

Zn²⁺与腐殖酸钠组合抑制剂对萤石、方解石浮选分离的影响及机理研究

林颖欣^{1,2}, 杨哲辉^{1,2}, 李茂林^{1,2,3}, 赵艳秋^{1,2}, 姚伟^{1,2}, 崔瑞^{1,2}

1. 武汉科技大学资源与环境工程学院, 湖北武汉 430081;
2. 冶金矿产资源高效利用与造块湖北省重点实验室, 湖北武汉 430081;
3. 长沙矿冶研究院有限责任公司, 湖南长沙 410012

中图分类号: TD923¹.14; TD971¹.5 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2023)05-0081-08
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2023.05.009

摘要 常见的方解石型萤石矿由于方解石与萤石表面物理化学性质相似, 两者的浮选分离较为困难。本文研究了 ZnSO₄·7H₂O 与腐殖酸钠组合抑制剂对萤石和方解石选择性分离浮选的影响, 通过吸附量测定、XPS 检测、红外光谱分析以及溶液化学计算进行了机理分析。实验结果表明, 相比于单一腐殖酸钠抑制剂, 当使用腐殖酸钠与 ZnSO₄·7H₂O 质量比为 3:1 的组合抑制剂且其用量为 20 mg/L、油酸钠用量为 1.5×10⁻⁴ mol/L、pH 为 7 的条件下, 可使萤石、方解石浮选回收率之差由 41.8 百分点提高到 70.31 百分点。腐殖酸钠与 Zn²⁺ 发生化学反应生成的腐殖酸锌与单一抑制剂相较方解石表面腐殖酸根吸附量有所提高; 而萤石表面腐殖酸根吸附量减少, 更多活性位点与油酸钠结合, 油酸钠的吸附量提高, 进而提高了组合抑制剂在两种矿物表面的选择性吸附, 最终达到浮选分离的目的。

关键词 萤石; 方解石; 腐殖酸钠; Zn²⁺; 组合抑制剂

萤石, 又称为“氟石”, 由于其较高的含氟量, 萤石也成为了现代氟化工行业重要的矿物原材料^[1]。萤石作为一种不可再生的非金属资源, 被誉为“类稀土”矿产, 被中国、美国、欧盟、日本等纳入战略性矿产^[2-4]。

高品位萤石精矿常用于氟化工行业, 低品位的块状萤石主要运用于冶金行业^[5]。萤石常与石英、方解石等矿物共生, 由于方解石和萤石表面都有较多的 Ca²⁺ 活性位点, 表面的物理化学性质相似导致其可浮性相近, 在使用单一浮选抑制剂条件下较难实现两种矿物的高效分离^[6]。同理, 这两种矿物在使用常规脂肪酸类捕收剂时两者的可浮性均较好, 使得两种矿物分离浮选的难度较大^[7-8]。

腐殖酸钠是含钙矿物常用的浮选抑制剂, 其作为有机抑制剂具有环保、便宜、易制备等优点。但是在浮选实验中, 随着腐殖酸钠用量的提高, 萤石和方解石的浮选回收率均下降, 腐殖酸钠单独使用无法达到很好的分离效果。研究表明, 在矿浆中加入与药剂配合使用的金属离子, 可以提高药剂的选择性从而达到促进分离的目的^[9-10]。许鸿国^[11]发现, Fe³⁺、Cu²⁺ 在白钨

矿表面发生强烈的吸附作用, 使得白钨矿表面动电位发生较大的正向偏移, 对白钨矿产生了明显的抑制作用。宁江峰等^[12]探究了加入 Fe³⁺、Zn²⁺ 与水玻璃作组合抑制剂, 与单一水玻璃做抑制剂相较, 萤石与方解石的分离浮选效果均有提高, 其中 Zn²⁺-水玻璃组合抑制剂的浮选分离效果最好最佳条件下萤石浮选回收率为 86.05%, 此时方解石回收率仅 1.94%。

本文将方解石和萤石作为研究样本, 在进行矿物浮选实验时将 Zn²⁺ 与腐殖酸钠组合, 研究 Zn-腐殖酸钠组合抑制剂对两种含钙矿物浮选分离的影响, 通过药剂吸附量测定、X 射线光电子能谱测量 (XPS)、傅里叶红外光谱检测 (FTIR)、浮选溶液化学计算研究组合抑制剂的抑制机理。

1 实验样品及研究方法

1.1 实验样品及实验药剂

实验所使用的萤石、方解石均取自湖南某矿山,

收稿日期: 2023-08-03

基金项目: 2021 年湖北省省级大学生创新创业训练计划项目 (S202110488011)

作者简介: 林颖欣 (2001-), 女, 河南郑州人, 本科, 主要从事矿物浮选分离研究。

通信作者: 崔瑞 (1984-), 男, 博士, 副教授, 硕士研究生导师, 主要从事矿物分级及分选工艺研究, E-mail: cuirui@wust.edu.cn。

通过陶瓷球磨机破碎后,利用振动筛分机筛分得到三个粒级的矿样,其中粒度为+74 μm 进入陶瓷球磨机进行再磨,-74+38 μm 直接用于单矿物浮选实验,-38 μm 粒级作为分析检测所使用的矿样,图 1 为萤石、方解

石 XRD 分析结果,表 1 为萤石、方解石化学成分分析结果。根据两种矿物的 XRD 图谱可以观察到,两种矿物的特征峰尖锐且无杂乱波峰,说明矿物的纯度符合实验以及检测的要求。

