

# 螯合抑制剂 BAPTA 在菱镁矿与方解石浮选分离中的作用机理

印万忠,孙浩然

东北大学 资源与土木工程学院,辽宁 沈阳 110819

中图分类号:TD923+.14; TD973+.9 文献标识码:A 文章编号:1001-0076(2022)02-0100-07  
DOI:10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.02.013

**摘要** 由于菱镁矿和方解石具有相似的晶体结构和化学性质,故通过浮选较难实现二者的有效分离。BAPTA 作为一种 Ca-选择性螯合剂,被用以改善菱镁矿与方解石的浮选分离。浮选试验结果表明,在油酸钠体系下,BAPTA 能选择性地抑制方解石上浮,且在矿浆 pH 值 11.0、BAPTA 用量 30 mg/L 和油酸钠用量 100 mg/L 的条件下,可较好实现菱镁矿(回收率 91.33%)与方解石(回收率 11.25%)的浮选分离。利用 Zeta 电位、FTIR 和 XPS 等检测方法研究了 BAPTA 的选择抑制机理,结果表明,BAPTA 能选择性地与方解石表面的 Ca 发生反应,吸附并罩盖在方解石表面,阻止油酸钠在方解石表面吸附,消除油酸钠给方解石带来的零电点负移的影响,但 BAPTA 对菱镁矿表面的 Mg 作用较小,故对菱镁矿吸附油酸钠的影响较小。

**关键词** 菱镁矿;方解石;BAPTA;选择性抑制;浮选分离

## 引言

镁在自然界分布广泛,主要以固体矿和液体矿的形式存在。固体矿主要有菱镁矿、白云石,液体矿主要来自海水、天然盐湖、地下水<sup>[1-3]</sup>。虽然,逾 60 种矿物中均蕴含镁,但是,全球所利用的镁资源主要是菱镁矿、滑石、水镁矿、橄榄石、蛇纹石、硫酸镁石及光卤石等。菱镁矿是镁矿资源中最重要的组成部分,主要应用了制备耐火材料、制备纳米氧化镁材料、制备镁制黏结材料和提炼金属镁等<sup>[4]</sup>。

在过去十几年中,由于对优质菱镁矿资源的过度消耗和不合理的开发利用,导致大量低品位菱镁矿被废弃或堆积闲置。随着耐火材料等行业的蓬勃发展对高品质菱镁矿的需求逐年增大,低品位菱镁矿的高效综合利用成为选矿工作者的研究热点。浮选是利用一定方法增加目的矿物与脉石矿物表面疏水性差异来使其相互分离的方法,由于浮选法适用范围较宽和脉石矿物去除率高等优点被广泛应用于提纯低品位菱镁矿的工业实践中<sup>[5-7]</sup>。

在菱镁矿浮选提纯过程中,降低 CaO 含量是提高菱镁矿品质的关键。菱镁矿中的 CaO 主要包含在杂质矿物方解石( $\text{CaCO}_3$ )中<sup>[8]</sup>。但由于方解石与菱镁矿均属于碳酸盐类矿物,有相同的分子结构和相似的化学性质,致使二者分离有一定难度<sup>[9-11]</sup>。目前,针对菱镁矿与方解石分离所使用的传统脱钙抑制剂有羧甲基纤维素、硅酸钠、六偏磷酸钠和 EGTA<sup>[12-14]</sup>。但随着绿色低碳循环经济发展体系的推进,在应对日渐“贫、细、杂”化的菱镁矿石资源时,由于现有传统菱镁矿脱钙浮选药剂对有用矿物和脉石矿物的低选择性,致使选矿现场工艺复杂,资源利用率低,能源损耗及碳排放高。因此,新型高选择性浮选药剂开发研究是低品位菱镁矿石资源高效利用和建立绿色低碳菱镁矿选别工艺的主要突破口之一。

BAPTA( $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Na}_4\text{O}_{10}$ )是一种四钠盐有机化合物,粉末状且具有水溶性,相对分子质量为 476.44 g/mol,常作为高质量且灵敏的细胞透性化合物,其结构式如图 1 所示。

收稿日期:2022-04-02

基金项目:国家自然科学基金面上项目(51874072、51974064 和 52174239);中央高校基本科研业务专项资金资助(N2101025)

作者简介:印万忠(1970-),男,浙江临安人,博士,教授,主要从事矿物综合利用研究,E-mail:yinwanzhong@mail.neu.edu.cn。

通信作者:孙浩然(1994-),男,河南商丘人,博士研究生,主要从事矿物综合利用研究,E-mail:18842504743@163.com。

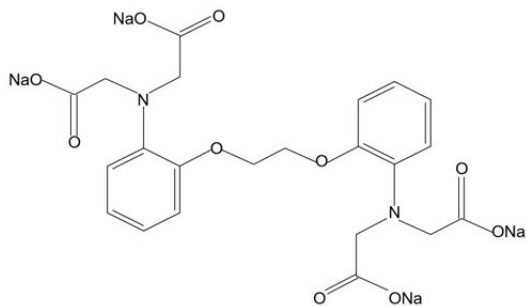


图 1 BAPTA 的结构  
Fig. 1 Structure of BAPTA

BAPTA 与钙和镁结合的稳定常数  $pK$  分别为 6.9 和 1.77, 表明 BAPTA 与 Ca 结合比与 Mg 结合更稳定<sup>[15-16]</sup>。因此, 由于其本身对钙的高选择性, 在菱镁矿与其主要含钙矿物方解石的浮选分离上具有研究应用价值。在本研究中, BAPTA 作为一种新型抑制剂, 被用于菱镁矿和方解石的分离, 并通过 Zeta 电位、傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 和 X 射线用光电子能谱 (XPS) 等检测研究了 BAPTA 选择性抑制机理, 为现场低品位菱镁矿选矿提供参考。

