

苯甲羟肟酸-六偏磷酸钠浮选分离钛铁尾矿 有价值组分研究

刘小龙¹, 李京伟¹, 林银河², 任鸿儒³, 江新飞⁴, 布存波⁴

(1. 合肥工业大学 材料科学与工程学院, 安徽 合肥 230009;

2. 长江师范学院 化学工程学院, 重庆 408000;

3. 太原理工大学 材料科学与工程学院, 山西 太原 030024;

4. 重钢西昌矿业有限公司, 四川 西昌 615000)

摘要:针对钛铁尾矿中多种矿相共生、难以分离的问题,研究了以苯甲羟肟酸为捕收剂、六偏磷酸钠为抑制剂、2#油为起泡剂浮选分离钛铁尾矿中有价值组分。考察了矿浆 pH、苯甲羟肟酸用量、六偏磷酸钠用量、2#油用量、浮选次数等对钛铁尾矿浮选质量占比、TiO₂回收率、TiO₂品位、全铁质量分数的影响,并探讨了反应机制。结果表明:在六偏磷酸钠用量 500 g/t、苯甲羟肟酸用量 35 kg/t、2#油用量 1 mL、pH=9 条件下,浮选产物中上浮产物质量占比达 25.85%,TiO₂回收率达 42.23%,TiO₂品位达 14.93%,全铁质量分数达 15.22%;经 6 次浮选可获得浮选精矿,其上浮产物质量占比达 71.72%,TiO₂回收率达 75.81%,TiO₂品位达 27.84%,全铁质量分数达 24.49%;通过 XRD 及 FT-IR 分析可知,抑制剂六偏磷酸钠的加入可对辉石相和二氧化硅起到有效抑制作用,苯甲羟肟酸可与钛铁尾矿表面形成吸附关系,提升浮选效果。

关键词:钛铁尾矿;苯甲羟肟酸;六偏磷酸钠;浮选;分离;二氧化钛

中图分类号:TD923 **文献标识码:**A **文章编号:**1009-2617(2026)04-0500-10

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2026.04.006

钛作为一种战略资源,具有轻质高强度、耐腐蚀等优异的物理与化学性能,广泛应用于航空航天、医疗、海洋工程等领域^[1-3]。目前钛资源主要由 2%的金红石和 98%的钛铁矿所组成。钛铁矿是中国的主要含钛矿物,主要分布在四川攀西地区^[4-5]。钛铁尾矿是钛铁矿经磁选后产生的尾矿,通常占原矿的 50%以上,其中含有大量有用矿物,因此具有极高的回收价值^[6-7];但该尾矿成分复杂,多相共生,且呈贫、杂等特征,因此优化其选别工艺成为推动资源可持续发展的关键。目前,钛铁矿常见处理工艺主要有重选、磁选、浮选等。重选作为传统处理工艺,存在能耗高、选别效率低

等缺点;磁选是一种基于矿物磁性差异的分离方法,在处理磁性矿物含量较低的矿石时,选别效率显著下降,单独应用时适用性较差;浮选能有效分离提取目标有价值组分,具有清洁、高效等优点,因此在选矿领域得到广泛应用^[8]。

目前,已有一些关于以苯甲羟肟酸为捕收剂浮选钛铁矿的研究。如采用 Pb²⁺与苯甲羟肟酸组合浮选钛铁矿;采用苯甲羟肟酸协同机械活化工艺改善钛铁矿浮选效果;采用三氯化铝、苯甲羟肟酸、油酸钠三元组合捕收剂提高钛铁矿浮选效果^[9-11]等。但这些研究大多是针对单矿物钛铁矿(初始原料中二氧化钛品位大于 50%)与硅酸盐

收稿日期:2026-04-15; **修订日期:**2026-05-11

基金项目:安徽省生态厅科技项目(2024hb008);凉山州重点研发计划(24YYYJ0025);马鞍山市科技项目(XJCL202506);西昌市科技项目(QYCX-2025-04, QYCX-2025-03, CGZH-2024-02)。

第一作者简介:刘小龙(2001—),男,硕士研究生,主要研究方向为钒钛资源综合利用。

通信作者简介:李京伟(1985—),男,博士,研究员,主要研究方向为钒钛资源综合利用。E-mail:jwli@hfut.edu.cn。

林银河(1980—),男,博士,高级工程师,主要研究方向为钒钛资源综合利用。E-mail:linyinh2009@163.com。

相人工混合体系进行浮选分离,而实际矿物矿相复杂,含钛相与硅酸盐相伴生共存,人工混合难以反映实际钛铁矿尾矿浮选分离效果。为此,以攀西地区某企业钛铁矿尾矿作为原料,系统研究了采用苯甲羟肟酸-六偏磷酸钠组合药剂浮选回收铁和钛。考察了 pH、捕收剂苯甲羟肟酸用量、抑制剂六偏磷酸钠用量、起泡剂 2[#] 油用量等因素对浮选过程的影响,确定了最佳工艺参数,并通过 XRD 及 FT-IR 分析了药剂与矿物间的吸附分离机制作用,以期对钛铁矿尾矿高效选别提供一种可选方案。

1 试验部分

1.1 试验原料

试验原料:来自攀西地区钛铁矿尾矿,呈黑色粉末状,二氧化钛品位为 9.07%,全铁质量分数为 11.65%,中位粒径为 62.252 μm。用 X 射线衍射仪(XRD)检测矿相成分,结果如图 1 所示。可知:钛铁矿成分复杂,多种矿相共生,主要由钛铁矿、辉石、橄榄石、钛辉石相、二氧化硅组成,且钛铁矿相和橄榄石相峰大多呈现重叠。

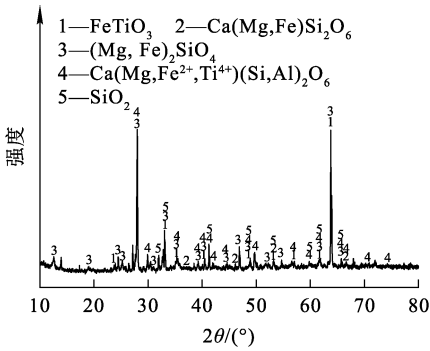


图 1 钛铁矿尾矿的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD pattern of ilmenite tailings

