doi: 10.20239/j.issn.1671-9492.2026.08.016

苯甲羟肟酸体系中铁离子对氟碳铈矿浮选的抑制机理研究

任鹏园[1,2,3],张 强[1,2,3],孙永升[1,2,3],李艳军[1,2,3]

(1. 东北大学 资源与土木工程学院,沈阳 110819;
2. 难采选铁矿高效开发利用技术国家地方联合工程研究中心,沈阳 110819;
3. 矿物加工科学与技术全国重点实验室,北京 102628)

摘 要: 为揭示Fe^{2+}和Fe^{3+}对苯甲羟肟酸(BHA)体系下氟碳铈矿浮选行为的影响机理,通过单矿物浮选试验及Zeta电位、接触角、红外光谱(FTIR)、X射线光电子能谱(XPS)等多种分析手段进行了系统研究。浮选结果表明,BHA对氟碳铈矿捕收性能良好,用量为80 mg/L、pH=8时回收率为75.96%;而Fe^{2+}和Fe^{3+}显著抑制氟碳铈矿上浮,1 mg/L时回收率分别降至42.69%和34.41%,表明Fe^{3+}的抑制强度明显大于Fe^{2+}。Zeta电位分析表明,BHA使矿物表面零电点由6.93左移至5.61,证实BHA发生化学吸附;Fe^{2+}和Fe^{3+}作用后零电点右移至6.46~6.93,表面电位正移,证实铁离子优先占据矿物表面活性位点。接触角测量显示,BHA处理后接触角由49.02°增至106.42°,疏水性显著提升;而Fe^{2+}和Fe^{3+}作用后接触角分别降至55.03°和59.84°,表明铁离子严重削弱了BHA的疏水改性效果。FTIR分析证实,BHA在氟碳铈矿表面发生化学吸附,而Fe^{2+}和Fe^{3+}的加入使BHA特征吸附峰减弱消失,矿物特征峰恢复至未加药状态。XPS分析从化学态层面揭示了微观机理:Fe 2p谱图显示吸附铁主要以Fe^{3+}形式存在;Ce 3d谱图出现新峰(898.50 eV),推测形成Ce—O—Fe键合;N 1s谱图出现N—Fe特征峰(398.15、397.08 eV),证实铁离子与BHA氮原子配位形成金属螯合物;O 1s谱图中O—Fe与O—N峰共存,F 1s结合能不变表明F未参与反应。综上,本研究明确了Fe^{2+}和Fe^{3+}的抑制机理:竞争吸附与表面覆盖是主导机制,铁离子优先吸附于矿物表面,占据Ce活性位点并增强表面亲水性,直接阻碍BHA化学吸附;离子与BHA形成螯合物消耗捕收剂是协同机制,铁离子与BHA配位生成金属螯合物,降低矿浆中有效捕收剂浓度,间接削弱BHA吸附。两种机制协同作用导致氟碳铈矿可浮性显著下降。本研究系统对比了Fe^{2+}与Fe^{3+}作用差异,明确了二者抑制机理的主次关系,揭示了铁离子干扰羟肟酸类捕收剂选择性吸附的界面化学本质,为白云鄂博复杂铁-稀土共生矿中稀土与铁矿物的高效浮选分离提供了理论依据。

关键词: 氟碳铈矿;苯甲羟肟酸;铁离子;浮选;Zeta电位;XPS

中图分类号: TD923 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-9492(2026)08-0179-10

Study on the Inhibition Mechanism of Iron Ions on Bastnaesite Flotation in Benzohydroxamic Acid System

Ren Pengyuan[1,2,3], Zhang Qiang[1,2,3], Sun Yongsheng[1,2,3], Li Yanjun[1,2,3]

(1. School of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China;
2. National-Local Joint Engineering Research Center of High-Efficient Exploitation Technology for Refractory Iron Ore Resources, Shenyang 110819, China;
3. State Key Laboratory of Mineral Processing, Beijing 102628, China)

Abstract: To reveal the influence mechanism of $Fe^{2+}$and Fe^{3+}on the flotation behavior of bastnaesite in the benzohydroxamic acid (BHA) system, systematic investigations were conducted through single-mineral flotation tests combined with various analytical techniques including Zeta potential measurements, contact angle analysis, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Flotation results showed that BHA exhibited good collecting performance for bastnaesite, achieving a recovery of 75.96% at a

收稿日期: 2026-03-19
基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFC2901000);中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(N25ZLV006)
作者简介: 任鹏园(2001—),男,山西阳泉人,硕士研究生,主要研究方向为矿产资源综合利用。
通信作者: 孙永升(1986—),男,山东济南人,教授,博士研究生导师,主要研究方向为难选矿产资源清洁高效利用。

dosage of 80 mg/L and pH=8. However, the addition of $Fe^{2+}$and Fe^{3+} significantly depressed the flotation of bastnaesite, with recoveries decreasing to 42.69% and 34.41%, respectively, at an ion concentration of 1 mg/L, and Fe^{3+} showed a stronger depressive effect than Fe^{2+}. Zeta potential analysis indicated that BHA shifted the isoelectric point of the mineral surface from 6.93 to 5.61, confirming the chemisorption of BHA, while the addition of Fe^{2+} and Fe^{3+} shifted the isoelectric point rightward to the range of 6.46~6.93 with a positive shift in surface potential, demonstrating that iron ions preferentially occupied the active sites on the mineral surface. Contact angle measurements showed that BHA treatment increased the contact angle from 49.02° to 106.42°, significantly enhancing hydrophobicity, whereas subsequent treatment with Fe^{2+} and Fe^{3+} reduced the contact angle to 55.03° and 59.84°, respectively, indicating that iron ions severely weakened the hydrophobic modification effect of BHA. FTIR analysis confirmed the chemisorption of BHA on the bastnaesite surface, while the addition of Fe^{2+} and Fe^{3+} caused the characteristic adsorption peaks of BHA to diminish or even disappear, with the mineral characteristic peaks reverting to their unreacted state. XPS analysis revealed the microscopic mechanism at the chemical state level: the Fe 2p spectrum indicated that the adsorbed iron mainly existed in the form of Fe^{3+}; new peaks appeared in the Ce 3d spectrum (898.50 eV), suggesting the formation of Ce—O—Fe bonding; N—Fe characteristic peaks appeared in the N 1s spectrum (398.15, 397.08 eV), confirming the coordination between iron ions and nitrogen atoms in BHA to form metal chelates; the coexistence of O—Fe and O—N peaks in the O 1s spectrum, together with the unchanged F 1s binding energy, indicated that F did not participate in the reaction. In summary, this study clarifies the inhibition mechanism of Fe^{2+} and Fe^{3+}: competitive adsorption and surface coverage serve as the dominant mechanism-iron ions are preferentially adsorbed on the mineral surface, occupying Ce active sites and enhancing surface hydrophilicity, thereby directly hindering BHA chemisorption; chelation between ions and BHA consuming the collector acts as a synergistic mechanism-iron ions coordinate with BHA to form metal chelates, reducing the effective collector concentration in the pulp and indirectly weakening BHA adsorption. The synergistic effect of these two mechanisms leads to a significant decrease in bastnaesite floatability. This study systematically compares the differential effects of Fe^{2+} and Fe^{3+}, clarifies the primary and secondary relationships between the two inhibitory mechanisms, and reveals the interfacial chemical essence of iron ion interference on the selective adsorption of hydroxamic acid collectors, providing a theoretical basis for the efficient flotation separation of rare earth minerals from iron minerals in the complex Bayan Obo iron-rare earth polymetallic deposit.

