



# 油酸钠体系下 HEDP 对磷灰石与方解石浮选分离的影响

刘 诚, 郑云飞, 杨思原

(武汉理工大学 资源与环境工程学院, 武汉 430070)

**摘 要:** 研究捕收剂油酸钠体系下 HEDP(羟基乙叉二膦酸)抑制剂分离磷灰石与方解石的可行性, 单矿物浮选试验表明, 油酸钠对磷灰石和方解石均有较好的捕收性能, 当 pH 值为 9 时, HEDP 抑制剂能显著抑制方解石的浮选, 而对磷灰石的抑制性能较小。人工混合矿浮选试验表明, HEDP 抑制剂较好地实现了磷灰石与方解石的分选分离。Zeta 电位测试结果表明, HEDP 能吸附在磷灰石和方解石表面, 但是油酸钠能吸附在经 HEDP 作用的方解石表面而不能吸附在经 HEDP 作用的磷灰石表面, 结合 HEDP 分子结构和矿物表面原子排布分析, HEDP 抑制剂结构式中 O(P=O)与 O(P=O) 原子间距与方解石表面 Ca—Ca 原子间距匹配性较好, 而与磷灰石表面 Ca—Ca 原子间距几何匹配性较差。此外, 磷灰石与方解石的表面阴离子组分不同也导致了二者与 HEDP 的静电排斥力有区别。HEDP 在方解石表面的吸附强于较磷灰石表面, 从而实现磷灰石浮选体系对方解石的选择性抑制。

**关键词:** 磷灰石; 方解石; 油酸钠; HEDP; 浮选分离

文章编号: 1004-0609(2021)-06-1632-07

中图分类号: TD925

文献标志码: A

**引文格式:** 刘 诚, 郑云飞, 杨思原. 油酸钠体系下 HEDP 对磷灰石与方解石浮选分离的影响[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(6): 1632–1638. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36611

LIU Cheng, ZHENG Yun-fei, YANG Si-yuan. Effect of HEDP on flotation separation of apatite from calcite using sodium oleate as collector[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(6): 1632–1638. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36611

磷灰石是一系列含钙的磷酸盐矿物的总称, 主要生成于火成岩、沉积岩和变质岩中, 多发现于结晶石灰岩和火成岩中, 是制取磷肥、磷元素及含磷化合物的主要来源, 在农业生产中起着重要作用<sup>[1]</sup>。磷灰石属六方晶系, 化学式为  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$ , 其中最常见的矿物类型是氟磷灰石  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ , 其次为氯磷灰石  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$  和羟基磷灰石  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ 。磷灰石在自然界中常与硅酸盐矿物和碳酸盐矿物共生, 如石英、方解石和白云石等<sup>[2]</sup>。一般来说, 自然界中磷灰石矿石品位很难满足市场要求, 需要进一步提高<sup>[3]</sup>, 特别是在中国有大量磷矿资源, 但是大部分都属于中低品位磷灰石矿石,

平均品位低于 17%<sup>[4]</sup>。因此, 随着高品位磷灰石矿产资源的日益消耗, 低品位磷灰石矿产资源的利用越发重要。目前, 浮选法是处理这类低品位含磷矿石的最常用的方法<sup>[5-6]</sup>。

脂肪酸类(衍生物)是浮选磷灰石矿物常用的捕收剂。但是, 当脉石矿物主要为方解石时, 浮选富集磷灰石矿物依然面临挑战, 因为两者矿物表面性质相似。脂肪酸类捕收剂能同时与磷灰石与方解石表面的 Ca 位点发生吸附作用<sup>[7-8]</sup>。因此, 当采用脂肪酸类做捕收剂, 实现磷灰石和方解石浮选分离必需添加抑制剂作用。基于方解石界面性质, 之前的相关研究表明, 水玻璃<sup>[9-11]</sup>、羧甲基纤维素<sup>[12]</sup>、木

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目(51804238, 51904214)

**收稿日期:** 2020-10-12; **修订日期:** 2021-02-28

**通信作者:** 杨思原, 副教授, 博士; 电话: 027-87210029; E-mail: siyuan.yang@whut.edu.cn

质素磺酸钙<sup>[13]</sup>和六偏磷酸钠<sup>[14]</sup>等抑制剂对方解石有较好的抑制性能, 但是这类抑制也对磷灰石产生显著抑制作用(如羧甲基纤维素)、或者高用量需求(水玻璃)导致后续回水沉降困难等。因此, 磷灰石与方解石浮选分离依然是选矿工作者所关注的难题。