钛铁矿尾矿微观形貌及 SEM-EDS 分析结果如图 2 所示。图 2(a)为钛铁矿尾矿扫描电镜照片,可以看出,样品中存在多个块状矿相结构。图 2(b)~(i)分别为 Ca、O、Si、Mg、Fe、Ti、Mn、Cr 元素的 EDS 能谱。经分析可知,图 2(a)区域 1(#1)主要为 Ca、O、Si、Mg、Fe 元素的集中分布,区域 2(#2)主要为 Fe、Ti、O 元素的集中分布,结合 XRD 图谱推断,区域 1 主要为辉石相,区域 2 主要为钛铁矿相。

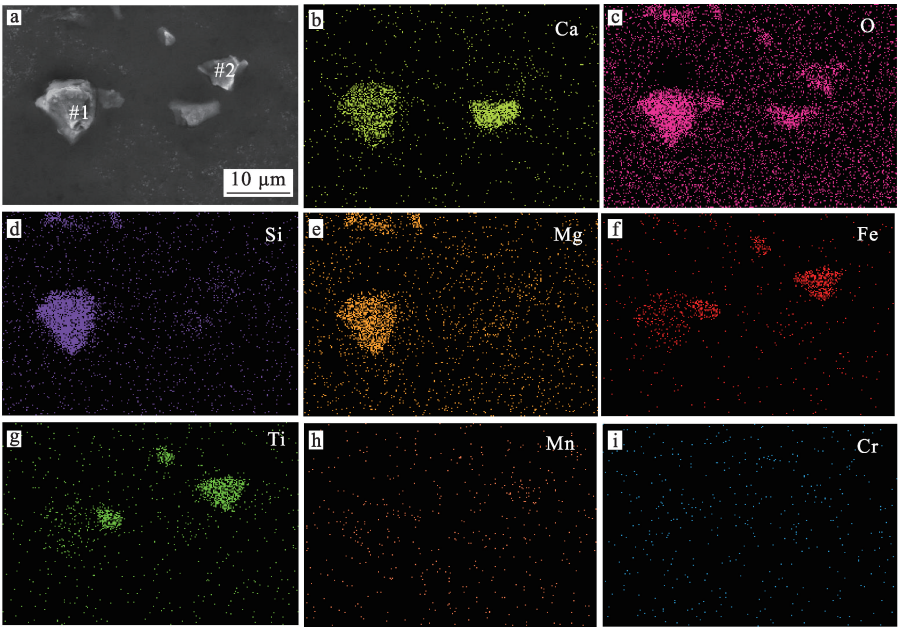


图 2 钛铁矿尾矿 SEM 照片(a)及 EDS 能谱分析结果(b~i)
Fig. 2 SEM image (a) and EDS elemental analysis results (b~i) of ilmenite tailings

1.2 试验药剂及设备

试验试剂:苯甲羟肟酸(≥98%),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;六偏磷酸钠(分

析纯),天津市大茂化学试剂厂;2[#]油(≥39%),上海坤猛石油制品有限公司;硫酸(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;氢氧

化钠($\geq 96\%$),上海阿拉丁生化科技股份有限公司等。

试验仪器:单槽浮选机,XFD-II型,绍兴市上虞金丰机械仪器设备有限公司;pH计,PHS-3C型,上海越平科学仪器(苏州)制造有限公司;循环水式多用真空泵,SHB-III型,西安双尺戒仪器有限公司;电热恒温干燥箱,101-1B型,浙江力辰仪器科技有限公司;电子分析天平(10 mg),FA224C型,上海力辰邦西仪器科技有限公司。

1.3 试验方法

称取 20 g 钛铁尾矿样品于浮选槽中,加水搅拌均匀,制得质量浓度为 14.28 g/L 的矿浆。根据试验设定,加入已提前溶解的苯甲羟肟酸、六偏磷酸钠、2[#]油等药剂;用硫酸或氢氧化钠调节溶液 pH 后,放入单槽浮选机预搅拌 5 min,刮取 20 min;

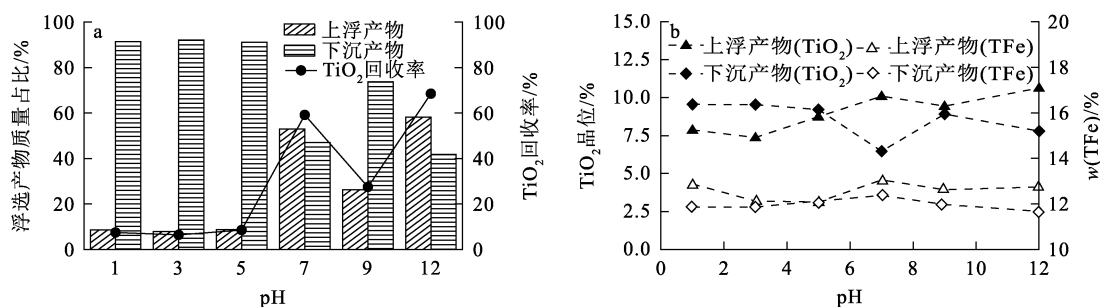
然后,用真空泵抽去水并放入干燥箱中干燥,得浮选产物样品。将样品送分析,测定其中 TiO_2 品位及全铁含量。 TiO_2 品位按照《铁矿石 钛含量的测定 硫酸铁铵滴定法》(GB/T 6730.23—2006)测定,全铁含量参照《铁矿石 全铁质量分数的测定 三氯化钛还原重铬酸钾滴定法(常规方法)》(GB/T 6730.65—2009)测定。

