

油酸钠浮选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 Sodium Oleate Flotation System

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

摘要:本文以油酸钠为捕收剂,通过氟碳铈矿纯矿物浮选试验,考察了金属离子钙镁铁及矿浆温度对氟碳铈矿可浮性影响及调控。试验研究结果表明,钙、镁、铁离子及矿浆温度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 EDTA、硝酸铅或十二烷基磺酸钠,均可调控受到抑制的氟碳铈矿的可浮性。

关键词:油酸钠; 金属离子; 矿浆温度; 氟碳铈矿; 调控

中图分类号: TD923 文献标志码: A 文章编号: 1672-609X(2025)01-0056-07

Abstract: Through the flotation test of bastnaesite pure mineral, the paper investigated the effects of metal ions, including calcium, magnesium, iron in the pulp and slurry temperature on the floatability of fluorocarbon cerium ore and regulation, with sodium oleate as the collector. The experimental results showed that calcium, magnesium, iron ions and slurry temperature had different degrees of inhibition on the flotation process of bastnaesite with sodium oleate as collector. The floatability of inhibited bastnaesite by calcium and magnesium ions can be activated by EDTA, lead nitrate, sodium dodecyl sulfonate as activators.

Key words: sodium oleate; metal ions; slurry temperature; bastnaesite; regulation

1 前言

稀土是当今世界改造传统产业、发展高新技术和国防尖端技术不可或缺的战略资源^[1-2]。我国是世界上稀土生产大国,稀土资源整体上具有储量大、类型多、品种全、分布广而集中,且共伴生矿的比例大等特点^[3]。目前,全国 22 个省市区已发现上千处稀土矿床,已探明的稀土资源储量约为 12 770 万 t,其中工业储量约为 5 200 万 t,预测资源远景储量大于 21 000 万 t。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%^[4-5]。

氟碳铈矿与其常见的脉石矿物,如方解石、萤石、白云石、重晶石、磁铁矿、赤铁矿等,其均为微溶性盐类矿物,它们向矿浆中溶解金属离子,如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等。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,其对氟碳铈矿的可浮性产生不同程度的影响,从而影响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/ $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	1.95	1.32	0.000 979

[作者简介] 王鑫(1988—),男,博士研究生,主要从事难选资源选矿研究。

[引用格式] 王鑫,康金星,王亚运,等.油酸钠浮选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,2025,54(1):56-62.

为明确溶液中的钙镁离子对浮选指标的影响,以油酸钠作为捕收剂,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某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、EDTA、十二烷基磺酸钠、油酸钠均为分析纯,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。

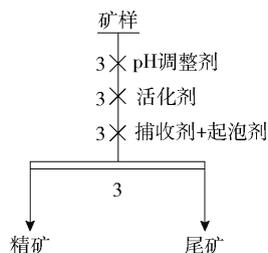


图1 纯矿物浮选试验流程图

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

矿物的可浮性受到浮选体系环境的影响,矿浆pH值是影响浮选效果的主要因素之一。以油酸钠作为氟碳铈矿的捕收剂。在去离子水体系下,研究初始pH值变化对氟碳铈矿浮选回收率的影响试验。

图2试验结果表明,以油酸钠作为捕收剂,初始pH值为5~9,氟碳铈矿的回收率较高;初始pH值在5~9之外,氟碳铈矿的回收率明显降低;在初始

pH值较低的酸性介质(pH=3)及初始pH值较高的碱性介质(pH=11)条件下,氟碳铈矿不可浮。

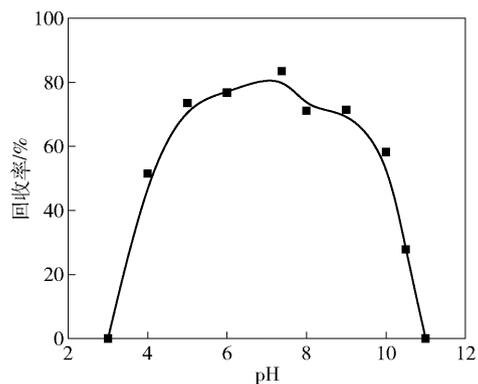


图2 油酸钠体系下氟碳铈矿浮选回收率与pH值的关系曲线(油酸钠用量: 1×10^{-5} mol/L)

