(1)气泡尺寸小会增加与矿物颗粒的附着黏附概率;(2)微纳气泡之间相互联结,形成气泡桥,使矿物间发生絮凝,从而增大表观粒径;(3)对微纳气泡进行表面改性,可增大微纳气泡对目的矿物表面活性质点的化学选择性。

微纳气泡可用于原生金红石矿的浮选过程中。肖巍^[16]针对枣阳原生金红石矿研究了磨矿过程中加入少量乙醇、微纳气泡的引入时间对浮选的影响、不同方法产生的微纳气泡三方面对浮选行为的影响,通过醇水替换法产生微纳气泡,捕收剂使用油酸钠 1000 g/t 和羟肟酸 200 g/t 组合, pH 值为 8.5, 来研究对枣阳原生金红石矿的浮选行为。结果表明:(1)纳米气泡对枣阳原生金红石矿的浮选有促进作用,在磨矿过程中添加 10% 左右的乙醇能够将金红石精矿 TiO_2 品位和回收率提高 1.4 和 1.3 百分点,并且有利于微细粒矿泥的选择性絮凝,降低矿泥对浮选行为的影响,减少微细粒金红石在矿泥中的损失。(2)在添加捕收剂前通入微纳气泡,金红石精矿的品位和不使用微纳气泡处理的结果相近,但精矿中 TiO_2 的浮选回收率提高了 2.01 百分点。在添加捕收剂后通入微纳气泡,金红石精矿的品位提高 1 个百分点左右,回收率提高近 3 百分点。当微纳气泡与捕收剂混合后同时加入,金红石精矿的品位可提高近 4 百分点, TiO_2 回收率提高 2.52 百分点。(3)分别采用水力空化、超声空化、加压减压、混合溶液法等几种方法产生微纳气泡溶液,再将这些溶液应用到枣阳原生金红石矿的浮选过程中。结果表明:使用微纳气泡水溶液进行矿物浮选对精矿 TiO_2 品位影响不大,但对金红石浮选回收率影响较大。且回收率影响大小顺序为:加压减压法 > 混合溶液法 > 水力空化法 > 超声空化法,金红石精矿中 TiO_2 的回收率分别提高了 3.86 百分点, 2.92 百分点, 1.52 百分点和 0.1 百分点,超声空化对原生金红石矿的浮选行为几乎无影响。

3 捕收剂

原生金红石矿浮选常用的捕收剂有脂肪酸类

($-\text{COOH}$)、膦酸类($-\text{PO}_3\text{H}_2\text{NOH}$)、肿酸类($-\text{AsO}_3\text{H}_2$)、羟肟酸类($-\text{CONHOH}$)。

3.1 脂肪酸类捕收剂

脂肪酸类捕收剂是浮选氧化矿时应用最为广泛的捕收剂。如油酸钠、氧化石蜡皂、软脂酸、硬脂酸等。其突出的优点就是捕收性能好,然而其缺点是选择性不佳。

赵西泽^[17]对陕西户县的金红石矿采用重选—浮选—磁选—酸处理的联合处理工艺,在浮选过程中使用脂肪酸作为捕收剂,最终得到 TiO_2 品位和回收率分别为 87% 和 49.47% 的金红石精矿,试验效果显著。万丽等人^[18]采用自行配制的改性脂肪酸捕收剂对山东某金红石矿进行浮选试验研究,并在弱碱性条件下与普通脂肪酸类捕收剂油酸钠进行对比,得出当改性脂肪酸用量为 500 g/t 时,金红石的回收率达到了 77.58%,浮选效果显著优于油酸钠。

王军等人^[19]选用油酸钠作捕收剂,对湖北枣阳金红石矿进行单矿物浮选试验研究,通过测量 Zeta 电位、红外光谱以及溶液化学计算指出:金红石表面 Ti^{4+} 解离后形成羟基化合物 $[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+}$ 和 $[\text{Ti}(\text{OH})_3]^+$,随后再与油酸钠溶液中优势组分形成螯合物 $\text{Ti}(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO})_4$,从而使得金红石疏水上浮。Pan Chen^[20]也指出,在最佳 pH 值的浮选范围内,油酸钠溶液中的优势组分 $[\text{RCOO}^-]$ 、 (RCOO) 、 $(\text{RCOO})_2\text{H}^-$,除过静电作用以外,也主要是通过化学吸附作用形成螯合物,而致使矿物上浮。冯其明等人^[21]选用硬脂酸、软脂酸、豆蔻酸、月桂酸进行了脂肪酸烃基长短对捕收性能的影响研究,选用硬脂酸、油酸、亚油酸进行脂肪酸烃基不饱和度对捕收性能的影响研究。张庆鹏^[22]、沈智慧^[23]、杨耀辉^[24]、江庆梅^[25-26]等也都进行了类似的研究工作,最终的研究结果也基本一致,即:(1)捕收能力的强弱与饱和脂肪酸烃基的长短有关,烃基越长捕收性能也就越强^[22-26],原因在于烃基长度的增加增大了其疏水性^[21],从而使矿物更易于上浮。(2)捕收能力的大小与脂肪酸烃基不饱和度的增加/减少有关,这时捕收剂的熔点也会增大/降低^[22-24]。

由于脂肪酸类捕收剂选择性差,因此针对脉石结构相对单一且主要的脉石矿物为硅酸盐类的金红石矿可获得较好的浮选效果,而对脉石矿物种类复杂的金红石矿则选别效果较差。

3.2 膦酸类捕收剂

和脂肪酸类捕收剂相比,膦酸类捕收剂的捕收效果较好,且选择性强,毒性很低。常见的有苯乙烯膦酸(SPA)和烷胺双甲基膦酸等。缺点就是合成过程较为复杂,并且合成成本较高,产率比较低,导致其难以应用到工业实际浮选的过程中^[27-28]。

