

拜耳法赤泥磁选铁精矿浮选脱钛研究^①

黄浩¹, 吴中贤^{1,2}, 乔波³, 马广喜¹, 陶东平¹

(1. 山东理工大学 资源与环境工程学院, 山东 淄博 255049; 2. 中国矿业大学 化工学院, 江苏 徐州 221116; 3. 山东理工大学 化学与化工学院, 山东 淄博 255049)

摘要: 对山东某赤泥磁选铁精矿进行了反浮选脱钛研究, 以油酸钠为捕收剂、玉米淀粉为赤铁矿抑制剂、硫酸为 pH 值调整剂, 在 pH=9、玉米淀粉和油酸钠用量分别为 500 g/t 和 1 500 g/t 时, 铁精矿中 TiO₂ 品位可由 6.90% 降至 2.73%, 对应的 TFe 回收率为 41.80%。捕收剂吸附量和红外光谱测试结果表明, 油酸钠具有选择性吸附特性, 进一步证实了采用油酸钠对赤泥磁选铁精矿进行反浮选脱钛的可行性。

关键词: 赤泥; 铁精矿; 浮选; 油酸钠; 脱钛; 捕收剂; 抑制剂

中图分类号: TD923

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2024.05.008

文章编号: 0253-6099(2024)05-0041-05

Titanium Removal by Flotation of Iron Concentrate from Magnetic Separation of Bayer Red Mud

HUANG Hao¹, WU Zhongxian^{1,2}, QIAO Bo³, MA Guangxi¹, TAO Dongping¹

(1. School of Resources and Environmental Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049, Shandong, China; 2. School of Chemical Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, Jiangsu, China; 3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049, Shandong, China)

Abstract: An iron concentrate obtained from magnetic separation of red mud from Shandong was used in an experimental study on the effect of titanium removal by reverse flotation. In the experiment, with sodium oleate as collector, corn starch as hematite depressant, sulfuric acid as pH regulator, pulp pH of 9, and the addition of corn starch and sodium oleate at an amount of 500 g/t and 1 500 g/t, respectively, the iron concentrate was produced, with the TiO₂ grade fell down from 6.90% to 2.73%, and the TFe recovery reaching 41.80%. The results of collector adsorption and IR analysis show that sodium oleate exhibits selective adsorption characteristics, which has further confirmed the feasibility of sodium oleate used in removing titanium by reverse flotation of iron concentrate obtained from magnetic separation of red mud.

Key words: red mud; iron concentrate; flotation; sodium oleate; titanium removal; collector; depressant

赤泥是生产氧化铝过程中产生的强碱性工业废渣, 因含有大量的 Fe³⁺ 呈现红色而得名。据统计, 每年氧化铝全球需求量为 1.35 亿吨, 我国氧化铝需求量占全球近 50%, 导致目前我国赤泥年产量极高, 位居世界第一^[1]。根据氧化铝生产工艺不同, 赤泥可被分为三种类型: 联合法赤泥、烧结法赤泥和拜耳法赤泥。95% 以上的氧化铝生产工艺为拜耳法。拜耳法赤泥中

Fe₂O₃ 质量分数 25% ~ 50%、Al₂O₃ 质量分数 15% ~ 30%、TiO₂ 质量分数 4% ~ 10%、CaO 质量分数较低, 具有粒度极细、碱性强和矿物组成复杂等特点^[2]。目前, 赤泥的处理方法多以堆存填埋为主, 不仅会造成空气、水源严重污染, 赤泥的强放射性也会对周边生物造成辐射危害。因此, 赤泥的高效综合利用是亟须解决的难题^[3]。

① 收稿日期: 2024-04-20

基金项目: 国家自然科学基金(51804188)

作者简介: 黄浩(1998—), 男, 山东济宁人, 硕士研究生, 主要研究方向为矿物浮选。E-mail: hhsdzc98@163.com

通信作者: 陶东平(1963—), 男, 江苏无锡人, 博士, 教授, 主要研究方向为浮选工艺、药剂及理论。E-mail: dptao@qq.com

现阶段关于赤泥的分选主要集中在铁矿物的富集^[4],还没有一种赤泥中分离含钛矿物的工艺,而富集后铁精矿中钛质量分数一般为6%~9%,较高的钛含量对后续铁精矿冶炼过程的流动性有严重影响,会直接影响铁矿销售。