HEDP 是一种有机多元磷酸<sup>[15-16]</sup>, 由三氯化磷和乙酸酐为原料制备而成。其分子中含有磷酸基团, 对钙、镁、锌和铁等多价金属离子具有良好的螯合能力, 是目前工业上被广泛应用的一种缓蚀阻垢剂, 尤其是对阻碳酸钙垢效果显著, 但对磷酸钙垢效果不显著<sup>[17]</sup>, 表明 HEDP 与碳酸钙与磷酸钙表面 Ca 位点相互作用区别很大, 方解石、磷灰石与碳酸钙和磷酸钙有着相同的分子式, 且有研究表明 HEDP 对方解石的浮选具有显著的抑制作用<sup>[18]</sup>, 这使我们认识到 HEDP 可能用于选择性调控磷灰石和方解石界面性质。而目前有关 HEDP 做抑制剂用于浮选分离磷灰石和方解石未见报道。

因此, 本文作者针对磷灰石与方解石浮选分离困难这一问题, 在油酸钠捕收剂作用下, 考察 HEDP 做抑制剂对磷灰石与方解石浮选分离的可行性。通过单矿物/人工混合矿试验研究矿物的浮选及分离行为, 并借助 Zeta 电位测试、结合矿物表面结构和药剂分子结构分析 HEDP 与矿物表面相互作用机制。

## 1 实验

### 1.1 试验原料及试剂

本次试验所采用的磷灰石和方解石均来自于江苏连云港淘宝店。试样经手锤筛分取粒径小于 1 mm 的颗粒进行瓷球罐细磨, 细磨产品经筛分取粒径为 37~74  $\mu\text{m}$  粒级用于浮选实验研究。化学元素分析结果可知, 磷灰石中 CaO 含量为 55.51%、 $\text{P}_2\text{O}_5$  为 40.03%、F 含量为 3.15%(质量分数), 方解石样品中 CaO 含量为 55.89%(质量分数), Fe、MgO 及  $\text{SiO}_2$  等基本未检测到, 结合磷灰石和方解石 XRD 测试结果(见图 1)表明, 两种样品均为高纯矿物, 满足单矿物浮选试验要求。试验采用稀盐酸和氢氧化钠调节矿浆 pH 值, 捕收剂油酸钠为分析纯, HEDP 试剂中活性组分(以  $\text{HEDP}\cdot\text{H}_2\text{O}$  计)大于 98%, 本试验用水采用电阻为 18.2  $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$  的蒸馏水。

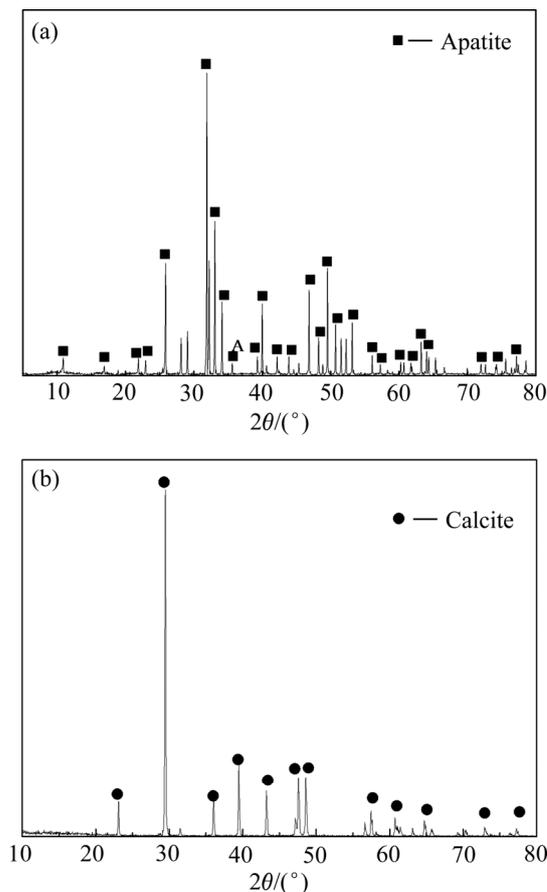


图 1 磷灰石与方解石 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of apatite(a) and calcite(b)

