

聚环氧琥珀酸在氟碳铈矿与萤石浮选分离中的选择性抑制作用机理研究

郭春雷¹, 刘婷², 刘程宏¹, 王维维¹, 笪宗扬¹

1. 白云鄂博稀土资源研究与综合利用全国重点实验室, 内蒙古 包头 014060;
2. 鞍钢集团矿业设计研究院有限公司, 辽宁 鞍山 114001

中图分类号: TD923+.14; TD955 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2025)03-0025-10
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2025.03.003

摘要 稀土浮选中氟碳铈矿与萤石因表面化学性质相似而导致分离较为困难。以聚环氧琥珀酸 [PESA, $(C_4H_4O_5)_n$] 为选择性抑制剂, 通过单矿物和实际矿石(白云鄂博磁选铁尾矿)浮选实验考察了其对于氟碳铈矿和萤石可浮性的影响, 并采用 Zeta 电位、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、X 射线光电子能谱(XPS)等分析了其作用机理。浮选实验结果表明: 在单矿物浮选条件下, 以油酸钠(NaOL)为捕收剂, 氟碳铈矿和萤石的回收率均在 90% 以上; 采用 40 mg/L PESA 为抑制剂时, 氟碳铈矿的回收率为 98.65%, 而萤石的回收率几乎降至零。在实际矿石浮选时, 以 P8 为捕收剂、水玻璃和 PESA 为抑制剂、2#油为起泡剂, 获得了 REO、CaO 含量分别为 57.27%、4.50%, REO 回收率为 52.10% 的稀土精矿; 与未添加 PESA 相比, 稀土精矿中 REO 含量提高了 1.92 个百分点, 而 CaO 含量则降低了 5.48 个百分点。机理分析结果表明: 添加 PESA 后, 氟碳铈矿的 Zeta 电位发生了负移, 但红外吸收峰及表面原子的结合能偏移不显著, 其在氟碳铈矿表面的吸附主要是物理吸附, 化学吸附较弱, NaOL 仍然可吸附到氟碳铈矿表面, 使其保持良好的可浮性; 而萤石的 Zeta 电位、红外吸收峰及表面原子的结合能均发生了明显的偏移, 其在萤石表面的吸附作用存在化学键合作用, 阻碍了 NaOL 在萤石表面的吸附, 使其可浮性显著降低。该研究为氟碳铈矿与萤石的高效浮选分离提供了新的药剂制度参考。

关键词 聚环氧琥珀酸; 抑制剂; 氟碳铈矿; 萤石; 浮选

引言

稀土(RE)元素包括钇(Y)、钪(Sc)和镧系元素, 可分为轻稀土和重稀土。由于其在光、电、磁等方面的独特性质, 稀土元素在高科技材料中应用广泛^[1]。随着新能源、人工智能等高新技术的不断发展, 对稀土元素的需求正在增加^[2]。我国稀土资源储量约 4 400 万 t, 占全球储量的 38%, 主要分布在内蒙古、山东、江西、四川等地^[3]。白云鄂博矿是我国最大的稀土矿, 该矿床中稀土矿物主要为氟碳铈矿 $[(Ce, La)CO_3F]$ 和独居石 $[(Ce, La)PO_4]$, 而脉石矿物主要为萤石(CaF_2)、白云石、硅酸盐等。由于稀土矿物的嵌布粒度较细, 且与其他矿物的共生关系复杂, 因此主要采用浮选的方法实现与其他矿物的分离。

然而, 由于萤石和氟碳铈矿的密切共生以及相似的表面化学特性, 常用的捕收剂(羧酸类、脂肪酸类)会同时吸附在这两种矿物表面, 造成无法有效分离, 故必须与高选择性的抑制剂配合使用^[4]。在浮选氟碳铈矿时, 萤石的抑制剂可分为无机抑制剂和有机抑制剂两类。最常见的无机抑制剂包括硅酸钠、氟硅酸钠、氟化钠等^[5], 其可显著降低萤石的表面疏水性, 从而强烈抑制萤石; 然而, 这些抑制剂均存在选择性差的问题, 当用量稍大时对氟碳铈矿也有强烈的抑制作用。Lin 等^[6]使用异羟肟酸 H_{205} 作为捕收剂, 硅酸钠作为萤石抑制剂, 虽然萤石回收率降至 20% 以下, 但氟碳铈矿回收率也降低至约 40%。而有机抑制剂在萤石和氟碳铈矿的分离中具有明显的选择性优势, 主要有草酸、乙二胺四乙酸(EDTA)、柠檬酸等。Cao 等^[7]使用抑制剂

收稿日期: 2025-02-07

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFC2905300); 内蒙古自治区自然科学基金项目(2023LHMS05050)

通信作者: 郭春雷(1988—), 男, 山西晋城人, 硕士, 高级工程师, 研究方向为白云鄂博矿资源综合利用, E-mail: regcl@brice.com。

EDTA 对萤石和氟碳铈矿的浮选分离进行了实验。当用量为 4.67 kg/t 时, 萤石的回收率小于 5%, 几乎完全被抑制, 而氟碳铈矿的回收率超过 85%。但是存在药剂用量大和成本高等问题, 也会对环境产生不利影响。随着人们环保认知水平的提高, 开发高效、环境友好型的抑制剂变得尤为重要。

聚环氧琥珀酸 $[(C_4H_4O_3)_n]$ 是一种环保型阻垢剂, 其特征是无氮、无磷和可生物降解。由于 PESA 分子中羧基官能团可与 Ca^{2+} 螯合, 抑制方解石等晶体的生长, 故它已被广泛应用于循环水系统中, 以除去一些金属离子, 如 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} ^[8]。已有学者将其应用于选矿领域中, 如在磷矿和菱锌矿浮选时, PESA 也是一种有效的方解石抑制剂^[9-10]。然而, 在稀土浮选中有关 PESA 的应用研究则较少。

本文以聚环氧琥珀酸为抑制剂、油酸钠 $(C_{17}H_{33}O_2Na)$ 为捕收剂, 研究了其对氟碳铈矿和萤石浮选分离的影响, 并验证了其在实际矿物浮选中的效果; 然后借助 Zeta 电位、FTIR 和 XPS 等表征手段, 探究了萤石和氟碳铈矿与 PESA 相互作用的机制。通过本研究可为稀土浮选中选择性抑制剂的应用提供参考, 以构建稀土和萤石有效分离的药剂制度, 为高品质稀土精矿的浮选提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料和试剂

本研究中所用的氟碳铈矿单矿物取自山东微山稀土矿, 萤石单矿物取自内蒙古白云鄂博矿。手工挑选的原矿经破碎、磨矿后, 通过高梯度强磁选机、摇床抛除脉石矿物, 最后经磁力分离仪进行提纯。单矿物的化学多元素分析结果见表 1~表 3,