苯乙烯膦酸(SPA)在水溶液中性质较为稳定,但是其无起泡性能,需与起泡剂配合使用方可达到较好的浮选效果。彭勇军^[29]很早就研究了苯乙烯膦酸(SPA)与脂肪醇复合捕收剂,在弱酸环境下浮选金红石。SPA 在金红石表面主要是化学吸附,且脂肪醇与 SPA 两者互相联结,形成缔合作用,从而增强了矿物表面的疏水性能。肖巍等人^[30]在此基础上将正辛醇加入到苯乙烯膦酸(SPA)中,来研究对枣阳原生金红石矿的浮选效果。其试验结果表明:当 SPA 用量一定时,添加少许的正辛醇对溶液的起泡性能有影响,结果会使金红石精矿品位提高了 2 百分点,回收率提高了近 20 百分点。Xiao 等^[31]还研究了捕收剂苯乙烯膦酸(SPA)存在的条件下对细粒金红石的絮凝浮选效果。随着 SPA 的加入和剪切力的变化,得出当搅拌速度为 1 800 r/min,SPA 浓度为 1 000 mg/L 时,分散颗粒在金红石表面形成的絮凝体粒度最大,这主要是因为 SPA 可通过化学吸附的形式诱导浮选,从而使得矿物粒度增大,影响浮选结果。李洪强等人^[8]研究了榴辉岩型金红石矿中共伴生矿物的浮选分离效果,结果表明,SPA 对金红石的回收率要明显大于石榴石,并高出近 29 百分点。

杜岩^[32]先选用辛胺双甲基膦酸、十二胺双甲基膦酸、辛基羟基双膦酸与苄基肿酸作金红石单矿物浮选条件对比试验的捕收剂,最终发现:辛胺双甲基膦酸和十二胺双甲基膦酸的捕收能力均大于辛基羟基双膦酸和苄基肿酸,且十二胺双甲基膦酸在四类捕收剂中用量是最少的。之后再采用十二胺双甲基膦酸作捕收剂进行实际矿物的浮选试验,最终得到的精矿品位与回收率均在 70% 以上。王雅静等人^[33]进行了单一捕收剂与组合捕收剂对金红石矿的浮选对比试验,其中选用羟肟酸与苯乙烯膦酸(SPA)组合后浮选指标最好,最终得到 TiO_2 精矿品位与回收率分别为 15.51% 和 85.46%。

苯乙烯膦酸对含钙矿物捕收能力较强,但使用苯乙烯膦酸^[34]时通常会将石英、方解石等部分脉石矿物与金红石一同浮出导致浮选精矿品位难以提升而效果不佳,也会导致目的矿物回收率降低。而烷胺双甲基膦酸具有选择性、捕收性强、药剂用量少、价格便宜的优势,常被用于金红石浮选捕收剂。

3.3 肿酸类捕收剂

肿酸类捕收剂的捕收能力与选择性较好,但缺点在于合成过程比较复杂,并且毒性很强。肿酸类捕收剂中,浮选原生金红石矿应用最广的是苄基肿酸。

崔林^[35]在金红石与石榴石的浮选分离试验研究过程中,用苄基肿酸作捕收剂,氟硅酸钠作调整剂,有效地实现了二者的高效分离,并得到了品位 84.47%、回收率 86.38% 的 TiO_2 精矿。刘贝等人^[36]对湖北枣

阳细粒难选金红石矿进行浮选试验研究时,采用苄基肿酸和 C₅₋₉羟肟酸组合用药的形式,闭路浮选试验指标良好,有效地实现了金红石与脉石矿物的有效分离。李晔等人^[37]与刘贝等人^[36]也进行了用组合捕收剂浮选原生金红石矿的试验研究。相比单一捕收剂都减少了药剂用量、减轻了毒性、降低了成本、提高了浮选回收率。

在药剂与矿物相互作用的机理上,刘均彪等^[38]以苄基肿酸为捕收剂,并采用 ESCA、Auger 等表面分析手段来研究机理,指出金红石疏水上浮的本质是苄基肿酸的化学吸附使得活性质点接受外来电子氧化数降低,导致两者之间产生化学键合。朱建光^[39]的研究也给出苄基肿酸与金红石的作用机理:金红石微细粒表面有带正电的钛质点,与肿酸根离子化合成盐,吸附于金红石表面,致使其疏水上浮。

肿酸类捕收剂因为有毒性且溶解度很小不容易被配制成溶液,因此开始被逐渐放弃使用。从环保的角度出发,应选择无毒、绿色、生态的浮选药剂。

3.4 羟肟酸类捕收剂

羟肟酸类捕收剂的选择性能很好,毒性小,且螯合性能很强,因此被广泛应用于金属氧化矿的浮选中^[40-41]。

朱诗曼等人^[42]研究了三种羟肟酸类捕收剂对金红石的浮选行为并指出:羟肟酸类捕收剂主要是与金红石表面的钛质点形成四元或五元螯合物。Jun Wang 等^[43]提出了壬基异羟肟酸在金红石表面的吸附可分

为物理和化学吸附两类,物理吸附表现为静电力相互作用,而化学吸附占主导地位,主要是形成了化合物和螯合物^[44]。贺智明等^[45]选用水杨羟肟酸(SHA)对山西代县金红石矿进行纯矿物浮选试验研究。试验过程中,用 X 射线光电子能谱和红外光谱详细分析了矿物与药剂相互作用并指出:SHA 在金红石表面主要是化学吸附,且金红石表面的钛质点是药剂作用的活性质点,最终发生键合并以多元螯合物的形式存在。姬俊梅^[46]使用烷基羟肟酸盐作捕收剂来浮选钽铁金红石,最终通过红外光谱分析以及作用模型建立,直观地体现出来了钽铁金红石矿物颗粒与烷基羟肟酸盐形成五元环螯合物的过程。四元或五元环螯合物模型如图 2 所示。