### 1.2 浮选试验

浮选试验在 XFG 挂槽浮选机中进行, 浮选机转速设置为 1400 r/min。选取 50 mL 的浮选槽, 每次采用天平称取 2 g 与 40 mL 蒸馏水混合加入浮选槽中, 采用盐酸/氢氧化钠调整剂调节矿浆 pH 值并搅拌 1 min, 依次添加抑制剂和捕收剂至矿浆中分别其中抑制剂作用时搅拌 5 min, 捕收剂作用时搅拌 3 min。浮选之前记录矿浆 pH 值, 每组试验刮泡 5 min。针对单矿物浮选试验, 将每次刮出的泡沫产品和槽内的产品分别烘干、称取质量, 计算泡沫产品的产率即是矿物的回收率, 而人工混合矿试验, 将泡沫产品和槽内产品分别烘干、称取质量, 化验产品中  $\text{P}_2\text{O}_5$  的含量用于计算混合矿浮选分离时磷灰石的回收率。

### 1.3 Zeta 电位测试

矿物颗粒表面 Zeta 电位采用 Nano-ZS90 马尔

文电位分析仪测定,测定之前将矿物颗粒研磨至粒径小于  $5\ \mu\text{m}$ ,每次采用万分位天平称取  $40\ \text{mg}$  矿样与  $80\ \text{mL}$  电解质为  $1\ \text{mmol/L}$  的  $\text{KNO}_3$  溶液混合置于  $100\ \text{mL}$  的烧杯中,采用稀盐酸和氢氧化钠调节悬浮液  $\text{pH}$  值,如有必要添加相关浮选药剂后进行磁力搅拌与浮选对应的作用时间,沉降  $10\ \text{min}$  并记录溶液  $\text{pH}$  值,采用注射器取出上层悬浮液注入电位样品池中测定 Zeta 电位,每个样品测量 3 次后取平均值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 浮选试验结果

磷灰石与方解石矿物在油酸钠浓度为  $1 \times 10^{-4}\ \text{mol/L}$  条件下  $\text{pH}$  值对两种矿物的浮选行为影响如图 2 所示。由图 2 中浮选结果可知,方解石在所研究的  $\text{pH}$  值区间均能获得 90% 以上的浮选回收率;磷灰石的回收率随  $\text{pH}$  值增加略有升高,当  $\text{pH}$  值大于 10 时,回收率下降显著。磷灰石的最大回收率位于  $\text{pH}$  值为 7.5~10.0 之间,其值约为 83%。

由图 2 可知,磷灰石最佳浮选矿浆环境为中性至弱碱性区间。本研究取  $\text{pH}$  值为 9 左右,考察油酸钠浓度对磷灰石与方解石浮选行为的影响,浮选结果如图 3 所示。由图 3 结果可知,磷灰石和方解石浮选回收率随油酸钠用量的增加显著上升,其中方解石和磷灰石回收率在油酸钠浓度分别为  $1.5 \times 10^{-4}\ \text{mol/L}$  和  $2.0 \times 10^{-4}\ \text{mol/L}$  时达到最大值,

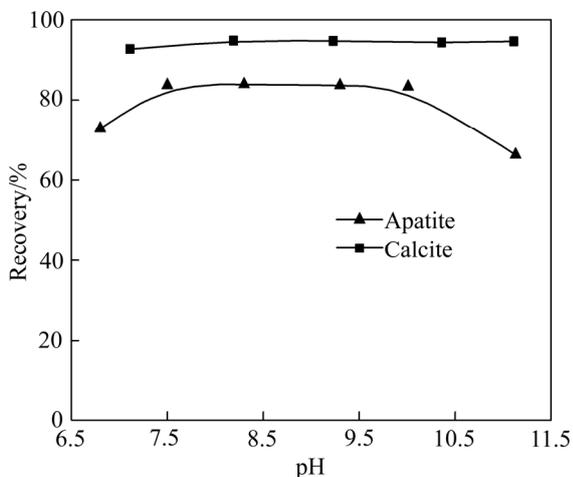


图 2 pH 值对磷灰石和方解石浮选行为影响

Fig. 2 Effect of pH value on flotation of apatite and calcite

均为 90% 以上,继续增加油酸钠浓度,两种矿物回收率基本保持不变,结合图 2 中试验结果可知,不添加抑制剂实现磷灰石和方解石浮选分离基本不可能。

图 4 所示为 HEDP 抑制剂对磷灰石和方解石浮选行为影响。由图 4 中浮选试验结果可知,在  $\text{pH}$  值为 9,油酸钠浓度为  $2.0 \times 10^{-4}\ \text{mol/L}$  时,方解石回收率随着 HEDP 用量的增加显著下降,当 HEDP 用量大于  $10\ \text{mg/L}$  时,方解石回收率将至 10% 左右;而磷灰石回收率随着 HEDP 的增加呈缓慢降低趋势,当 HEDP 用量达到  $20\ \text{mg/L}$  时,磷灰石依然有 80% 左右的回收率,以上浮选研究结果表明,HEDP 抑制剂有可用于磷灰石与方解石浮选分离的潜质。