Key words: bastnaesite; benzohydroxamic acid; iron ions; flotation; Zeta potential; XPS

0 引言

稀土元素因其独特的4f5d电子构型和镧系收缩效应，展现出优异的磁学、光学、电学及催化性能，被誉为“工业维生素”[1]，在传统工业、高新技术、新能源及国防军工等领域应用广泛，是支撑战略性新兴产业发展的核心战略资源[2]。白云鄂博矿床是全球最大的铁-铌-稀土多金属共生矿，已探明铁矿石储量为14.68亿t、稀土矿储量为1.80亿t，但矿物组成复杂、共伴生关系密切，给资源综合利用带来巨大挑战。氟碳铈矿((Ce, La)CO_3F)是该矿床的主要稀土矿物，常与赤铁矿、磁铁矿等铁矿物伴生[3]。在其浮选过程中，羟肟酸类捕收剂(如苯甲羟肟酸，BHA)是实现稀土富集的有效药剂，但伴生铁矿物溶解产生的Fe^{3+}和Fe^{2+}不可避免进入浮选体系[4]，可能对浮选过程产生显著干扰。

已有研究表明，金属离子可通过吸附于矿物表面改变其电性、占据捕收剂活性位点或与捕收剂形成络合物等方式影响浮选行为[5]。曹永丹等[6]通过DFT计算和Zeta电位分析证实BHA在氟碳铈矿表面发生化学吸附；高跃升等[7]数据表明金属离子与捕收剂间的络合作用消耗了矿浆中的捕收剂，降低了捕收剂在矿物表面的吸附量。然而，目前针对Fe^{2+}和Fe^{3+}在BHA体系下的系统对比研究仍显不足：其一，现有研究多聚焦于单一价态铁离子的影响，缺乏Fe^{2+}与Fe^{3+}在相同条件下的系统对比，二者抑制强度的差异及其内在原因尚不明确；其二，铁离子与BHA之间的化学作用形式(是竞争吸附、表面络合还是溶液中的螯合反应)尚未形成统一认识；其三，铁离子对BHA在氟碳铈矿表面吸附的界面化学机制，尚缺乏从Zeta

电位、接触角、红外光谱到XPS的多层次系统揭示。二者作用机制的差异尚不清晰。

为此，本文通过单矿物浮选试验，结合Zeta电位、接触角、红外光谱及XPS等分析手段，系统研究Fe^{2+}和Fe^{3+}对BHA体系下氟碳铈矿可浮性的影响。重点厘清以下关键问题：铁离子是优先吸附于矿物表面、占据Ce活性位点而直接抑制BHA吸附，还是在溶液中与BHA发生络合反应消耗有效捕收剂而产生间接干扰，或是两种机制协同作用。通过阐明上述机制差异，以期为白云鄂博复杂共生矿中稀土与铁矿物的高效分离提供理论依据。

1　试验原料与试验方法

1.1　试验原料及试剂

试验所用氟碳铈矿原矿取自四川省，经过阶段磨矿、重选与磁选进行分离提纯，将氟碳铈矿纯矿物手动筛分至－0.038 mm与－0.074＋0.038 mm两个粒级。－0.074＋0.038 mm颗粒用于单矿物浮选，－0.038 mm颗粒则在玛瑙研钵上进一步研磨至－0.005 mm，用于浮选机理分析检测。氟碳铈矿纯矿物的X射线衍射结果(XRD)如图1所示，化学成分分析见表1，计算出氟碳铈矿的纯度为95.27%，符合纯矿物质量要求。

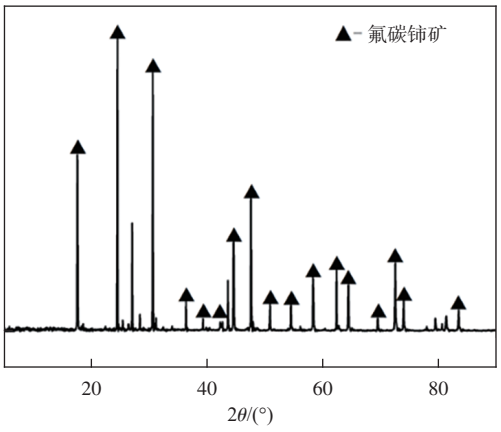


图1　氟碳铈矿样品XRD图谱

Fig. 1　XRD pattern of the bastnasite

表1　氟碳铈矿化学成分分析结果

Table 1　Analysis results of chemical composition of bastnaesite　/%

成分	REO	CaO	MgO	Al_2O_3	SiO_2	$BaSO_4$
含量	69.24	0.25	0.18	0.05	0.33	0.84

试验所用试剂氯化铁($FeCl_3$)、氯化亚铁($FeCl_2$)、苯甲羟肟酸(BHA)、甲基异丁基甲醇(MIBC)、溴化钾(KBr)、氢氧化钠(NaOH)、盐酸(HCl)，均为分析纯。其中BHA作为捕收剂，MIBC作为起泡剂，$FeCl_3$和$FeCl_2$作为Fe^{3+}和Fe^{2+}的来源。HCl和NaOH用于pH调节。试验用水使用电阻率为18.2 MΩ·cm的去离子水。

1.2　单矿物浮选试验

使用XFG-Ⅱ型挂槽浮选机开展单矿物浮选试验，搅拌桨转速为1 992 r/min。每次试验称取(2.00±0.005) g氟碳铈矿置于35 mL浮选槽中，加入30 mL去离子水，启动搅拌后立即加入pH调整剂调节至目标pH值，随后根据试验目的依次加入氯化铁或氯化亚铁溶液及捕收剂，分别作用3 min，再加入20 mg/L MIBC起泡剂作用1 min，最后刮泡3 min，分别收集泡沫产品和槽内产品。

1.3　Zeta电位分析

使用Nano ZS90电位分析仪及MPT-2自动滴定系统测定矿物表面Zeta电位。测试前校正pH计并清洗管路。称取20.00 mg粒度为－5 μm矿样置于烧杯中，加入30.0 mL去离子水，磁力搅拌3 min后静置3 min，取上清液10～15 mL注入滴定试管，放入磁力搅拌转子。将试管置于滴定仪上，待测液注入毛细管池(注意排除气泡)，设置参数后自动滴定，记录Zeta电位随pH值变化曲线。

