

## ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 与水玻璃组合抑制剂对萤石、方解石浮选分离的影响

宁江峰<sup>1,2</sup>, 李茂林<sup>1,2,3</sup>, 崔瑞<sup>1,2</sup>, 姚伟<sup>1,2</sup>, 孙浩<sup>1,2</sup>

(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)

**摘要:** 萤石是氟化学工业的重要原料。随着易选萤石矿的逐渐枯竭, 难选伴生型萤石矿的资源利用越来越受到重视。由于萤石和方解石的表面物理化学性质相似, 方解石型萤石矿的分离一直是选矿界的难题。通过单矿物浮选试验、吸附量测定、Zeta 电位测量以及浮选溶液化学计算, 研究了 ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 与水玻璃组合抑制剂对萤石、方解石浮选分离的影响及其机理。浮选试验结果表明, 相对于水玻璃, Zn-水玻璃 (ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 与水玻璃混合物) 对方解石的选择性抑制效果远大于萤石, 可以达到两种矿物的有效分离。吸附量测定、Zeta 电位测量和浮选溶液化学计算结果表明, Zn<sup>2+</sup> 与水玻璃混合后, 在溶液中生成的 Zn-水玻璃聚合物以及 Si(OH)<sub>4</sub> 可以选择性吸附在方解石表面, 阻碍了 NaOL 在方解石表面的吸附, 从而达到萤石和方解石的分离。

**关键词:** 萤石; 方解石; 水玻璃; Zn<sup>2+</sup>; 抑制剂; 浮选分离

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2020.06.031

中图分类号: TD955 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2020) 06-0186-07

萤石 (CaF<sub>2</sub>) 是生产无水氢氟酸、氟化铝等许多重要氟化物的主要原料, 被列为不可再生的宝贵资源<sup>[1]</sup>。到目前为止, 浮选仍然是获得萤石精矿最被认可的方法<sup>[2]</sup>。当前我国开发利用的主要是单一型萤石矿, 伴(共)生型萤石矿有待进一步开发, 也是我国未来萤石资源利用的潜力所在。

目前已有大量研究关注萤石从最常见伴生矿物方解石 (CaCO<sub>3</sub>) 中的浮选分离<sup>[3]</sup>。作为盐型矿物, 萤石和方解石具有许多相似的物理和化学性质, 例如在脂肪酸捕收剂存在下具有良好的疏水性。矿物表面存在相互转化, 萤石表面的 CaF<sub>2</sub> 向 CaCO<sub>3</sub> 转化<sup>[4]</sup>。因此, 找到对方解石有选择性抑制作用的抑制剂是实现这两种矿物浮选分离的关键。水玻璃是常用的抑制剂, 但单独使用水玻璃难以达到萤石和方解石的分离, 有必要引入一种

辅助试剂提高水玻璃的选择性来达到两种矿物的浮选分离。

长期以来, Pb<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Cu<sup>2+</sup> 等金属离子被用作辅助试剂来提高捕收剂或抑制剂的选择性<sup>[5-6]</sup>。一般情况下, 添加金属离子主要有两个原因: 一是在矿物表面选择性预吸附, 为捕收剂或抑制剂的吸附提供活性位点; 二是形成金属-捕收剂或金属-抑制剂复合物, 在矿物表面选择性吸附。如 Liu J 等<sup>[7]</sup> 将 Zn<sup>2+</sup> 在铜锌混合浮选系统中用作 SDD(二甲基二硫代氨基甲酸钠) 的改性剂。Zn-SDD (ZnSO<sub>4</sub> 和 SDD 的混合物) 对闪锌矿有明显的选择性抑制作用, 对黄铜矿的抑制作用较小, 选择性浮选分离效果优于单独使用 SDD。Deng<sup>[8]</sup> 也发现, Fe<sup>2+</sup> 增加了硅酸盐类物质在方解石表面的吸附, 使得硅酸钠对方解石有更好的选择性抑制

收稿日期: 2020-08-20

作者简介: 宁江峰 (1995-), 男, 硕士研究生, 主要从事浮选研究。

作用。王东<sup>[9]</sup>以皂化油酸为捕收剂、Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>和水玻璃组合为抑制剂,实现了萤石和方解石的浮选分离。以上研究表明,相比单一抑制剂,金属离子与常规抑制剂组合更容易达到两种含钙矿物的有效分离。