另外,李洪强等^[8, 47]在了解到羟肟酸类捕收剂选择性能好但捕收效果不佳的基础上,将乳化煤油引入充当辅助捕收剂,与水杨羟肟酸(SHA)形成协同作用,从而提高了羟肟酸类药剂的捕收效果^[48-49]。这不仅降低了药剂成本,克服了羟肟酸类捕收剂的缺点,而且还提高了金红石的回收率。

羟肟酸类捕收剂比脂肪酸类捕收剂选择性能好,比肿酸类和膦酸类捕收剂毒性低。但是在实际生产中,因价格过高阻碍了其广泛应用。

3.5 小结

目前,浮选原生金红石矿常用的捕收剂都存在一定的缺陷。如脂肪酸类捕收剂,捕收能力很好,但是选择性不佳;膦酸类和羟肟酸类捕收剂,捕收选择性强,但使用成本却很高;肿酸类捕收剂因其有毒性,在很多情况下也被禁止使用。因此,开发高效、环保、经济、实用且毒性低的捕收剂迫在眉睫。

4 调整剂研究进展

4.1 浮选活化剂

金属离子是浮选过程中常用的活化剂,目前使用较多的有 Cu²⁺、Pb²⁺、Fe³⁺、Bi²⁺ 等^[50]。而 Pb²⁺ 对金红石浮选有着强烈的活化作用,甚至对受抑制的金红石活化效果也很显著。另外,Bi²⁺ 作为一种新型活化剂,相较铅离子不仅对金红石有较高的活化选择性,而且对环境产生的影响很小。

Shunxing Mu^[51]研究了 Pb²⁺ 在金红石/水界面的吸附过程,指出 Pb²⁺ 主要是以 Pb(OH)⁺ 的形式产生特异性吸附,即 Pb(OH)⁺ 水解与金红石的表面 Ti-OH 相互作用,形成表面 Ti-O-Pb⁺ 络合物。因此 Pb²⁺ 的加入可显著提高水杨羟肟酸(SHA)对金红石的吸附能力和金红石的可浮性。贺智明等^[52]对金红石纯矿物进行了浮选试验后发现,Pb²⁺ 在矿物表面形成化学吸附,可使活性质点与捕收剂(SHA)的相互作用过程增强。

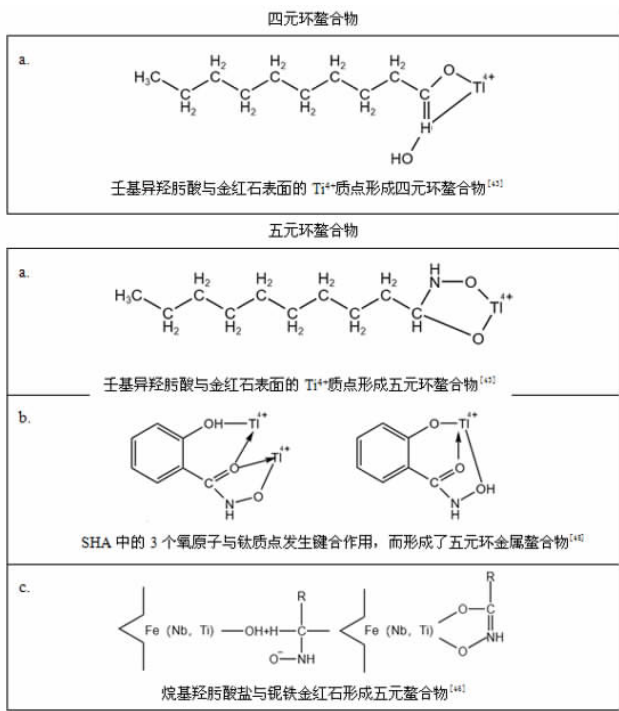


图 2 羟肟酸类药剂与金红石螯合模型图
Fig. 2 Chelating model between hydroxamic acid and rutile

与此同时, Pb^{2+} 本身也可与捕收剂 (SHA) 中的羟基氧原子发生键合作用, 这就是 Pb^{2+} 活化金红石矿物的机理之所在。如图 4 所示, Pb^{2+} 的引入对金红石的活化模型。

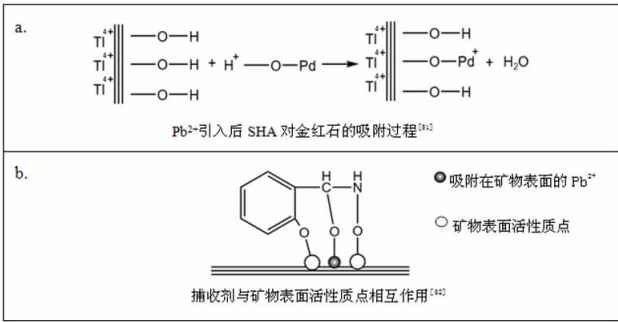


图 3 Pb^{2+} 对金红石的活化模型
Fig. 3 Activation model between Pb^{2+} and rutile

刘明宝等^[53]还借助吸附热力学与吸附动力学的理论基础, 深入研究了铅离子与金红石相互作用的机理, 并通过控制温度、pH 值、药剂浓度、浮选时间等条件, 进一步研究了铅离子在金红石表面的吸附过程。研究表明: 铅离子在金红石表面的吸附过程与准二级动力学模型^[54]相符, 并且对金红石浮选活化作用明显。理论计算出来的吸附量与试验结果中的吸附量基本保持一致。

Xiao 等^[55]通过微浮选和一系列的机理检测研究了新型活化剂铋离子在金红石-水界面的吸附行为。试验结果表明, 铋离子通过增加活性位点以及减少壬基羟酸负离子与 OH^- 的竞争吸附, 从而大幅度地提高金红石浮选回收率。且羟基化合物 $\text{Bi}(\text{OH})_2^{2+}$ 和 $\text{Bi}(\text{OH})_2^+$ (存在范围 pH 3.5 ~ 7) 是对金红石浮选起活化作用的主要成分。