针对上述问题,本文在对 TFe 品位 49.80% 的拜耳法赤泥磁选铁精矿进行定性和定量表征基础上,通过纯矿物和实际矿物浮选试验探究以玉米淀粉为含铁矿物抑制剂、油酸钠为含钛矿物捕收剂的赤泥磁选铁精矿反浮选脱钛工艺可行性,利用红外光谱和吸附量测试探究了油酸钠在赤铁矿和钛铁矿表面的吸附机制。研究成果对低钛赤泥铁精矿用于钢铁冶炼实现固体废弃物高价值回收利用具有重要意义。

1 试验矿样及试验方法

1.1 试验矿样

实际矿物浮选给料为拜耳法赤泥经山东华特磁电科技股份有限公司 LHGC 型立环高梯度磁选机在磁场强度 1 T 条件下获得的 TFe 品位 49.80%、TiO₂ 品位 6.90% 的磁选精矿(以下称原矿),其粒度为-0.074 mm 粒级占 43.43%。采用美国 FEI 公司 MLA 650 对原矿进行了物相分析,测得其矿物组成如表 1 所示。

表 1 原矿的矿物组成(质量分数) %

赤铁矿	钛铁矿	金红石	物相 1	物相 2	物相 3
35.55	2.53	0.08	50.26	5.94	4.63
水铝石	自然铁	石英	高岭石	绿泥石	其他
0.29	0.23	0.17	0.16	0.04	0.12

表 1 结果表明,原矿中主要已知矿物为赤铁矿和钛铁矿,其质量分数分别为 35.55% 和 2.53%。原生铝土矿经过复杂的拜耳法工艺,多数矿物表面均发生物相转变,MLA 扫描出的光谱无法与标准矿物能谱进行匹配,只能依据矿物中各元素的种类和分布建立新的矿物图谱,但由于物相转变是一个多级过程,矿物性质存在不统一性,只能大致将其他未知矿物分类为物相 1、物相 2 和物相 3,不同物相分布如图 1 所示。

Fe 和 Ti 是赤铁矿和钛铁矿中两种标志性元素,明确两者在各矿物中的分布情况对后续浮选分离具有指导意义。Fe 元素和 Ti 元素在赤泥磁选精矿中的分布情况分别见表 2 和表 3。

由表 2 和表 3 可知,Fe 元素主要分布于赤铁矿和物相 1 中,Ti 元素主要分布于物相 1 中,仅 21.38% 的 Ti 元素存在于钛铁矿中,因此物相 1 是一种新生的、

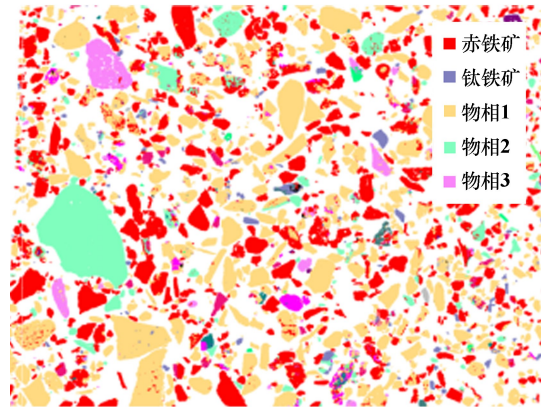


图 1 物相分布图

表 2 Fe 元素在原矿中的分布情况(质量分数) %

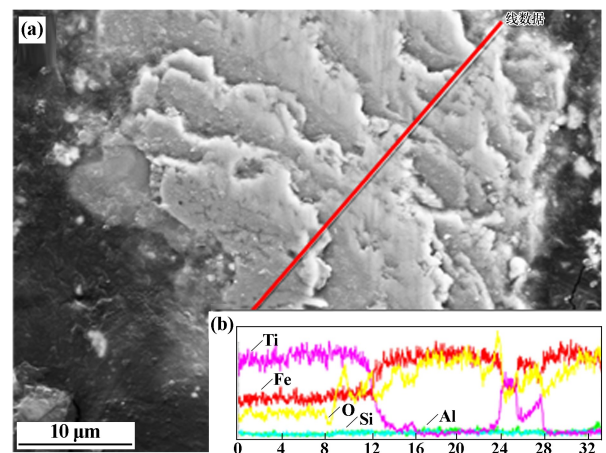
赤铁矿	钛铁矿	物相 1	物相 2	物相 3	自然铁	高岭石	绿泥石	其他
40.74	1.75	47.68	5.97	3.45	0.38	0.01	0.01	0.01