## 1 试验材料与方法

### 1.1 矿样与试剂

浮选试验所用菱镁矿和方解石取自辽宁宽甸水洞沟

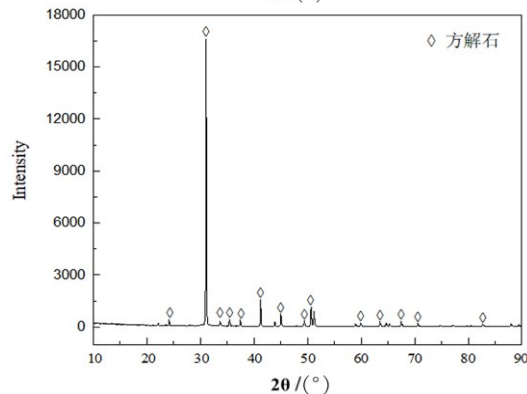
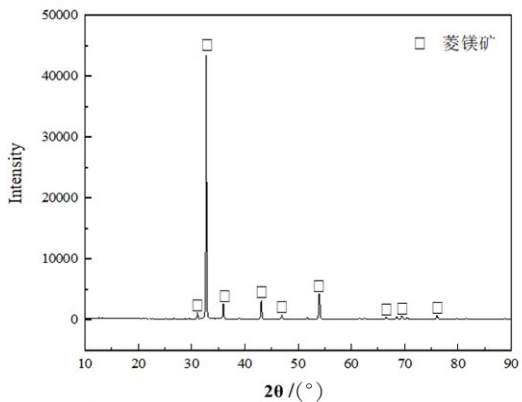


图 2 矿物 X 射线衍射图谱  
Fig. 2 The X-ray diffraction pattern of minerals

菱镁矿, X 射线衍射 (图 2) 和化学多元素分析 (表 1) 表明, 菱镁矿和方解石的纯度分别为 95.93% 和 99.15%。

表 1 单矿物化学组分分析 /%

矿物	MgO	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TFe	纯度
菱镁矿	45.68	1.20	0.80	0.055	0.15	95.93
方解石	0.31	55.55	<0.05	0.22	0.019	99.15

试验所用试剂如表 2 所示。

表 2 试验主要试验试剂

试剂名称	化学式	纯度	用途	生产商
油酸钠	C <sub>18</sub> H <sub>33</sub> O <sub>2</sub> Na	分析纯	捕收剂	MACKLIN., Shanghai
BAPTA	C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> Na <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	化学纯	抑制剂	MACKLIN., Shanghai
盐酸	HCl	分析纯	pH 调整剂	MACKLIN., Shanghai
氢氧化钠	NaOH	分析纯	pH 调整剂	MACKLIN., Shanghai
溴化钾	KBr	光谱纯	红外基底	MACKLIN., Shanghai
氯化钾	KCl	分析纯	电解质	MACKLIN., Shanghai

### 1.2 浮选试验

经手工破碎, 振动筛分制备粒级为 -0.074 + 0.045 mm 的矿样用于浮选试验研究。单矿物及二元混合矿浮选试验流程分别如图 3 所示。



图 3 浮选试验流程  
Fig. 3 Flotation process test

菱镁矿、方解石单矿物及二元混合矿  $m$  (菱镁矿) :  $m$  (方解石) = 9 : 1 浮选试验过程中, 每次试验矿样为 2 g, 在挂槽式浮选机 (浮选槽容积 30 mL) 中进行, 试验在调浆搅拌之前先添加 BAPTA, 并按照如图 2 所示的浮选试验流程依次进行矿浆搅拌、pH 值调节和捕收剂油酸钠的添加, 最后进行刮泡 3.0 min。试验过程中, 设定浮选机转速 1 800 r/min, 去离子水用量 20 mL。试验完成后烘干各个产物并称重。

### 1.3 Zeta 电位检测

试验过程中使用 Zeta Finder 分析仪 (美国) 对样品的 Zeta 电位进行测量。首先, 将 20 mg 矿样研磨成

粒度为 $-5\ \mu\text{m}$ 的样品,并添加到体积为 $40\ \text{mL}$ 、浓度为 $1\times 10^{-3}\ \text{mmol/L}$ 的 $\text{KCl}$ (分散介质)溶液中进行搅拌<sup>[17-18]</sup>,搅拌时间 $10.0\ \text{min}$ 。在搅拌过程中按照浮选试验流程依次添加药剂并调节 $\text{pH}$ 值。最后,溶液静置 $5\ \text{min}$ ,并抽吸上清液进行测量。