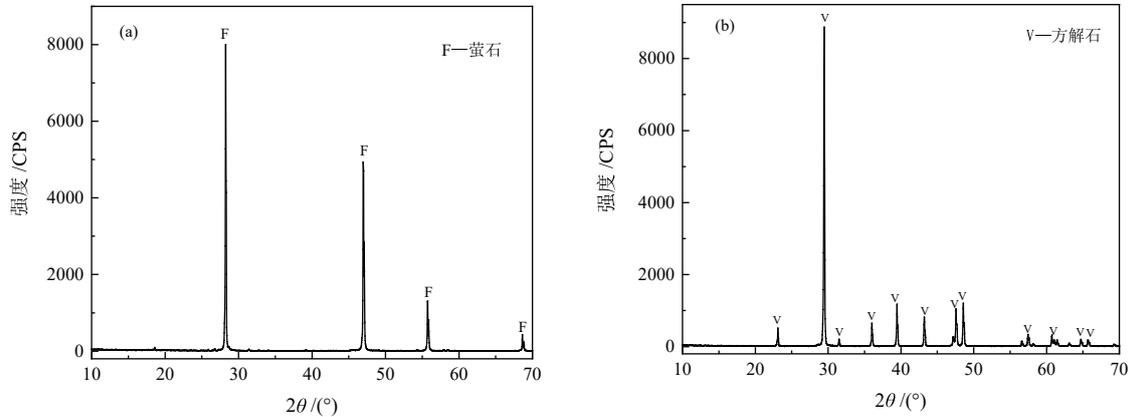


图 1 萤石、方解石 XRD 分析
Fig. 1 XRD analysis of fluorite and calcite

表 1 两种矿物化学成分含量化验 /%
Table 1 Assay of the chemical content of the two minerals

样品名称	CaF ₂	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	纯度
萤石	99.15	-	0.38	0.13	0.18	99.15
方解石	-	55.03	0.88	0.37	0.15	98.30

实验用水均为去离子水,实验所用药剂如表 2 所示。

表 2 实验药剂
Table 2 Experiment reagents

药剂名称	分子式	品级	生产厂家
盐酸	HCl	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
氢氧化钠	NaOH	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
腐殖酸钠	C ₁₇ H ₃₃ O ₄ Na ₂	分析纯	上海麦克林生化科技有限公司
油酸钠	C ₁₇ H ₃₃ COONa	分析纯	上海迈坤化工有限公司
氯化钾	KCl	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
硫酸锌	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	分析纯	国药集团化学试剂有限公司

1.2 单矿物浮选试验

单矿物浮选实验使用 XFGC 挂槽式浮选机进行,主轴转速设定为 1 680 r/min。称量 2.0 g 粒级为 -74+38 μm 的单矿物(萤石或方解石)置于浮选槽中,加入 35 mL 去离子水开始搅拌,并按照图 2 的步骤添加药剂,其中(a)组使用的抑制剂为腐殖酸钠,(b)组所使用的抑制剂为预先添加 Zn²⁺的腐殖酸钠(记为 Zn-腐殖酸钠)。实验所使用的 Zn-腐殖酸钠为 ZnSO₄·7H₂O 与腐殖酸钠按照一定的质量比例配制成的液体药剂,采用先配药再添加的方法。刮泡完毕后,将精矿和尾矿分别抽滤、烘干、称重,利用所得数据进行回收率的计算。

1.3 矿物表面药剂吸附量测定

根据实验所用浓度,配制不同浓度的油酸钠溶液,利用紫外分光光度计(日本岛津株式会社 UV2550),分别在最佳波长 225 nm^[19]条件下,测定吸光度,根据得到的数据绘制标准曲线。根据已知标准曲线,将实验样本浮选槽中的溶液置于离心机中离心,离心转速为 2 000 r/min,离心处理 15 min,取离心后溶液上清液扫描其吸光度。再通过已知标准曲线计算出矿物表面的药剂吸附量。

1.4 X 射线光电子能谱测量 (XPS)

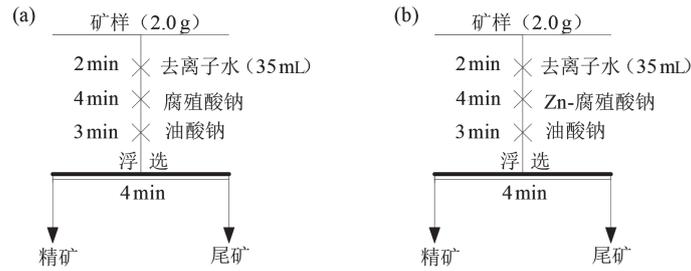
制样时将 2.0 g 粒级为 -74+38 μm 的单矿物置于浮选槽中,加入 35 mL 去离子水搅拌 2 min,后依次加入浮选药剂(抑制剂分别采用腐殖酸钠和 Zn-腐殖酸钠组合抑制剂)。除刮泡外的浮选流程结束后将矿浆静置 10 min,用与矿浆 pH 相同的去离子水进行冲洗三次后,将矿样放置在烘箱中低温烘干(50 ℃),烘干后的样品进行 XPS 检测。

1.5 傅里叶红外光谱 (FITR) 检测

检测使用美国 Thermo Scientific Nicolet iS20 傅里叶变换红外光谱仪进行检测。在腐殖酸中配入 ZnSO₄·7H₂O 后进行低温析出,取析出结晶在真空干燥箱中 50 ℃ 下进行低温烘干,检测烘干后的样品。

1.6 浮选溶液化学计算

为了进一步探究 Zn²⁺在矿物表面的吸附机理,计算不同 pH 值条件下的赋存状态,根据 Zn²⁺在溶液中的水解方程(1)~(5)进行溶液化学计算,得出 Zn²⁺不



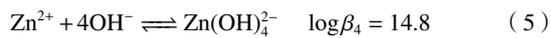
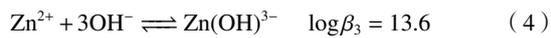
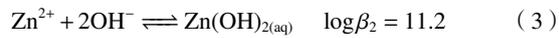
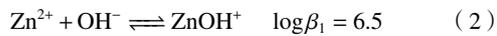
(a) 抑制剂为纯腐殖酸钠浮选流程, (b) 抑制剂为 Zn-腐殖酸钠的浮选流程

图 2 浮选实验流程

(a) The inhibitor is a pure sodium humate flotation process, (b) The inhibitor is a Zn-sodium humate flotation process

