

國外鈮鈦

(第 十 一 輯)

科学技术文献出版社重庆分社

国 外 钒 钛 (第十一辑)

中国科学技术情报研究所重庆分所 编 辑
《国 外 钒 钛》编 辑 部
科学技术文献出版社重庆分社 出 版
重庆市市中区胜利路91号

四川省新华书店重庆发行所 发 行
科学技术文献出版社重庆分社印刷厂 印 刷

开本: 787×1092毫米 1/16 印张: 9.625 字数: 23万

1979年10月第1版

1979年10月第1次印刷

印数: 2900

书号: 15176·374

定价: 1.00元

目 录

从原生钛磁铁矿矿石中浮选钛铁矿.....	(1)
班达尔钛铁矿石的选矿研究.....	(4)
提高钛铁矿的品位.....	(8)
氧对钛铁矿石调浆和浮选的影响.....	(9)
在不同矿浆温度下钛铁矿的调浆和浮选.....	(13)
提高上德涅伯罗夫斯克复合钛矿床采选效率及尾矿综合利用的途径.....	(15)
钒的离子浮选.....	(17)
含钒物质的精制法.....	(18)
从高钙含钒矿中回收钒.....	(30)
钒用磷酸三丁酯的逆流萃取.....	(34)
钙的钒酸盐.....	(35)
国外钒的储量、生产量和用途.....	(46)
盐酸法处理钛铁矿精矿.....	(47)
应用氯化氢和盐酸制备工业纯二氧化钛.....	(49)
反应的热力学分析.....	(54)
实验研究.....	(60)
用盐酸法由蚀变钛铁矿精矿制备人造金红石型二氧化钛.....	(78)
在高温下二氧化钛与铁的相互作用.....	(93)
钛铁矿还原的反应顺序:	
1. 引言.....	(96)
2. 用一氧化碳的气体还原.....	(100)
3. 在工业回转窑中的还原 X 射线衍射研究.....	(111)
4. 从Fe-Ti-O和Fe-Mn-Ti-O相图的观点加以解释.....	(124)
冶炼钛渣时钒、铌、钽和铪的分布.....	(133)
生产四氯化钛的装置.....	(135)
熔盐电解法沉积金属钛.....	(139)
钛的粉末冶金.....	(143)
钛合金的现状和未来.....	(148)

从原生钛磁铁矿矿石中浮选钛铁矿

С. И. Полькин 等

从原生钛磁铁矿矿石中选出的钛铁矿精矿是硫酸法生产钛白最好的原料。

在科拉半岛上有很多成分复杂的原生磁铁矿-钛磁铁矿-钛铁矿矿床^[1]，将这种矿石选分成为钛铁矿和钛磁铁矿精矿以便综合利用是有很意义的。

这些矿床中最有意义的是：产于辉长闪岩中的格列米亚哈-维尔麦斯矿床的钛铁矿-钛磁铁矿矿石，产于辉长岩-拉长石岩中的阿钦斯克矿床的钛磁铁矿-钛铁矿矿石，以及产于辉长岩矿床超基性岩中的磁铁矿峡谷的磁铁矿-钛铁矿矿石。

各种矿石的物质组成和化学成分列于表1。钛铁矿与磁铁矿和钛磁铁矿形成细粒的连生体。

用湿式磁选法从所有这些矿石中将优质的钛磁铁矿和磁铁矿精矿分选成为总的磁性产品并不特别困难。

在粗选、扫选的磁场强度为1200~1300奥斯特时，经过一次400~500奥斯特精选，可将95~97%的钛磁铁矿和磁铁矿分选出来。

试图采用强磁选（磁场强度为12000奥斯特）和摇床从非磁性部分选出钛铁矿精矿，没有得到满意的结果。

在“米哈诺布尔”机械搅拌式浮选机中浮选钛铁矿时，曾研究过在苏联的奥坦马克和季塔尼选矿厂采用过的药剂制度^[2-5]。试验了钛铁矿的许多种捕收剂，其中比较有效的是МДТМ、ИМ-50、含中性烃类的脂肪酸乳剂。作为钛铁矿的捕收剂首先试验过的是，ИМ-50、木糖醇酯和高分子磺酸盐。

当采用脂肪酸乳剂和ИМ-50捕收剂时，对原矿预先用无机酸进行处理，就可改善钛铁矿浮选的选择性：精矿的TiO₂品位可提高5—7%，而回收率几乎可提高10%（见表2）。

所研究的矿样是从已被氧化的矿床上部采取的，因此，在钛铁矿和非金属矿物的表面上复盖了一层铁和其它金属氢氧化物的薄膜。从非磁性部分中脱除-20—30微米粒级的矿泥后，可使钛铁矿浮选有很大的改善。