1.4　接触角分析

接触角是表征材料表面润湿性能的有效指标。采用平衡液滴-图像分析法测定矿物表面接触角，通过高速摄像与数字图像处理系统获取液滴切线与矿物表面的夹角。样品制备步骤：称取2.00 g氟碳铈矿纯矿物，加入30.0 mL去离子水，置于挂槽式浮选机中按浮选药剂制度搅拌5 min，静置沉降后过滤，滤渣于烘箱中40 ℃烘干。将干燥矿样置于压片模具中压制成表面平整的薄片。采用微量注射器将去离子水滴于薄片表面，通过XG-CMAB接触角测量仪捕捉液滴图像，利用数字图像处理系统测量接触角。每个样品在不同位置测定三次，取平均值作为最终接触角值。

1.5　傅里叶红外光谱分析(FTIR)

傅里叶变换红外光谱(FTIR)是研究浮选药剂与矿物表面相互作用的重要手段。称取2.00 g粒度为－5 μm氟碳铈矿样品，加入20.0 mL去离子水，置于浮选槽中按药剂制度搅拌30 min使其充分反应，过滤后滤渣用去离子水清洗2～3次，于40 ℃烘干并研磨混匀。取1.00 mg干燥矿样与100.00 mg光谱纯KBr在玛瑙研钵中研磨混合，压制成透明薄片。将薄

片置于红外光谱仪样品室，在4 000～450 cm^{-1}范围内扫描，分辨率为4 cm^{-1}，扫描32次，以空白KBr薄片为背景扣除。

1.6 X射线光电子能谱分析(XPS)

X射线光电子能谱(XPS)用于分析样品表面元素种类、含量及化学价态，是研究浮选药剂与矿物表面微观作用机理的重要手段。采用Thermo Scientific K-Alpha型XPS对药剂作用前后的氟碳铈矿样品进行分析。样品制备与浮选试验一致：称取2.00 g氟碳铈矿，加入30.0 mL去离子水，按药剂制度搅拌30 min，过滤后滤渣用去离子水清洗2～3次，40 ℃烘干，研磨混匀。测试参数：Al-Kα激发源，光斑400 μm，全谱通过能100.00 eV、步长1.00 eV，窄谱通过能50.00 eV、步长0.1 eV。采用Avantage软件处理数据，以C 1s(284.80 eV)为基准进行荷电校正。

2 试验结果与讨论

2.1 单矿物浮选试验

为研究捕收剂浓度与pH值以及离子浓度对氟碳铈矿浮选行为的影响，对氟碳铈矿进行了单矿物浮选试验。在矿浆温度为40 ℃，搅拌转速为1 992 r/min、pH=8的试验条件下，探究了BHA用量对氟碳铈矿可浮性的影响，试验结果如图2所示。

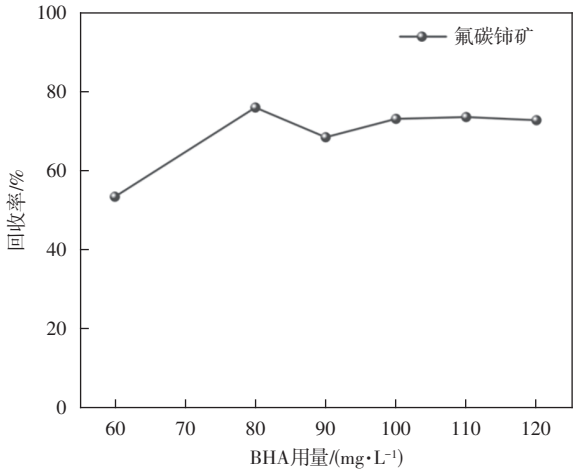


图2 BHA用量对单矿物浮选回收率的影响

Fig. 2 Effect of BHA dosage on flotation recovery of single mineral

由图2可知，BHA对氟碳铈矿具有良好的捕收性，当BHA用量为80 mg/L时，氟碳铈矿的回收率达到最大值，为75.96%。当BHA用量继续增加，氟碳铈矿回收率略微下降，这种现象称为临界抑制现象。综合考虑，选择BHA用量为80 mg/L进行后续金属离子的影响试验。

在BHA用量为80 mg/L的条件下，用NaOH和HCl调节pH值，探究pH值对氟碳铈矿可浮性的影响，试验结果如图3所示。

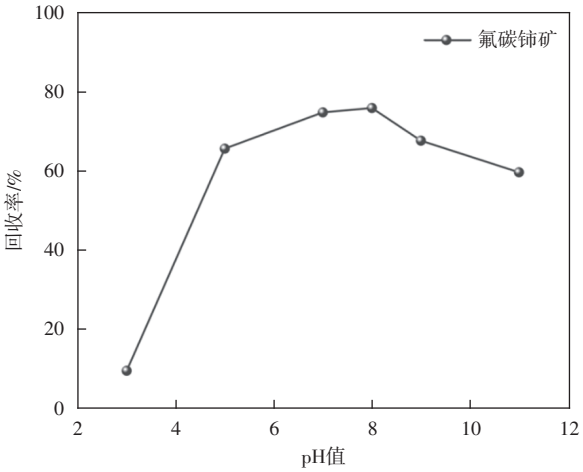


图3 pH值对单矿物浮选回收率的影响

Fig. 3 Effect of pH value on flotation recovery of single mineral

由图3可知，pH值对氟碳铈矿的影响较大，在强酸条件下，氟碳铈矿的浮选回收率很低。随着pH值增加，氟碳铈矿的回收率增加，从9.68%迅速增加至75.96%，当pH>8后，浮选回收率逐渐下降。由图3可知，氟碳铈矿适宜的浮选pH值范围为5～11。综合考虑，选择pH=8的条件进行后续金属离子的影响试验。

在BHA用量为80 mg/L、pH=8的条件下，探究Fe^{2+}、Fe^{3+}浓度对氟碳铈矿可浮性的影响，试验结果如图4所示。

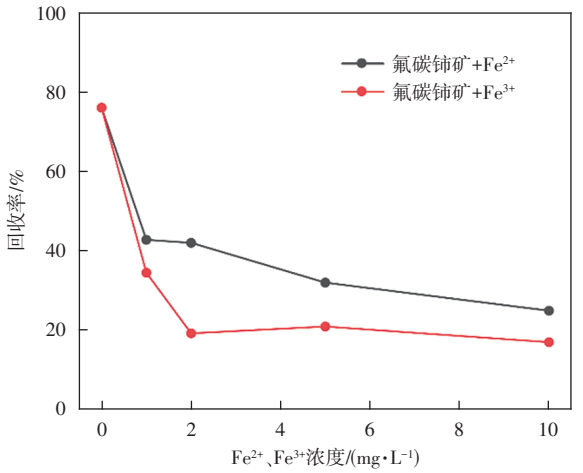


图4 Fe^{2+}、Fe^{3+}浓度对单矿物浮选回收率的影响

Fig. 4 Effects of Fe^{2+}, Fe^{3+}concentration on flotation recovery of single mineral

