

# 油酸钠体系中铈离子对萤石和方解石浮选的影响<sup>①</sup>

汤家焰<sup>1,2</sup>, 何嘉宁<sup>1</sup>, 鲁向锦<sup>1</sup>, 祝雯<sup>1</sup>

(1.内蒙古科技大学矿业与煤炭学院, 内蒙古 包头 014010; 2.内蒙古自治区矿业工程重点实验室, 内蒙古 包头 014010)

**摘要:** 通过浮选试验、Zeta 电位测试、溶液化学分析以及 X 射线光电子能谱分析等手段, 研究了油酸钠体系中铈离子对萤石和方解石浮选行为的影响。结果表明, 在油酸钠体系中, 较低浓度的铈离子在酸性以及中性条件下以  $CeF_3 \cdot 0.5H_2O(s)$  形式存在于萤石表面, 为油酸钠的吸附提供了更多的活性位点, 可对萤石产生活化作用; 同时也会以  $Ce_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O(s)$  形式存在于方解石表面, 虽然也提供了更多的活性位点, 但  $Ce_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O(s)$  的亲水性以及结晶水的空间位阻效应阻碍了油酸钠在方解石表面的吸附, 对方解石产生抑制作用。铈离子在碱性条件下多以  $Ce(OH)_3(s)$  形式存在于矿浆体系中, 消耗了油酸钠, 减少了油酸钠在萤石和方解石表面的吸附量, 对二者均产生抑制作用。

**关键词:** 氟碳铈矿; 白云鄂博矿; 萤石; 方解石; 铈离子; 溶液化学; 浮选; 油酸钠体系

中图分类号: TD923

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2023.02.011

文章编号: 0253-6099(2023)02-0048-04

## Effect of $Ce^{3+}$ in Sodium Oleate System on Flotation of Fluorite and Calcite

TANG Jiayan<sup>1,2</sup>, HE Jianing<sup>1</sup>, LU Xiangjin<sup>1</sup>, ZHU Wen<sup>1</sup>

(1. School of Mining and Coal Engineering, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, Inner Mongolia, China; 2. Inner Mongolia Key Laboratory of Mining Engineering, Baotou 014010, Inner Mongolia, China)

**Abstract:** The influence of  $Ce^{3+}$  in the sodium oleate system on the flotation of fluorite and calcite was investigated by flotation test, zeta potential measurement, solution chemistry study and X-ray photoelectron spectroscopy analysis. The results reveal that in the sodium oleate system,  $Ce^{3+}$  with a low concentration exists on fluorite surface in the form of  $CeF_3 \cdot 0.5H_2O(s)$  under acidic and neutral conditions, therewith, fluorite can be activated to generate more active sites for the adsorption of sodium oleate. Meanwhile,  $Ce^{3+}$  can be adsorbed onto calcite in the form of  $Ce_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O(s)$ . There are more active sites generated as well, but calcite may be depressed as the hydrophilic nature of  $Ce_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O(s)$  and the spatial site barrier effect of crystalline water hinder the adsorption of sodium oleate. In alkaline pulp,  $Ce^{3+}$  is mostly precipitated to form  $Ce(OH)_3(s)$  and depresses both fluorite and calcite as  $Ce(OH)_3(s)$  can consume sodium oleate and reduce its adsorption on both minerals.

**Key words:** bastnasite; Baiyuneboite; fluorite; calcite;  $Ce^{3+}$ ; solution chemistry; flotation; sodium oleate system

白云鄂博矿产资源丰富,除了铁资源和稀土资源,萤石资源也相当丰富<sup>[1-2]</sup>。萤石是一种重要的国家战略储备资源,其开发利用在世界各国均受到广泛关注<sup>[3]</sup>。萤石选矿的主要途径是通过浮选分离萤石和主要脉石矿物方解石,而白云鄂博矿中氟碳铈矿的存在,使得铈离子成为萤石矿浮选过程中的难免金属离子,必然会影响到萤石和方解石的分离效果。浮选过程中铈离子对含钙矿物的作用研究也有些报道<sup>[4-7]</sup>,但主