表 1 氟碳铈矿样品的化学多元素分析结果 /%

Table 1 Multi-element chemical analysis of bastnaesite sample

化学成分	REO	CaO	F	TFe	Al ₂ O ₃
含量	70.94	2.30	7.77	0.26	<0.05

表 2 氟碳铈矿样品的配分分析结果 /%

Table 2 Distribution analysis of rare earth elements in bastnaesite ore samples

稀土配分	REO	Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	CeO ₂	Pr ₆ O ₁₁	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃
含量	70.94	0.18	31.40	48.95	4.51	13.13	1.14	0.22
稀土配分	Gd ₂ O ₃	Tb ₄ O ₇	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃
含量	0.42	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10

表 3 萤石样品的化学多元素分析 /%

Table 3 Multi-element chemical analysis of fluorite sample

化学成分	F	CaO	BaO	REO	TFe	MgO
含量	46.45	68.25	0.98	1.51	0.19	<0.10

XRD 物相分析结果见图 1。由表 3 和图 1 可见, 氟碳铈矿样品中含有少量的氟碳钙铈矿, 萤石矿物中含有少量的稀土矿物。将获得的单矿物样品进行磨碎和筛分, 粒级为 $-74+38\ \mu m$ 的样品用于单矿物浮选实验, $-5\ \mu m$ 的样品用于 Zeta 电位、FTIR 和 XPS 测试。实际矿石实验样品取自白云鄂博磁选铁尾矿, 化学多元素分析结果见表 4, 主要矿物的含量见表 5。

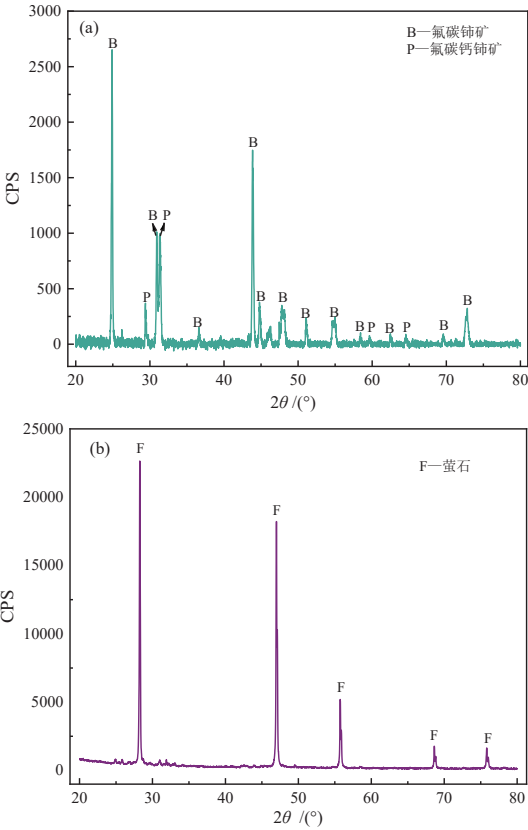


图 1 氟碳铈矿(a)和萤石(b)样品的 XRD 谱

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

单矿物实验所用的捕收剂为油酸钠(NaOL), pH 调整剂为氢氧化钠(NaOH)和盐酸(HCl), Zeta 电位测定背景电解质为氯化钠(NaCl), 以上药剂均为分析纯, 购自阿拉丁试剂有限公司(中国); 抑制剂为聚环氧琥珀酸钠(PESA), 工业品, 购自山东泰和科技股份有限公司, 质量浓度为 40%。整个实验过程用水均为纯水(电阻率为 $18.25\ M\Omega\cdot cm$)。

实际矿样实验所用的捕收剂为 P8(包钢钢联股

表 4 铁尾矿样品的化学多元素分析结果 /%

Table 4 Multi-element chemical analysis of iron beneficiation tailings sample

化学 成分	REO	TFe	CaO	BaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	F	MgO	Nb ₂ O ₅
含量	9.34	9.78	25.26	4.50	14.52	0.83	3.40	16.15	3.44	0.13

表 5 铁尾矿样品中主要矿物的含量 /%

Table 5 Content of major minerals in iron tailings sample

矿物	氟碳 铈矿	独居石	萤石	辉石	石英	云母	黄铁矿
含量	6.93	3.81	26.37	12.87	6.16	6.06	1.47
矿物	长石	闪石	磁铁矿	磷灰石	重晶石	白云石	方解石
含量	2.19	6.17	2.66	4.63	4.68	7.65	3.41

份有限公司白云选矿分公司采用的羟肟酸类捕收剂),工业品,购自内蒙古包钢稀土林峰科技有限公司,使用时与 NaOH 按固体质量 1 : 10 进行配制;抑制剂和起泡剂分别为水玻璃(GW)(模数为 2.4)和 2[#]油,工业品,取自包钢钢联股份有限公司白云选矿分公司;整个实验过程用水均为自来水。

1.2 方法

1.2.1 单矿物浮选实验

采用 XFGC_{II}型挂槽浮选机(吉林探矿机械厂)进行浮选实验,浮选槽容积为 40 mL,转速为 1 992 r/min。浮选时,每次称取 2 g 单矿物样品放入槽中,加入 40 mL 纯水,搅拌 3 min 后,加入一定浓度的抑制剂并搅拌 3 min,调节至所需 pH 值,然后依次加入一定浓度的捕收剂和起泡剂,分别搅拌 3 min,最后通入空气,刮泡浮选 3 min,收集精矿和尾矿,分别过滤、烘干和称量,按式(1)计算精矿的回收率。为保证实验结果的可信度,所有实验重复 3 次。

$$\varepsilon = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \times 100\%$$
 (1)

式中,ε为精矿的回收率,%; m₁为精矿的质量,g; m₂为尾矿的质量,g。

1.2.2 实际矿石浮选实验

采用 XFD_{IV}型单槽浮选机(吉林探矿机械厂)进行实际矿石浮选实验,浮选槽容积为 1.5 L,转速为 1 992 r/min。浮选时,矿浆质量浓度为 55%,温度为 60 ℃。其他步骤与单矿物浮选相同,药剂制度和实验流程如图 2 所示,回收率按式(2)计算:

$$\varepsilon = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \times \frac{\beta}{\alpha} \times 100\%$$
 (2)

