## 

### 阿仑膦酸钠在萤石和方解石浮选分离中的作用及机理

熊晶晶, 焦芬, 胡俊杰, 潘祖超, 姚冬冬

(中南大学资源加工与生物工程学院,长沙湖南 410006)

摘要:这是一篇矿物加工工程领域的论文。通过单矿物浮选实验、接触角测试、Zeta 电位测试、吸附量测试及红外光谱分析,研究阿仑膦酸钠对萤石与方解石浮选行为的影响,考查阿仑膦酸钠在两种矿物表面的作用机理。单矿物浮选实验结果表明:在仅添加油酸钠时,萤石与方解石在 pH 值 7~12 区间内都具有较好的可浮性,难以分离。在添加阿仑膦酸钠后,萤石与方解石的可浮性出现差异,可以实现两者浮选分离。接触角测试、Zeta 电位测试、吸附量测试及红外光谱分析结果表明:阿仑膦酸钠在萤石表面的吸附量较少,对其表面润湿性影响较小,在方解石表面的吸附量大,对其表面润湿性影响较大。阿仑膦酸钠中的两个磷酸基团与方解石表面的钙原子结合,阻碍了油酸分子在方解石表面的吸附,使得方解石被抑制。

关键词:矿物加工工程;萤石;方解石;阿仑膦酸钠;浮选分离

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.06.001 中图分类号: TD97 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2023) 06-0001-08

氟是一种重要的非金属化学元素,在建筑材料、化工、航空、陶瓷等工业领域都有广泛的应用<sup>[1]</sup>。萤石(CaF<sub>2</sub>)是一种典型的含氟矿物,是提取制备氟元素和生产氟化氢和三氟化硼等氟化物的主要原料<sup>[2-3]</sup>。随着萤石资源的不断消耗,萤石矿的品位越来越低,对于低品位萤石矿的开发利用成为了目前急需解决的问题。方解石是低品位萤石矿的主要脉石矿物,其表面存在大量的Ca<sup>2+</sup>质点,物理化学性质与萤石相似,这使得萤石与方解石的浮选分离存在困难<sup>[4-5]</sup>。因此,选择一种高效的抑制剂是实现萤石与方解石分离的关键。

常用的方解石抑制剂主要有酸化水玻璃等无 机抑制剂,具有抑制作用强、价格低的优点。然 而,无机抑制剂的选择性较差,对萤石也会产生 一定的抑制效果。例如,酸化水玻璃中发挥抑制 作用主要是 H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 胶粒,当酸化水玻璃用量较大 时,多余的 H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 胶粒也会阻碍捕收剂在萤石表 面吸附,从而使得萤石与方解石分离困难<sup>[6-8]</sup>。与 无机抑制剂相比,有机抑制剂具有原料来源广 泛、稳定性好、用量低的优点,近年来已成为方 解石抑制剂的重要研究方向。国内外研究者经过 大量研究发现,一些带有羟基、羧基和磷酸根等 官能团的有机物通过在方解石表面吸附使其表面 亲水,从而产生抑制效果,而且这些有机抑制剂 对萤石可浮性影响较小,有利于萤石与方解石的 浮选分离<sup>[9-11]</sup>。其中,有机膦酸在萤石浮选中的应 用已有不少研究,并取得了较好的浮选效果<sup>[12-13]</sup>。

阿仑膦酸钠也是一种有机膦酸盐,其分子结构见图 1。考虑到阿仑膦酸钠对钙的亲和度较高,可能会对萤石和方解石的分离产生一定的影响, 且目前尚无关于阿仑膦酸钠在浮选中应用的研究。本文研究的目的是通过纯矿物浮选实验确定 阿仑膦酸钠对萤石和方解石浮选分离的影响,并 利用接触角的测试、Zeta 电位的测试、红外光谱 分析 (FTIR)和电感耦合等离子体发射光谱分析 (ICP)等检测手段研究其作用机理。