活化金属离子会在矿物表面形成络合物或提高捕收剂与矿物相互作用的能力, 从而增大矿物的可浮性^[56-57]。 Bi^{2+} 的生产受价格因素的制约, 且活化金红石的技术与研究甚少, 也无现场应用案例。 Pb^{2+} 属于重金属离子, 有毒性, 会对环境造成一定的危害。但 Pb^{2+} 来源广泛, 活化效率高, 在注重环保、减少污染理念的指导下趋利避害, 可广泛使用。因此, 未来高效、经济、环保的活化剂开发研究又是一个新的方向。

4.2 浮选抑制剂

浮选金红石时, 为分离一些常见的碳酸盐、硅酸盐、石英等脉石矿物常需添加抑制剂, 抑制剂可分为有机抑制剂与无机抑制剂两类。有机抑制剂有糊精、羧甲基纤维素等, 而无机抑制剂有六偏磷酸钠、氟硅酸钠、硫酸铝等。

4.2.1 有机抑制剂

(1) 糊精

糊精的生产原料来源广泛, 它是由淀粉水解而产生, 属于有机大分子化合物。工业上通常使用酸热、酶解等方法进行制备, 再通过某些技术手段进行分离纯化。大多数情况下, 糊精被应用于氧化矿与硫化矿等金属矿物的浮选过程中^[58]。

李晔等人^[59]指出糊精属于多羟基碳水化合物, 且糊精在矿物表面的吸附量取决于矿浆的 pH 值。羟基是糊精含有的唯一官能团, 它与矿物表面的金属化合物发生作用而相互吸附, 并相互键合, 其作用本质是化学络合过程。金属离子 (M) 与羟基相互作用模型如图 5 所示。

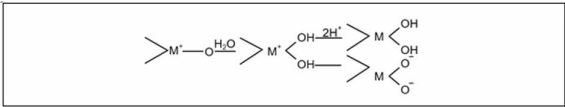


图 4 矿物表面金属离子 (M) 与羟基相互作用模型^[59]
Fig. 4 Model of interaction between metal ions (M) and hydroxyl groups on mineral surfaces^[59]

(2) 羧甲基纤维素 (CMC)

羧甲基纤维素^[60]是钙镁矿物的抑制剂, 同时还具有絮凝作用。CMC 无毒无臭, 可溶于水, 其性质随取代的程度而异。

赵西泽^[17]对西安户县某地的金红石矿进行浮选试验过程中, 采用羧甲基纤维素作抑制剂, 最终得到 TiO_2 品位和回收率分别为 87% 和 49.47% 的金红石精矿。马光荣^[60]在处理大型蚀变基性岩型金红石矿床的矿石时, 通过加入适量的 CMC 来溶解碳酸盐矿物表面生成的钙镁盐, 同时还具有一定的絮凝作用, 会增大矿浆颗粒表观粒径, 从而改善微细粒矿物浮选效果, 最终得到 TiO_2 品位 42%、回收率 72% 的粗精矿。

4.2.2 无机抑制剂

(1) 六偏磷酸钠

六偏磷酸钠的化学式为 $(\text{NaPO}_3)_6$, 它对很多碳酸盐类矿物和硅酸盐类矿物有着广泛的抑制作用。

丁浩等人^[61]以 TF_{112} 作浮选捕收剂、六偏磷酸钠作调整剂, 可实现金红石与脉石矿物的高效分离, 六偏磷酸钠对矿物的抑制作用具有选择性, 并且这一特性与金属离子半径有着密切的关系。如表 1 所示, 金属离子的半径越大, 其络合能力也就越强。另外, 还有研究^[62]提出, $(\text{NaPO}_3)_6$ 对 Ca^{2+} 活化作用的消除很有效果。丁浩等人^[63]还研究了榴辉岩型金红石矿中目的矿物与伴生矿物难分离的问题, 浮选试验过程中抑制剂也采用的是六偏磷酸钠, 在取得了不错的研究结果的同时, 还给出了六偏磷酸钠对石榴石的两种抑制机理: (1) 六偏磷酸钠与石榴石表面的 Fe^{2+} 发生了化学键合, 导致其表面亲水, 从而降低了浮选回收率。(2) 石榴石矿物表面的钙质点被六偏磷酸钠溶解, 从而减

轻了捕收剂与活性质点间的相互作用。

表 1 六偏磷酸钠的络合能力与金属离子半径的关系^[61]

Table 1 The relationship between the complexing capacity of sodium hexametaphosphate and the radius of metal ions^[61]

金属离子	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cu ²⁺	Fe ²⁺
离子半径/10 ⁻¹⁰ m	0.99	0.66	0.72	0.74
络合能力/(mg·g ⁻¹)	195	29	≤0.31	0.31

(2) 氟硅酸钠

氟硅酸钠^[64]的分子式为 Na₂SiF₆, 难溶于水, 无色并且呈结晶形态, 对多种脉石矿物具有抑制效果, 使用广泛, 但本身存在毒性, 对人体有害。

李洪强等^[8]分别进行了纯矿物与人工混合矿的浮选试验, 以解决榴辉岩型金红石矿中金红石与石榴石难以分离的问题, 在此过程中用氟硅酸钠作调整剂。试验发现: 氟硅酸钠能够选择性地抑制石榴石, 并且用量过大时金红石也会受到抑制。崔林等人^[35]以苣基肿酸作捕收剂, 氟硅酸钠作抑制剂, 研究了金红石与石榴石的分离问题, 最终得到了品位 84.47%、回收率 86.38% 的 TiO₂ 精矿。徐玉琴^[65]在以氟硅酸钠作抑制剂研究金红石—水硬铝石的浮选分离时认为, 氟硅酸钠可在水溶液中发生电离和水解, 且其优势组分 SiF₄ 离子因吸附能增大水硬铝石表面的亲水程度从而在阻止了捕收剂 SPA 对矿物的捕收效果。岳铁兵^[64]也提出氟硅酸钠抑制剂的基本原理是改变了矿物表面的性质, 使矿物表面亲水, 以及减少了捕收剂在金红石表面的吸附。