要针对以稀土矿为目的矿物,多采用羟肟酸类捕收剂。以萤石作为目的矿物、以油酸钠作为捕收剂,研究铈离子对萤石和方解石浮选行为的影响,对解决从白云鄂博稀土尾矿中浮选分离萤石和方解石具有重要意义。本文通过浮选试验、Zeta 电位测试、溶液化学分析和 X 射线光电子能谱(XPS)分析等手段,研究了油酸钠体系中铈离子( $Ce^{3+}$ )对萤石和方解石浮选行为的影响及作用机理。

① 收稿日期: 2022-10-15

基金项目: 内蒙古科技大学高校基本科研业务费项目(074); 内蒙古自治区自然科学基金(2019BS05019)

作者简介: 汤家焰(1989—),男,湖北荆州人,博士,讲师,研究方向为复杂矿产资源综合回收利用。

## 1 试验

### 1.1 试验样品与试剂

萤石和方解石为外购的矿物标本,经破碎、手选、陶瓷磨矿、稀盐酸洗涤、水洗、筛分,得到 0.038~0.074 mm 粒级产品作为单矿物浮选矿样。萤石和方解石矿样化学成分分析结果见表 1。矿物杂质含量较低,能满足单矿物浮选试验要求。

表 1 萤石和方解石化学组成(质量分数) %

矿物名称	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	F	烧失量
萤石	51.0	0.02	0.08	48.2	0.32
方解石	54.7	0.45	0.02	—	41.8

试验所用油酸钠、HCl、NaOH、CeCl<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O 等试剂均为分析纯。试验用水为去离子水。

### 1.2 试验方法

浮选试验在 XFD/3-35g 型挂槽浮选机内进行。取纯矿物 2.00 g,加入浮选槽内,加入 30 mL 去离子水,依次加入 pH 值调整剂、铈离子、油酸钠,每次加药后搅拌 3 min;充气刮泡 4 min;将泡沫产品烘干、称重、化验;最后计算回收率。试验重复 3 次取平均值。

将萤石和方解石分别在玛瑙研钵中研细至 -5 μm,每次称取 50 mg 粉末加入 100 mL 容量瓶中,添加 50 mL 去离子水,然后加入药剂,用去离子水定容。用超声波分散 2 min,静置 30 min,然后取上层悬浮液测试其 Zeta 电位,每个容量瓶取 3 组样品,每组样品测定 3 次,取平均值。

HYDRA/MEDUSA 是一款由瑞典皇家技术研究院研发的,用于计算溶液中离子形态、溶解平衡的模拟软件<sup>[8]</sup>,包括 2 个基本组成模块:HYDRA 模块选择元素来确定平衡体系的形态组成,MEDUSA 模块设定平衡条件与参数范围,获得平衡体系的形态分布。

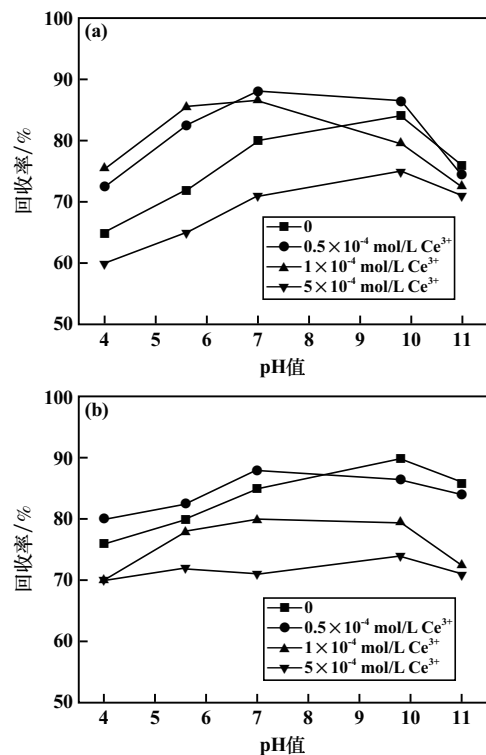
采用 Thermo Scientific TM K-Alpha 光谱仪测定矿物与各药剂作用前后的 X 射线光电子能谱(XPS)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 单矿物浮选