图 1 阿它麻酸钠的分子结构式 (a) 及其经路度泛困理论 (DFT) 计算后的优化构型 (b)

Fig.1 Molecular structure of alendronate sodium (a) and its optimized configuration after density functional theory (DFT) calculation (b)

**收稿日期**: 2021-08-03 **作者简介**: 熊晶晶(1996-),男,硕士,研究方向为矿物加工工程。 1 实验样品和研究方法

#### 1.1 实验样品和试剂

实验所用的萤石和方解石的纯矿物样品分别 取自广西和湖南。将块矿用锤子砸碎后,手选出 结晶较好的块矿,放入干净的陶瓷球磨罐进行细 磨,并用标准筛将磨矿产品筛成三个粒级。+74 μm



图 2 萤石 (a) 和方解石 (b) 的 XRD Fig.2 XRD spectrums of the fluorite (a) and calcite (b) samples

本实验采用 HCl 和 NaOH 作为 pH 值调整剂, 油酸钠作为捕收剂。所有试剂均为分析纯,所有 实验用水均为电阻率大于 18.0 MΩ/cm 的去离子水。

#### 1.2 单矿物浮选实验

选用 XFG 型挂槽式浮选机进行浮选实验,并 将其叶轮转速固定为 1 992 r/min。每次实验,称 取 2 g 矿物样品加入到 40 mL 浮选槽中,然后向浮 选槽中加入 35 mL 去离子水,搅拌均匀后测量矿 浆 pH 值,并用 HCl 或 NaOH 溶液将矿浆的 pH 值 调节到所需要的值后,依次加入抑制剂和捕收 剂,等泡沫稳定后开始手动刮泡浮选。实验药剂 的添加顺序和浮选时间见图 3。





浮选完成后,将得到的产品收集、过滤、烘 干、称重。根据产品的干重计算浮选回收率。计 算公式(1)如下:

粒级返回球磨机再磨, -74+37 µm 粒级用于单矿物

浮选实验,-37 μm 粒剂经玛瑙研磨至-2 μm 后,用

于 X 射线衍射分析 (XRD)、Zeta 电位的测试、红

外光谱分析 (FTIR) 和化学组成分析。图 2 为萤石

和方解石 X 射线衍射分析结果。萤石与方解石的

化学组成分析表明,两者的纯度分别为 99.79% 和

99.85%,都达到了单矿物浮选的要求。

$$\varepsilon = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \times 100\% \tag{1}$$

80

式中 *ε* 代表浮选回收率; *m*<sub>1</sub> 和 *m*<sub>2</sub> 分别为精矿和尾 矿的干重 (g)。为保证数据的准确性,每组单矿物 浮选实验重复三次,并给出平均值和标准差。在 人工混合矿浮选实验中,将萤石与方解石按重量 比 1:1 混合作为原矿,并测定精矿和尾矿的 CaF<sub>2</sub> 含量,结合产率计算回收率。

#### 1.3 吸附量测试

吸附量测试的样品制备过程如下:称取2g萤 石或方解石放入100 mL锥形瓶,加入40 mL去离 子水,按浮选实验顺序依次调节 pH 值和加入一定 量的阿仑膦酸钠,并将锥形瓶用保鲜膜密封后, 置于恒温振荡箱(25℃)中振荡2h,使药剂在矿物 表面吸附。振荡完成后,取上清液离心10 min, 用于吸附量测定。采用电感耦合等离子体发射光 谱法(ICP)分析上清液中磷(P)的浓度。根据初始 和最终 P 浓度的差异,计算阿仑膦酸钠在矿物颗 粒上的吸附量,公式(2)为:

$$\Gamma = \frac{(P_0 - P) \times V}{m \times M_0} \tag{2}$$

式中 $\Gamma$ 为阿仑膦酸钠在矿物表面的吸附量 (mg/g);  $P_0$ 为药剂作用前上清液P浓度,P为药剂作用后 上清液P浓度 (mg/L);V为矿浆体积 (L);m为矿 物样品的重量 (g); $M_0$ 为阿仑膦酸钠分子中总磷原 子的质量分数<sup>[14]</sup>。