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油酸钠浓度关系曲线。

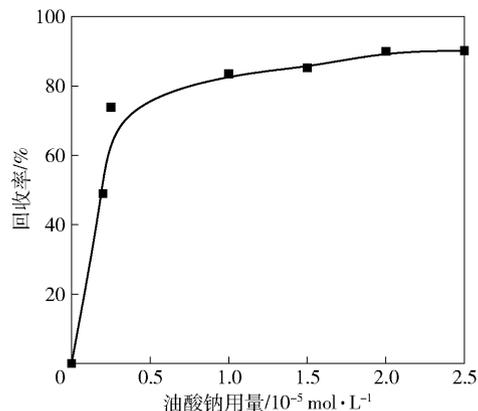


图3 氟碳铈矿浮选回收率与油酸钠浓度关系曲线

图3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。当油酸钠用量小于 3×10^{-6} mol/L时,氟碳铈矿的回收率随药剂用量增加而迅速增加;当油酸钠用量大于 1×10^{-5} mol/L时,氟碳铈矿的回收率增加速率较低。

4 Ca^{2+} 对氟碳铈矿可浮性影响及调控

4.1 Ca^{2+} 添加量对氟碳铈矿可浮性影响

从图4中可以看出,在油酸钠体系下,随着溶液中钙离子添加量的增加,氟碳铈矿的回收率持续降低。

4.2 不同活化方式对受 Ca^{2+} 离子影响的氟碳铈矿可浮性调控

Ca^{2+} 浓度为 6×10^{-4} mol/L时,不同活化方式对氟碳铈矿可浮性调控结果如图5、图6和图7所示。

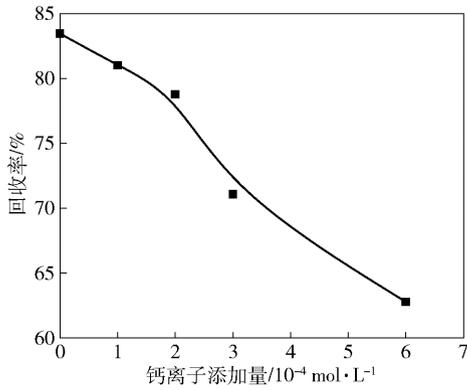


图4 油酸钠体系下氟碳铈矿浮选回收率与钙离子浓度的关系曲线(油酸钠: $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$,去离子水自然 pH 值)

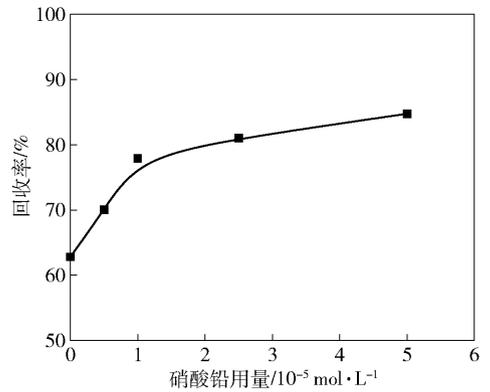


图6 Ca^{2+} 离子体系下硝酸铅(分别添加)对氟碳铈矿可浮性调控(油酸钠: $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$,去离子水自然 pH 值)

图5 试验结果中可以看出,以油酸钠为捕收剂,适量的 EDTA(浓度小于 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$)可以对 Ca^{2+} 离子抑制后的氟碳铈矿活化;若 EDTA 过量,则会对氟碳铈矿的浮选产生抑制作用。图6和图7试验结果可以看出,以油酸钠为捕收剂,随着硝酸铅的用量增加,氟碳铈矿的浮选回收率逐渐升高,且硝酸铅与油酸钠顺序添加的浮选效果好于其预先混合的浮选效果。当硝酸铅用量为 $2.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 时,氟碳铈矿的浮选效果与溶液中 Ca^{2+} 离子浓度为0时的氟碳铈矿浮选效果大致相当。

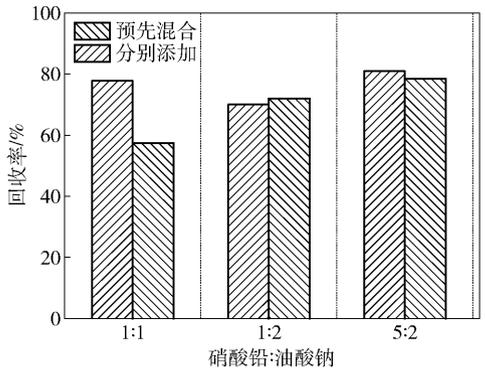


图7 Ca^{2+} 离子体系下硝酸铅不同添加方式对氟碳铈矿可浮性调控(油酸钠: $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$,去离子水自然 pH 值)

