

文章编号:1673-9981(2013)01-0042-04

# 油酸钠和十二烷基磺酸钠浮选氟碳铈矿的机理研究\*

何晓娟<sup>1</sup>, 饶金山<sup>1,2</sup>, 邱显扬<sup>1</sup>, 罗传胜<sup>1</sup>, 张 军<sup>1</sup>, 陈志强<sup>1</sup>

1. 广东省工业技术研究院(广州有色金属研究院), 广东 广州 510650;

2. 中南大学资源加工与生物工程学院, 湖南 长沙 410083

**摘 要:**采用单矿物试验的方法,分别以油酸钠和十二烷基磺酸钠为捕收剂,研究了氟碳铈矿的浮选行为,并通过红外光谱研究了油酸钠和十二烷基磺酸钠对氟碳铈矿的捕收作用机理.研究表明,当矿浆 pH=8.5、油酸钠用量为 15.2 mg/L 时,氟碳铈矿浮选回收率为 99.77%;当矿浆 pH=7,十二烷基磺酸钠用量为 27.2 mg/L,2 号油用量为 14 mg/L 时,氟碳铈矿浮选回收率为 90.00%;红外光谱分析结果表明,油酸钠在氟碳铈矿表面可能发生了化学吸附,十二烷基磺酸钠则为物理吸附.

**关键词:** 稀土矿;氟碳铈矿;油酸钠;十二烷基磺酸钠;傅里叶红外

**中图分类号:**TD923

**文献标识码:**A

氟碳铈矿是轻稀土矿的一种,按照稀土矿物的化学成分及晶体结构和晶体化学的特点,氟碳铈矿可归为碳酸盐类稀土矿物<sup>[1]</sup>.这种矿广泛存在于稀土矿床,如白云鄂博稀土矿、四川冕宁稀土矿、山东微山稀土矿和美国 Mountain Pass 矿床等.氟碳铈矿具有很强的亲水性,早期常使用有机酸及皂类捕收剂浮选.

油酸钠作为脂肪酸皂的一种,主要用作氧化矿和盐类矿物的捕收剂.脂肪酸因具有活泼的羧基官能团而几乎可以浮选所有的矿物.通常,在溶液中呈阳离子状态并含有离子键的矿物,如氧化矿、硫酸盐矿物、磷酸盐和萤石等,在溶液中呈阳离子状态并含有金属键的矿物,如硫化矿、金和铜等天然金属,具有分子共价键的矿物如石墨、煤、硫磺、辉钼矿、滑石等都可以用脂肪酸及其皂类作为捕收剂进行浮选<sup>[2]</sup>.

十二烷基磺酸钠是广泛使用的表面活性剂和选矿药剂,既可作为氧化矿的捕收剂,又可作为起泡剂、润湿剂和乳化剂<sup>[2]</sup>,也用于硫化矿的浮选.

分别以油酸钠和十二烷基磺酸钠为捕收剂,研究氟碳铈矿的浮选行为,并通过红外光谱对其作用

机理进行研究.

## 1 试样及方法

### 1.1 氟碳铈矿试样的制备

氟碳铈矿矿样取自四川凉山牦牛坪选矿厂的稀土磁选粗精矿,先将矿样磨碎至 $-75\mu\text{m}$ ,然后采用干式磁选抛弃强磁性和非磁性脉石,再用虹吸脱除 $-10\mu\text{m}$ 粒级,作为试验用纯矿物,氟碳铈矿纯度在96%以上.

### 1.2 试验方法

选择氢氧化钠和盐酸作为纯矿物浮选试验的pH调整剂,油酸和十二烷基磺酸钠为氟碳铈矿的捕收剂,2号油为十二烷基磺酸钠浮选氟碳铈矿时的起泡剂,以上药剂除2号油为工业纯外,其余都是分析纯.

#### 1.2.1 氟碳铈矿浮选试验

采用XFG-5-35挂槽式浮选机,按照图1所示流程进行纯矿物浮选试验.

收稿日期:2012-12-27

\* 基金项目:国家重点基础研究发展计划课题资助项目(2012CB724201)

作者简介:何晓娟(1961-),女,湖南宁远人,教授级高级工程师,硕士,主要从事复杂多金属硫化矿和稀有金属选矿工艺研究.

