

组合用药及其在氟碳铈矿浮选中的应用^{*}

朱申红¹ 荀志远¹ 冯捷² 吕彦海² 董法龙²

¹ 青岛建筑工程学院 山东 青岛 266520

² 山东省冶金科学研究院

摘要:介绍了氟碳铈矿浮选的捕收剂和组合使用捕收剂产生协同效应的原理,对微山稀土矿组合应用 XP-2 和 CH 两种捕收剂的研究表明,较单一用药提高了浮选指标,降低了药剂成本,应用前景良好。

关键词:氟碳铈矿;稀土;组合用药;浮选

中图分类号:TD955 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(1999)02-0021-05

氟碳铈矿是已发现的储量最大、化学成分中稀土氧化物含量最高的稀土矿物,但由于氟碳铈矿矿石组成复杂,多含有与氟碳铈矿浮游性能相近的方解石、萤石、重晶石等矿物,使得氟碳铈矿的分选较困难。所以,选取合适的捕收剂或捕收剂组合一直是该矿物浮选的关键。本文在总结分析氟碳铈矿浮选理论与实践的基础上,探讨了组合用药在氟碳铈矿浮选中的应用前景。

1 组合用药的浮选原理

组合用药研究和应用最多的是捕收剂的混合使用,即两种或两种以上的捕收剂应用于同一浮选体系中。对于某些矿种采用组合用药,其浮选指标会显著大于一种药剂单独使用时的指标,并可减少高价药剂的用量,降低选矿成本。

1.1 矿物表面的不均匀性是组合用药的基础条件

矿物在成矿、加工处理过程中破裂成形状各异、大小不一的矿粒,颗粒的表面存在许多凹凸不平及棱角等表面缺陷,这种不均匀性直接影响矿物表面质点的能级状态,位于

棱、角或凸出部位的质点具有不饱和程度较高的键力,因而具有较大的表面能,斯特兰斯基的数据认为:位于平面上的那些离子的键能比位于棱角边上的离子键能小 375%。另外,矿物晶格中也具有各种空位、位错、夹杂等缺陷,性质相近的元素还常以类质同象的方式混入各种矿物中;有些矿物中有非化学计量杂质,如黄铁矿或黄铜矿中的金、银等^[1]。这种矿物表面的不均匀性导致表面各部位水化性不尽相同,对周围物质(浮选药剂)吸附活性存在差异,从而成为不同活性药剂组合使用时产生协同效应的基础条件。

1.2 组合用药时协同效应产生的机理

组合用药一般由一种捕收能力强的捕收剂和另一种(或几种)选择性好的辅助捕收剂混合组成,其混用的协同效应有三种作用机理:

(1) 共吸附机理。共吸附的模型有两种:其一为穿插型吸附,即活性高的药剂先在矿物的某些点上吸附,再引起另一种药剂分子或离子穿插其间,补充活性高的药剂不足,它们以适当的密度与矿物表面相互垂直排列;其二为层叠型共吸附,即先借助于高活性的

* 山东省自然科学基金资助项目。

收稿日期:1998-10-20。

药剂与矿物作用,改变矿物原有的表面电性、润湿性或化学吸附特性等,而改变了原来特性的矿物表面又与它种药剂发生二次层叠吸附^[2-3]。混合药剂的共吸附及互相作用,导致比单独使用一种药剂时吸附量大,吸附层比较致密,从而改善了矿物表面的疏水性。

(2) 螯合机理。在螯合剂和中性油所组成的捕收剂系统中,螯合剂和矿物的金属离子反应,生成很稳定的不溶性金属螯合物,此时烃油类药剂的作用是以其氢键与所形成的螯合物附着在一起^[4],从而增加了矿物表面的疏水性。

(3) 拼合原理。不同药剂的性能有很大差异,为了提高药剂的总活性,可依据药物学的原理将几种类型的药剂拼合在一个分子中。向一种作为基底的典型捕收剂中,添加一种或两种(一般不会太多)辅助表面活性剂或非极性捕收剂即可配成拼合药剂(也可叫作复配捕收剂)^[5]。这些添加剂起到了增效剂和促进剂的作用,增强了基底捕收剂的效能。药剂拼合虽形式与组合用药不同,但却有类似的协同效应。

2 氟碳铈矿浮选的药剂

氟碳铈矿是一种含稀土的氟碳酸盐矿物,其中所含稀土以轻稀土为主,稀土氧化物的总含量约 75%,是主要的稀土工业矿物,世界上最大的单一氟碳铈矿是美国的帕斯山矿^[6]。

