



月桂酰肌氨酸钠选择性分离萤石和方解石 及其作用机理

陶黎明^{1,2}, 王建军^{1,2}, 张晚佳^{1,2}, 江哲伊^{1,2}, 孙伟^{1,2}, 高志勇^{1,2},
汪聪^{1,2}, 伍思回^{1,2}, 胡阳^{1,2}

(1. 中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙 410083;

2. 中南大学 战略含钙矿物资源清洁高效利用湖南省重点实验室, 长沙 410083)

摘要: 战略含钙矿物萤石与方解石具有相似的表面钙活性位点, 导致两者的高效分离是浮选领域世界难题之一。在本文中, 绿色、低廉和具有特殊官能团的月桂酰肌氨酸钠(SNLS)被用作一种新型萤石捕收剂。结果表明: 在单矿物浮选试验中, 当pH值为9.0和SNLS用量为 1.5×10^{-5} mol/L时, 萤石和方解石的回收率存在54.59%的最大差值。在人工混合矿浮选试验中, 当pH值为9.0且不使用任何抑制剂时, 用量为 1.3×10^{-5} mol/L的SNLS可实现萤石和方解石的选择性分离。与方解石相比, SNLS在萤石表面吸附更多, 其原因是萤石表面的钙原子密度更大和活性更高, 使得SNLS在萤石表面吸附更强。因此, SNLS在萤石和方解石表面显著的吸附行为差异为工业上萤石的高效分选提供了可能。

关键词: 萤石; 方解石; 浮选; 月桂酰肌氨酸钠; 捕收剂

文章编号: 1004-0609(2022)-06-1810-11

中图分类号: TD923

文献标志码: A

引文格式: 陶黎明, 王建军, 张晚佳, 等. 月桂酰肌氨酸钠选择性分离萤石和方解石及其作用机理[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(6): 1810–1820. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-40159

TAO Li-ming, WANG Jian-jun, ZHANG Wan-jia, et al. Selective separation of fluorite from calcite using sodium N-lauroylsarcosinate and its mechanism[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(6): 1810–1820. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-40159

萤石(CaF_2)是战略矿物之一, 在工程和技术上应用广泛, 被用于生产重要的含氟化学品和材料, 如氟化氢(HF)、显示屏、光刻胶等^[1-3]。方解石(CaCO_3)是萤石矿石中最常见的脉石矿物^[4], 特别是在方解石型萤石中, 方解石含量高达30%以上^[5-6]。为了获得合格的萤石精矿, 通常采用泡沫浮选方法将萤石与方解石分离^[7]。然而, 由于萤石

和方解石均为含钙矿物, 表面存在相似的钙活性位点, 导致使用传统脂肪酸类捕收剂时, 二者浮选效果相似, 分离难度很大^[8-10]。工业上通常需要添加大量的抑制剂如水玻璃及其改性物, 才能实现萤石精矿中方解石的有效去除^[11]。但是此工艺采用的水玻璃用量大、流程复杂且难以控制^[12]。此外, 由于水玻璃具有强烈的分散矿浆作用, 导致添加水玻璃

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51774328, U2067201); 国家重点研发计划资助项目(2021YFE0106800); 湖南省科技创新领军人才项目(2021RC40002); 湖南省杰出青年科学基金资助项目(2020JJ2044); 湖南省重点研发计划项目(2021SK2043); 国家111创新引智基地项目(B14034); 中央高校基本科研业务费资助项目(2019zzts312, 2020zzts756, 2020zzts724)

收稿日期: 2021-04-18; 修订日期: 2021-08-10

通信作者: 高志勇, 教授, 博士; 电话: 0731-88876697; E-mail: zhiyong.gao@csu.edu.cn

后尾矿沉降速度缓慢,给尾矿处理和废水回用带来较大麻烦^[13-14]。更重要的是,水玻璃的选择性较弱,在抑制方解石的同时也会抑制萤石,导致部分萤石无法回收,浪费了宝贵的萤石资源^[15]。因此,开发一种从萤石中去除方解石的清洁工艺具有重要意义。

为了实现萤石和方解石的分离,许多研究集中在开发高选择性的捕收剂/抑制剂上^[16]。所开发的新型萤石捕收剂包括磺基琥珀酰胺酸盐^[17]、双十二烷基二甲基氯化铵^[18]、环烷酸钠^[19]、苯甲羟肟酸^[7,20]、环己烯甲酸^[7]、2-氰基-N-乙基氨甲酰乙酰胺^[21]等。许多新型方解石抑制剂也有报道,如改性水玻璃^[22]、橡碗栲胶^[23]、柠檬酸^[24]、氟硅酸钠^[23]、白坚木^[25]、丹宁酸和淀粉^[26]以及多羧酸^[27]等。尽管这些新型萤石类捕收剂在试验中取得了一定的效果,但通常要与传统的抑制剂水玻璃一起使用。而使用新型方解石类抑制剂的同时,通常采用的捕收剂仍为传统的油酸钠。由于水玻璃和油酸钠对萤石和方解石的选择性较弱,导致新型捕收剂或抑制剂的浮选效果不可避免地受到影响。此外,许多新药剂的成本较高,不符合环保要求,因此在工业生产中,水玻璃和油酸钠仍是最常用和使用最多的药剂^[22,28]。由于使用抑制剂不可避免会部分抑制萤石,导致萤石损失。因此,相对于开发方解石抑制剂,开发新型萤石捕收剂更有意义。针对目前萤石和方解石分选现状,迫切需要开发一种廉价、低毒、环保可生物降解、高选择性的萤石捕收剂。