本文以方解石型萤石矿为研究对象,通过单矿物浮选试验研究了 ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 与水玻璃组合抑制剂对萤石、方解石浮选分离的影响,并通过吸附量测定、Zeta 电位测量、浮选溶液化学计算初步探索组合抑制剂的作用机理,在此基础上找到一种能使萤石和方解石有效分离的技术。该研究对方解石型萤石矿的浮选分离具有一定的指导意义。

## 1 试验样品及研究方法

### 1.1 试验样品与试剂

试验所用萤石块矿取自湖南,方解石块矿取自江西。矿样经人工破碎后,手工挑选结晶良好纯度较高的矿物颗粒,经陶瓷球磨机磨矿后,筛分出 -74+38 μm 粒级用于单矿物浮选, -38 μm 粒级返回至陶瓷球磨机中磨细至 -5 μm 用于 Zeta 电位测试。萤石、方解石粉末样的化学分析表明,两种矿物的纯度分别为 99.1%、98.3%,均满足单矿物浮选的试验要求。萤石、方解石粉末样的 X 射线衍射 (XRD) 分析结果见图 1(a)、(b)。

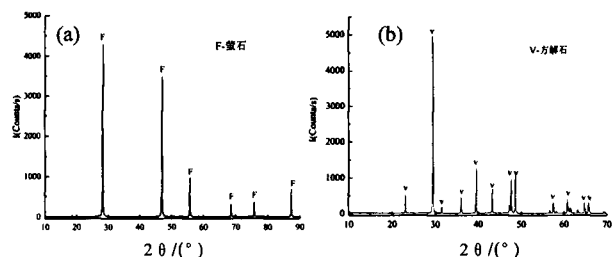


图 1 萤石 (a)、方解石 (b) 粉末样的 X 射线衍射图谱  
Fig.1 X-ray diffraction pattern of fluorite(a) and calcite(b)

两种单矿物的 XRD 衍射图谱特征峰尖锐、无杂峰,说明结晶良好、纯度高,符合单矿物浮选试验和检测分析试验的原料要求。

试验采用 NaOH 和 HCL 作为 pH 调整剂,水玻璃作抑制剂, ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 作水玻璃的改性剂,以 ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 和水玻璃为原料,在不同质量比下制备了 Zn-水玻璃。油酸钠作捕收剂。其中除水玻璃为工业纯,其他药剂均为分析纯,试验用水为去离子水。

### 1.2 浮选试验

选用 XFGC 挂槽式浮选机进行浮选试验,浮选机转速定为 1680 r/min。称取 -74+38 μm 粒级的矿样 2.0 g 放进 40 mL 浮选槽内,加入 35 mL 去离子水开始搅拌,用 NaOH 或 HCL 搅拌调浆 2 min,加入抑制剂搅拌 4 min,加捕收剂继续搅拌 3 min,浮选 4 min。将浮选得到的各个产品分别烘干、称重并计算其回收率。试验流程见图 2。

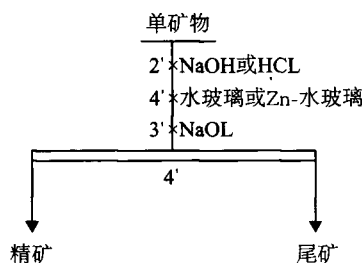


图 2 浮选流程

Fig.2 Flotation flow chart

### 1.3 吸附量测定

配置浓度为 1×10<sup>-3</sup>mol/L 的油酸钠溶液,再将溶液分别稀释到一定浓度。在波长 225 nm 下测定不同浓度标准溶液吸光度,绘制油酸钠标准曲线。每次称取 2 g 矿样,置于 35 mL 所需 pH 值水溶液中,搅拌均匀,按单矿物浮选试验相同条件添加药剂,静置数小时,取上清液离心分离,进行吸光度测量,通过该药剂标准曲线读出对应质量浓度,再根据公式  $\tau=304.44(c_0-c)V/m$  计算矿物表面油酸钠吸附量  $\tau$ 。