表 3 Ti 元素在原矿中的分布情况(质量分数) %

钛铁矿	金红石	物相 1	物相 2	物相 3	其他
21.38	1.14	60.89	6.94	9.64	0.01

同时含有铁和钛的复杂矿物,将会严重影响浮选铁精矿中 Ti 脱除率和 Fe 回收率。

对原矿进行扫描电镜线扫得到的扫描结果见图 2。由图 2 可知,Ti 元素与 Fe 元素赋存于同一矿物颗粒中。EDS 能谱图显示,矿物表面呈现不均一性,颗粒中各元素相对含量存在渐变趋势。因此,暴露较多含钛表面的矿物颗粒依然可以通过浮选有效脱除,但铁回收率会有一定损失。



(a) 线扫图像区域;(b) 图(a)中所指线段对应的元素能谱图

图 2 原矿中未知物相的 EDS 扫描结果

钛铁矿和物相 1 是待浮的主要含钛目标矿物,它们与其他矿物的连生情况将直接影响矿石的分选指

标。原矿中钛铁矿、物相1与其他矿物的连生情况如表4和表5所示。

表4 原矿钛铁矿与其他矿物的连生情况(质量分数) %

自由表面	与赤铁矿	与金红石	与物相1	与物相2	与物相3	与水铝石	其他
72.52	4.30	0.37	15.18	3.20	3.63	0.17	0.63

表5 原矿物相1与其他矿物的连生情况(质量分数) %

自由表面	与赤铁矿	与钛铁矿	与物相2	与物相3
69.99	19.87	1.55	3.21	4.18
与水铝石	与自然铁	与石英	与高岭石	其他
0.24	0.17	0.21	0.20	0.38

由表4和表5可知,钛铁矿和物相1的单体解离度均在70%左右。钛铁矿与物相1的连生现象较为严重,连生体质量分数为15.18%;物相1与赤铁矿连生现象较为严重,连生体质量分数为19.87%。

综上所述,赤泥磁选铁精矿浮选脱钛的难点在于未知物相表面性质复杂、含钛矿物解离效果差,因此亟须探索一种对含钛矿物捕收能力强、选择性高的药剂方案。

1.2 试验方法

1.2.1 浮选试验

取150 g均质化的赤泥磁选精矿样品于吉林省探矿机械厂生产的XFD-0.5 L单槽浮选机中,加水调浆至矿浆浓度(质量分数)30%,依次加入硫酸/氢氧化钠、玉米淀粉、油酸钠,试验流程见图3,作用时间均为3 min。浮选机转速2 000 r/min,充气方式为自然吸气,浮选时间3 min。浮选精矿和尾矿经过滤、烘干、称重、取样后,采用XRF化验TFe和TiO₂品位,计算产率及回收率。

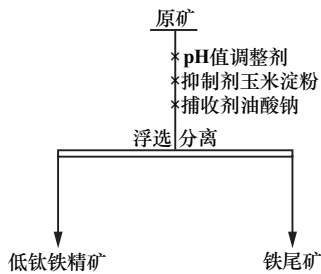


图3 反浮选试验流程

试验所用药剂包括国药集团生产的硫酸、氢氧化钠、油酸钠、玉米淀粉等,均为分析纯。

1.2.2 纯矿物改性处理

为进行赤泥磁选铁精矿的浮选脱钛机理研究,参考

拜耳法工艺,采用质量分数30%的NaOH溶液在100 ℃下对钛铁矿、赤铁矿进行碱浸处理,处理时间为1 h。

1.2.3 吸附量及红外光谱测试

采用紫外分光光度计在波数500~4 000 nm条件下进行吸附量测试以评价油酸钠在矿物表面的选择性吸附性能。计算药剂在矿物表面吸附量的方法与文献[5]一致。

采用德国Elementar公司的Vario EL cube傅里叶红外光谱仪表征油酸钠在赤铁矿和钛铁矿表面的吸附方式,测试环境为室温,测试范围为500~4 000 cm⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 实际矿物浮选脱钛试验