格列米亚哈-维尔麦斯矿床的钛磁铁矿-钛铁矿矿石的选矿流程如图所示，按此流程取得的选矿指标列于表3。

用油酸同煤油和烷基硫酸钠按5:10:1比例制成的乳剂（1500克/吨）和先加煤油

不同矿床的钛磁铁矿矿石的矿物组成和化学成分 表1

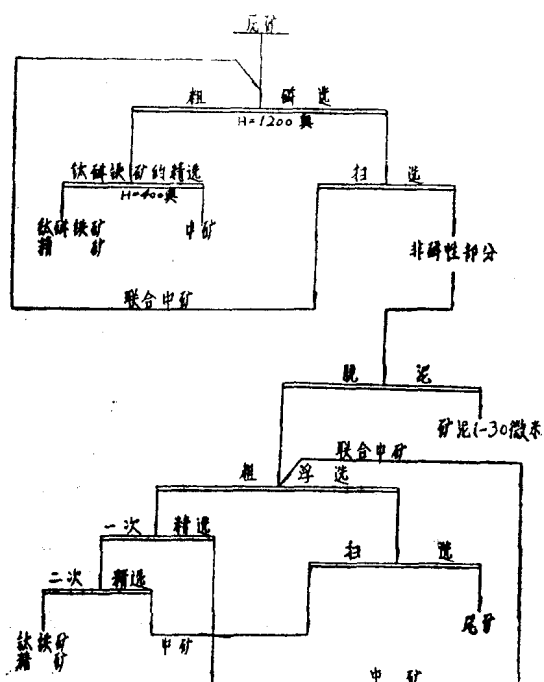
矿物、化合物、元素	格列米亚哈-维尔麦斯矿床	阿钦斯克矿床	磁铁矿峡谷
钛磁铁矿(磁铁矿)	49.0	51.0—68.0	64.0—80.0
钛铁矿	18.0	11.0—13.0	7.3—15.8
辉石	15.0	—	4.2
闪石	—	5.0—30.0	2.0—30.0
橄榄石	12.8	—	—
斜长石	4.7	1.0—7.0	1.0
云母	—	0.1—0.3	0.3
绿泥石	—	0.1	0.1
磷灰石	1.5	0.1	—
全Fe	40.00	45.00	49.90
TiO ₂	16.20	7.60	9.70
V ₂ O ₅	0.33	0.78	0.48
P ₂ O ₅	—	0.17	0.07
Ni	—	0.04	0.03
Cu	—	0.05	0.02
SiO ₂	13.7	没测定	没测定
Al ₂ O ₃	3.9	” ” ”	” ” ”

麦斯矿床的矿石非磁性部分的浮选结果

用酸处理矿浆时，加氟氢酸1000克/吨。

表 2

浮选产品	不 用 酸 处 理			预 先 用 酸 处 理		
	产率%	TiO ₂		产率, %	TiO ₂	
		品位, %	回收率, %		品位, %	回收率, %
精 矿	39.3	35.66	75.9	37.3	42.55	85.6
尾 矿	60.7	7.32	24.1	62.7	4.33	14.4
非磁性部分	100.0	18.45	100.0	100.0	18.56	100.0



格列米亚哈-维尔麦斯矿床的钛磁铁矿矿石的选别流程

钛铁矿和钛磁铁矿精矿中 TiO_2 的总回收率为91.6%，其中钛铁矿精矿中的回收率为原矿含量的50.1%。混合精矿 TiO_2 品位相当高，可用来炼高钛渣。

阿钦斯克矿床的钛铁矿的浮选效果稍差

格列米亚哈-维尔豪斯矿床矿石的选别结果 表3

选 别 产 品	产 率 (%)	品 位, %		回 收 率, %	
		TiO ₂	TFe	TiO ₂	TFe
钛磁铁矿精矿	48.6	14.10	57.48	41.5	71.0
钛铁矿精矿	18.4	44.95	33.07	50.1	15.4
合 计:					
钛铁矿-钛磁铁矿混合精矿	67.0	22.57	50.56	91.6	86.4
尾 矿	33.0	4.21	16.23	8.4	13.6
原 矿	100.0	16.50	39.4	100.0	100.0

磁铁矿峡谷矿石中的钛铁矿更难浮选，它的特点是矿物成分很复杂。非金属矿物是透辉石、高铁质角闪石、云母及与钛铁矿形成微细连生体的其他硅酸盐。也发现矿石中有含钛较高的尖晶石。

这个矿床的角闪石含铁12—32%和类质同象 TiO_2 2—8%。

在浮选磁铁矿峡谷的矿石时,有相当一部分角闪石和尖晶石同钛铁矿一起被回收的精矿中。因此对钛铁矿精矿的进一步精选是不利的。

为了得到合格的钛铁矿精矿(表4),与格列米亚哈-维尔麦斯矿床的矿石相比,阿钦斯克矿床和磁铁矿峡谷矿石的浮选,需要提高药剂用量和增加精选和扫选作业次数。

结 论

1. 首次对科拉半岛上物质组成复杂的

原生钛磁铁矿矿石中的钛铁矿可浮性进行了研究。不同矿床中的钛铁矿的化学成分也不相同。

2. 确定了从非磁性部分浮选钛铁矿的药剂制度和浮选条件,能确保获得含 TiO_2 42.5~44.9% 的单金属精矿。当钛铁矿-钛磁铁矿混合精矿对原矿的总回收率为91.6%时,钛铁矿精矿的 TiO_2 回收率为51.7%。

3. 就所得的钛铁矿和钛磁铁矿精矿的质量来说,格列米亚哈-维尔麦斯矿床是最有前途的。

阿钦斯克矿床和磁铁矿峡谷的钛铁矿浮选结果

药剂用量:乳剂1800克/吨、氟硅酸钠400克/吨、硫酸500克/吨

表 4

选别产品	阿 钦 斯 克 矿 床			磁 铁 矿 峡 谷		
	产率, %	TiO_2		产率, %	TiO_2	
		品位, %	回收率, %		品位, %	回收率, %
矿 泥	5.7	16.60	4.7	5.8	17.92	4.5
尾 矿	55.4	9.06	24.8	40.9	9.27	16.5
中 矿 I	6.1	15.90	4.8	15.6	24.91	16.9
中 矿 II	6.8	26.53	8.9	9.9	24.13	10.4
精 矿	26.0	44.12	56.8	27.8	42.71	51.7
非磁性部分	100.0	20.22	100.0	100.0	22.98	100.0

参 考 文 献

1. Малышев И. И. Закономерности образования и размещения месторождений титановых руд, М., Госгеолтехиздат, 1957, 204
2. Эйгелес М. А., Машьянова А. В. СБ. «Флотация силикатов и окислов», М., Госгеолтехиздат, 1961, 86
3. Сысолятин С. А. Результаты обогащения титансодержащих руд, Тр. ин-та «Уралмеханобр», вып. 1. Свердловск, 1957, 106
4. Эйдемо О., Меллгрэн О. Междунар. конгресс по обогащению полезных ископаемых, М., Меллгрэн О. Междунар. конгресс по обогащению полезных ископаемых, М., Госгортехиздт, 1962, 255
5. Румолима У., Ринне Р., Курронен Э. С. Междунар. конгресс по обогащению полезных ископаемых, М., Госгортехиздат, 1962, 263
〔高鹏义译自, «Изв. ВУЗ. Цвет. металлургия», 1977, №3, 10—13; 张兴仁校〕