从图4可以看出，当Fe^{3+}和Fe^{2+}浓度为1 mg/L时，氟碳铈矿回收率分别降至34.41%和42.69%，低浓度下即表现出强烈抑制。随着离子浓度继续增加，回收率进一步下降但趋于平缓，这是由于矿物表面吸附位点有限，当铁离子浓度达到一定阈值后吸附趋于饱和，抑制作用不再显著增强。白云鄂博稀土矿中氟碳铈矿与铁矿物紧密共生，磨浮过程中溶解产生的Fe^{3+}和Fe^{2+}浓度往往达到抑制阈值，严重干扰羟肟酸类药剂的化学吸附，成为难以获得高品位稀土精矿的关键制约因素之一。

2.2　药剂与矿物作用前后Zeta电位分析

Zeta电位测量是研究浮选试剂与矿物表面相互作用的有效方法，为从界面化学层面揭示Fe^{2+}、Fe^{3+}与BHA之间的作用方式及吸附类型，分析了吸附试剂前后的Zeta电位。图5是氟碳铈矿、氟碳铈矿与BHA、氟碳铈矿与BHA分别和Fe^{3+}、Fe^{2+}作用后的Zeta电位随pH值变化的曲线。

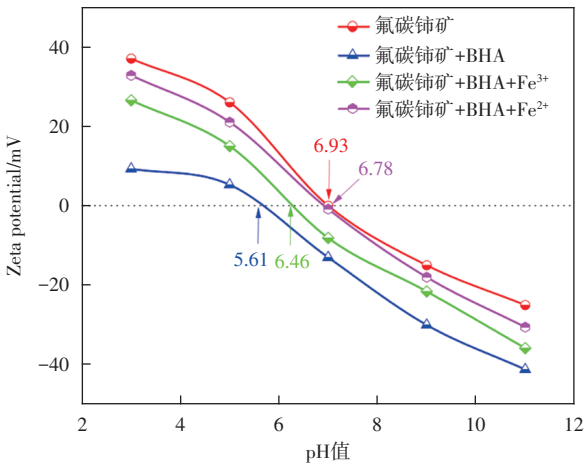


图5　Fe^{3+}或Fe^{2+}对氟碳铈矿的表面电位的影响

Fig. 5　Effects of Fe^{3+}or Fe^{2+} on surface Zeta potential of bastnaesite

根据氟碳铈矿的化学性质，其表面化学键在水溶液中断裂，产生Ce^{3+}、F^-以及CO_3^{2-}。当pH值小于6.93时，氟碳铈矿表面带正电，pH值大于6.93时，则带负电。当加入BHA后氟碳铈矿表面零电点向左移动，当pH值小于5.61时表面带正电，pH值大于5.61时则带负电，且负值比在纯水中相应pH值时更显著，即氟碳铈矿吸附了带负电荷的BHA阴离子，使其表面负电荷增加，说明BHA阴离子在氟碳铈矿表面发生了吸附。当加入Fe^{3+}或Fe^{2+}后，氟碳铈矿表面零电点移动至6.46～6.93附近，且表面ζ电位负值小于单独吸附BHA时的负值，即氟碳铈矿的负电位发生正移，说明Fe^{3+}和Fe^{2+}影响了氟碳铈矿表面的电位，氟碳铈矿表面吸附了这些金属离子。比较不同条件下的ζ电位曲线，结合浮选试验结果可知：在pH值小于零电点时，氟碳铈矿表面带正电，BHA阴离子与其发生的吸附属于异性电荷相互吸引的物理吸附；当吸附进行至氟碳铈矿表面电性为零后，BHA仍继续吸附，使表面电荷显负值，此时已非单纯的物理吸附。在pH值大于零电点时，氟碳铈矿表面带负电，其负电荷能克服BHA阴离子间的静电斥力而发生吸附，使ζ电位负值进一步增加，该过程应属于化学吸附。

2.3　矿物表面湿润性分析

测量矿物表面接触角有助于表征湿润性和可浮性的变化。接触角的大小直接反映了液体与固体表面之间的相互作用强度，较大的接触角通常意味着更好的可浮性。试验测量了氟碳铈矿、氟碳铈矿与药剂、氟碳铈矿与药剂分别加入Fe^{3+}、Fe^{2+}后的接触角，结果如图6所示。

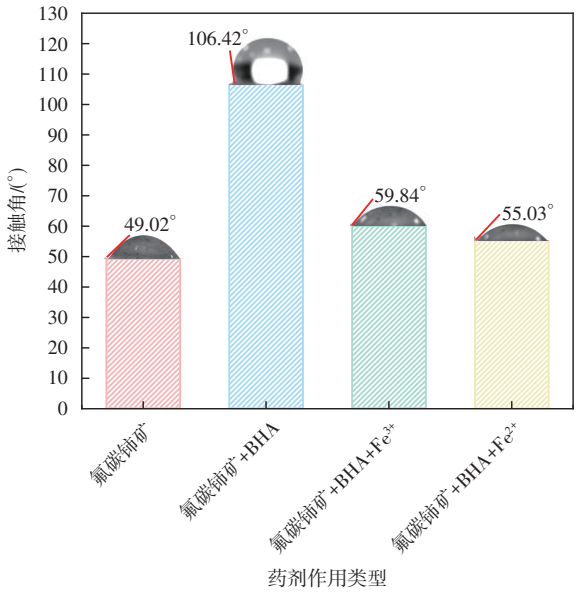


图6　与药剂作用前后氟碳铈矿表面的接触角

Fig. 6　Contact angles of bastnaesite surface before and after reagent interaction

在去离子水中，天然氟碳铈矿的接触角为49.02°，加入BHA处理后，接触角增加至106.42°。这一增长表明BHA显著提升了氟碳铈矿的疏水性，这与单矿物浮选试验结果一致。分别加入Fe^{3+}、Fe^{2+}后，接触角分别降至59.84°和55.03°，表明金属离子的存在显著削弱了BHA对氟碳铈矿表面的疏水改性效果。接触角的下降可能与金属离子在矿物表面的吸附或沉淀有关：一方面，带正电的Fe^{3+}、Fe^{2+}及其水解产物(如$Fe(OH)^{2+}$)可通过静电作用优先吸附于氟碳铈矿表面，占据BHA的活性吸附位点，阻碍