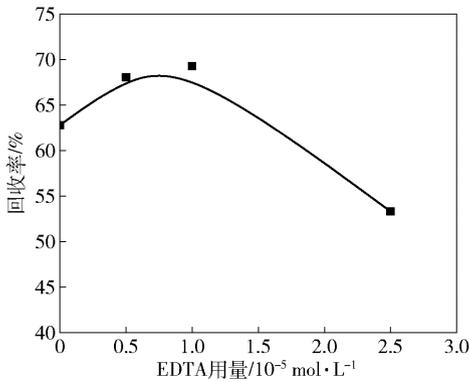


图5 Ca^{2+} 离子体系下 EDTA 对氟碳铈矿可浮性调控(油酸钠: $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$,去离子水自然 pH 值)

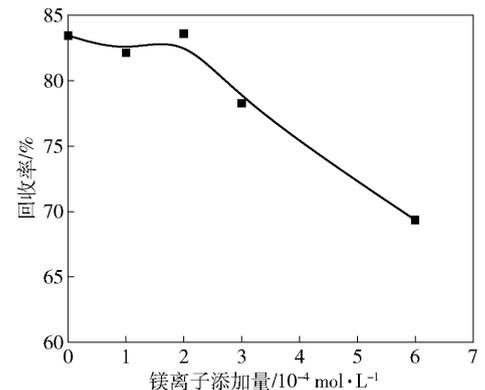


图8 油酸钠体系下氟碳铈矿浮选回收率与镁离子浓度的关系曲线(油酸钠: $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$,去离子水自然 pH 值)

5 Mg^{2+} 对氟碳铈矿可浮性影响及调控

5.1 Mg^{2+} 添加量对氟碳铈矿可浮性影响

图8所示为油酸钠体系下氟碳铈矿浮选回收率与镁离子浓度的关系曲线。

从图8中可以看出,在油酸钠体系下,溶液中少量的镁离子(浓度小于 $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$)对氟碳铈矿浮选影响较小;溶液中镁离子含量较高时,随着镁离子含量增加,氟碳铈矿的回收率持续降低。

5.2 不同活化方式对受离子 Mg^{2+} 影响的氟碳铈矿可浮性调控

Mg^{2+} 离子(Mg^{2+} 浓度为 $6 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$)体系下,不同活化方式对氟碳铈矿可浮性调控结果如图9、图10和图11所示。

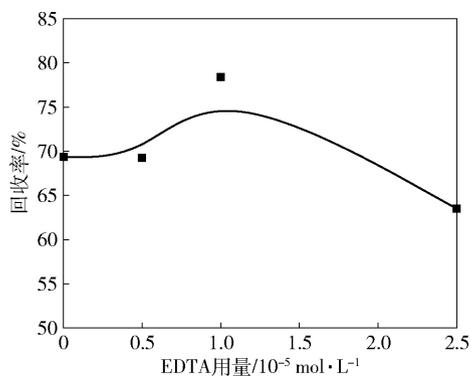


图9 Mg²⁺离子体系下EDTA对氟碳铈矿可浮性调控(油酸钠: 1×10^{-5} mol/L,去离子水自然pH值)

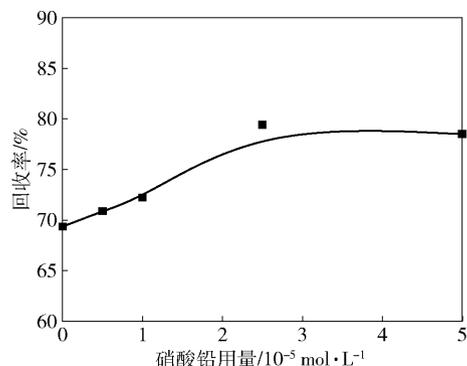


图10 Mg²⁺离子体系下硝酸铅(分别添加)对氟碳铈矿可浮性调控(油酸钠: 1×10^{-5} mol/L,去离子水自然pH值)