班达尔钛铁矿石的选矿研究

R. C. Behera

前言

钛的主要矿物赋存形式是氧化物、钛酸盐及硅钛酸盐。最常见的钛矿物有：金红石(TiO_2)、钛铁矿(FeTiO_3)、红钛铁矿(FeTi_2O_5)、钙钛矿(CaTiO_3)和榍石(CaSiO_3)。可是只有金红石和钛铁矿才是有商业价值的钛矿物。经分析，金红石 TiO_2 含量大于95%，含少量的铁、钒和其它杂质，但在自然界中的储量较少。理论上，钛铁矿是含52.6% TiO_2 和36.8%铁的钛酸亚铁($\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$)。虽然月球上的钛铁矿几乎是纯的 FeTiO_3 ，但是，地球上的钛铁矿成份变化很大，因为在自然钛铁矿蚀变过程中，部分二价铁为Mn、Mg和三价铁所取代。钛铁矿不但由岩石矿床（指产在岩石中的矿床——译者注）中开采，也可由海滨砂矿床中采出。钛铁矿作为付矿物存在于火成岩和变质岩中，这些岩石经过风化与水的搬运和富集，生成了钛铁矿砂矿床。这是次生的钛铁矿床。

这种岩石矿床是钛铁矿原生矿床。几乎所有已知的有商业价值的钛铁矿岩石矿床都是在斜长岩和辉长岩之中发现的。这些矿床概括分为：(1) 钛铁矿-磁铁矿床；(2) 钛铁矿-赤铁矿床和(3) 钛铁矿-金红石矿床三个类型²。

钛铁（钛铁矿-磁铁矿）矿床，通常包含粒状共生的钛铁矿和磁铁矿，这些矿石易分选成钛铁矿和磁铁矿精矿。钛铁矿-赤铁矿床，有用矿物通常是钛铁矿和赤铁矿紧密共生，呈透镜状集合体，并且赋存于斜长石和钛铁磷灰岩脉中。赋存于斜长石中的钛铁矿-金红石矿床中的钛铁矿和金红石两种矿物，可能呈连生体嵌布，也可能是单独嵌布。

桑巴耳普尔（奥里萨）班达尔矿山钛铁矿岩石矿床属于第二类型的矿床，即钛铁矿-赤铁矿类型。矿石中存在的矿物组分由 $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 三相图表示^{4,5}（图1），并发现是由铁板钛矿及菱铁相组成。这种矿石的化学成份列入表1中。

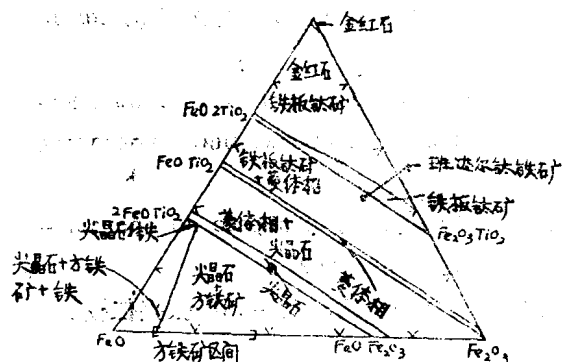


图1 $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 三相图

钛铁矿分析结果 表1

成份	矿石	精矿
TiO_2	32.32	41.20
FeO	7.83	10.26
Fe_2O_3	37.66	33.85
SiO_2	7.38	1.52
Al_2O_3	8.04	6.60
MnO_2	0.85	0.98
MgO	0.54	0.89
CaO	3.13	3.88
烧损	1.21	0.80
全Fe	33.15	31.68

鉴于矿石中 TiO_2 含量不高,为提高矿石品位,必须采用适当的精选技术,这样才可能进行商业性开发。富集后的钛铁矿可供用铝热法生产低碳铁钛合金。因此,对班达尔钛铁矿进行了选矿研究,并研究了各种富集方案的效果。提出了一个说明富集程度与各种参数的关系的经验关系式。

实 验 情 况

表二中列出了矿石中各矿物成份的比重^①,根据一些脉石的比重差和处理方法的多面性,本研究中采用摇床重选。

试验装置由恒压水箱、转子式流量计、给矿搅拌桶、威弗莱摇床和收集槽等设备组成(图2)。摇床安装倾角为 5° ,每小时产出10公斤精矿。

钛铁矿石经颞式破碎机破碎和球磨机磨细,用英制标准筛筛分成四个级别:36—60、60—85、85—100和100—150网目。每次一

表 2 矿石中有关成份的比重

成 份	比 重
金 红 石	4.2—4.6
钛 铁 矿	4.5—5.0
赤 铁 矿	5.2—5.3
硅 石	2.6—2.68
矾 土	3.6—4.0

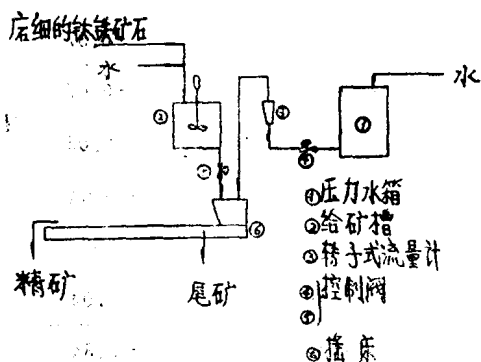


图 2 试验设备流程图(1)恒压水箱,(2)给矿槽,(3)转子式流量计,(4)和(5)控制阀门,(6)威弗莱摇床。

公斤样品放入给矿搅拌槽内,制成15%的均匀矿浆。稳定的矿浆流以每小时30公斤的速度通过给矿箱流到摇床上。水流速度依据装置在管路中的转子式流量计调节。摇床精矿经干燥、称重,分析各种成份。对每个粒级

