

战略性关键金属超常富集技术专题

# 复合捕收剂与组合抑制剂对微细粒独居石与萤石浮选分离的作用机理研究

吴旭<sup>1,2,3</sup>, 张艳清<sup>4</sup>, 曹钊<sup>1,2,3</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;
3. 白云鄂博共伴生矿资源高效综合利用省部共建协同创新中心, 内蒙古 包头 014010;
4. 包钢集团宝山矿业公司, 内蒙古 包头 014010

中图分类号: TD923+.1; TD955 文献标识码:A 文章编号: 1001-0076(2022)03-0001-07  
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.03.001

**摘要** 为提高微细粒( $-15\text{ }\mu\text{m}$ )独居石和萤石的浮选分离效果,通过浮选试验、XPS测试和显微聚团分析,对组合抑制剂水玻璃+乙二胺四乙酸(EDTA)和复合捕收剂辛基羟肟酸(OHA)+辛基酚聚氧乙烯醚(OP)在独居石和萤石浮选分离试验中的应用效果和作用机理进行了分析。结果表明,针对 $-15\text{ }\mu\text{m}$ 独居石和萤石质量比 $1:1$ 的人工混合矿,联合使用组合抑制剂和复合捕收剂,可以得到独居石回收率80%、萤石回收率24.4%的浮选精矿,相比于仅使用单一抑制剂或单一捕收剂时,独居石的浮选回收率及独居石与萤石的浮选分离效果明显提高;EDTA能够络合清除独居石表面的 $\text{Ca}^{2+}$ 离子,提高抑制剂对萤石的选择性抑制作用;OP和OHA可以协同吸附在独居石表面,促使微细粒独居石疏水聚团,从而提高其浮选回收。

**关键词** 组合抑制剂; 复合捕收剂; 疏水聚团; 独居石; 萤石; 微细粒; 稀土

## 引言

稀土元素被广泛应用于荧光、玻璃、陶瓷、冶金、军工及其他高端技术领域,是国家重要的战略资源<sup>[1-3]</sup>。我国稀土资源储量丰富,位于内蒙古自治区的白云鄂博矿稀土资源储量位居世界前列,其中大量的稀土元素La、Ce、Pr、Nd等,及战略储备资源Th元素,赋存在稀土矿物独居石中<sup>[4-5]</sup>。然而,由于白云鄂博矿产资源组成复杂、稀土矿物嵌布粒度细,在浮选中,为达到较高的解离度不得不进行细磨,导致稀土矿物泥化严重(粒径在 $15\text{ }\mu\text{m}$ 以下的独居石占80.18%)<sup>[6]</sup>,同时由于稀土浮选给矿中存在大量的含钙脉石矿物,如萤石、方解石和白云石等(其中萤石含量在20%以上),会在矿浆中溶解产生大量的 $\text{Ca}^{2+}$ 离子等难免金属离子,通过矿物间的吸附转化作用影响稀土矿物的浮选分离效果,最终导致稀土资源的回收率不足50%<sup>[7-11]</sup>。

为了提高微细粒矿物的回收效果,Li等<sup>[12]</sup>在使用

辛基羟肟酸(OHA)为捕收剂时,采用煤油来强化微细粒赤铁矿的疏水聚团效果,从而提高其浮选回收率;Liu等<sup>[13]</sup>同样使用煤油来增强十二胺对微细粒石英的捕收作用,在浮选中,二者能通过缔合作用吸附在石英表面,使其形成疏水聚团;有研究者发现辛基酚聚氧乙烯醚(OP)可以与油酸钠协同吸附在磷灰石表面,提高其表面疏水性<sup>[14]</sup>。水玻璃是稀土矿浮选的常用抑制剂,而 $\text{Ca}^{2+}$ 离子会强化水玻璃对稀土矿物的抑制作用<sup>[15]</sup>,为了消除这一影响,王介良等<sup>[16]</sup>使用络合调整剂柠檬酸与水玻璃(200 g/t+1 500 g/t)进行稀土矿物浮选,明显提高了稀土精矿中的REO品位和回收率;Cao等<sup>[17-18]</sup>使用四乙酸乙二胺为萤石抑制剂,辛基羟肟酸为捕收剂,得到了很好的氟碳铈矿与萤石浮选分离效果;Zhang等<sup>[10]</sup>研究发现四乙酸乙二胺和草酸可以用来提高独居石和方解石的浮选分离效果。然而,对于改善微细粒独居石与萤石浮选分离效果方面的研究鲜有报道。

收稿日期: 2022-06-16

基金项目: 国家重点研发计划(2021YFC2901000); 国家自然科学基金(51764045); 矿物加工科学与技术国家重点实验室开放基金(BGRIMM-KJSKL-2020-23); 内蒙古自然科学基金(2019MS05039)