氟碳铈矿矿石化学组成复杂,伴生矿物多,多含有重晶石、方解石、萤石等矿物,这些含钙和镁的矿物与氟碳铈矿比重和可浮性都很接近,这给分选带来了困难。自 1954 年美国开始开采氟碳铈矿以来,已研究和使用的浮选氟碳铈矿的捕收剂有:烷基羧酸类、羟肟酸类、芳基膦酸类、芳烃羧酸类等^[7]。

烷基羧酸类主要包括油酸、油酸钠和化石腊皂等,是非硫化矿的良好捕收剂,在纯矿物浮选中,它对矿物的捕收顺序为:萤石 >

重晶石 > 方解石 > 氟碳铈矿 > 铁矿物 > 硅酸盐矿物。为了达到分选氟碳铈矿的目的,要严格控制 pH 值。在 pH = 11-11.5 的强碱介质中,加水玻璃、明矾、糊精作抑制剂,先浮萤石和部分重晶石和方解石,然后调 pH = 8-9,加入氟硅酸钠抑制其他矿物,浮选氟碳铈矿。使用烷基羧酸类药剂,浮选条件苛刻,浮选指标低。

生产中使用的羟肟酸类捕收剂有 C₅-C₉ 羟肟酸铵、环烷基羟肟酸铵和 H₂₀₅,它们的烃基链长不一,浮选的选择性各异,选别效果差别很大。三种羟肟酸类捕收剂中,H₂₀₅ 浮选稀土的效果最好。但 H₂₀₅ 捕收剂价格昂贵,用量偏大,生产成本高。

芳烃膦酸类药剂中,研究较详细的是苯乙烯磷酸,这是一种价格较低、无毒、性能稳定和使用便利的药剂,但试验研究^[8]表明,单一用药浮选效果不佳。

用于氟碳铈矿浮选的芳烃羧酸类捕收剂是邻苯二甲酸,它是带一个苯环的二元羧酸,与油酸相比,其特点是对氟碳铈矿的选择性和捕收能力强,药剂性能稳定且价廉。笔者^[9]曾用邻苯二甲酸作捕收剂对微山稀土矿地表矿进行了浮选试验研究,当入选原矿 REO 含量为 6.00% 时,可获得高品位精矿 REO 含量 68.0%、回收率 53.53%,以及低品位精矿 REO 含量 45.20%、回收率 18.61% 的良好指标,试验流程及药剂制度见图 1。但试验中体会到矿泥对浮选影响较大,不脱泥的精矿品位和回收率均低于脱泥矿石,且捕收剂消耗量大。

3 组合用药在氟碳铈矿浮选中的应用

鉴于氟碳铈矿浮选中单一使用捕收剂所存在的问题,我国选矿科技工作者对组合用药进行了大量研究工作,取得了可喜成绩。兰玉成^[10]等人用邻苯二甲酸、F₈₀₂、油酸分别与煤油配合作捕收剂,用水玻璃作抑制剂,都能