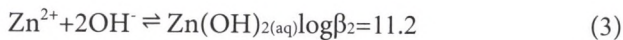
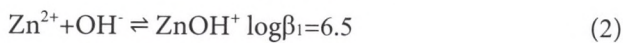
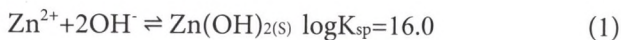
### 1.4 Zeta 电位测量

试验采用 NanoZS 90 型 Zeta 电位分析仪进行矿物表面 Zeta 电位的测量,每次称取 50 mg 矿样

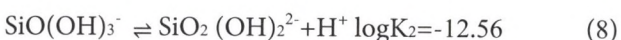
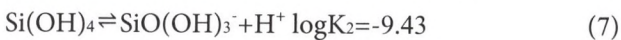
置于 35 mL 去离子水中，在磁力搅拌器上按单矿物浮选试验相同的条件依次进行调浆、加药，搅拌结束后取上清液注入样品池进行矿物表面 Zeta 电位测量。每个样品测量三次，取平均值。

### 1.5 浮选溶液化学计算

本文对  $Zn^{2+}$  和水玻璃的溶液化学进行计算。根据溶液的 pH 值， $Zn^{2+}$  在溶液中逐步水解。水解反应如下<sup>[10]</sup>：



水玻璃是一种碱性盐，在水溶液中水解严重。反应如下<sup>[10]</sup>：



## 2 结果与讨论

### 2.1 水玻璃用量以及 pH 值对萤石和方解石浮选回收率的影响

在 NaOH 用量为  $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  时，水玻璃用量以及 pH 值对萤石和方解石浮选回收率的影响如图 3(a)、(b)。

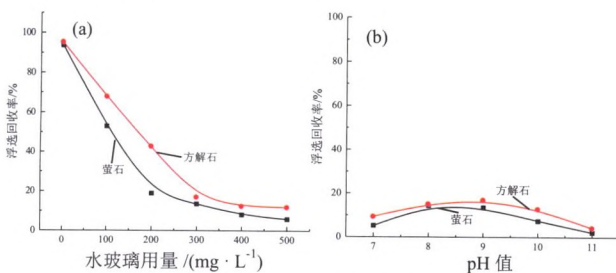


图 3 水玻璃用量 (a) 以及溶液 pH 值 (b) 对萤石和方解石浮选回收率的影响

Fig. 3 Effect of sodium silicate dosage (a) and pH value (b) on flotation recovery of fluorite and calcite

由图 3(a) 可知，在 pH 值为 8.0，油酸钠用量为  $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  的条件下，在没有加水玻璃的情况下，萤石和方解石的浮选回收率高达 92.82% 和 95.99%，回收率之间的差异很小。两种矿物的浮选回收率随着水玻璃用量的增加而减小，水玻璃用量小于 300 mg/L 时，两种矿物的浮选回收率下降比较迅速，水玻璃用量大于 300 mg/L 时，两种矿物的回收率下降趋于平缓。整个水玻璃用量范围内，萤石的浮选回收率都低于方解石。试验结果表明，水玻璃对两种矿物都存在抑制作用，在整个的用量范围内水玻璃对萤石的抑制作用都大于方解石，水玻璃单独使用无法达到萤石和方解石的有效分离。

由图 3(b) 可知，在水玻璃用量为 300 mg/L，油酸钠用量为  $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  的条件下，两种矿物的浮选回收率随着 pH 值的增加先增大后减小，对于萤石，当 pH 值为 8.0 时浮选回收率最高；对于方解石，pH 值为 9.0 时浮选回收率最高。整个 pH 值范围内萤石浮选回收率都低于方解石。试验结果表明，水玻璃对萤石的抑制作用大于方解石，水玻璃单独使用无法达到萤石和方解石的有效分离。需加入改性剂对其进行改性以达到选择性抑制方解石的效果。

### 2.2 $Zn^{2+}$ 与水玻璃组合，Zn-水玻璃质量比、用量以及 pH 对萤石和方解石浮选回收率的影响

为了增强水玻璃对方解石的抑制作用，加入  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  作为改性剂。浮选前，将  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  与水玻璃在去离子水中混合，制备出 Zn-水玻璃。当 pH 值为 8.0、Zn-水玻璃用量为 300 mg/L、油酸钠用量为  $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  时，Zn-水玻璃质量比对萤石和方解石浮选回收率的影响见图 4。