萤石表面主要活性位点为Ca原子,因此,研发新型萤石捕收剂的关键是能够筛选出对萤石表面Ca位点具有选择性作用的官能团^[9]。然而,方解石表面也具有Ca位点。为了实现新药剂在萤石表面的选择性吸附,深入分析两种矿物表面的Ca位点差异具有重要意义。除此之外,在不使用任何药剂下,相对于方解石,萤石具有更好的天然可浮性^[29]。因此,新型捕收剂的捕收能力不能太强,否则会导致类似油酸钠的浮选效果。

月桂酰肌氨酸钠(SNLS)是一种新型的氨基酸类阴离子表面活性剂^[30],具有优异的发泡性、低毒、低刺激、生物降解性好、对环境无污染以及与金属离子螯合的良好特性等优点,广泛应用于石油工业、生物、医学、药理学、农业和电镀等方

面^[31-33]。因此,基于SNLS具有特殊的官能团和廉价绿色的特性,本文以SNLS作为萤石的新型捕收剂,并通过单矿物浮选试验和人工混合矿浮选试验研究SNLS对萤石和方解石浮选行为的影响,采用Zeta电位检测、吸附量测试和密度泛函理论(DFT)深入研究SNLS与萤石和方解石的作用机理。除此之外,采用晶体化学计算深入分析萤石和方解石表面活性位点差异,以便于利用这些差异开发新型药剂。

1 实验

1.1 试验样品及试剂

高纯度的萤石和方解石晶体矿来自于湖南郴州。萤石和方解石样品经手拣、粉碎和研磨后通过泰勒标准筛得到-74+37 μm 粒级样品用于浮选。-37 μm 粒级样品在玛瑙研钵中进一步研磨,获得-5 μm 粒级样品,用于Zeta电位测量。磨细后的两种矿物样品的XRD谱如图1所示。化学分析结果表

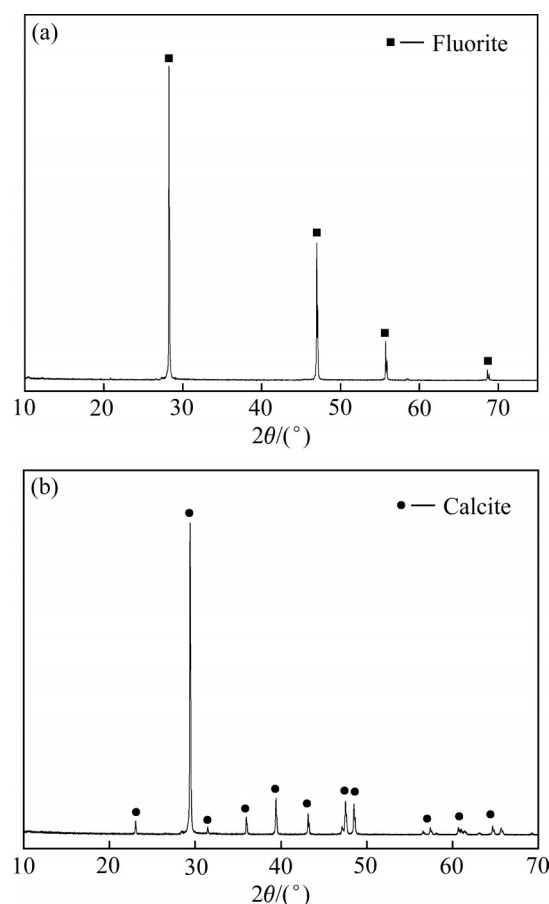


图1 萤石和方解石的XRD谱

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

明, 萤石和方解石的纯度分别为 98.81% 和 98.15%。

分析纯月桂酰肌氨酸钠(SNLS)和油酸钠(NaOL)由上海阿拉丁生化科技有限公司提供。所有试验的溶液介质都是去离子水。溶液的pH值用NaOH和HCl溶液进行调节。