油酸钠用量1 500 g/t、玉米淀粉用量1 000 g/t时,pH值对浮选脱钛效果的影响如图4所示。由图4可知,随着pH值从6增至9,浮选精矿TiO₂品位从5.40%降至3.00%,TFe回收率从87.44%降至40.32%;pH值增至10时,TiO₂品位和TFe回收率分别增至3.30%和49.71%。赤泥磁选铁精矿中含钛物相与含铁物相分离的适宜pH值为9。

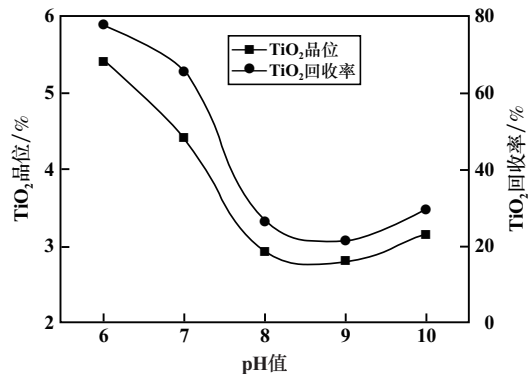
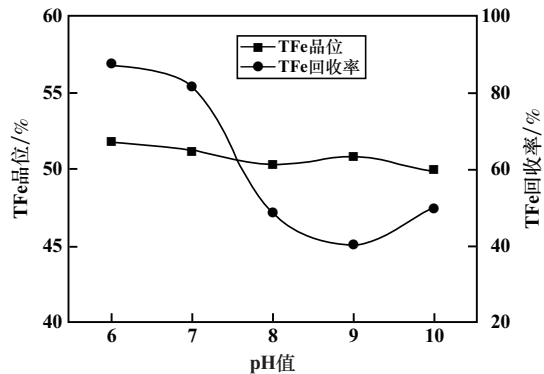


图4 pH值对浮选脱钛效果的影响

pH=9、玉米淀粉用量1 000 g/t,捕收剂油酸钠用量对浮选效果的影响见图5。由图5可知,随着油酸钠用量从500 g/t增至4 500 g/t,浮选精矿TiO₂品位从4.17%降至2.61%,TFe回收率从87.51%降至

24.25%,表明随着油酸钠用量增加,赤泥磁选铁精矿中的含钛矿物及部分含钛含铁复杂物相均被脱除。综合考虑精矿 TiO_2 品位及 TFe 回收率,选择油酸钠用量 1 500 g/t 进行后续试验。

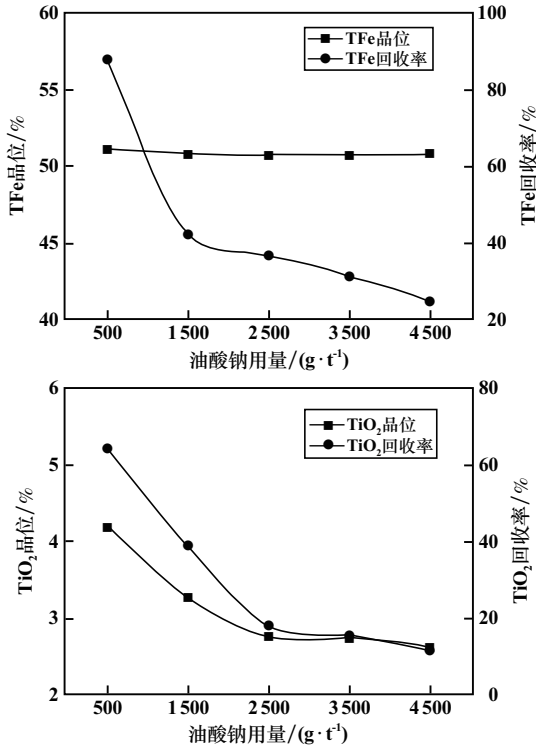


图5 油酸钠用量对浮选脱钛效果的影响

pH=9、油酸钠用量 1 500 g/t 条件下,考察了抑制剂玉米淀粉用量对浮选脱钛效果的影响,结果见图 6。由图 6 可知,随着玉米淀粉用量从 500 g/t 增至 3 000 g/t,浮选精矿 TiO_2 品位从 2.73% 增至 4.99%,TFe 回收率从 41.80% 增至 97.47%,表明玉米淀粉的加入抑制了含钛矿物进入泡沫产品。