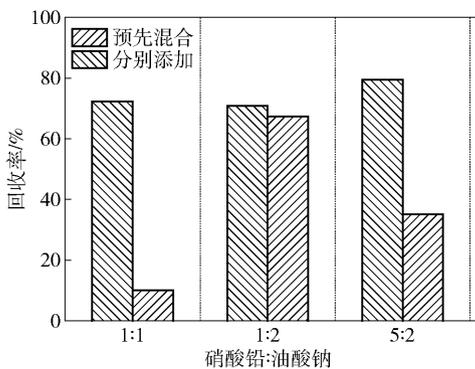


图11 Mg²⁺离子体系下硝酸铅不同添加方式对氟碳铈矿可浮性调控(油酸钠: 1×10^{-5} mol/L,去离子水自然pH值)

图9试验结果中可以看出,以油酸钠为捕收剂,适量的EDTA(浓度小于 1.0×10^{-5} mol/L)可以对Mg²⁺离子抑制后的氟碳铈矿活化;若EDTA过量,则会对氟碳铈矿的浮选产生抑制作用。图10和图11试验结果可以看出,以油酸钠为捕收剂,随着硝酸铅的用量增加,氟碳铈矿的浮选回收率逐渐升高,且硝酸铅与油酸钠顺序添加的浮选效果好于其预先

混合的浮选效果。当硝酸铅用量为 2.5×10^{-5} mol/L时,氟碳铈矿的浮选效果与溶液中Mg²⁺离子浓度为0时的氟碳铈矿浮选效果大致相当。

6 Fe³⁺对氟碳铈矿可浮性影响及调控

6.1 Fe³⁺添加量对氟碳铈矿可浮性影响

图12所示为油酸钠体系下氟碳铈矿浮选回收率与铁离子浓度的关系曲线。

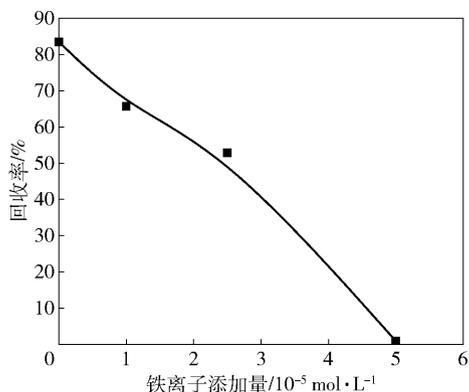


图12 油酸钠体系下氟碳铈矿浮选回收率与铁离子浓度的关系曲线(油酸钠用量: 1×10^{-5} mol/L,去离子水自然pH值)

从图12中可以看出,油酸钠体系下随着铁离子添加量的增加,氟碳铈矿的回收率持续降低。

6.2 不同活化方式对受离子Mg²⁺影响的氟碳铈矿可浮性调控

图13至图15所示分别为Fe³⁺离子(Fe³⁺浓度为 2.5×10^{-5} mol/L)体系下,以油酸钠为捕收剂,不同活化方式对氟碳铈矿可浮性调控结果。

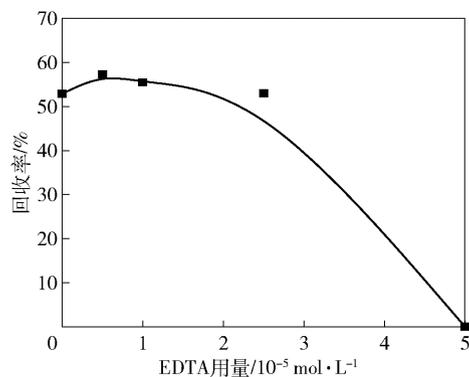


图13 Fe³⁺离子体系下EDTA对氟碳铈矿可浮性调控(油酸钠: 1×10^{-5} mol/L, Fe³⁺: 2.5×10^{-5} mol/L,去离子水自然pH值)

图13的试验结果表明,以油酸钠为捕收剂,适量的EDTA(浓度小于 1.0×10^{-5} mol/L)可以对Fe³⁺离子抑制后的氟碳铈矿活化,但其对氟碳铈矿

浮选的活化效果不明显;EDTA 过量,则会对氟碳铈矿的浮选产生抑制作用。硝酸铅的活化效果较 EDTA 好,当其浓度达到 1.0×10^{-4} mol/L 时,氟碳铈矿的回收率超过 70% (图 14)。捕收剂为油酸钠时,硝酸铅与其预先混合后,氟碳铈矿的浮选效果较差(图 15)。