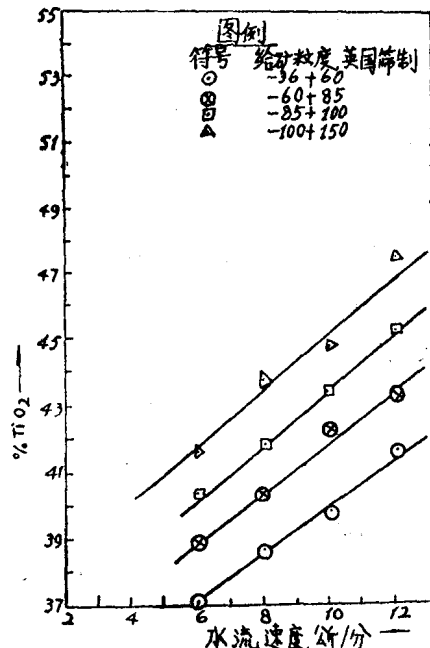


图 3 精矿中 TiO_2 %与水流速度的关系

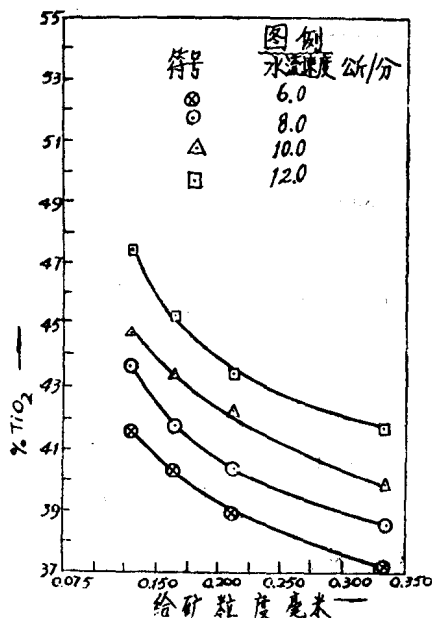


图 4 精矿中 TiO_2 %与给矿粒度的关系

样品都试验了四个不同的流速；对四个粒度都进行了同样试验。

精矿中二氧化钛和全铁品位用Jone氏还原法测定。对四个粒度的给矿和精矿都进行了FeO、Fe₂O₃和SiO₂的详细分析。

结果和讨论

表3及图2、图3表明了不同给矿粒度和不同水流速度所获得的精矿中的TiO₂和全铁

品位；表3也列出了精矿中TiO₂的回收率。

从表3和图3、图4明显看出，富集程度（对TiO₂%）随水流速度增大而提高，随给矿粒度的增大而降低；与流速是直线关系。水流速度不得超过12公斤/分，否则矿料通过太快不能有效分离。为了估计在一定流速下，特定矿样的富集程度，介绍下面一个关系式：

$$E = 0.8W + 38.5(0.60)d_p$$

式中 E——精矿中用TiO₂%表示的富集

在不同水流速度和给矿粒度下的TiO₂%和全Fe%（一公斤细磨矿制成15%的矿浆） 表3

直线 号数	给矿粒度（英 国标准筛制）	水流速 度，公 斤/分。	精矿中 TiO ₂ 的 回收率 %	全Fe%	富集程度（精矿中TiO ₂ %）		计算结果与实验结果 的相对百分误差，%
					实验结果	经验公式计算结果	
1	-36+60目 (0.337毫米)	原 矿	—	33.18	31.74	—	—
		6	96.3	35.82	37.15	37.20	+0.14
		8	95.0	34.81	38.57	38.80	+0.60
		10	91.8	33.72	39.80	40.40	+1.51
		12	92.0	33.05	41.70	42.00	+0.72
2	-60+85目 (0.215毫米)	原 矿	—	32.37	32.28	—	—
		6	94.7	35.08	38.86	39.35	+1.26
		8	92.4	34.21	40.40	40.95	+1.36
		10	91.5	33.62	42.32	42.55	+0.55
		12	85.2	32.16	43.35	44.15	+1.85
3	-80+100目 (0.165毫米)	原 矿	—	33.06	31.96	—	—
		6	93.7	34.42	40.35	40.20	-0.37
		8	93.2	32.16	41.83	41.80	-0.07
		10	90.1	31.36	43.42	43.40	-0.05
		12	83.6	32.08	45.29	45.00	-0.64
4	-100+150目 (0.128毫米)	原 矿	—	33.52	31.13	—	—
		6	89.5	31.51	41.66	40.85	-1.94
		8	82.1	30.26	43.96	42.45	-2.84
		10	75.6	28.90	44.80	44.05	-1.68
		12	75.1	27.88	47.50	45.65	-3.90

程度,

W ——水流速度, 公斤/分;

d_p ——平均粒度, 毫米。

上述所有十六种情况(实验)的富集程度按该公式进行了计算, 并与实验获得的实际数值一起列入表3中进行比较; 其相对百分误差在 -3.90 至 $+1.85$ 之间, 平均误差和正常误差分别是 1.26% 和 1.58% 。上面公式的适用范围是:

$W = 6.0 - 12.0$ 公斤/分,

$d_p = 0.128 - 0.337$ 毫米。

随水流速度增大, 细粒级精矿中全铁品位逐渐下降, 而粗粒级逐渐升高(如系指试验的四个粒级的相对粗细而言表3数值并未反映出粗粒级全Fe品位逐渐升高——译者注)。此外将给矿的平均成份与精矿的平均成份比较, 发现三价铁的含量降低, 二价铁的含量上升。二价铁通常是与 TiO_2 化合成钛铁矿的形式存在的, 经过精选, TiO_2 富集时, 自然提高了二价铁的百分含量。另一方面, 钛铁矿-赤铁矿型矿石的主要成份之一的三

价铁是作为岩石结构成份的一个部分存在于岩石中, 这不仅是由于钛铁矿中 Ti_2O_3 的固溶性, 而且是由于自然钛铁矿的蚀变。由蚀变的钛铁矿生成的三价铁矿物, 可能沿钛铁矿晶粒界面浸染, 在破碎和磨矿过程中易于解离, 也易于用像摇床这种普通的选矿方法分离。虽然赤铁矿(三价铁)有较高的比重, 但也有较高的可磨性; 因此, 在破碎和磨矿过程中易于泥化, 在用摇床精选时容易被水冲走。可是固溶体中的三价铁能完整保持下来, 且不受这种精选过程的影响。因此, 细粒级精矿中全铁减少; 而晶粒边界不发生破坏的粗粒级精矿中全铁品位则提高。整个作业过程是三价铁减少。

