

# 羟肟酸捕收剂对钛铁矿和钛辉石的 浮选效果及作用机理

李倩雯, 孟庆有, 袁致涛, 齐赛男  
(东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819)

**摘要:** 通过矿物浮选试验研究了苯甲羟肟酸(BHA)、水杨羟肟酸(SHA)、辛基羟肟酸(OHA)、丁苯羟肟酸(BFXA)作用下钛铁矿与钛辉石的浮选分离行为。采用接触角、Zeta电位、傅里叶变换红外光谱等测试方法以及密度泛函理论(DFT)分析了4种不同结构羟肟酸在钛铁矿与钛辉石表面的作用机理。结果表明:4种羟肟酸对钛铁矿的浮选分离效果顺序为:BFXA>OHA>SHA>BHA;羟肟酸在钛铁矿表面的吸附作用强于钛辉石,加入羟肟酸显著提高了钛铁矿表面疏水性;羟肟酸捕收剂的反应位点为氧肟基的2个氧原子,相比于其他3种羟肟酸,BFXA的最高占据分子轨道(HOMO)能量最高,具有更强的吸附和捕收能力。

**关键词:** 钛铁矿; 钛辉石; 羟肟酸捕收剂; 浮选; 机理分析

中图分类号: TD 923 文献标志码: A 文章编号: 1005-3026(2025)06-0138-09

## Flotation Effect and Mechanism of Hydroxamic Acid Collectors for Ilmenite and Titanite

LI Qian-wen, MENG Qing-you, YUAN Zhi-tao, QI Sai-nan

(School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: MENG Qing-you, E-mail: mengqingyou@mail.neu.edu.cn)

**Abstract:** The flotation separation behaviors of ilmenite and titanite with benzohydroxamic acid (BHA), salicylhydroxamic acid (SHA), octylhydroxamic acid (OHA) and butoxylate acid (BFXA) were studied by mineral flotation test. The interaction mechanisms of four hydroxamic acids with different structures on ilmenite and titanite surfaces were analyzed by these means of contact angle, Zeta potential, Fourier transform infrared spectra and density functional theory (DFT). The results indicate that the separation effect for ilmenite with four hydroxamic acids is listed in the order: BFXA>OHA>SHA>BHA. The adsorption of hydroxamic acids on the surface of ilmenite is stronger than that of titanite, and the hydrophobicity of ilmenite is significantly improved by adding hydroxamic acid. The two oxygen atoms within oxyoxime groups of hydroxamic acid collectors are their reaction sites. Compared with the other three hydroxamic acids, BFXA has the highest HOMO orbital energy and thus exhibits stronger adsorption performance and collection capability.

**Key words:** ilmenite; titanite; hydroxamic acid collector; flotation; mechanism analysis

钛作为一种重要的战略金属,具有强度高、密度小、延展性强、耐腐蚀等特性<sup>[1-2]</sup>,广泛应用于航空航天、军事、医疗等领域<sup>[3]</sup>。地壳中已发现的含钛矿物种类超过140种<sup>[4]</sup>,但在工业生产中具备开采价值的主要是金红石和钛铁矿<sup>[5]</sup>。我国钛

铁矿资源占全国钛资源的90%以上,是提取钛工业原料的主要来源<sup>[6]</sup>。目前国内外常用的钛铁矿选矿方法有重选、磁选、浮选以及多种选矿方法联合的分选工艺。近年来,由于钛磁铁矿选铁流程中的细磨要求,钛铁矿入选的细粒级矿物含量

收稿日期: 2024-01-02

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52174241)。

作者简介: 李倩雯(1999—),山东泰安人,东北大学硕士研究生;孟庆有(1986—),男,辽宁葫芦岛人,东北大学副教授,博士生导师。

不断增加,导致分选困难.另外,随着钛磁铁矿矿床开采深度的增加,硅酸盐脉石矿物中铁、钛含量逐渐增多,解离后暴露面的物理化学性质与钛铁矿相似,增大了钛铁矿与脉石的分离难度<sup>[7]</sup>.浮选是分选细粒级钛铁矿的主要方法<sup>[8]</sup>.基于钛铁矿矿石性质和入选粒度的变化,寻找高效、选择性强的捕收剂对钛铁矿浮选分离至关重要.

目前用于钛铁矿浮选过程中的主要捕收剂包括羟肟酸、脂肪酸、膦酸、胂酸等.其中,羟肟酸类捕收剂可与矿物表面金属离子结合生成稳定性较好的螯合物,吸附于矿物表面,表现出优越的选择性和捕收性,应用前景广阔.程奇等<sup>[9]</sup>研究发现,烷基羟肟酸在钛铁矿表面以化学吸附为主,非极性基的碳链越长,对钛铁矿的捕收效果越好.Xu等<sup>[10]</sup>研究了烯烃基团和支链碳对3种C<sub>8</sub>羟肟酸浮选性能的影响,结果表明2-乙基-2-己烯羟肟酸浮选效果最好,其分子中烯烃基团的存在可提高浮选性能,而将羟肟酸中的直链碳链改为支链碳链则会削弱捕收能力.董宏军等<sup>[11]</sup>发现钛铁矿与水杨羟肟酸之间的吸附与药剂的浓度有关,当水杨羟肟酸浓度较低时,主要以化学吸附为主,当水杨羟肟酸浓度较高时,既有化学吸附又有物理吸附.Zhao等<sup>[12]</sup>通过密度泛函理论计算发现引入取代基会影响羟肟酸分子的极性和疏水性.与苯甲羟肟酸相比,引入甲氧基后,甲氧基苯甲羟肟酸的给电子能力增强,提高了其与矿物表面的结合能力.因此,探究不同结构羟肟酸在钛铁矿与钛辉石表面的作用机理及差异,对研发选择性能强的羟肟酸捕收剂具有重要意义.

本文选用4种结构不同的羟肟酸作为浮选

捕收剂,对比分析了羟肟酸分子结构差异对钛铁矿与钛辉石可浮性的影响;采用Zeta电位、接触角、傅里叶变换红外光谱等检测手段和DFT计算,研究4种羟肟酸对钛铁矿和钛辉石浮选分离的作用机理,为新型捕收剂的研发提供理论依据.