Fig. 2 Flow chart of flotation test

同存在形式的浓度:



2 实验结果及机理分析

2.1 腐殖酸钠条件实验

腐殖酸钠用量、矿浆 pH 值对萤石方解石的浮选回收率的影响如图 3 所示。

从图 3(a)可以看出,在油酸钠用量为 $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 、pH 为 7、以腐殖酸钠为抑制剂时,两种矿物的浮选回收率均随着腐殖酸钠用量的增大而减小,在腐殖酸钠用量小于 20 mg/L 时,回收率下降较快,当腐殖酸钠用量大于 20 mg/L 回收率下降逐渐平缓。实验结果表明,腐殖酸钠对两种矿物均存在抑制作用,对方解石的抑制作用始终大于萤石。

从图 3(b)可以看出,在油酸钠用量为 $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 、腐殖酸钠用量为 20 mg/L 时,随着矿浆 pH 值的升高,萤石的回收率降低而方解石的回收率上升,两种矿物的浮选回收率的差异随 pH 值的升高而减小,在 pH 值为 7 时两者的差异最大达到 41.8 百分点,但此时两种矿物的浮选回收率差异仍然较小,无法实现高效分离。

2.2 Zn-腐殖酸钠条件实验

不同质量比的 Zn-腐殖酸钠对萤石、方解石浮选回收率的影响如图 4。

从图 4(a)可以看出,在整个质量比的范围内,萤石和方解石的回收率均是先下降再趋于平缓,在 3 : 1 后两种矿物的浮选回收率均不再大幅度变化。在 3 : 1 时,萤石和方解石的浮选回收率分别为 84.56% 和 14.25%,差值达到 70.31 百分点。

从图 4(b)可以看出,随着 Zn-腐殖酸钠用量的增加,萤石的浮选回收率不断下降但下降趋势整体较为缓慢;方解石的浮选回收率也呈下降趋势,并在 20 mg/L 处即出现大幅下降,后下降趋势变缓。实验结果表明,在 Zn-腐殖酸钠用量为 20 mg/L 时,组合抑制剂对方解石与萤石的抑制差异最大,浮选回收率之差达到 70.31 百分点。

从图 4(c)可以看出,随着 pH 值的升高,萤石的

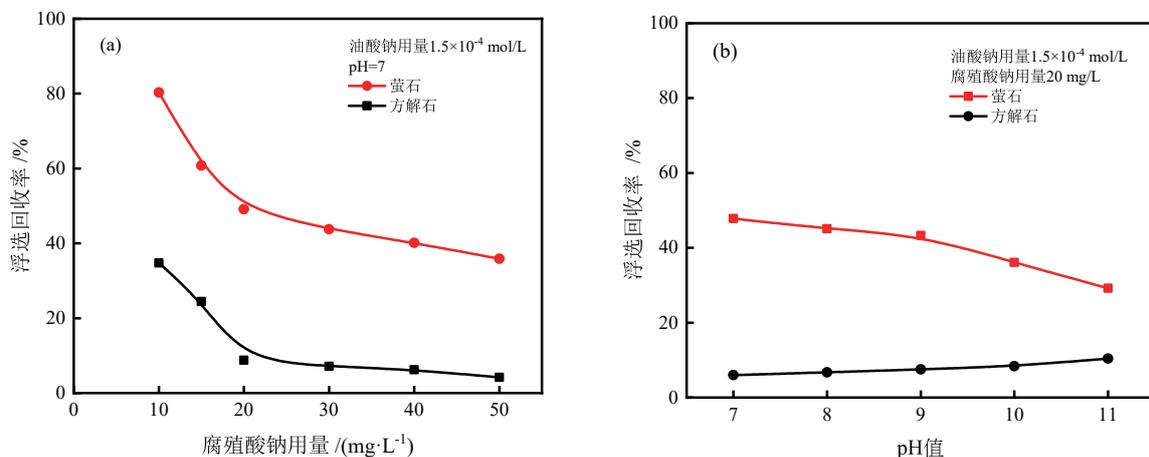
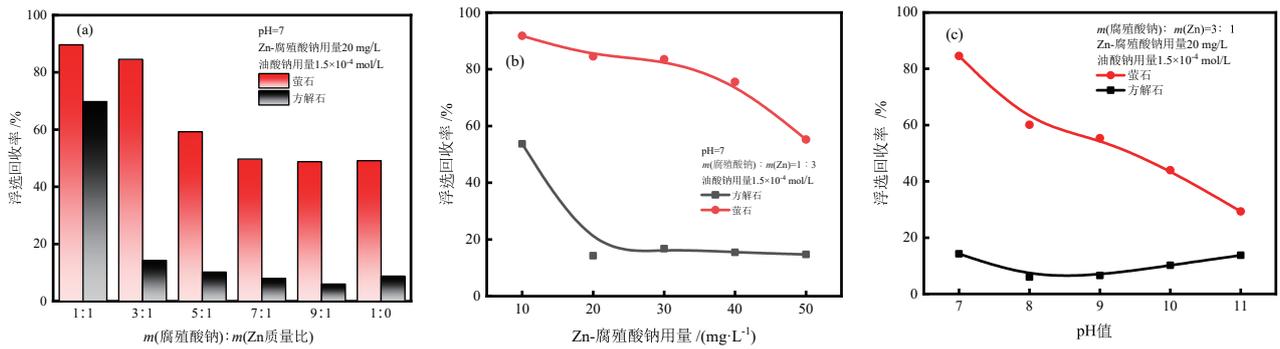


图 3 浮选药剂制度实验结果: (a) 腐殖酸钠用量实验, (b) pH 值实验

Fig. 3 Determination of flotation pharmaceutical system: (a) sodium humate dosage test, (b) pH test



(a) 腐殖酸钠:Zn 质量比实验; (b) Zn-腐殖酸钠用量实验; (c) pH 值实验

图 4 Zn-腐殖酸钠条件实验结果

(a) Sodium humate:Zn mass ratio test; (b) Zn-Sodium humate dosage test; (c) pH test