由此可见, 本研究中采用的精选方法, 作为初步富集手段能有效地用于钛铁矿-赤铁矿型岩石矿床。

最后, 本文作者感谢冶金工程部主任A. K. Mohanty博士及化学工程部主任K. J. K. Sarma博士对本试验工作给予的帮助。

参 考 文 献

1. A. A. Leinson and S. Ross Taylor, "Moon Rocks and Minerals", Pergamon Press (1977), 65.
2. H. N. Sinha, "Proceedings, International Symposium on fifty Years of Metallurgy" (1973), 97.
3. Jesse. A. Miller, "Titanium-A Materials Survey", Bureau of Mines, Information Circular (1957), 7791.
4. R. W. Taylor, The American Mineralogist, 49 (1964), 1016.
5. J. B. Macchesney and A. Muan, Ibid, 44 (1959), 926.
6. E. S. Dana and W. E. Ford, "A Text Book of Mineralogy", 4th Edition (1958).

[郑元祥译自《Trans. Indian Inst. Metals》, 1977, 30, №5, 348—351; 白善书校]

提高钛铁矿的品位

钛金属和氯化法生产颜料的需要量迅速增长,对金红石的供应产生巨大压力,现在金红石价格昂贵反映出这个问题。1969年,钛消耗量打破了以往的记录,美国海棉钛的消耗量增长37%,达到4千万磅。预计金属钛的消耗量也将迅速增加。由于天然金红石的供应靠不住,虽然一些厂家推迟了扩大氯化法生产的计划,颜料生产需要的数量继续增加。可是尽管金红石需要量增长(预计1970年总消耗量超过400000吨)而金红石的生产却没有较大增加的希望。虽然现有的金红石资源正在迅速枯竭,可望澳大利亚(主要供应来源)在1970年达到375000吨的生产高峰,但此后便要下降。

考虑到金属、电焊条和颜料工业的计划发展,七十年代初期用户依靠提高品位的钛铁矿——人造金红石,补充天然金红石的供应。

澳大利亚是世界上最主要生产钛铁矿的国家,矿物资源集中在西澳大利亚邦伯里(Bunbury)区。一吨钛铁矿的价格是10澳元,而当前金红石的价格是150澳元,因此提高钛铁矿的品位在澳大利亚已成为加强研究的课题。

钛铁矿中氧化钛的含量通常保持在54—60% (TiO_2) 之间,为得到高品位的二氧化

钛产品(93—96%),净化结果必须除去氧化铁。1964年,澳大利亚最大的钛铁矿生产者西方钛公司(Western Titanium)以及联邦科学和工业研究组织(CSIRO)应用矿物学部开始研究一个改进的,减少Becher法段数的代替方案。设计了一个具有商业前程的生产过程。两年以来,“西方钛公司”(现在该公司77%为联合金矿公司所控制)经营一座半商业性工厂,用改进后的Becher法生产,年产10000吨人造金红石。

最初遇到一些问题,工厂进行了必要的改进,现在运转良好,出产的人造金红石含 TiO_2 93%。

这个工厂在1969年6月正式投产,到1970年1月28日生产了高品位钛铁矿3624吨,在4月29日以前的三个月内,生产了1893吨。3624吨经用户试用表明,能成功地用于氧化钛颜料生产。

一座年产100000吨的商业性钛铁矿精选厂的设计工程的研究工作已经进行,正在审核研究结果。要求最近公布建设方案。对这个工厂将投资800万至1000万澳元,有可能在1972年动工。

[郑元祥译自《Mining Magazine》, 1970, 122, No 6, 439—441; 白善书校]

氧对钛铁矿石调浆和浮选的影响

H. L. Shergold

钛铁矿石用脂肪酸-燃料油作捕收剂,高浓度调浆直到矿浆消除絮凝,进行开路浮选,获得了最好的结果¹。虽然考虑到了氧对某些矿物用脂肪酸浮选的影响^{2,3},但没有测定氧在钛铁矿矿浆的絮凝-反絮凝循环中的作用。非饱和脂肪酸,例如油酸被空气中的氧慢慢氧化成过氧化物、环氧乙烷、非饱和羰基及二聚物⁴。有人提出,在矿物-水界面生成了不仅使更多的油酸附着,而且使矿浆絮凝的环氧薄膜^{5,6}。此外, Grebnev和Kiiko曾指出²,铁氧化矿物加快油酸氧化的速度,而油酸氧化后获得较好的浮选结果。可是过度的氧化引起回收率和品位的下降。在钛铁矿浮选中氧可能有的另一个作用是使钛铁矿表面 Fe^{2+} 的部位氧化。但是这种情况未必会发生,因为,大多数的含铁部位一暴露于空气中立即被空气中的氧化。

如果在钛铁矿浮选期间,钛铁矿表面 Fe^{2+} 部位或油酸发生氧化,在浓矿浆调浆、浮选和油酸吸附中所观察到的絮凝-反絮凝周期对矿浆中氧的含量都是敏感的。为了确定这种情况是否属实,用Norwegian钛铁矿石,在氧气充足和氧气不足的情况下,进行了调浆、浮选及吸附试验。前者是通 O_2 使所有的溶液和矿浆充氧;后者是用 N_2 清洗所有的器皿,而后添加还原剂——联氨再进行试验。联氨不仅从水溶液中除去 O_2 ⁷,而且将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ;将 Ti^{4+} 还原为 Ti^{3+} 。因此,在磨矿时加联氨将减少 Fe^{2+} 的氧化量。

实验情况

实验原料的制备

用作调浆和浮选试验的钛铁矿石来自挪

威的TitaniaA/S,含钛铁矿36%,脉石主要为长石。钛铁矿磨到95% - 210微米时解离。同样来自TitaniaA/S的纯的粗粒钛铁矿,在一个玛瑙振动研磨机中磨至-40微米后用作吸附试验。两个样品都含有矿物离析的片状赤铁矿。

