

水杨羟肟酸体系下不同外部因素对 氟碳铈矿可浮性影响及调控

Influence and Regulation of Calcium and Magnesium Ions on the Floatability of Bastnaesite in Salicylhydroxamic Acid Flotation System

王鑫, 王亚运, 康金星, 刘志国 (中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038)

摘要:本文以水杨羟肟酸为捕收剂,通过氟碳铈矿纯矿物浮选试验,考察了不同外部环境因素对氟碳铈矿可浮性影响及相应调控。纯矿物试验研究结果表明,以水杨羟肟酸做捕收剂,溶液中金属离子对氟碳铈矿的浮选过程均表现出不同程度的抑制作用。通过添加活化剂硝酸铅,可调控受到金属离子和矿浆温度抑制的氟碳铈矿的可浮性。以硝酸铅为活化剂,且硝酸铅预先与水杨羟肟酸混合,可以改善受钙镁离子影响的氟碳铈矿可浮性,且水杨羟肟酸与硝酸铅的比例在5:(3~1)之间,氟碳铈矿的回收率均在90%以上。

关键词:水杨羟肟酸; 离子; 可浮性; 调控

中图分类号: TD952

文献标志码: A

文章编号: 1672-609X(2024)05-0078-06

Abstract: Both metal ions and slurry temperature have a negative impact on the floatability of fluorocarbon cerium ore, thereby affecting the grade and recovery rate of bastnaesite concentrate. Through the flotation test of bastnaesite pure mineral, the paper investigated the effects of different external environmental factors on the floatability of fluorocarbon cerium ore and regulatory control, with salicylhydroxamic acid as the collector. The experimental results showed that metal ions and slurry temperature have different degrees of inhibition on the flotation process of bastnaesite. The floatability of bastnaesite inhibited by metal ions and slurry temperature can be adjusted by adding lead nitrate as activator. Using lead nitrate as activator and mixing lead nitrate with salicylhydroxamic acid in advance can improve the floatability of bastnaesite inhibited by metal ions. The ratio of salicylhydroxamic acid to lead nitrate was between 5:(3~1), and the recovery rate of bastnaesite was more than 90%.

Key words: salicylhydroxamic acid; metal ions; floatability; regulatory control

1 前言

氟碳铈矿是提取轻稀土元素的主要矿物。我国此类稀土资源较为丰富,分布面广又相对集中,主要分布在内蒙古的白云鄂博、四川的凉山地区和山东微山等地。四川凉山稀土矿床规模居四川省各矿床之首,约占四川探明稀土矿物总量的90%^[1-2]。我国稀土资源整体上具有储量大、类型多、品种全、分布广而集中、稀土元素配分有价组分含量高,且共生矿比例大的特点^[3-5]。

氟碳铈矿共生的脉石矿物主要有方解石、萤石、白云石等,其为含钙镁离子的微溶性盐类矿物。由于风化作用、磨矿作用等因素影响,含钙镁离子的脉

石矿物向矿浆中溶解钙镁等金属离子。长期以来,不同学者就金属离子对浮选过程的影响开展了大量研究^[6-7]。根据这些研究发现,金属离子对浮选的影响随着溶液化学环境的变化而不同,如矿物组成和性质、矿浆pH值、浮选药剂制度等。最常见的是金属离子与捕收剂间的络合作用消耗了矿浆中的捕收剂,降低捕收剂在目的矿物表面的吸附量,从而影响浮选指标。

在当前的浮选工艺下,矿浆中由矿物释放的金属离子、回水中带来的金属离子,以及硬度较高的新鲜水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等均被认为能够显著恶化浮选环境、降低稀土矿物的浮选指标^[8-10]。由于钙镁离子在氟碳铈矿浮选矿浆中广泛存在且浓度较高,其

[作者简介] 王鑫(1988—),男,山西运城人,博士研究生,主要研究方向为负责难选资源选矿。

[引用格式] 王鑫,王亚运,康金星,等.水杨羟肟酸体系下不同外部因素对氟碳铈矿可浮性影响及调控[J].中国矿山工程,2024,53(5):78-83.