BHA 阴离子的后续吸附；另一方面，吸附的铁离子本身具有亲水性，其覆盖层会使矿物表面亲水性增强，从而导致接触角减小。结合 Zeta 电位分析结果(图 5)可知，加入金属离子后氟碳铈矿表面ζ电位发生正移，进一步证实了铁离子在矿物表面的吸附。

2.4 药剂与矿物作用前后红外光谱分析

为了研究浮选药剂与氟碳铈矿作用机理，进行了氟碳铈矿与药剂作用前后的红外光谱检测，结果如图 7 所示。

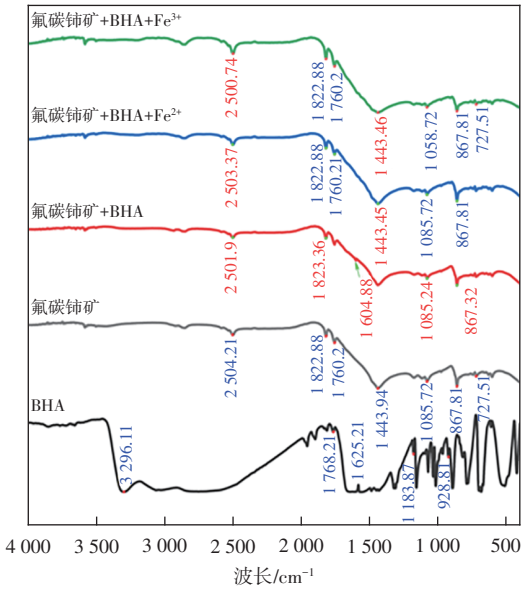


图 7 与药剂作用前后氟碳铈矿的红外光谱图

Fig. 7 FTIR spectra of bastnaesite before and after reagent interaction

由图 7 可知，BHA 中 3 296.11 cm^{-1} 处为 O—H 和 N—H 的伸缩振动峰的叠加；1 768.21 cm^{-1} 处为 C═O 的伸缩振动吸收峰；1 183.87 cm^{-1} 处为 C—N 伸缩振动峰[8-9]；928.81 cm^{-1} 处为 N—O 伸缩振动峰。氟碳铈矿中，727.51、867.81、1 085.72 和 1 443.94 cm^{-1} 处均是 CO_3^{2-} 特征峰。

当 BHA 与氟碳铈矿作用后在 1 604.88 cm^{-1} 处出现了新的特征峰，这也证明 BHA 在氟碳铈矿物表面发生了化学吸附；同时原本在 2 504.21、1 822.88、1 085.72 和 867.81 cm^{-1} 处的峰均发生了偏移，分别偏移至 2 501.90、1 823.36、1 085.24 和 867.32 cm^{-1}，这也进一步说明 BHA 吸附在氟碳铈矿表面。

与 BHA 作用前相比，分别加入 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 后，在 2 504.21 cm^{-1} 处的峰分别偏移至 2 503.37 cm^{-1} 和 2 500.74 cm^{-1} 处，同时在 1 443.94 cm^{-1} 处的峰分别偏移至 1 443.45 cm^{-1} 和 1 443.46 cm^{-1} 处，这是由于铁离子在矿物表面发生吸附所致。而原本在加入 BHA 后发生偏移的峰还原至 1 822.88、1 085.72 和 867.81 cm^{-1} 处，这与未经任何药剂作用后的位置完全相同，这说明 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的加入，抑制了 BHA 在氟碳铈矿表面的吸附。结合 XPS 分析中 N 1s 谱图出现 N—Fe 特征峰、Ce 3d 谱图中 Fe^{3+} 组出现新峰的结果，可以推断 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 不仅通过竞争吸附优先覆盖矿物表面，直接阻碍 BHA 与活性位点(如 Ce)的结合，并增强表面亲水性；还可与 BHA 中的氮原子配位形成金属螯合物，进一步消耗溶液中的有效捕收剂，从而共同抑制 BHA 在氟碳铈矿表面的吸附，最终导致矿物可浮性下降。

2.5 药剂与矿物作用前后 XPS 分析

氟碳铈矿与 BHA 和 Fe^{3+}、Fe^{2+} 互相作用前后的 XPS 全谱图分析如图 8 所示，表面原子相对浓度如表 2 所示，窄谱分析如图 9～12 所示。

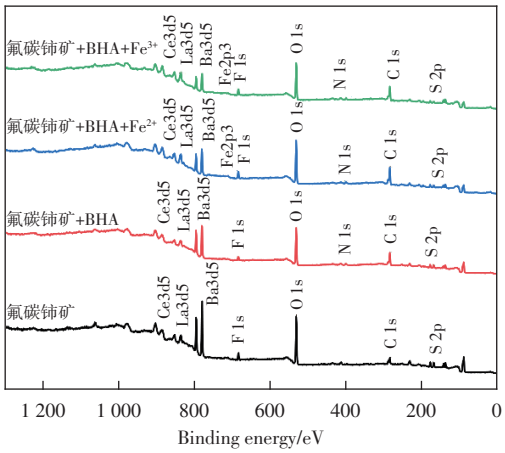


图 8 氟碳铈矿与药剂作用前后 XPS 能谱分析

Fig. 8 XPS survey spectra of bastnaesite before and after reagent interaction

表 2 与药剂作用前后表面原子相对浓度

Table 2 Surface atomic concentrations before and after reagent interaction

吸附状态	氟碳铈矿表面的不同原子浓度/%						
	C	O	Ce	La	F	N	Fe
氟碳铈矿	28.65	58.38	3.14	3.01	6.81	0	0
氟碳铈矿+BHA	40.17	43.21	3.98	3.48	4.44	4.64	0
氟碳铈矿+BHA+Fe^{2+}	44.15	38.85	3.10	2.96	5.23	4.26	0.75
氟碳铈矿+BHA+Fe^{3+}	43.88	41.00	3.08	2.66	5.65	3.53	0.31

由图 8 和表 2 可知，氟碳铈矿中的 Ba 和 S 应为纯矿物中的硫酸钡杂质。BHA 主要含有 C、H、O、N，氟碳铈矿和 BHA 作用后，在其表面出现了微量的