Fig. 4 Zn-Sodium humate condition test

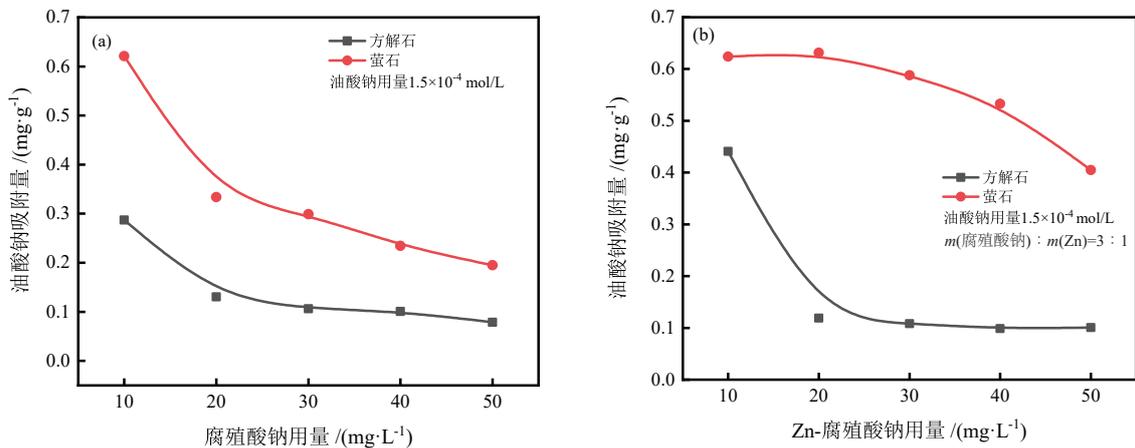
浮选回收率不断下降;方解石的浮选回收率先降低后增加但整体变化不大。实验结果表明,Zn-腐殖酸钠对萤石的抑制效果随 pH 升高逐渐增强。在 pH=7 的时候,可以实现萤石和方解石的高效浮选分离。

综上,在最佳条件下即 pH 为 7、腐殖酸钠:Zn 为 3:1 且用量为 20 mg/L、油酸钠用量为 1.5×10^{-4} mol/L 时萤石和方解石的回收率分别为 84.56%、14.25%,差值为 70.31 百分点。

2.3 吸附量测定结果

腐殖酸钠、Zn-腐殖酸钠的用量对萤石和方解石表面油酸钠吸附量的影响如图 5 所示。

从图 5(a)可以看出,腐殖酸钠作为抑制剂时,在



(a) 腐殖酸钠体系下矿物表面油酸钠吸附量, (b) Zn-腐殖酸钠体系下矿物表面油酸钠吸附量

图 5 不同抑制剂下的萤石及方解石表面油酸钠吸附量

(a) Adsorption capacity of sodium oleate on fluorite and calcite surface under pure sodium humate system, (b) sodium oleate adsorption capacity on fluorite and calcite surface under sodium Zn-sodium humate

Fig. 5 Adsorption capacity of sodium oleate on fluorite and calcite surface

实验结果表明,相较于仅加入腐殖酸钠,加入了 Zn^{2+} 之后,萤石表面对油酸钠的吸附量有所提高而方解石表面对油酸钠的吸附量大幅减少。由试验结果可以推断, Zn^{2+} 与腐殖酸钠混合后形成的产物吸附在方解石的表面从而阻碍了油酸钠在方解石表面的吸附。

整个用量范围内,油酸钠在萤石表面的吸附量都大于方解石,腐殖酸钠对方解石的抑制作用大于萤石,而腐殖酸钠和油酸钠在矿物表面发生竞争吸附,随着腐殖酸钠用量的增加,油酸钠在矿物表面的吸附减小。但是仅加入腐殖酸钠作为抑制剂时,两种矿物表面油酸钠吸附量的差异较小。

从图 5(b)可以看出,Zn-腐殖酸钠作为抑制剂时,萤石和方解石表面油酸钠的吸附量也都呈下降趋势,萤石表面的油酸钠吸附量下降的趋势十分缓慢;方解石表面的油酸钠吸附量在 Zn-腐殖酸钠用量小于 20 mg/L 时出现剧烈下降,20 mg/L 后趋于平缓。在整个 Zn-腐殖酸钠用量的变化区间内,萤石表面的油酸钠吸附量始终高于方解石表面的吸附量。

2.4 X 射线光电子能谱测量 (XPS) 结果分析

对两种矿物分别与 Zn-腐殖酸钠和腐殖酸钠作用后表面的 $Ca2p$ 、 $O1s$ 、 $Zn2p3$ 的精细图谱进行了比较分析,结果如图 6~图 9 所示。

图 6 为萤石分别与 Zn-腐殖酸钠和腐殖酸钠作用后的萤石表面的 XPS 全谱图。对比得, 在萤石与 Zn-腐殖酸钠作用后 1021.85 eV 出现了 Zn2p 的特征峰, 这说明 Zn-腐殖酸钠的锌组分吸附在了萤石表面。

图 7(a)所示为萤石表面 O1s 精细谱分析结果。531.47 eV 和 532.89 eV 分别为萤石表面的 C=O 和 COO 基团的特征峰。对比可知, 萤石在和腐殖酸钠作用后, 相较于未加入 Zn²⁺时, 矿物表面吸附的腐殖酸钠的量减少, 即在加入 Zn²⁺后腐殖酸钠在萤石表面的吸附量减少, 从而对萤石的抑制作用减小。

图 7(b)为萤石表面 Zn2p 精细谱分析结果, Zn²⁺的光谱表现应为 Zn2p_{1/2}、Zn2p_{3/2} 的两个轨道, 对应为 1021.85 eV、1044.98 eV 位置^[7]。而实验样品所测得的萤石表面的 Zn2p 的特征峰分别为 1021.53 eV 和 1044.58 eV, 均出现了负向偏移。已知元素结合能减