作者简介: 吴旭(1990-),男,博士研究生,主要从事复杂多金属矿分选,E-mail:wx013416@163.com。

通信作者: 曹钊(19985-),男,博士,教授,博士生导师,主要从事复杂多金属矿选矿工艺和理论研究,E-mail:caozhao1217@163.com。

本文通过单矿物浮选和人工混合矿浮选分离试验,结合显微光谱分析及 XPS 测试,研究组合抑制剂(水玻璃 + EDTA)和复合捕收剂(OHA + OP)对微细粒独居石和萤石浮选分离效果的影响及作用机理,为改善微细粒稀土矿浮选分离效果提供一定的实践和理论基础。

## 1 试验

### 1.1 试验矿样

试验用独居石和萤石分别购自泉州市和山东临朐县,经磨矿、重选、磁选及筛分除杂后,分别得到  $-15 \mu\text{m}$  的独居石和萤石用作浮选试验和测试分析,二者的纯度高于 95%,其 XRD 图谱如图 1a 和 1b 所示。

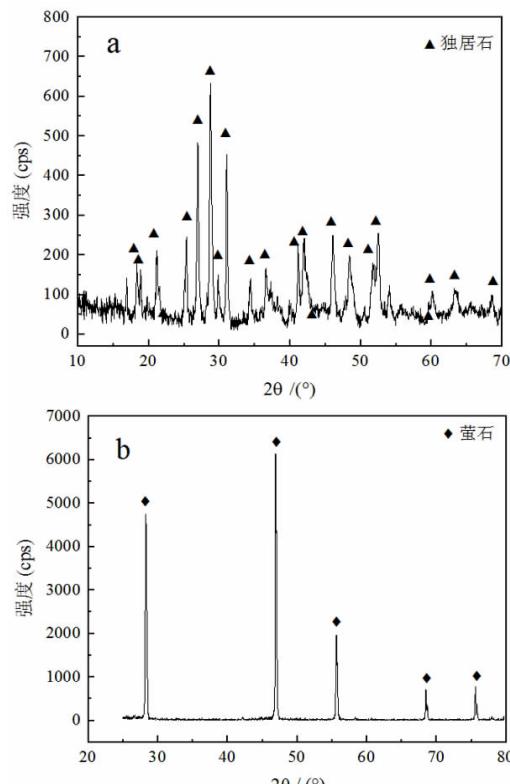


图 1 独居石(a)与萤石(b)的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of monazite (a) and fluorite (b)

### 1.2 试验试剂

试验用捕收剂为辛基羟肟酸(分析纯),络合调整剂乙二胺四乙酸(分析纯),增效剂辛基酚聚氧乙烯醚(分析纯),矿浆调整剂为稀释后的氢氧化钠(NaOH)和盐酸(HCl)溶液,抑制剂为工业用水玻璃,试验用水统一为去离子水。

### 1.3 试验方法

#### (1) 浮选试验

浮选试验使用 XFGC II 型充气挂槽浮选机,在室温下,分别对  $-15 \mu\text{m}$  粒级的独居石和萤石进行单矿物浮选试验和人工混合矿浮选试验,叶轮转速为 1 992 r/min,每次称取样品 2.00 g,其中人工混合矿按质量比 1:1 取样,加入到浮选槽后进行调浆,并依次加入试验所需药剂,如单一/组合抑制剂及单一/复合捕收剂,然后使用 HCl 和 NaOH 调节 pH 至指定值,过程中每次加药后调浆 2 min,最后浮选刮泡 4 min。浮选完毕,对泡沫产品和槽内产品分别过滤、干燥、称重及化验,并计算回收率。

#### (2) X 射线光电子能谱分析

分别称取 2 g 独居石和萤石置于浮选槽中,采用与单矿物浮选试验相同的调浆方式对矿样进行处理,并依次加入所需种类和浓度的浮选药剂,调浆完成后对样品进行过滤,然后在真空干燥箱中进行干燥处理,最后对样品使用 Escalab250Xi 光谱仪(美国 Thermo Fisher)进行测试。全谱扫描结合能范围为 1 200 ~ 0 eV,步长为 1.0 eV,停留时间 100 ms。高分辨谱扫描步长 0.05 eV,停留时间为 250 ms。然后使用 Thermo Avantage v5.9921 软件对所得数据进行分析。

#### (3) 光学显微聚团测试

将  $-15 \mu\text{m}$  的独居石置于 200 mL 的容量瓶中,加入去离子水配制质量浓度 0.5% 的浆液,经磁力搅拌器在常温,400 r/min 的条件下进行搅拌 5 min 后,加入指定浓度的 OHA 和 OP,并用稀释后的 HCl 或 NaOH 溶液调节溶液 pH 值,继续搅拌 5 min,成功制备所需的浆料后,利用移液管取一滴浆液置于载玻片的中心,然后用盖玻片覆在其上,最后使用配备数码相机的光学显微镜(Axio Scope A1, Carl Zeiss AG)直接观察颗粒的聚团现象,获取图像,并用显微镜自带软件测量、分析。

## 2 试验研究

### 2.1 单矿物浮选试验

#### 2.1.1 矿物的可浮性

在捕收剂 OHA 用量  $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  的条件下,考察了溶液 pH 值对矿物可浮性的影响,结果如图 2a 所示。