## 1 试验材料与方法

### 1.1 试验原料与试剂

试验原料取自攀枝花选钛厂二段强磁精矿,经多次摇床重选得到钛铁矿和钛辉石单矿物.2种单矿物的XRD图谱及化学多元素分析结果分别见表1和图1.钛铁矿样品,其TiO<sub>2</sub>质量分数达到了51.20%,单矿物纯度大于95%;钛辉石样品含有少量的绿泥石,单矿物纯度大于90%;2种单矿物纯度均满足浮选试验和机理分析要求.采用行星磨机将钛铁矿与钛辉石单矿物磨细后筛分得到粒度小于74 μm的样品,用于单矿物浮选试验.

试验所用的捕收剂为苯甲羟肟酸(BHA)、水杨羟肟酸(SHA)、辛基羟肟酸(OHA)、丁苯羟肟酸(BFXA),pH调整剂为硫酸、氢氧化钠,均为分析纯.去离子水电阻率为18.25 MΩ·cm.用于后续浮选试验与机理分析.

表1 钛铁矿和钛辉石单矿物化学多元素分析  
(质量分数)

Table 1 Chemical multi-element analyses of purified ilmenite and titanite (mass fraction) %

名称	TiO <sub>2</sub>	FeO	TF	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
钛铁矿	51.20	30.85	32.43	0.45	0.76	1.71	3.65
钛辉石	4.52	9.21	10.45	16.84	41.10	6.21	11.04

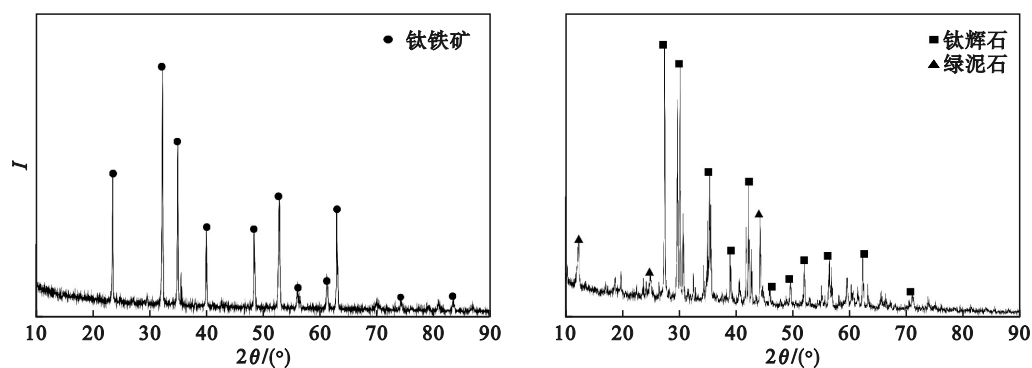


图1 钛铁矿和钛辉石单矿物的XRD图谱

Fig. 1 XRD pattern of purified ilmenite and titanite

## 1.2 试验方法

### 1.2.1 浮选试验

浮选试验流程如图 2 所示.单矿物与人工混合矿浮选试验在 40 mL 的 XFG II 型单槽浮选机中进行,主轴转速设定为 1 602 r/min.每次试验称取 2 g 单矿物或混合矿,加入 38 mL 去离子水,混匀搅拌调浆 1 min;调节矿浆至指定 pH 并搅拌 2 min;添加捕收剂,继续搅拌 3 min;添加起泡剂搅拌 1 min;然后进行手动刮泡,每间隔 10 s 刮一次,刮泡时长设定为 3 min.试验结束后,精矿(泡沫产品)和尾矿产品进行过滤、干燥处理,干燥后的产品称重并计算浮选回收率.

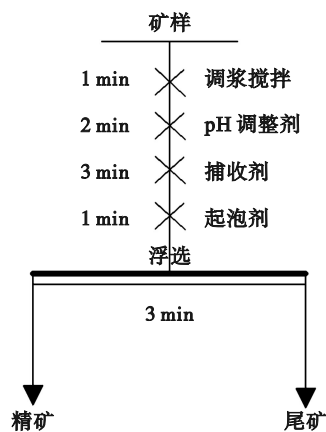


图 2 浮选试验流程

Fig. 2 Flotation test process

### 1.2.2 Zeta 电位测试

采用 Zeta sizer Nano ZS90 型动电位分析仪进行动电位测试.每次称取 30 mg 粒度小于 5  $\mu\text{m}$  的单矿物样品置于 100 mL 的烧杯中,加入 40 mL 浓度为  $1 \times 10^{-3}$  mol/L 的 KCl 溶液,磁力搅拌 1 min 混匀;调节溶液 pH,搅拌 2 min;加入一定量捕收剂,搅拌调浆 3 min.调浆结束后取上清液用于 Zeta 电位测试.每个测试条件进行 3 次重复试验,取平均值作为最终结果.

### 1.2.3 接触角测量

采用 JC2000A 接触角测量仪测量捕收剂作用前后矿物表面的接触角.取 2 g 粒度小于 5  $\mu\text{m}$  的矿样,按照与浮选试验相同的条件加入浮选药剂并搅拌调浆,过滤后低温烘干,通过电动压片机压片得到表面光滑的薄片.测量时,将制好的薄片放于样品台上,调节至合适位置后进行接触角测量.采用 5 点拟合法获得最终接触角数据,每个试验条件测量 3 次,取平均值作为最终结果.

### 1.2.4 红外光谱测试

采用 Nicolet iS5 型傅里叶变换红外光谱仪进

行红外光谱测试.称取 2 g 粒度小于 5  $\mu\text{m}$  的单矿物置于烧杯中,根据试验条件加入浮选药剂并充分搅拌调浆,使药剂与矿物充分作用.搅拌调浆完成后过滤,用去离子水多次冲洗矿样,将得到的固体样品低温烘干.取 1 mg 干燥试样与 100 mg 溴化钾均匀混合后压制成透光薄片,进行红外光谱测试.

### 1.2.5 DFT 计算

通过 DFT 计算可以得到捕收剂的量子化学性质,并根据这些性质分析其浮选性能<sup>[13]</sup>.DFT 计算由 Materials Studio 2017 软件中的 DMol3 模块完成.在 DMol3 模块中建立捕收剂分子模型,后续模型结构的几何优化及前线分子轨道分析均采用 DMol3 模块.几何优化后的捕收剂分子结构如图 3 所示.

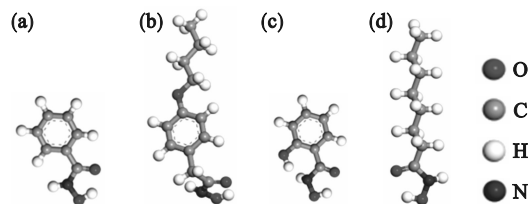


图 3 优化后的捕收剂分子结构

Fig. 3 Optimized molecular structure of the collectors

(a)—BHA; (b)—BFXA; (c)—SHA; (d)—OHA.