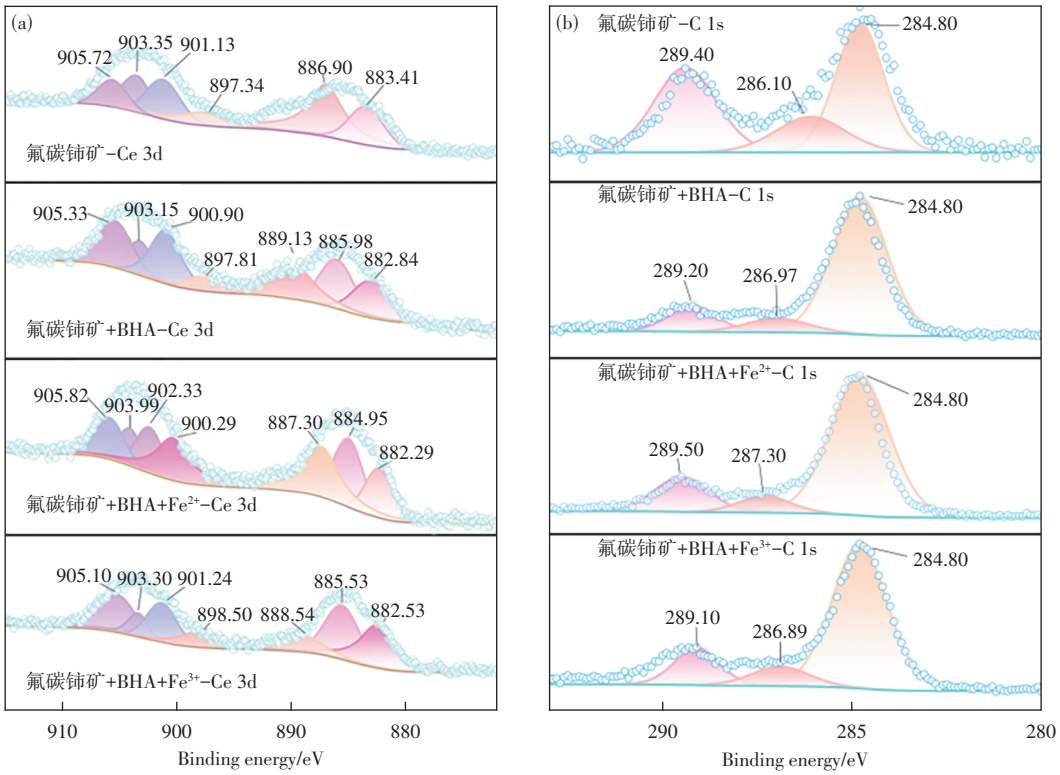


图 9　氟碳铈矿与药剂作用前后表面元素窄谱区扫描拟合图谱：(a) Ce 3d；(b) C 1s

Fig. 9　XPS spectra of surface elements on bastnaesite before and after reagent interaction: (a) Ce 3d; (b) C 1s

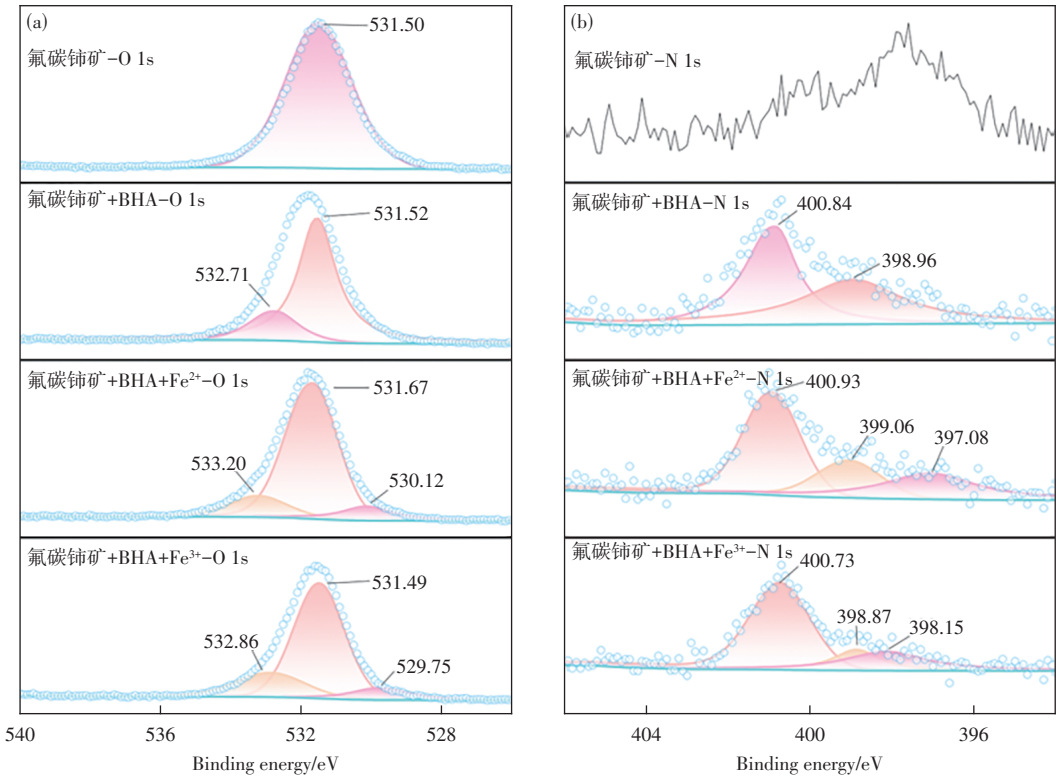


图 10　氟碳铈矿与药剂作用前后表面元素窄谱区扫描拟合图谱：(a) O 1s；(b) N 1s

Fig. 10　XPS spectra of surface elements on bastnaesite before and after reagent interaction: (a) O 1s; (b) N 1s

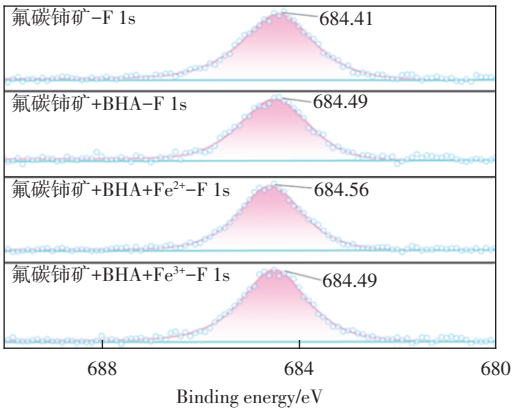


图11 氟碳铈矿与药剂作用前后表面元素窄谱区扫描拟合图谱:F 1s

Fig. 11 XPS spectra of surface elements on bastnaesite before and after reagent interaction: F 1s

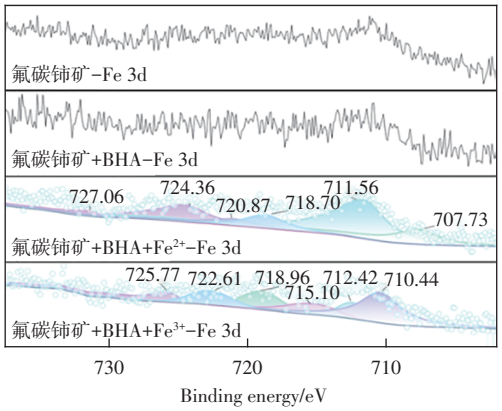


图12 氟碳铈矿与药剂作用前后表面元素窄谱区扫描拟合图谱:Fe 3d

Fig. 12 XPS spectra of surface elements on bastnaesite before and after reagent interaction: Fe 3d