矿石在氮气氛下在 10^{-2} 重量克分子浓度的联氨溶液中研磨,制得具有“还原”表面的钛铁矿矿浆。矿浆脱泥和存放时仍保持同样条件。把用作吸附试验的钛铁矿,在pH9.5下,在 10^{-2} 重量克分子浓度的联氨溶液中泡浸72小时,还原表面的 Fe^{3+} 和 Ti^{4+} 。吸附试验前将溶液倾析。

用Fluka Purum 油酸和稍多于化学计量的氢氧化钠在 10^{-3} 克分子浓度的联氨溶液中反应,制得贫氧的油酸钠溶液;充氧油酸钠溶液是通 O_2 搅拌24小时制得。

实验程序

除了调浆槽装有一个利于控制矿浆上的空气的盖外,调浆及浮选所用的设备及操作程序与别处介绍的一样⁸。简言之,用改变调浆槽电机的功率消耗来实现调浆中矿浆的絮凝和反絮凝,并在功率消耗一时间曲线的某些点进行浮选试验。捕收剂是油酸和燃料油1:1的混合物,用量都是0.72克/公斤。调浆开始时pH为6.5,结束时为8。

吸附试验按过去提出的程序进行⁸。初步试验证明联氨不干扰用分光光度法测定油酸盐,也证明了钛铁矿在水中浸泡72小时不显著改变油酸盐的吸附。在 N_2 和 O_2 下搅拌24小时后的油酸盐溶液中的油酸盐含量同样没有变化,可是搅拌前后溶液的紫外线光谱有很大的差别。大家知道,这种紫外线光谱的变化与氧化产品有关。因此,看来分析方法

不能区分油酸和油酸的氧化产品。吸附试验自始至终保持pH等于8, 并且燃料油不和油酸同时加入。

实验结果

钛铁矿-水界面上的吸附

在无联氨的空气饱和溶液中, 油酸盐在钛铁矿-水界面上的吸附等温线如图1所示(曲线3)。以前发表的著作指出⁸, 油酸盐被钛铁矿吸附是分两步进行。吸附密度低时(< 6 微克分子/米²), 吸附是化学和放热吸附; 反之, 密度较高时, 是物理和吸热吸附。当pH等于8.0时, 疏水性直接与物理吸附的程度有关。¹⁰ 油酸平衡浓度超过 10^{-4} 克分子时, 吸附速度的迅速增长与大量油酸的沉淀不一致, 但是确实有可能在钛铁矿-水界面上发生各类油酸盐的凝聚。

在有联氨和氮存在的情况下进行的试验, 降低了但没有阻止油酸盐的吸附(图1, 曲线1)。因此证明了未氧化的油酸盐在 Fe^{2+} 部位吸附, 但是完全不能忽视残余 Fe^{3+} 部位和油酸盐之间的相互作用。表面上的 Ti^{4+} 或 Ti^{3+} 部位未必会在油酸盐的化学吸附中起重大作用, 因为在浮选条件下, 钛和油酸盐不发生反应¹⁰。因此, 用红外线光谱在调制的钛铁矿表面只能找到油酸铁¹¹。

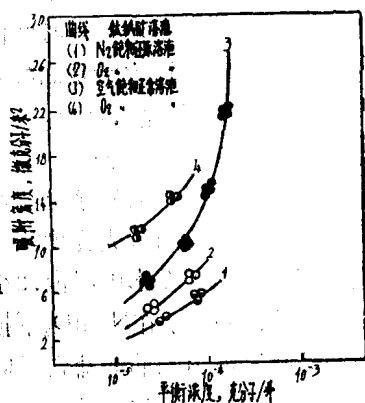


图1 pH等于8.0时氧对钛铁矿吸附油酸盐的影响

还原钛铁矿从氧饱和溶液中吸附油酸盐比从脱氧溶液中吸附强(图1, 曲线2), 表明氧化油酸能够在 Fe^{2+} 部位吸附, 可是吸附没有在空气饱和溶液, 即具有正常吸附等温线的溶液中“正常”的氧化钛铁矿上所获得的吸附量那样大。“正常”的钛铁矿用氧化溶液处理时, 所获得的较高的吸附密度(图1, 曲线4)表明, 氧化油酸盐同样能够在 Fe^{3+} 部位吸附。这些结果表明, 氧虽然不是油酸盐在钛铁矿上吸附的必要条件, 但是能改善吸附。

调浆和浮选

由与空气平衡的矿浆所得到的正常功率

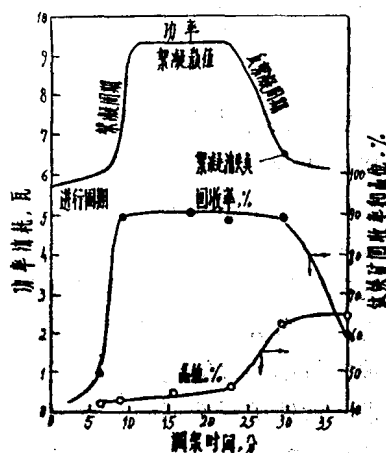


图2 功率消耗和浮选结果与调浆时间的关系 (矿浆浓度: 按重量计 70% 固体, 搅拌速度 600 转/分)

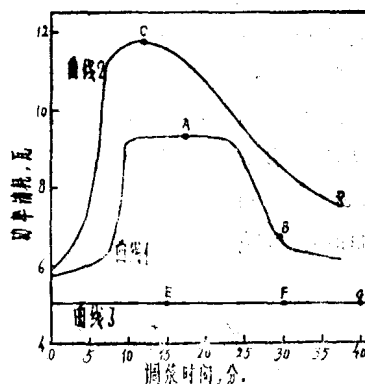


图3 氧对功率消耗的影响 (矿浆浓度: 按重量计 70% 固体, 搅拌速度 600 转/分)

消耗曲线与Lapidot和 Mellgren 所指出的絮凝一反絮凝特性周期曲线一起示于图2中。由图上明显看出, 在絮凝消除终点精矿品位最高, 回收率也较高。矿浆中或矿浆面上空气中的 O_2 量变化时, 获得的功率曲线如图3所示。曲线上标出的与絮凝峰值和絮凝消除终点大致相符的各不同点的浮选结果汇总列于表1中。