## 2 结果与讨论

### 2.1 单矿物浮选试验

#### 2.1.1 矿浆 pH 对矿物可浮性的影响

当 BHA, BFXA, OHA, SHA 的用量分别为 200, 25, 50, 150 mg/L 时,钛铁矿和钛辉石的可浮性与矿浆 pH 的关系如图 4 所示.在 4 种羟肟酸作用下,2 种矿物的浮选回收率均随矿浆 pH 的升高表现出先增加后减小的趋势.BHA, BFXA 和 OHA 捕收剂在矿浆 pH 为 8~9 时对钛铁矿浮选效果最好,SHA 捕收剂在矿浆 pH 为 6 左右时对钛铁矿浮选效果最好.BHA 和 SHA 捕收剂对钛铁矿和钛辉石的捕收能力均较差,BHA 在矿浆 pH=8 时,钛铁矿回收率最大仅为 14.59%,钛辉石回收率最大为 2.60%.SHA 在 pH=6 时,钛铁矿回收率最大为 34.24%,钛辉石的可浮性很低.BFXA 捕收剂对钛铁矿表现出较好的可浮性,当矿浆 pH=8 时,钛铁矿回收率高达 80.40%,钛辉石回收率仅为 13.47%,两者浮选回收率最大差值为 66.93%.在 OHA 捕收剂作用下,矿浆 pH=9 时,钛铁矿和钛辉石回收率最高,分别为 70.58% 和 26.72%,浮选回收率差值为

43.86%。以上结果表明,4种药剂对钛铁矿的浮选

效果顺序为:BFXA>OHA>SHA>BHA。

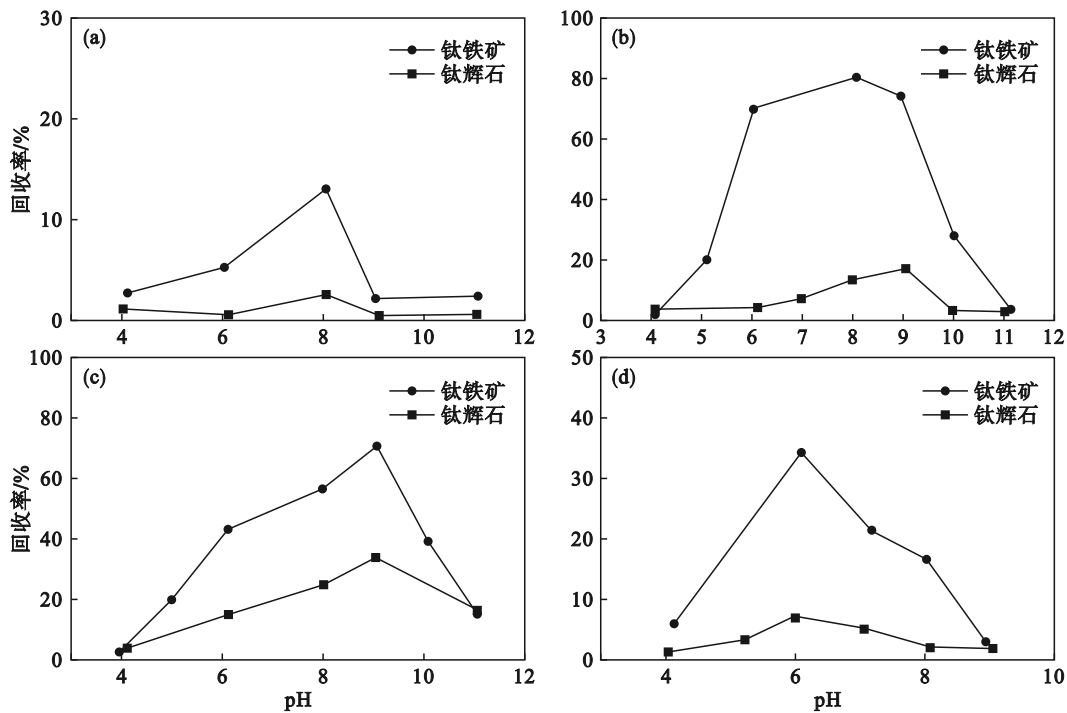


图4 4种羟肟酸作用下pH对钛铁矿与钛辉石可浮性的影响

Fig. 4 Effect of pH on the floatability of ilmenite and titanite under the action of four types of hydroxamic acids (a)—BHA为200 mg/L; (b)—BFXA为25 mg/L; (c)—OHA为50 mg/L; (d)—SHA为150 mg/L.

### 2.1.2 羟肟酸用量对矿物可浮性的影响

在最佳矿浆pH条件下,研究羟肟酸捕收剂用量对钛铁矿和钛辉石可浮性的影响,结果如图5所示. BHA和SHA捕收剂对钛铁矿的捕收效果较差,随捕收剂用量增加,钛铁矿与钛辉石回收率缓慢增加,无显著变化.在BFXA捕收剂作用下,钛铁矿回收率随捕收剂用量的增加而增加,钛辉石回收率变化不大,两者可浮性差异随BFXA用量的增加而增大,用量增至30 mg/L后,钛铁矿和钛辉石的回收率变化趋于平稳.在OHA捕收剂作用下,2种矿物随捕收剂用量的增加,其可浮性也逐渐增加,当OHA用量增至200 mg/L时,2种矿物的回收率均维持在80%以上,2者的可浮性差异随捕收剂用量增加而降低.4种捕收剂对钛铁矿浮选效果与图4得到的结论一致,顺序为:BFXA>OHA>SHA>BHA.

由上述单矿物浮选试验可知,BFXA捕收剂对钛铁矿的浮选效果优于直链羟肟酸OHA以及带苯环羟肟酸BHA与SHA. BFXA中的苯环结构不仅可以增加极性基团的几何尺寸,其产生的诱导效应和共轭效应还能协同提升捕收剂的吸附性能.同时,苯环上具有烷氧取代基,其中的氧原子具有孤对电子,可以与苯环形成p- $\pi$ 共轭,增

加了生成的大 $\pi$ 键周围的电子云密度,烷氧基与苯环之间的p- $\pi$ 共轭增强了BFXA的给电子能力<sup>[14]</sup>,使其更易与金属阳离子发生螯合作用.此外,BFXA烷氧基中的4个碳原子的烷基也有助于提高疏水性.因此,在4种羟肟酸的浮选试验中BFXA的浮选效果最好.