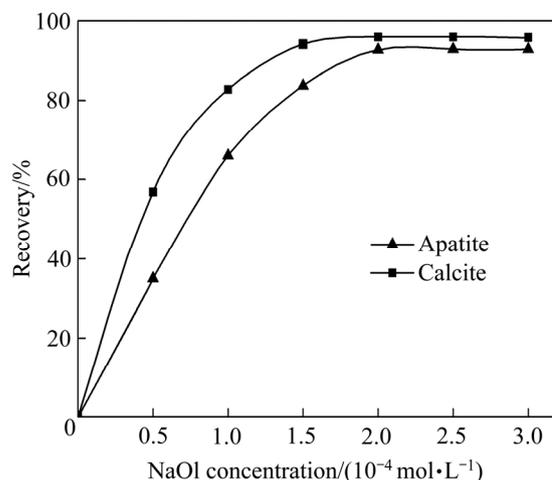


图 3 油酸钠浓度对磷灰石和方解石浮选行为影响

Fig. 3 Effect of NaOl concentration on flotation of apatite and calcite

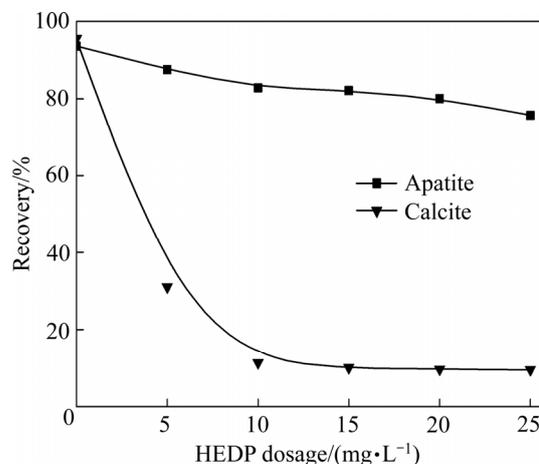


图 4 HEDP 用量对磷灰石和方解石浮选行为影响

Fig. 4 Effect of HEDP dosage on flotation of apatite and calcite

单矿物浮选试验表明, 油酸钠做捕收剂时, 采用 HEDP 做抑制剂有可能实现磷灰石与方解石浮选分离。因此, 本研究进行磷灰石/方解石人工混合矿试验, 两者按照质量 1:1 进行混合配比, 考察有无添加 HEDP 抑制剂时, 磷灰石与方解石的分离性能, 试验结果如表 1 所列, 由表 1 结果可知, 当不添加 HEDP 时, 磷灰石精矿中  $P_2O_5$  品位与给矿中  $P_2O_5$  品位相差不大, 表明只添加油酸钠捕收剂不能实现磷灰石与方解石的分离; 当添加 12 mg/L HEDP 抑制剂时, 可以获得  $P_2O_5$  品位为 27.98%和回收率为 74.91%的磷灰石精矿; 当 HEDP 用量增加至 20 mg/L 时, 磷灰石精矿中  $P_2O_5$  品位增加至 28.27%, 回收率略有降低, 表明 HEDP 做抑制剂可以较好地实现磷灰石与方解石两者之间的分离。

### 2.2 矿物表面 Zeta 电位结果

图 5 所示为不同条件下 pH 值对磷灰石与方解石表面 Zeta 电位的变化影响。由图 5 结果可知, 方解石零电点位于 pH 值 8~9 之间, 而在所研究 pH 值范围未检测到磷灰石的零电点, 与已有的相关文献结果较吻合<sup>[5, 12]</sup>。当 15 mg/L HEDP 作用于方解石表面时, 方解石和磷灰石表面 Zeta 电位均下降, 表明 HEDP 能与方解石和磷灰石表面发生吸附, 但方解石表面的 Zeta 电位下降更显著, 说明 HEDP 与方解石表面的相互作用可能强于 HEDP 与磷灰石表面的相互作用, 当继续添加  $2 \times 10^{-4}$  mol/L 油酸钠作用于两种矿物表面时, 方解石表面 Zeta 电位基本不再发生变化, 而磷灰石表面 Zeta 电位继续发生显著负移, Zeta 电位结果表明油酸钠不能吸附在经