#### 1.4 接触角测试

首先,使用切割机将结晶较好的萤石和方解 石单矿物晶体切割成尺寸为 2.0 cm<sup>3</sup>×2.0 cm<sup>3</sup>×1.0 cm<sup>3</sup> 的样品。然后用 0.074、0.023、0.013、0.0065、 0.0035 mm 砂纸按顺序依次对样品进行抛光,最终 样品的表面粗糙度在 0.05 µm 左右。每次实验前, 用 0.0035 mm 砂纸对萤石和方解石的样品进行再 次打磨,再用配置好的浮选药剂溶液处理 5 min, 去离子水洗涤,真空干燥后进行接触角测量。用 接触角测量仪,在单矿物晶体表面滴下一个直径 约 2 mm 的水滴,待稳定后用软件画出三相接触 线,计算出接触角。每个样本重复测量三次,取 三次测量结果的平均值。

#### 1.5 Zeta 电位测试

每次实验,取-2μm 纯矿物样品 (40 mg)加入 到 35 mL 1×10<sup>-3</sup> mol/L KCl 电解质溶液中,按浮选 实验顺序依次调节 pH 值和添加浮选药剂,用磁力 搅拌器搅拌均匀。搅拌结束后,自由沉降 5 min, 取上清液注入样品池,采用 Zeta 电位分析仪测量 矿物表面的 Zeta 电位。每个样品的电位重复测量 三次,计算平均值和标准差。

#### 1.6 红外光谱测试

称取-2 μm 纯矿物样品 (0.5 g),加入 35 mL 去离子水,按浮选实验顺序依次调节 pH 值和添加 浮选药剂,用磁力搅拌器搅拌 30 min。搅拌后的 矿浆经过滤后用相同 pH 值的水清洗 3 次,将滤饼 放入真空烘箱中 35 ℃ 烘干。采用红外分析仪对烘 干后的样品进行分析,生成对应样品的红外光 谱。FTIR 光谱扫描范围为 4000 ~ 400 cm<sup>-1</sup>,测量 分辨率为 2 cm<sup>-1</sup>。

2 结果与讨论

#### 2.1 阿仑膦酸钠对萤石与方解石浮选的影响

2.1.1 有无阿仑膦酸钠存在时矿浆 pH 值对萤石和 方解石浮选的影响

在油酸钠用量为 30 mg/L, 阿仑膦酸钠(如果 有必要)用量为 15 mg/L 的条件下, 矿浆 pH 值对 萤石和方解石浮选回收率的影响见图 4。由图 4 可 知,在只添加捕收剂的条件下,整个 pH 值范围 内,萤石和方解石的回收率均保持在 80% 以上。 因此,如果不加抑制剂,很难通过浮选分离。添 加阿仑膦酸钠后,方解石在 pH 值 7.0 ~ 12.0 时被 抑制,回收率低于 20%。然而阿仑膦酸钠的加入 对萤石的可浮性几乎没有影响,在较低的 pH 值 (7.0~9.5)下,萤石的浮选回收率仍保持在 80% 左右。在阿仑膦酸钠存在的条件下,pH 值为 9.0 时萤石和方解石的可浮性差异较大,这为萤石 和方解石的分离提供了可能。



图 4 有无阿仑膦酸钠存在时矿浆 pH 值对萤石和方解 石回收率的影响

Fig.4 Effect of pH value on the recovery of fluorite and calcite with and without alendronate sodium