结果表明,随着溶液 pH 值的升高,独居石和萤石的回收率先增加后降低,当 pH 值达到 9 时,可以得到最好的回收效果。

在 pH 值为 9 时考察了捕收剂用量对浮选的影响,结果如图 2b 所示。结果表明,随着 OHA 用量的增加,独居石和萤石的回收率增加,当 OHA 用量为  $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  时,接近最高值,独居石和萤石的回收率分别为 70.55% 和 71.3%,说明  $-15 \mu\text{m}$  独居石和萤石的可浮性相近。

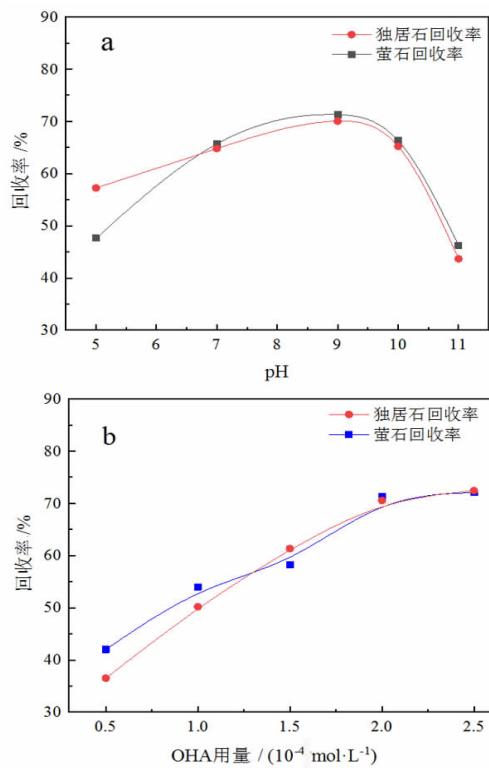


图2 溶液 pH 值(a)和 OHA 用量(b)对  $-15 \mu\text{m}$  独居石与萤石可浮性的影响

Fig. 2 Effects of pH (a) and dosage of OHA (b) on floatability of  $-15 \mu\text{m}$  monazite and fluorite

### 2.1.2 组合抑制剂

在溶液 pH 值为 9、OHA 用量  $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  的条件下, 考察了无抑制剂水玻璃存在时,  $\text{Ca}^{2+}$  离子浓度对独居石可浮性的影响, 结果如图 3a 所示。

由图 3a 可知, 随着  $\text{Ca}^{2+}$  离子浓度的增加, 独居石的回收率有所降低但降幅较小, 说明无抑制剂水玻璃存在时,  $\text{Ca}^{2+}$  离子浓度对独居石的回收率影响较小。

在溶液 pH 值为 9、OHA 用量  $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  的条件下, 考察了有或无  $\text{Ca}^{2+}$  离子存在时, 水玻璃用量对独居石可浮性的影响, 结果如图 3b 所示, 结果表明, 当  $\text{Ca}^{2+}$  离子和水玻璃同时存在时, 相对于仅有使用水玻璃的情况, 独居石的回收率明显降低, 说明  $\text{Ca}^{2+}$  离子强化了水玻璃对独居石的抑制效果, 可能是  $\text{Ca}^{2+}$  离子和水玻璃协同吸附在独居石表面所致。

在溶液 pH 值为 9、OHA 用量  $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 、水玻璃用量  $150 \text{ mg/L}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  离子浓度  $0.25 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  的条件下, 考察了 EDTA 用量对独居石浮选效果的影响, 结果如图 4 所示。结果表明, 随着 EDTA 用量的增加, 独居石的回收率先升高后降低, 当 EDTA 用量为  $0.6 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  时, 达到最大值 39.7%, 接近图 3b 中仅使用水玻璃的情况, 即未受  $\text{Ca}^{2+}$  离子影响的独居石的回收率, 可能是络合调整剂 EDTA 与溶液中的  $\text{Ca}^{2+}$  离子发生了络合反应, 消除了  $\text{Ca}^{2+}$  离子和抑制剂水玻