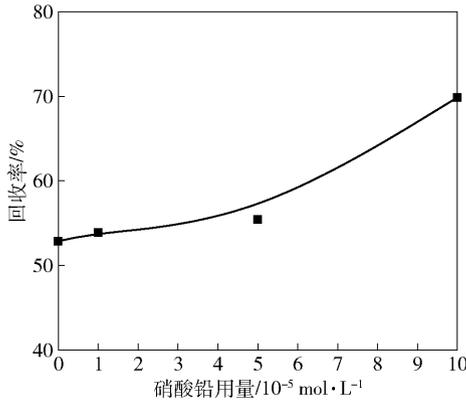


图 14 Fe^{3+} 离子体系下硝酸铅(分别添加)对氟碳铈矿可浮性调控(油酸钠: 1×10^{-5} mol/L, Fe^{3+} : 2.5×10^{-5} mol/L,去离子水自然 pH 值)

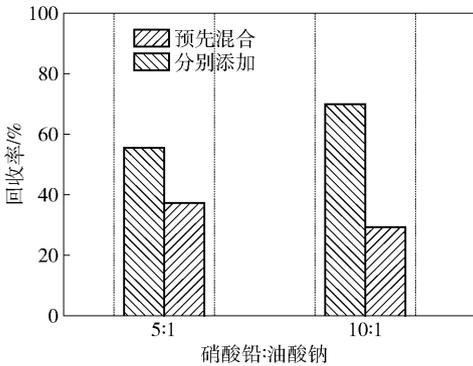


图 15 Fe^{3+} 离子体系下硝酸铅不同添加方式对氟碳铈矿可浮性调控(油酸钠: 1×10^{-5} mol/L, Fe^{3+} : 2.5×10^{-5} mol/L,去离子水自然 pH 值)

7 温度对氟碳铈矿可浮性影响及调控

7.1 温度对氟碳铈矿可浮性影响

图 16 试验结果表明,油酸钠体系下温度对氟碳铈矿浮选影响明显。随着矿浆温度降低,氟碳铈矿的浮选回收率逐渐降低。与矿浆温度为 20 ℃ 的试验结果相比,矿浆温度为 5 ℃ 时,氟碳铈矿的回收率降低了 27.37%。

7.2 不同活化方式对受温度影响的氟碳铈矿可浮性调控

以油酸钠为捕收剂,不同活化方式对受温度影响的氟碳铈矿可浮性调控结果如图 17 ~ 图 20 所

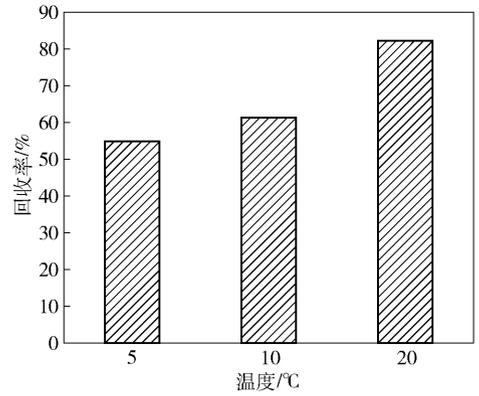


图 16 油酸钠体系下氟碳铈矿浮选回收率与矿浆温度关系(油酸钠: 1×10^{-5} mol/L,去离子水自然 pH 值)示。

图 17 试验结果表明,以油酸钠为捕收剂,随着药剂用量增加,温度对氟碳铈矿的可浮性影响减小;与矿浆温度为 20 ℃ 相比,当油酸钠用量增加一倍,矿浆温度为 5 ℃ 时,氟碳铈矿的回收率相差仅为 6.45%。图 18 和图 19 试验结果表明,以油酸钠为捕收剂,矿浆温度为 5 ℃,随着十二烷基磺酸钠用量增加,受温度影响的氟碳铈矿回收率逐渐升高。图 20 试验结果表明,以油酸钠为捕收剂,随着硝酸铅用量增加,氟碳铈矿回收率逐渐升高。