#### 1.4 傅里叶红外光谱(FTIR)检测

试验过程中使用 $\text{TJ270-30A}$ 的红外光谱仪在温度为 $298\pm 2\ \text{K}$ 以及扫描范围为 $4\ 000\sim 400\ \text{cm}^{-1}$ 内进行矿物的红外光谱检测。首先,将 $1\ \text{g}$ 矿物样品研磨至 $-5\ \mu\text{m}$ ,并与 $20\ \text{mL}$ 去离子水混合制备成矿浆,按照检测需求添加所需量 $\text{BAPTA}$ 后进行矿浆搅拌,搅拌时间为 $2.0\ \text{min}$ 。随后,按照浮选试验流程依次完成矿浆 $\text{pH}$ 值调节和捕收剂的添加,两个步骤的完成时间均为 $2.0\ \text{min}$ 。最后,过滤,用蒸馏水冲洗固体矿样三次,固体矿样在 $313\ \text{K}$ 下干燥并进行红外光谱测量。测量时,将 $1\ \text{mg}$ 样品与 $100\ \text{mg}$ 光谱纯 $\text{KBr}$ 混合,并使用玛瑙砂浆粉碎<sup>[19]</sup>,然后将其压入薄试样中进行分析。

#### 1.5 X射线光电子能谱(XPS)分析

试验过程中 $\text{XPS}$ 的样品制备与红外光谱检测的样品制备相同。使用 $\text{Thermo Scientific VG ESCALAB 250Xi}$ 光谱仪获得了在特定 $\text{pH}$ 值条件下经浮选药剂处理前后样品的 $\text{XPS}$ 光谱。使用约 $284.80\ \text{eV}$ 的 $\text{C}\ 1\text{s}$ 峰值作为内部结合能标度进行校正<sup>[20]</sup>。首先,将 $2\ \text{g}$ 样品置于 $20\ \text{mL}$ 去离子水中,按照浮选试验流程对样品进行处理,处理完成后以 $3\ 000\ \text{r/min}$ 的速率离心 $10\ \text{min}$ ,并进行固液分离。固体矿物用去离子水洗涤三次,并在 $313\ \text{K}$ 的温度下进行干燥并进行 $\text{XPS}$ 检测分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 浮选试验

#### 2.1.1 矿浆 $\text{pH}$ 值对单矿物浮选的影响

在油酸钠用量 $100\ \text{mg/L}$ 、 $\text{BAPTA}$ 用量 $20\ \text{mg/L}$ 的条件下,矿物浮选回收率随矿浆 $\text{pH}$ 值变化情况如图4所示。

由图4可知,对于菱镁矿,在矿浆 $\text{pH}$ 值为 $8.0\sim 11.0$ 时,浮选回收率由 $56.13\%$ 增加到 $89.44\%$ ,当矿浆 $\text{pH}$ 值大于 $11.0$ 时,浮选回收率趋于稳定;对于方解石,在矿浆 $\text{pH}$ 值为 $8.0\sim 11.0$ 时,浮选回收率由 $48.49\%$ 降低为 $23.19\%$ ,当矿浆 $\text{pH}$ 值大于 $11.0$ 时,浮选回收率趋于稳定。对比不同矿浆 $\text{pH}$ 值条件下两种矿物的浮选回收率可知,在油酸钠用量 $100\ \text{mg/L}$ 、 $\text{BAPTA}$ 用量 $20\ \text{mg/L}$ 的条件下,当矿浆 $\text{pH}$ 值 $11.0$ 时,菱镁矿( $89.44\%$ )与方解石( $23.19\%$ )的浮选回收率

差值较大。

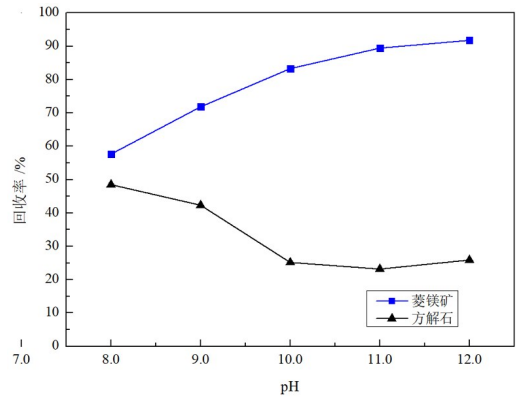


图4 矿浆 $\text{pH}$ 值对矿物浮选回收率的影响

Fig. 4 Effect of pulp pH value on mineral flotation recovery

#### 2.1.2 BAPTA用量对单矿物浮选的影响

在油酸钠用量为 $100\ \text{mg/L}$ 、矿浆 $\text{pH}$ 值为 $11.0$ 的条件下,矿物浮选回收率随 $\text{BAPTA}$ 用量变化情况如图5所示。