### 2.1.3 人工混合矿浮选试验

基于攀西地区钛铁矿矿物组成含量,将钛铁矿与钛辉石单矿物按照质量比1:1混合,用于人工混合矿浮选试验,以期验证4种不同结构羟肟酸对2种矿物的浮选分离效果.图6为4种羟肟酸作用下混合矿的浮选分离效果.在BFXA作用下,可以获得浮选精矿TiO<sub>2</sub>品位44.06%和TiO<sub>2</sub>回收率69.89%的分选指标.在OHA作用下,可以获得浮选精矿TiO<sub>2</sub>品位为33.47%,TiO<sub>2</sub>回收率为64.69%的分选指标.而在SHA和BHA作用下,分选指标均较差.综上所述,4种羟肟酸的浮选分离效果为:BFXA>OHA>SHA>BHA,与单矿物浮选试验结果一致.

### 2.2 钛铁矿与钛辉石的表面润湿性

4种不同结构羟肟酸作用前后钛铁矿和钛辉石的表面接触角结果如图7所示.

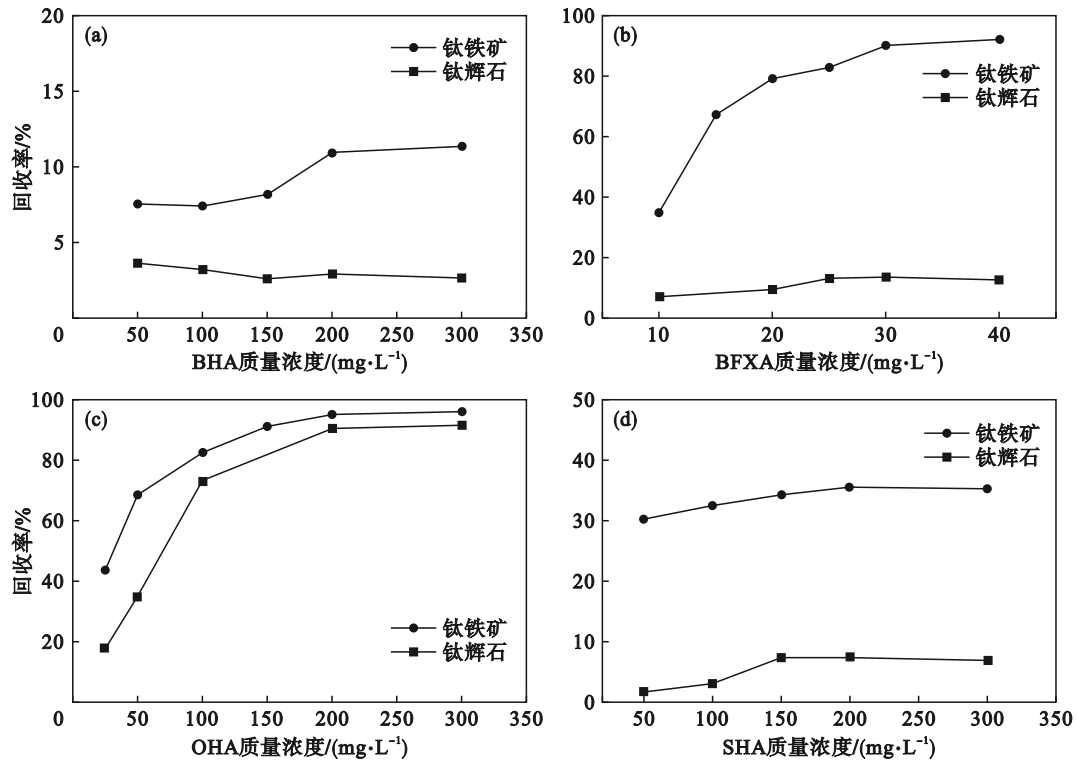


图 5 4 种羟肟酸用量对钛铁矿与钛辉石可浮性的影响

Fig. 5 Effect of the dosage of four hydroxamic acids on the floatability of ilmenite and titanite

(a)—pH=8; (b)—pH=8; (c)—pH=9; (d)—pH=6.

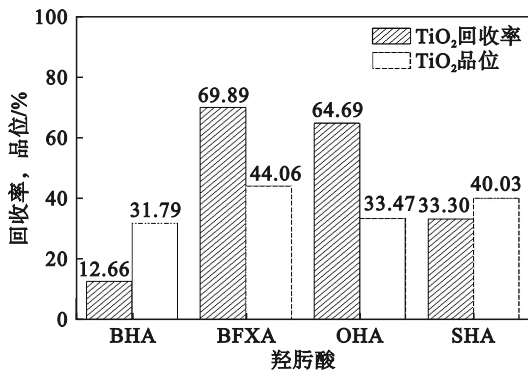


图 6 4 种不同羟肟酸作用下混合矿的浮选分离效果

Fig. 6 Effect of different hydroxamic acid on flotation separation effect of mixed ore

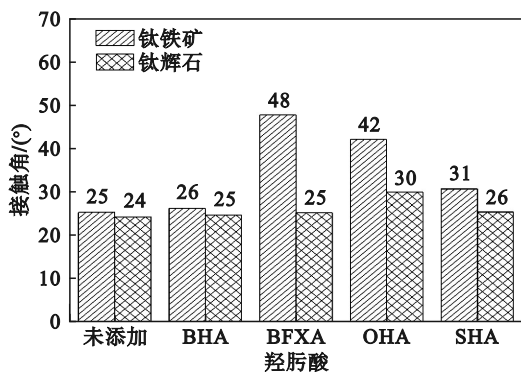


图 7 不同羟肟酸对钛铁矿与钛辉石表面接触角的影响

Fig. 7 Effect of different hydroxamic acids on surface contact angles of ilmenite and titanite

钛铁矿和钛辉石表面接触角分别为 25° 和 24°, 数值相近且均较小, 表明 2 种矿物自然可浮性均较差且相似. 捕收剂 BFXA 作用后的钛铁矿表面接触角最大, 为 48°, 其次为 OHA, SHA 和 BHA, 表明 BFXA 作用后钛铁矿表面疏水性最强; 羟肟酸作用后, 钛铁矿和钛辉石表面接触角均有不同程度的增加, 其中钛铁矿表面接触角的增加值大于钛辉石, 说明 4 种羟肟酸对钛铁矿具有更强的捕收作用, 以上结果与 2 种矿物在不同结构羟肟酸作用下的浮选效果相匹配.