N,C含量有所上升。表明氟碳铈矿和BHA发生了吸附[10-11];经过药剂、药剂与Fe^{3+}、药剂与Fe^{2+}作用后的氟碳铈矿表面N含量分别为4.64%、3.53%、4.26%,铁元素含量从0变为0.31%和0.75%,而Ce和La相对浓度均有所下降,可以看出经过离子作用后氟碳铈矿表面的N浓度明显低于未经作用的氟碳铈矿,说明Fe^{3+}或Fe^{2+}不利于氟碳铈矿的浮选。

图9(a)为氟碳铈矿与药剂作用前后的Ce 3d窄谱图。空白氟碳铈矿的Ce 3d谱图呈现复杂的多重峰结构,同时包含Ce^{3+}和Ce^{4+}的特征峰,表明矿物表面为混合价态。Ce 3d光谱可分为两组,分别为Ce 3d 5/2轨道(905.72、903.35、901.13、897.34 eV)和Ce 3d 3/2轨道(886.90、883.41 eV)。经BHA作用后,Ce—O键结合能发生0.20~0.92 eV的偏移,并在889.13 eV处出现新的拟合峰,可能归属于Ce—N键,说明BHA在Ce位点发生了化学吸附[12]。经Fe^{3+}或Fe^{2+}处理后,Ce—O键结合能发生较大偏移,表明金属离子影响了BHA的吸附,推测Fe^{3+}、Fe^{2+}可能与矿物表面Ce存在直接的化学相互作用,这是其干扰BHA吸附的重要机制之一。

图9(b)为C 1s窄谱图。空白氟碳铈矿的C 1s谱图中,284.80 eV处的峰归属于表面污染碳,289.40 eV处的峰归属于碳酸根中的碳。经BHA及Fe^{3+}、Fe^{2+}处理后,C—O峰发生0.10~0.33 eV的微小偏移,但C结合能整体变化不大[13],表明金属离子吸附前后碳酸根中碳的化学环境未发生明显改变。

由图10(a)可知,空白氟碳铈矿的O 1s谱图仅在531.50 eV处出现一个拟合峰,归属于Ce—O。经BHA作用后,Ce—O峰发生微小位移(0.02 eV),并在532.71 eV处出现新的O—N峰,证实BHA吸附于矿物表面。加入Fe^{3+}、Fe^{2+}后,O 1s谱图拟合为O—Fe、O—N和Ce—O三个峰。O—Fe峰的出现证实铁离子以羟基氧化物形式吸附[14];O—N峰的存在表明BHA仍部分吸附;Ce—O峰强度减弱,说明铁离子覆盖了部分矿物表面。O 1s谱图变化表明铁离子与BHA共存于矿物表面,且二者可能发生相互作用形成金属螯合物。

由图10(b)可知,空白氟碳铈矿的N 1s谱图无明显拟合峰,表明矿物表面不含氮。经BHA作用后,出现400.84 eV(N—C)和398.96 eV(N—O)两个拟合峰,证实BHA成功吸附。结合Ce 3d和O 1s结果可推断,BHA通过羟肟酸基团中的N和O与表面Ce配位,形成稳定的五元环螯合物。加入Fe^{3+}、Fe^{2+}后,N 1s谱图在398.15 eV和397.08 eV处出现新的N—Fe拟合峰,表明铁离子与BHA中的氮原子发生配位形成金属螯合物[15];同时BHA原有的N—C和N—O峰强度明显减弱,说明铁离子干扰了BHA的正常吸附。N—Fe键的形成是铁离子通过化学作用直接干扰BHA吸附的直接证据,与浮选及Zeta电位分析结果一致。

图11分别为吸附药剂和金属离子前后,氟碳铈矿表面F的XPS谱图。吸附金属离子前,氟碳铈矿表面F的结合能为684.41 eV。矿物表面经BHA和Fe^{3+}或Fe^{2+}处理后,F 1s轨道的结合能分别位于684.49、684.49、684.56 eV处,F的结合能几乎未发生变化,说明F的化学环境没有改变。因此可以认为,氟碳铈矿表面的F不是金属离子化学吸附的位点。

由XPS分析及图12可知,Fe^{3+}和Fe^{2+}成功吸附于氟碳铈矿表面,且主要以Fe^{3+}形式存在。Ce 3d

谱图中氟碳铈矿与BHA和Fe^{3+}作用后出现的新峰(898.50 eV)表明Fe^{3+}可能与矿物表面的Ce发生了直接的化学作用，推测形成了Ce—O—Fe键合；N 1s谱图中N—Fe特征峰(398.15、397.08 eV)的出现证实铁离子与BHA中的氮原子发生了配位，形成了金属螯合物[16-17]；O 1s谱图中O—Fe和O—N峰的共存进一步说明铁离子和BHA共同存在于矿物表面；而F 1s结合能基本不变，表明F未参与吸附反应[18]。XPS分析从元素化学态层面证实，Fe^{3+}和Fe^{2+}通过竞争吸附、表面覆盖以及与BHA形成金属螯合物等方式，干扰了BHA在氟碳铈矿表面的化学吸附，这与浮选试验中回收率下降、Zeta电位正移、接触角减小等结果一致。

3　结论

1)单矿物浮选试验表明，BHA对氟碳铈矿具有良好的捕收性能，在用量80 mg/L、pH=8条件下回收率达到75.96%；而Fe^{3+}和Fe^{2+}的加入显著抑制了氟碳铈矿的上浮，1 mg/L时回收率分别降至34.41%和42.69%。

2)Zeta电位、接触角及红外光谱分析表明，BHA在氟碳铈矿表面发生化学吸附，使Zeta电位负移、零电点从6.93左移至5.61，接触角由49.02°增至106.42°，C=O峰由1 625.21 cm^{-1}红移至1 604.88 cm^{-1}。Fe^{3+}和Fe^{2+}的加入使Zeta电位正移、零电点右移至6.46～6.93，接触角分别降至59.84°和55.03°，BHA特征吸附峰减弱消失、矿物特征峰恢复至未加药状态，证实铁离子优先吸附于矿物表面，改变了表面电性并削弱了BHA的疏水改性效果，阻碍了其化学吸附。

3)XPS分析揭示了铁离子的干扰机理：Fe 2p谱图显示吸附铁主要以Fe^{3+}形式存在；Ce 3d谱图中氟碳铈矿与BHA和Fe^{3+}作用后出现新峰(898.50 eV)，推测形成Ce—O—Fe键合；N 1s谱图出现N—Fe特征峰(398.15、397.08 eV)，证实铁离子与BHA氮原子配位形成金属螯合物；O 1s谱图中O—Fe和O—N峰共存，F 1s谱图显示F未参与反应。证实Fe^{3+}和Fe^{2+}通过竞争吸附、表面覆盖(主导)及与BHA形成金属螯合物(协同)三种机制共同作用的结果。其中，铁离子在矿物表面的优先吸附是导致BHA化学吸附受阻、可浮性下降的主要原因。

参考文献

[1] 张强，孙永升，高鹏，等. 氟碳铈矿在CO气氛中的非等温热分解反应机理[J]. 中国稀土学报，2025，43(6)：1-13.
Zhang Qiang，Sun Yongsheng，Gao Peng，et al. Non-isothermal thermal decomposition reaction mechanism of bastnaesite in CO atmosphere[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths，2025，43(6)：1-13.