在赤泥磁选铁精矿浮选的各条件探索试验中,精矿中 TFe 品位均未发生明显变化,表明在浮选过程中,浮选脱除了钛铁矿及部分含钛含铁元素的复杂物相。确定赤泥反浮选脱钛提铁的适宜条件为:pH=9、玉米淀粉用量 500 g/t、油酸钠用量 1 500 g/t,此时铁精矿中 TiO_2 品位 2.73%、TFe 品位 50.76%、TFe 回收率 41.80%。

2.2 吸附量测试

为深入了解捕收剂油酸钠在赤铁矿、钛铁矿表面的选择性吸附,分别对改性前后钛铁矿、赤铁矿进行了油酸钠吸附量测试,结果如图 7 所示。由图 7 可见,改性前,pH 值从 4 上升至 10,油酸钠在赤铁矿表面的吸附量从 1.2 mg/g 增至 3.5 mg/g,在钛铁矿表面的吸附量从 1.3 mg/g 增至 3.8 mg/g;pH 值继续增至 12 时,油

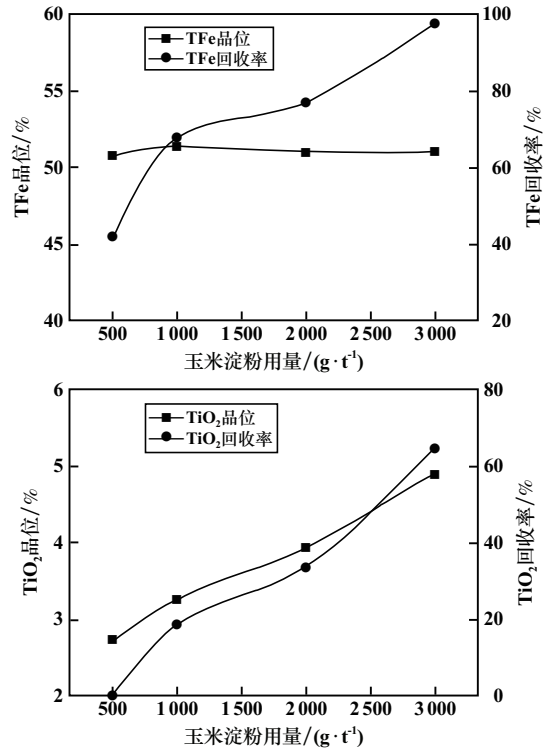


图6 玉米淀粉用量对浮选脱钛效果的影响

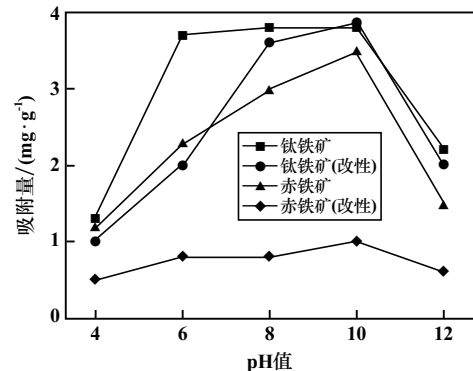


图7 赤铁矿、钛铁矿碱浸改性前后药剂吸附量试验结果

酸钠在赤铁矿和钛铁矿表面的吸附量分别下降至 1.5 mg/g 和 2.0 mg/g。酸性环境下,赤铁矿与钛铁矿表面金属离子溶解,与油酸根离子形成沉淀,不易疏水;强碱性环境下,油酸钠吸附量也会降低,这是溶液中氢氧根离子与油酸根离子竞争吸附所致^[6]。改性后赤铁矿表面油酸钠吸附量均小于 1.0 mg/g,进一步证实了浮选中改性赤铁矿可浮性低的现象,该现象主要归因于改性使赤铁矿表面发生羟基化,阻碍了油酸钠的吸附^[7];而改性作用对油酸钠在钛铁矿表面的吸附并无抑制作用,甚至拓宽了钛铁矿的浮选 pH 值范围(pH=6~10),该现象主要归因于氢氧化钠与钛铁矿表面反应后生成了更多的金属活性位点,促进油酸钠在其表面的吸附能力。因此,在 pH=6~10 范围内,采