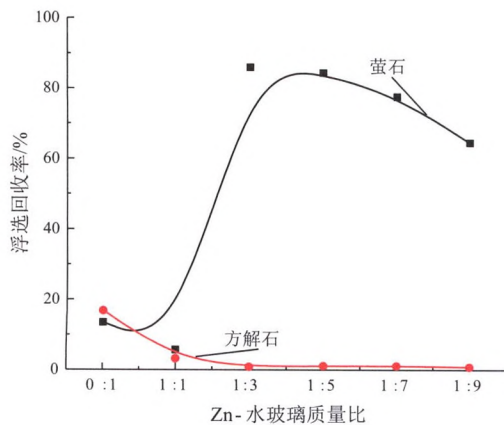


图4 Zn-水玻璃质量比对萤石和方解石浮选回收率的影响  
Fig. 4 Effect of Zn-sodium silicate mass ratio on flotation recovery of fluorite and calcite

由图4可知,当Zn-水玻璃质量比为0:1时,萤石和方解石的浮选回收率都小于20%且相差不大。随着Zn-水玻璃质量比的增加,萤石的浮选回收率先增后减,在Zn-水玻璃质量比为1:3时,萤石浮选回收率达到最大,在Zn-水玻璃质量比为1:3至1:7范围内萤石浮选回收率都高于70%;方解石浮选回收率随着Zn-水玻璃质量比的增加而缓慢减少,在Zn-水玻璃质量比1:3时浮选回收率接近于零。试验结果表明,组合抑制剂Zn-水玻璃对方解石的抑制作用远大于萤石,Zn-水玻璃质量比为1:3至1:7的范围内,都可以达到萤石、方解石的有效分离。

当pH值为8.0、Zn-水玻璃质量比为1:3、油酸钠用量为 $1.5 \times 10^{-4}$  mol/L时,Zn-水玻璃用量对萤石和方解石浮选回收率的影响见图5。

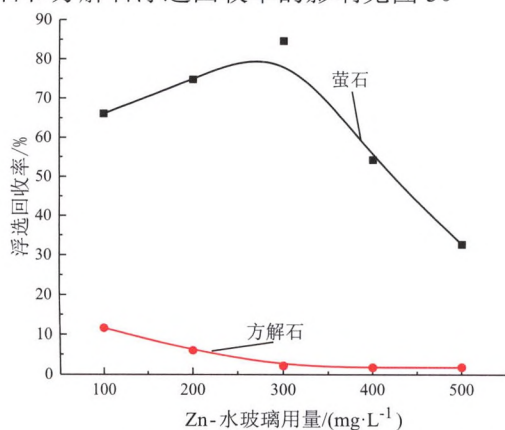


图5 Zn-水玻璃用量对萤石和方解石浮选回收率的影响  
Fig. 5 Effect of the amount of Zn-sodium silicate on the flotation recovery of fluorite and calcite

由图5可知,随着Zn-水玻璃用量的增加,萤石的浮选回收率先增后减,当Zn-水玻璃用量为300 mg/L时,萤石的回收率达到最高;而方解石浮选回收率迅速下降,当Zn-水玻璃用量为300 mg/L时,浮选回收率接近于零。试验结果表明,在整个用量范围内,组合抑制剂Zn-水玻璃对方解石的选择性抑制作用远大于萤石。在Zn-水玻璃用量为200~300 mg/L时,可以达到萤石和方解石的有效分离。

当Zn-水玻璃质量比为1:3、Zn-水玻璃用量为300 mg/L、油酸钠用量为 $1.5 \times 10^{-4}$  mol/L时,pH值对萤石和方解石浮选回收率的影响见图6。

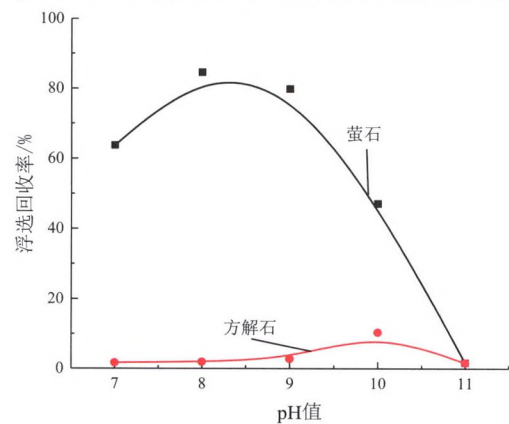


图6 pH值对萤石和方解石浮选回收率的影响  
Fig. 6 Effect of pH on flotation recovery of fluorite and calcite