璃对独居石的协同抑制效果, 同时研究还发现, EDTA 对独居石同样有明显的抑制效果。

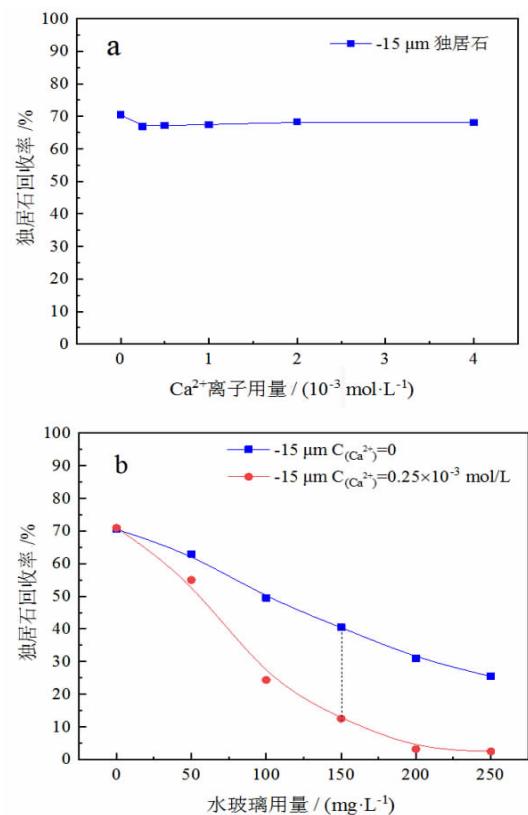


图3  $\text{Ca}^{2+}$  离子浓度(a)和水玻璃用量(b)对独居石可浮性的影响

Fig. 3 Effects of  $\text{Ca}^{2+}$  ions (a) and sodium silicate (b) dosage on floatability of monazite

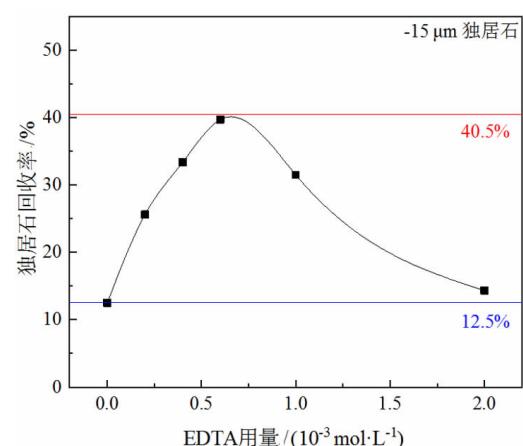


图4 EDTA 用量对独居石可浮性的影响

Fig. 4 Effect of EDTA dosage on floatability of monazite

### 2.1.3 复合捕收剂

在溶液 pH 值为 9、复合捕收剂中 OHA 与 OP 的摩尔比为 3 : 1 的条件下, 考察了单一捕收剂(OHA)和复合捕收剂(OHA + OP)用量对独居石浮选效果的影响, 结果如图 5 所示。

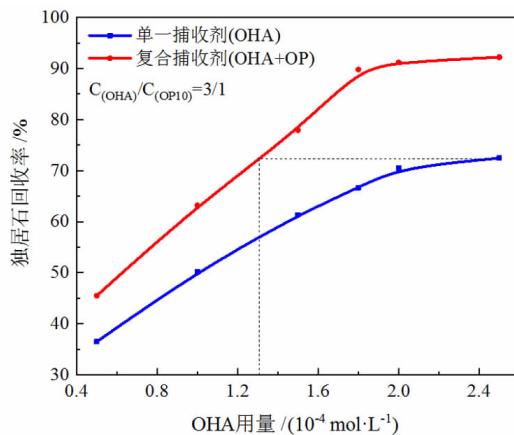


图 5 捕收剂用量对独居石可浮性的影响

Fig. 5 Effect of collector dosage on floatability of monazite

结果表明,随着捕收剂用量的增加,独居石的回收率升高,当单一捕收剂 OHA 用量达到  $2.0 \times 10^{-4}$  mol/L 时,独居石的回收率稳定在 71.3%;当复合捕收剂用量为  $2.4 \times 10^{-4}$  mol/L 时达到最大值 90%,远高于使用单一捕收剂的情况,且在取得相同独居石浮选效果时,使用复合捕收剂的 OHA 消耗量大幅降低。

## 2.2 人工混合矿浮选试验

在复合捕收剂 OHA 用量  $1.8 \times 10^{-4}$  mol/L、OP 用量  $0.6 \times 10^{-4}$  mol/L, 单一捕收剂 OHA 用量  $2 \times 10^{-4}$  mol/L 的条件下, 考察了抑制剂水玻璃用量对微细粒独居石和萤石浮选分离效果的影响, 结果如图 6 所示。

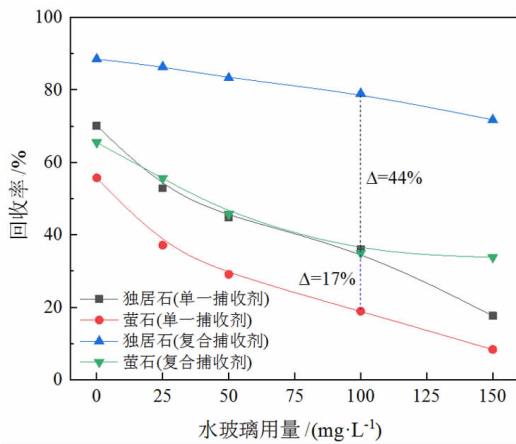


图 6 不同捕收剂条件下,水玻璃用量对微细粒独居石与萤石浮选分离效果的影响

Fig. 6 Effect of sodium silicate dosage on flotation separation of monazite and fluorite with different type of collectors

