

萤石浮选方解石抑制剂的应用现状

崔轩可

醴陵市浙矿潘家冲矿业有限公司，湖南株洲，412200；

摘要：萤石作为一种关键的非金属矿产资源，在冶金、化工、建材等众多领域应用广泛。然而，萤石矿石中常伴生方解石等含钙脉石矿物，二者表面性质相近，浮选分离难度较大。抑制剂的合理选择是实现二者有效分离的核心环节。本文系统综述了萤石与方解石浮选分离中各类抑制剂的研究现状，包括无机抑制剂、有机抑制剂、新型复合抑制剂等，深入探讨了不同抑制剂的作用机理，并分析了当前研究中存在的问题，最后对未来的研究方向进行了展望，旨在为萤石与方解石浮选分离技术的发展提供参考。

关键词：萤石；方解石；抑制剂；作用机理

DOI：10.64216/3080-1508.25.07.026

1 萤石与方解石的资源特性及分离意义

萤石（ CaF_2 ）是自然界氟元素主要来源，具熔点低、化学稳定性好等特性，在工业领域不可或缺。随全球工业发展，对萤石需求增加，高品位萤石矿储量减少，开发利用低品位萤石矿成必然。方解石（ CaCO_3 ）是萤石矿常见伴生脉石矿物，二者化学组成相似，均含钙离子，浮选时表面物理化学性质和可浮性差异小，分离难度大。若分离不佳，会降低萤石精矿质量、增加后续成本，影响资源高效利用。所以，研发高效抑制剂实现二者有效浮选分离，对提高萤石资源利用率、保障工业可持续发展意义重大。二者同属含钙矿物，表面有钙离子活性位点，浮选时捕收剂易非选择性吸附，且矿浆 pH 值、离子强度等环境因素也影响其表面性质和可浮性，增加分离复杂性。本文全面总结二者浮选分离中抑制剂研究成果，分析不同抑制剂优缺点及作用机理，指出问题并展望未来研究方向，为相关人员提供参考，推动分离技术进步。

2 无机抑制剂

2.1 常见无机抑制剂种类及应用

碳酸钠：是浮选常用调整剂和抑制剂，在萤石与方解石浮选分离中，可调节矿浆 pH 值、改变矿物表面电荷性质。一定 pH 值范围内，能抑制方解石浮选，可能因解离出的碳酸根离子与方解石表面钙离子结合成碳酸钙沉淀，阻碍捕收剂吸附。但选择性差，抑制方解石时会影响萤石可浮性。

水玻璃：是无机高分子化合物，浮选时常用作抑制剂。通过水解产生的硅酸根离子在矿物表面形成亲水薄膜抑制浮选。在萤石与方解石分离中，对方解石有一定抑制作用，效果受用量和矿浆 pH 值影响大。用量适当时可选择性抑制方解石，过大则抑制萤石浮选。

六偏磷酸钠：是良好的分散剂和抑制剂，萤石浮选

时，可与方解石表面钙离子形成稳定络合物抑制方解石浮选，还能分散矿浆细泥，提高萤石可浮性。但抑制效果受矿浆中离子组成影响大，含较多高价金属离子时，效果明显下降。

2.2 抑制效果及影响因素

无机抑制剂的抑制效果受多种因素影响，如抑制剂用量、矿浆 pH 值、矿浆温度等。一般来说，随着抑制剂用量的增加，抑制效果先增强后趋于稳定，但过量使用会导致选择性下降。矿浆 pH 值对无机抑制剂的作用效果影响显著，不同的无机抑制剂在不同的 pH 值范围内表现出不同的抑制效果。此外，矿浆温度也会影响无机抑制剂的水解和在矿物表面的吸附行为，从而影响其抑制效果。

2.3 优缺点分析

无机抑制剂具有来源广泛、价格低廉、使用方便等优点。但同时，其选择性较差，往往需要与其他抑制剂配合使用才能达到较好的分离效果。此外，无机抑制剂的抑制效果受环境因素影响较大，在复杂的矿浆体系中，其作用效果不稳定。

3 有机抑制剂

3.1 天然有机抑制剂

单宁：单宁是天然多酚类化合物，广泛存在于植物中。在萤石与方解石浮选分离时，它对方解石抑制作用强、对萤石弱，选择性好。其作用机理是分子中酚羟基与方解石表面钙离子化学吸附形成螯合物，增加亲水性抑制浮选。单宁抑制效果受矿浆 pH 值影响大，酸性条件下效果好，碱性条件下降。

淀粉：淀粉是天然多糖类化合物，浮选时常用作抑制剂。其分子中羟基与矿物表面金属离子吸附抑制浮选。在萤石与方解石浮选分离中，它对二者均有抑制作用但

选择性差。研究表明,对淀粉改性(如氧化、醚化)可提高选择性抑制效果。

木质素磺酸盐:它是制浆造纸工业副产品,来源广、价格低。萤石浮选时,它对方解石有一定抑制作用,机理可能是分子中磺酸基和羟基与方解石表面钙离子吸附形成亲水层抑制浮选。不过其抑制效果较弱,需与其他抑制剂配合使用。