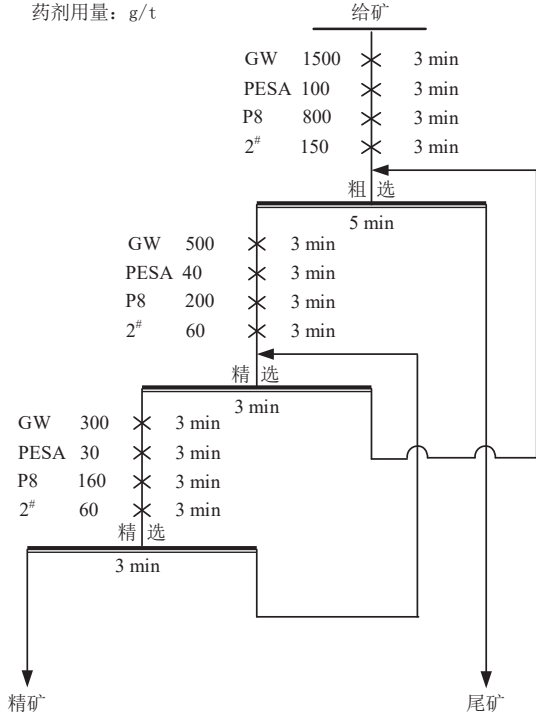


图2 实际矿石浮选的工艺流程

Fig. 2 Flow chart of the flotation of the actual ores

式中,ε为精矿的回收率,%; m₁为精矿的质量,g; m₂为尾矿的质量,g; β为精矿的品位,%; α为原矿的品位,%。

1.2.3 Zeta 电位测试

采用 Nano ZS90 电位仪(英国马尔文公司)测量单矿物的 Zeta 电位。测定时,将 50 mg 单矿物样品置于 50 mL 1×10⁻³ mol/L NaCl 溶液中,并进行超声分散;采用与单矿物浮选实验相同的步骤进行调节,然后将悬浮液沉降 10 min,收集上清液在相同条件下重复测量 3 次,标准偏差值小于 2.0%。

1.2.4 FTIR 测试

采用 Nicolet iS 5 型红外光谱仪(美国赛默飞公司)进行 FTIR 测试。样品制备时,将 2 g 单矿物样品和 40 mL 纯水放入浮选槽中,在浮选机上混合搅拌,加药顺序和间隔时间与单矿物浮选实验一致;然后,将获得的样品过滤并洗涤 3 次,以除去未吸附及物理吸附的残留药剂,并在 50 ℃ 以下的真空干燥箱内烘干 12 h;最后,采用 KBr 压片法进行 FTIR 测量。

1.2.5 XPS 测试

采用 ESCALAB 250 型能谱仪(美国赛默飞公司)进行 XPS 测试,溅射源为 150 W 的 Al Kα X 射

线(1486.60 eV), 分析室真空度为 5.5×10^{-6} Pa。样品制备步骤与 FTIR 测试相同, 测试结果以标准碳峰 C1s(结合能为 284.80 eV)对所有元素的结合能进行校正, 并用 Thermo Advantage 软件对数据进行分析。

2 实验结果与讨论

2.1 单矿物浮选

溶液的 pH 值对矿物表面电性、药剂解离、捕收剂在固液界面的吸附等具有显著影响。固定捕收剂 NaOL 浓度为 0.25 mmol/L, pH 对氟碳铈矿和萤石可浮性的影响如图 3 所示。

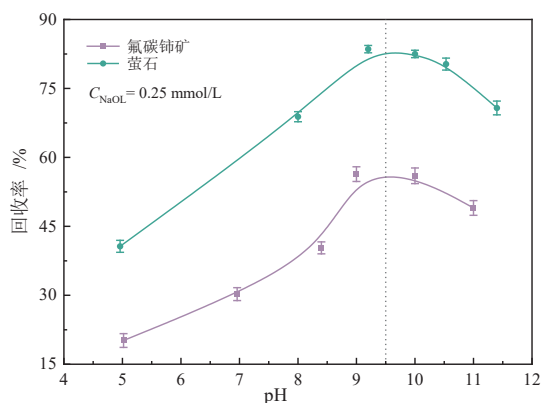


图3 pH对氟碳铈矿和萤石可浮性的影响
Fig. 3 Effect of pH on the floatability of bastnaesite and fluorite

由图 3 可知, 随着 pH 的提高, 氟碳铈矿和萤石的回收率逐渐上升, 当 pH 值提高至约 9.5 时, 回收率达到最大值; 之后, 再提高 pH 值, 回收率呈下降趋势。这是由于 pH 的升高, NaOL 在溶液中的电离度增大, 与矿物产生吸附作用的电离组分含量提高; 而当 pH 大于 9.5 时, 溶液中 OH 将与 NaOL 组分产生竞争吸附^[11-12]。因此, 后续实验的 pH 值均选为 9.5。在实验的 pH 范围内, 萤石回收率显著高于氟碳铈矿, 这表明萤石矿物的可浮性优于氟碳铈矿。

在 pH=9.5 的条件下, 考察 NaOL 用量对氟碳铈矿和萤石可浮性的影响, 结果如图 4 所示。由图 4 可知, 随着溶液中 NaOL 浓度的增加, 氟碳铈矿和萤石的回收率均逐渐提高; 当 NaOL 浓度在 0.875~1.0 mmol/L 时, 两者的回收率均保持在 90% 以上基本不变。因此, 后续实验选用 NaOL 浓度为 0.875 mmol/L。回收率增加的原因是: 随着 NaOL 浓度的增加, 溶液中油酸根离子及离子-离子二聚体等组分含量上升, 其在氟碳铈矿和萤石矿物表面的吸附量增大。同时, 结合图 3 和图 4 结果,

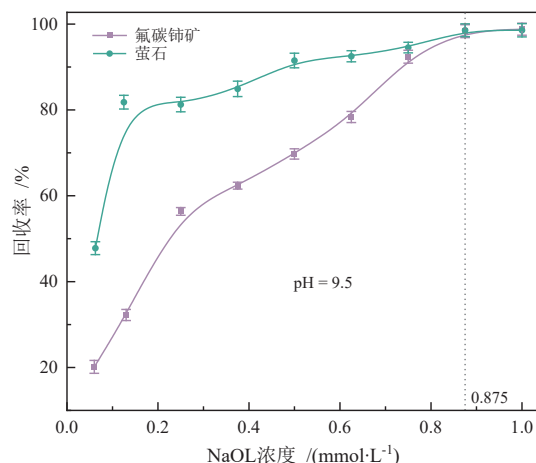


图4 NaOL用量对氟碳铈矿和萤石可浮性的影响
Fig. 4 Effect of NaOL dosage on the floatability of bastnaesite and fluorite