捕收剂油酸钠浓度  $1 \times 10^{-4}$  mol/L 条件下,考察了不同 pH 值时铈离子浓度对萤石和方解石浮选回收率的影响,结果见图 1。由图 1(a)可知,萤石浮选回收率随矿浆 pH 值增加呈先增后减的趋势,回收率最高点出现在 pH 值 9.8 附近,约 84%。 $0.5 \times 10^{-4}$  mol/L 铈离子对萤石有一定活化作用,萤石浮选回收率提高,但这种活化作用受 pH 值的影响,碱性条件下萤石基本

不被活化。 $1 \times 10^{-4}$  mol/L 铈离子在酸性条件下对萤石的活化作用进一步增强,碱性条件下则转变为抑制作用。 $5 \times 10^{-4}$  mol/L 铈离子对萤石具有抑制作用。由图 1(b)可知,方解石浮选回收率也随矿浆 pH 值增加呈先增后减的趋势,回收率最高点出现在 pH 值 9.8 附近,但相同 pH 值条件下方解石的回收率高于萤石。 $0.5 \times 10^{-4}$  mol/L 铈离子在酸性条件下对方解石有较小的活化作用,碱性条件下则对方解石有抑制作用。 $1 \times 10^{-4}$  mol/L 铈离子对方解石有抑制作用, $5 \times 10^{-4}$  mol/L 铈离子对方解石的抑制作用进一步增强。



(a) 萤石; (b) 方解石

图 1 铈离子对矿物浮选回收率的影响

### 2.2 Zeta 电位分析

油酸钠浓度和铈离子浓度均为  $1 \times 10^{-4}$  mol/L 条件下,萤石和方解石与药剂作用前后的 Zeta 电位测试结果见图 2。由图 2 可知,萤石的零电点在 pH 值 7.0~9.8 之间,方解石的零电点在 pH 值 5.6~7.0 之间;加入铈离子后,萤石和方解石的 Zeta 电位都增加;加入油酸钠后,萤石和方解石的 Zeta 电位都大幅度降低;加入铈离子和油酸钠后,强碱性条件下萤石的 Zeta 电位高于萤石与药剂作用前的 Zeta 电位,中性和碱性条件下方解石的 Zeta 电位都高于方解石与药剂作用前的 Zeta 电位。