2.1.2 阿仑膦酸钠用量对萤石和方解石浮选的影响

在 pH 值为 9.0,油酸钠用量为 30 mg/L 的条件下,阿仑膦酸钠用量对萤石和方解石浮选回收率的影响见图 5。由图 5 可知,随着阿仑膦酸钠用量的增加,方解石浮选回收率急剧降低,当阿仑膦酸钠浓度为 30 mg/L 时,方解石的回收率降至13.5%。当阿仑膦酸钠用量较低时,对萤石的抑制作用较弱;当阿仑膦酸钠浓度超过 15 mg/L,对萤石的抑制效果明显增强。综合考虑,在阿仑膦酸钠浓度为 15 mg/L 左右可实现萤石和方解石的浮选分离。

2.1.3 阿仑膦酸钠对萤石-方解石人工混合矿浮选 分离的影响

为了验证阿仑膦酸钠对萤石及方解石的分离 效果,在单矿物浮选较优条件下,进行了人工混 合矿浮选实验。原矿萤石品位为49.63%,在阿仑 膦酸钠用量为15 mg/L时(pH值=9),获得精矿 产率为46.90%,其中萤石品位可达75.5%,回收 率达71.35%,表明阿仑膦酸钠对方解石产生了选 择性抑制作用,浮选分离效果较好。



图 5 阿仑膦酸钠用量对萤石和方解石浮选 回收率的影响

Fig.5 Effect of alendronate sodium concentration on the recovery of fluorite and calcite

#### 2.2 吸附量测试结果

阿仑膦酸钠在萤石和方解石表面的吸附对其 发挥抑制作用非常重要,阿仑膦酸钠在萤石和方 解石表面的吸附行为见图 6。由图 6 可知,阿仑膦 酸钠在萤石和方解石表面均有吸附,且阿仑膦酸 钠在萤石和方解石表面的吸附量随其初始浓度的 增加而增加。但阿仑膦酸钠在方解石表面的吸附 量明显高于萤石表面。说明阿仑膦酸钠对方解石 的抑制作用强于萤石,这与单矿物浮选实验的结 果基本一致。



图 6 阿仑膦酸钠在萤石和方解石表面的吸附行为 Fig.6 Adsorption behavior of alendronate sodium on fluorite and calcite

#### 2.3 接触角测试结果

接触角是测量液体在矿物表面润湿性的一个 重要参数。接触角越小,矿物表面越亲水,越容 易被液体润湿。相反,接触角越大,矿物表面越 疏水,矿物一般具有良好的可浮性<sup>[15]</sup>。在 pH 值 为 9.0 的条件下,对药剂处理前后的萤石和方解石 表面接触角进行测量。由测量结果可知,在药剂 处理前,萤石的接触角为 48.1°,表明其具有一定 的亲水性。仅使用油酸钠处理后,接触角显著增 加至 97.01°,表明油酸钠在萤石表面的吸附增强了 萤石的疏水性。在依次用阿仑膦酸钠和油酸钠处 理后,萤石表面接触角基本保持不变(从 97.01°到 91.38°),说明阿仑膦酸钠对萤石表面润湿性影响 不大。

在药剂处理前,方解石的接触角为 37.46°,表 明其疏水性较差。单独使用油酸钠处理时,方解 石表面的接触角上升到 84.92°,这是由于油酸钠在 方解石表面吸附导致疏水性增强造成的。在依次 用阿仑膦酸钠和油酸钠处理后,方解石表面接触 角降低至 54.02°,说明阿仑膦酸钠处理增强了方解 石的亲水性。阿仑膦酸钠存在时萤石和方解石的 表面润湿性存在明显差异,进一步证明阿仑膦酸 钠对方解石的选择性抑制作用。