用油酸钠可以从改性赤铁矿中选择性分离含钛矿物。

2.3 FTIR 测试

为进一步证明药剂在矿物表面的吸附方式,分别对改性前后赤铁矿、钛铁矿进行了红外光谱测试,结果如图8所示。由图8可知,2920 cm^{-1} 与2851 cm^{-1} 为油酸钠的甲基振动吸收峰;3386.8 cm^{-1} 为矿物与其表面结合水分子的羟基峰;1561 cm^{-1} 和1446 cm^{-1} 为 $-\text{COO}^-$ 基特征峰。1040.33 cm^{-1} 处出现的峰对应赤铁矿表面的 $\text{Fe}-\text{O}$ 键;在3300 cm^{-1} 、1650 cm^{-1} 处分别对应 $-\text{OH}$ 基团拉伸振动峰和水分子弯曲振动峰,表明赤铁矿表面存在 $-\text{OH}$ 基团和水分子。赤铁矿与油酸钠作用后,在2920 cm^{-1} 与2850 cm^{-1} 处出现了甲

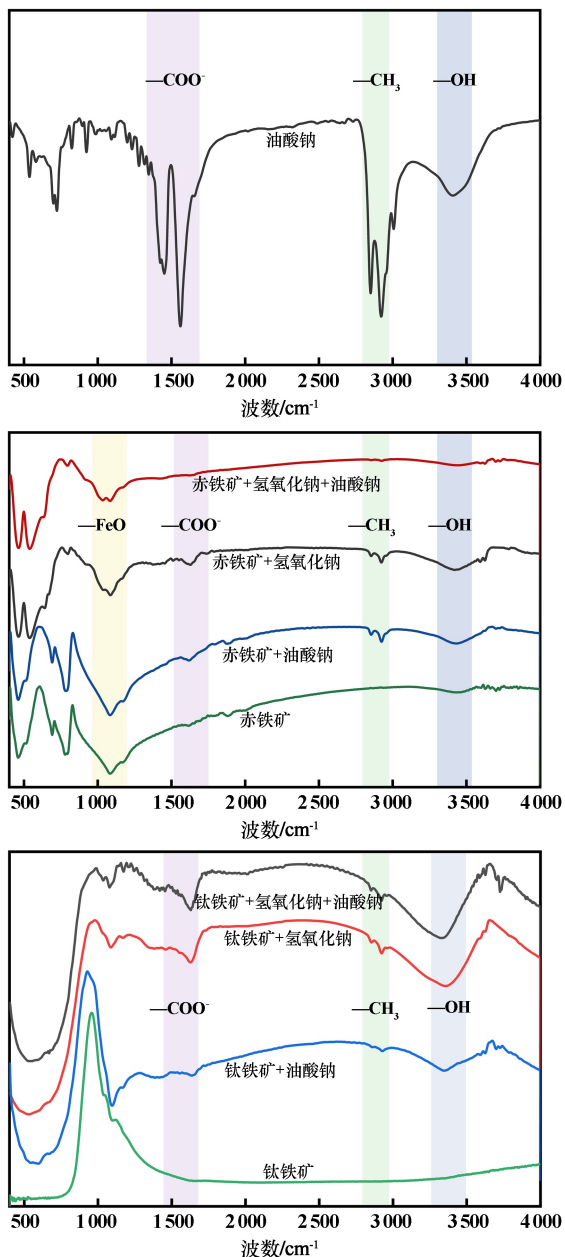


图8 FTIR 测试结果

基振动峰,说明油酸钠与赤铁矿表面发生了吸附作用。以往研究^[8]表明,油酸钠与赤铁矿表面发生化学吸附作用生成油酸铁,使得赤铁矿表面疏水。改性后赤铁矿在3300 cm^{-1} 处的特征峰强度更高,说明改性作用使得赤铁矿表面暴露出更多的 $-\text{OH}$ 基团;而油酸钠与改性赤铁矿作用后,矿物表面既没有出现明显特征峰也没有发生特征峰偏移,说明油酸钠与改性赤铁矿表面之间的吸附作用很弱。与油酸钠作用后的钛铁矿表面在2920 cm^{-1} 处出现峰值,表明油酸钠吸附在钛铁矿表面从而改变了钛铁矿的疏水性。改性钛铁矿表面位于3330 cm^{-1} 处出现 $-\text{OH}$ 峰,说明在钛铁矿表面发生了羟基化反应^[9];油酸钠与改性钛铁矿作用后,改性钛铁矿表面在2920 cm^{-1} 和2850 cm^{-1} 处出现甲基振动峰,在1561 cm^{-1} 和1664 cm^{-1} 处出现 $-\text{COO}^-$ 的特征峰,表明油酸钠与改性钛铁矿发生了较强的吸附作用^[10]。

3 结 论

1) 拜耳法赤泥磁选铁精矿中主要已知矿物为赤铁矿和钛铁矿,其质量分数分别为35.55%和2.53%,其余矿物均为同时含有铁、钛元素且表面非均质化的未知物相。Ti元素主要分布于未知物相中,仅21.38%的Ti元素存在于钛铁矿中。