结果表明,随着抑制剂水玻璃用量的增加,微细粒独居石和萤石的回收率降低。当水玻璃剂用量为 100 mg/L 时, 使用复合捕收剂得到的浮选精矿中独居石回收率为 80%, 独居石和萤石回收率差值为 44%; 使用单一捕收剂得到的浮选精矿中独居石回收率为 36%,

独居石和萤石回收率差值为 17%。说明在使用单一抑制剂水玻璃时, 使用复合捕收剂可以明显提高微细粒独居石的回收率, 同时提高了独居石和萤石的浮选分离效果。

在复合捕收剂 OHA 用量  $1.8 \times 10^{-4}$  mol/L、OP 用量  $0.6 \times 10^{-4}$  mol/L、水玻璃用量 100 mg/L 的条件下, 考察了组合抑制剂中 EDTA 用量对独居石和萤石浮选分离效果的影响, 结果如图 7 所示。

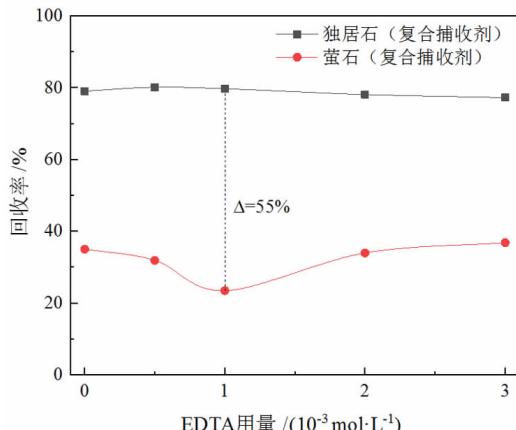


图 7 组合抑制剂中 EDTA 用量对独居石和萤石浮选分离效果的影响

Fig. 7 Effect of EDTA dosage in combination inhibitors on flotation separation of monazite and fluorite

结果表明,在使用复合捕收剂时,随着 EDTA 用量的增加,独居石的回收率稳定在 80%, 当 EDTA 用量为  $1 \times 10^{-3}$  mol/L 时, 萤石的回收率达到最低值 24.4%, 说明使用组合抑制剂时独居石和萤石的浮选分离效果优于使用单一抑制剂的情况。

## 2.3 XPS 分析

单独或联合使用 100 mg/L 的水玻璃、 $0.25 \times 10^{-3}$  mol/L 的  $\text{Ca}^{2+}$  离子和  $1 \times 10^{-3}$  mol/L 的 EDTA 对独居石进行处理, 通过 XPS 能谱分析法, 测试独居石表面元素浓度, 考察了组合抑制剂在独居石表面的作用机理, 结果如图 8 和表 1 所示。

由图 8a 和 8b 可知, 独居石与水玻璃作用后, 矿物表面在结合能 102.18 eV 处出现了  $\text{Si } 2\text{p}$  峰, 说明水玻璃在独居石表面发生了吸附反应; 经  $\text{Ca}^{2+}$  离子和水玻璃共同处理后, 如图 8c 所示, 结合能 102.18 eV 处,  $\text{Si } 2\text{p}$  峰强提高, 峰面积增大, 说明  $\text{Ca}^{2+}$  离子的存在提高了水玻璃在独居石表面的吸附量, 由此强化了水玻璃对独居石的抑制效果;  $\text{Ca}^{2+}$  离子、EDTA 和水玻璃共同处理的效果如图 8d 所示,  $\text{Si } 2\text{p}$  峰强及峰面积相对于未加 EDTA 时明显降低, 可知 EDTA 能够通过络合清洗独居石表面  $\text{Ca}^{2+}$  离子的方式, 减少水玻璃在独居石表面的吸附。