(3) 硫酸铝

因硫酸铝对金红石的抑制作用强烈, 丁浩^[66]使用双甲基磷酸 (FL₁₀₈) 作捕收剂、硫酸铝作调整剂, 用反浮选的方式实现金红石与磷灰石的高效分离。Al₂(SO₄)₃ 在溶液中解离后金红石表面活性质点和 Al³⁺、SO₄²⁻ 相互作用, 从而抑制金红石。

Al₂(SO₄)₃ 解离的 Al³⁺ 发生逐级水解, 反应式为^[66]:

$$\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+ \\ k_1 = 1.02 \times 10^{-5} \quad (1)$$

$$\text{Al}(\text{OH})^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_2^+ + \text{H}^+ \\ k_2 = 4.9 \times 10^{-5} \quad (2)$$

$$\text{Al}(\text{OH})_2^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}_2(\text{OH})_3 + \text{H}^+ \\ k_3 = 2.0 \times 10^{-6} \quad (3)$$

$$\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}_2(\text{OH})_4^- + \text{H}^+ \\ k_4 = 10^{-8} \quad (4)$$

水解反应中的 Al(OH)²⁺ 可与羟基化的 Ti—OH 发生反应, 形成环状物覆盖于金红石的表面, 使其强烈亲水无法与捕收剂相互作用, 从而对金红石产生抑制效果致使其难以上浮^[32]。陈云等人^[67]也考虑到矿泥

对金红石浮选结果影响很大, 故使用硫酸铝作调整剂进行试验研究, 不仅解决了矿泥对浮选的影响, 而且为后续金红石的正浮选提供了试验基础。最终, 正浮选得到了品位和回收率分别为 20.30% 和 83.88% 的金红石粗精矿。

综上所述, 金红石抑制剂主要是通过竞争吸附、离子溶解、化学键合等机理行为, 使得捕收剂对脉石矿物的吸附性能大幅度降低或使金红石强烈亲水无法与药剂相互作用, 难以上浮。与无机抑制剂相比, 有机抑制剂在绿色环保方面存在着较大的优势。因此, 将来新型抑制剂的开发应着重在有机抑制剂上多做探索, 与此同时相对应的作用机理也应展开更深层次的研究。

5 结论

目前, 对原生金红石矿的浮选药剂已有了大量的研究工作, 取得了许多不错的研究成果。但由于一些客观因素的制约, 大多数研究仅停留在试验探索环节, 却没有真正实现大规模的工业应用。因此为推动原生金红石矿浮选药剂的大规模生产实践, 还需要在以下方面继续加强:

(1) 各种捕收剂都存在此缺陷。为了使原生金红石矿得到充分的利用, 就需要吸收现有捕收剂的优点, 可通过添加增效剂、调整浮选流程、组合捕收剂等形式来提高浮选回收率、精矿品位。

(2) 活化剂一般为金属离子, 有的有毒性, 有的生产成本比较高, 有的在实际生产中难以广泛应用。因此, 未来应先从环保角度入手, 再考虑到有的氧化性较强的活化剂, 会促进矿物表面活性发生变化, 从而致使疏水性发生差异的特性, 将低污染、高效率的金属离子活化剂尽早投入到生产实践中去。

(3) 在抑制剂的试验研究、机理解释方面, 国内外很多研究者都进行了深入的探索。相比无机抑制剂, 有机抑制剂经济、环保、来源广, 因此在研发工作上更占优势。未来我们在抑制剂的研究上应取长补短, 加大对组合抑制剂、新型抑制剂的研究工作。

参考文献:

[1] 陈寒. 榴辉岩型金红石浮选药剂制度及作用机理研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2020.
CHEN Q. Study on flotation separation scheme of rutile from eclogite ore and adsorption mechanism of agents on mineral surface [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2020.
[2] 吴贤, 张健. 中国的钛资源分布及特点[J]. 钛工业进展, 2006(6): 8-12.
WU X, ZHANG J. Distribution and characteristics of titanium resources in China[J]. Progress in Titanium Industry, 2006(6): 8-12.
[3] 胡克俊. 钛资源开发及产品利用状况[J]. 中国金属通报, 2007(16): 2-6.
HU K J. Development and utilization of titanium resources[J]. China Metals Bulletin, 2007(16): 2-6.
[4] 汪镜亮. 颜料二氧化钛的应用及当前钛矿物的需求[J]. 矿产综合利用