[2] 廖丝琪. 我国稀土资源出口问题与建议[J]. 合作经济与科技，2018(1)：33-35.
Liao Siqi. Problems and suggestions on the export of rare earth resources in China[J]. Co-operative Economy & Science，2018(1)：33-35.

[3] 马莹，李娜，王其伟，等. 白云鄂博矿稀土资源的特点及研究开发现状[J]. 中国稀土学报，2016，34(6)：641-649.
Ma Ying，Li Na，Wang Qiwei，et al. Characteristics and current research situation of rare earth resources in Bayan Obo ore[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths，2016，34(6)：641-649.

[4] 张新民. 从包头重选稀土粗精矿中分选氟碳铈矿精矿的研究[J]. 包钢科技，1985，11(4)：85.
Zhang Xinmin. Study on separation of bastnaesite concentrate from Baotou gravity separation rare earth coarse concentrate[J]. Science & Technology of Baotou Steel，1985，11(4)：85.

[5] Douglas I，Mohanty M. The role of dissolved metal ions in rare earth mineral flotation：a review[J]. Journal of Rare Earths，2026，44(6)：1668-1692.

[6] 曹永丹，李汇源，王鹏，等. 苯甲羟肟酸与水杨羟肟酸密度泛函理论计算及其氟碳铈矿浮选行为[J]. 中国稀土学报，2022，40(2)：321-328.
Cao Yongdan，Li Huiyuan，Wang Peng，et al. DFT calculation of BHA and SHA and its flotation performance on bastnaesite[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths，2022，40(2)：321-328.

[7] 高跃升，高志勇，孙伟. 金属离子对矿物浮选行为的影响及机理研究进展[J]. 中国有色金属学报，2017，27(4)：859-868.
Gao Yuesheng，Gao Zhiyong，Sun Wei. Research progress of influence of metal ions on mineral flotation behavior and underlying mechanism[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals，2017，27(4)：859-868.

[8] Bai Ruixiang，Liu Sheng，Zhang Jinfang，et al. Exploring the efficient flotation separation of bastnaesite from calcite using a novel bisthiother-bishydroxamic acid collector and the underlying mechanism[J]. Surfaces and Interfaces，2026，80：108351. DOI：10.1016/j.surfin.2025.108351.

[9] Cui Jianlan，Hope G A，Buckley A N. Spectroscopic investigation of the interaction of hydroxamate with bastnaesite (cerium) and rare earth oxides[J]. Minerals Engineering，2012，36/37/38：91-99.

[10] Zhu Xinyu, Lin Yiming, Huang Yang, et al. Adsorption of ferric ions on the surface of bastnaesite and its significance in flotation[J]. Minerals Engineering, 2020, 158: 106588. DOI: 10. 1016/j. mineng. 2020. 106588.
[11] Duan Hao, Liu Wengang, Wang Xinyang, et al. Investigation on flotation separation of bastnaesite from calcite and barite with a novel surfactant: octylamino-bis-(butanohydroxamic acid)[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 256: 117792. DOI: 10. 1016/j. seppur. 2020. 117792.
[12] Wang Yan, Wang Donghui, Xu Longhua, et al. Synthesis and utilization of a novel oleate hydroxamic acid collector for the flotation separation of bastnaesite from barite[J]. Minerals Engineering, 2023, 204: 108405. DOI: 10. 1016/j. mineng. 2023. 108405.
[13] Moulder J F. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy[M]. Eden Prairie: Physical Electronics, Inc., 1995: 230-232.
[14] Liu Chang, Xu Longhua, Deng Jiushuai, et al. A review of flotation reagents for bastnäsite-(Ce)rare earth ore[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2023, 321: 103029. DOI: 10. 1016/j. cis. 2023. 103029.
[15] Zhou Hongru, Liu Shuang, Yi Hao, et al. Flotation of bastnaesite by mixed collectors and adsorption mechanism[J]. Chemical Physics Letters, 2023, 830: 140793. DOI: 10. 1016/j. cplett. 2023. 140793.
[16] Xin Shumin, Wang Liguo, Li Huiquan, et al. Synthesis of diethyl carbonate from urea and ethanol over lanthanum oxide as a heterogeneous basic catalyst[J]. Fuel Processing Technology, 2014, 126: 453-459.
[17] Sunding M F, Hadidi K, Diplas S, et al. XPS characterisation of in situ treated lanthanum oxide and hydroxide using tailored charge referencing and peak fitting procedures[J]. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2011, 184(7): 399-409.
[18] Xu Longhua, Liu Chang, Deng Jiushuai, et al. Flotation and adsorption of novel Gemini decyl-bishydroxamic acid on bastnaesite: experiments and density functional theory calculations[J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2023, 33(10): 1193-1202.

(本文编辑 汪东芳)

【缅怀寄语】

孙传尧院士是我国矿物加工领域的一代宗师，也是从东北大学走出的杰出校友。从东北工学院求学，到扎根可可托海，再到攻克复杂多金属矿选矿难题、推动科研成果工程化，他始终把个人理想融入国家矿冶事业，以求真务实、敢讲真话的风骨，为中国矿物加工发展树立了精神坐标。

对东北大学而言，孙老师不仅是享誉行业的院士，更是一位始终心系母校、关爱后辈的师长。多年来，他高度重视、大力支持学校矿物加工专业建设、学科发展和人才培养，多次来校指导交流，为学科发展把脉定向，为青年教师成长倾注心力。在一次次交流互动中，他从不以院士和前辈自居，总是亲切询问学校发展、学科建设进展和青年教师成长情况，言语平实、态度谦和，让人如沐春风。谈及专业问题，他又格外严谨认真，既直陈问题，又耐心指点，其间饱含着对母校的深厚感情和对年轻一代的殷切期望。

斯人已逝，风范长存。我们将铭记孙老师对东北大学的关心、支持与嘱托，传承他心系国家、躬身实践、严谨治学、奖掖后学的精神，奋力推动矿物加工学科持续发展，以实际行动告慰先生。先生之风，山高水长；音容教诲，永驻心间。

——孙永升