2 试验结果与讨论

2.1 pH 在加入不同浮选试剂下对浮选的影响

2.1.1 仅加入苯甲羟肟酸

取钛铁尾矿 20 g,加水制备质量浓度为 14.28 g/L 的矿浆,仅加入捕收剂苯甲羟肟酸进行浮选,考察 pH 对浮选的影响,试验结果如图 3 所示。



a—浮选产物质量占比及 TiO_2 回收率;b—浮选产物中 TiO_2 品位及全铁质量分数

图 3 仅加入苯甲羟肟酸条件下 pH 对浮选的影响

Fig. 3 Effect of pH on flotation with benzohydroxamic acid only

由图 3(a)可知,随 pH 升高,上浮产物质量占比及 TiO_2 回收率呈先升高后降低再升高趋势;pH=3 时,浮选产物质量占比及 TiO_2 回收率最低,分别为 7.9%、6.43%,下沉产物质量占比为 92.1%;pH=12 时,上浮产物质量占比及 TiO_2 回收率均达最大值,分别为 58.22%、68.48%,下沉产物质量占比为 41.78%。由图 3(a)还可知:pH 处于酸性条件时的上浮产物质量占比远低于碱性条件下的;pH=9 时,上浮产物质量占比下降至 26% 左右。这是因为 pH>8.1 时,溶液中优势组分由苯甲羟肟酸(BHA)分子转变为 BHA^- 离子,且由之前的无序捕收转变为针对性捕收,导致上浮产物质量占比降低;pH 过高时, OH^- 离子会与 BHA^- 离子竞争,从而导致上浮质量占比升高^[12]。

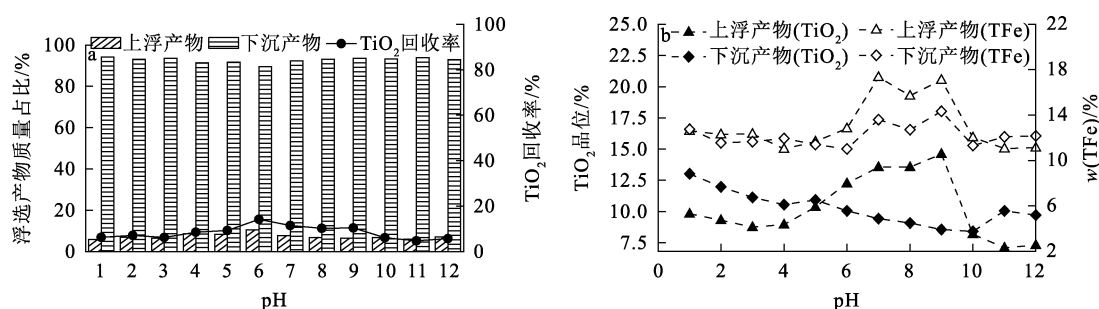
由图 3(b)可知,随 pH 升高,上浮产物中 TiO_2 品位呈先降低后升高再降低后又升高趋势;pH=3 时,上浮产物中 TiO_2 品位最小,为 7.37%,下沉产物中 TiO_2 品位为 9.54%;pH=12 时,上浮产物中 TiO_2 品位达最大值,为 10.64%,下沉产物中 TiO_2 品位为 7.79%。pH 上浮产物中 TiO_2 品位在酸性条件下远低于碱性条件上浮产物中 TiO_2 品位,结果与上浮产物质量占比保持一致。由图 3(b)还可知,随 pH 升高,上浮产物中全铁质量分数呈先减小后增大趋势;pH=5 时,上浮产物中全铁质量分数最小,为 12.08%,下沉产物中全铁质量分数为 12.12%;pH=7 时,上浮产物中全铁质量分数达最大值,为 13.05%,下沉产物中全铁质量分数为 12.37%。浮选产物中全铁质量分数在强酸性条件下高于弱酸性条件,这可能是由于酸

性条件下羟肟酸基团 —C(O)NHOH 与 Fe^{3+} 会反应形成配合物并溶于溶液中被过滤,而处于 $\text{pH}=1$ 强酸条件下时,无法形成稳定的配合物,因此全铁质量分数反而高于弱酸条件。而当处于碱性条件时,该配合反应会被抑制,因此碱性条件下的全铁质量分数也普遍高于酸性条件^[13-14]。综合考虑,确定苯甲羟肟酸浮选

最佳 pH 范围为碱性条件。

2.1.2 加入苯甲羟肟酸和六偏磷酸钠

取钛铁尾矿 20 g,加水制备质量浓度为 14.28 g/L 的矿浆,加入捕收剂苯甲羟肟酸 35 kg/t,抑制剂六偏磷酸钠 1 000 g/t 条件下,考察加入苯甲羟肟酸和六偏磷酸钠条件下,pH 对浮选的影响,试验结果如图 4 所示。



a—浮选产物质量占比及 TiO₂回收率;b—浮选产物中 TiO₂品位及全铁质量分数

图 4 加入苯甲羟肟酸和六偏磷酸钠条件下 pH 对浮选影响

Fig. 4 Effect of pH on flotation with benzohydroxamic acid and sodium hexametaphosphate

由图 4(a)可知,随 pH 升高,上浮产物质量占比及 TiO₂回收率变化均较小,较为平稳;pH=1 时,上浮产物质量占比达最小,为 5.79%,下沉产物质量占比为 94.21%;pH=6 时,上浮产物质量占比及 TiO₂回收率均达最大值,分别为 10.5%、14.22%,下沉产物质量占比为 89.5%。

由图 4(b)可知,随 pH 升高,上浮产物中 TiO₂品位呈先降低后升高再降低趋势;pH=9 时,上浮产物中 TiO₂品位达最大值,为 14.61%,下沉产物 TiO₂品位为 8.57%;pH=11 时,上浮产物中 TiO₂品位最小,为 7.11%,下沉产物中 TiO₂品位达最大值,为 10.06%。由图 4(b)还可知,随 pH 升高,上浮产物中全铁质量分数呈先减小后增大又减小趋势;pH=7 时,上浮产物中全铁质量分数达最大值,为 17.34%,下沉产物中全铁质量分数为 13.59%;pH=9 时,上浮产物中全铁质量分数为 17.10%,下沉产物中全铁质量分数为 14.33%,相较 pH=7,上浮产物中全铁质量分数相差较小。综合考虑浮选产物质量占比及其中 TiO₂品位,选取 pH=9 为加入苯甲羟肟酸和