- 用,1992(4):13-22.
- WANG J L. Application of pigment titanium dioxide and current demand of titanium minerals [J]. Comprehensive Utilization of Mineral Resources, 1992(4): 13-22.
- [5] 邓国球. 世界钛资源及其开发利用现状[J]. 钛工业进展, 2002(5): 9-12.
- DENG G Z. Status quo of development and utilization of titanium resources in the world [J]. Progress in Titanium Industry, 2002(5): 9-12.
- [6] 王立平, 王镐, 高颀, 等. 我国钛资源分布和生产现状[J]. 稀有金属, 2004(1): 265-267.
- WANG L P, WANG H, GAO Q, et al. Distribution and production status of titanium resources in China[J]. Rare Metals, 2004(1): 265-267.
- [7] 王勇海. 榴辉岩型金红石矿选矿工艺研究[D]. 长沙: 中南大学, 2010.
- WANG Y H. Study on mineral processing of eclogite-type rutile ore [D]. Changsha: Central South University, 2010.
- [8] 李洪强, 苗呈估, 翁孝卿, 等. 金红石与石榴石浮选分离试验研究[J]. 金属矿山, 2018(5): 84-87.
- LI H Q, MIAO C J, WENG X Q, et al. Experimental study on flotation Separation of Rutile and garnet [J]. Metal Mine, 2018(5): 84-87.
- [9] 张云, 管永诗, 田玉珍. 我国金红石矿资源开发利用现状[J]. 矿产保护与利用, 2000(5): 27-30.
- ZHANG Y, GUAN Y S, TIAN Y Z. Status quo of exploitation and utilization of rutile resources in China [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2000(5): 27-30.
- [10] 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, 39(5): 167-173.
- CHANG T C, ZHANG X L, ZHAO W D, et al. Review on beneficiation technology of rutile [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2019, 39(5): 167-173.
- [11] 吴婧, 秦善, 罗泽敏, 等. 热处理金红石晶体结构及其光催化活性分析[J]. 高校地质学报, 2011, 17(1): 118-124.
- WU J, QIN S, LUO Z M, et al. Crystal structure and photocatalytic activity of heat-treated rutile [J]. Geological journal of China universities, 2011, 17(1): 118-124.
- [12] 张木辰, 赵喜民, 李伟. 方城金红石矿带五间房矿床地质特征[J]. 河南地质, 1993(2): 81-86.
- ZHAN M C, ZHAO X M, LI W. Geological characteristics of Wujianfang deposit in Fangcheng rutile belt [J]. Henan Geology, 1993(2): 81-86.
- [13] HONAKER R. Nanobubble generation and its application in froth flotation (part I): nanobubble generation and its effects on properties of microbubble and millimeter scale bubble solutions [J]. Mining Science and Technology, 2010, 20(1): 1-19.
- [14] ASHUTOSH A, WUN J N, YU L. Principle and applications of microbubble and nanobubble technology for water treatment [J]. Chemosphere, 2011, 84(9): 30-48.
- [15] DONGPING T, AHMED S. Nanobubble effects on hydrodynamic interactions between particles and bubbles [J]. Powder Technology, 2019, 346: 101-134.
- [16] 肖巍. 枣阳微细粒难选原生金红石矿强化浮选分离机理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2019. 7.
- XIAO W. Enhanced flotation separation mechanism of Zaoyang micro-fine refractory primary rutile Ore [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2019. 7.
- [17] 赵西泽. 西安户县金红石矿地质特征及矿石选矿试验[J]. 非金属矿, 1995(6): 14-16.
- ZHAO X Z. Geological characteristics and beneficiation test of rutile ore in Huxian county, Xi'an [J]. Non-metallic Ores, 1995(6): 14-16.
- [18] 万丽, 高玉德. 山东某金红石矿石浮选试验研究[J]. 金属矿山, 2013(12): 70-72.
- WAN L, GAO Y D. Experimental research on flotation of a rutile ore in Shandong [J]. Metal Mine, 2013(12): 70-72.
- [19] 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, 24(3): 820-825.
- WANG J, CHENG H W, ZHAO H B, et al. Flotation behavior and mechanism of rutile under sodium oleate [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(3): 820-825.
- [20] PAN C, J H Z, W S, et al. The activation mechanism of lead ions in the flotation of ilmenite using sodium oleate as a collector [J]. Minerals Engineering, 2017, 111.
- [21] 冯其明, 席振伟, 张国范, 等. 脂肪酸捕收剂浮选钛铁矿性能研究[J]. 金属矿山, 2009(5): 46-49.
- FENG Q M, X Z W, Z G F, et al. Research on flotation performance of ilmenite by fatty acid collector [J]. Metal Mine, 2009(5): 46-49.
- [22] 张庆鹏, 刘润清, 曹学锋, 等. 脂肪酸类白钨矿捕收剂的结构性能关系研究[J]. 有色金属科学与工程, 2013, 4(5): 85-90.
- ZHAN Q P, LIU R Q, CAO X F, et al. Study on structure and properties of fatty acid scheelite collector [J]. Non-ferrous Metals Science and Engineering, 2013, 4(5): 85-90.
- [23] 沈智慧, 张覃, 卯松, 等. 脂肪酸结构对胶磷矿表面润湿性的影响研究[J]. 矿产保护与利用, 2018(3): 105-111.
- SHEN Z H, ZHAN Q, MAO S, et al. Effect of fatty acid structure on surface wettability of colophosphite [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2018(3): 105-111.
- [24] 杨耀辉. 白钨矿浮选过程中脂肪酸类捕收剂的混合效应[D]. 长沙: 中南大学, 2010.
- YAN Y H. Mixing effect of fatty acid collectors in scheelite flotation process [D]. Changsha: Central South University, 2010.
- [25] 江庆梅. 混合脂肪酸在白钨矿与萤石、方解石分离中的作用[D]. 长沙: 中南大学, 2009.
- JIANG Q M. Effects of mixed fatty acids on separation of scheelite from fluorite and calcite [D]. Changsha: Central South University, 2009.
- [26] 江庆梅, 戴子林. 混合脂肪酸在白钨矿与萤石、方解石分离中的作用[J]. 矿冶工程, 2012, 32(2): 42-44.
- JIANG Q M, DAI Z L. Effect of mixed fatty acids on separation of scheelite from fluorite and calcite [J]. Mining and metallurgy engineering, 2012, 32(2): 42-44.
- [27] C. S M, John C W. Some copolymers of dimethyl 1-propene-2-phosphonate and of 1-phenylvinylphosphonic acid [J]. Journal of Polymer Science, 1952, 8(2): 10-18.
- [28] I. N T, A. K B, G. V S, et al. Synthesis and pharmacological activity of alkylphosphonic and oxy derivatives [J]. Pharmaceutical Chemistry Journal, 1988, 22(2): 31-40.
- [29] 彭勇军, 许时, 刘奇. 复合捕收剂浮选原生金红石矿的研究[J]. 有色金属, 1995(2): 34-40.
- PENG Y J, XU S, LIU Q. Study on flotation of primary rutile ore with compound collector [J]. Nonferrous Metals, 1995(2): 34-40.
- [30] 肖巍, 杨娟, 胡聪, 等. 正辛醇对苯乙烯膦酸浮选金红石过程的影响[J]. 矿冶工程, 2019, 39(6): 35-38.
- XIAO W, YANG J, HU C, et al. Effect of n-octanol on the flotation process of styrene phosphonic acid rutile [J]. Mining and metallurgy engineering, 2019, 39(6): 35-38.
- [31] XIAO T H, WEI X, HONG B Z, et al. Hydrophobic flocculation flota-