### 2.3 溶液化学分析

借助 HYDRA/MEDUSA 软件,研究了铈离子对萤

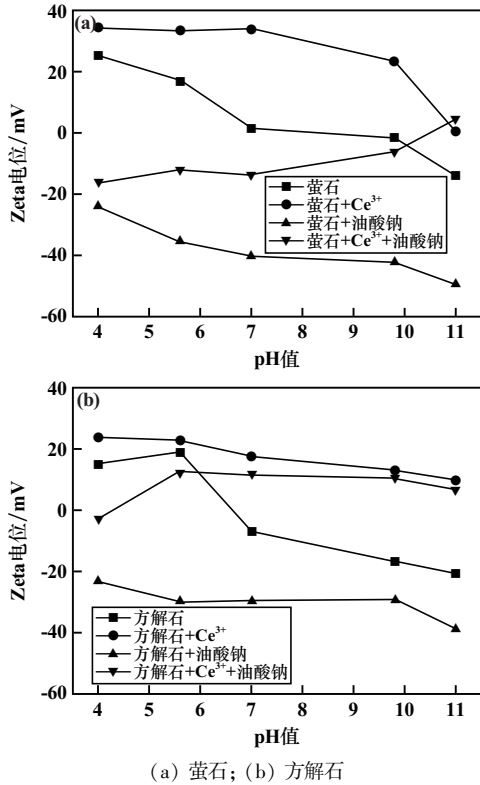


图2 铈离子及油酸钠对矿物 Zeta 电位的影响

石和方解石矿浆溶液中各组分浓度的影响,通过溶液平衡关系绘制  $\lg C$ -pH 图,如图 3~7 所示。由图 3~7 可知,  $1 \times 10^{-4}$  mol/L 铈离子溶液中,  $\text{pH} < 8$  时,铈主要以  $\text{Ce}^{3+}$  形式存在;  $\text{pH} > 8$  时,铈主要以  $\text{Ce}(\text{OH})_3(\text{s})$  形式存在。萤石矿浆溶解组分中,  $\text{CaF}_2(\text{s})$  是主要存在形式,但溶液中也存在溶解的  $\text{F}^-$  和  $\text{Ca}^{2+}$ 。  $1 \times 10^{-4}$  mol/L 铈离子溶液中萤石的矿浆溶解组分包括  $\text{CaF}_2(\text{s})$ 、 $\text{F}^-$  和  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{pH} < 9.36$  时铈主要以  $\text{CeF}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  形式存在;  $\text{pH} > 9.5$  时,铈以  $\text{Ce}(\text{OH})_3(\text{s})$  形式存在。在方解石的矿浆溶解组分中,  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  是主要存在形式,  $\text{pH} > 4.5$  时,溶液中也存在较多的  $\text{Ca}^{2+}$  以及  $\text{CaHCO}_3^+$ 。  $1 \times 10^{-4}$  mol/L 铈离子溶液中方解石的矿浆溶解组分包括  $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  以及  $\text{CaHCO}_3^+$ ,  $\text{pH} < 4$  时铈主要以  $\text{Ce}^{3+}$  形式存在,  $\text{pH} = 4 \sim 10.2$