六偏磷酸钠体系下的最佳 pH。

2.2 浮选试剂用量对浮选的影响

取钛铁尾矿 20 g,加水制备质量浓度为 14.28 g/L 的矿浆,根据试验设定依次加入捕收剂苯甲羟肟酸、抑制剂六偏磷酸钠、起泡剂 2[#]油,并用硫酸或氢氧化钠调节控制溶液 pH=9,后放入单槽浮选机预搅拌 5 min,后刮取 20 min,分别考察 3 种浮选试剂用量对浮选的影响。

2.2.1 六偏磷酸钠用量对浮选的影响

在苯甲羟肟酸用量 35 kg/t、不添加 2[#]油条件下,考察六偏磷酸钠用量对浮选的影响,试验结果如图 5 所示。

由图 5(a)可知,随六偏磷酸钠用量增加,上浮产物质量占比及 TiO₂回收率呈先降低再升高再降低的趋势;六偏磷酸钠用量为 250 g/t 时,上浮产物质量占比及 TiO₂回收率均达最大值,分别为 10.13%和 16.82%,下沉产物质量占比最小,为 89.87%;六偏磷酸钠用量增至 500 g/t 时,上浮产物质量占比最小,为 4.5%,下沉产物质量占比达最大值,为 95.5%。

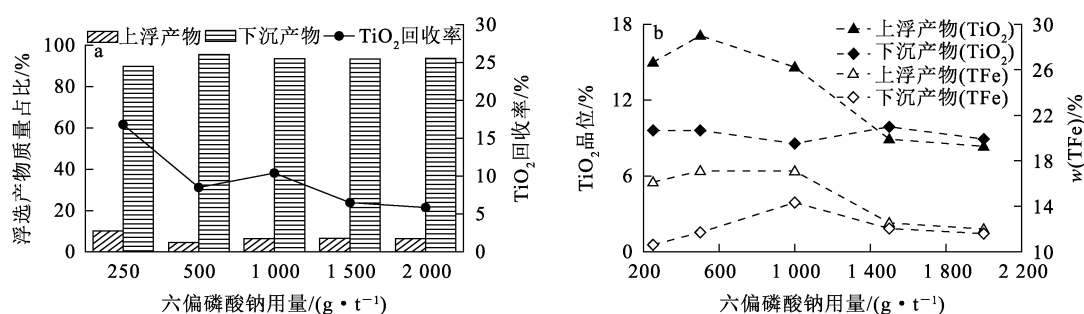
a—浮选产物质量占比及 TiO₂ 回收率; b—浮选产物中 TiO₂ 品位及全铁质量分数

图 5 六偏磷酸钠用量对浮选影响

Fig. 5 Effect of sodium hexametaphosphate dosage on flotation

由图 5(b)可知,随六偏磷酸钠用量增加,上浮产物中 TiO₂品位呈先升高后降低趋势:六偏磷酸钠用量增至 500 g/t 时,上浮产物中 TiO₂品位达最大值,为 17.1%,下沉产物中 TiO₂品位为 9.61%;六偏磷酸钠用量继续增至 2 000 g/t 时,上浮产物中 TiO₂品位最小,为 8.34%,下沉产物中 TiO₂品位为 8.92%。由图 5(b)还可知,随六偏磷酸钠用量增加,上浮产物中全铁质量分数呈先增大后减小趋势:六偏磷酸钠用量增至 500 g/t 时,上浮产物中全铁质量分数达最大值,为

17.12%,下沉产物中全铁质量分数为 11.71%;六偏磷酸钠用量继续增至 2 000 g/t 时,上浮产物中全铁质量分数最小,为 12.00%,下沉产物中全铁质量分数为 11.61%。综合质量占比及 TiO₂品位,选取 500 g/t 为抑制剂六偏磷酸钠最佳用量。

2.2.2 苯甲羟肟酸用量对浮选影响

在六偏磷酸钠用量 500 g/t、不添加 2[#] 油条件下,考察苯甲羟肟酸用量对浮选的影响,试验结果如图 6 所示。

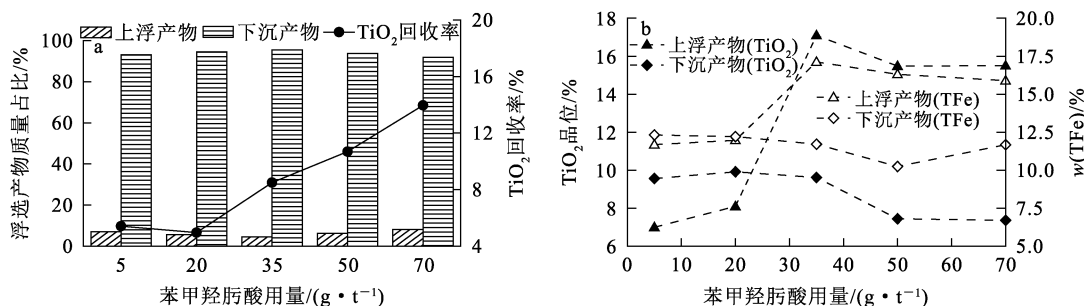
a—浮选产物质量占比及 TiO₂ 回收率; b—浮选产物中 TiO₂ 品位及全铁质量分数

图 6 苯甲羟肟酸用量对浮选的影响

Fig. 6 Effect of benzohydroxamic acid dosage on flotation

由图 6(a)可知,随苯甲羟肟酸用量增加,上浮产物质量占比及 TiO₂回收率呈先降低后升高的趋势:苯甲羟肟酸用量增至 35 kg/t 时,上浮产物质量占比最小,为 4.5%,下沉产物质量占比达最大值,为 95.5%;苯甲羟肟酸用量增至 70 kg/t 时,上浮产物质量占比及 TiO₂回收率均达最大值,分别为 8.15%和 13.96%,下沉产物质量占比最小,为 91.85%。