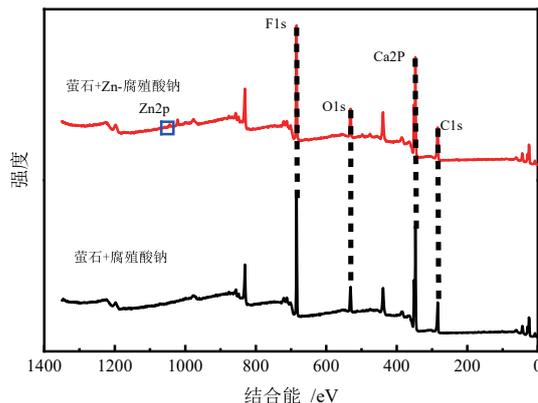
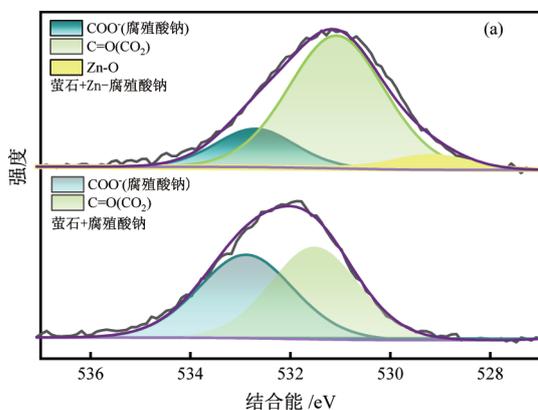


图 6 萤石表面 XPS 全谱
Fig. 6 Fluorite surface XPS full spectrum

小代表所测元素得电子, 进一步验证了在萤石表面生成 Zn-O 键的猜想。



(a) O1s 精细谱分峰拟合图, (b) Zn2p 精细谱分峰拟合图

图 7 萤石与 Zn-腐殖酸钠或腐殖酸钠作用后萤石表面 XPS 图谱

(a) O1s fine spectral peak fitting plot, (b) Zn2p fine spectrum peak fitting plot

Fig. 7 Fluorite surface after the reaction of fluorite with Zn-sodium humate or sodium humate

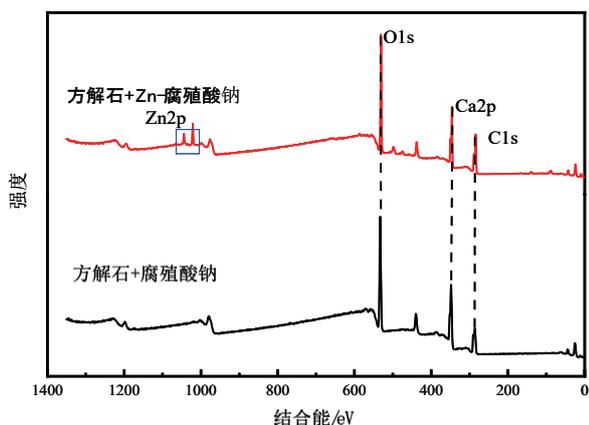
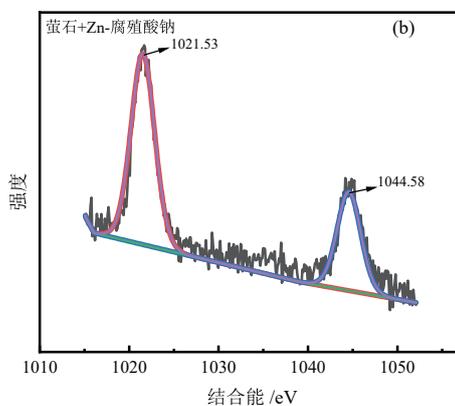


图 8 方解石表面 XPS 全谱

Fig. 8 XPS full spectrum of calcite surface

图 8 为方解石分别与 Zn-腐殖酸钠和纯腐殖酸钠作用后的萤石表面的 XPS 全谱图。对比得, 在方解石与 Zn-腐殖酸钠作用后 1021.85 eV 出现了 Zn2p 的特征峰, 这说明 Zn-腐殖酸钠的锌组分吸附在方解石表面。

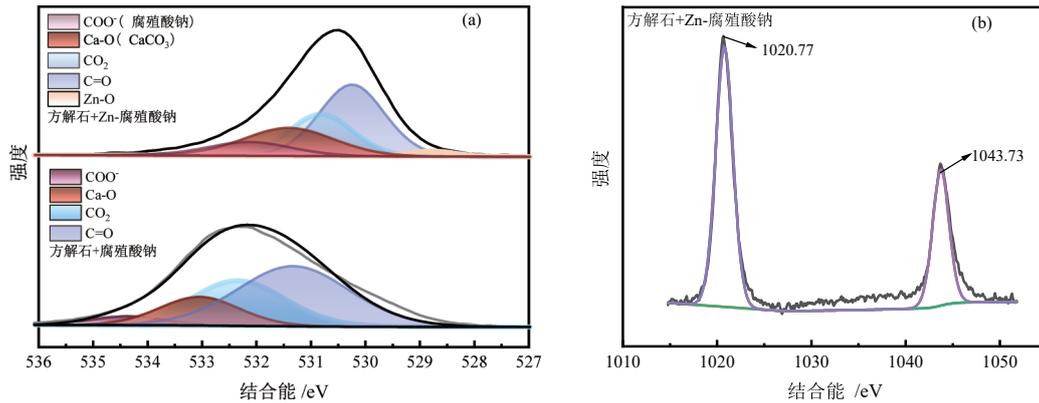
图 9(a)所示为方解石表面 O1s 精细谱分析结果。由图可得, 方解石在和腐殖酸钠作用后, 534.38 eV、533.41 eV、532.48 eV 和 531.55 eV 分别为方解石表面的 COO⁻、Ca-O、C=O(CO₂) 和 C=O(CaCO₃) 基团的特征峰。相较于未加入 Zn²⁺时, 矿物表面吸附的腐殖酸钠的量增多, 即在加入 Zn²⁺后腐殖酸钠在方解石表面的吸附量增多对方解石的抑制作用增大, 使其回收率下降。