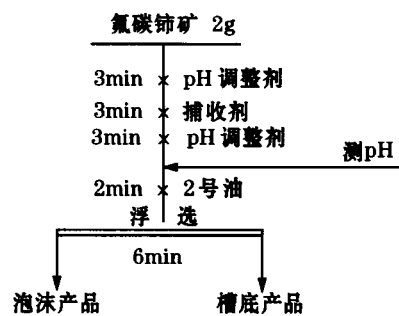


图 1 氟碳铈矿浮选试验流程图

Fig. 1 Flow-sheet for bastnaesite flotation behavior study

1.2.2 红外光谱测试

采用 Nicolet740-FTIR 傅立叶变换红外光谱仪对吸附药剂前后的氟碳铈矿进行红外光谱测试. 测试过程中采取透射法, 测量范围为 4000 ~ 400  $\text{cm}^{-1}$ . 红外分析样品的制备: 每次称取磨细至  $-5\text{ }\mu\text{m}$  氟碳铈矿 0.5 g, 放入烧杯, 再添加经超声波分散的油酸钠和十二烷基磺酸钠( $10^{-3}\text{ mol/L}$ ), 然后用 HCl 或 NaOH 调节矿浆 pH 至捕收剂作用效果最佳的 pH, 经磁力增力搅拌器搅拌 30 min 后用微孔滤膜过滤, 用相同 pH 的蒸馏水溶液洗涤矿物两次, 所得样品在 20  $^{\circ}\text{C}$  以下烘干, 进行红外光谱检测.

2 试验结果与机理分析

2.1 氟碳铈矿的浮选行为

2.1.1 捕收剂油酸钠的浮选效果

油酸钠有较强的起泡性能, 以油酸钠为捕收剂研究氟碳铈矿的浮选行为时不添加 2 号油作为起泡剂. 在油酸钠用量为 15.2  $\text{mg/L}$  的条件下, 研究了氟碳铈矿在不同 pH 值条件下的浮选行为, 结果如图 2 所示. 图 2 显示, 在油酸钠体系中, 氟碳铈矿在 pH 为 6~11 的范围内有较好的可浮性, 且在 pH=9 附近, 可浮性最好.

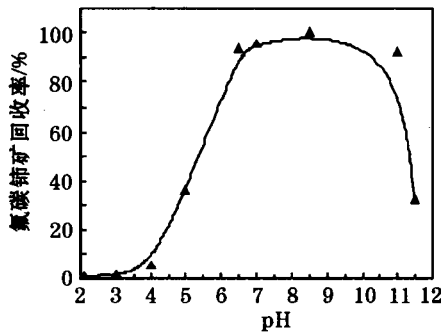


图 2 在油酸钠 15.2  $\text{mg/L}$  体系下矿浆 pH 值与氟碳铈矿回收率的关系

Fig. 2 The relationship between pulp pH and bastnaesite flotation recovery in presence of 15.2 $\text{mg/L}$  sodium oleic

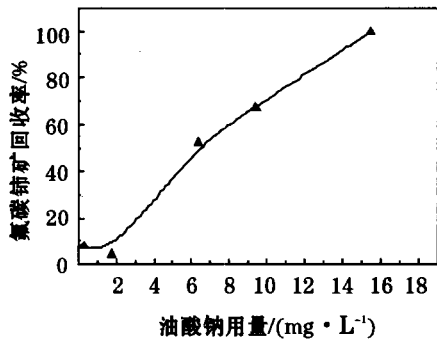


图 3 矿浆 pH=8.5 时油酸钠用量与氟碳铈矿浮选回收率的关系

Fig. 3 The relationship between sodium oleic dosage and bastnaesite flotation recovery in pulp pH=8.5

在矿浆 pH=8.5 时, 油酸钠用量与氟碳铈矿浮选回收率的关系如图 3 所示. 图 3 显示, 当油酸钠用量低于 15.2  $\text{mg/L}$  时, 氟碳铈矿浮选回收率随着油酸钠用量的增加而上升; 当油酸钠用量为 15.2  $\text{mg/L}$  时, 氟碳铈矿几乎全部上浮, 回收率为 99.77%.

2.1.2 捕收剂十二烷基磺酸钠的浮选效果

在十二烷基磺酸钠(SDS)用量为 27.2  $\text{mg/L}$ , 2 号油用量为 14  $\text{mg/L}$  的条件下, 氟碳铈矿浮选回收率与矿浆 pH 关系如图 4 所示. 图 4 显示, 在十二烷基磺酸钠用量为 27.2  $\text{mg/L}$  的体系下, 矿浆 pH=7 时氟碳铈矿的浮选效果最好.