浮 选 结 果 表 1

曲线号	调浆槽条件	功率曲线上的位置	钛铁矿 %	
			品位	回收率
1	充气矿浆-空气 (正常)	A	44	90
		B	63	88
2	还原矿浆-氧气氛	C	63	34
		D	60	30
3	还原矿浆-氮气氛	E	40	10
		F	49	12
		G	46	12

在没有氧的情况下, 矿浆不絮凝 (图3, 曲线3), 浮选结果不好。但是将 O_2 通入在还原条件下磨细的矿浆, 虽然絮凝和反絮凝比正常条件下多, 仍然未产生显著改进的结果 (图3, 曲线2)。

讨 论

结果表明, 最好的吸附是与使吸附膜含有氧化油酸盐的那些条件相符合的。结果进

一步表明, 过度的氧化既增加了矿浆的絮凝度也降低钛铁矿的疏水性。这与 Grabney和 Kiiko对赤铁矿浮选所得的结果一致²。为了与这些观察结果一致, 油酸必须或是在氧化状态下被吸附, 或是在吸附过程中被氧化。如果是在吸附过程中被氧化, 有可能在 Fe^{3+}/Fe^{2+} 与油酸-氧化油酸氧化还原对之间发生相互作用, 并且反应产物是含有氧化油酸盐的表面化合物。这也许能解释为什么在红外线研究中^{12, 13}所观察到的铜和铁的氧化物的化学计算与二价铁和一价铜的化合物相符合, 而不是与所要求的三价铁和二价铜化合物的形式相符合。

无氧存在时絮凝不足, 表明脂肪酸的氧化是絮凝-反絮凝循环的必要的先决条件。这和Lapidot与 Mellegren 提出的絮凝机理相冲突; 并且使人相信在矿物表面上的氧化的脂肪酸能够促进絮凝。不过功率曲线的形状是否反映氧化和吸附反应的各个不同阶段, 是值得考虑的。

结 论

在充氧溶液中, 油酸盐在钛铁矿-水界面上的吸附比除去氧的溶液中的吸附强烈。在吸附反应中, 氧化油酸盐或是参加反应或是在反应中生成。在钛铁矿石浓矿浆调浆中, 排除氧能防止絮凝但使浮选恶化; 过分氧化虽然改善絮凝, 但不能改善浮选效果。空气饱和矿浆获得了最好的结果。

参 考 文 献

1. Lapidot M. and Mellgren O. Conditioning and flotation of ilmenite ore. Trans. Instn Min. Metall. (Sect. C; Mineral Process. Extr. Metall.), 77, 1968, C149—65.
2. Grebnew A. N. and Kiiko L.D. Conditions and rates of oxidation of unsaturated fatty acids during flotation. Izv. Akad. Nauk SSSR, Met. i Gorni Delo, 5, 1964, 172—8; Chem. Abstr., 62, 1965, 3697.
3. Dorokhina S. N. Effect of oxygen on the collective properties of oleic acid. Nauchn. Soobshch., Inst. Gorn. Delo, Akad. Nauk SSSR, 19, 1963, 75—

80, Chem. Abstr., 61, 1964, 6665.

4. Markley K. S. Fatty acids, Part 2, 2nd edn (New York, Interscience, 1961), 770p.
5. Kuz' Kin S. F. et al. Study of forms of oleic acid attachment and grain aggregation in oxidized minerals by infra-red spectroscopy. In flotation properties of rare metal minerals. Plaksin I. N. ed. (New York, Primary Sources, 1967), 83—91.
6. Plaksin I. N. and Sdnyshkin V. I. Effect of oxygen on oleic acid ionobmen. i Ekstraksion Metody v Khim. — Obogat. Protsessakh, Akad. Nauk SSSR, Inst. Gorn. Delo, 1965, 64—70; Chem. Abstr., 63, 1965, 13029.
7. Central Electricity Generating Board. Modern Power station practice, volume 5, 2nd edn (Oxford, etc., pergamon, 1971), 201—3.
8. Parkins E. J. and Shergold H. L. The effect of temperature and flotation of an ilmenite ore. In flotation; A. M. Gaudin Memorial Volume Fuerstenau M. C. ed. (New York, AIME, 1976), 561—79.
9. Holman R. T. and Burr G. O. Spectrophotometric studies of the oxidation of fats. VI. Oxygen adsorption and chromophore production in fatty esters. J. Am. Chem. Soc., 68, 1946, 562—6.
10. Klyuchnikova A. M. Naifonov T. B. and Polkin S. I. Formation of titanium oleates. Fiz. Khim. Osn. Obogashch. Polez. Iskop., 1972, 15—25; Chem. Abstr., 80, 1974, 17694.
11. Gutierrez C. Flotation of ilmenite. Unpublished Res. Progr. Rep. №43, 1972, Mineral Technology, Royal School of Mines, London.
12. Paterson J. G. and Salman T. Adsorption of sodium oleate on cupric and ferric hydroxides. Trans. Instn Min: Metall. (Sect. C; Mineral Process. Extr. Metall.), 79, 1970, C91—102.
13. Vainshenker I. A. and Kriveleva E. D. Infrared spectroscopic determination of the composition of iron oleates. Obogashch. Rud., 15, №4, 1970, 64—6; Chem. Abstr., 74, 1971, 132608.
[郑元祥译自《Trans. Inst. Min. Metall. Sect. (C; Mineral Process. Extr. Metall.)》, 1977, 86, March, C41—43; 白善书校]

在不同矿浆温度下钛铁矿的调浆和浮选

V. Liimatainen Lic

为了降低钛铁矿浮选厂排出的废水中的燃料油浓度，在 Otanmäki 进行了热浮选研究。在常温（20℃）和高温下（95℃）不但在实验室而且也在试验厂进行了试验。

实验室试验

在实验室用 1.5 升档板式调浆槽，在叶轮转速 14.2 转/秒，固体含量为 70% 的条件下进行了调浆试验。用一台 0.06 千瓦的直流并激电动机驱动，用图表记录器记录功率消耗。