### 2.3 钛铁矿与钛辉石的表面电性

图 8 为 4 种不同羟肟酸作用下钛铁矿和钛辉石表面动电位的变化规律. 由图 8 可知, 在不添加羟肟酸时, 钛铁矿和钛辉石的零电点分别位于 pH 为 5.8 和 3.8. 添加羟肟酸后, 钛铁矿和钛辉石在试验 pH 范围内均发生了不同程度的负移, 这是由于羟肟酸阴离子在矿物表面发生了吸附. 在 pH=5~9 范围内钛铁矿 Zeta 电位变化较大, 相对而言, BHA 与钛铁矿作用后 Zeta 电位负移程度最小, SHA 次之, BFXA 作用的负移量略高于 OHA, 说明 BHA 在钛铁矿表面吸附作用最弱, BFXA 吸附作用最强, 与矿物浮选回收率变化基本一致. 对于钛辉石, Zeta 电位负移程度比钛铁矿小, 说明羟肟酸在钛辉石表面发生的吸附较弱. 通过比较 2 种矿物

间 Zeta 电位变化量,可以发现,在 BHA 的作用下差异最小,而在 BFXA 的作用下差异最大,此结果与两者在不同羟肟酸捕收剂下的可浮性表现相符.

2.4 羟肟酸捕收剂在矿物表面的吸附方式

为揭示不同结构羟肟酸捕收剂在钛铁矿与钛辉石表面的吸附机制,对 4 种羟肟酸及其作用前后的钛铁矿与钛辉石进行了红外光谱测试,结果如图 9~图 11 所示.图 9 为 4 种羟肟酸的红外光谱图,3 257.5  $\text{cm}^{-1}$  左右的吸收峰为 N—H 与 O—H 伸缩振动的叠加峰,1 650  $\text{cm}^{-1}$  左右的吸收峰为 C=O 的伸缩振动峰,是羟肟酸肟基的特征峰<sup>[15]</sup>.对于 BHA,3 060.57  $\text{cm}^{-1}$  为苯环上 C—H 的伸缩振动峰,1 624.51,1 566.11,1 468.29,1 424.19  $\text{cm}^{-1}$  为苯

环的骨架振动峰<sup>[16]</sup>.对于 BFXA,2 927.43  $\text{cm}^{-1}$  与 2 862.66  $\text{cm}^{-1}$  为—CH<sub>3</sub>和—CH<sub>2</sub>—的伸缩振动峰,1 246.22  $\text{cm}^{-1}$ 与 1 057.06  $\text{cm}^{-1}$ 为 C—O 的伸缩振动峰<sup>[17]</sup>.对于 OHA,2 915.46  $\text{cm}^{-1}$ 和 2 846.55  $\text{cm}^{-1}$ 为—CH<sub>3</sub>和—CH<sub>2</sub>—的伸缩振动峰,1 663.80  $\text{cm}^{-1}$ 和 1 624.71  $\text{cm}^{-1}$ 处分别对应 C=O 组和 C=N 组的拉伸振动峰,1 468.22  $\text{cm}^{-1}$ 和 1 424.17  $\text{cm}^{-1}$ 处为 C—H 的变形振动峰<sup>[18]</sup>.对于 SHA,3 130.56  $\text{cm}^{-1}$ 处为苯环上 C—H 的伸缩振动峰,1 621.33  $\text{cm}^{-1}$ 处为 C=O 振动峰,苯环骨架振动峰出现在 1 524.83  $\text{cm}^{-1}$ 和 1 491.23  $\text{cm}^{-1}$ 处,1 454.92  $\text{cm}^{-1}$ 处为苯环上—OH 的伸缩振动吸收峰<sup>[19]</sup>.

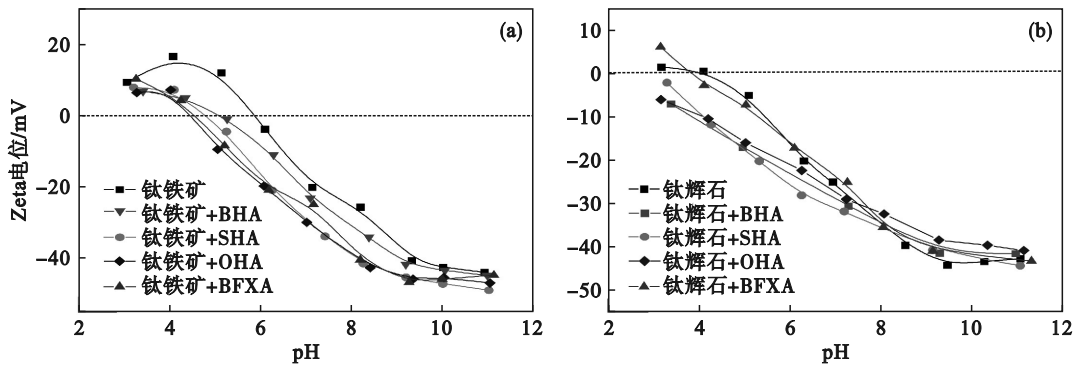


图 8 羟肟酸作用前后 pH 对钛铁矿与钛辉石动电位的影响

Fig. 8 Effect of pH on Zeta potential of ilmenite and titanite before and after hydroxamic acid action

(a)—钛铁矿; (b)—钛辉石.

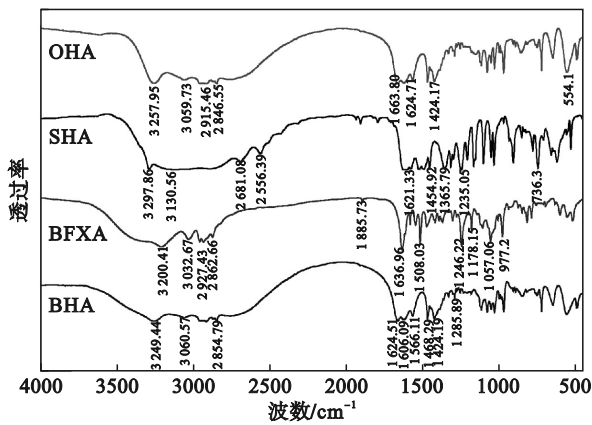


图 9 不同结构羟肟酸的红外光谱

Fig. 9 Infrared spectra of hydroxamic acids with different structures

图 10 为羟肟酸作用前后钛铁矿的红外光谱图.由图 10a 可看出,钛铁矿与 BHA 作用后,没有发现明显的吸收峰,说明 BHA 在钛铁矿表面的吸附作用较弱.由图 10b 可看出,在 2 928.15  $\text{cm}^{-1}$  和 2 863.57  $\text{cm}^{-1}$  处出现了新的吸收峰,对应 BFXA 的—CH<sub>3</sub>和—CH<sub>2</sub>—的伸缩振动峰,1 507.96  $\text{cm}^{-1}$  处为苯环的骨架振动峰,1 646.29  $\text{cm}^{-1}$  处出现了