1.2 单矿物和人工混合矿浮选试验

采用XFG型挂槽式浮选机(吉林探矿机械厂, 长春)单矿物和人工混合矿浮选试验, 浮选机转速为1700 r/min。每次浮选时将质量为2.0 g的样品(单一矿物2.0 g, 人工混合矿中萤石和方解石各1.0 g)加入到40 mL浮选槽中, 并加入35 mL去离子水。在人工混合矿中, 萤石和方解石的品位分别为49.41%和49.08%。待矿浆搅拌均匀后加入捕收剂, 然后添加NaOH或HCl溶液调节矿浆pH值, 最后进行矿物的浮选, 具体的浮选试验步骤见图2所示。在单矿物浮选试验中, 对萤石和方解石的精矿和尾矿分别进行干燥、称量、计算其浮选回收率。在人工混合矿浮选试验中, 对萤石精矿和尾矿分别进行干燥、称量和化学分析, 计算得到萤石和方解石的品位和回收率。每一组试验操作3次, 计算回收率和品位平均值, 并计算相应的标准偏差。

1.3 表面吸附量测定

采用总有机碳(TOC)检测器(TOC-vcph, 日本)测定上清液中的TOC, 按照残留含量法测定SNLS在萤石和方解石上的吸附量。除了无浮选过程外, 吸附量测定样品与浮选试验样品一致, 然后将矿浆样品进行离心, 抽取上清液进行吸附量测定。每组试验操作3次, 并记录平均值和计算标准偏差。药

剂在矿物表面的吸附量按式(1)计算。

$$\Gamma = \frac{(c_i - c_r) \times V}{\eta \times w} \quad (1)$$

式中: Γ 为SNLS在各矿物上的吸附量(mg/g); η 为SNLS分子中有机碳的含量(%); c_i 和 c_r 分别为矿浆溶液中初始和残留有机碳的含量(mg/L); w 和 V 分别为矿物试样质量(g)和浮选溶液体积(L)^[34]。

1.4 Zeta电位测试

采用Nano ZS90测定仪(Malvern Zetasize, 英国)测定了浮选药剂处理前后萤石和方解石的Zeta电位值。具体步骤: 将0.02 g矿物样品加入40 mL KCl(1×10^{-3} mol/L)溶液中制备矿物悬浮液, 然后按照浮选试验顺序加入所需药剂, 调整pH值后将矿浆静置5 min, 然后抽取上清液进行测量。每一组试验进行3次测量, 计算Zeta电位的平均值和标准偏差。

1.5 量子化学计算

量子化学计算采用Materials Studio 2017中的Castep模块^[35]。利用密度泛函理论计算的第一性原理方法, 如图3所示, 建立萤石(111)和方解石(104)常见暴露面、SNLS离子结构, 并进行结构优化和计算SNLS的吸附能。在计算中, Perdew-Burke-Ernzerh(PBE)泛函被用来广义梯度近似(GGA)的交换相关势, 平面波截止能量为517 eV。在模拟计算中, 使用了含有Monkhorst-Pack k点网格的 $1 \times 1 \times 1$ 的中间k点网格。自洽场收敛固定在 2.0×10^{-6} eV/atom。在结构弛豫和能量计算中, 晶体内应力、能量、最大力和最大位移的收敛准则分别为0.1 GPa、 2.0×10^{-5} eV/atom、0.05 eV/Å和0.002 Å。结构模型