3.2 合成有机抑制剂

羧甲基纤维素(CMC):CMC是一种人工合成的纤维素衍生物,具有良好的水溶性和吸附性能。在萤石与方解石浮选分离中,CMC对方解石具有较强的抑制作用,其作用机理是CMC分子中的羧基与方解石表面的钙离子发生化学吸附,形成稳定的吸附层,阻碍了捕收剂与方解石表面的结合。CMC的抑制效果受其分子量和取代度的影响,分子量较大、取代度较高的CMC抑制效果较好。

聚丙烯酸(PAA):PAA是一种水溶性高分子化合物,分子中含有大量的羧基。在浮选过程中,PAA可以通过羧基与方解石表面的钙离子发生吸附作用,从而抑制方解石的浮选。PAA的抑制效果受其分子量和浓度的影响,分子量适中、浓度适宜的PAA抑制效果较好。但PAA对萤石也有一定的抑制作用,选择性有待提高。

有机膦酸类抑制剂:有机膦酸类化合物具有良好的螯合性能,能够与金属离子形成稳定的螯合物。在萤石与方解石浮选分离中,有机膦酸类抑制剂如羟基亚乙基二膦酸(HEDP)、氨基三亚甲基膦酸(ATMP)等对方解石具有较好的抑制作用,其作用机理是有机膦酸分子中的膦酸基团与方解石表面的钙离子形成稳定的螯合物,从而抑制方解石的浮选。有机膦酸类抑制剂的选择性较好,但价格相对较高。

3.3 抑制效果及作用机理

有机抑制剂的抑制效果通常优于无机抑制剂,且选择性较好。其作用机理主要是通过分子中的官能团(如羟基、羧基、磺酸基、膦酸基等)与矿物表面的金属离子发生化学吸附或物理吸附,形成亲水薄膜,阻碍捕收剂在矿物表面的吸附,从而抑制矿物的浮选。有机抑制剂的抑制效果受其分子结构、分子量、矿浆pH值等因素的影响。

3.4 优缺点分析

有机抑制剂具有选择性好、抑制效果强等优点。但天然有机抑制剂的性能受原料来源和提取工艺的影响较大,质量不稳定;合成有机抑制剂的价格相对较高,且部分合成有机抑制剂可能对环境造成一定的污染。

4 新型复合抑制剂

4.1 复合抑制剂的组成及复配方式

新型复合抑制剂是将两种或两种以上不同类型的抑制剂按照一定的比例进行复配而成。常见的复配方式包括无机抑制剂与有机抑制剂的复配、不同有机抑制剂之间的复配等。例如,单宁与淀粉的复配、水玻璃与CMC的复配等。通过复配,可以发挥不同抑制剂的协同作用,提高抑制效果和选择性。

4.2 协同作用机理

复合抑制剂的协同作用机理较为复杂,主要包括以下几个方面:

互补作用:不同抑制剂可以分别与矿物表面的不同活性位点发生作用,从而提高抑制效果。例如,无机抑制剂可以通过调节矿浆环境,为有机抑制剂的吸附创造有利条件;有机抑制剂则可以通过选择性吸附,增强对目标矿物的抑制作用。

增效作用:复配后的抑制剂在矿物表面的吸附量增加,形成的吸附层更加稳定,从而提高抑制效果。例如,水玻璃与单宁复配后,水玻璃可以在矿物表面形成一层亲水薄膜,单宁分子则可以吸附在水玻璃薄膜上,进一步增强矿物表面的亲水性。

竞争吸附:复合抑制剂中的不同组分可以与捕收剂在矿物表面发生竞争吸附,减少捕收剂在目标矿物表面的吸附量,从而抑制目标矿物的浮选。

4.3 应用效果及案例分析

大量研究表明,新型复合抑制剂在萤石与方解石浮选分离中表现出优异的性能。例如,有研究采用单宁与淀粉按3:1的比例复配而成的复合抑制剂,在pH值为9、油酸钠用量为100mg/L、复合抑制剂用量为80mg/L的条件下,对萤石与方解石的人工混合矿进行浮选分离,泡沫产品中萤石的品位达到92.5%,回收率为88.3%,分离效果显著优于单一抑制剂。

另一研究将水玻璃与CMC进行复配,用于萤石与方解石的浮选分离,结果表明,复合抑制剂的抑制效果明显优于单一的水玻璃或CMC,萤石精矿的品位和回收率均有显著提高。

4.4 发展趋势

新型复合抑制剂由于其优异的抑制效果和选择性,成为萤石与方解石浮选分离抑制剂的研究热点。未来的发展趋势主要包括以下几个方面:

优化复配比例:通过实验研究,确定不同抑制剂之间的最佳复配比例,以发挥最佳的协同作用。

开发新型复合抑制剂:结合不同抑制剂的优点,开发具有更高抑制效果和选择性的新型复合抑制剂。

研究复合抑制剂的作用机理:深入研究复合抑制剂在矿物表面的吸附行为和作用机理,为新型复合抑制剂

的研发提供理论基础。

5 抑制剂作用机理的研究方法

5.1 动电位分析

动电位分析是研究矿物表面电荷性质的重要方法。通过测定矿物在不同条件下的动电位,可以了解抑制剂在矿物表面的吸附情况。当抑制剂在矿物表面发生吸附时,会改变矿物表面的电荷密度,从而导致动电位发生变化。例如,在萤石与方解石浮选分离中,加入复合抑制剂后,方解石表面的动电位绝对值增大,表明复合抑制剂在方解石表面发生了吸附。

5.2 红外光谱分析

红外光谱分析可以通过测定矿物表面官能团的变化,研究抑制剂与矿物表面的相互作用。当抑制剂在矿物表面发生吸附时,会在红外光谱中出现新的吸收峰或原有吸收峰的强度发生变化。例如,在方解石表面加入单宁后,红外光谱中会出现与单宁分子中酚羟基相关的吸收峰,表明单宁在方解石表面发生了吸附。

5.3 吸附量测定

吸附量测定可以定量研究抑制剂在矿物表面的吸附量。常用的方法包括紫外分光光度计法、高效液相色谱法等。通过测定抑制剂在矿物表面的吸附量,可以了解抑制剂与矿物之间的亲和力和吸附能力。例如,采用紫外分光光度计测定复合抑制剂在萤石和方解石表面的吸附量,发现复合抑制剂在方解石表面的吸附量远大于在萤石表面的吸附量,表明复合抑制剂对方解石具有较强的选择性吸附作用。

5.4 X射线光电子能谱分析(XPS)

XPS可以分析矿物表面元素的化学状态和含量变化,从而研究抑制剂与矿物表面的化学反应。通过XPS分析,可以确定抑制剂分子中的官能团与矿物表面金属离子之间是否发生了化学结合。例如,在方解石表面加入有机磷酸类抑制剂后,XPS分析发现方解石表面的磷元素含量增加,且结合能发生变化,表明有机磷酸与方解石表面的钙离子发生了化学吸附。

6 存在的问题与展望

6.1 当前研究中存在的问题

抑制剂选择性需提高:现有抑制剂虽能在一定程度分离萤石与方解石,但在复杂矿石体系中选择性不理想,难满足高品位萤石精矿生产要求。作用机理研究不足:目前对抑制剂作用机理的研究多在宏观层面,对其与矿

物表面微观相互作用机制了解不深,限制新型高效抑制剂研发。存在环境友好性问题:部分抑制剂,尤其是合成有机抑制剂,可能污染环境,不符绿色选矿理念。实际应用与实验室研究有差距:实验室中抑制剂效果较好,但实际工业生产因矿石性质复杂、矿浆环境多变等因素,效果大打折扣。

6.2 未来研究方向

研发新型高效高选择性抑制剂:结合分子设计和计算机模拟技术,设计合成特定结构抑制剂,提高对萤石与方解石的选择性抑制效果。深入研究作用机理:利用原子力显微镜(AFM)、扫描电镜(SEM)等先进表征技术,从微观层面研究抑制剂与矿物表面相互作用机制,为新型抑制剂研发提供理论支持。开发环境友好型抑制剂:注重环境友好性,研发可生物降解、无污染的抑制剂,符合绿色选矿趋势。优化浮选工艺:结合抑制剂性能,优化浮选设备、流程等工艺参数,提高萤石与方解石分离效率,缩小实验室研究与实际应用差距。开展协同作用研究:进一步研究不同抑制剂协同作用机理,开发更多高效复合抑制剂,提高浮选分离效果。

7 结论

萤石与方解石的浮选分离是矿物加工重要课题,抑制剂选择是关键。本文综述了无机、有机和新型复合抑制剂在二者浮选分离中的研究进展,分析其抑制效果、作用机理及优缺点。无机抑制剂价廉但选择性差;有机抑制剂选择性好,但部分产品价格高或质量不稳;新型复合抑制剂通过协同作用,在抑制效果和选择性上优势明显,是未来研究方向。当前研究存在抑制剂选择性不高、作用机理研究不深入、环境友好性待提高等问题。未来应加强新型高效、高选择性、环境友好型抑制剂研发,深入研究其作用机理,优化浮选工艺,推动分离技术进步,保障萤石资源高效开发利用。

参考文献

- [1] 窦帅,高惠民,喻福涛,等.萤石、重晶石和方解石浮选分离抑制剂筛选[J].金属矿山,2017(8):5. DOI:10.3333/j.issn.1001-1250.2017.8.019.
- [2] 岳紫龙.采用浮选法分离煤中硫的试验研究[D].贵州大学,2007. DOI:10.7666/d.y1187878.
- [3] 徐翔.用全浮选法从攀枝花钒钛磁铁矿中回收钽的工艺及理论研究[D].昆明理工大学,2011.

作者简介:崔轩可,1989.10.10,男,汉,河南许昌,本科,职称:中级,研究方向:矿物加工。