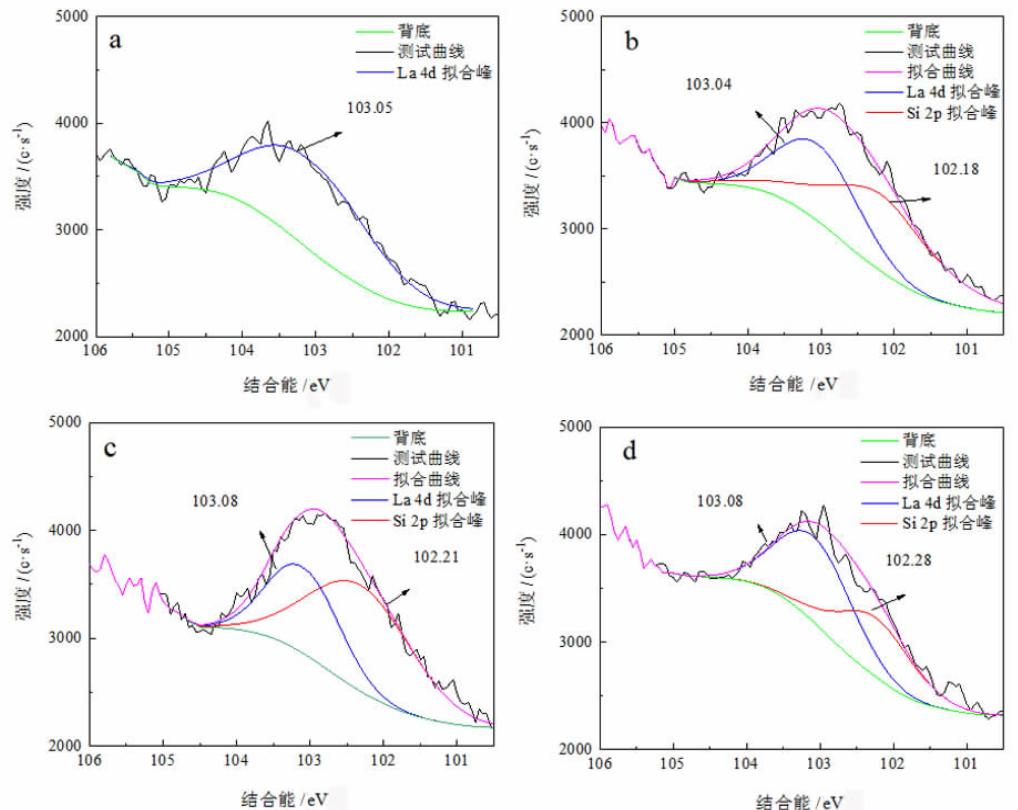
(a) 独居石; (b) 独居石 + 水玻璃; (c) 独居石 +  $\text{Ca}^{2+}$  + 水玻璃; (d) 独居石 +  $\text{Ca}^{2+}$  + EDTA + 水玻璃

图8 独居石处理前后表面的Si 2p XPS能谱

Fig. 8 Si 2p XPS spectra onto monazite surfaces before and after agent treatment

表1 经  $\text{Ca}^{2+}$ 、EDTA 及水玻璃单独或联合处理前后独居石表面相对原子浓度 /%Table 1 Atomic concentration for elements on monazite surfaces in the absence and presence of  $\text{Ca}^{2+}$ 、EDTA and sodium silicate individually or in combination

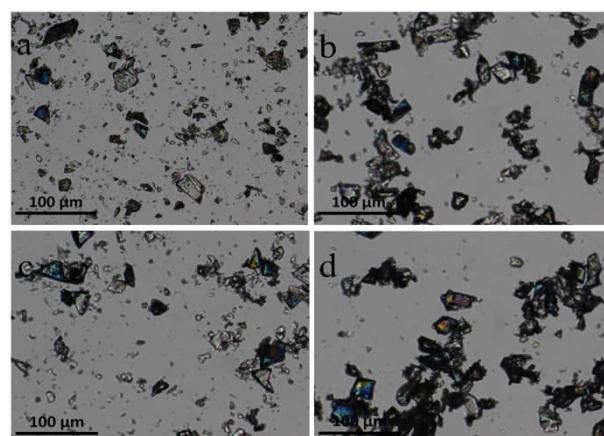
样品	相对原子浓度						
	Ce	La	C	O	P	Th	Ca
独居石	4.19	1.75	35.35	48.42	9.56	0.73	-
独居石 + 水玻璃	2.64	1.7	33.51	51.64	7.48	0.8	- 2.23
独居石 + $\text{Ca}^{2+}$ + 水玻璃	2.04	1.26	38	45.01	7.31	0.7	1.73 3.95
独居石 + $\text{Ca}^{2+}$ + EDTA + 水玻璃	2.38	1.2	34.59	52.48	7.44	0.86	- 1.05

经  $\text{Ca}^{2+}$ 、EDTA 和水玻璃单独或联合处理前后独居石表面的相对原子浓度如表1所示。经水玻璃处理后,独居石表面 Si 原子浓度为 2.23%;先后经  $\text{Ca}^{2+}$  和水玻璃共同处理后,独居石表面 Si 原子浓度为 3.95%,相对于仅经水玻璃单独处理, Si 原子浓度提高了 1.72 百分点,与此同时,在独居石表面出现了原子浓度为 1.73% 的 Ca,说明在独居石表面同时存在  $\text{Ca}^{2+}$  和水玻璃的吸附,且  $\text{Ca}^{2+}$  离子促进了水玻璃在独居石表面的吸附;先后经  $\text{Ca}^{2+}$ 、EDTA 和水玻璃处理后,独居石表面 Si 原子浓度为 1.05%,且无钙元素出现,相对于仅经  $\text{Ca}^{2+}$  和水玻璃共同处理, Si 原子浓度降低了 2.9 百分点, Ca 原子浓度降低了 1.73 百分点,说明

EDTA 通过络合清洗独居石表面的  $\text{Ca}^{2+}$  离子组分,有效地消除了  $\text{Ca}^{2+}$  离子对独居石浮选的影响。

### 2.3 显微聚团分析

单独或联合使用  $1.8 \times 10^{-4}$  mol/L 的 OHA 和  $0.6 \times 10^{-4}$  mol/L 的 OP 处理前后,微细粒独居石的疏水聚团现象如图9所示。