新的吸收峰,对应 BFXA 的 C=O 伸缩振动峰,波数偏移 9.33  $\text{cm}^{-1}$ ,表明 BFXA 化学吸附在钛铁矿表面.由图 10c 可看出,红外光谱图中新出现了波数 2 915.47  $\text{cm}^{-1}$  和 2 847.46  $\text{cm}^{-1}$  处的—CH<sub>3</sub>和—CH<sub>2</sub>—的伸缩振动峰,1 652.23  $\text{cm}^{-1}$  处出现了 OHA 的 C=O 的伸缩振动峰,相比于 OHA 中的 C=O 的伸缩振动峰,波数偏移了 11.57  $\text{cm}^{-1}$ ,这表明 OHA 在钛铁矿表面发生了化学吸附.由图 10 d 可看出,在 1 627.05  $\text{cm}^{-1}$  处出现了新的较弱的 C=O 伸缩振动峰,波数偏移了 5.72  $\text{cm}^{-1}$ ,表明 SHA 在钛铁矿表面也发生了化学吸附.

图 11 是羟肟酸作用前后钛辉石的红外光谱图.由图 11a 可看出,经 BHA 作用后钛辉石表面没有出现新的吸收峰,说明 BHA 在钛辉石表面没有产生明显吸附.由图 11b 可看出,在 2 926.37  $\text{cm}^{-1}$  与 2 861.47  $\text{cm}^{-1}$  处出现了一—CH<sub>3</sub>和一—CH<sub>2</sub>—吸收峰,1 515.78  $\text{cm}^{-1}$  处出现较弱苯环骨架的振动吸收峰,表明 BFXA 在钛辉石表面发生了较弱的吸附.由图 11c 可看出,在 2 916.28  $\text{cm}^{-1}$  与 2 847.81  $\text{cm}^{-1}$  处出现了 OHA 的一—CH<sub>3</sub>和一—CH<sub>2</sub>—吸收峰,说明其在

钛辉石表面发生了吸附.由图 11d 可看出,没有出现明显的特征峰,说明 SHA 在钛辉石表面吸附弱.

以上结果表明,4 种羟肟酸在钛辉石表面吸附作用明显弱于钛铁矿,与矿物可浮性结果一致.

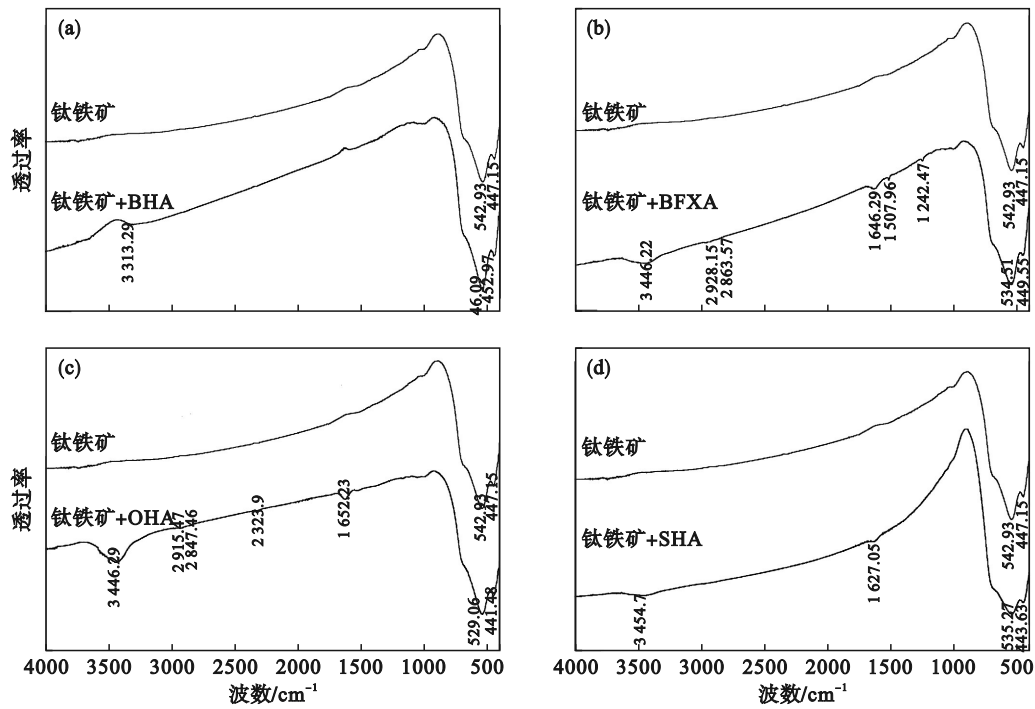


图 10 羟肟酸作用前后钛铁矿的红外光谱图

Fig. 10 Infrared spectra of ilmenite before and after hydroxamic acid action

(a)—钛铁矿+BHA; (b)—钛铁矿+BFXA; (c)—钛铁矿+OHA; (d)—钛铁矿+SHA.