由图 6(b)可知,随苯甲羟肟酸用量增加,上

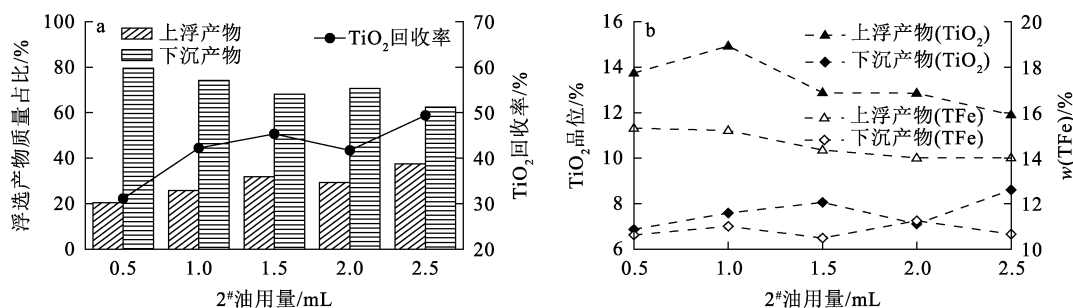
浮产物中 TiO₂品位呈先升高再降低后趋于平稳趋势:苯甲羟肟酸用量为 5 kg/t 时,上浮产物中 TiO₂品位最小,为 6.99%,下沉产物中 TiO₂品位为 9.56%;苯甲羟肟酸用量增至 35 kg/t 时,上浮产物中 TiO₂品位达最大值,为 17.10%,下沉产物中 TiO₂品位为 9.61%。由图 6(b)还可知,随苯甲羟肟酸用量增加,上浮产物中全铁质量分数呈先增大后减小趋势:苯甲羟肟酸用量为 5 kg/t 时,上浮产物中全铁质量分数最小,为 11.68%,

下沉产物中全铁质量分数为 12.32%;苯甲羟肟酸用量增至 35 kg/t 时,上浮产物中全铁质量分数达最大值,为 17.12%,下沉产物中全铁质量分数为 11.71%。综合考虑浮选产物质量占比及其中 TiO_2 品位,选取 35 kg/t 为捕收剂苯甲

羟肟酸最佳用量。

2.2.3 2# 油用量对浮选影响

在苯甲羟肟酸用量 35 kg/t、六偏磷酸钠用量 500 g/t 条件下,考察 2# 油用量对浮选的影响,试验结果如图 7 所示。



a—浮选产物质量占比及 TiO_2 回收率;b—浮选产物中 TiO_2 品位及全铁质量分数

图 7 2# 油用量对浮选的影响

Fig. 7 Effect of 2# oil dosage on flotation

由图 7(a)可知,随起泡剂 2# 油用量增加,上浮产物质量占比及 TiO_2 回收率呈先升高后降低再升高趋势;2# 油用量为 0.5 mL 时,上浮产物质量占比及 TiO_2 回收率均最小,分别为 20.48% 和 31.12%,下沉产物质量占比达最大值,为 79.52%;2# 油用量为 1.5 mL 时,上浮产物质量占比及 TiO_2 回收率分别为 34.85% 和 45.33%;2# 油用量增至 2.0 mL 时,上浮产物质量占比及 TiO_2 回收率分别为 29.32% 和 41.71%;2# 油用量增至 2.5 mL 时,上浮产物质量占比及 TiO_2 回收率均达最大值,分别为 37.53% 和 49.42%,下沉产物质量占比最小,为 62.47%。这可能是因为 2# 油用量为 0.5~1.5 mL 时,其发泡作用明显;2# 油用量继续增加时,泡沫过度稳定,导致上浮产物质量占比及品位下降;继续增加 2# 油用量,虽会产生辅助捕收效果,但以降低品位为代价提升上浮产物质量占比。

由图 7(b)可知,随起泡剂 2# 油用量增加,上浮产物中 TiO_2 品位呈现先升高后降低的趋势:2# 油用量为 1 mL 时,上浮产物中 TiO_2 品位达最大值,为 14.93%,下沉产物中 TiO_2 品位为 7.59%;2# 油用量增至 2.5 mL 时,上浮产物中 TiO_2 品位最小,为 11.91%,下沉产物中 TiO_2 品位为 8.61%。由图 7(b)还可知,随起泡剂 2# 油用量增加,上浮产物中全铁质量分数呈持续减小趋势:2# 油用量为 0.5 mL 时,上浮产物中全铁质

量分数达最大值,为 15.32%,下沉产物中全铁质量分数为 10.63%;2# 油用量增至 1 mL 时,上浮产物中全铁质量分数为 15.22%,与用量为 0.5 mL 时仅相差 0.1%;2# 油用量继续增至 2 mL 时,结合图 7(a)可知,上浮产物质量占比最小,为 14.01%,而下沉产物中全铁质量分数达最大值,为 11.25%。综合考虑浮选产物质量占比及其中 TiO_2 品位,选取 1 mL 为起泡剂 2# 油最佳用量。

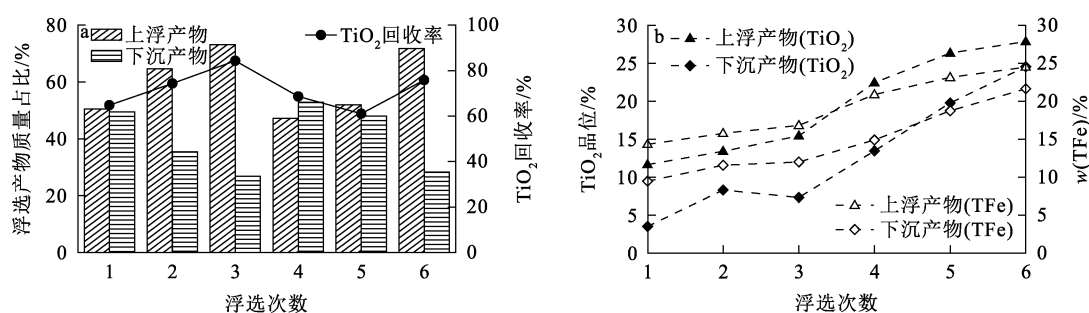
2.3 浮选次数对浮选影响

取钛铁尾矿 20 g,加水制备质量浓度为 14.28 g/L 的矿浆,在六偏磷酸钠用量 500 g/t、苯甲羟肟酸用量 35 kg/t、2# 油用量 1 mL、 $\text{pH}=9$ 条件下,进行第 1 次浮选,之后再继续进行多次浮选,考察浮选次数对浮选的影响,试验结果如图 8 所示。