对氟碳铈矿的可浮性产生不同程度的影响,从而影响到精矿的品位与回收率。因此,针对钙镁离子对矿物浮选影响的研究结果,对于氟碳铈矿的浮选具有重要的指导意义。

某地自来水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子的含量见表1。通过表中的数据可知,该地试验所用水的硬度为325.16,属于硬水。

表1 某地自来水中金属离子的含量

离子种类	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Fe^{3+}
含量(10^{-3} mol/L)	1.95	1.32	0.000979

为明确溶液中的钙镁铁离子对浮选指标的影响,分别以水杨羟肟酸作为捕收剂,进行相关试验,研究其对氟碳铈矿单矿物浮选效果影响。

2 试验

2.1 矿样与试剂

制备纯矿物所用氟碳铈矿取自四川江铜稀土有限责任公司牦牛坪选厂的稀土摇床最终精矿,其稀土(REO)品位在55%以上。按照已授权的专利“氟碳铈矿纯矿物提取的系统”所提供的方法,将所取矿样多次摇床精选,同时结合磁选的方法,制备试验用纯矿物,获得氟碳铈矿纯矿物,并将其密封保存。经化验分析,氟碳铈矿含量为95.83%。

试验所需药剂氯化钙、氯化镁、氯化铁、盐酸、氢氧化钠、硝酸铅、水杨羟肟酸均为分析纯,2号油为工业品。

2.2 试验方法

纯矿物浮选试验在XFG型挂槽浮选机上进行,浮选机主轴转速为1650 r/s。每次试验前均需清洗浮选槽与浮选机搅拌结构。试验流程如图1所示,每次称1.0 g样品放入20 mL的浮选槽中,放到浮选机上后加去离子水到20 mL刻度线处,调浆1 min后,根据试验依次加入pH调整剂(HCl/NaOH)、活化剂或捕收剂,搅拌一定时间后开始刮泡。试验结束后,将槽内的产品和泡沫产品分别过滤、烘干、称重,并计算回收率。

3 捕收剂对氟碳铈矿可浮性的影响

3.1 pH对氟碳铈矿可浮性的影响

矿物的可浮性受到矿浆pH值的影响,从而影响到其回收率。在去离子水体系下,以水杨羟肟酸作为氟碳铈矿的捕收剂,研究初始pH值变化对氟碳铈矿浮选回收率的影响试验。

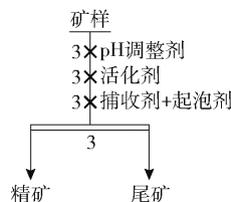


图1 纯矿物浮选试验流程图

图2所示为水杨羟肟酸体系下,氟碳铈矿浮选回收率与pH值的关系曲线。试验结果表明,以水杨羟肟酸作为捕收剂,初始pH值在7~9,氟碳铈矿的回收率较高;随着初始pH值增加氟碳铈矿的浮选回收率逐渐增加;初始pH值大于9时,随着pH值增加,氟碳铈矿浮选回收率降低较快。

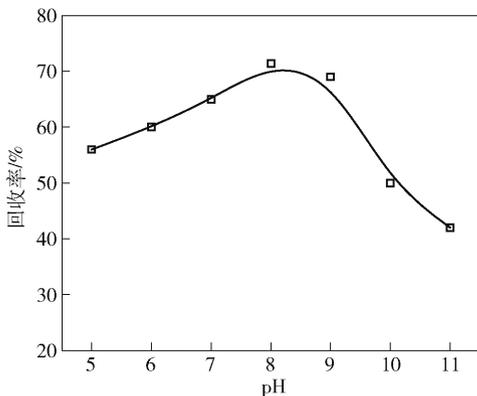


图2 氟碳铈矿浮选回收率与pH值的关系曲线
(水杨羟肟酸用量: 5×10^{-4} mol/L)

3.2 捕收剂浓度对氟碳铈矿可浮性的影响

图3所示为氟碳铈矿浮选回收率与矿浆中水杨羟肟酸浓度关系曲线。

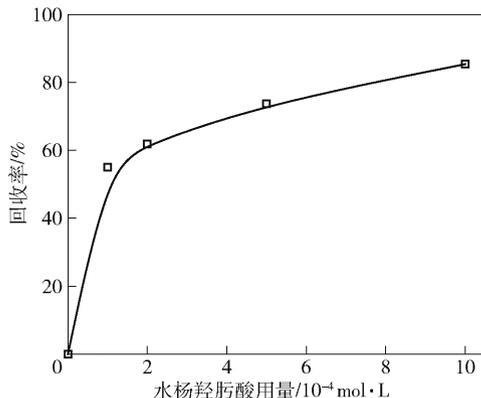


图3 氟碳铈矿浮选回收率与水杨羟肟酸浓度关系曲线

试验结果表明,随着捕收剂用量不断增加,氟碳铈矿的回收率呈不断上涨趋势。当水杨羟肟酸用量

小于 5×10^{-5} mol/L 时, 氟碳铈矿的浮选回收率随药剂用量增加而迅速增加; 当水杨羟肟酸用量大于 5×10^{-4} mol/L 时, 氟碳铈矿的回收率增加速率较低。