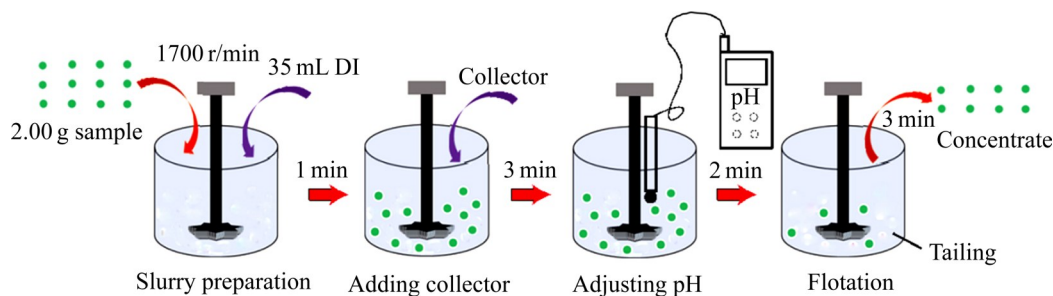


图2 矿物浮选试验流程

Fig. 2 Flowsheet of mineral flotation tests

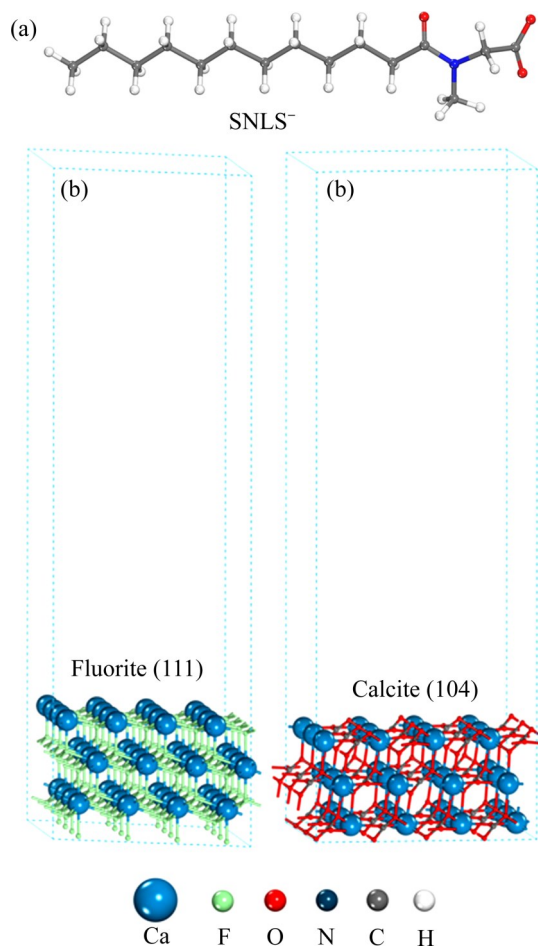


图3 优化后的SNLS阴离子结构、萤石和方解石的表面模型

Fig. 3 Optimized geometry of SNLS anion: (a) Fluorite; (b) Calcite; (c) Slab model

均采用 Na^+ 作为平衡电荷。利用式(2)计算了药剂在矿物表面的吸附能(E_{ads}):

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{system}} - (E_{\text{reagent}} + E_{\text{surface}}) \quad (2)$$

式中: E_{system} 为系统总能量; E_{reagent} 为药剂的能量; E_{surface} 为矿物表面的能量^[36-37]。

2 结果与分析

2.1 单矿物和人工混合矿浮选试验

浮选pH可直接影响矿物表面电位和药剂活性组分^[38]。不同浮选pH值下, 新型捕收剂SNLS和传统捕收剂NaOL对萤石和方解石可浮性的影响如图4所示。

由图4可知, 捕收剂用量为 $1.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 时,

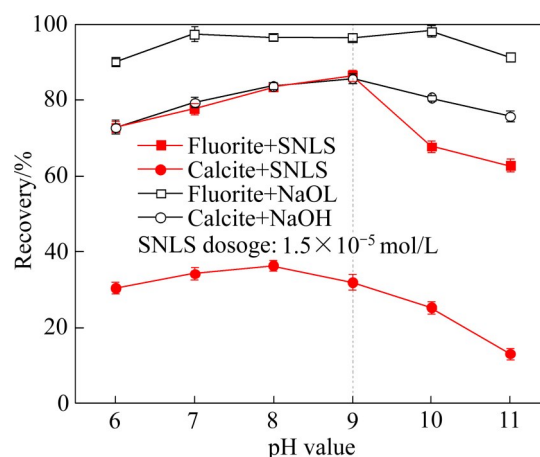


图4 SNLS或NaOL作为捕收剂时pH值对萤石和方解石浮选回收率的影响

Fig. 4 Effects of pH on flotation recoveries of fluorite and calcite with SNLS or NaOL as collector

随着浮选pH值增加, 采用SNLS作为捕收剂时, 萤石浮选回收率先增加后降低, 方解石浮选回收率逐渐降低, 且两种矿物的浮选回收率差异较大; 采用NaOL作为捕收剂时, 萤石和方解石浮选回收率相差不大, 且两种矿物回收率均较高。当pH值为9.0时, 采用SNLS作为捕收剂的萤石和方解石浮选回收率分别为86.45%和31.86%, 其回收率差值最大, 为54.59%; 而采用NaOL作为捕收剂的萤石与方解石浮选回收率的差值仅为10.72%。因此, 最佳浮选pH值是9.0。

药剂用量直接影响药剂在矿物表面的吸附程度, 因此药剂用量也是矿物浮选中另一关键影响因素。SNLS和NaOL用量对萤石和方解石可浮性的影响如图5所示。

由图5可知, 在最佳浮选pH值(9.0)下, 随着捕收剂SNLS和NaOL用量的增加, 萤石和方解石回收率均逐渐增加然后持平, 其中采用NaOL作为捕收剂的萤石和方解石回收率均高于80%, 而采用SNLS作为捕收剂的方解石回收率不高于40%。这个结果说明, 即使加大SNLS用量, 方解石回收率仍然较低, 即SNLS可实现对萤石选择性捕收。当SNLS用量为 $1.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 时, 萤石与方解石的回收率差值最大(54.59%)。因此, $1.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 是