在捕收剂为 NaOL 的浮选体系中, 萤石作为脉石矿物时, 必须采用合适的抑制剂, 才能实现氟碳铈矿的优先浮选。

在 NaOL 浓度为 0.875 mmol/L、pH=9.5 的条件下, 考察了 PESA 用量对氟碳铈矿和萤石可浮性的影响, 结果如图 5 所示。由图 5 可知, 随着 PESA 用量的增加, 氟碳铈矿的回收率基本保持不变, 而萤石的回收率急剧下降; 只有 PESA 用量大于 40 mg/L 时, 氟碳铈矿的回收率才略有下降; 当 PESA 用量 40 mg/L 时, 氟碳铈矿和萤石的回收率分别为 98.65%、0%, 差距显著。这表明在单矿物浮选条件下, PESA 对萤石产生明显的抑制作用, 可作为氟碳铈矿与萤石分离的潜在选择性抑制剂。

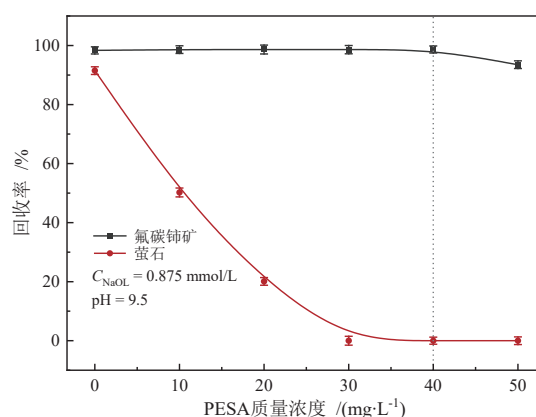


图5 PESA用量对氟碳铈矿和萤石可浮性的影响
Fig. 5 Effect of PESA dosage on the floatability of bastnaesite and fluorite

2.2 实际矿样浮选

在 GW 用量 1500 g/t、P8 用量 800 g/t、2#油用量 150 g/t 的粗选条件下, 考察 PESA 在实际矿石浮

选中的选择性抑制效果,采用的工艺流程如图 2 所示,结果如表 6 所示。

表 6 铁尾矿浮选实验结果
Table 6 Flotation test results for iron tailings

产品名称	抑制剂	产率	品位		回收率	
			REO	CaO	REO	CaO
稀土精矿	添加 PESA	8.49	57.27	4.50	52.10	1.51
	未添加 PESA	8.86	55.35	9.98	52.50	3.50
尾矿	添加 PESA	91.51	4.89	27.19	47.90	98.49
	未添加 PESA	91.14	4.87	26.75	47.50	96.50
给矿		100.00	9.34	25.26	100.00	100.00

对于铁尾矿,杂质含量高的元素为 CaO、F、SiO₂ 和 TFe(见表 3),主要来源于萤石、白云石、辉石、闪石、长石等脉石矿物(见表 4)。由表 6 可知,未添加 PESA 作抑制剂时,稀土精矿 REO 含量为 55.35%,CaO 含量高达 9.98%;当添加 PESA 为抑制剂时,稀土精矿 REO 含量提高了 1.92 百分点,CaO 含量降低了 5.48 百分点;但是添加 PESA 与未添加时,稀土精矿 REO 的回收率相近。这证明,在稀土浮选中 PESA 抑制萤石等脉石矿物具有显著效果。

2.3 选择性抑制机理研究

2.3.1 Zeta 电位分析

矿物表面 Zeta 电位的变化可有效表征浮选药剂的吸附作用,如抑制剂在矿物表面的吸附可能改变其等电点和电位分布^[13-14]。不同药剂条件下,pH 对氟碳铈矿 Zeta 电位的影响如图 6 所示。由图 6 可知,随着 pH 值的增大,氟碳铈矿在纯水中的 Zeta 电位逐渐降低,等电点约为 9.2,这与 Marion 等^[15] 研究结果一致。当添加 NaOL 后,氟碳铈矿的 Zeta 电位产生明显的负移,且在实验所测试的整个 pH 范围内未检测到等电点,这表明 NaOL 在氟碳铈矿表面发生了特性吸附^[16];当 pH 值在 9.0~12.0 时,Zeta 电位偏移量有所减小,可能是强碱性条件下,溶液中 Na⁺、OH⁻ 离子强度增加压缩了双电层,并且与 NaOL 组分在矿物表面产生了竞争性吸附^[17]。当添加 PESA 后,随着 pH 值的增加,氟碳铈矿的 Zeta 电位也偏移至负值,在所研究的整个 pH 范围内未发现等电点,这说明 PESA 在氟碳铈矿表面发生了特性吸附。但是,与添加 NaOL 相比,在 pH 值为 6~10.5 范围内,Zeta 电位偏移量较小。当先添加 PESA 然后再添加 NaOL 时,氟碳铈矿的 Zeta 电位变化趋势与单独添加 NaOL 时一致,但偏移量更大,

且最大偏移量时的 pH 值由 9.0 降至 7.5;与单独添加 PESA 时相比,Zeta 电位偏移量也较大。结合浮选实验结果,这说明,虽然 PESA 优先添加时可在氟碳铈矿表面吸附,但对后续 NaOL 的继续吸附影响较小,氟碳铈矿表面仍然可吸附 NaOL 组分,使其具有良好的可浮性。朱奥妮等^[18] 研究抑制剂 2-膦酸基-1,2,4-三羧酸丁烷(PBTCA)对菱镁矿和白云石浮选分离影响时也得出了相似的结论。

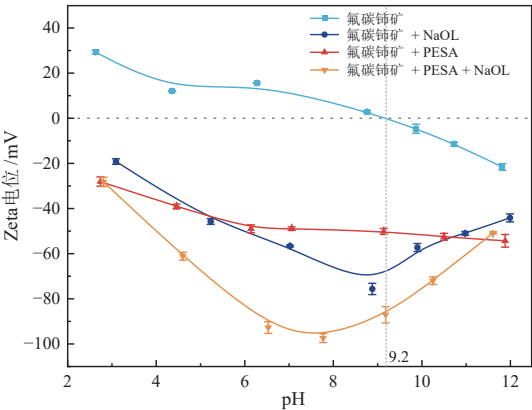


图6 pH 值对氟碳铈矿 Zeta 电位的影响
Fig. 6 Effect of pH on the zeta potential of bastnaesite

不同药剂条件下,pH 对萤石 Zeta 电位的影响如图 7 所示。由图 7 可知,随着 pH 值的提高,萤石的 Zeta 电位由正变负,等电点约为 8.4,符合公开文献中萤石的零点电范围(6.2~10.6)^[19-20],差异在于萤石单矿物晶体中元素类质同象取代及 Zeta 电位测试样品制备、测试方法的不同所致。当添加 NaOL 后,萤石的 Zeta 电位显著地偏移至负值,且在所研究的整个 pH 值范围内,未检测到等电点,这表明 NaOL 在萤石的发生特性吸附^[16]。当添加 PESA 后,萤石的 Zeta 电位也产生了明显的负移,且同样未发现等电点,这表明 PESA 在萤石表面发生了特性吸附。当 pH 值为 9.5 时,纯水中萤石表面