表 1 磷灰石/方解石人工混合矿浮选分离结果

Table 1 Flotation separation results of apatite/calcite artificial mixed minerals

Reagent scheme	Product	Yield/%	$P_2O_5$ grade/%	$P_2O_5$ recovery/%
HEDP: 0 mg/L NaOl: $2 \times 10^{-4}$ mol/L	Concentrate	90.68	17.85	90.44
	Tailings	9.32	18.36	9.56
	Feeds	100.00	17.90	100.00
HEDP: 15 mg/L NaOl: $2 \times 10^{-4}$ mol/L	Concentrate	47.91	27.98	74.91
	Tailings	52.09	8.62	25.09
	Feeds	100.00	17.90	100.00
HEDP: 20 mg/L NaOl: $2 \times 10^{-4}$ mol/L	Concentrate	46.12	28.27	72.85
	Tailings	53.88	9.02	27.15
	Feeds	100.00	17.90	100.00

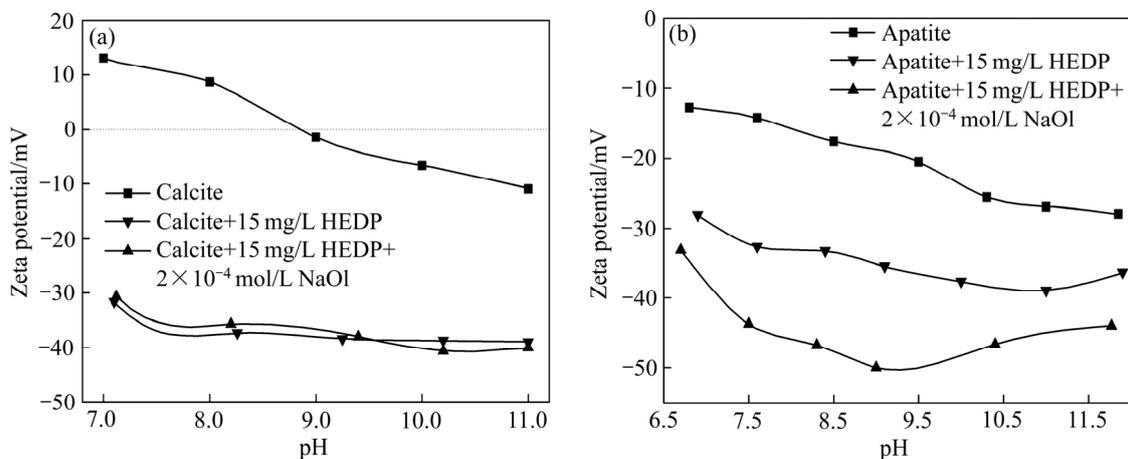


图 5 pH 值对磷灰石与方解石表面 Zeta 电位变化影响

Fig. 5 Effects of pH value on zeta potential of calcite(a) and apatite(b)

HEDP 作用的方解石表面，但能吸附在经 HEDP 作用的磷灰石表面，与浮选试验结果相吻合。

### 2.3 抑制机理

HEDP 结构中含有两个  $-\text{PO}_3\text{H}_2$  基团，由于 HEDP 在中性和弱碱性溶液中易发生去质子化反应，表现出很强的阴离子效应，这些去质子化的阴离子组分与多价金属离子具有很强的螯合作用。方解石和磷灰石表面均有  $\text{Ca}$  位点，能与捕收剂油酸钠相互作用使磷灰石与方解石表面疏水，促进其上浮。因此，HEDP 与含钙矿物表面相互作用的稳定性对油酸钠的选择性吸附具有重要意义。近年来，在研究药剂分子与含钙矿物表面相互作用微观机理中，提出几何匹配理论的观点，起关键作用的是药剂分子带负电的功能基团，这些负电基团与难容钙盐表面带正电的钙离子可能产生较强的库仑静电作用，如果功能基团的空间间距同晶面相关离子间距相接近的话，会产生极强的吸附行为。因此，HEDP 与方解石与磷灰石矿物表面作用强弱可能与药剂结构中活性基团和矿物表面活性位点几何匹配相关<sup>[19]</sup>。