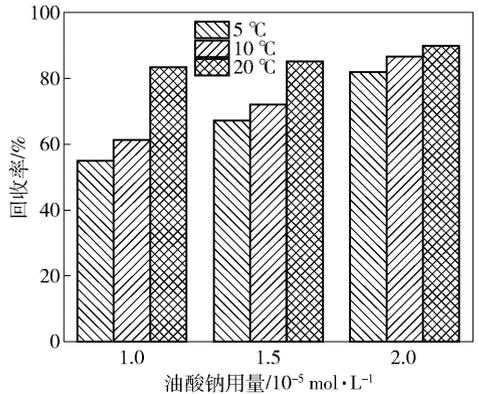


图 17 油酸钠用量对受温度影响的氟碳铈矿可浮性调控(去离子水自然 pH 值)

8 自来水体系对氟碳铈矿可浮性影响及调控

在自来水体系中,由于捕收剂油酸钠与溶液中的钙/镁离子的生成乳白色悬浮物,消耗浮选药剂,或其生成物阻碍氟碳铈矿被浮选至泡沫产品。采用 EDTA 不能调控受到自来水体系影响氟碳铈矿浮选。

以油酸钠为捕收剂,不同活化方式对受自来水体系影响的氟碳铈矿可浮性调控结果如图 21 ~ 图

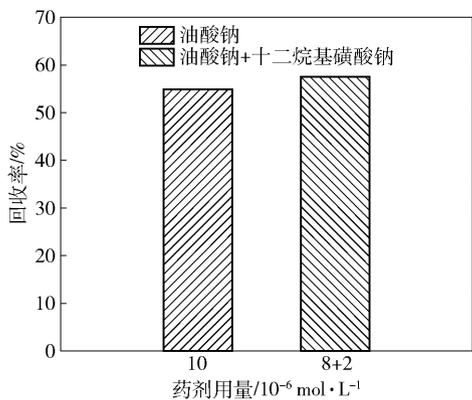


图 18 十二烷基磺酸钠对受温度影响的氟碳铈矿可浮性调控 (油酸钠, 去离子水自然 pH 值, 5 °C)

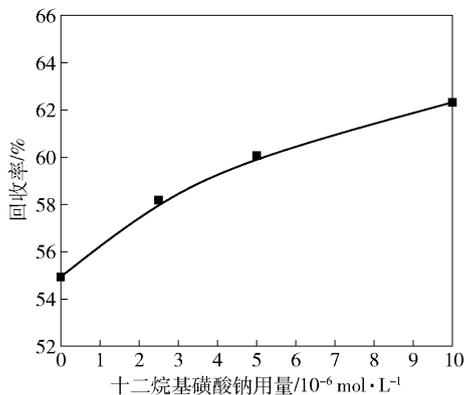


图 19 十二烷基磺酸钠用量对受温度影响的氟碳铈矿可浮性调控 (油酸钠: $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, 去离子水自然 pH 值, 5 °C)

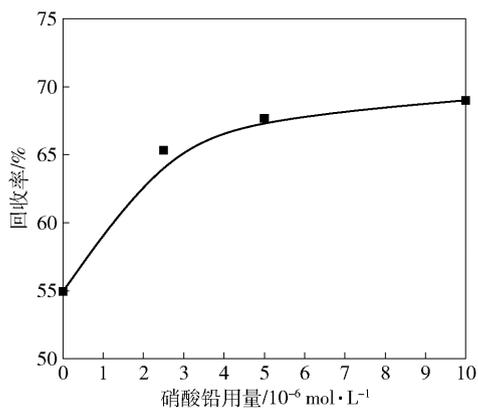


图 20 硝酸铅用量对受温度影响的氟碳铈矿可浮性调控 (油酸钠: $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, 去离子水自然 pH 值, 5 °C)

可以提高氟碳铈矿的回收率。

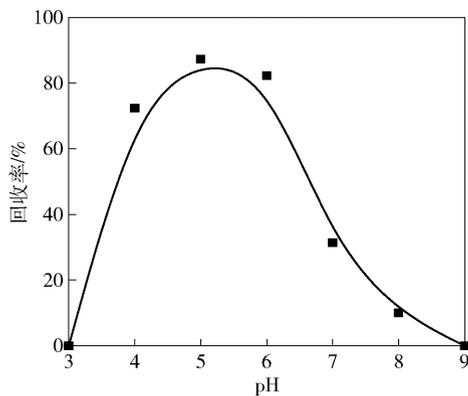


图 21 初始 pH 对受自来水体系影响的氟碳铈矿可浮性调控 (油酸钠: $2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, 硝酸铅: $2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$)