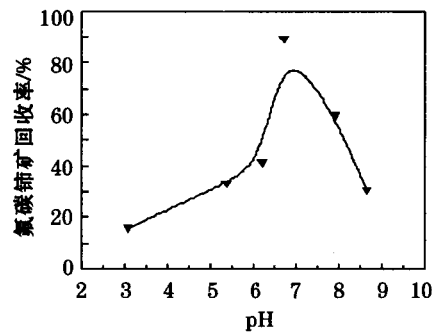


图 4 在十二烷基磺酸钠 27.2  $\text{mg/L}$  和 2 号油 14  $\text{mg/L}$  体系下矿浆 pH 与氟碳铈矿回收率的关系

Fig. 4 Relationship between pulp pH and bastnaesite flotation recovery in presence of 27.2 $\text{mg/L}$  sodium dodecyl sulphate and 14 $\text{mg/L}$  pine oil system

在 pH=7, 2 号油用量为 14  $\text{mg/L}$  的条件下, 进行捕收剂十二烷基磺酸钠用量试验, 试验结果如图 5 所示.

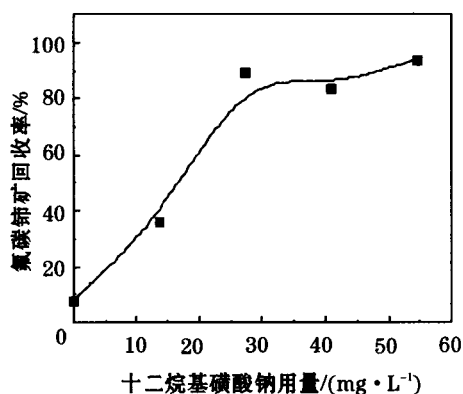


图5 矿浆 pH=7 时十二烷基磺酸钠用量与氟碳铈矿浮选回收率的关系

Fig. 5 The relationship between sodium dodecyl sulphate dosage and bastnaesite flotation recovery in pulp pH=7

由图 5 可知,当十二烷基磺酸钠用量从 0 增加到 27.2 mg/L 时,氟碳铈矿在泡沫产品中的回收率逐渐增加,且增加的幅度较大;其用量为 27.2 mg/L 时,浮选回收率接近 90%。当用量增加至 27.2 mg/L 后继续增加,回收率增加的趋势不明显,浮选回收率均在 90% 左右。因此,十二烷基磺酸钠的合理用量为 27.2 mg/L。