#### 2.4 Zeta 电位测试结果

在油酸钠和阿仑膦酸钠(如果有必要)用量 分别为 30 mg/L 和 15 mg/L 条件下,萤石和方解石 表面 Zeta 电位随 pH 值的变化见图 7。

由图 7(a) 可知,在不添加药剂的条件下,在 pH值为10.0左右出现萤石的零电点,且随着 pH 值的增加, 萤石表面的 Zeta 电位逐渐降低, 这 与前人的研究一致[16-17]。由于阿仑膦酸钠的分子式 中有一个氨基(-NH<sub>2</sub>), 它会与水中H<sup>+</sup>结合并带正 电。在单独添加阿仑膦酸钠后, 萤石表面的 Zeta 电位曲线整体正向迁移。pH 值为 9.0 时, 萤 石表面的 Zeta 电位由 3.30 提高到 8.09, 提高了 5.79 mV,表明萤石表面吸附了一定量的阿仑膦酸 钠分子。在单独添加油酸钠后, 萤石表面的 Zeta 电位曲线整体负向迁移。通过对油酸钠溶液的浮 选溶液化学分析可知,在中性或碱性条件下,带 负电荷的 ROO-和 (ROO-),2-是溶液中的主要组 分[18]。因此,添加油酸钠后萤石表面与带负电荷 的 ROO-和 (ROO-)2<sup>2-</sup>之间存在强烈的静电吸附作 用。在按顺序添加阿仑膦酸钠和油酸钠后, 萤石 表面的 Zeta 电位较单独添加油酸钠时略有变化。 结果表明, 阿仑膦酸钠的加入对油酸钠在萤石表 面的吸附影响较小。

由图 7(b) 可知,在所研究的 pH 值范围内,方 解石的零电点不存在,方解石表面的 Zeta 电位随 pH值的增大先增大后减小,这与之前的研究一致。因为在弱碱性环境中,局域 Ca<sup>2+</sup>的浓度大于 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>,所以方解石的 Zeta 电位为正<sup>[19]</sup>。在单独添 加阿仑膦酸钠后,方解石表面的 Zeta 电位曲线整 体正向迁移,这与萤石的结果一致。而在 pH 值 为 9.0 时,方解石的 Zeta 电位升高了 6.87 mV 大

于同等条件萤石升高的幅度,表明阿仑膦酸钠在 方解石表面的吸附强度大于萤石。在按顺序添加 阿仑膦酸钠和油酸钠后,在 pH 值为 9.0 时,方解 石的 Zeta 电位比单独添加油酸钠提高了 7.94 mV。 表明阿仑膦酸钠在方解石表面的预吸附阻碍了捕 收剂油酸钠的进一步吸附。



图 7 不同药剂制度下 pH 值对萤石(a) 和方解石(b) 表面 Zeta 电位的影响 Fig.7 Effect of pH value on Zeta potential on fluorite (a) and calcite (b) surface in different reagent regimes

#### 2.5 红外光谱分析结果

油酸钠和阿仑膦酸钠的红外光谱见图 8。由 图 8 可知,油酸钠在 2 921.46 cm<sup>-1</sup> 和 2 852.53 cm<sup>-1</sup> 处产生的吸收峰分别是油酸分子中- CH<sub>2</sub> -和- CH<sub>3</sub> 的伸缩振动峰,在 1 557.85 cm<sup>-1</sup> 和 1 442.61 cm<sup>-1</sup>



处的吸收峰是由于-COO-对称伸缩振动引起的<sup>[20]</sup>。 在阿仑膦酸钠的红外光谱中,在1126.88 cm<sup>-1</sup>、 1063.4 cm<sup>-1</sup>和867.78 cm<sup>-1</sup>处产生的吸收峰分别 是 P=O、P-O和P-O-P的特征峰,3477.1 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰则是-OH的伸缩振动峰<sup>[21]</sup>。