图 9(b)为方解石表面 Zn2p 精细谱分析结果, Zn²⁺的光谱表现应为 Zn2p_{1/2}、Zn2p_{3/2} 的两个轨道, 对应为 1021.85 eV、1044.98 eV 位置^[14]。而实验样品所测得的方解石表面的 Zn2p 的特征峰分别为 1020.77 eV 和 1043.73 eV, 均出现了负向偏移。

通过两种矿物 Zn 元素精细谱可推断, Zn²⁺在萤石、方解石表面生成 Zn-O 键发生作用。

2.5 傅里叶红外光谱 (FITR) 检测分析

FITR 光谱可以用于表征矿物表面吸附官能团的



(a) O1s 精细谱峰拟合图, (b) Zn2p 精细谱峰拟合图
 图 9 方解石与 Zn-腐殖酸钠或腐殖酸钠作用后萤石表面 XPS 图谱

(a) O1s fine spectral peak fitting plot, (c) Zn2p fine spectrum peak fitting plot
 Fig. 9 Calcite surface after the reaction of fluorite with Zn-sodium humate or sodium humate

结构, 可以用于比较 Zn^{2+} 作用前后官能团的变化。图 10 中 2939 cm^{-1} 、 2868 cm^{-1} 、 1575 cm^{-1} 、 1381 cm^{-1} 、 1030 cm^{-1} 处的吸收峰分别为腐殖酸钠- CH_2 的不对称振动伸缩吸收峰、 $-\text{CH}_2$ 的对称振动伸缩吸收峰、羧基($\text{C}=\text{O}$)伸缩振动峰、羧基($\text{C}-\text{O}$)振动以及苯环 $\text{C}-\text{H}$ 键面内弯曲振动^[15-17] 所产生的吸收峰。

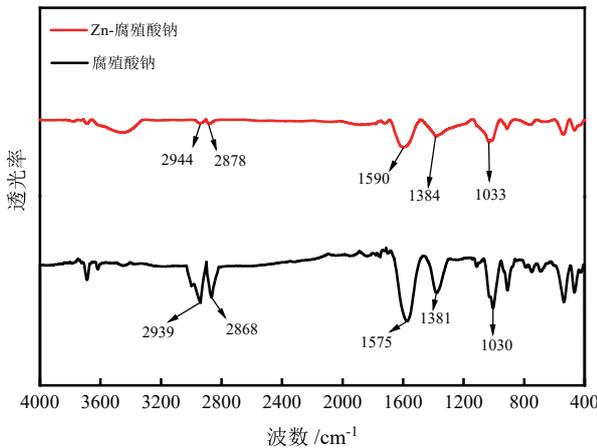


图 10 Zn-腐殖酸钠与腐殖酸钠的红外光谱
 Fig. 10 Infrared spectra of Zn-sodium humate and sodium humate

从图 10 可以看出, 加入 Zn^{2+} 后, 腐殖酸钠的红外光谱图出现了 1590 cm^{-1} 的羧基($\text{C}=\text{O}$)伸缩振动峰以及 1384 cm^{-1} 的羧基($\text{C}-\text{O}$)振动吸收峰, 相较于纯腐殖酸钠, 羧基($\text{C}=\text{O}$)伸缩振动峰出现了 $+15\text{ cm}^{-1}$ 的偏移、羧基($\text{C}-\text{O}$)振动吸收峰出现了 $+3\text{ cm}^{-1}$ 的偏移, 说明腐殖酸根与 Zn^{2+} 发生了化学反应生成了新的物质, 新的物质再与矿物作用。

2.6 浮选溶液化学计算

分别将不同 pH 值状态下 Zn^{2+} 、 $Zn(\text{OH})^+$ 、 $Zn(\text{OH})_2$ 、 $Zn(\text{OH})_3^-$ 、 $Zn(\text{OH})_4^{2-}$ 的浓度绘制 Zn^{2+} 的水解组分图(图 11)。

从图 11 可以看出, 通过 XPS 检测结果发现, 抑制

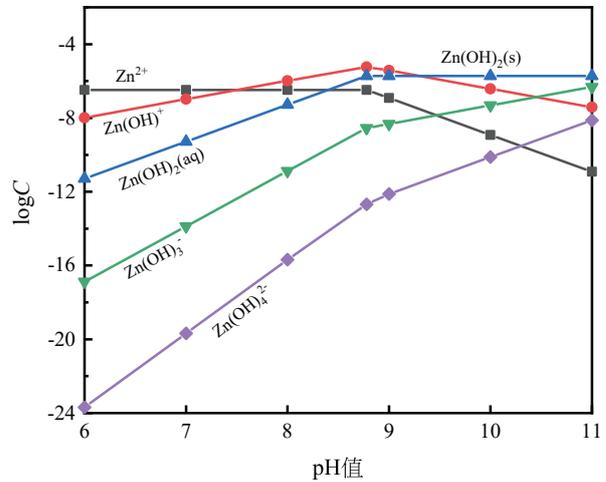


图 11 Zn^{2+} 水解组分图
 Fig. 11 Diagram of Zn^{2+} hydrolysis components

剂中的有用组分为生成的 $Zn-O$; 通过红外光谱检测结果发现, 抑制剂的腐殖酸根起主要作用, 即需要正价离子才能起到扩大差异的效果, 可能是 Zn^{2+} 与 $Zn(\text{OH})^+$ 起主要作用; 结合浮选实验结果以及浮选溶液化学计算结果发现, 随着 pH 值的不断升高, $Zn(\text{OH})^+$ 呈现先上升后下降的趋势但 Zn^{2+} 不断减少, 同时萤石矿浮选回收率随着 pH 的升高不断下降, 由此可以推断 Zn^{2+} 作为键合原子与腐殖酸钠中腐殖酸根的 O 元素结合生成 $Zn-O$ 键, 将多个腐殖酸钠分子结合, 吸附于矿物表面, 扩大药剂选择性, 从而扩大萤石、方解石浮选回收率差异。