## 2.2 机理分析

### 2.2.1 油酸钠与氟碳铈矿作用的红外分析

在矿浆 pH=9,油酸钠用量为 304 mg/L 的条件下,对吸附了油酸钠的氟碳铈矿样品进行红外光谱测试,测试结果如图 6 所示。

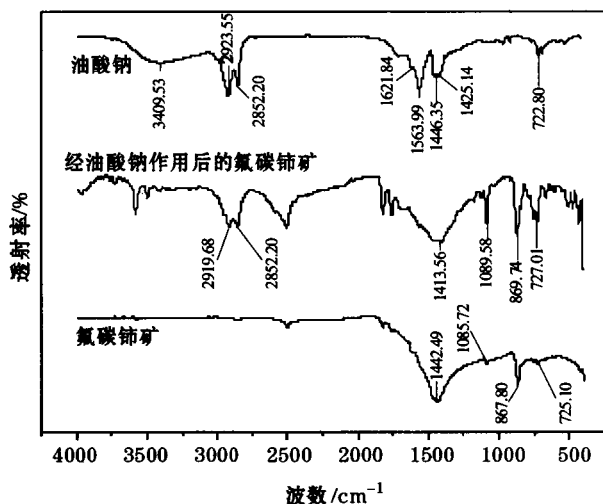


图6 油酸钠对氟碳铈矿作用前后的红外光谱

Fig. 6 FT-IR test of sodium oleic collecting mechanism on bastnaesite

与油酸钠作用后的氟碳铈矿<sup>[3-7]</sup>,在 2919.68 cm<sup>-1</sup>

和 2852.20 cm<sup>-1</sup> 出现了油酸中—CH<sub>3</sub> 和—CH<sub>2</sub>—烃基的伸缩振动吸收峰 2923.55 cm<sup>-1</sup> 和 2852.20 cm<sup>-1</sup>。虽然—COO<sup>-</sup> 的对称伸缩振动峰 1446.35 cm<sup>-1</sup> 不明显,但油酸钠在此波数附近透射率约为 54%,氟碳铈矿的为 10%,而经油酸钠作用后的氟碳铈矿为 30%。—CH<sub>3</sub> 和—CH<sub>2</sub>—变形振动吸收峰 1425.14 cm<sup>-1</sup> 亦不明显,油酸钠在此波数透射率约为 54%,氟碳铈矿则为 10%,经油酸钠作用后的氟碳铈矿透射率则为 29% 左右。经过油酸钠作用,氟碳铈矿中 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 离子的非对称伸缩振动吸收峰由 1442.49 cm<sup>-1</sup> 偏移至 1413.57 cm<sup>-1</sup>,偏移了 19 cm<sup>-1</sup>,对称伸缩振动吸收峰 1085.72 cm<sup>-1</sup> 偏移至 1089.58 cm<sup>-1</sup>,面外弯曲振动吸收峰由 867.80 cm<sup>-1</sup> 偏移至 869.74 cm<sup>-1</sup>,面内弯曲振动吸收峰由 725.10 cm<sup>-1</sup> 偏移至 727.01 cm<sup>-1</sup>。油酸中—HC=CH—伸缩振动吸收峰 1621.84 cm<sup>-1</sup>,—COO<sup>-</sup> 反对称的伸缩振动吸收峰 1563.99 cm<sup>-1</sup> 和—CH<sub>2</sub>—面内摇摆振动吸收峰 722.80 cm<sup>-1</sup>,在经油酸钠作用的氟碳铈矿的红外谱图中不明显。因为这些波数附近,油酸钠透射率与碳铈矿相应波数的透射率重叠。

与油酸钠作用后的氟碳铈矿红外图谱中,存在—CH<sub>3</sub> 和—CH<sub>2</sub>—烃基的伸缩振动吸收峰,并且氟碳铈矿的 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 离子非对称伸缩振动吸收峰偏移量达到 19 cm<sup>-1</sup>,说明油酸钠在氟碳铈矿表面可能发生了化学吸附。

### 2.2.2 十二烷基磺酸钠与氟碳铈矿作用的红外分析

在矿浆 pH=7,十二烷基磺酸钠用量为 2.72 g/L 的条件下,对吸附了十二烷基磺酸钠的氟碳铈矿样品进行红外光谱检测,测试结果如图 7 所示。

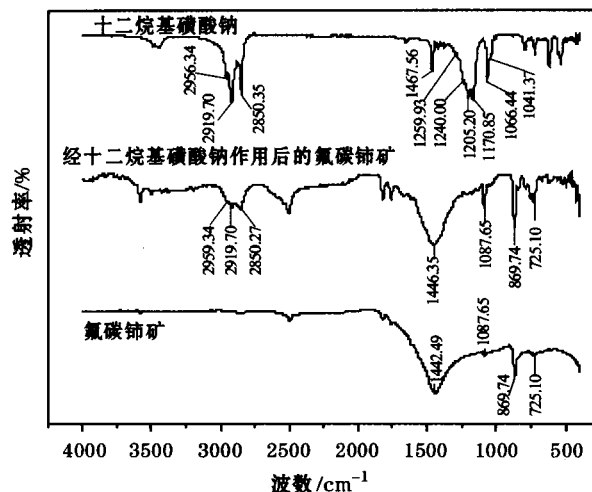


图7 十二烷基磺酸钠对氟碳铈矿作用前后的红外光谱

Fig. 7 FT-IR test of sodium dodecyl sulphate collecting mechanism on bastnaesite

与十二烷基磺酸钠作用后氟碳铈矿的红外谱图<sup>[6]</sup>:十二烷基磺酸钠中 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动吸收峰 $2956.34\text{ cm}^{-1}$ , $2919.70\text{ cm}^{-1}$ 和 $2850.35\text{ cm}^{-1}$ 出现在 $2959.34\text{ cm}^{-1}$ , $2919.70\text{ cm}^{-1}$ 和 $2850.27\text{ cm}^{-1}$ ;氟碳铈矿的 $\text{CO}_3^{2-}$ 非对称伸缩振动吸收峰由 $1442.49\text{ cm}^{-1}$ 偏移至 $1446.35\text{ cm}^{-1}$ ,偏移量为 $4\text{ cm}^{-1}$ ,对称伸缩振动吸收峰 $1085.72\text{ cm}^{-1}$ 偏移至 $1087.65\text{ cm}^{-1}$ ,面外弯曲振动吸收峰由 $867.80\text{ cm}^{-1}$ 偏移至 $869.74\text{ cm}^{-1}$ ,面内弯曲振动吸收峰仍然位于 $725.10\text{ cm}^{-1}$ ;  $-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_3$ 的变形振动吸收峰 $1467.563\text{ cm}^{-1}$ 在谱图中不明显,但经过药剂作用的氟碳铈矿在此处的透射率增加至21%;  $-\text{SO}_2-\text{O}^-$ 反对称伸缩振动吸收峰 $1295.93\text{ cm}^{-1}$ , $1240.00\text{ cm}^{-1}$ , $1205.20\text{ cm}^{-1}$ 和 $1170.58\text{ cm}^{-1}$ 在谱图中没有出现,  $-\text{SO}_2-\text{O}^-$ 对称伸缩振动特征峰 $1066.44\text{ cm}^{-1}$ 和 $1041.37\text{ cm}^{-1}$ 也没有出现,原因是在这些波数时,氟碳铈矿和十二烷基磺酸钠的透射率因相近而重叠。