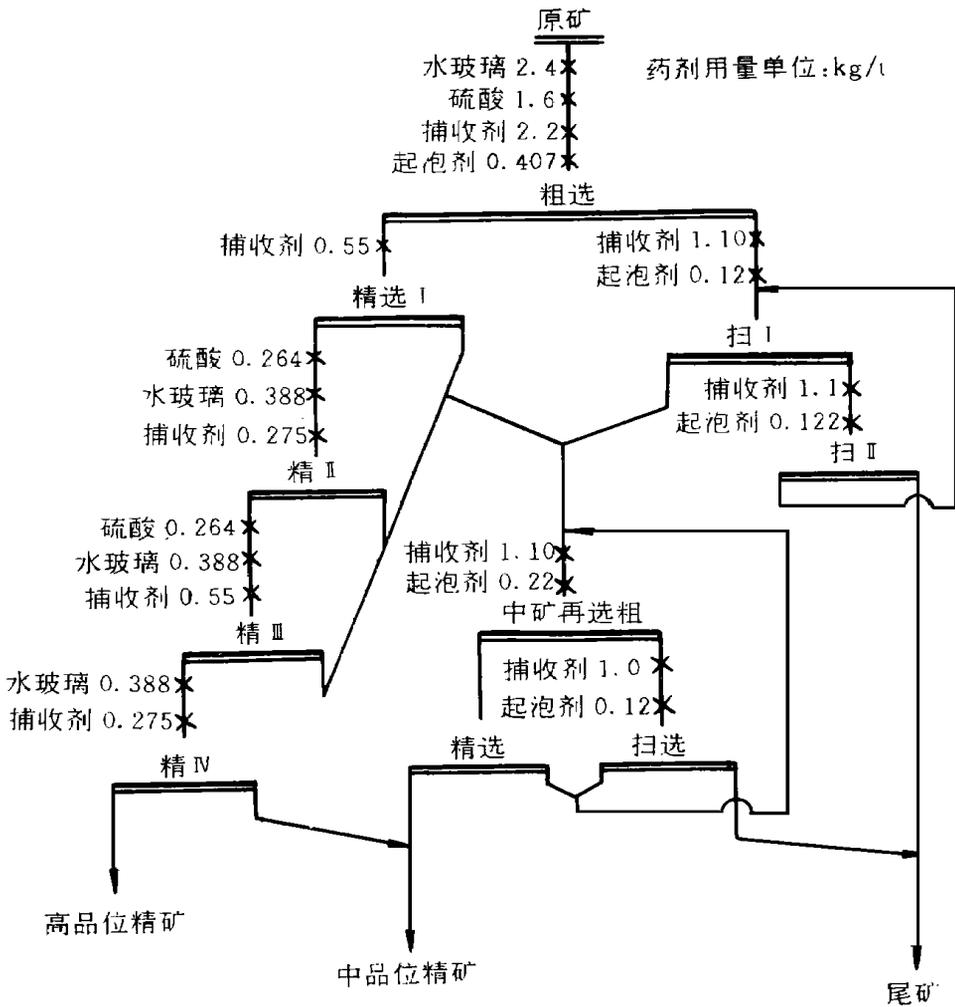


图 1 用邻苯二甲酸作捕收剂浮选微山稀土矿的工艺流程及条件

很好地浮选出氟碳铈矿。

为了降低稀土矿浮选成本,在使用 H₂₀₅ 捕收剂的基础上,又研究了 H₂₀₅ 与 AM 或 AN 辅助捕收剂的组合使用,在药剂总用量相近的条件下,浮选指标基本接近,但大大降低了稀土矿浮选的药剂成本。这种药剂制度的稀土矿浮选结果见表 1 和图 2。

美国专利^[11-12]报道了脂肪酸与酚油、煤油组合,两种胺与塔尔油、石油磺酸组合作稀土矿矿石浮选的捕收剂。

笔者以微山稀土矿原生矿为研究对象,用 Na₂CO₃ 作 pH 值调整剂、CH 与 XP-2 作

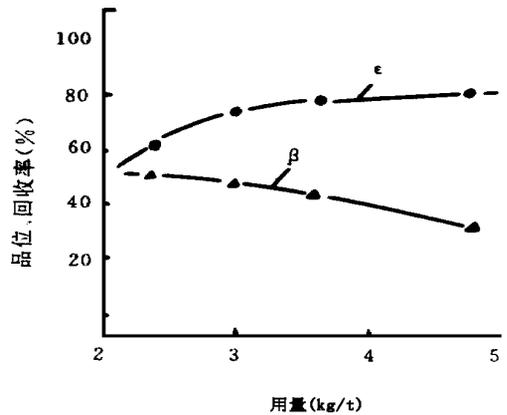


图 2 H₂₀₅ 与 AM 组合用量对浮选的影响

表 1 捕收剂组合使用的浮选指标

药剂配方	产品名称	产率 (%)	品位 (REO %)	回收率 (REO %)
H ₂₀₅	高品位稀土精矿	7.57	62.11	53.71
	低品位稀土精矿	5.41	30.58	13.86
	尾矿	87.02	2.76	27.43
	给矿	100.00	8.75	100.00
H ₂₀₅ + AM	高品位稀土精矿	7.43	61.00	52.98
	低品位稀土精矿	6.59	27.01	20.82
	尾矿	85.98	2.61	26.20
	给矿	100.00	8.55	100.00
H ₂₀₅ + AN	高品位稀土精矿	6.51	61.39	49.94
	低品位稀土精矿	5.83	23.77	20.97
	尾矿	87.66	2.66	29.09
	给矿	100.00	8.01	100.00

组合捕收剂, Na₂SiO₃ 和 Na₂SiF₆ 为联合抑制剂, 采用单一浮选流程, 获得了品位为 68.48% 的高品位稀土精矿和品位为 38.6% 的中品位稀土精矿, 稀土总回收率为 81.05%。

表 2

微山原生矿多元素分析结果 (%)

REO	TFe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	BaO	SrO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	P	Th	S	F	灼减
5.23	5.70	32.48	8.44	13.62	0.27	7.81	4.18	0.84	1.76	0.021	0.0014	0.076	0.003	8.77	2.46	4.23

表 3

组合捕收剂试验结果

编号	药剂用量 (kg/t)				选别指标 (%)				
	Na ₂ CO ₃	Na ₂ SiO ₃	NaSiF ₆	CH	XP-2	γ	β	ε	α
1	1.20	2.0	0.50	0	3.6	10.41	37.81	79.36	4.96
2	1.20	2.0	0.50	0	2.8	9.51	38.02	72.62	4.98
3	1.20	2.0	0.50	0.004	2.8	10.41	38.73	80.61	5.00
4	1.20	2.0	0.50	0.004	2.6	10.16	39.40	80.58	4.97
5	1.20	2.0	0.50	0.004	2.4	9.01	44.62	80.93	4.97
6	1.20	2.0	0.50	0.004	2.0	8.85	42.79	76.35	4.96
7	1.20	2.0	0.50	0.006	1.6	8.83	40.94	72.93	4.96