由图6可知,随着pH值的增加,萤石的浮选回收率先增后减,在pH值为8.0时较大;而方解石的浮选回收率变化不大。整个pH值范围内,方解石的浮选回收率都小于15%。试验结果表明,组合抑制剂Zn-水玻璃对方解石的抑制作用很明显,萤石只有在pH值为10~11的强碱性条件下才出现明显的抑制。在pH值为8.0时,可实现两种矿物的浮选分离。

图4~6表明,在低用量(300 mg/L)时,Zn-水玻璃对萤石浮选抑制作用不明显,而对方解石的抑制作用比单独使用水玻璃更强,说明Zn-水玻璃在萤石、方解石的选择性分离方面优于水玻璃。

### 2.3 吸附量测定结果

水玻璃以及 Zn - 水玻璃用量对萤石和方解石表面 NaOL 吸附量的影响见图 7(a)、(b)。

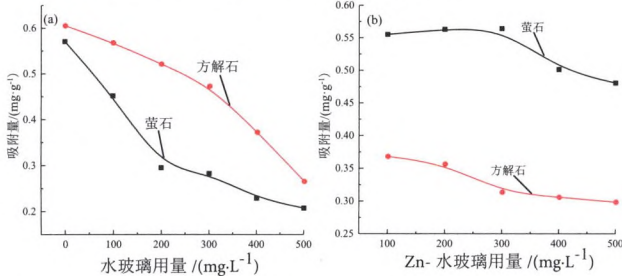


图 7 水玻璃用量 (a) 和 Zn - 水玻璃用量 (b) 对萤石和方解石表面 NaOL 吸附量的影响

Fig. 7 Effects of water glass dosage (a) and Zn-water glass dosage (b) on NaOL adsorption on fluorite and calcite surface

由图 7(a) 可知，随着水玻璃用量的增加，NaOL 在萤石和方解石表面的吸附量都逐渐下降。在整个水玻璃用量范围内，NaOL 在方解石表面的吸附量都大于萤石。试验结果表明，单加水玻璃对萤石的抑制作用大于方解石。水玻璃和 NaOL 在矿物表面存在竞争吸附，加入水玻璃导致矿物表面 NaOL 吸附量减少。

由图 7(b) 可知，随着 Zn - 水玻璃用量的增加，NaOL 在萤石表面的吸附量先增后减，在 Zn - 水玻璃用量为 300 mol/L 达到最大；NaOL 在方解石表面的吸附量持续下降。在整个 Zn - 水玻璃用量范围内，NaOL 在萤石表面的吸附量都大于方解石。试验结果表明，与单独使用水玻璃相比，Zn - 水玻璃对萤石表面的 NaOL 吸附量影响不大，而使方解石表面的 NaOL 吸附量大幅减少。可以推断，Zn<sup>2+</sup> 与水玻璃混合后的产物选择性吸附在方解石表面，阻碍了 NaOL 在方解石表面的进一步吸附。

### 2.4 Zeta 电位测量结果

为了分析水玻璃、Zn - 水玻璃对萤石、方解石表面动电位的影响，采用 Zeta 电位仪分别测量了水玻璃、Zn<sup>2+</sup> 以及 Zn - 水玻璃与萤石、方解石作用前后表面动电位的变化，结果见图 8(a)、(b)。

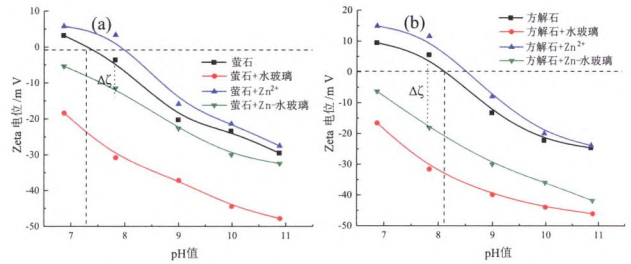


图 8 不同溶液中 pH 值对萤石 (a) 和方解石 (b) 表面 Zeta 电位的影响

Fig. 8 Effect of pH on the Zeta potential of fluorite (a) and calcite (b) in different solutions