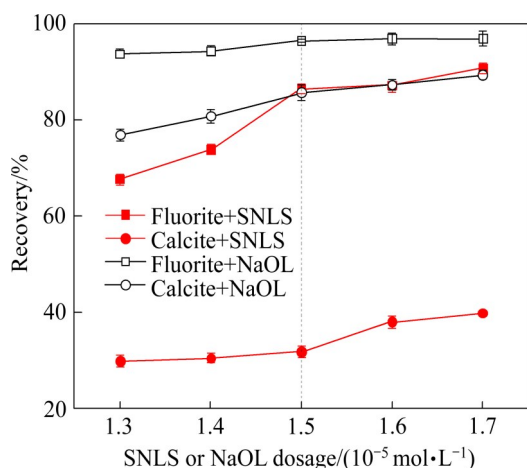


图5 pH=9.0时SNLS或NaOL用量对萤石和方解石浮选回收率的影响

Fig. 5 Effect of SNLS or NaOL dosage on flotation recoveries of fluorite and calcite at pH=9.0

SNLS最佳捕收剂用量。

为了进一步验证SNLS对萤石和方解石的分选能力,在pH值为9.0时进行了人工混合矿(萤石与方解石的质量比为1:1)浮选试验,结果如图6所示。

由图6可知,随着SNLS用量的增加,萤石精矿中萤石的回收率提高,而萤石的品位则有所下降,而方解石的回收率和品位均逐渐提高。当SNLS用量为 $1.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 时,萤石的品位和回收率分别为80.54%和77.68%,方解石的品位和回收率分别为18.46%和21.27%。该结果表明,在pH值为9.0、SNLS用量为 $1.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 时,可以较好地实现萤石和方解石的选择性分离。

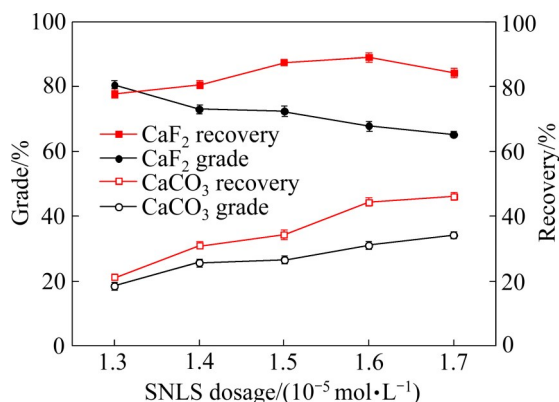


图6 pH=9.0时SNLS作为捕收剂的人工混合矿浮选试验结果

Fig. 6 Flotation results of binary mixed minerals with SNLS as collector at pH=9.0

2.2 表面吸附量结果

为了进一步量化SNLS在两种矿物表面的吸附量,采用TOC测试了不同pH值时SNLS在两种矿物表面的吸附量,结果如图7所示。由图7可知,SNLS在这两种矿物表面的吸附密度随pH值的增加先增大后减小。但在相同pH值条件下,SNLS在萤石表面的吸附密度明显高于在方解石表面。特别是在最佳浮选pH值(9.0)条件下,SNLS在萤石表面的吸附量为 0.26 mg/g ,显著大于在方解石表面的吸附量(0.16 mg/g),表明SNLS在萤石表面吸附更多。

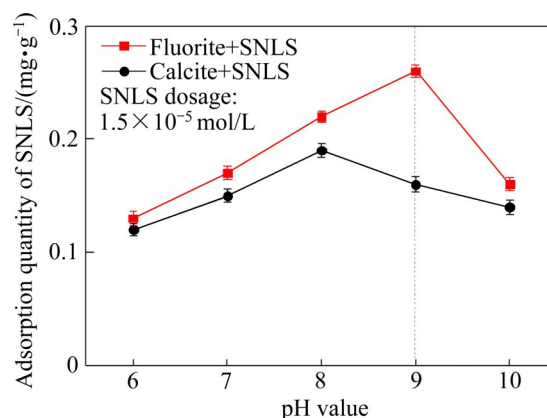


图7 不同pH值时SNLS在萤石和方解石表面上的吸附量

Fig. 7 Adsorption quantity of SNLS on fluorite and calcite surfaces at different pH values

2.3 Zeta电位测试结果

Zeta电位测试可以直观地判断矿物表面吸附药剂的正负性和吸附量差异^[39-40]。因此,采用Zeta电位测定了两种矿物表面吸附SNLS前后的表面动电位变化,结果如图8所示。由图8可知,萤石和方解石的等电点(IEP)出现在pH值为10.0~11.0之间,这与文献报道的研究结果一致^[24, 41]。

由图8(a)可知,加入SNLS后,pH值为7.0~10.0时,萤石的Zeta电位显著降低,表明SNLS以负电荷的形式吸附在萤石表面。当pH值为9.0时,萤石的Zeta电位负移值为 8.9 mV 。由图8(b)可知,加入SNLS后,方解石的Zeta电位也降低,但下降程度与萤石相比较弱,表明SNLS也在方解石表面吸附,但吸附较弱。特别是当pH值为9.0时,方解石表面的Zeta电位负移值为 3.4 mV ,小于萤石表