从表 3 结果看出, 单独使用 XP-2 作捕收剂, 药剂用量大, 且浮选指标较组合用药差, 这说明 XP-2 和 CH 组合用药产生了协同捕收效应, 在 XP-2 用量 2.4kg/t, CH 用量 0.004kg/t 时取得了最好的浮选结果, 这时 XP-2 捕收剂用量较单独使用时节省了三分

微山稀土矿产于前震旦系黑云斜长片麻岩和中生代碱性正长岩中, 原生矿石为块矿, 各种矿物具有较好的结晶, 矿物多为原生氟碳铈矿、碳酸盐及少量的重晶石、石英、萤石, 还见有黄铁矿。显微镜下观察表明, 氟碳铈矿矿物嵌布呈完好的柱状、板状, 晶体互相嵌合堆砌, 柱宽为 0.02-0.2mm 不等, 大多数为 0.06-0.08mm, 偶有 2.5mm 以上者, 柱长在 0.5-5.0mm 范围内, 一般为 1-3mm, 氟碳铈矿矿物大多与粒状重晶石连生, 边界完整平直, 易于解离。在 0.074mm 以下粒级, 氟碳铈矿矿物基本达到单体解离, 矿石多元素分析结果见表 2。

试验在实验室条件下进行, 采用 1.0、1.5、3.0L 单槽浮选机, 磨矿细度 -0.074mm 75%, 浮选温度 40°C, 浮选浓度 30%, 浮选时间 4min, 捕收剂 XP-2(为厂家代号) 是一种芳香烃异羟肟酸类化合物, CH 是表面活性剂兼具起泡作用, 组合用药试验结果见表 3。

之一, 按微山稀土矿日处理矿石 150t 计, 每年可节省药剂费用 118.8 万元。

4 结 语

氟碳铈矿是一种重要的稀土矿物, 由于矿石中常伴生有与其比重和可浮性相近的重

晶石、萤石、方解石等矿物,较难分选,单一使用捕收剂浮选效果并不理想。

组合用药是由浮选试验研究得出并被浮选实践证实的一种有效的药剂制度,对某些矿物的浮选增效作用显著,可起到提高浮选指标,降低药剂成本,改善生产环境的作用。

XP-2与CH捕收剂混用,用于浮选微山稀土矿,取得了理想的浮选指标,应用前景良好。

参 考 文 献

- [1] 胡熙庚等. 浮选理论与工艺[M]. 长沙:中南工业大学出版社, 1991, 16-21
- [2] 刘宝恒. 金银选矿文集(第一集)[C]. 1984, 114
- [3] 朱申红. 硕士研究生论文[D]. 昆明理工大学, 1988. 12, 97-103
- [4] 梁瑞禄等. 浮选药剂的混合使用及其协同效应[J]. 国外金属矿选矿, 1989(4): 18-29
- [5] 许时. 复合捕收剂的研究[J]. 国外金属矿选矿, 1991(9): 24-26
- [6] 池汝安等. 稀土矿的分类和选别及冶炼[J]. 国外金属矿选矿, 1991(2): 13-20
- [7] 池汝安等. 浮选氟碳锶矿的捕收剂[J]. 有色矿冶, 1992(6): 16-21
- [8] 任俊. 我国稀土选矿技术的发展与亟待解决的问题[J]. 有色矿冶, 1990(5): 23-30
- [9] 冯捷等. 微山稀土矿地表矿选矿试验研究[J]. 山东冶金, 1992(2): 27-31
- [10] 蓝玉成. 稀土, 1983(4): 27-32
- [11] US Pat. No. 4735710 (1988)
- [12] US Pat. No. 4772382 (1988)

Application Research on Combined Use of Reagents in Flotation of Bastnaesite

ZHU Shenhong¹, XUN Zhiyuan¹, FENG Jie², LU Yanhai², DONG Falong²
(¹Qingdao Architectural Engineering Institute, Qingdao, Shandong, China)
(²Shandong Metallurgical Research Institute, Jinan, Shandong, China)

Abstract: Combined use of the collectors and its synergism principle in flotation of bastnaesite were discussed in this paper. The research results show that the flotation index using both XP-2 and CH collectors was superior to that using single collector. The practice indicates that the cost of collectors could be decreased because of combined use of reagents in flotation of Weishan rare earth ore, Shandong, and its prospect is good.

Key words: Bastnaesite, Rare earth, Combined use of reagents, flotation