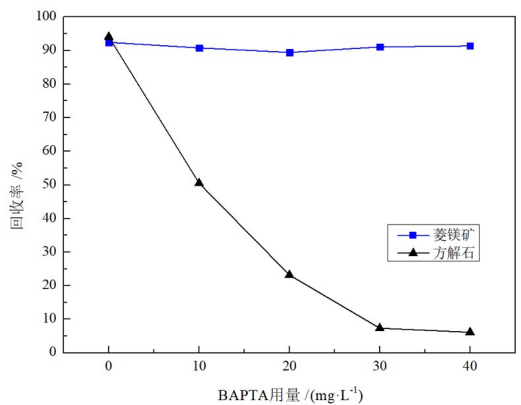


图5 BAPTA用量对矿物浮选回收率的影响

Fig. 5 Effect of BAPTA dosage on mineral flotation recovery

由图5可知,随着 $\text{BAPTA}$ 用量的增加,菱镁矿可浮性一直保持稳定,其浮选回收率维持在 $91\%$ 左右;对于方解石,在 $\text{BAPTA}$ 用量为 $0\sim 30\ \text{mg/L}$ 范围内,浮选回收率由 $94.11\%$ 降低至 $7.37\%$ ,当 $\text{BAPTA}$ 用量大于 $30\ \text{mg/L}$ 时,浮选回收率趋于平稳。对比不同 $\text{BAPTA}$ 用量条件下两种矿物的浮选回收率可知,在油酸钠用量为 $100\ \text{mg/L}$ 、矿浆 $\text{pH}$ 值为 $11.0$ 的条件下, $\text{BAPTA}$ 用量为 $30\ \text{mg/L}$ 时,菱镁矿( $91.06\%$ )与方解石( $7.37\%$ )的浮选回收率差值较大。

#### 2.1.3 BAPTA用量对二元混合矿浮选的影响

在油酸钠用量 $100\ \text{mg/L}$ 、矿浆 $\text{pH}$ 值为 $11.0$ 的条件下,混合矿精矿浮选指标随 $\text{BAPTA}$ 用量的变化如图6所示。

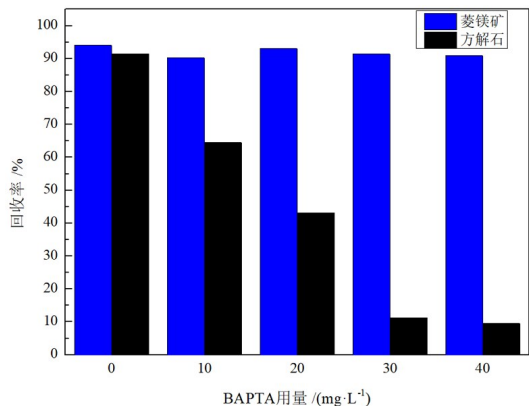


图 6 BAPTA 用量对混合矿浮选指标的影响  
Fig. 6 Effect of BAPTA dosage on concentrate flotation index

由图 6 可知,对于精矿中的菱镁矿,在 BAPTA 用量为 0 mg/L 时浮选回收率最大为 94.00%,BAPTA 用量为 40 mg/L 时回收率最小为 90.44%;对于精矿中的方解石,当 BAPTA 用量从 0 升至 30 mg/L,浮选回收率由 91.47%降低至 11.25%,当 BAPTA 用量大于 30 mg/L 时,浮选回收率趋于稳定。对比不同 BAPTA 用量条件下精矿中两种矿物的浮选指标可知,在油酸钠用量 100 mg/L、矿浆 pH 值为 11.0 的条件下、BAPTA 用量为 30 mg/L 时,菱镁矿(回收率 91.33%)与方解石(回收率 11.25%)的浮选指标差值最大。

### 2.2 BAPTA 作用前后矿物表面 Zeta 电位分析

通过检测,在油酸钠用量 100 mg/L 和抑制剂 BAPTA 用量 30 mg/L 时,菱镁矿和方解石表面 Zeta 电位随矿浆 pH 值的变化曲线如图 7 所示。

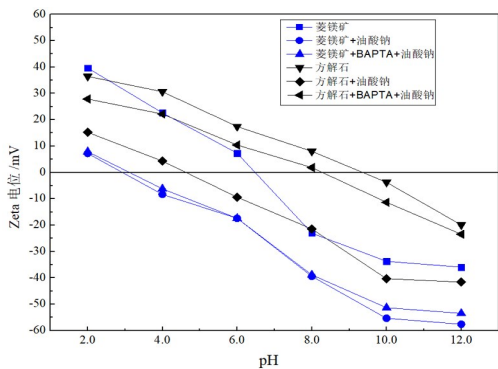


图 7 不同药剂作用下矿物表面 Zeta 电位随矿浆 pH 值变化关系曲线  
Fig. 7 Variation curve of Zeta potential on mineral surface with pulp pH value under the action of different agents

由图 7 可知,随着矿浆 pH 值的增加,不同药剂作用下的菱镁矿和方解石表面 Zeta 电位均逐渐降低。无药剂添加时,菱镁矿和方解石的表面零电点分别约为 pH 值 6.3 和 9.3;单独添加捕收剂油酸钠 100 mg/L 时,菱镁矿和方解石的表面零电点分别约为 pH 值 3.0 和