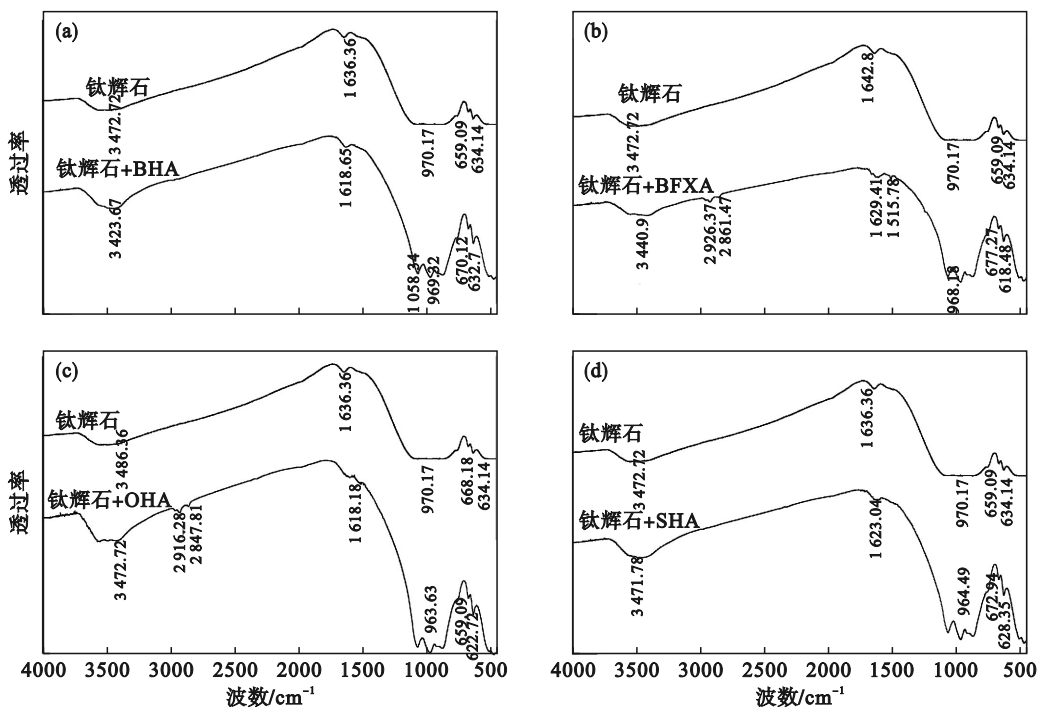


图 11 羟肟酸作用前后钛辉石的红外光谱图

Fig. 11 Infrared spectra of titanaugite before and after hydroxamic acid action

(a)—钛辉石+BHA; (b)—钛辉石+BFXA; (c)—钛辉石+OHA; (d)—钛辉石+SHA.

## 2.5 DFT计算

### 2.5.1 分子静电势

分子静电势(MEP)常用来预测分子之间相互作用和化学反应活性位点<sup>[20]</sup>.MEP图可以通过颜色分级将静电势区域可视化,颜色最深的区域表示最正或最负的静电势区域.由图12可知,4种羟肟酸捕收剂的负电荷主要集中在氧肟基的2个氧原子上,羟肟酸独特的空间结构使得这2个氧原子容易与矿物表面的金属离子相互作用<sup>[21]</sup>,形成五元环络合物.BFXA的烷氧基( $-\text{OC}_4\text{H}_9$ )与SHA邻酚基( $-\text{OH}$ )上的氧原子静电势为负值,比BHA和OHA带有更多的负电荷,所以BFXA与SHA给电子能力较强,更容易与矿物表面金属离子发生作用,具有更强的吸附能力.

### 2.5.2 前线轨道分析

前线轨道理论在描述捕收剂分子化学反应活性方面发挥着重要作用<sup>[22]</sup>,前线轨道包括最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占据分子轨道(LUMO).LUMO对电子亲和力强,具有电子接受体的性质,HOMO对电子束缚小,具有电子给予体的性质<sup>[23]</sup>.4种羟肟酸的HOMO与LUMO轨道

能量参数如表2所示.4种羟肟酸HOMO能量大小顺序为: BFXA>OHA>BHA>SHA, BFXA的HOMO能量为 $-5.2175\text{ eV}$ ,HOMO能量的数值越高,说明其对电子的束缚能力越差,羟肟酸捕收剂越容易与矿物表面发生作用.此外, $\Delta E=E_{\text{HOMO}}-E_{\text{LUMO}}$ 可定量评估分子整体的稳定性,其差值越小,分子的结构越不稳定,越容易发生化学反应.由表2可以看出,OHA的 $\Delta E$ 最小为 $-4.642\text{ eV}$ ,BFXA的 $\Delta E=-4.04\text{ eV}$ ,化学反应活性较BHA与SHA强,与羟肟酸捕收剂吸附性能和矿物可浮性结果基本一致.

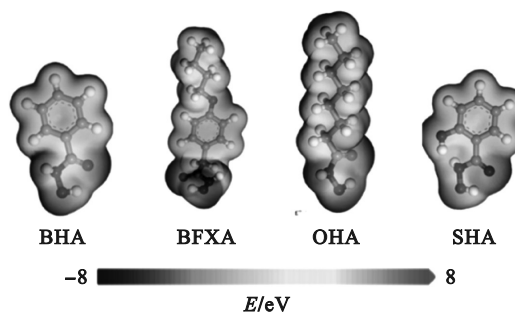


图12 羟肟酸分子静电势图

Fig 12 Molecular electrostatic potential diagram of hydroxamic acids

表2 4种羟肟酸的分子轨道能量参数

Table 2 Molecular orbital energy parameters of four hydroxamic acids

羟肟酸	$E_{\text{HOMO}}/\text{eV}$	$E_{\text{LUMO}}/\text{eV}$	$\Delta E/\text{eV}$	LUMO轨道图	HOMO轨道图
BHA	-5.5986	-2.2272	-3.3714		
BFXA	-5.2175	-1.1775	-4.0400		
OHA	-5.5541	-0.9121	-4.6420		
SHA	-5.7488	-2.4406	-3.3082		

## 3 结论

1) 捕收剂BHA,BFXA,OHA浮选分离钛铁矿与钛辉石的最佳pH为8~9,捕收剂SHA最佳pH在6左右,4种捕收剂对钛铁矿的浮选效果顺序为: BFXA>OHA>SHA>BHA. BHA作捕收剂时,钛铁矿与钛辉石均表现出最差的可浮性,在最佳pH=8、质量浓度为200 mg/L时,钛铁矿与钛

辉石的浮选回收率仅为14.59%和2.60%.BFXA对钛铁矿表现出较强的选择性与捕收性,在最佳pH=8、质量浓度为25 mg/L时,钛铁矿的回收率高达80.40%,钛铁矿与钛辉石浮选回收率最大差值为66.93%;人工混合矿试验可获得浮选精矿 $\text{TiO}_2$ 品位为44.06%,回收率为69.89%的良好分选指标.