- tion of rutile fines in presence of styryl phosphonic acid[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2018, 28(7): 1424 – 1432.
- [32] 杜岩. 烷胺双甲基膦酸浮选金红石的研究[J]. 矿冶工程, 1993(2): 34 – 37.
DU Y. Study on flotation of rutile by alkylamine dimethylphosphonic acid [J]. Mining and Metallurgy Engineering, 1993(2): 34 – 37.
- [33] 王雅静. 安康难选金红石矿选矿试验研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2006.
WANG Y J. Experimental study on beneficiation of Ankang refractory rutile ore [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2006.
- [34] 黄余. 铝离子作用下混合捕收剂对金红石的浮选机理研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2019.
HUANG Y. Study on the flotation mechanism of rutile with mixed collector under the action of lead ions [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2019.
- [35] 崔林, 刘均彪. 金红石和石榴石浮选分离的研究[J]. 化工矿山技术, 1986(5): 32 – 33.
CUI L, LIU J B. Study on flotation separation of rutile and garnet [J]. Chemical Mining Technology, 1986(5): 32 – 33.
- [36] 刘贝, 王军, 覃文庆, 等. 湖北枣阳细粒原生金红石矿浮选分离研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2014(6): 38 – 42.
LIU B, WANG J, QIN W Q, et al. Flotation separation of fine primary rutile ore from Zaoyang in Hubei Province [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section, 2014(6): 38 – 42.
- [37] 李晔, 许时. 提高肿酸对金红石浮选性能的研究[J]. 中国矿业, 1997(2): 58 – 61.
LI Y, XU S. Study on improving the flotation performance of rutile by arsenic acid [J]. China Mining, 1997(2): 58 – 61.
- [38] 刘均彪, 崔林. 钛铁矿、金红石的浮选理论及实践[J]. 有色金属, 1987(2): 34 – 40.
LIU J B, CUI L. Flotation theory and practice of Ilmenite and rutile [J]. Nonferrous Metals, 1987(2): 34 – 40.
- [39] 朱建光. 浮选金红石用的捕收剂和调整剂[J]. 国外金属矿选矿, 2008(2): 3 – 8.
ZHU J G. Collector and regulator for flotation of rutile [J]. Metal Ore Dressing Abroad, 2008(2): 3 – 8.
- [40] 唐清. C-8 羟肟酸的合成及其浮选性能研究[D]. 长沙: 中南大学, 2014.
TANG Q. Synthesis of C-8 hydroxamic acid and its flotation performance [D]. Changsha: Central South University, 2014.
- [41] 张宝元. 羟肟酸类捕收剂的合成及其对钛铁矿的浮选性能研究[D]. 长沙: 中南大学, 2011.
ZHANG Y B. Synthesis of hydroxamic acid collector and its flotation performance on ilmenite [D]. Changsha: Central South University, 2011.
- [42] 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.
ZHU S M, LI Y F, ZHANG Z Y, et al. Flotation characteristics and mechanism of rutile with hydroxamic acid collectors [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022, 41(4): 50 – 63.
- [43] JUN W, HONG W C, HONG B Z, et al. Flotation behavior and mechanism of rutile with nonyl hydroxamic acid[J]. Rare Metals, 2016, 35(5): 419 – 424.
- [44] QIN W Q, REN L Y, XU Y B, et al. Adsorption mechanism of mixed salicylhydroxamic acid and tributyl phosphate collectors in fine cassiterite electro-flotation system[J]. Journal of Central South University, 2012, 19(6): 1711 – 1717.
- [45] 贺智明, 董雍康. 水杨羟肟酸浮选金红石的机理研究[J]. 矿产保护与利用, 1995(1): 25 – 29.
HE Z M, DONG Y G. Study on flotation mechanism of rutile by salicylic oxime acid [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 1995(1): 25 – 29.
- [46] 姬俊梅. 烷基羟肟酸盐与铌铁金红石的作用机理研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2004(4): 42 – 44.
JI J M. Study on the interaction mechanism between alkyl hydroxamate and niobium ferric rutile [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2004(4): 42 – 44.
- [47] 李洪强, 母顺兴, 张艳清, 等. 乳化煤油在金红石与石榴石浮选分离中的增效作用研究[J]. 金属矿山, 2018(3): 97 – 101.
LI H Q, MU S X, ZHANG Y Q, et al. Study on synergism of emulsified Kerosene in flotation separation of rutile and garnet [J]. Metal Mine, 2018(3): 97 – 101.
- [48] 周源, 高崇峰. 某难选含金矿石的载体浮选研究[J]. 江西有色金属, 2000(4): 12 – 14.
ZHOU Y, GAO C F. Research on carrier flotation of a refractory gold-bearing ore [J]. Jiangxi Nonferrous Metals, 2000(4): 12 – 14.
- [49] 朱申红, 苟志运, 冯婕, 等. 浮选氟碳铈矿的捕收剂及药剂混用的研究[J]. 金属矿山, 2000(8): 32 – 34.
ZHU S H, XUN Z Y, FENG J, et al. Study on the mixture of collector and reagent of flotation bastnaesite [J]. Metal Mine, 2000(8): 32 – 34.
- [50] CYRIL M, OLIVIER D, PIERRE B. Ion foam flotation of neodymium: from speciation to extraction[J]. Journal of Molecular Liquids, 253(2018): 217 – 227.
- [51] Chemical Engineering; study data from Wuhan University of technology update understanding of chemical engineering (Rutile flotation with Pb^{2+} ions as activator: Adsorption of Pb^{2+} at rutile/water interface) [J]. Journal of Engineering, 506(2016): 431 – 437.
- [52] 贺智明, 董雍康, 孙爻. 铝离子对水杨羟肟酸浮选金红石的活化作用研究[J]. 有色金属, 1994(4): 43 – 48.
HE Z M, DONG Y G, SUN J. Study on the activation of lead ion on salicylic acid flotation rutile [J]. Nonferrous Metals, 1994(4): 43 – 48.
- [53] 刘明宝, 鱼博, 魏锐, 等. Pb^{2+} 活化金红石的界面热力学和动力学机制[J]. 有色金属工程, 2018, 8(1): 71 – 76.
LIU M B, YU B, WEI R, et al. Interfacial thermodynamics and kinetics of Pb^{2+} activated rutile [J]. Nonferrous Metals Engineering, 2018, 8(1): 71 – 76.
- [54] 张蕾, 刘雪岩, 姜晓庆, 等. 纳米 TiO_2 对钼(VI)的吸附性能[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(2): 301 – 307.
ZHANG L, LIU X Y, JIANG X Q, et al. Adsorption of molybdenum (vi) by TiO_2 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(2): 301 – 307.
- [55] WEI X, PAN C, QIAN N L, et al. Adsorption behavior and mechanism of Bi(III) ions on rutile – water interface in the presence of nonyl hydroxamic acid[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2018, 28(2): 89.
- [56] QI C F, WEN J Z, SHU M W, et al. Activation mechanism of lead ions in cassiterite flotation with salicylhydroxamic acid as collector[J]. Separation and Purification Technology, 2017, 178.
- [57] QIN B C, XIU M C, QI C F, et al. Activation mechanism of lead ion in the flotation of stibnite[J]. Minerals Engineering, 2018(119): 173 – 182.
- [58] P. F A B, A. P C, A. B L, et al. The use of dextrin in purification by