(a) 去离子水; (b) OHA; (c) OP; (d) OHA + OP

图9 经 OHA 和 OP 单独或联合处理前后独居石颗粒的聚团现象

Fig. 9 Optical microscope images of monazite particles aggregation before and after agent treatment

由图 9a 可知,未经药剂处理的微细粒独居石呈分散状态,说明该状态下的独居石颗粒表面疏水性能不足以使颗粒疏水聚团成明显的聚集体;由图 9b 可知,经 OHA 单独处理后,独居石颗粒出现了聚团现象,捕收剂 OHA 在独居石表面吸附后,使独居石表面疏水性提高而絮凝成较大的聚集体;由图 9c 可知,经 OP 处理前后,独居石颗粒无明显的絮凝现象,说明单独使用非离子表面活性剂 OP 不能提高独居石表面的疏水性;在图 9d 中可见,经 OHA 和 OP 联合处理后,独居石颗粒絮凝成更大的聚集体,且其聚集体尺寸明显大于仅经 OHA 处理的情况,说明 OP 与 OHA 共吸附在独居石表面,二者通过一定的协同作用强化独居石表面的疏水性,进而提高微细粒独居石颗粒的浮选效果,该结论与上文中复合捕收剂对微细粒独居石的浮选结果一致。

### 3 结论

(1) 当组合抑制剂中水玻璃用量 100 mg/L、EDTA 用量  $1 \times 10^{-3}$  mol/L, 复合捕收剂中 OHA 用量  $1.8 \times 10^{-4}$  mol/L、OP 用量  $0.6 \times 10^{-4}$  mol/L 时, 得到的浮选精矿中独居石的回收率为 80%, 萤石回收率为 24.4%; 在联合使用复合捕收剂和组合抑制剂时, 微细粒独居石与萤石浮选分离效果优于仅使用单一捕收剂或单一抑制剂的情况。

(2)  $\text{Ca}^{2+}$  离子可以提高水玻璃对独居石的抑制作用, 不利于独居石的浮选回收, EDTA 可以络合清除独居石表面的  $\text{Ca}^{2+}$  离子, 消除  $\text{Ca}^{2+}$  离子对独居石浮选的影响。

(3) 复合捕收剂中的 OP 与 OHA 在独居石表面发生协同吸附, 强化微细粒独居石表面的疏水性, 促使其疏水聚团成较大的聚集体, 进而提高其浮选效果。

### 参考文献:

- [1] 杨斌清, 张贤平. 世界稀土生产与消费结构分析 [J]. 稀土, 2014, 5 (1): 110–118.  
YANG B Q, ZHANG X P. Analysis of global rare earth production and consumption structure [J]. Chinese Rare Earths, 2014, 5 (1): 110 – 118.
- [2] BINNEMANS K, JONES P T, BLANPAIN B, et al. Recycling of rare earths: a critical review [J]. Journal of Cleaner Production, 2013, 51: 1 – 22.
- [3] JORDENS A, CHENG Y P, WATERS K E. A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals [J]. Minerals Engineering, 2013, 41: 97 – 114.
- [4] 郑强. 综合回收白云鄂博弱磁尾矿中铁, 稀土, 氟和磷的研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2017.  
ZHENG Q. Studies on comprehensive recovery of iron, rare earth, fluorine and phosphorus from Bayan Obo weakly magnetic tailings [D]. Shenyang: Northeastern University, 2017.
- [5] 程建忠, 候运炳, 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): 70 – 74.  
CHENG J Z, HOU Y B, CHE L P. Making rational multipurpose use of resources of RE in Bayan Obo deposit [J]. Chinese Rare Earths, 2007, 28(1): 70 – 74.
- [6] 王维维, 李二斗, 王其伟, 等. 白云鄂博微细粒稀土矿工艺矿物学及浮选实验研究 [J]. 矿产综合利用, 2021(5): 81 – 85.  
WANG W W, LI E D, WANG Q W, et al. Study on process mineralogy and flotation test of the Bayan Obo fine grained rare earth ore [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021 (5): 81 – 85.
- [7] ESPIRITU E, DA S G, AZIZI D, et al. Flotation behavior and electronic simulations of rare earth minerals in the presence of dolomite supernatant using sodium oleate collector [J]. Journal of Rare Earths, 2019, 37(1): 101 – 112.
- [8] 肖赫, 李梅, 李光柱, 等. 白云鄂博萤石矿脉带颗粒赋存研究 [J]. 中国稀土学报, 2021, 39(2): 310 – 316.  
XIAO H, LI M, LI G Z, et al. Occurrence of particles in Bayan Obo fluorite vein belt [J]. Journal of Chinese Rare Earths, 2021, 39(2): 310 – 316.
- [9] 车丽萍, 余永富. 我国稀土矿选矿生产现状及选矿技术发展 [J]. 稀土, 2006, 27(1): 95 – 102.  
CHE L P, YU Y F. Development progress and research connotation of green chemistry of extraction process of rare earth from weathering crust elution – deposited rare [J]. Chinese Rare Earths, 2006, 27(1): 95 – 102.
- [10] ZHANG W, HONAKER R Q. Flotation of monazite in the presence of calcite part II: enhanced separation performance using sodium silicate and EDTA [J]. Minerals Engineering, 2018.
- [11] ZHANG C, GAO Z, HU Y, et al. The effect of polyacrylic acid on the surface properties of calcite and fluorite aiming at their selective flotation [J]. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 2018, 54(3): 868 – 877.
- [12] LI H, LIU M, LIU Q. The effect of non-polar oil on fine hematite flocculation and flotation using sodium oleate or hydroxamic acids as a collector [J]. Minerals Engineering, 2018, 119: 105 – 115.
- [13] LIU A, FAN M Q, FAN P P. Interaction mechanism of miscible DDA – Kerosene and fine quartz and its effect on the reverse flotation of magnetic separation concentrate [J]. Minerals Engineering, 2014, 65: 41 – 50.
- [14] SIS H, CHANDER S. Improving froth characteristics and flotation recovery of phosphate ores with nonionic surfactants [J]. Minerals Engineering, 2003, 16(7): 587 – 595.
- [15] CAO Z, CHENG Z, WANG J, et al. Synergistic depression mechanism of  $\text{Ca}^{2+}$  ions and sodium silicate on bastnaesite flotation [J]. Journal of Rare Earths, 2022, 40(6): 988 – 995.
- [16] 王介良, 曹钊, 李解, 等. 包钢稀土选矿厂稀土浮选药剂优化 [J]. 金属矿山, 2013(11): 74 – 80.  
WANG J L, CAO Z, LI J, et al. Optimization of floatation reagents for rare earth ore in dressing plant of Bayan Obo rare earth ore [J]. Metal Mine, 2013(11): 74 – 80.
- [17] CAO Z, CAO Y, QU Q, et al. Separation of bastnasite from fluorite using ethylenediaminetetraacetic acid as depressant [J]. Minerals Engineering, 2019, 134: 134 – 141.
- [18] 王介良, 迈倩琳, 程泽宇, 等. 水玻璃和 EDTA 对氟碳铈矿与萤石浮选分离作用对比试验研究 [J]. 有色金属(选矿部分), 2021(6): 181 – 188.  
WANG J L, MAI Q L, CHENG Z Y, et al. Experimental study on the effect of water glass and EDTA on the flotation separation of bastnasite and fluorite [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2021 (6): 181 – 188.