2) 赤泥磁选铁精矿在 $\text{pH} = 9$ 、玉米淀粉用量500 g/t 、油酸钠用量1500 g/t 条件下通过一段反浮选脱钛,获得了 TiO_2 品位2.73%、 TFe 品位50.76%、 TFe 回收率41.80%的铁精矿指标。

3) 捕收剂吸附量和红外光谱测试结果表明,在 $\text{pH} = 6 \sim 10$ 范围内,油酸钠对改性赤铁矿和钛铁矿存在选择性吸附,油酸钠在改性钛铁矿表面的吸附量明显大于改性赤铁矿,进一步证实了采用油酸钠为捕收剂对赤泥磁选铁精矿进行反浮选脱钛是可行的。

参考文献:

- [1] 范艳青,朱坤娥,蒋训雄. 赤泥中铁资源的回收利用研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2019(9):72-76.
- [2] 陈颖,陈延信,赵博,等. 拜耳法赤泥低钙烧结提铝反应机理研究[J]. 非金属矿, 2021,44(4):80-84.
- [3] 卢远桓,黄魁,单馨可,等. 用草酸从赤泥中浸出钪、镧试验研究[J]. 湿法冶金, 2022,41(6):513-517.
- [4] 赵强,张鹏羽,杨卓. 赤泥强磁选铁预富集工艺研究[J]. 工程建设, 2023,55(6):1-6.
- [5] WU Z, TAO D, TAO Y, et al. New insights into mechanisms of pyrite flotation enhancement by hydrodynamic cavitation nanobubbles[J]. Minerals Engineering, 2023,201:108222.

(下转第50页)

精矿与超导磁选精矿合并得到总精矿,试验结果如表5所示。风化石煤经超导磁选-沉降处理,最终精矿产品 V_2O_5 品位1.03%、回收率79.48%、富集比1.94,有较好的富集效果,证明超导磁选-沉降工艺可以有效富集磁选难以回收的细粒级含钒矿物,最终抛尾可达59.02%。

表5 含钒石煤超导磁选-沉降试验结果

产品名称	产率/%	V_2O_5 品位/%	回收率/%
精矿	21.17	1.44	57.29
沉降精矿	19.81	0.60	22.19
总精矿	40.98	1.03	79.48
尾矿	59.02	0.19	20.52
原矿	100.00	0.53	100.00

4 结 语

针对某风化低品位石煤钒矿中钒的富集开展了超导磁选-沉降技术研究,研究了超导磁选过程主要影响因素,获得了适宜的试验条件和工艺流程,相对于传统提钒工艺具有流程更短、废渣废液少的优势,实现了对该石煤钒矿的有效回收,为后续冶金提钒奠定了良好基础。获得主要结论如下:

1) 对风化石煤进行超导磁选的适宜条件为:试样磨矿细度-0.074 mm 粒级占80%,背景磁场强度4 T,给矿流速8.0 L/min。在此条件下获得了 V_2O_5 品位1.44%、回收率57.29%的超导磁选精矿。对磁选尾矿进行一段沉降,可有效富集原矿中超导磁选难以富集的微细粒级含钒矿粒,最终可以得到 V_2O_5 品位1.03%、回收率79.48%的混合精矿。

2) 国内石煤钒矿 V_2O_5 品位0.5%属于边界品位,

一般不予开采。利用超导磁选-沉降工艺可使这种石煤钒矿得到有效富集,抛除59.02%的尾矿,获得高品位精矿产品。经此工艺富集后的含钒产品在后续湿法冶金过程中可大量降低酸碱用量、减少废渣废液产生,实现该类型石煤钒矿的绿色开发。

参考文献:

- [1] 兰涛,张晓瑜,武征,等. 陕西省石煤提钒行业存在的问题及对策研究[J]. 环境科学与管理, 2013,38(5):83-87.
- [2] 叶国华,谢禹,胡艺博,等. 低品位石煤钒矿低温硫酸化焙烧-水浸提钒研究[J]. 稀有金属, 2020,44(7):753-761.
- [3] 边颖. 云母型含钒石煤工艺矿物学及选矿预富集工艺研究[D]. 武汉:武汉理工大学, 2014.
- [4] 何东升,李巧双,杨聪,等. 含钒石煤预选分选试验研究[J]. 有色矿冶, 2013,29(6):23-25.
- [5] 张丽敏,叶从新,魏党生. 某石煤钒矿磨矿以及预先抛尾工艺试验[J]. 现代矿业, 2015,31(11):63-66.
- [6] 毛益林,陈晓青,杨进忠,等. 陕西某低品位粘土钒矿选矿富集工艺研究[J]. 矿冶工程, 2016,36(3):44-46.
- [7] 李美荣,梁冬云,何晓娟. 湖北某石煤型钒矿石工艺矿物学研究[J]. 金属矿山, 2015(2):87-91.
- [8] 朱黎宽,卞孝东,马驰,等. 某石煤型钒矿工艺矿物学研究[J]. 中国矿业, 2015,24(9):115-119.
- [9] 陈志友,苏小琼,柳玉良,等. 超导磁分离技术用于风化型高岭土除铁研究[J]. 非金属矿, 2020,43(5):67-69.
- [10] 张新,李春风,刘志超,等. 某复杂稀土矿湿式电磁选与超导磁选预富集试验研究[J]. 原子能科学技术, 2022,56(增刊1):225-234.
- [11] 申帅平. 微细粒钛铁矿分选特性及强化回收技术研究[D]. 沈阳:东北大学, 2021.

引用本文:张帅,袁致涛,林子钦,等. 某风化低品位石煤钒矿超导磁选预富集试验研究[J]. 矿冶工程, 2024,44(5):46-50.

(上接第45页)

- [6] HAO H Q, LI L X, YUAN Z T, et al. Adsorption differences of sodium oleate on siderite and hematite[J]. Minerals Engineering, 2019, 137:10-18.
- [7] ZHANG H, LIN S, GUO Z, et al. Selective separation mechanism of hematite from quartz by anionic reverse flotation: Implications from surface hydroxylation[J]. Applied Surface Science, 2023,614:156056.
- [8] BAI S J, LI J, BI Y X, et al. Adsorption of sodium oleate at the microfine hematite/aqueous solution interface and its consequences for flotation[J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2023,33(1):105-113.

- [9] YANG S Y, XU Y L, LIU C, et al. Investigations on the synergistic effect of combined NaOH/SPA collector in ilmenite flotation[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021,628:127267.
- [10] HAN W J, ZHU Y M, Wencheng G, et al. Curdlan as a new depressant of hematite for quartz-hematite reverse flotation separation[J]. Minerals Engineering, 2022,185:107708.

引用本文:黄浩,吴中贤,乔波,等. 拜耳法赤泥磁选铁精矿浮选脱铁研究[J]. 矿冶工程, 2024,44(5):41-45.