由图 8(a) 可知，未加任何药剂的情况下，在 pH 值为 7.3 时出现萤石的零电点，随着 pH 值的增加表面电位不断负移。当只加入 Zn<sup>2+</sup> 时，表面电位出现正移趋势，说明 Zn<sup>2+</sup> 在萤石表面吸附，特别是在中性和弱碱性溶液 pH 值下。当只加入水玻璃时，Zeta 电位负移，说明带负电荷的水玻璃在萤石表面发生吸附。加入 Zn - 水玻璃后，萤石的 Zeta 电位呈负向变化，但明显高于只加入水玻璃溶液的 Zeta 电位，这可能是由于萤石表面同时吸附了 Zn<sup>2+</sup> 和水玻璃或者是少量 Zn<sup>2+</sup> 与水玻璃混合后的产物。

由图 8(b) 可知，未加任何药剂的情况下，在 pH 值为 8.1 时出现方解石的零电点。结合图 8(a)、(b)，可以明显看出，在相同溶液条件下，方解石和萤石的 Zeta 电位与它们各自单矿物的 Zeta 电位相比有着类似的趋势。然而，加入 Zn - 水玻璃的方解石和单矿物方解石表面之间 Zeta 电位的差异 ( $\Delta \zeta$ ) 比相同条件下萤石之间的差距大得多。说明加入 Zn - 水玻璃后，吸附在方解石表面的抑制剂明显多于吸附在萤石表面的抑制剂。

### 2.5 浮选溶液化学计算

为了进一步研究吸附机理，计算了 Zn<sup>2+</sup> 和水玻璃的水解组分分布。依据方程式 (1) ~ (5) 计算得出初始浓度为  $2.6 \times 10^{-4}$  mol/L (Zn - 水玻璃质量比 1:3 时 Zn<sup>2+</sup> 的浓度) 时 Zn<sup>2+</sup> 水解组分图，依据方

程式 (6) ~ (8) 计算得出水玻璃的水解组分。结果见图 9(a)、(b)。

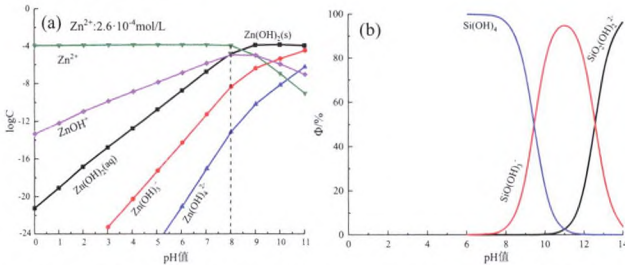
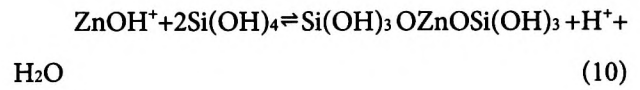
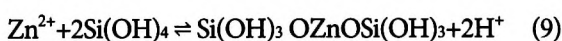


图 9 不同溶液中 pH 对萤石 (a) 和方解石 (b) 表面 Zeta 电位的影响

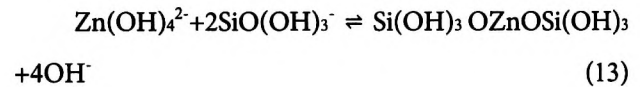
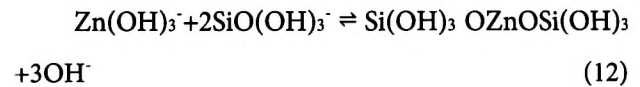
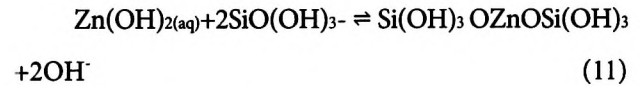
Fig. 9 Effect of pH on the Zeta potential of fluorite (a) and calcite (b) in different solutions