根据曹英霞等<sup>[20]</sup>计算 HEDP 分子几何构型的方法，选用化学软件 Hyper Chem7.0 程序包中 CNDO/2 算法(全略微分重叠发)模拟 HEDP 与磷灰石及方解石的相互作用。在运用 CN-DO/2 计算目标分子之前，首先运用计算速度比较快的分子动力学方法对目标分子进行结构优化预处理，最终 HEDP 分子结构优化计算结果如图 6 所示；而方解石和磷灰石晶体结构从美国矿物晶体结构数据库下载，并导入 Material Studio 软件，对方解石和磷灰石常见暴露面进行切割并示于图 6。由图 6(a)可知，方解石常见的 $\{104\}$ 解理面， $\text{Ca}-\text{Ca}$  原子间距为 4.050 Å 和 4.990 Å，而图 6(b)中磷灰石常见的 $\{211\}$ 解理面， $\text{Ca}-\text{Ca}$  原子间距为 7.811 Å，HEDP 结构式中  $\text{O}(\text{P}=\text{O})$  与  $\text{O}(\text{P}=\text{O})$  原子间距为 4.960 Å(见图 7)<sup>[20-21]</sup>。由此可见，HEDP 药剂分子中  $\text{O}-\text{O}$  原子间距与方解石表面  $\text{Ca}-\text{Ca}$  原子间距匹配性较好，但 HEDP 中  $\text{O}-\text{O}$  原子间距远远小于磷灰石表面  $\text{Ca}-\text{Ca}$  原子间距，因此，HEDP 药剂中两个带负电的  $\text{O}$  离子能与方解石表面两个  $\text{Ca}$  原子之间产生很强的静电作用<sup>[21]</sup>，而与磷灰石表面  $\text{Ca}$  原子由于几何匹配性较差，使两者之间静电作用较弱。

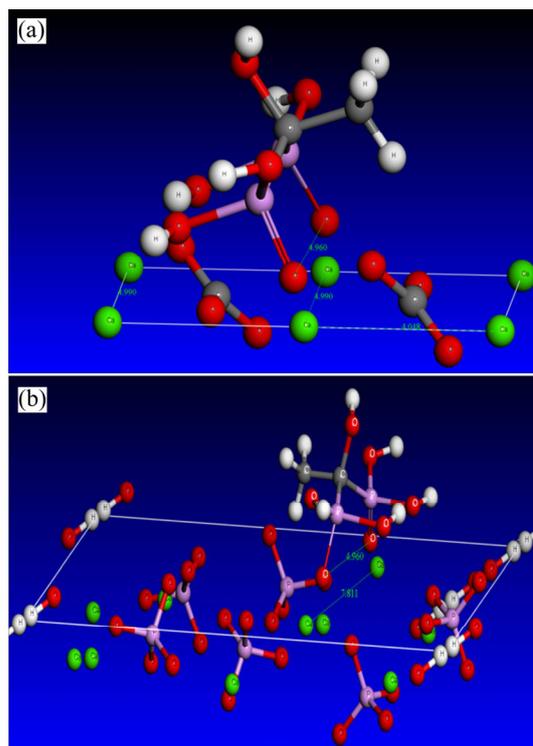


图 6 方解石 $\{104\}$ 面、磷灰石 $\{211\}$ 面及 HEDP 药剂分子的几何构型

Fig. 6 Geometries of calcite  $\{104\}$  surface, apatite  $\{211\}$  surface and HEDP molecular (Red atom: O, white atom: H, green atom: Ca, gray atom: C, Pink atom: P): (a) Calcite+HEDP; (b) Apatite+HEDP

此外，尽管方解石和磷灰石表面具有同样的  $\text{Ca}^{2+}$ ，但矿物表面阴离子组成不同， $\text{PO}_4^{3-}$  和  $\text{F}^-$  暴露在磷灰石表面，而  $\text{CO}_3^{2-}$  暴露在方解石表面。不同的阴离子也可能导致 HEDP 与方解石和磷灰石表面  $\text{Ca}^{2+}$  作用结果不同。 $\text{PO}_4^{3-}$  半径大于  $\text{CO}_3^{2-}$ ，所带的负电荷量也大于  $\text{CO}_3^{2-}$  的<sup>[22]</sup>，因此，HEDP 与磷灰石表面的静电斥力大于 HEDP 与方解石表面的静电斥力，导致 HEDP 更易与方解石表面  $\text{Ca}^{2+}$  作用。因此，磷灰石与方解石的表面分子结构差距，导致了油酸钠更容易吸附在 HEDP 作用的磷灰石表面，不易吸附在 HEDP 作用的方解石表面。

## 3 结论

1) 油酸钠捕收剂作用下，磷灰石和方解石均获得了较好的可浮性，在 pH 值为 9 左右，HEDP 做抑制剂时能选择性抑制方解石的浮选，对磷灰石抑制作用较小，人工混合矿结果表明，HEDP 为 20

mg/L、油酸钠  $2 \times 10^{-4}$  mol/L 时, 磷灰石品位由 17.86% 提高到 27.07%, 回收率为 71.51%, 实现了磷灰石与方解石的浮选分离。