面电位的负移值,表明SNLS在萤石表面吸附更多,这与吸附量测试结果(见图7)和浮选结果(见图4~6)相一致。

2.4 量子化学计算结果分析

为了在原子层面进一步研究SNLS在两种矿物表面的吸附机理,建立了SNLS与萤石(111)和方解石(104)面的作用模型,并计算了SNLS与两种矿物常见暴露面的吸附能。吸附能是表征捕收剂分子与矿物表面吸附难易程度及强度的主要参数^[42]。吸附能越负,药剂越容易在矿物表面吸附,两者之间化学作用越强^[43]。吸附构型中药剂与矿物表面的活性

位点之间的键长越短,吸附也越牢固^[44]。图9和表1分别展示了SNLS在萤石和方解石常见暴露表面的吸附构型和吸附能值。

由图9可知,SNLS中的羧基O与萤石和方解石表面的Ca活性位点发生化学作用。其中,在萤石表面的Ca—O键长分别为2.247 Å和2.378 Å,小于方解石表面的Ca—O键长(2.376 Å和2.656 Å),表明SNLS在萤石表面吸附更牢固。由表1可知,SNLS在萤石(111)表面的吸附能为-475.68 kJ/mol,而在方解石(104)表面的吸附能为-215.03 kJ/mol。该结果表明,SNLS更容易在萤石表面吸附,且与萤石表面的活性位点化学作用

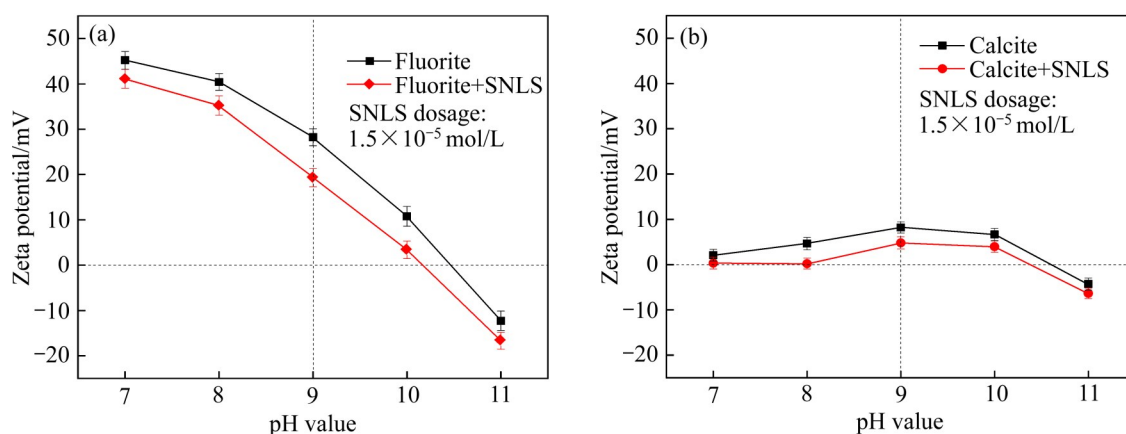


图8 不同pH值时萤石和方解石的Zeta电位

Fig. 8 Zeta potentials of fluorite (a) and calcite (b) at different pH values

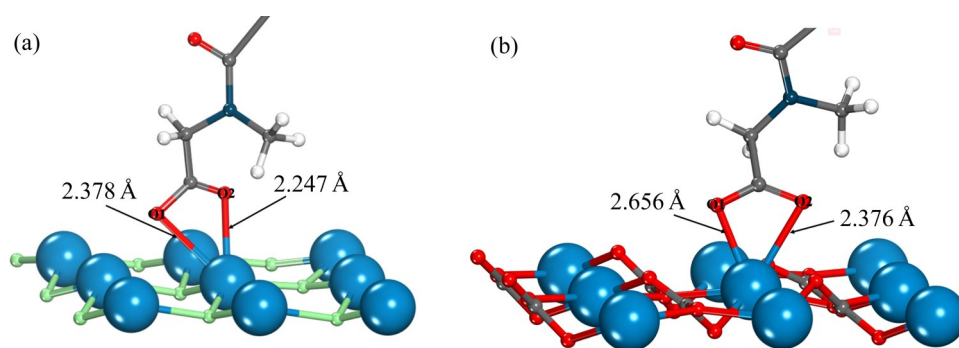


图9 SNLS在萤石(111)面和方解石(104)面的吸附构型

Fig. 9 Adsorption configurations of SNLS on fluorite (111) surface(a) and calcite (104) surface(b)

表1 SNLS在萤石和方解石主要暴露面上的吸附能

Table 1 Adsorption energies of SNLS on fluorite (111) and on calcite (104) surfaces