4.4;添加油酸钠 100 mg/L 和 BAPTA 30 mg/L 时,菱镁矿和方解石的表面零电点分别约为 pH 值 3.2 和 8.2。由此可得,相比于单矿物,单独添加油酸钠时,二者表面零电点均负向偏移,且偏移程度近似,表明二者对油酸钠的吸附程度差异较小;当 BAPTA 与油酸钠共存时,相比于单独添加油酸钠,菱镁矿和方解石的零电点均正向移动,且移动大小分别为 0.2 和 3.8,表明 BAPTA 对菱镁矿吸附油酸钠的影响较小,但对方解石吸附油酸钠的影响较大。当 BAPTA 存在时,菱镁矿表面可吸附较多的油酸钠,方解石表面吸附的油酸钠量较少。

### 2.3 BAPTA 作用前后矿物表面 FTIR 分析

为研究 BAPTA 抑制剂对菱镁矿和方解石吸附油

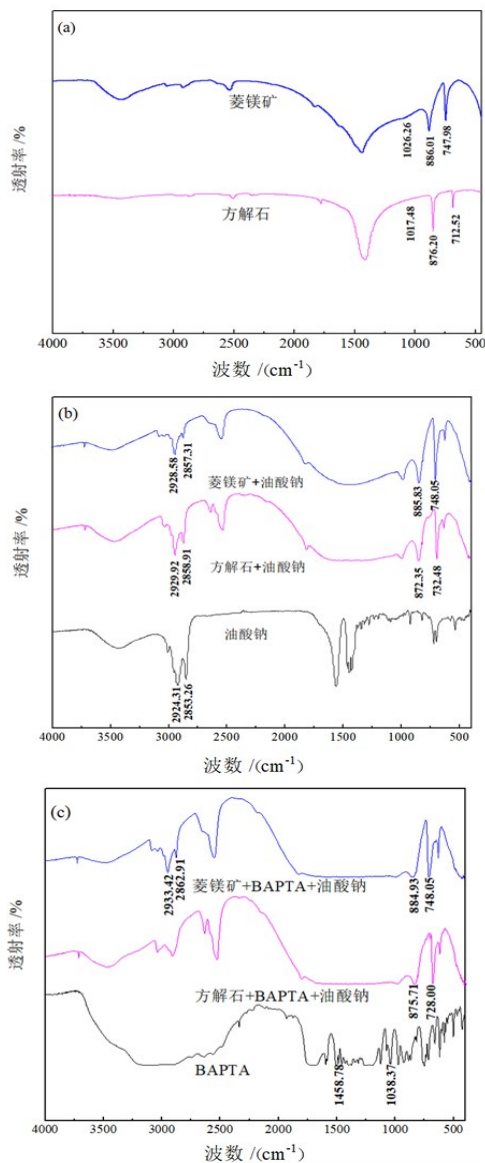


图 8 不同条件下矿物表面红外光谱  
Fig. 8 Infrared spectrum of mineral surface under different conditions

酸钠的影响,在矿浆 pH 值 11.0、BAPTA 用量 30 mg/L 和油酸钠 100 mg/L 的条件下进行了矿物表面红外光谱检测,其结果如图 8 所示。

由图 8(a)可知,对于菱镁矿和方解石,在  $1\ 021\sim 1\ 026\ \text{cm}^{-1}$ 、 $881\sim 886\ \text{cm}^{-1}$  和  $728\sim 748\ \text{cm}^{-1}$  处所检测出的特征峰分别对应着  $\text{CO}_3^{2-}$  的对称拉伸振动、平面外弯曲振动和平面内变形振动峰<sup>[21-22]</sup>;对于油酸钠,峰值位于  $2\ 924.31\ \text{cm}^{-1}$  和  $2\ 853.26\ \text{cm}^{-1}$  处则分别对应油酸钠的  $-\text{CH}_3$  对称振动峰和  $-\text{CH}_2$  不对称拉伸振动峰<sup>[21-23]</sup>;对于 BAPTA,位于  $1\ 458.78\ \text{cm}^{-1}$  和  $1\ 038.37\ \text{cm}^{-1}$  处分别对应着羧酸中的  $-\text{CHO}$  特征峰和  $\text{NR}_3$  中的 C-N 对称拉伸振动峰<sup>[23]</sup>。

由图 8(b)可知,单独添加油酸钠时,菱镁矿和方解石表面均在  $2\ 929\ \text{cm}^{-1}$  和  $2\ 858\ \text{cm}^{-1}$  处出现了新的峰值,与油酸钠的  $-\text{CH}_3$  对称振动峰和  $-\text{CH}_2$  不对称拉伸振动峰相对应,表明油酸钠在菱镁矿和方解石表面发生了较好的吸附<sup>[13, 18]</sup>。