4 金属离子对氟碳铈矿可浮性影响及调控

4.1 金属离子对氟碳铈矿可浮性影响

图4~图8所示分别为水杨羟肟酸体系下, 金属离子镁、铁、钙铁、镁铁对氟碳铈矿的可浮性影响关系曲线。

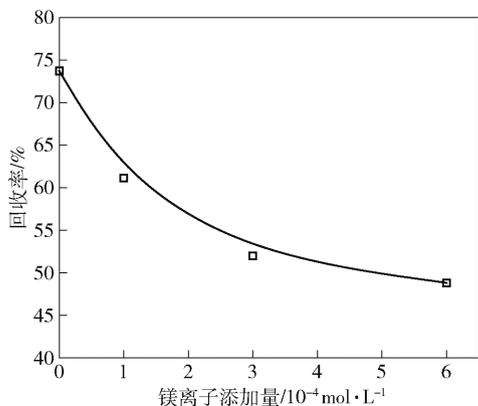


图4 水杨羟肟酸体系下氟碳铈矿浮选回收率与镁离子浓度的关系曲线(水杨羟肟酸: 5×10^{-4} mol/L, 去离子水自然 pH 值)

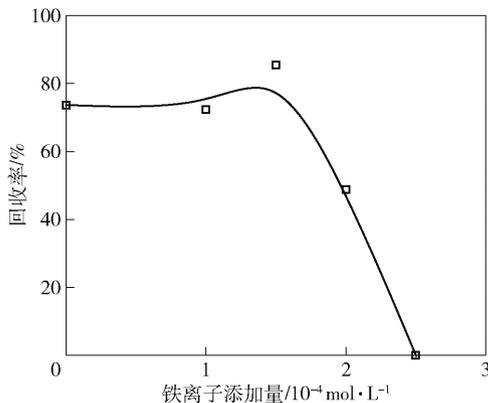


图5 水杨羟肟酸体系下氟碳铈矿浮选回收率与铁离子浓度的关系曲线(水杨羟肟酸: 5×10^{-4} mol/L, 去离子水自然 pH 值)

从图4中可以看出, 水杨羟肟酸体系下随着镁离子添加量的增加, 氟碳铈矿的回收率持续降低; 当镁离子添加量达到 5×10^{-4} mol/L 时, 氟碳铈矿的回收率仅为 48.83%。从图5中可以看出, 在水杨羟肟酸体系下, 溶液中铁离子浓度小于 $1.5 \times$

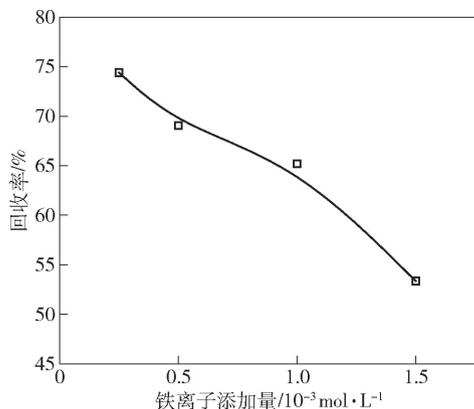


图6 水杨羟肟酸体系下氟碳铈矿浮选回收率与铁离子浓度的关系曲线(水杨羟肟酸: 5×10^{-4} mol/L, pH = 9)

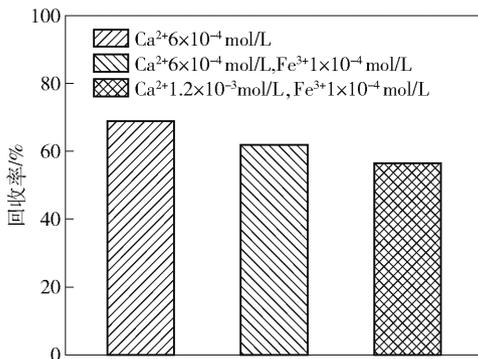


图7 水杨羟肟酸体系下氟碳铈矿浮选回收率与钙铁离子浓度的关系图(水杨羟肟酸: 5×10^{-4} mol/L, 去离子水自然 pH 值)