Mineral surface	Energy/(kJ·mol ⁻¹)			
	E_{total}	E_{reagent}	E_{surface}	E_{ads}
Fluorite(111)	-11265499.85	-527841.31	-10737182.66	-475.68
Calcite (104)	-9010151.72	-527846.44	-8482090.25	-215.03

更强。

此外，SNLS 活性原子与两种矿物表面 Ca 活性质点作用时，Mulliken 电荷转移方向和数量也可反映 SNLS 与两种矿物表面的作用强度^[45-46]。因此，计算了 SNLS 在萤石和方解石表面吸附的各原子 Mulliken 电荷转移数量，结果如表 2 所示。

表 2 所示为 O 和 Ca 原子之间具体的电荷转移数量。当 SNLS 吸附在萤石表面时，O1 和 O2 (SNLS 中的反应原子)的 Mulliken 电荷量分别从-0.59 e 和 -0.55 e 下降到-0.62 e 和-0.75 e，下降绝对值分别为 0.03 e 和 0.20 e，萤石表面 Ca 原子的 Mulliken 电荷量从 0.77 e 增加到 1.27 e，增加绝对值为 0.50 e；当 SNLS 吸附在方解石表面时，SNLS 中的 O1、O2 的 Mulliken 电荷量也下降，下降绝对值分别为 0.06 e 和 0.08 e，方解石表面 Ca 原子的 Mulliken 电

荷量增加，增加绝对值为 0.02 e。以上结果表明，电子从萤石和方解石表面的 Ca 原子通过表面化学反应转移到 SNLS 中的 O1 和 O2 上。但是，萤石表面 Ca 原子的电子转移数量远多于方解石表面的 Ca 原子的电子转移数量，表明萤石表面 Ca 原子有更强的活性，与 SNLS 之间的化学反应更强，这与 SNLS 在萤石表面吸附能值更负的结果一致。

3 讨论

同一种药剂在不同矿物表面的吸附差异与矿物自身的性质紧密相关。因此，利用晶体化学计算，深入全面地分析萤石和方解石常见暴露面的元素性质，有助于更深刻地理解 SNLS 与两种矿物作用差异的本质。

矿物表面 Ca 质点密度大小显著影响药剂的吸附量。吸附量测试和 Zeta 电位测试表明 SNLS 在两种矿物表面均以阴离子的形式吸附，但在萤石表面吸附更多。之前的研究表明，萤石和方解石最常见暴露面分别是(111)和(104)面，他们的 Ca 原子密度分别为 12.87 μmol/m²和 8.22 μmol/m²^[7]，所以萤石表面电位更正，可吸附更多带负电荷的 SNLS，导致其电位负移程度更大。

矿物表面 Ca 质点活性显著影响药剂的吸附强度。萤石(111)面和方解石(104)面单元晶胞成键状态如图 10 所示。由图 10 可见，萤石(111)面和方解石(104)面的每个 Ca 原子均有一个悬挂键。Ca 质点

表 2 SNLS 在萤石(111)和方解石(104)表面吸附前后活性 O 和 Ca 原子的 Mulliken 电荷布居

Table 2 Mulliken charge of active O and Ca atoms before and after SNLS reacting with fluorite and calcite

Fluorite (111) + SNLS			Calcite (104) + SNLS		
Atom	State	Charge/e	Atom	State	Charge/e
O1	Before	-0.59	O1	Before	-0.59
	After	-0.62		After	-0.65
O2	Before	-0.55	O2	Before	-0.55
	After	-0.75		After	-0.63
Ca	Before	0.77	Ca	Before	1.45
	After	1.27		After	1.47

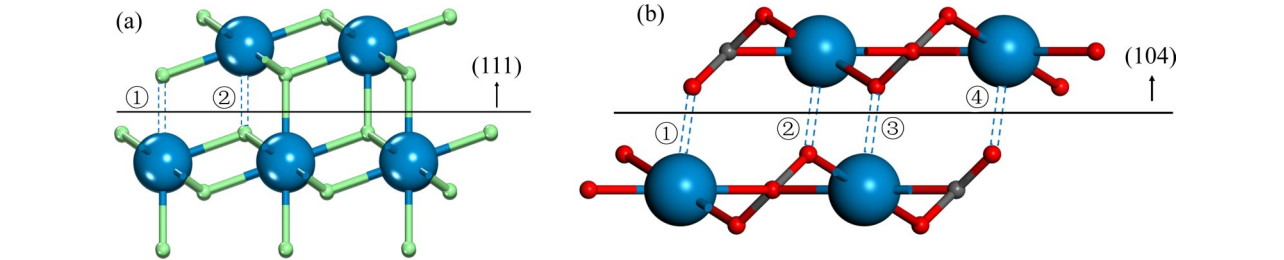


图 10 萤石(111)面和方解石(104)面单元晶胞成键状态

Fig. 10 Bonding states in one unit cell of fluorite (111) surface(a) and calcite (104) surface(b)