flotation of molybdenite concentrates[J]. International Journal of Mineral Processing, 2014(127): 23–27.

[59] 李晔, 刘奇, 许时. 矿物表面金属离子组分与糊精的相互作用(Ⅲ)——糊精存在时萤石/方解石、萤石/金红石的浮选分离[J]. 化工矿山技术, 1994(6): 23–25.

LI Ye, LIU Q, XU S. Interaction between metal Ion components on mineral surface and dextrin (Ⅲ)—flotation separation of fluorite/calcite and fluorite/rutile in the presence of dextrin [J]. Chemical Mining Technology, 1994(6): 23–25.

[60] 马光荣. 变质岩微细粒金红石浮选研究[J]. 有色金属(选矿部分), 1989(3): 12–13.

MA G R. Study on flotation of metamorphic rock micro-fine rutile [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 1989(3): 12–13.

[61] 丁浩, 崔林. 六偏磷酸钠在金红石与硅钙质矿物浮选分离中的作用机理[J]. 有色金属, 1991(4): 33–40.

DING H, CUI L. Mechanism of sodium hexametaphosphate in flotation separation of rutile and silica-calcareous minerals [J]. Nonferrous Metals, 1991(4): 33–40.

[62] 丁浩. 金红石浮选中消除 Ca^{2+} 对石英活化作用的研究[J]. 矿产保护与利用, 1994(1): 40–42.

DING H. Study on eliminating Ca^{2+} on quartz activation in rutile flotation [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 1994(1): 40–42.

[63] 丁浩, 任瑞晨, 邓雁希, 等. 金红石与石榴石浮选分离及调整剂作用机理[J]. 辽宁工程技术大学学报, 2007(5): 787–790.

DING H, REN R C, DENG Y X, et al. Flotation separation of rutile and garnet and mechanism of regulator [J]. Journal of Liaoning Technical University, 2007(5): 787–790.

[64] 岳铁兵. 细粒金红石的浮选分离研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2006.

YUE T B. Study on the floatation of fine rutile ore [D]. Shenyang: Northeastern University, 2006.

[65] 徐玉琴, 欧阳坚, 卢寿慈. 金红石与一水硬铝石的浮选分离[J]. 矿产综合利用, 1996(4): 1–6.

XU Y Q, OUYANG J, LU S C. Flotation separation of rutile and diaspore [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 1996(4): 1–6.

[66] 丁浩. 金红石与磷灰石浮选分离中硫酸铝的作用研究[J]. 化工矿山技术, 1997(3): 13–16.

DING H. Study on the effect of aluminum sulfate in flotation separation of rutile and apatite [J]. Chemical Mining Technology, 1997(3): 13–16.

[67] 高利坤. 微细粒难选金红石矿的选矿试验研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2003.

GAO L K. Experimental study on beneficiation of micro-fine refractory rutile ore [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2003.

Research Progress on Flotation Reagents of Primary Rutile Ore

XIAO Wei^{1,2,3}, YU Junfu^{1,3}, YANG Wei^{1,3}, LONG Tao^{1,3}, DENG Sha^{1,3}, LU Hang¹

1. School of Resource Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China;
2. West Mining Group Co., LTD, Xining 810000, Qinghai, China;
3. Technology & Equipment Institute of Green Beneficiation – Metallurgy, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China

Abstract: Primary rutile ore in China has the characteristics of complex mineral composition, low grade of target mineral and fine disseminated grain size. Flotation is an important means of recovering and utilizing rutile and improving its grade, among which flotation reagent is the key. The collectors of flotation rutile mainly include fatty acid, phosphonic acid, arsine acid and hydroxamic acid, and the regulator can be divided into activator and inhibitor. To promote the progress of rutile mineral processing technology, as well as the theory of ore dressing workers to provide technical reference, based on the overview of the rutile ore properties, micro-nano flotation and flotation difficulties, the research progress and action mechanism of collectors, inhibitors and activators were summarized in detail to deepen the understanding of primary rutile flotation reagents, and the future research directions of reagents were also prospected.

Keywords: primary rutile ore; flotation reagent; collector; inhibitor; activator

引用格式: 肖巍, 余俊甫, 杨玮, 龙涛, 邓莎, 路航. 原生金红石矿浮选药剂研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2022, 42(3): 82–90.
XIAO Wei, YU Junfu, YANG Wei, LONG Tao, DENG Sha, LU Hang. Research progress on flotation reagents of primary rutile ore [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022, 42(3): 82–90.