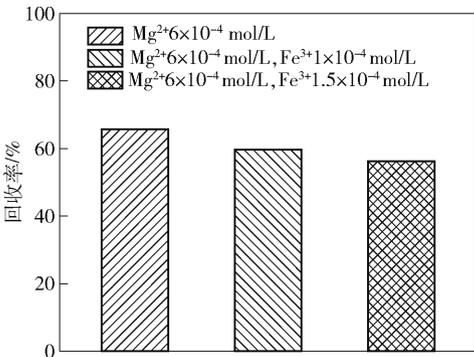


图8 水杨羟肟酸体系下氟碳铈矿浮选回收率与镁铁离子浓度的关系图(水杨羟肟酸: 5×10^{-4} mol/L, 去离子水自然 pH 值)

10^{-4} mol/L 时, 铁离子对氟碳铈矿浮选影响较小; 当铁离子浓度超过 1.5×10^{-4} mol/L 时, 氟碳铈矿回收率急剧降低; 且在铁离子浓度为 2.5×10^{-4} mol/L 时, 氟碳铈矿回收率为 0。由于铁离子水解, 随着铁

离子浓度升高,溶液 pH 值降低;在铁离子浓度为 2.5×10^{-4} mol/L 时,溶液 pH 值在 3 以下,不利于水杨羟肟酸浮选氟碳铈矿。当铁离子浓度达到 1.5×10^{-3} mol/L,调整溶液 pH 值为 9,氟碳铈矿的回收率仍可以保持在 50% 以上(图 6)。从图 7 和图 8 中可以看出,溶液中钙铁和镁铁离子同时存在时,氟碳铈矿的浮选回收率出现不同程度降低。

4.2 不同活化方式对受 Fe^{3+} 影响的氟碳铈矿可浮性调控

由于水杨羟肟酸可与溶液中的金属离子的生成螯合物,消耗浮选药剂,或其生成物阻碍氟碳铈矿被浮选。以某地自来水中金属离子含量为参照,用去离子水配制含铁离子的溶液,作为浮选过程用水。

图 9 和图 10 所示为 Fe^{3+} 离子体系下,以水杨羟肟酸为捕收剂,不同活化方式对氟碳铈矿可浮性调控结果。

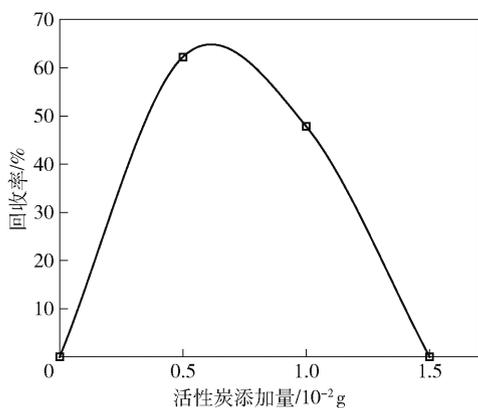


图 9 Fe^{3+} 离子体系下活性炭添加量对氟碳铈矿可浮性调控 (水杨羟肟酸: 5×10^{-4} mol/L, Fe^{3+} : 2.5×10^{-4} mol/L, 去离子水自然 pH 值)

图 9 试验结果表明,自然 pH 值下,浮选矿浆中 Fe^{3+} 浓度为 2.5×10^{-4} mol/L 时,通过添加适量活性炭,可以缓解铁离子对氟碳铈矿的浮选效果的负面影响;由于活性炭可以吸附浮选药剂,过量的活性炭对氟碳铈矿浮选不利。图 10 试验结果表明,浮选矿浆初始 pH 值为 9, Fe^{3+} 浓度为 1.5×10^{-4} mol/L 时,采用 EDTA、草酸铵和硝酸铅可以不同程度活化氟碳铈矿浮选行为,有利于氟碳铈矿的浮选回收,其中 EDTA 效果最好。