图 8 油酸钠和阿仑膦酸钠的红外光谱 Fig.8 FTIR spectra of NaOL and alendronate sodium

在 pH 值为 9.0 条件下, 萤石和不同药剂作用 前后的红外光谱见图 9(a)。由图 9(a) 可知, 在经 过油酸钠单独处理后, 在 2 927.15 cm<sup>-1</sup> 和 2 860.46 cm<sup>-1</sup> 处出现了从 2 921.46 cm<sup>-1</sup> 和 2 852.53 cm<sup>-1</sup> 处 平移过来的- CH<sub>2</sub> -和- CH<sub>3</sub> 的特征峰, 表明油酸钠 在萤石表面产生了吸附。在经过阿仑膦酸钠单独 处理后,未观察到新的吸收峰,说明阿仑膦酸钠 难以吸附在萤石表面。在依次用阿仑膦酸钠和油 酸钠处理后,-CH<sub>2</sub>-和-CH<sub>3</sub>平移至 2932.28 cm<sup>-1</sup> 和 2861.38 cm<sup>-1</sup>处,这些结果进一步说明阿仑膦酸 钠既不能大量吸附在萤石表面,也不能阻碍油酸 钠在萤石表面的化学吸附。因此,在油酸钠前添 加阿仑膦酸钠对萤石的可浮性影响不大。

在 pH 值为 9.0 条件下, 方解石和不同药剂作 用前后的红外光谱见图 9(b)。由图 9(b) 可知, 在 经过油酸钠单独处理后, 方解石红外光谱曲线上 出现了- CH<sub>2</sub> -和- CH<sub>3</sub> 的特征峰, 表明油酸钠能够 吸附在方解石表面。在经过阿仑膦酸钠单独处 理后, 在 1 086.32 cm<sup>-1</sup> 和 963.29 cm<sup>-1</sup> 处出现了从 1 063.4 cm<sup>-1</sup> 和 867.78 cm<sup>-1</sup> 处平移过来的 P=O 和 P-O的特征峰,表明阿仑膦酸钠上的 P=O和 P-O在与方解石作用后发生了化学变化,其在方解石表面的吸附以化学吸附为主。在依次用阿仑膦酸钠和油酸钠处理后,与单独用油酸钠处理相比,-CH<sub>2</sub>-和-CH<sub>3</sub>的特征峰减弱,表明阿仑膦酸钠的预处理会干扰油酸钠在方解石表面的吸附。因此,证明了阿仑膦酸钠对方解石的选择性抑制作用。





#### 2.6 阿仑膦酸钠的抑制机理及吸附模型

与现有抑制剂相比, 阿仑膦酸钠具有用量 小、无污染和选择性高的优点, 在萤石和方解石 的分离浮选中具有广阔的工业应用前景。根据浮选实验和机理研究的结果,给出了阿仑膦酸钠在 萤石和方解石表面的吸附模型,见图 10。



图 10 阿仑膦酸钠在萤石和方解石表面的吸附模型 Fig.10 Schematic of adsorption model of alendronate sodium on fluorite and calcite

由机理研究可知阿仑膦酸钠抑制机理主要包 括以下两点:

(1)从阿仑膦酸钠结构式分析,其结构式中 存在亲水的极性基(-OH)。在阿仑膦酸钠中所含 的 P=O 和 P-O与方解石表面的 Ca<sup>2+</sup>质点结合 后,阿仑膦酸钠分子以化学吸附的形式吸附于方 解石表面,而未与方解石作用的-OH将使得矿物 表面呈现亲水性。从图 6、7 可以看出,阿仑膦酸 钠在萤石表面的吸附较少,所以萤石表面的润湿 性几乎不受阿仑膦酸钠的影响。

• 7 •

(2) 阿仑膦酸钠在方解石表面吸附后使得方 解石表面的 Ca<sup>2+</sup>减少,从而阻碍油酸钠在方解石 表面的吸附。因此,在方解石表面油酸钠吸附量 减少,方解石颗粒下沉到浮选槽底部。而萤石表 面仅有少量阿仑膦酸钠吸附,对油酸钠的进一步 吸附影响较小,萤石颗粒上浮。最终实现了萤石 与方解石的浮选分离。