由图 8(c)可知,对于抑制剂 BAPTA 和油酸钠共同作用后的菱镁矿,在  $2\ 933.42\ \text{cm}^{-1}$  和  $2\ 862.91\ \text{cm}^{-1}$  处检测出的峰值与油酸钠的  $-\text{CH}_3$  对称振动峰和  $-\text{CH}_2$  不对称拉伸振动峰相对应,且峰值大小相比于图 8(b)所示的单独添加油酸钠时菱镁矿红外光谱无明显变化,这表明 BAPTA 的添加对菱镁矿吸附油酸钠无明显影响;对于 BAPTA 和油酸钠共同作用后的方解石,相比于图 8(a)所示方解石单矿物红外光谱无明显变化,表明 BAPTA 的添加阻碍了方解石对油酸钠的吸附。

## 2.4 BAPTA 作用前后矿物表面 XPS 分析

为进一步研究抑制剂 BAPTA 的对菱镁矿和方解石的选择作用机理,进行了 XPS 检测分析。自然条件和矿物分离条件(矿浆 pH 值 11.0、BAPTA 用量 30 mg/L)下,菱镁矿和方解石的 X 射线光电子能谱如图 9 和 10 所示。

由图 9 可知,Mg 1s 峰约在结合能  $1\ 304\ \text{eV}$  处出现,这是由于 Mg 元素存在于菱镁矿表面<sup>[24]</sup>;Ca 2p 峰约在结合能  $347\ \text{eV}$  处出现,这是由于 Ca 元素存在于方解石表面<sup>[25]</sup>。通过文献可知,N 元素所对应的 N 1s 峰约为结合能  $402\ \text{eV}$ <sup>[26]</sup>,对于单矿物菱镁矿和方解石均在其所对应的结合能处未检测到该峰,说明二者单矿物表面不含 N 元素。由图 10 可知,经 BAPTA 处理后的菱镁矿与图 9 所示的菱镁矿单矿物 X 射线光电子能谱近似,未在约结合能  $402\ \text{eV}$  处检测到明显峰,说明 BAPTA 未在菱镁矿表面发生吸附;对于经 BAPTA 处理后的方解石表面,在结合能  $402.06\ \text{eV}$  处检测到 N 1s 峰,说明 BAPTA 在方解石表面发生了吸附。

为对比抑制剂 BAPTA 对矿物表面元素的影响,列

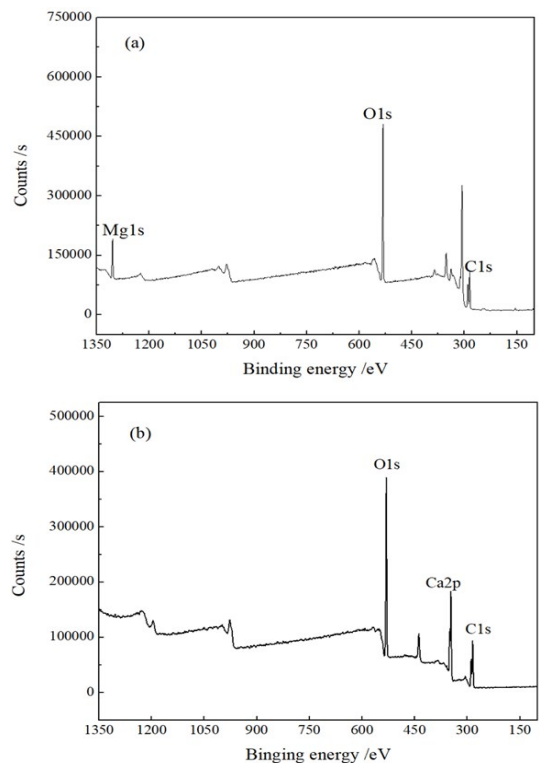


图 9 自然条件下菱镁矿(a)和方解石(b)的单矿物 X 射线光电子能谱

Fig. 9 X-ray photoelectron spectrum of single mineral (a) magnesite (b) calcite in natural conditions

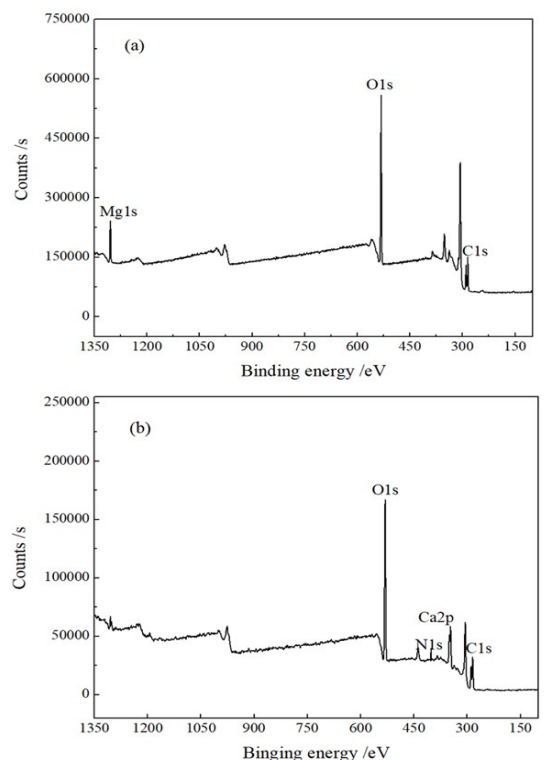


图 10 分离条件下菱镁矿(a)和方解石(b)的单矿物 X 射线光电子能谱

Fig. 10 X-ray photoelectron spectrum of single mineral (a) magnesite (b) calcite in separation conditions