4.3 自来水体系对氟碳铈矿可浮性影响及调控

在自来水浮选体系下,以水杨羟肟酸为捕收剂,氟碳铈矿同样不能被浮选至泡沫产品。采用 EDTA、柠檬酸钠和草酸铵为活化剂,均不能调控受

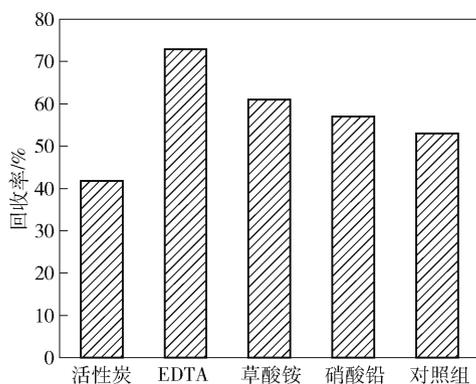


图 10 Fe^{3+} 离子体系下不同活化方式对氟碳铈矿可浮性调控 (水杨羟肟酸: 5×10^{-4} mol/L, Fe^{3+} : 1.5×10^{-3} mol/L, pH 值 = 9)

自来水体系影响氟碳铈矿浮选。

以水杨羟肟酸为捕收剂,采用不同活化方式对受自来水体系影响的氟碳铈矿可浮性进行调控,试验结果如图 11 ~ 图 14 所示。

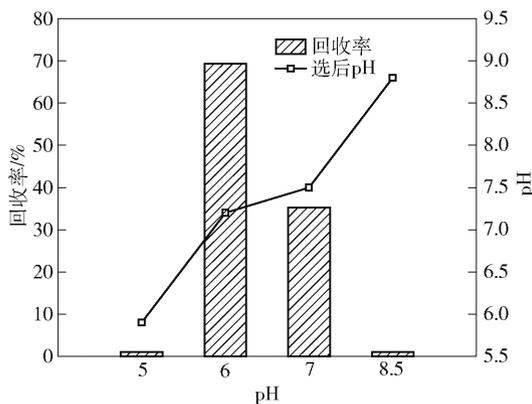


图 11 初始 pH 对受自来水体系影响的氟碳铈矿可浮性调控 (水杨羟肟酸: 5×10^{-4} mol/L)

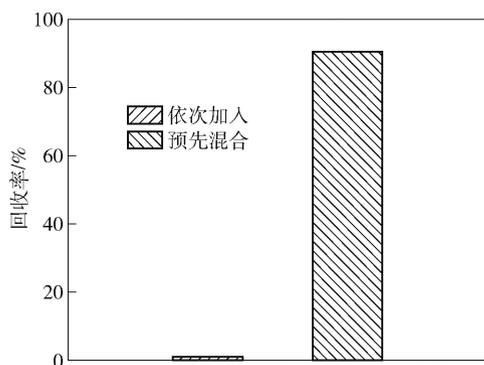


图 12 硝酸铅不同添加方式对受自来水体系影响的氟碳铈矿可浮性调控 (水杨羟肟酸: 5×10^{-4} mol/L, 硝酸铅: 3×10^{-4} mol/L, 自来水自然 pH)

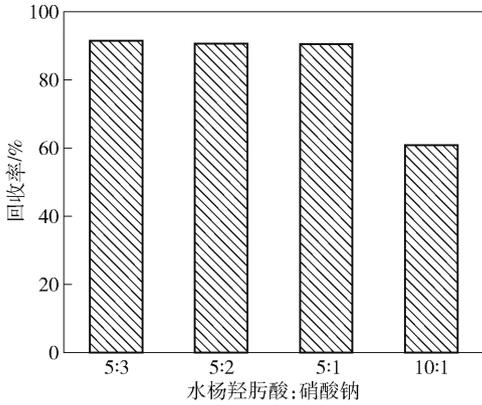


图 13 水杨羟肟酸与硝酸铅比例对受自来水体系影响的氟碳铈矿可浮性调控(水杨羟肟酸: 5×10^{-4} mol/L, 预先混合, 自来水自然 pH)

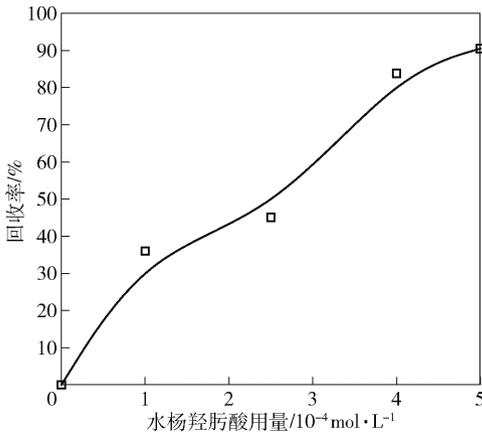


图 14 混合药剂对受自来水体系影响的氟碳铈矿可浮性调控(水杨羟肟酸:硝酸铅 = 5:1, 预先混合, 自来水自然 pH)