由图 9(a) 可知, 水溶液中 Zn<sup>2+</sup> 能与 OH<sup>-</sup> 结合生成六种不同的含锌组分, 分别是 Zn<sup>2+</sup>、ZnOH<sup>+</sup>、Zn(OH)<sub>2(aq)</sub>、Zn(OH)<sub>2(s)</sub>、Zn(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 Zn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>。在中性和弱碱性溶液中, Zn<sup>2+</sup> 主要存在形式为带正电的 Zn<sup>2+</sup> 和 ZnOH<sup>+</sup>, 在碱性溶液中 Zn(OH)<sub>2(aq)</sub> 和 Zn(OH)<sub>2(s)</sub> 是两种主要的锌成分, 随着 Zn<sup>2+</sup> 与 OH<sup>-</sup> 的结合, 溶液中游离的 H<sup>+</sup> 浓度随之升高。由图 8、9(b) 可知, 在水玻璃的溶液存在着三种不同的含硅组分。依据溶液 pH 值的不同, 三种含硅组分的优势组分各不相同。当溶液的 pH < 9.4 时, 水玻璃溶液中的水解组分主要为 Si(OH)<sub>4</sub>; 当溶液 pH 值在 9.4 ~ 12.6 之间时, SiO(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup> 为水玻璃溶液中的优势组分; 而当溶液 pH > 12.6 时, 水玻璃溶液中以 SiO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub><sup>2-</sup> 为主。Zn<sup>2+</sup> 与水玻璃混合后, 游离的 H<sup>+</sup> 浓度的增加会迫使水玻璃的水解反应 (7)、(8) 向左进行, 从而生成更多的抑制方解石浮选的有效组 Si(OH)<sub>4</sub><sup>[10-11]</sup>。随着 Si(OH)<sub>4</sub> 含量的增多, 抑制萤石的有效组分 SiO(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 SiO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub><sup>2-</sup> 的含量随之减少。因而, 相较于水玻璃, Zn - 水玻璃对方解石浮选的抑制作用增强, 对萤石的浮选抑制作用减弱。此外, 溶液中会进行如下反应, 生成 Zn - 水玻璃的聚合物, 能有效抑制方解石的浮选<sup>[12-13]</sup>, 反应式如下:

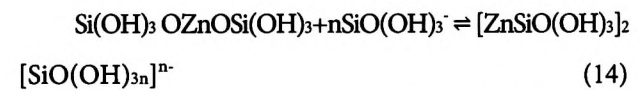
酸性及弱碱性条件下:



碱性条件下:



聚合反应:



Zn<sup>2+</sup> 与水玻璃混合, 由于 Zn - 水玻璃的质量比为 1:3, 溶液中可以大量生成抑制方解石的有效组分 Zn - 水玻璃聚合物及 Si(OH)<sub>4</sub>, 而抑制萤石浮选的有效组分 SiO(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 SiO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub><sup>2-</sup> 的含量减少。因而, 相较于水玻璃, Zn - 水玻璃对方解石浮选的抑制作用增强, 对萤石浮选的抑制作用减弱, 萤石的浮选回收率升高。

### 3 结 论

浮选试验结果表明, 相较于水玻璃, Zn - 水玻璃对方解石的选择性抑制作用增强, 而对萤石浮选回收率影响减小, 实现了萤石、方解石的选择性分离。

吸附量测定、Zeta 电位测量和浮选溶液化学计算表明, Zn<sup>2+</sup> 与水玻璃混合后, 溶液中可以大量生成抑制方解石的有效组分 Zn - 水玻璃聚合物及 Si(OH)<sub>4</sub>, 增强了对方解石选择性抑制作用。阻碍了 NaOL 在方解石表面的吸附, 达到萤石和方解石的分离。

参考文献:

[1] Zhang C, Sun W, Hu Y, et al. Investigation of two-stage depressing by using hydrophilic polymer to improve the process of fluorite flotation[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 193(aug.20):228-235.