举出抑制剂 BAPTA 作用前后菱镁矿和方解石表面元素含量及其所对应的结合能,结果如表 3 所示。

表 3 BAPTA 作用前后矿物表面元素含量及结合能分析

Table 3 Analysis of mineral surface element content and binding energy before and after BAPTA action

矿物	检测条件	元素含量/(结合能/eV)				
		C 1s	O 1s	Mg 1s	Ca 2p	N 1s
菱镁矿	自然条件	44.40 (284.80)	48.52 (531.38)	7.08 (1304.43)	—	—
	pH 11.0、BAPTA 80 mg/L	45.27 (284.80)	47.61 (531.64)	7.01 (1304.40)	—	0.11 (402.02)
	偏差	0.87(0.00)	-0.91(0.26)	-0.07(-0.03)		0.11(402.02)
方解石	自然条件	41.92 (284.80)	50.76 (531.10)	—	9.32(347.46)	—
	pH 11.0、BAPTA 80 mg/L	45.80 (284.80)	44.31 (531.27)	—	6.18(347.93)	3.71(402.06)
	偏差	3.88(0.00)	-6.45(0.17)	—	-3.15(0.47)	3.71(402.06)

标注:“—”表示检测过程中元素含量低于 0.10%的分析分辨率,无法通过试验检测发现。

由表 3 可知,经过 BAPTA 处理后,菱镁矿和方解石表面的 N 元素含量分别增加 0.11% 和 3.71%,且方解石表面 N 元素增加量为菱镁矿的 33.73 倍,由此表明,当菱镁矿和方解石竞争吸附 BAPTA 时,BAPTA 主要吸附在方解石表面。并且经 BAPTA 处理后的菱镁矿表面的 Mg 元素所对应的 Mg 1s 峰结合能偏移量为 0.03 eV,方解石表面的 Ca 元素所对应的 Ca 2p 峰结合能偏移量为 0.47 eV,且方解石表面 Ca 元素的偏移量为菱镁矿表面 Mg 元素偏移量的 15.67 倍,由此说明,BAPTA 主要吸附在方解石表面的原因为 BAPTA 能选择性地作用在矿物表面的 Ca 位点而不是 Mg 位点。

### 3 结论

(1) BAPTA 能较好地选择性抑制方解石,在矿浆 pH 值 11.0、BAPTA 用量 30 mg/L 和油酸钠用量 100 mg/L 的条件下,可较好地实现菱镁矿与方解石的浮选分离。

(2) BAPTA 能选择性阻止油酸钠在方解石表面吸附,消除油酸钠对方解石带来的零电点负移的影响,但对菱镁矿影响较小。

(3) BAPTA 选择性抑制方解石的原因在于 BAPTA 主要与矿物表面的 Ca 发生反应,而不是 Mg。

#### 参考文献:

[1] HU Y, CHEN P, SUN W. Study on quantitative structure-activity relationship of quaternary ammonium salt collectors for bauxite reverse flotation [J]. Minerals Engineering, 2012, 26: 24-33.

[2] 姚金.含镁矿物浮选体系中矿物的交互影响研究[D].沈阳:东北大学,2014.

YAO J. Research on the reciprocal influences among magnesium-containing ores in flotation[D]. Shenyang: Northeastern University, 2014.

[3] 李虎龙.研究菱镁矿矿床地质特征及其应用[J].世界有色金属,2019(5):284-286.

LI H L. Study on geological characteristics of magnesite deposit and its application[J]. World Nonferrous Metals, 2019(5): 284-286.

[4] 邓志杰.世界镁的生产及发展动态[J].中国金属通报,2000(21):9-10.

DENG Z J. Production and development of magnesium in the world[J]. China Metal Bulletin, 2019(21): 9-10.

[5] YUN Z, GUO Z. A technology of preparing honeycomb-like structure MgO from low grade magnesite [J]. International Journal of Mineral Processing, 2014, 126: 35-40.

[6] KOZHEVNIKOV E, KROPANEV S, BARAANOVSKII N. Beneficiation of dolomites [J]. Raw Material, 1973(3): 19-21.

[7] HAN J, FU D, CUO J, et al. Volatilization and condensation behavior of magnesium vapor during magnesium production via a silicothermic process with magnesite [J]. Vacuum, 2021, 189: 110227.

[8] ZHANG Z, MAO J. Effect of sodium oleate on flotation of magnesite [J]. Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science, 1992(4): 60-70.

[9] GENGE N. Wetting behavior of magnesite and dolomite surfaces [J]. Applied Surface Science, 2006, 252: 3744-3750.

[10] GENGE N, OZBAY N. pH dependence of electrokinetic behavior of dolomite and magnesite in aqueous electrolyte solutions [J]. Applied Surface Science, 2006, 252: 8057-8061.