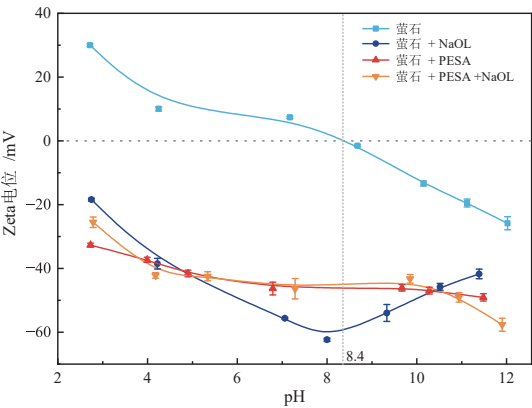


图7 pH 值对萤石 Zeta 电位的影响
Fig. 7 Effect of pH on the zeta potential of fluorite

Zeta 电位约为 -8.0 mV, 添加 PESA 后, 偏移至约 -44.0 mV; 由于萤石表面与 PESA 组分间存在静电斥力作用, 故在特性吸附中必然存在着化学吸附。当优先添加 PESA 后再添加 NaOL 时, 萤石的 Zeta 电位变化趋势与单独添加 PESA 时基本一致, 结合浮选实验的结果, 说明 PESA 优先添加时, 其吸附在萤石表面, 严重阻碍了后续 NaOL 的吸附, 导致萤石表面具有强烈的亲水性, 故回收率急剧下降。

2.3.2 FTIR 分析

为揭示 PESA 在萤石和氟碳铈矿表面的吸附类型等状况, 氟碳铈矿经 PESA 处理前后的 FTIR 谱如图 8 所示。由图 8 可知, PESA 的特征峰主要由 4 个吸收峰组成, 1076 cm^{-1} 和 1599 cm^{-1} 处特征峰是由 PESA 分子中 C-O-C 基团和羧基的 C=O 基团的伸缩振动引起的; 3350 cm^{-1} 和 1386 cm^{-1} 处特征峰源自于 PESA 分子中 -OH 基团的拉伸振动^[21-22]。而氟碳铈矿的特征吸收峰均是由 CO_3^{2-} 基团的伸缩和弯曲振动引起的^[23]。经 PESA 处理后, 氟碳铈矿的特征吸收峰偏移不明显。结合 Zeta 电位分析结果可以看出, PESA 在氟碳铈矿表面的吸附可能主要是物理吸附, 化学吸附较弱。

图 9 为萤石经 PESA 处理前后的 FTIR 谱。由图 9 可知, 萤石的特征吸附峰位于 1031 cm^{-1} 处; 经 PESA 处理后, 萤石的 FTIR 谱在 3384 cm^{-1} 、 2948 cm^{-1} 、 1609 cm^{-1} 和 1408 cm^{-1} 处出现了新的吸附峰, 这表明 PESA 在萤石表面发生了吸附; 位于 3384 cm^{-1} 和 2948 cm^{-1} 处的峰源自于 -OH 和 $-\text{CH}_2-$ 基团的伸缩振动^[24], 1609 cm^{-1} 和 1408 cm^{-1} 处的峰归属于 -COO- 基团的伸缩振动峰; 与 PESA 的 FTIR 图相比, -OH 和 -COO- 基团的伸缩振动峰分别偏移了 34 cm^{-1} 、 10 cm^{-1} 和 22 cm^{-1} , 证明 PESA 在萤石表

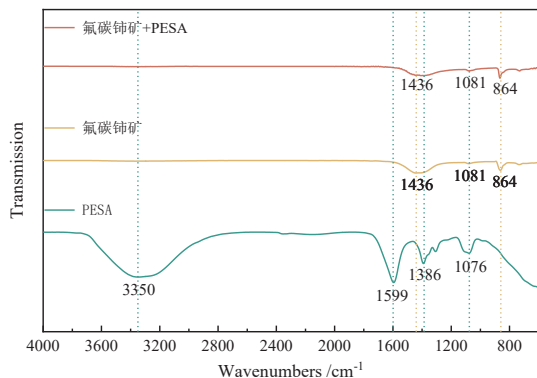


图8 氟碳铈矿经 PESA 处理前后的 FTIR 结果
Fig. 8 FTIR spectra of bastnaesite before and after PESA treatment

面的吸附作用存在着化学吸附, 结合 Zeta 电位和浮选实验结果, 正是 PESA 在萤石表面这种比较强的化学吸附作用力才阻碍了后续捕收剂 NaOL 的吸附, 导致了回收率的下降。

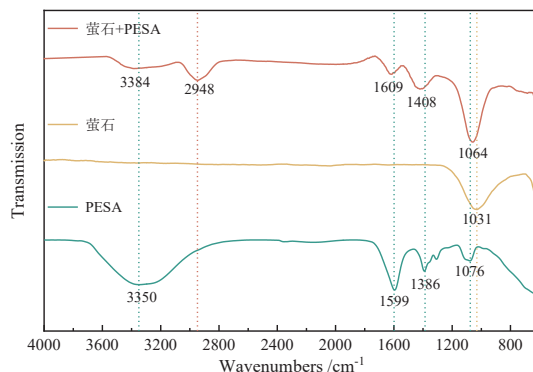


图9 萤石经 PESA 处理前后的 FTIR 结果
Fig. 9 FTIR spectra of fluorite before and after PESA treatment

2.3.3 XPS 分析

XPS 图谱能够反映样品表面元素的化学态信息, 当与原子相结合的元素种类、数量或化学价态不同时, 其内壳层电子结合能会发生变化, 表现为谱峰的位移。图 10 为氟碳铈矿经 PESA 处理前后的 XPS 精细谱。由图 10 可知, PESA 处理前, 氟碳铈矿的 C 1s 峰结合能位于 289.56 eV 处, 而环境中不可避免碳污染, C-C、C-O-C 组分峰结合能分别位于 284.80 eV 、 286.70 eV 处^[21]; 氟碳铈矿的 O 1s 峰结合能位于 531.78 eV 处, 而结合能为 529.48 eV 、 533.60 eV 处的峰分别归属于 Ce-O、C-O 组分^[25]; 而氟碳铈矿的 Ce 3d 峰由 2 组自旋多重分裂峰组成, 分别位于结合能 883.01 eV 和 901.34 eV 、 886.67 eV 和 905.10 eV 处^[26]。PESA 处理后, 氟碳铈矿的 C 1s、O 1s 和 Ce 3d 组分峰结合能位移变化不显著 (小于 0.2 eV)。这证明, PESA 在氟碳铈矿表面的吸附主要是物理吸附, 引起原子化学环境的变化不大, 这与单矿物浮选实验、Zeta 电位和 FTIR 分析结果相一致。