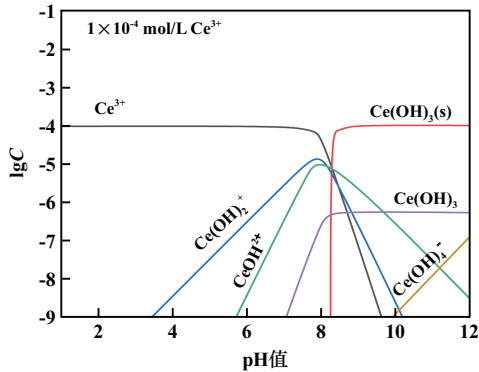


图3  $1 \times 10^{-4}$  mol/L 铈离子溶液组分  $\lg C$ -pH 图

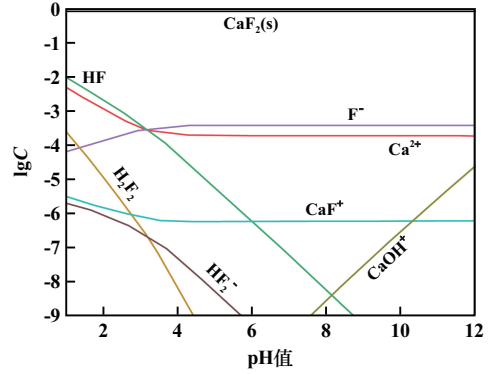


图4 萤石矿浆溶液组分  $\lg C$ -pH 图

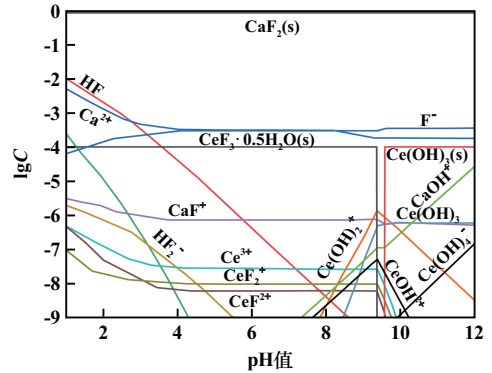


图5  $1 \times 10^{-4}$  mol/L 铈离子中萤石矿浆溶液组分  $\lg C$ -pH 图

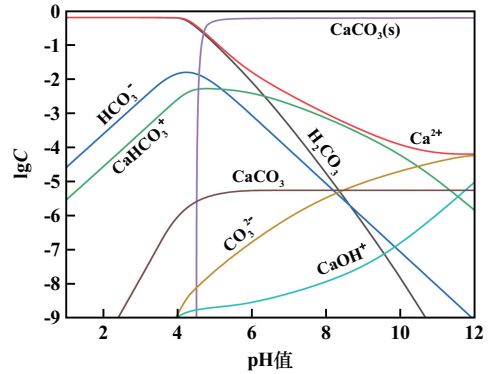


图6 方解石矿浆溶液组分  $\lg C$ -pH 图

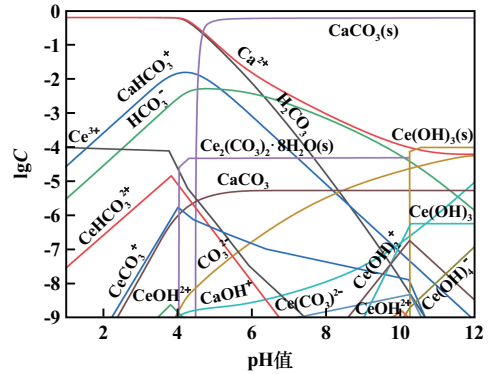


图7  $1 \times 10^{-4}$  mol/L 铈离子中方解石矿浆溶液组分  $\lg C$ -pH 图

时,铈主要以  $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  形式存在,  $\text{pH} > 10.2$  时,铈主要以  $\text{Ce}(\text{OH})_3(\text{s})$  形式存在。

结合浮选试验分析可知,  $0.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  和  $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  的铈离子在酸性条件下对萤石具有活化作用,在萤石表面有更多的  $\text{CeF}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  产生,使得萤石表面不仅有钙活性位点,还新增了铈活性位点,增加了油酸根在萤石表面的吸附;在碱性条件下,加入的铈离子多与矿浆中的  $\text{OH}^-$  反应生成  $\text{Ce}(\text{OH})_3(\text{s})$ ,会消耗油酸根,减少油酸根在萤石表面的吸附。进一步增加铈离子浓度,未在萤石表面反应生成  $\text{CeF}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  的铈会以  $\text{Ce}^{3+}$  形式存在于矿浆中,也会消耗油酸根离子,起到抑制作用。铈离子对方解石表面性质的影响与萤石不同,合适浓度的铈离子在  $\text{pH} = 4 \sim 10.2$  时主要以  $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  形式存在于方解石表面,虽然也能增加与油酸根作用的活性位点,但  $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  含结晶水较多,亲水性增加,且过多的水分子会对油酸钠产生空间位阻效应,使得油酸钠在方解石表面吸附量减少。

#### 2.4 X 射线光子能谱(XPS)分析

对萤石和方解石原样以及药剂作用后的样品进行了 XPS 分析,得到样品的表面元素及含量见表 2~3。

表 2 萤石与药剂作用前后表面元素及含量

药剂条件	含量(原子分数)/%				
	Ca	F	O	C	Ce
萤石	24.44	45.91	8.60	20.92	0.13
铈离子+萤石	24.13	45.05	8.71	20.76	1.35
油酸钠+萤石	22.34	46.22	8.67	22.63	0.14
铈离子+油酸钠+萤石	21.73	42.64	8.61	26.11	0.91

表 3 方解石与药剂作用前后表面元素及含量

药剂条件	含量(原子分数)/%			
	Ca	O	C	Ce
方解石	39.26	46.55	14.03	0.16
铈离子+方解石	40.46	45.58	13.21	0.75
油酸钠+方解石	37.93	45.94	15.97	0.16
铈离子+油酸钠+方解石	39.45	46.22	13.65	0.68