#### 3 结 论

(1)在实验研究的 pH 值范围内,萤石和方 解石的可浮性相近,不添加抑制剂两者的分离难 以实现。在添加阿仑膦酸钠后,相同条件下萤石 和方解石的可浮性出现差异,这使得萤石与方解 石的分离成为可能。

(2)吸附量和接触角实验结果表明,阿仑膦酸钠在方解石表面的吸附量大于在萤石表面的吸 附量。阿仑膦酸钠在方解石表面的吸附增强了方 解石的亲水性,加大了萤石和方解石可浮性的差距。

(3)阿仑膦酸钠以化学吸附的形式吸附于方 解石表面,且阻碍了油酸钠在方解石表面的吸 附,使得方解石可浮性变差。

#### 参考文献:

[1] Jiang W, Gao Z Y, Khoso S A, et al. Selective adsorption of benzhydroxamic acid on fluorite rendering selective separation of fluorite/calcite[J]. Applied Surface Science, 2018, 435:752-758.

[2] 宁江峰,李茂林,崔瑞,等. 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[J]. 矿产综合利用, 2020(6):186-192.

NING J F, LI M L, CUI R, et al. Effect of ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O and sodium silicate as combination inhibitors on flotation separation of fluorite and calcite[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(6):186-192.

[3] 崔瑞, 王旭, 魏骞, 等. 湖北某重晶石-萤石型矿综合利用 研究[J]. 矿产综合利用, 2019(2):70-74.

CUI R, WANG X, WEI Q, et al. Study on comprehensive utilization of a barite-fluorite ore in Hubei province[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(2):70-74. [4] 曾小波, 印万忠. 共伴生型萤石矿浮选研究进展与展 望[J]. 矿产综合利用, 2021(1):1-7.

ZENG X B, YIN W Z. Research progress and prospect of flotation of associated fluorite minerals[J]. Multipurpose

Utilization of Mineral Resources, 2021(1):1-7.

[5] 宁湘菡, 冯博, 罗仙平, 等. 黄薯树胶在白钨矿-方解石浮选分离中的作用研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2019(5):125-129.

NING X H, FENG B, LUO X P, et al. The role of tragacanth gum in the flotation separation of Scheelite and calcite[J]. Nonferrous Metals(Mineral Processing Section), 2019(5):125-129.

[6] 马隆飞, 廖寅飞, 贺玉程, 等. 赣州某萤石尾矿浮选柱分选 实验研究[J]. 矿产综合利用, 2019(2):89-93.

MA L F, LIAO Y F, HE Y C, et al. Experimental study on flotation column separation of a fluorite tailings in Ganzhou[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(2):89-93.

[7] 王守彬, 钱玉鹏, 熊遥, 等. 云南某萤石矿抑制剂效果对比研究[J]. 非金属矿, 2021, 44(3):79-82.

WANG S B, QIAN Y P, XIONG Y, et al. Comparative study on inhibitive effect of a refractory fluorite ore in Yunnan Province[J]. Non-metallic mineral, 2021, 44(3):79-82.

[8] 卫召, 孙伟, 韩海生, 等. Al-Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 聚合物抑制剂在白钨 矿与方解石浮选分离中的作用机理[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(12):3006-3016.

WEI Z, SUN W, HAN H S, et al. Mechanism of Al-Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> polymer depressant in flotation separation of scheelite from calcite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(12):3006-3016.

[9] 曹志明, 严群, 钟志刚, 等. 萤石常温浮选药剂研究现状与 展望[J]. 矿产综合利用, 2017(4):21-27.

CAO Z M, YAN Q, ZHONG Z G, et al. Status and prospect of room temperature on the flotation of fluorite[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2017(4):21-27.

[10] 张文谱, 汪惠惠, 冯博, 等. 甲基纤维素作为抑制剂浮选 分离黄铜矿和滑石[J]. 有色金属 (选矿部分), 2020(1):118-123.