[11] TANG Y, YIN W, KELEBEK S. Selective flotation of magnesite from calcite using potassium cetyl phosphate as a collector in the presence of sodium silicate [J]. Minerals Engineering, 2020, 146: 106154.

[12] 王金良,杨秀花.菱镁矿除钙可选性研究[J].中国非金属矿工业导刊,2010(04):28-31.

WANG J L, YANG X H. Study on separability of dolomite from magnesite ores [J]. China Non-metallic Mining Industry Herald, 2010(4): 28-31.

[13] YANG B, ZHU Z, SUN H, et al. Improving flotation separation of apatite from dolomite using PAMS as a novel eco-friendly depressant [J]. Minerals Engineering, 2020, 156: 106492.

[14] ZHU Z, WANG D, YANG B, et al. Effect of nano-sized roughness on the flotation of magnesite particles and particle-bubble interactions [J]. Minerals Engineering, 2020, 151: 106340.

[15] JOHN B, EMMA R. Calcium in biological systems [J]. Advances in Inorganic Chemistry, 2009, 61: 251-366.

[16] KOIDE Y, YAMADA K. Selective flotation of metal ions by using chelating surfactants [J]. Journal of Japan Oil Chemists' Society, 1990, 39: 736-743.

[17] LIU C, ZHANG W, SONG S, et al. Flotation separation of smithsonite from calcite using 2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylic acid as a depressant [J]. Powder Technology, 2019, 352: 11-15.

[18] YIN W, YANG B, FU Y, et al. Effect of calcium hypochlorite on flotation separation of covellite and pyrite [J]. Powder Technology, 2019,

343; 578–585.

- [19] SANTANA A, PERES A. Reverse magnesite flotation[J]. *Minerals Engineering* 2001, 14: 107–111.
- [20] SUN R, LIU D, LI Y, et al. Influence of lead ion pretreatment surface modification on reverse flotation separation of fluorite and calcite[J]. *Minerals Engineering*, 2021, 171: 107077.
- [21] ANFRUNS J, KITCHEENER J. Rate of capture of small particles in flotation[J]. *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 1977, 86: 9–15.
- [22] ZHOU Z, XU Z, FINCH J, et al. Role of hydrodynamic cavitation in fine particle flotation[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 1997, 51: 139–149.
- [23] BAER D, MARMORSTEIN A, WILLIFORD R, et al. Comparison

Spectra for Calcite by XPS[J]. *Surface Science Spectra*, 1992(1): 80–86.

- [24] LIN B, WANG R, LIN J, et al. Effect of chlorine on the chemisorptive properties and ammonia synthesis activity of alumina-supported catalysts[J]. *Catalysis Letters*, 2011, 141: 1557–1568.
- [25] SIMON M, HARRISON D, BERS M. The effect of temperature and ionic strength on the apparent Ca-affinity of EGTA and the analogous Ca-chelators BAPTA and dibromo-BAPTA[J]. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)–General Subjects*, 1987, 925(2): 133–143.
- [26] SUN H, YIN W, YAO J. Study of selective enhancement of surface hydrophobicity on magnesite and quartz by N, N-Dimethyloctadecylamine: Separation test, adsorption mechanism, and adsorption model[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 152482.

## Mechanism of Chelating Depressant BAPTA in Flotation Separation of Magnesite and Calcite

YIN Wanzhong, SUN Haoran

*School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, Liaoning, China*

**Abstract:** It is difficult to achieve the effective separation of magnesite from calcite because of their similar chemical and crystal properties. As a Ca selective chelator, BAPTA was used to improve the flotation separation of magnesite and calcite. The flotation test results showed that BAPTA could selectively inhibit the upward flotation of calcite in the sodium oleate system, and the flotation recovery difference between magnesite (recovery: 91.33%) and calcite (recovery: 11.25%) was large at pH 11.0, BAPTA dosage of 30 mg/L and sodium oleate dosage of 100 mg/L, which revealed that the flotation separation of magnesite and calcite could be realized. The selective depression mechanism of BAPTA was studied by Zeta potential, FTIR and XPS. The results indicated that BAPTA could selectively react with Ca on the surface of calcite, adsorb and cover the surface of calcite, prevent the adsorption of sodium oleate onto calcite surface, and eliminate the negative shift of zero electric point caused by sodium oleate on calcite. However, BAPTA had a little influence on Mg on the surface of magnesite, so it has a little effect on the adsorption of sodium oleate on magnesite.

**Keywords:** magnesite; calcite; BAPTA; selective depression; flotation separation

引用格式: 印万忠, 孙浩然. 螯合抑制剂 BAPTA 在菱镁矿与方解石浮选分离中的作用机理[J]. *矿产保护与利用*, 2022, 42(2): 100–106.

YIN Wanzhong, SUN Haoran. Mechanism of chelating depressant BAPTA in flotation separation of magnesite and calcite[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2022, 42(2): 100–106.

投稿网址: <http://kebh.cbpt.cnki.net>

E-mail: [kebh@chinajournal.net.cn](mailto:kebh@chinajournal.net.cn)