图 11 为萤石经 PESA 处理前后的 XPS 精细谱。由图 11 可知, PESA 处理前, 结合能位于 284.80 eV 、 286.89 eV 和 288.99 eV 处的萤石 C 1s 峰, 分别归属于 C-C、C-O-C 和 O-C=O 组分^[21]; 而萤石的 O 1s 组分峰是由不可避免的氧 C=O/O-H、C-O、O-Ca 组分污染所致, 分别位于结合能为 531.55 eV 、 530.35 eV 、 533.05 eV 处^[27]; 萤石的 Ca 2p 峰由 2 组轨道-自旋分裂峰组成, 分别位于结合能为 347.97 eV

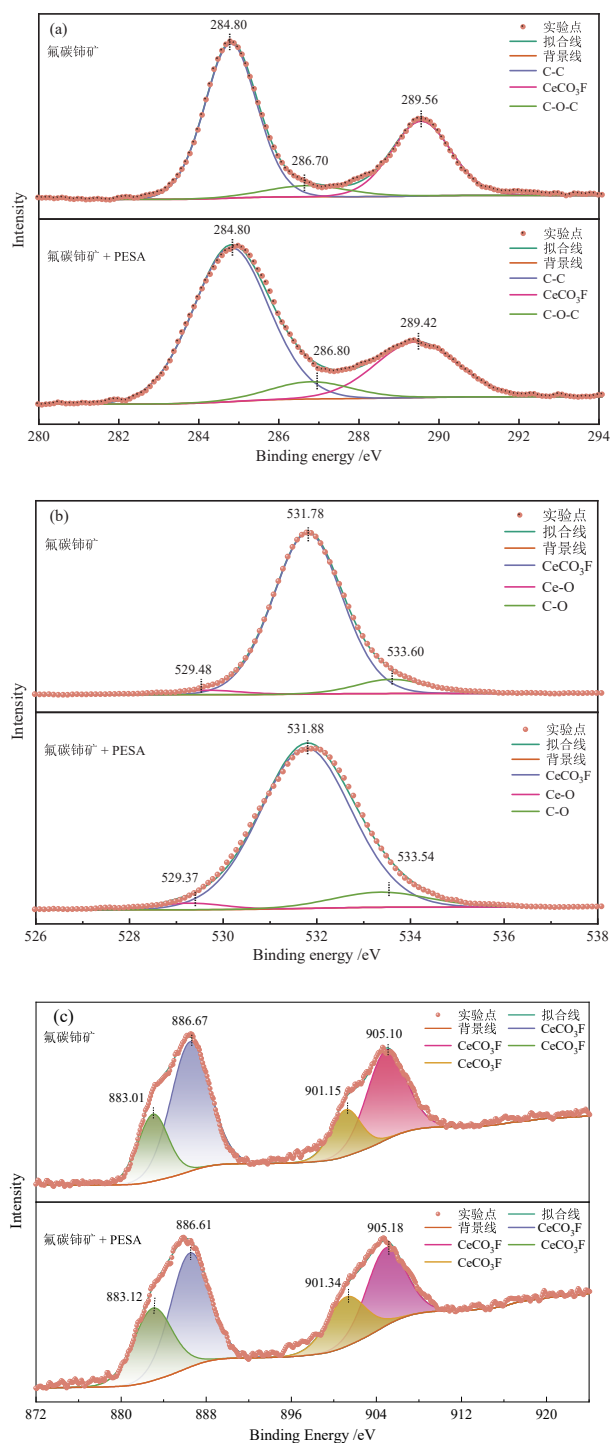


图10 氟碳铈矿经 PESA 处理前后的 C 1s(a)、O 1s(b) 和 Ce 3d(c) XPS 精细谱

Fig. 10 XPS fine spectra of C 1s (a), O 1s (b) and Ce 3d (c) of bastnaesite before and after PESA treatment

和 351.50 eV、345.59 eV 和 348.89 eV 处^[28-29]。PESA 处理后, 萤石的 C 1s 组分 C-O-C 和 O-C=O 峰结合能分别偏移了 0.23 eV 和 0.20 eV; O 1s 组分 C=O/O-H、C-O、O-Ca 峰结合能分别偏移了 0.26 eV、0.34 eV、0.40 eV; 而 Ca 2p 组分 Ca-O 峰结合能分别偏移了 0.79 eV 和 0.70 eV。这证明, 萤石表面的

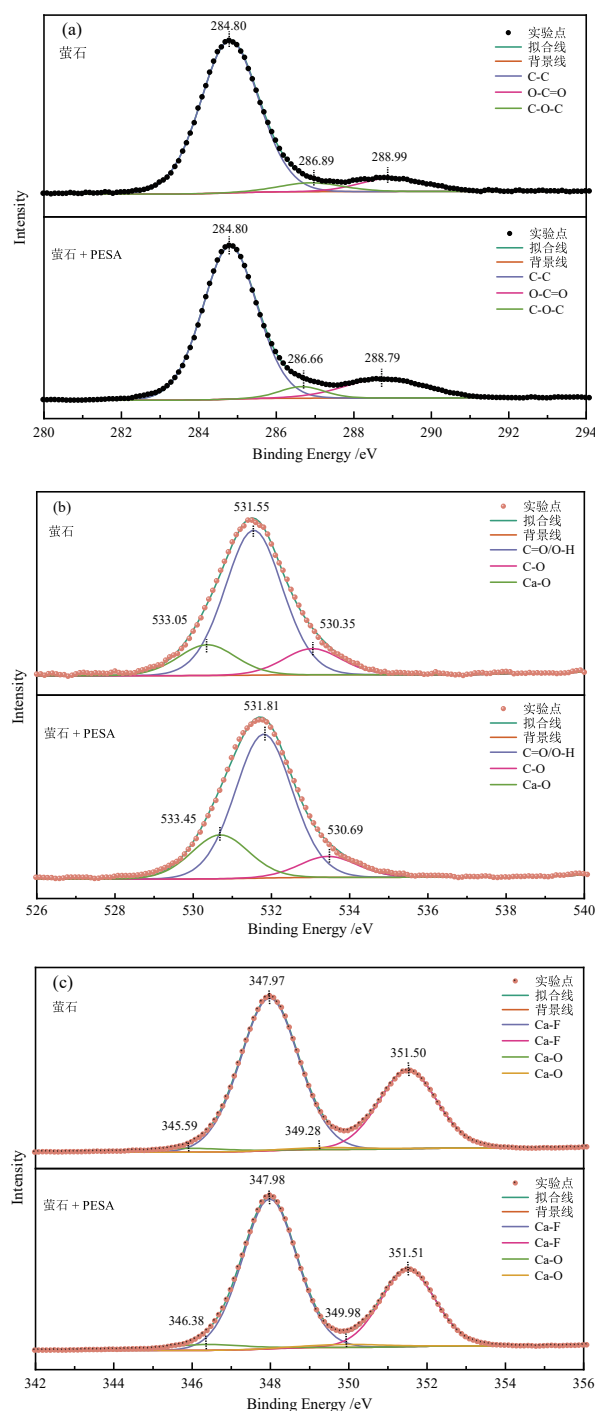


图11 萤石经 PESA 处理前后的 C 1s(a)、O 1s(b) 和 Ca 2p (c) XPS 精细谱

Fig. 11 XPS fine spectra of C 1s (a), O 1s (b) and Ca 2p (c) of fluorite before and after PESA treatment