由表 2 可知,与  $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  铈离子作用后,Ce 吸附在了萤石表面,且更多地覆盖了 F 所在的位置,印证了可能会有  $\text{CeF}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  产生。与  $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  油酸钠作用后,油酸钠吸附在了萤石表面,且更多地覆盖了 Ca 所在的位置。与  $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  铈离子和油酸钠作用后,油酸钠吸附量有较大幅度提高,且油酸钠与萤石表面的 Ce 和 Ca 都产生了吸附。

由表 3 可知,与  $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  铈离子作用后,Ce

吸附在了方解石表面,且更多地覆盖了 O 和 C 所在的位置,即  $\text{Ce}^{3+}$  与方解石中的  $\text{CO}_3^{2-}$  作用,可能生成了  $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 。与  $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  油酸钠作用后,油酸钠吸附在了方解石表面,且更多地覆盖了 Ca 所在的位置。与  $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  铈离子和油酸钠作用后,油酸钠吸附量减少了,主要原因在于,  $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  的亲水性和空间位阻效应使得油酸钠无法与方解石表面的 Ca 作用。

### 3 结 论

1) 在油酸钠体系下,浓度  $0.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  和  $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  的铈离子可在酸性以及中性条件下对萤石产生活化效果,在碱性条件下对萤石产生抑制效果。在酸性以及中性条件下铈离子多以  $\text{CeF}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  形式存在于萤石表面,为油酸钠的吸附提供了更多的活性位点,增加了吸附量;在碱性条件下铈离子多以  $\text{Ce}(\text{OH})_3(\text{s})$  形式存在于矿浆体系中,消耗了油酸钠,减少了吸附量。 $5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  的铈离子对萤石有抑制作用,其机理在于:铈离子浓度过高,未生成  $\text{CeF}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  的铈多以  $\text{Ce}^{3+}$  形式存在于矿浆中,消耗了油酸钠。

2) 铈离子对方解石的浮选有抑制作用,作用机理与萤石类似,需要特别注意的是,在酸性以及中性条件下,铈多以  $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  形式存在于方解石表面,虽然提供了更多的活性位点给油酸钠,但  $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  的亲水性以及结晶水的空间位阻效应阻碍了油酸钠在方解石表面的吸附。

#### 参考文献:

- [1] 汤家焰,王文才,祝雯.白云鄂博尾矿中萤石浮选工艺研究[J].化工矿物与加工,2018,47(9):22-26.
- [2] 李琅琅,李梅,高凯,等.白云鄂博萤石与稀土浮选分离试验研究[J].矿冶工程,2020,40(3):43-46.
- [3] 徐诗佟,黄海威,任嗣利,等.萤石表面钙质点的加温溶出对其浮选行为的影响[J].金属矿山,2022,57(3):143-148.
- [4] 张磊.稀土矿浮选中  $\text{Ce}^{3+}$  对含钙脉石活化作用机理研究[J].矿冶工程,2019,39(1):54-57.
- [5] 王介良,曹钊,王建英,等.稀土矿浮选中  $\text{Ce}^{3+}$  对磷灰石的活化机理研究[J].矿冶工程,2018,38(6):55-59.
- [6] 屈奇奇,曹钊,张文博,等.稀土矿浮选中  $\text{Ce}^{3+}$  离子对方解石的活化作用机理研究[J].矿产保护与利用,2018,38(3):71-76.
- [7] 王介良,曹钊,王建英,等.稀土矿浮选中  $\text{Ce}^{3+}$  对萤石的活化作用机理[J].中国有色金属学报,2018,28(6):1196-1203.
- [8] 周丹娜.化学平衡制图软件 HYDRA/MEDUSA 在大学化学教学中的应用[J].大学化学,2015,30(4):21-25.

引用本文:汤家焰,何嘉宁,鲁向锦,等.油酸钠体系中铈离子对萤石和方解石浮选的影响[J].矿冶工程,2023,43(2):48-51.