2) Zeta 电位测试结果表明, HEDP 能使方解石表面电位和磷灰石表面电位负移, 但经 HEDP 作用的磷灰石表面不能阻碍油酸钠与磷灰石表面作用, 而经 HEDP 作用的方解石表面能阻碍油酸钠在方解石表面作用。

3) HEDP 分子结构和两种矿物表面 Ca 原子间距可知, HEDP 抑制剂结构式中 O (P=O) 与 O (P=O) 原子间距与方解石表面 Ca—Ca 原子间距匹配性较好, 而与磷灰石表面 Ca—Ca 原子间距匹配性较差。此外, 磷灰石表面阴离子( $\text{PO}_4^{3-}$ )所带电荷量大于方解石表面阴离子( $\text{CO}_3^{2-}$ )的, 导致 HEDP 受到较大的静电斥力, 不易吸附在磷灰石表面。因此, 磷灰石与方解石表面结构差异, 可能导致了 HEDP 在方解石表面的吸附更稳定, 从而抑制方解石浮选, 实现方解石与磷灰石的浮选分离。

## REFERENCES

- [1] LIU X, RUAN Y Y, LI C X, et al. Effect and mechanism of phosphoric acid in the apatite/dolomite flotation system. *International Journal of Mineral Processing*, 2017, 167: 95–102.
- [2] ZHOU F, WANG L, XU Z, et al. Reactive oily bubble technology for flotation of apatite, dolomite and quartz[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2015, 134: 74–81.
- [3] CAO Q B, CHENG J H, WEN S M, et al. A mixed collector system for phosphate flotation[J]. *Minerals Engineering*, 2015, 78: 114–121.
- [4] 钟本和, 吴德桥, 杨海兰, 等. 中国低品位磷矿利用途径的探讨[J]. *无机盐工业*, 2009, 41(2): 1–5.  
ZHONG Ben-he, WU De-qiao, YANG Hai-lan, et al. Study on the way to use low-grade phosphate rock in China[J]. *Inorganic Chemistry Industry*, 2009, 41(2): 1–5.
- [5] LIU C, ZHANG W, LI H. Selective flotation of apatite from calcite using 2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylic acid as depressant[J]. *Minerals Engineering*, 2019, 136: 62–65.
- [6] SIS H, CHANDER S. Reagents used in the flotation of phosphate ores: A critical review[J]. *Minerals Engineering*, 2003, 16(7): 577–585.
- [7] FILIPPOV L O, DUVERGER A, FILIPPOVA I V, et al. Selective flotation of silicates Ca-bearing minerals: The role of nonionic reagent on cationic flotation[J]. *Minerals Engineering*, 2012, 36/38: 314–323.
- [8] DONG L, WEI Q, QIN W, et al. Selective adsorption of sodium polyacrylate on calcite surface: Implications for flotation separation of apatite from calcite[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 241: 116415.
- [9] LIU C, SONG S X, LI H Q, et al. Elimination of the adverse effect of calcite slimes on the sulfidization flotation of malachite in the presence of water glass[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 563: 324–329.
- [10] 张 英, 胡岳华, 王毓华, 等. 硅酸钠对含钙矿物浮选行为的影响及作用机理[J]. *中国有色金属学报*, 2014, 24(9): 2366–2372.  
ZHANG Ying, HU Yue-hua, WANG Yu-hua, et al. Effects of sodium silicate on flotation behavior of calcium-bearing minerals and its mechanism[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2014, 24(9): 2366–2372.
- [11] 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.
- [12] LIU C, FENG Q, ZHANG G, et al. Effect of depressants in the selective flotation of scheelite and calcite using oxidized paraffin soap as collector[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2016, 157: 210–215.
- [13] CHEN W, FENG Q, ZHANG G, et al. Selective flotation of scheelite from calcite using calcium lignosulphonate as depressant[J]. *Minerals Engineering*, 2018, 119: 73–75.
- [14] 冯其明, 周清波, 张国范, 等. 六偏磷酸钠对方解石的抑制机理[J]. *中国有色金属学报*, 2011, 21(2): 436–441.  
FENG Qi-ming, ZHOU Qing-bo, ZHANG Guo-fan, et al. Inhibition mechanism of sodium hexametaphosphate on calcite[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2011, 21(2): 436–441.
- [15] 李 杰, 林紫嫣. 基于分子模拟方法的 HEDP 阻垢机理研究[J]. *同济大学学报(自然科学版)*, 2006, 34(4): 518–522.  
LI Jie, LIN Zi-yan. Research of the HEDP inhibition based on molecular modeling[J]. *Journal of Tongji University(Natural Science)*, 2006, 34(4): 518–522.
- [16] 庄 柯, 陈国松, 杭焯超, 等. ATMP、HEDP 阻垢能力的量化研究[J]. *化工时刊*, 2008, 22(2): 1–5.  
ZHUANG Ke, CHEN Guo-song, HANG Ye-chao, et al. Research on the anti-scaling ability of ATMP, HEDP using