图 1 指出了浮选尾矿品位与调浆能耗和调浆时间的关系。试验是在常温下用 2.5 公斤/吨塔尔油和 0.5 公斤/吨氟硅酸钠进行的。调浆能耗一超过 5 千瓦-小时/吨或调浆时间超过二十分钟，浮选就得到满意的结果。此后，精矿 TiO_2 品位保持 35% 左右不变，经两次精选能提到 45%。进一步加大调浆能耗和延长调浆时间，浮选结果不变。未产生絮凝和反絮凝现象。

提高矿浆温度进行的同样试验，效果不好。虽然加大了调浆能耗和叶轮转速，但在所有的试验中，尾矿 TiO_2 品位停留在 18.5%（给矿 TiO_2 品位为 19%）。但是当抑制剂（硫

酸铜、硫酸铁、氢氟酸和硫酸）加入浮选槽而不加在调浆作业中时，获得了令人满意的结果。当这些药剂加入调浆槽时，那怕是极少的用量也会妨害浮选，加入浮选槽则得到满意的结果。

加温调浆时最初明显的印象是由于加温时固体沉降速度较大，搅拌不能令人满意，因此，将叶轮转速提高到 15.8 转/秒。使同样数量的固体在温度为 20℃ 和 95℃ 时，在相同的条件下沉淀证实了沉降速度的增大。95℃ 时固体沉淀的数量比 20℃ 时沉淀的数量高 14%。高温矿浆所需的调浆时间最少为 20 分钟。

用两组捕收剂（塔尔油 0.8 公斤/吨和燃料油 1.8 公斤/吨；塔尔油 1.6 公斤/吨和燃料油 2.1 公斤/吨）在不同调浆温度下进行了一系列实验室试验。调浆时间为 20 分钟，叶轮转速 15.8 转/秒。用硫酸作 pH 值调整剂加入浮选机。浮选结果列于表 1。从表 1 明显看出，

浮选结果与调浆温度的关系

表 1

调浆温度, °C	精矿中 TiO_2 回收率, %	尾矿中 TiO_2 品位, %
1. 捕收剂: 塔尔油 0.8 公斤/吨, 燃料油 1.8 公斤/吨		
22	93.0	4.0
30	92.8	4.4
52	88.6	6.3
93	77.1	11.6
2. 捕收剂: 塔尔油 1.6 公斤/吨, 燃料油 2.1 公斤/吨		
32	94.3	4.1
52	95.2	3.4
92	94.7	3.7

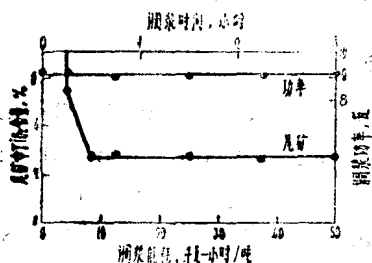


图 1 浮选结果与调浆时间和能耗的关系

调浆温度不超过30℃时,浮选结果毫不动摇;如果提高温度,捕收剂的用量也必须增加。在实验室里试验了混合捕收剂各种成份的效果。在常温下塔尔油用量(在0.4—0.8公斤/吨范围内)最为重要。燃料油用量在较宽的范围(0.8—1.8公斤/吨)内变动不影响浮选结果。上述药剂用量对加温浮选无效。

半工业试验

在试验厂里,调浆时间从零到五小时之间变动。可是在实验室试验的基础上计算出的调浆时间在1小时左右就充分有效。据调浆槽电机电流表读数计算能耗。用改变叶轮的直径、调浆槽的体积和个数来调节搅拌强度。搅拌强度及完全程度由示踪试验所得到的停留时间分布曲线来判定。用磁铁矿作示踪物。调浆槽用蒸气加热。表2列出了在试验厂中常温和高温下典型浮选产品分析数据,常温浮选比高温浮选的结果好。

工业试验

实验室和半工业试验都表明,当调浆能耗超过5千瓦-小时/吨,只要搅拌强度足够使调浆槽每一部分都得到充分而均匀的搅拌,就能得到满意的结果。生产工厂中调浆槽的结构与实验室的大致相同,叶轮转速差不多满足类似的要求,所以预定5千瓦-小时/吨的调浆能耗在生产工厂中是足够的。从生产工厂的各个调浆阶段取少量样品在实验室浮选证实了这点。结果如图2所示。

当现场里调浆槽数从30减到15个时(每

半工业试验尾矿和精矿品位与捕收剂用量的关系

表2

塔尔油 公斤/吨	燃料油 公斤/吨	TiO ₂ % (调浆 温度20℃)		TiO ₂ % (调浆 温度95℃)	
		尾矿	精矿	尾矿	精矿
1.0	—	9.0	39.7	11.0	36.6
1.1	—	7.5	39.0	11.6	38.8
1.6	—	6.3	36.9	6.1	35.5
2.3	—	2.3	39.0	2.9	33.8
2.3	2.1	1.9	35.3	1.8	34.1

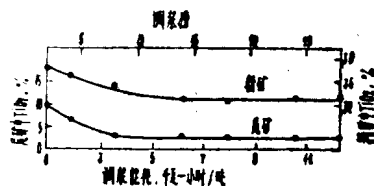


图2 尾矿和精矿中TiO₂品位与调浆槽个数及调浆能耗的关系

个容积3.7米³)浮选结果不变,而电耗每年约节省2300000度。继后在实验室试验的基础上,燃料油用量减少了三分之一,从2.7公斤/吨降到1.8公斤/吨,对浮选结果同样无影响,每年可节约燃料油300000升以上。

结 论

实验室试验结果表明,半工业试验和大规模工业试验中应怎样降低调浆能耗、调浆段数和药剂用量。工业试验数据表明,这些节约在实践中是可行的。关于加热矿浆,实验室试验结果证明未必有效,半工业试验也证实了这点,因此不考虑在工厂中进行试验。

参 考 文 献

1. Laapas H. An investigation of the effect of pulp temperature on the flotation of iron-bearing oxide minerals with fatty acids. Proc. 11th Int. Mineral Process. Congr., Cagliari, 1975, spec. vol., 1975, 143—60.
2. Lapidot M. and Mellgren O. Conditioning and flotation of ilmenite ore. Trans. Instn. Min. Metall. (Sect. C., Mineral Process. Extr. Metall.), 77,