由图 8(a)可知,随浮选次数增加,上浮产物质量占比呈先升高后降低再升高趋势, TiO_2 回收率呈先升高后降低趋势;第 3 次浮选时,上浮产物质量占比及 TiO_2 回收率均达最大值,分别为 73.13% 和 84.28%,此时下沉产物质量占比为 26.87%;第 4 次浮选时,上浮产物质量占比降至最小,为 47.21%,此时下沉产物质量占比为 52.79%。初始钛铁尾矿质量 500 g,矿浆中苯甲羟肟酸用量相对较少,随浮选次数增加,前 3 次上浮产物质量占比逐渐升高;但随浮选次数进一步增加,通过调整矿浆中苯甲羟肟酸用量,上浮产物

质量占比呈先降低后升高趋势。这是因为前 3 次浮选已实现矿浆中易浮矿物的富集,第 4 次浮选时,剩余矿物颗粒大多为难浮矿物,导致上浮产物质量占比下降,后通过调整苯甲羟肟酸用量,使后续药剂与难浮矿物的反应逐渐充分,上浮产物质量占比提升。由图 8 (b)可知,随浮选次数增加,上浮产物中 TiO_2 品位呈持续升高趋势:第 6 次浮选时,上浮产物中 TiO_2 品位达最大值,为 27.84%,此时下沉产物中 TiO_2 品位同样达最大值,为 24.54%;第 1 次浮选时,上浮产物中 TiO_2

品位最小,为 11.64%,下沉产物中 TiO_2 品位为 3.5%。由图 8 (b)还可知,随浮选次数的增加,上浮产物中全铁质量分数呈持续增大趋势:第 6 次浮选时,上浮产物中全铁质量分数达最大,为 24.49%,此时下沉产物中全铁质量分数为 21.63%;第 1 次浮选时,上浮产物中全铁质量分数最小,为 14.32%,此时下沉产物中全铁质量分数为 9.45%;浮选次数大于 5 时,上浮产物中 TiO_2 品位及全铁质量分数增大趋势趋于平缓。因此,确定最佳浮选次数为 6 次。



a—浮选产物质量占比及 TiO_2 回收率; b—浮选产物中 TiO_2 品位及全铁质量分数

图 8 浮选次数对浮选的影响

Fig. 8 Effect of flotation times on flotation

2.4 浮选产物的表征

2.4.1 XRD 分析

对仅加入苯甲羟肟酸(试验条件:苯甲羟肟酸用量 35 kg/t,固液质量体积比 14.28 g/L, $\text{pH}=12$)与加入苯甲羟肟酸和六偏磷酸钠(试验条件:苯甲羟肟酸用量 35 kg/t,六偏磷酸钠用量 500 g/t,固液质量体积比 14.28 g/L, $\text{pH}=9$)时所得浮选产物进行 XRD 分析,结果如图 9 所示。由图 9 (a)可知,在未加抑制剂情况下,上

浮产物中含有大量钛铁矿、辉石相、钛辉石相,下沉产物中未检测到辉石相,且上浮、下沉产物都含有二氧化硅;由图 9 (b)可知,加入抑制剂后,上浮产物中仅含有钛铁矿相和钛辉石相,以及少量橄榄石相,而辉石相和大部分二氧化硅、橄榄石相都被抑制在下沉产物中,这说明加入抑制剂六偏磷酸钠,可对辉石相和二氧化硅起到很好的抑制作用,使浮选效果得到明显提升。

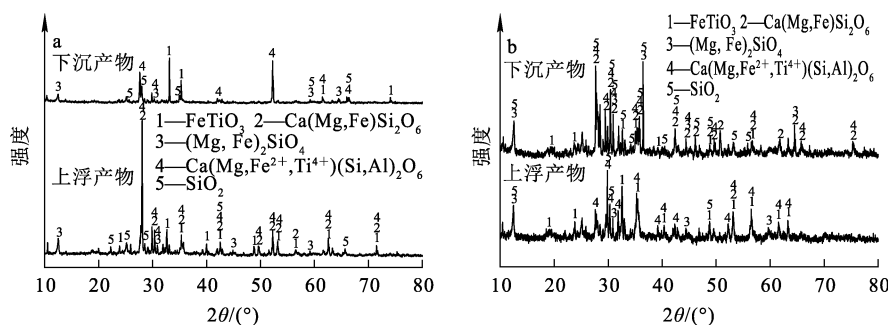


图 9 添加六偏磷酸钠前(a)、后(b)所得浮选产物的 XRD 图谱

Fig. 9 XRD patterns of flotation products before (a) and after (b) addition of sodium hexametaphosphate

图 10 为多次浮选组第 1 次和第 5 次浮选产物的 XRD 图谱。由图 10(a)可知,第 1 次浮选后下沉产物中富集大量二氧化硅(SiO_2)与辉石相($\text{Ca}(\text{Mg},\text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$),钛铁矿(FeTiO_3)相及钛辉石($\text{Ca}(\text{Mg},\text{Fe}^{2+},\text{Ti}^{4+})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$)相集中于上浮产物

物中,浮选药剂对价元素的精准提取得到有效验证;由图 10(b)可知,第 5 次浮选后橄榄石($(\text{Mg},\text{Fe})_2\text{SiO}_4$)已完全去除,且下沉产物中辉石相占比明显大于上浮产物中辉石相占比,上浮产物中钛辉石相占比大于下沉产物中钛辉石占比。