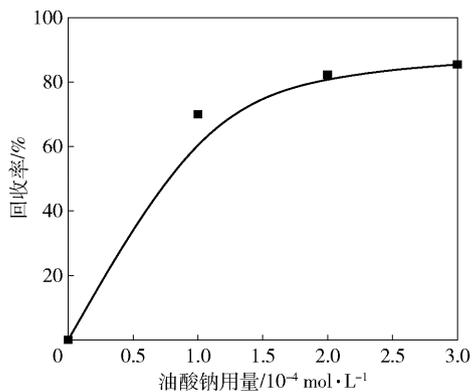


图 22 油酸钠用量对受自来水体系影响的氟碳铈矿可浮性调控 (硝酸铅: $2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, pH = 6)

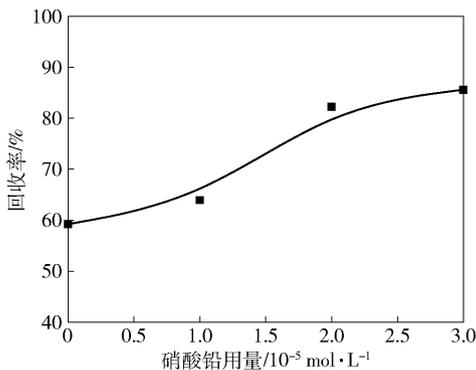


图 23 硝酸铅用量对受自来水体系影响的氟碳铈矿可浮性调控 (油酸钠: $2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, pH = 6)

23 所示。图 21 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 4 ~ 6 之间,氟碳铈矿的回收率在 70% 以上。图 22 和图 23 试验结果表明,以硝酸铅为活化剂,且硝酸铅和油酸钠的用量增加时,均

9 结论

(1) 以油酸钠为氟碳铈矿的捕收剂,其适宜浮选 pH 值范围较宽,在 5 ~ 9 之间,氟碳铈矿的回收率均较高。

(2) 在油酸钠浮选体系下,金属离子和矿浆温度对氟碳铈矿的浮选过程均表现出不同程度的抑制

作用。在去离子水体系下,通过添加活化剂 EDTA、硝酸铅或十二烷基磺酸钠,均可调控受抑制的氟碳铈矿的可浮性。

(3)自来水体系下,以油酸钠为捕收剂,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。以硝酸铅为活化剂,通过增加硝酸铅和油酸钠的用量均可以提高氟碳铈矿的回收率。

[参考文献]

- [1] ZHANG X, DU H, WANG X, et al. Surface chemistry aspects of bastnaesite flotation with octyl hydroxamate [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2014 (133):29-38.
- [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] 陈勇,宋永胜,温建康,等. 某含稀土、钨复杂铈矿的选矿试验研究[J]. *稀有金属*, 2013, 37(03):429-436.
- [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(03):89-92.

- [5] 严伟平,曾小波,杨耀辉. 四川某稀土尾矿综合回收利用的选矿试验研究[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2019 (04):9-15.
- [6] HU Y, LIU X, XU Z. Role of crystal structure in flotation separation of diaspore from kaolinite, pyrophyllite and illite [J]. *Minerals Engineering*, 2003, 16(3):219-227.
- [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, (06):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(03):76-84.
- [9] 饶金山. 氟碳铈矿浮选行为研究[D]. 长沙: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.

(上接第 49 页)

[参考文献]

- [1] 任建喜,侯俊锋,邱继生. 矿山特种结构设计[M]. 徐州:中国矿业大学出版社,2014.
- [2] 冯荣杰,许立功,赵仁,等. 多绳提升机井塔设计[M]. 北京:煤炭工业出版社,1984.
- [3] 张兆雷,李萍. 多绳提升机井塔的设计与实践[J]. *山东建筑工程学院学报*, 2003, (01):92-95.
- [4] 任爱国. 钢筋混凝土井塔壁板稳定性分析[J]. *煤炭工*

程, 2015, 47(09):23-25.

- [5] 郑孝儒,李高峰,蒲拴云,等. 雅店煤矿立井井筒临时改绞方案优化及应用[J]. *陕西煤炭*, 2017, 36(01):91-93.
- [6] 刘彦东. 纳林河二号煤矿主井井塔设计[J]. *陕西煤炭*, 2020, 39(04):60-63.
- [7] 刘显旺. 葫芦素煤矿主井井塔结构设计研究[J]. *煤炭工程*, 2023, 55(03):25-29.