C、O 和 Ca 原子化学环境发生了明显改变, PESA 组分中的官能团与萤石表面存在化学键合作用, 化学吸附起主要作用, 这与单矿物浮选实验、Zeta 电位和 FTIR 分析结果相一致。

3 结论

(1) 单矿物浮选实验结果表明, 以 NaOL 为捕

收剂时,在 pH 值为 9.5 的条件下,氟碳铈矿和萤石的回收率均保持在 90% 以上;当采用 PESA 为抑制剂时,对萤石产生了显著的抑制作用,可实现氟碳铈矿与萤石浮选分离。

(2)实际矿石浮选实验表明,以 PESA 作为抑制剂时,在 REO 回收率相近的情况下,稀土精矿的 REO 含量提高了 1.92 百分点,CaO 含量降低了 5.48 百分点。

(3)Zeta 电位测试结果表明,对于氟碳铈矿,当添加 PESA 后,其 Zeta 电位发生负移;当先添加 PESA 后再添加 NaOL 时,氟碳铈矿的 Zeta 电位变化趋势与单独添加 NaOL 时一致,但偏移量更大。对于萤石,当添加 PESA 后,其 Zeta 电位同样产生了明显的负移;当先添加 PESA 后再添加 NaOL 时,其 Zeta 电位变化趋势与单独添加 PESA 时基本一致。

(4)FTIR 和 XPS 分析表明,经 PESA 处理后,氟碳铈矿的吸收峰及表面原子的结合能偏移不明显,其在氟碳铈矿表面的吸附主要是物理吸附,化学吸附较弱;而萤石的吸收峰及表面原子的结合能发生了明显的偏移,其在萤石表面的吸附作用存在着化学吸附。

参考文献:

- [1] 易璐,李云云,谢柳燕,等.全球稀土产业链贸易格局演化与出口竞争力研究[J]. *中国矿业*, 2024, 33(6): 53-62.
YI L, LI Y Y, XIE L Y, et al. A study on the evolution of the global rare earth industry chain trade structure and export competitiveness[J]. *China Mining*, 2024, 33(6): 53-62.
- [2] 郭泽航,申培伦,何海洋,等.氟碳铈矿与含钙矿物浮选分离药剂研究进展[J/OL]. *中国稀土学报*, 1-15 [2025-03-26]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2365.TG.20240520.1500.006.html>.
GUO Z H, SHEN P L, HE H Y, et al. Research progress on reagents for the flotation separation of bastnaesite minerals and calcium-containing minerals [J/OL]. *Journal of Rare Earths*, 1-15 [2025-03-26]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2365.TG.20240520.1500.006.html>.
- [3] U. S. Geological Survey Rare Earths Statistics and Information [EB/OL]. 2024. <https://www.usgs.gov/centers/national-minerals-information-center/rare-earths-statistics-and-information>.
- [4] CAO Z, CAO Y D, QU Q Q. Separation of bastnaesite from fluorite using ethylenediamine tetraacetic acid as depressant [J]. *Mineral Engineering*, 2019, 134: 134-141.
- [5] DA S, LI W B, HAN Y X. Fluorite flotation separation from bastnaesite via an eco-friendly polymer as a depressant and insight into its mechanism of adsorption[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2023, 376: 121368.
- [6] 林一明,王维清,蒋颖,等.硅酸钠对氟碳铈矿和萤石的抑制机理研究[J]. *稀土*, 2020, 41(3): 78-85.
LIN Y M, WANG W Q, JIANG Y, et al. Study on the inhibition mechanism of sodium silicate on bastnaesite ore and fluorite[J]. *Journal of Rare Earths*, 2020, 41(3): 78-85.
- [7] CAO Z, CAO Y D, QU Q Q, et al. Separation of bastnaesite from fluorite using ethylenediamine tetraacetic acid as depressant. *Minerals Engineering*, 2019, 134, 134-141.
- [8] 刘会媛,石春杰,柳鑫华,等.聚环氧琥珀酸衍生物在酸介质中的缓蚀性能[J]. *工业水处理*, 2025, 45(3): 137-143.
LIU H Y, SHI C J, LIU X H, et al. The corrosion inhibition performance of cyclic epoxy succinate derivatives in acidic media[J]. *Industrial Water Treatment*, 2025, 45(3): 137-143.
- [9] LIU C, WANG X, YANG S Y, et al. Utilization of polyepoxysuccinic acid as a green depressant for the flotation separation of smithsonite from calcite[J]. *Mineral Engineering*, 2021, 168: 106933.
- [10] CHEN C, HU Y H, ZHU H L, et al. Inhibition performance and adsorption of polycarboxylic acids in calcite flotation[J]. *Mineral Engineering*, 2019, 133: 60-68.
- [11] 沈智慧,张覃,卯松,等.脂肪酸结构对胶磷矿表面润湿性的影响研究[J]. *矿产保护与利用*, 2018(3): 105-111.
SHEN Z H, ZHANG Q, MAO S, et al. Research on the influence of fatty acid structures on the wettability of collophane surfaces[J]. *Mineral Protection and Utilization*, 2018(3): 105-111.
- [12] 骆斌斌. α -醚胺基脂肪酸分子结构设计及其捕收机理研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2017.
LUO B B. Study on the molecular structure design of α -ether amine fatty acids and their capture mechanism [D]. Shenyang: Northeast University, 2017.
- [13] 陈雯,许海峰,周瑜林.新型醚酸捕收剂 CY-1 对绿泥石的浮选作用机理及在铁矿反浮选中的应用[J]. *中国有色金属学报*, 2020, 30(11): 2714-2725.
CHEN W, XU H F, ZHOU Y L. The mechanism of action of the novel ether acid collector CY-1 on the flotation of chlorite and its application in reverse flotation of iron ore[J]. *Journal of the Chinese Society of Metals*, 2020, 30(11): 2714-2725.
- [14] ZHANG W C, RICK Q HONAKER. Flotation of monazite in the presence of calcite part II: Enhanced separation performance using sodium silicate and EDTA[J]. *Mineral Engineering*, 2018, 127: 318-328.
- [15] MARION C, LI R H, WATERS E KRISTIAN. A review of reagents applied to rare-earth mineral flotation[J].