综上所述:与十二烷基磺酸钠作用后的氟碳铈矿表面存在 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动吸收峰,并且氟碳铈矿的 $\text{CO}_3^{2-}$ 非对称伸缩振动吸收峰偏移量为 $4\text{ cm}^{-1}$ ,说明十二烷基磺酸钠在氟碳铈矿表面的吸附可能为物理吸附。

### 3 结 论

油酸钠是氟碳铈矿捕收能力较强的捕收剂,在

pH为6~11范围内,油酸钠用量为 $15.2\text{ mg/L}$ 时,氟碳铈矿回收率均在90%左右;在pH=8.5附近,氟碳铈矿回收率为99.77%。红外光谱测试表明,油酸钠在氟碳铈矿表面可能发生了化学吸附。十二烷基磺酸钠用量为 $27.2\text{ mg/L}$ 时,在pH=7附近,氟碳铈矿回收率约为90%;红外光谱测试表明,十二烷基磺酸钠在矿物表面可能存在物理吸附。与十二烷基磺酸钠相比,油酸钠用量少,浮选回收率高,这与油酸钠在氟碳铈矿表面的吸附有关。

### 参考文献:

- [1] 张培善,陶克捷,杨主明,等. 中国稀土矿物学[M]. 北京:科学出版社,1998:92-94.
- [2] 张泾生,阙焯兰. 矿用药剂[M]. 北京:冶金工业出版社,2008:88-89,241.
- [3] FARMER V C. 矿物的红外光谱[M]. 应育浦,汪寿松,李春庚,等译. 北京:科学出版社,1982:179-180,21.
- [4] 彭文世. 矿物红外光谱图集[M]. 北京:科学出版社,1982:159.
- [5] 闻轲,梁婉雪,章正刚,等. 矿物外红光谱学[M]. 重庆:重庆大学出版社,1988:55-62.
- [6] 荆煦瑛,陈式棣,么恩云. 红外光谱实用指南[M]. 天津:天津科学技术出版社,1992:1,179-180,139.
- [7] WILLIAMS D H, FLEMING L. 有机化学中的光谱方法[M]. 王剑波,施卫峰,译. 北京:北京大学出版社,2001:30-37.

## Mechanism study of sodium oleic and sodium dodecyl sulphonate on bastnaesite flotation

HE Xiaojuan<sup>1</sup>, RAO Jinshan<sup>1,2</sup>, QIU Xianyang<sup>1</sup>, LUO Chuansheng<sup>1</sup>, ZHANG Jun<sup>1</sup>, CHEN Zhiqiang<sup>1</sup>

1. Guangdong General Research Institute of Industrial Technology (Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals), Guangzhou 510650, China;

2. School of Mineral Processing & Bio-engineering Central South University, Changsha 410083, China

**Abstract:** Flotation behaviors of bastnaesite in the collector systems of sodium oleic and sodium dodecyl sulphonate were studied through pure mineral tests. The collecting mechanisms of sodium oleic and sodium dodecyl sulphonate on bastnaesite were studied by FT-IR. As the flotation behaviors results revealed, the optimal flotation recovery of bastnaesite was 99.77% when the pulp pH=8.5 and sodium oleic dosage was  $15.2\text{ mg/L}$ . While the optimal flotation recovery of bastnaesite was 90.00% if the pulp pH=7 and the dosage of sodium dodecyl sulphonate was  $27.2\text{ mg/L}$  and pine oil dosage was  $14\text{ mg/L}$ . And the FT-IR analysis results revealed chemisorption may occur between sodium oleic and bastnaesite, while sodium dodecyl sulphonate physisorption.

**Key words:** rare earth mineral; bastnaesite; sodium oleic; sodium dodecyl sulphonate; FT-IR