2) 4种羟肟酸捕收剂作用后,钛铁矿与钛辉石表面接触角均增大,其中钛铁矿经BFXA作用后接触角增加值最大,疏水性增强,有利于钛铁

矿的浮选分离. 钛铁矿和钛辉石经羟肟酸捕收剂作用后的 Zeta 电位均发生负移, 钛铁矿电位负移量大于钛辉石, 说明羟肟酸在钛铁矿表面上具有更强的吸附能力; BFXA 作用后, 2 种矿物的 Zeta 电位负移量差异最为显著, 说明 BFXA 更有利于钛铁矿与钛辉石的浮选分离.

3) 通过红外光谱测试与 DFT 计算可以得知, 4 种羟肟酸在钛铁矿表面表现出较强的化学吸附作用, 而在钛辉石表面的吸附作用相对较弱. 羟肟酸分子的反应位点主要位于氧肟基的 2 个氧原子上, BFXA 的 HOMO 轨道能量最高, 给电子能力最强, 分子中的烷氧基团也增加了其电负性, 更容易与矿物表面的金属离子相互作用, 相比于其他 3 种羟肟酸具有更强的捕收能力.

#### 参考文献:

- [ 1 ] Meng Q Y, Yuan Z T, Yu L, et al. Study on the activation mechanism of lead ions in the flotation of ilmenite using benzyl hydroxamic acid as collector [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018, 62: 209-216.
- [ 2 ] Liu H, Zhao W Q, Zhai J H, et al. Activation mechanism of lead (II) to ilmenite flotation using salicylhydroxamic acid as collector[J]. *Minerals*, 2020, 10(6): 10060567.
- [ 3 ] Miao Y C, Wen S M, Feng Q C, et al. Enhanced adsorption of salicylhydroxamic acid on ilmenite surfaces modified by Fenton and its effect on floatability [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 626: 127057.
- [ 4 ] Zhai J H, Chen P, Sun W, et al. A review of mineral processing of ilmenite by flotation [J]. *Minerals Engineering*, 2020, 157: 106558.
- [ 5 ] Yang Y H, Xu L H, Liu Y C, et al. Flotation separation of ilmenite from titanite using mixed collectors[J]. *Separation Science and Technology*, 2016, 51(11): 1840-1846.
- [ 6 ] Meng Q Y, Du Y S, Yuan Z T, et al. Study on the mineral characteristics and separation performances of a low-TiO<sub>2</sub> ilmenite[J]. *Minerals Engineering*, 2022, 179: 107458.
- [ 7 ] Xiao W, Shao Y H, Yu J Y, et al. Adsorption differences and mechanism of Pb-BHA and Al-BHA in the flotation separation of ilmenite and titanite [J]. *Minerals Engineering*, 2023, 197: 108072.
- [ 8 ] Cai J Z, Deng J S, Wang L, et al. Reagent types and action mechanisms in ilmenite flotation: a review [J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2022, 29(9): 1656-1669.
- [ 9 ] 程奇, 钟宏, 王帅, 等. 长碳链烷基羟肟酸对钛铁矿的浮选性能与机理研究[J]. *应用化工*, 2016, 45(8): 1407-1411. (Cheng Qi, Zhong Hong, Wang Shuai, et al. Flotation performance and adsorption mechanism of long-chain alkyl hydroxamic acid to ilmenite [J]. *Applied Chemical Industry*, 2016, 45(8): 1407-1411.)
- [10] Xu H F, Zhong H, Tang Q, et al. A novel collector 2-ethyl-2-hexenoic hydroxamic acid: flotation performance and adsorption mechanism to ilmenite [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 353: 882-889.
- [11] 董宏军, 陈正学. 水杨羟肟酸浮选细粒钛铁矿的研究[J]. *矿冶工程*, 1991, 11(1): 19-22. (Dong Hong-jun, Chen Zheng-xue. A study on flotation of fine ilmenite with salicylhydroxamic acid [J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 1991, 11(1): 19-22.)
- [12] Zhao G, Zhou X T, Li F X, et al. Flotation performance of anisic hydroxamic acid as new collector for tungsten and tin minerals[J]. *Journal of Central South University*, 2022, 29(11): 3645-3655.
- [13] Li Y Q, Liu Y C, Chen J H, et al. Structure-activity of chelating collectors for flotation: a DFT study[J]. *Minerals Engineering*, 2020, 146: 106133.
- [14] Zhao G, Liu S, Qi J, et al. The structure-property relationship of p-alkoxyl benzohydroxamic acids towards wolframite flotation: theoretical and experimental investigations [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2023, 381: 121659.
- [15] 黄建平, 钟宏, 邱显杨, 等. 环己甲基羟肟酸对黑钨矿的浮选行为与吸附机理[J]. *中国有色金属学报*, 2013, 23(7): 2033-2039. (Huang Jian-ping, Zhong Hong, Qiu Xian-yang, et al. Flotation behavior and adsorption mechanism of cyclohexyl hydroxamic acid to wolframite [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2013, 23(7): 2033-2039.)
- [16] Fang S, Xu L H, Wu H Q, et al. Comparative studies of flotation and adsorption of Pb (II)/benzohydroxamic acid collector complexes on ilmenite and titanite[J]. *Powder Technology*, 2019, 345: 35-42.
- [17] Yao X, Yu X Y, Wang L P, et al. Preparation of cinnamic hydroxamic acid collector and study on flotation characteristics and mechanism of scheelite[J]. *International Journal of Mining Science and Technology*, 2023, 33(6): 773-781.
- [18] Yu L, Xu X Y, Yuan Z T, et al. Effect of lead ions on the selective flotation of ilmenite against titanite using octyl hydroxamic acid as collector[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 603: 154458.
- [19] Wang X F, Wang Y J, Wen S M, et al. Flotation behavior and adsorption mechanism of salicylhydroxamic acid in artificial mineral anosovite [J]. *Journal of Central South University*, 2019, 26(4): 806-812.
- [20] Lu Y X, Wang S, Cao Z F, et al. Structure-activity relationships of oxime compounds as flotation collectors by DFT calculations [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2022, 32(12): 4076-4087.
- [21] Wang Z J, Xu L H, Wu H Q, et al. Adsorption of octanohydroxamic acid at fluorite surface in presence of calcite species [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2021, 31(12): 3891-3904.
- [22] Xu Y L, Huang K H, Li H Q, et al. Adsorption mechanism of styryl phosphonate ester as collector in ilmenite flotation [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2022, 32: 4088-4098.
- [23] Zhao G, Zhong H, Qiu X Y, et al. The DFT study of cyclohexyl hydroxamic acid as a collector in scheelite flotation[J]. *Minerals Engineering*, 2013, 49: 54-60.