2.7 Zn^{2+} -腐殖酸钠机理模型推测

根据上文所做的检测分析, 对 Zn^{2+} -腐殖酸钠模型作出以下推测。首先, 在加入了腐殖酸钠之后, 腐殖酸钠会与萤石、方解石表面的 Ca^{2+} 位点吸附从而阻碍了油酸钠吸附在两种矿物表面, 对两种矿物都产生了抑制作用, 且腐殖酸钠本身就存在一定的选择性, Zn^{2+} 在与腐殖酸钠作用后使得两种矿物表面吸附的抑

制剂差值变大, 从而对方解石的抑制作用较萤石更明显。推测如图 12 所示, 在加入了 Zn^{2+} 后, Zn^{2+} 起到了连接作用使得腐殖酸根连接起来, 从而扩大了腐殖酸的

选择性, 使得萤石、方解石表面吸附的腐殖酸差值扩大, 造成两者的浮选回收率差异进一步扩大, 从而实现了两种矿物的高效分离浮选。

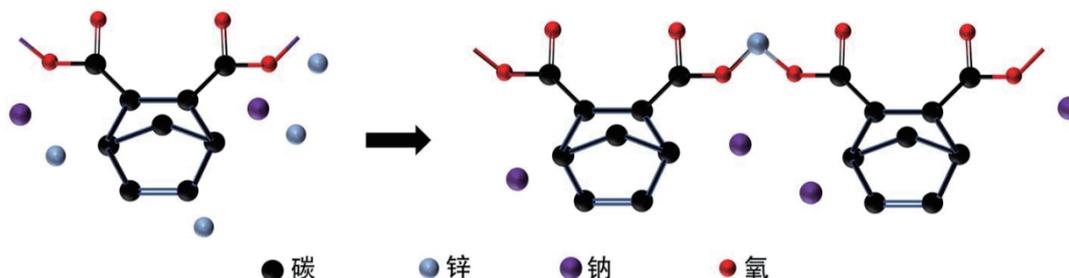


图 12 Zn^{2+} -腐殖酸钠机理模型推测

Fig. 12 Estimation of Zn^{2+} -sodium humate mechanism model

3 结论

(1) 相较于纯腐殖酸钠, 腐殖酸钠-Zn 对方解石的选择性抑制作用更强, 与此同时对萤石的选择性抑制作用有所下降。在腐殖酸钠且总用量为 20 mg/L 与 Zn^{2+} 质量比为 3 : 1 时, 萤石与方解石的浮选回收率分别为 84.56% 和 14.25%, 两种矿物浮选回收率差值为 70.31 百分点, 实现了萤石、方解石的高效分离。

(2) 通过矿物表面药剂吸附量测定的结果可得, 相较于纯腐殖酸钠体系下萤石表面吸附的腐殖酸钠的量要减小; 方解石表面吸附的腐殖酸钠的量有所增加。 Zn -腐殖酸钠对两种矿物的选择抑制作用增强, 导致萤石表面有更多活性位点供油酸钠吸附, 而方解石吸附油酸钠的量减少, 实现两种矿物的有效分离。

(3) 通过 XPS 分析、红外光谱检测以及浮选溶液化学计算结果可得, 在加入了 Zn^{2+} 后, 萤石、方解石表面均检测出 Zn^{2+} , Zn^{2+} 通过连接作用将腐殖酸钠连接并吸附在方解石和萤石表面, 从而扩大萤石、方解石表面吸附的腐殖酸钠的量的差异以提高两种矿物的浮选回收率的差异。XPS 检测萤石、方解石表面的 $Zn2p$ 的特征峰均出现了偏移; 红外光谱相较于纯腐殖酸钠, 羧基 ($C=O$) 与 ($C-O$) 伸缩振动峰分别出现了 $+15\text{ cm}^{-1}$ 、 $+3\text{ cm}^{-1}$ 的偏移, 说明腐殖酸钠与 Zn^{2+} 发生了化学反应生成了新的物质。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国自然资源部. 中国矿产资源报告2018[M]. 北京: 地质出版社, 2018.
Ministry of Natural Resources of the People's Republic of China a. China mineral resources report 2018 [M]. Beijing: Geological Press, 2018.
- [2] 毛景文, 杨宗喜, 谢桂青, 等. 关键矿产——国际动向与思考[J]. 矿床地质, 2019, 38(4): 689-698.
MAO J W, ANG Z X, XIE G Q, et al. Key minerals-International trends and reflections[J]. *Mineral Deposits Geology*, 2019, 38(4): 689-698.
- [3] 王登红. 关键矿产的研究意义、矿种厘定、资源属性、找矿进展、

存在问题及主攻方向[J]. *地质学报*, 2019, 93(6): 1189-1209.

WANG D H. Research significance, mineral species definition, resource attributes, progress of mineral search, problems and main directions of research on key minerals[J]. *Journal of Geology*, 2019, 93(6): 1189-1209.