ZHANG W P, WANG H H, FENG B, et al. The flotation separation of chalcopyrite from talc using methylcellulose as depressant[J]. Nonferrous Metals(Mineral Processing Section), 2020(1):118-123.

[11] 朱一民. 2020 年浮选药剂的进展[J]. 矿产综合利用, 2021(2):102-118.

ZHU Y M. The development of flotation reagent in 2020[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(2):102-118.

[12] Wang J J, Zhou Z H, GaoY S, et al. Reverse flotation separation of fluorite from calcite: a novel reagent scheme[J].

Minerals, 2018(8):313-320.

[13] Gao Z Y, Deng J, Sun, W, et al. Selective flotation of scheelite from calcite using a novel reagent scheme[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2020: 1-13.

[14] 冯博, 郭宇涛, 王涛, 等. 黄原胶在黄铜矿和闪锌矿浮选 分离中的作用及机理[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(5):1202-1208.

FENG B, GUO Y T, WANG T, et al. Role and mechanism of xanthan gum in flotation separation of chalcopyrite and sphalerite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(5):1202-1208.

[15] Chen C, Hu Y H, Zhu H L, et al. Inhibition performance and adsorption of polycarboxylic acids in calcite flotation[J]. Minerals Engineering, 2019, 133:60-68.

[16] Miller J D, Fa K Q, Calara J V, et al. The surface charge of fluorite in the absence of surface carbonation[J]. Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects, 2004,

238(1-3):91-97.

[17] Jung M Y, Park J H, Yoo K. Effects of ferrous sulfate addition on the selective flotation of scheelite over calcite and fluorite[J]. Minerals, 2020, 10(10).

[18] Dong L Y, Jiao F, Qin W Q, et al. Selective depressive effect of sodium fluorosilicate on calcite during scheelite flotation[J]. Minerals Engineering, 2019, 131:262-271.

[19] Jiao F, Dong L Y, Qin W Q, et al. Flotation separation of scheelite from calcite using pectin as depressant[J]. Minerals Engineering, 2019, 136:120-128.

[20] Chen W, Feng Q M, Zhang G F, et al. The effect of sodium alginate on the flotation separation of scheelite from calcite and fluorite[J]. Minerals Engineering, 2017, 113:1-7.

[21] Li Z H, Han Y X, Li Y J, et al. Effect of serpentine and sodium hexametaphosphate on ascharite flotation[J].
Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017, 27(8):1841-1848.

# Effect and Mechanism of Alendronate Sodium in Flotation Separation of Fluorite and Calcite

Xiong Jingjing, Jiao Fen, Hu Junjie, Pan Zuchao, Yao Dongdong

(School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha, Hunan, China) **Abstract:** This is an essay in the field of mineral processing engineering. Through micro-flotation experiment, contact Angle test, Zeta potential test, Adsorption measurements and infrared spectrum analysis, the effects of alendronate sodium on the flotation behavior of fluorite and calcite were studied, and the adsorption mechanism of alendronate sodium on the surface of two kinds of minerals was investigated. Micro-flotation experiment results show that when only sodium oleate is added, fluorite and calcite have good floatability in the pH range of  $7 \sim 12$  and are difficult to separate. The floatability of fluorite and calcite can be realized. The results of contact Angle test, Zeta potential test, adsorption capacity test and infrared spectrum analysis showed that the adsorption amount of sodium alendronate on fluorite surface was less, which had little effect on its surface wettability, while the adsorption amount on calcite surface was larger, which had a greater effect on its surface wettability. Two phosphate groups in sodium alendronate bind with calcium atoms on the surface of calcite, which hindered the adsorption of oleic acid molecules on the surface of calcite, thus inhibiting the calcite.

Keywords: Mineral processing engineering; Fluorite; Calcite; Alendronate sodium; Flotation separation