图 11 试验结果表明,通过调整体系 pH 值可以改善受自来水体系影响的氟碳铈矿可浮性。自来水初始 pH 值调整至 6,氟碳铈矿的回收率为 69.32%;自来水初始过低(pH = 5)或者过高(pH = 8.5,自来水自然 pH 值),氟碳铈矿的浮选效果均不好。图 12 试验结果表明,在自来水自然 pH 值下,以硝酸铅为活化剂,且硝酸铅预先与水杨羟肟酸进行混合,并以此作为浮选药剂进行氟碳铈矿浮选,可以改善受自来水体系影响的氟碳铈矿可浮性。图 13 和图 14 试验结果表明,水杨羟肟酸与硝酸铅的比例在 5:(3 ~ 1)之间,氟碳铈矿的回收率均较高(90% 以上),且在其比例为 5:1 时,随着混合药剂用量增加,氟碳铈矿回收率逐渐增加。

5 温度对氟碳铈矿可浮性影响及调控

矿浆温度是影响浮选过程的一个重要因素。某

些捕收剂在低温条件下,其捕收性能会变差,且药剂消耗量高。温度对浮选的影响原因可分为三类:一是浮选温度与表面活性剂和捕收剂等药剂在矿物界面上的吸附情况有关,即与矿物的疏水程度有关。在化学吸附过程中,温度升高会增加吸附总量;二是随着温度上升,浮选选择性也会提高,同时在气、液和固三相体系中发生变化;三是温度影响浮选基本作用的变化,颗粒碰撞并吸附在气泡上的工艺效率是由诱导时间决定,即取决于薄膜变薄和破裂所需要的时间和三相接触扩延时间的总和。

5.1 温度对氟碳铈矿可浮性影响

图 15 所示为水杨羟肟酸体系下,矿浆浮选温度对氟碳铈矿的浮选回收率的影响。试验结果表明,随着矿浆温度降低,氟碳铈矿的回收率逐渐降低。与浮选矿浆温度为 20℃ 时氟碳铈矿的回收率相比,当浮选温度为 10℃ 时,氟碳铈矿的回收率为 69.53%,降低幅度为 2.61%;当浮选矿浆温度为 5℃ 时,氟碳铈矿的回收率仅有 65.04%,降低幅度可达 8.89%。水杨羟肟酸体系下矿浆浮选温度对氟碳铈矿浮选回收率有负面影响。

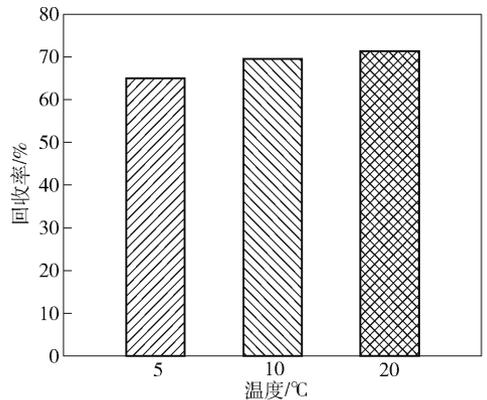


图 15 水杨羟肟酸体系下氟碳铈矿浮选回收率与矿浆温度关系(水杨羟肟酸: 5×10^{-4} mol/L, 去离子水自然 pH 值)

5.2 不同活化方式对受温度影响的氟碳铈矿可浮性调控

以水杨羟肟酸为捕收剂,采用不同活化方式对受温度影响的氟碳铈矿可浮性进行调控,试验结果如图 16 ~ 图 17 所示。

图 16 和图 17 试验结果表明,在矿浆温度为 5℃ 时,以水杨羟肟酸为捕收剂,随着活化剂硝酸铅的用量增加,氟碳铈矿回收率逐渐升高,且硝酸铅与水杨羟肟酸预先混合后添加,其对氟碳铈矿浮选效