- [4] 李敬, 张寿庭, 商朋强, 等. 萤石资源现状及战略性价值分析[J]. *矿产保护与利用*, 2019, 39(6): 62-68.
LI J, ZHANG S T, SHANG P Q, et al. Current situation and strategic value analysis of fluorite resources[J]. *Mineral Protection and Utilization*, 2019, 39(6): 62-68.
- [5] 李育彪, 杨旭. 我国萤石资源及选矿技术进展[J]. *矿产保护与利用*, 2022, 42(2): 49-58.
LI Y B, YANG X. Progress of fluorite resources and beneficiation technology in China[J]. *Mineral Protection and Utilization*, 2022, 42(2): 49-58.
- [6] 邓湘湘, 廖德华. 萤石选矿技术研究现状[J]. *怀化学院学报*, 2015, 34(11): 94-96.
DENG X X, LIAO D H. Research status of fluorite beneficiation technology[J]. *Journal of Huaihua College*, 2015, 34(11): 94-96.
- [7] ZENG X B, XU L H, TIAN J, et al. Effect of a ca depressant on flotation separation of celestite from fluorite and calcite using sds as a collector[J]. *Minerals Engineering*, 2017, 111: 201-208.
- [8] KEQING FA, ANH V. Nguyen, Jan D. Miller. Interaction of calcium dioleate collector colloids with calcite and fluorite surfaces as revealed by afm force measurements and molecular dynamics simulation[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2006, 81(3): 166-177.
- [9] LONGHUA XU, HOUQIN WU, FAQIN DONG, et al. Flotation and adsorption of mixed cationic/anionic collectors on muscovite mica[J]. *Minerals Engineering*, 2013, 41: 41-45.
- [10] YANG B Q, WANG D R, WANG T S, et al. Effect of Cu^{2+} and Fe^{3+} on the depression of molybdenite in flotation[J]. *Minerals Engineering*, 2019, 130: 101-109.
- [11] 许鸿国. 金属离子对白钨矿、方解石、萤石浮选的影响及作用机理研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2015.
Hsu H. G. . Research on the effect and action mechanism of metal ions on scheelite, calcite and fluorite flotation[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Technology, 2015.
- [12] 宁江峰. Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 与水玻璃组合抑制剂对萤石、方解石浮选分离的影响研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2021.
NING J F. Study on the effect of combined inhibitors of Zn^{2+} , Fe^{3+} and water glass on the flotation separation of fluorite and calcite[D].

- Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2021.
- [13] 聂光华. 含氟矿物与含钙碳酸盐矿物选择性抑制及机理研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2016.
- NIE G H. Research on selective inhibition and mechanism of fluorine-bearing minerals and calcium-bearing carbonate minerals [D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2016.
- [14] 刘佳, 易平, 戴情园, 等. 腐植酸钠修饰磁性纳米颗粒的开发与应用[J]. *金属材料与冶金工程*, 2016, 44(2): 61-64.
- LIU J, YI P, DAI Q Y, et al. Development and application of sodium humate-modified magnetic nanoparticles[J]. *Metal Materials and Metallurgical Engineering*, 2016, 44(2): 61-64.
- [15] 姚钰昀, 王雅静, 方子川, 等. 萤石矿浮选药剂研究进展[J]. *现代矿业*, 2018, 34(11): 89-93.
- YAO Y Y, WANG Y J, FANG Z C, et al. Research progress of fluorite ore flotation chemicals[J]. *Modern Mining*, 2018, 34(11): 89-93.
- [16] 赵若涵. 海藻酸钙-nZVI-生物炭复合材料对Pb-Zn-Cd污染土壤的钝化机制研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2022.
- ZHAO R H. Study on the passivation mechanism of calcium alginate-nZVI-biochar composite on Pb-Zn-Cd contaminated soil[D]. Guiyang: Guizhou University, 2022.
- [17] 陈志友, 冯其明, 石晴. 腐植酸钠对石英分散性能影响的机理研究[J]. *非金属矿*, 2017, 40(4): 70-72.
- CHEN Z Y, FENG Q M, SHI Q. Mechanistic study on the effect of sodium humate on the dispersion properties of quartz[J]. *Nonmetallic Mining*, 2017, 40(4): 70-72.

Effect and Mechanism of Combined Inhibitor of Zn^{2+} and Sodium Humate on the Flotation Separation of Fluorite and Calcite

LIN Yingxin^{1,2}, YANG Zhehui^{1,2}, LI Maolin^{1,2,3}, ZHAO Yanqiu^{1,2}, YAO Wei^{1,2}, CUI Rui^{1,2}

1. School of Resource and Environmental Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, Hubei, China;
2. Hubei Provincial Key Laboratory of Efficient Utilization and Block Making of Metallurgical Mineral Resources, Wuhan 430081, Hubei, China;
3. Changsha Institute of Mining and Metallurgy Research, Limited Liability Company, Changsha 410012, Hunan, China

Abstract: The common calcite-type fluorite ore is difficult to separate by flotation due to the similar physicochemical properties of the surface of calcite and fluorite. The effect of the combined inhibitors of $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ and sodium humate on the selective separation flotation of fluorite and calcite was investigated, and the mechanism was analyzed by adsorption measurement, XPS detection, infrared spectroscopy analysis, and solution chemistry calculation. The experimental results showed that compared with the single sodium humate inhibitor, under the conditions of the combined inhibitors dosage of 20 mg/L when the mass ratio of sodium humate to $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ was 3 : 1, sodium oleate dosage of 1.5×10^{-4} mol/L and pH 7, the difference of fluorite and calcite flotation recovery was increased from 41.8% to 70.31%. the zinc humate generated by the chemical reaction between sodium humate and Zn^{2+} increased the humate adsorption of the calcite surface compared with the single inhibitor, decreased the humate adsorption of the fluorite surface, increased more active sites on the surface of the fluorite and the sodium oleate adsorption, resulting in improving the selective adsorption of the combination inhibitors on the surface of the two minerals and achieving the purpose of flotation separation.

Keywords: fluorite; calcite; sodium humate; Zn^{2+} ; combined inhibitors

引用格式: 林颖欣, 杨哲辉, 李茂林, 赵艳秋, 姚伟, 崔瑞. Zn^{2+} 与腐植酸钠组合抑制剂对萤石、方解石浮选分离的影响及机理研究[J]. 矿产保护与利用, 2023, 43(5): 81-88.

LIN Yingxin, YANG Zhehui, LI Maolin, ZHAO Yanqiu, YAO Wei, CUI Rui. Effect and mechanism of combined inhibitor of Zn^{2+} and sodium humate on the flotation separation of fluorite and calcite[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2023, 43(5): 81-88.