- quantum chemistry method[J]. Chemical Industry Times, 2008, 22(2): 1-5.
- [17] 何焕杰, 詹适新, 王永红, 等. 膦基羧酸共聚物阻垢分散性能的研究[J]. 工业水处理, 1999(2): 10-12.  
HE Huan-jie, ZHAN Shi-xin, WANG Yong-hong, et al. Study on scale inhibition and dispersion of phosphonic acid copolymer[J]. Industrial Water Treatment, 1999(2): 10-12.
- [18] KANG J, KHOSO S A, HU Y, et al. Utilisation of 1-hydroxyethylidene-1, 1-diphosphonic acid as a selective depressant for the separation of scheelite from calcite and fluorite[J]. Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects, 2019, 582: 123888.
- [19] DAVIS R V, CARTER P W, KAOUATH M A, et al. The use of modern methods in development of calcium carbonate inhibitions for cooling water systems. Scale Formation and Inhibition[M]. New York: Plenum Press, 1995: 33-46.
- [20] 曹英霞, 杨 坚, 李 杰. 阻垢剂HEDP和PBTCA阻垢机理探讨[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2004, 32(4): 556-560.  
CAO Ying-xia, YANG Jian, LI Jie. Study of inhibition HEDP and PBTCA[J]. Journal of Tongji University(Natural Science), 2004, 32(4): 556-560.
- [21] 方 健, 李 杰. 有机膦酸化合物阻垢缓蚀性能的量子化学研究[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2002, 30(4): 146-152.  
FANG Jian, LI Jie. Quantum chemistry study on microscopic mechanism of scale and corrosion Inhibition for organic phosphonic acid[J]. Journal of Tongji University(Natural Science), 2002, 30(4): 146-152.
- [22] YANY Bing, ZHU Zhang-lei, YIN Wan-zhong, et al. Selective adsorption of an eco-friendly and efficient depressant PBTCA onto dolomite for effective flotation of fluorapatite from dolomite[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 400: 125780.

## Effect of HEDP on flotation separation of apatite from calcite using sodium oleate as collector

LIU Cheng, ZHENG Yun-fei, YANG Si-yuan

(School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

**Abstract:** A depressant hydroxy ethylidene diphosphonic acid (HEDP) was introduced as the depressant for the flotation separation of apatite from calcite using sodium oleate (NaOl) as a collector. The microflotation results show that both apatite and barite have good floatability in the presence of NaOl. The addition of HEDP significantly depresses the calcite flotation while it only slightly affects apatite flotation. Mixed minerals flotation results confirm that the efficient flotation separation of apatite from calcite can be achieved using HEDP as a depressant. Zeta potential measurements indicate that HEDP can interact with both apatite and calcite surfaces. HEDP-treated apatite prevents the NaOl adsorption onto the calcite surface rather than the apatite surface. Considering the molecular structure of HEDP and the atomic arrangement of mineral surfaces, the O(P=O)—O (P=O) distance of HEDP only matches well with the Ca—Ca distance on the calcite surface, which may lead to the stable HEDP adsorption onto the calcite surface instead of apatite surface. In addition, the different anionic groups on apatite and calcite surfaces also cause the various electrostatic repulsive forces with HEDP. Thus, the adsorption of HEDP onto the calcite surface is stronger than that onto the apatite surface, then, the selective depression of calcite can be achieved in the apatite flotation.

**Key words:** apatite; calcite; sodium oleate; HEDP; flotation separation

**Foundation item:** Projects(51804238, 51904214) supported by the National Natural Science Foundation of China

**Received date:** 2020-10-12; **Accepted date:** 2021-02-28

**Corresponding author:** YANG Si-yuan; Tel: +86-27-87210029; E-mail: siyuan.yang@whut.edu.cn

(编辑 李艳红)