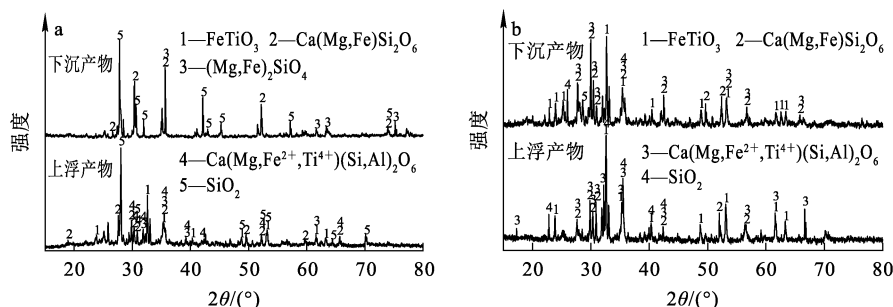


图 10 第 1 次(a)和第 5 次(b)浮选产物的 XRD 图谱

Fig. 10 XRD patterns of flotation products from 1st (a) and 5th (b) tests

2.4.2 FT-IR 分析

加入苯甲羟肟酸前、后浮选钛铁尾矿及苯甲羟肟酸的红外光谱如图 11 所示。可知:对比浮选前的钛铁尾矿,加入苯甲羟肟酸后的钛铁尾矿在 $1\,628.66$ 、 $1\,583.06$ 、 $1\,505.53$ 、 $1\,455.37$ 、 $1\,339.08$ 、 $1\,261.56\text{ cm}^{-1}$ 出现了新特征峰;其中, $1\,628.66\text{ cm}^{-1}$ 处为 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动的特征峰^[15], $1\,583.06$ 、 $1\,505.53$ 、 $1\,455.37\text{ cm}^{-1}$ 处为苯环的特征峰^[16], $1\,339.08$ 、 $1\,261.56\text{ cm}^{-1}$ 处为 $\text{N}-\text{H}$ 弯曲和拉缩振动形成的特征峰^[17]。由此可推断,苯甲羟肟酸成功与钛铁尾矿形成吸附。

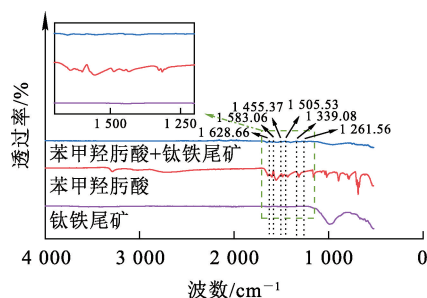


图 11 加入苯甲羟肟酸前、后浮选钛铁尾矿的红外光谱
Fig. 11 FT-IR spectra of ilmenite tailings obtained from flotation before and after addition of benzohydroxamic acid

2.5 浮选机制分析

图 12 为苯甲羟肟酸与钛铁矿的反应机制。在适宜条件下,苯甲羟肟酸($\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHOH}$)在溶液中解离为 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHO}^-$ 和 H^+ ,其中,羰基

氧原子($\text{C}=\text{O}$ 中的 O)提供孤对电子与金属离子配位,羟基氧原子($-\text{O}^-$ 中的 O)中的孤对电子可与同一个金属离子配位,形成金属螯合物,因苯环具有疏水特性,上述金属螯合物会随泡沫上浮,从而达到提升捕收效果的目的^[18-19]。

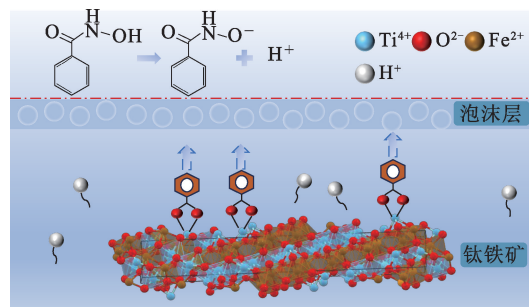


图 12 苯甲羟肟酸与钛铁矿的反应机制

Fig. 12 Reaction mechanism diagram of benzohydroxamic acid with ilmenite

3 结论

以苯甲羟肟酸为捕收剂、六偏磷酸钠为抑制剂、2[#]油为起泡剂浮选分离钛铁尾矿中有价组分。优化后的浮选工艺参数为:六偏磷酸钠用量 500 g/t ,苯甲羟肟酸用量 35 kg/t ,2[#]油用量 1 mL , $\text{pH}=9$ 。经 6 次浮选可得浮选精矿,其上浮产物质量占比达 71.72% , TiO_2 回收率达 75.81% , TiO_2 品位达 27.84% ,全铁质量分数达 24.49% 。

机制分析表明,以六偏磷酸钠为抑制剂,可有效抑制钛铁尾矿中的辉石相和二氧化硅,多次浮选后橄榄石相能被明显去除,浮选分离效果明显提升;同时,苯甲羟肟酸能够吸附于钛铁尾矿表面,表现出良好的捕收性能,有效改善了浮选效果。

参考文献:

- [1] Xu Longhua, Tian Jia, Wu Houqin, et al. Effect of Pb^{2+} ions on ilmenite flotation and adsorption of benzohydroxamic acid as a collector[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 425: 796-802.
- [2] 周羽梦, 张洪亮, 张晨阳, 等. 钛铁矿浮选研究进展[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2025, 56(7): 2621-2634.
Zhou Yumeng, Zhang Hongliang, Zhang Chenyang, et al. Research progress of ilmenite flotation[J]. *Journal of Central South University: Science and Technology*, 2025, 56(7): 2621-2634.
- [3] Deng Lanqing, Zhu Liangdi, Fei Lingyun, et al. Froth flotation of ilmenite by using the dendritic surfactant 2-decanoyl-amino-pentanedioic acid[J]. *Minerals Engineering*, 2021, 165: 106861.
- [4] Zhai Jihua, Chen Pan, Sun Wei, et al. A review of mineral processing of ilmenite by flotation[J]. *Minerals Engineering*, 2020, 157: 106558.
- [5] Yang Siyuan, Xu Yanling, Liu Cheng, et al. Investigations on the synergistic effect of combined NaOl/SPA collector in ilmenite flotation[J]. *Colloids and Surfaces: A*, 2021, 628: 127267.
- [6] 和奔流, 袁铭泽, 陈俊, 等. 某微细粒级钛铁矿组合湿式强磁选试验研究[J]. *资源信息与工程*, 2020, 35(6): 59-61.
He Benliu, Yuan Mingze, Chen Jun, et al. Experimental study on combined wet high intensity magnetic separation of a fine fraction ilmenite[J]. *Resource Information and Engineering*, 2020, 35(6): 59-61.
- [7] 江新飞, 陈超, 李从德, 等. 攀西某强磁尾矿选钛工艺试验[J]. *现代矿业*, 2024, 40(11): 163-166.
Jiang Xinfei, Chen Chao, Li Congde, et al. Process test of titanium separation from high intensity magnetic tailings in Western Panzhihua[J]. *Modern Mining*, 2024, 40(11): 163-166.
- [8] 赖启威. 攀西地区低品位钛尾矿回收钛工艺试验研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2024.
- [9] Fang Shuai, Xu Longhua, Wu Houqin, et al. Adsorption of $Pb(II)$ /benzohydroxamic acid collector complexes for ilmenite flotation[J]. *Minerals Engineering*, 2018, 126: 16-23.
- [10] Cai Jiaozhong, Wu Bozeng, Wang Guoyong, et al. Improvement of ilmenite flotation via the benzohydroxamic acid synergistic mechanical activation[J]. *Minerals Engineering*, 2022, 189: 107898.
- [11] 李金辉, 邵延海, 刘承杰, 等. 基于苯甲羟肟酸的三元组合捕收剂浮选分离钛铁矿与橄榄石机理研究[J]. *矿产保护与利用*, 2024, 44(3): 57-62.
Li Jinhui, Shao Yanhai, Liu Chengjie, et al. Study on the mechanism of flotation separation of ilmenite and olivine by ternary combination collector based on benzohydroxamic acid[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2024, 44(3): 57-62.
- [12] 曾勇, 程恺, 韩海生, 等. 苯甲羟肟酸在浮选中的应用及作用机理研究进展[J]. *中国有色金属学报*, 2024, 34(3): 877-898.
Zeng Yong, Chen Kai, Han Haisheng, et al. Research progress on application and mechanism of benzohydroxamic acid in flotation[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2024, 34(3): 877-898.
- [13] Shaer A D, Musaimi A O, Torre L D G B, et al. Hydroxamate siderophores: natural occurrence, chemical synthesis, iron binding affinity and use as Trojan horses against pathogens[J]. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2020, 208: 112791.
- [14] 方龙. 水杨羟肟酸—铁络合物衍生铁碳材料的构筑及模拟焦化废水处理研究[D]. 北京: 中国矿业大学, 2025.
- [15] 许元凯. 多元组合捕收剂强化钛铁矿浮选的界面协同效应研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2022.
- [16] Chen Pan, Liu Jiayan, Li Weisi, et al. Flotation behavior of ilmenite using 1,10-phenanthroline as novel collector[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2024, 34: 995-1002.
- [17] Han Guihong, Du Yifan, Huang Yanfang, et al. Efficient removal of hazardous benzohydroxamic acid (BHA) contaminants from the industrial beneficiation wastewaters by facile precipitation flotation process[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 279: 119718.
- [18] Zhang Jinxia, Li Hongtao, Niu Fusheng, et al. Study of soybean oil-based hydroxamic acid as an efficient flotation collector for ilmenite flotation separation[J]. *Applied Surface Science*, 2025, 711: 164078.
- [19] Cao Jingwei, Liu Qi, Xia Rongyang, et al. Experimental and density functional theory study of benzohydroxamic acid as a corrosion inhibitor in chemical mechanical polishing of Co interconnects[J]. *Colloids and Surfaces: A*, 2023, 660: 130848.

Separation of Valuable Components from Ilmenite Tailings by Benzohydroxamic Acid-Sodium Hexametaphosphate Flotation Process

LIU Xiaolong¹, LI Jingwei¹, LIN Yinhe², REN Hongru³, JIANG Xinfei⁴, BU Cunbo⁴

(1. School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

2. School of Chemistry Engineering, Yangtze Normal University, Chongqing 408000, China;

3. School of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

4. Chongqing Iron and Steel Xichang Mining Co., Ltd., Xichang 615000, China)

Abstract: Aiming at the characteristics of complex intergrowth and intimate association of various mineral phases in titanium-iron tailings, which lead to difficult mineral separation, this study adopts benzohydroxamic acid as collector, sodium hexametaphosphate as depressant and 2[#] oil as frother to realize flotation separation of valuable components from titanium-iron tailings. The influences of pulp pH, benzohydroxamic acid dosage, sodium hexametaphosphate dosage, 2[#] oil dosage and flotation stages on the mass proportion of flotation products, TiO₂ recovery rate, TiO₂ grade and total iron mass fraction were systematically investigated, and the corresponding reaction mechanism was further discussed. The results show that under the optimal conditions of sodium hexametaphosphate dosage of 500 g/t, benzohydroxamic acid dosage of 35 kg/t, 2[#] oil dosage of 1 mL and pulp pH=9, the mass proportion of floated product reaches 25.85%, the TiO₂ recovery rate is up to 42.23%, the TiO₂ grade is 14.93%, and the total iron mass fraction is 15.22%. After six stages of flotation, qualified flotation concentrate is prepared, with the floated product mass proportion of 71.72%, TiO₂ recovery rate of 75.81%, TiO₂ grade of 27.84% and total iron mass fraction of 24.49%. XRD and FT-IR analysis results demonstrate that the depressant sodium hexametaphosphate can exert an obvious inhibitory effect on pyroxene phase and silica. Benzohydroxamic acid is capable of generating adsorption behavior on the surface of titanium-iron tailings particles, which remarkably improves the overall flotation separation effect.

Key words: ilmenite tailings; benzohydroxamic acid; sodium hexametaphosphate; flotation; separation; titanium dioxide