# Study on Mechanism of Composite Collectors and Combined Inhibitors in Flotation Separation Experiments of Micro – fine Monaziteand Fluorite

WU Xu<sup>1,2,3</sup>, ZHANG Yanqing<sup>4</sup>, CAO Zhao<sup>1,2,3</sup>

1. School of Mining and Coal Engineering, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, Inner Mongolia, China;

2. Inner Mongolia KeyLaboratory of Mining Engineering, Baotou 014010, Inner Mongolia, China;

3. Collaborative Innovation Center of Integrated Exploitation of Bayan Obo Multi – Metal Resources, Baotou 014010, Inner Mongolia, China;

4. Baotou Steel Group BaoshanMiningCompany, Baotou 014010, Inner Mongolia, China

**Abstract:** To improve the flotation separation of micro – fine ( $-15 \mu\text{m}$ ) monazite and fluorite, the flotation test, XPS test, and microaggregation analysis were used to investigate the application effect and mechanism of the combined inhibitors sodium silicate + ethylenediamine tetraacetic acid (EDTA) and composite collectors octyl hydroxamic acid (OHA) + octylphenol ethoxylate (OP) in flotation tests. The results showed that employing the combined inhibitors and composite collectors for the artificial mixed ores of  $-15 \mu\text{m}$  monazite and fluorite with a mass ratio of 1 : 1, a flotation concentrate with a recovery of 80% monazite and 24.4% fluorite was obtained. Furthermore, as compared to results obtained with only a single inhibitor or collector, both the flotation recovery of monazite and the flotation separation of monazite from fluorite were significantly improved. Additionally, EDTA was able to complex and remove  $\text{Ca}^{2+}$  ions from the surface of monazite, as well as facilitate the selective inhibition of fluorite by inhibitors. OP and OHA could synergistically adsorb on monazite surface, promoting hydrophobic agglomeration of micro – fine monazite and thereby improving the flotation recovery of monazite.

**Keywords:** combined inhibitors; composite collectors; hydrophobic agglomeration; monazite; fluorite; micro – fine particle; rare earth

引用格式:吴旭,张艳清,曹钊.复合捕收剂与组合抑制剂对微细粒独居石与萤石浮选分离的作用机理研究[J].矿产保护与利用,2022,42(3):1–7.

WU Xu, ZHANG Yanqing, CAO Zhao. Study on mechanism of composite collectors and combined inhibitors in flotation separation experiments of micro – fine monaziteand fluorite[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022, 42(3): 1–7.

投稿网址:<http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E – mail : kcbh@chinajournal.net.cn