- [2]Jiang W , Gao Z , Khoso S A , et al. Selective adsorption of benzhydroxamic acid on fluorite rendering selective separation of fluorite/calcite[J]. Applied Surface Science, 2018, 435(MAR.30):752-758.
- [3]Zhou W , Moreno J , Torres R , et al. Flotation of fluorite from ores by using acidized water glass as depressant[J]. Minerals Engineering, 2013, 45(Complete):142-145.
- [4]Zeng X , Xu L , 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.
- [5]Xu L , Wu H , Dong F , et al. Flotation and adsorption of mixed cationic/anionic collectors on muscovite mica[J]. Minerals Engineering, 2013, 41:41-45.
- [6]Yang B , Wang D , Wang T , et al. Effect of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  on the depression of molybdenite in flotation[J]. Minerals Engineering, 2019, 130:101-109.
- [7]Liu J , Wang Y , Luo D , et al. Use of  $\text{ZnSO}_4$  and SDD mixture as sphalerite depressant in copper flotation[J]. Minerals Engineering, 2018, 121:31-38.
- [8]Deng R , Yang X , Hu Y , et al. Effect of Fe(II) as assistant depressant on flotation separation of scheelite from calcite[J]. Minerals Engineering, 2018, 118:133-140.
- [9]王东,林东,聂光华.某碳酸盐型萤石矿浮选试验研究[J]. 矿冶工程, 2018, 38(5):46-49.
- Wang D, Lin D, Nie G H. Experimental study on flotation of a carbonate fluorite mine [J]. Mining and Metallurgy Engineering, 2008, 38(5):46-49.
- [10]王淀佐,胡岳华.浮选溶液化学[M].长沙:湖南科学技术出版社, 1988.336-337.
- Wang D Z, Hu Y H. Chemistry of flotation solution [M]. Changsha: Hunan Science and Technology Press, 1988.336-337.
- [11]Dong L Y, Jiao F, Qin W Q, et al. Effect of acidified water glass on the flotation separation of scheelite from calcite using mixed cationic/anionic collectors[J]. Applied Surface Science, 2018, 444: 747-756.
- [12]Feng B, Luo X P, Wang J Q, et al. The flotation separation of scheelite from calcite using acidified sodium silicate as depressant[J]. Minerals Engineering, 2015, 80:45-49.
- [13]Wei Z, Hu Y H, Han H S, et al. Selective flotation of scheelite from calcite using  $\text{Al-Na}_2\text{SiO}_3$  polymer as depressant and Pb-BHA complexes as collector[J]. Minerals Engineering, 2018, 120: 29-34.
- [14]Mercade V. Effect of polyvalent metal-silicate hydrosols on the flotation of calcite[J]. Transactions of the Society of Mining Engineers of American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, 1981, 268, 1842-1846.

## Effect of $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and Sodium Silicate as Combination Inhibitors on Flotation Separation of Fluorite and Calcite

Ning Jiangfeng<sup>1,2</sup>, Li Maolin<sup>1,2,3</sup>, Cui Rui<sup>1,2</sup>, Yao Wei<sup>1,2</sup>, Sun Hao<sup>1,2</sup>

(1.College of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan, Hubei, China; 2.Hubei Key Laboratory for Efficient Utilization and Agglomeration of Metallurgical Mineral Resources, Wuhan, Hubei, China; 3.Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy Limited Liability Company, Changsha, Hunan, China)

**Abstract:** Fluorite is an important raw material for fluorine chemical industry. With the depletion of fluorite ore, more and more attention is paid to the resource utilization of fluorite ore. Because the physical and chemical properties of fluorite and calcite are similar, the separation of fluorite and calcite has been a difficult problem in the field of mineral processing. In this paper, the effect of  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  and sodium silicate as combination inhibitors on flotation separation of fluorite and calcite and its mechanism were studied by single mineral flotation test, adsorption measurement, Zeta potential measurement and chemical calculation of flotation solution. The results of flotation tests show that, compared with sodium silicate, Zn-sodium silicate ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  mixed with sodium silicate) has a much better selective inhibition effect on calcite than fluorite, and can achieve the effective separation of two minerals. The results of adsorption measurement, Zeta potential measurement and flotation solution chemical calculation showed that, Zn-sodium silicate polymers and  $\text{Si}(\text{OH})_4$  formed in the solution could be selectively adsorbed on the surface of calcite. The adsorption of NaOL on calcite was blocked and achieved separation of fluorite and calcite.

**Keywords:** Fluorite; Calcite; Sodium silicate;  $\text{Zn}^{2+}$ ; Inhibitor; Flotation separation