果稍好于硝酸铅与水杨羟肟酸依次添加的浮选效果。

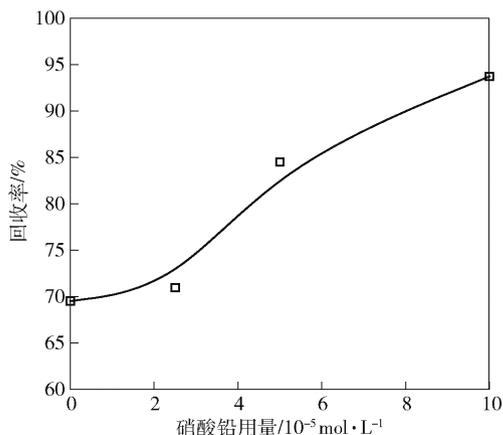


图 16 硝酸铅用量对受温度影响的氟碳铈矿可浮性调控 (水杨羟肟酸: $5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$,去离子水自然 pH 值, $5 \text{ }^{\circ}\text{C}$)

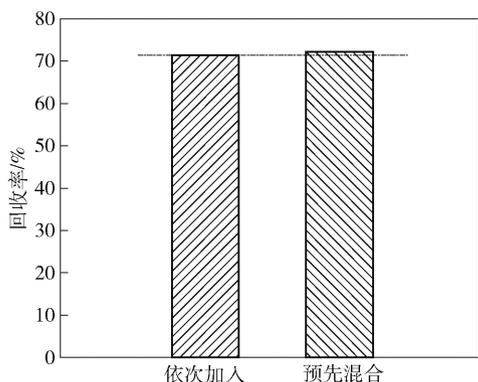


图 17 硝酸铅不同添加方式对受温度影响的氟碳铈矿可浮性调控 (水杨羟肟酸: $5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$,硝酸铅: $2.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$,去离子水自然 pH 值, $5 \text{ }^{\circ}\text{C}$)

6 结论

(1)以水杨羟肟酸做捕收剂,其适宜浮选 pH 值范围较宽,在 7~9 之间,氟碳铈矿的回收率均较高,

而溶液中存在金属离子时,氟碳铈矿在浮选过程均被不同程度的抑制。

(2)以水杨羟肟酸做捕收剂,通过调整体系 pH 值可以改善受钙镁离子影响的氟碳铈矿可浮性。在自然 pH 值下,以硝酸铅为活化剂,且硝酸铅预先与水杨羟肟酸混合,可以改善受自来水体系和浮选矿浆温度影响的氟碳铈矿可浮性;水杨羟肟酸与硝酸铅的比例在 5:(3~1)之间,氟碳铈矿的回收率均在 90% 以上。

[参考文献]

- [1] Zhang Y, Lin H, Dong Y, et al. Coupling relationship between multicomponent recovery of rare earth tailings [J]. Rare Metals, 2017, 36(3): 220-228.
- [2] 程建忠,侯运炳,车丽萍. 白云鄂博矿床稀土资源的合理开发及综合利用[J]. 稀土, 2007, 28(1): 73-77.
- [3] 徐海涛. 矿石粉碎及辊磨干选自动控制系统在矿山选矿中的应用[J]. 中国矿山工程, 2023, 52(3): 85-89.
- [4] 熊文良,陈炳炎. 四川冕宁稀土矿选矿试验研究[J]. 稀土, 2009, 30(3): 89-92.
- [5] 曹永丹,曹钊,李解,等. 白云鄂博稀土浮选研究现状及进展[J]. 矿山机械, 2013, 41(1): 93-96.
- [6] 夏自发,邓朝安,邹毅仁等. 提高锂辉石选矿指标的工程化关键技术研究[J]. 中国矿山工程, 2022, 51(3): 68-72.
- [7] 艾光华,蔡鑫,毕康颖,等. 金属离子对矿物浮选行为影响的研究进展[J]. 有色金属科学与工程, 2017(6): 74-78.
- [8] 凡红立,王建英,屈启龙,等. 白云鄂博矿直接浮选稀土工艺流程研究[J]. 稀土, 2017, 38(3): 76-84.
- [9] 饶金山. 氟碳铈矿浮选行为研究[D]. 中南大学, 2013.
- [10] Liu W, Wang X, Wang Z, et al. Flotation chemistry features in bastnaesite flotation with potassium lauryl phosphate[J]. Minerals Engineering, 2016, 85: 17-22.