- Advances in Colloid and Interface Science*, 2020, 279: 102142.
- [16] NAMBAJE C, MWEENE L, SUBRAMANIAN SAJEEV, et al. Xanthan gum based investigations into the surface chemistry of cassiterite and beneficiation of cassiterite tailings[J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2022, 43(2): 150–164.
- [17] 全丽娟. DLJ 型捕收剂的合成及其捕收性能研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2011.
- TONG L J. Study on the synthesis and collecting performance of DLJ-type collectors[D]. Shenyang: Northeastern University, 2011.
- [18] 朱奥妮, 唐远, 李倩倩, 等. 抑制剂 PBTCA 对菱镁矿与白云石浮选分离的影响[J]. *金属矿山*, 2023(8): 131–136.
- ZHU A N, TANG Y, LI Q Q, et al. The effect of the inhibitor PBTCA on the flotation separation of magnesite and dolomite[J]. *Journal of Metallic Mines*, 2023(8): 131–136.
- [19] ZHANG C H, HU Y H, SUN W, et al. Effect of phytic acid on the surface properties of scheelite and fluorite for their selective flotation[J]. *Colloid Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 573: 80–87.
- [20] GAO Z Y, WANG C, SUN W, et al. Froth flotation of fluorite: A review[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2021, 290: 102382.
- [21] DONG L Y, WEI Q, JIAO F, et al. Utilization of polyepoxysuccinic acid as the green selective depressant for the clean flotation of phosphate ores[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 282: 124532.
- [22] JALAB R, ALI A B, KHALED M, et al. Novel polyepoxysuccinic acid-grafted polyacrylamide as a green corrosion inhibitor for carbon steel in acidic solution [J]. *ACS Omega*, 2023, 8: 16673–16686.
- [23] XIONG W L, DENG J, ZHAO K L, et al. Bastnaesite, barite, and calcite flotation behaviors with salicylhydroxamic acid as the collector[J]. *Minerals*, 2020, 10(3): 282.
- [24] WANG Z J, WU H Q, YANG J, et al. Selective flotation separation of bastnaesite from calcite using xanthan gum as a depressant[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 512: 145714.
- [25] XU Y B, XU L H, WU H Q, et al. Flotation and co-adsorption of mixed collectors octanohydroxamic acid/sodium oleate on bastnaesite[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 819: 152948.
- [26] BÊCHE, CHARVIN P, PERARNAU D, et al. Ce 3d XPS investigation of cerium oxides and mixed cerium oxide ($Ce_xTi_yO_z$) [J]. *Surface and Interface Analysis*, 2008, 40(3/4): 264–267.
- [27] GUO C L, HOU S C, WANG W W, et al. Surface chemistry of xanthan gum interactions with bastnaesite and fluorite during flotation[J]. *Mineral Engineering*, 2022, 189: 107891.
- [28] GUO C L, HOU S C, WANG W W, et al. Effect of an environment-friendly depressant on the flotation of bastnaesite and fluorite[J]. *Minerals*, 2024, 14(2): 165.
- [29] GUO C L, HOU S C, JIN H L, et al. Adsorption of tannic acid as depressant in the flotation separation of fluorite and bastnaesite[J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 2023, 132(3/4): 172–184.

Selective Depression Effect and Mechanism of Polyepoxy Succinic Acid in the Flotation Separation of Bastnaesite and Fluorite

GUO Chunlei¹, LIU Ting², LIU Chenghong¹, WANG Weiwei¹, DA Zongyang¹

1. National Key Laboratory for Research and Comprehensive Utilization of Baiyun Obo Rare Earth Resources, Baotou 014060, Inner Mongolia, China;

2. Ansteel Group Mining Design and Research Institute Co., Ltd., Anshan 114001, Liaoning, China

Abstract: The separation of bastnaesite from fluorite during the flotation process of rare earth minerals presents significant challenges due to the similarities in their surface chemical properties. This study investigates the effectiveness of polyepoxysuccinic acid (PESA, $C_4H_4O_5$)_n) as a selective depressant, and assesses its effect on the floatability of bastnaesite and fluorite through both single mineral and actual ore flotation experiments, specifically using magnetic separation of iron tailings from Baiyun Obo. The underlying mechanisms were investigated using Zeta potential measurements, Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results of flotation experiment indicate that, under single mineral flotation conditions with sodium oleate (NaOL) as the collector, recoveries of both bastnaesite and fluorite exceed 90%. When 40 mg/L of PESA is used as an inhibitor, the recovery of bastnaesite reaches 98.65%, while the recovery of fluorite drops to almost zero. In practical ore flotation scenarios, employing P8 as the collector, together with water glass and PESA as the inhibitors, and 2[#] oil as the frother, results in a rare earth concentrate with rare earth oxide (REO) and CaO contents of 57.27% and 4.50%, respectively, achieving a recovery rate of 52.10%. The introduction of PESA contributes to an increase of 1.92 percentage points in the REO content of the concentrate, and a reduction of 5.48 percentage points in CaO content compared to conditions without PESA. Mechanistic analyses indicate that the introduction of PESA results in a negative alteration of the Zeta potential of bastnaesite; however, no significant changes are observed in the infrared absorption peaks or the binding energy of the surface atoms. The adsorption occurring on the bastnaesite surface is predominantly characterized as physical adsorption, with limited evidence of chemical adsorption. Consequently, NaOL continues to adsorb on the bastnaesite surface, thereby maintaining its favorable floatability. In contrast, the Zeta potential, infrared absorption peaks, and binding energy of the surface atoms of fluorite show significant changes, suggesting a chemical bonding effect during the adsorption process on the fluorite surface. This effect inhibits the adsorption of NaOL on fluorite, resulting in a marked decrease in its floatability. This study provides new insights into the reagent scheme for effective separation of bastnaesite and fluorite.

Keywords: polyepoxysuccinic acid; depressant; bastnaesite; fluorite; flotation

引用格式: 郭春雷, 刘婷, 刘程宏, 王维维, 笄宗扬. 聚环氧琥珀酸在氟碳铈矿与萤石浮选分离中的选择性抑制作用机理研究[J]. 矿产保护与利用, 2025, 45(3): 25–34.

GUO Chunlei, LIU Ting, LIU Chenghong, WANG Weiwei, DA Zongyang. Selective depression effect and mechanism of polyepoxy succinic acid in the flotation separation of bastnaesite and fluorite[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2025, 45(3): 25–34.