表 3 萤石和方解石常见暴露面上各原子分布和活性^[40-42]

Table 3 Distribution and activity of different atoms on commonly exposed surfaces of fluorite and calcite^[40-42]

Mineral surface	A/nm^2	N_b	N_a	D_b/nm^{-2}	$\rho_a/(\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2})$	$K/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
Fluorite (111)	0.1292	2	1	15.48	12.85	529 ^[40]
Calcite (104)	0.4037	4	2	9.91	8.23	383.3 ^[40]

的悬挂键的解离能越大,活性也越大,与阴离子捕收剂的化学作用也越强^[47]。萤石(111)面Ca—F悬挂键的解离能(529 kJ/mol)大于方解石(104)面Ca—O悬挂键的解离能(383.3 kJ/mol)^[7]。因此,萤石表面暴露后的Ca原子具有更高的活性,与SNLS中的羧基O化学作用更强,导致SNLS在萤石表面吸附能值更大。

综上所述,与方解石相比,萤石表面Ca原子暴露后具有更高的密度和活性,使得SNLS与萤石表面Ca原子的化学作用更强,在萤石表面吸附得更多。

4 结论

1) 单矿物试验结果表明,在最佳浮选pH值为9.0和SNLS用量为 1.5×10^{-5} mol/L条件下,萤石和方解石的回收率分别为86.45%和31.86%,对应的最大回收率差值为54.59%。人工混合矿浮选试验结果表明,在pH值为9.0和不使用任何抑制剂条件下, 1.3×10^{-5} mol/L的SNLS可实现萤石和方解石的选择性分离。

2) Zeta 电位和吸附量测试表明,与方解石相比,SNLS在萤石表面吸附得更多。

3) DFT计算表明,SNLS在萤石表面的吸附构型更稳定、吸附能更低。

4) 晶体化学计算表明,萤石表面暴露的Ca原子具有更高的密度和活性,使得SNLS在萤石表面吸附更多,与Ca原子的化学作用更强。

REFERENCES

- [1] LIU H, KHOSO S A, SUN W, et al. A novel method for desulfurization and purification of fluorite concentrate using acid leaching and reverse flotation of sulfide[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 209: 1006–1015.
- [2] WANG Jian-jun, ZHOU Zi-han, GAO Yue-sheng, et al. Reverse flotation separation of fluorite from calcite: A novel reagent scheme[J]. *Minerals*, 2018, 8(8): 313.
- [3] 金赛珍, 欧乐明, 石 晴. 溶液中阴离子对萤石和方解石可浮性的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2019, 29(6): 1324–1330.
- [4] JIN Sai-zhen, OU Le-ming, SHI Qing. Effect of negative ions in solution on flotation behavior of fluorite and calcite[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2019, 29(6): 1324–1330.
- [5] GAO Yue-sheng, GAO Zhi-yong, SUN Wei, et al. Adsorption of a novel reagent scheme on scheelite and calcite causing an effective flotation separation[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 512: 39–46.
- [6] 张 谦, 文书明, 丰奇成, 等. 复杂多脉型萤石矿的选矿技术进展与展望[J]. *硅酸盐通报*, 2018, 37(6): 1914–1919.
- [7] HANG Qian, WEN Shu-ming, FENG Qi-cheng, LIU Jian. Prospect and development in beneficiation of complex multi gangue fluorite[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2018, 37(6): 1914–1919.
- [8] 李丽匣, 刘 廷, 袁致涛, 等. 我国萤石矿选矿技术进展[J]. *矿产保护与利用*, 2015(6): 46–53.
- [9] LI Li-xia, LIU Ting, YUAN Zhi-tao, et al. The development in beneficiation of fluorite in China[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2015(6): 46–53.
- [10] JIANG Wei, GAO Zhi-yong, 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.
- [11] 谭 鑫, 张 华, 王劲孚, 等. 新型白钨矿分离羟肟酸捕收剂的分子设计[J]. *中国有色金属学报*, 2019, 29(6): 1331–1340.
- [12] TAN Xin, ZHANG Hua, WANG Jin-fu, et al. Molecular design of a new hydroxamic acid collector for scheelite flotation separation[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2019, 29(6): 1331–1340.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] WANG Jian-jun, LI Wen-heng, ZHOU Zi-han, et al. 1-Hydroxyethylidene-1, 1-diphosphonic acid used as pH-dependent switch to depress and activate fluorite flotation I: Depressing behavior and mechanism[J]. *Chemical Engineering Science*, 2020, 214: 115369.
- [16] 周利华, 陈志勇, 冯 博, 等. 萤石浮选药剂研究现状与展望[J]. *有色金属科学与工程*, 2016, 7(4): 91–97.
- [17] ZHOU Li-hua, CHEN Zhi-yong, FENG Bo, et al. Research

- status and prospect of fluorite flotation reagents[J]. *Nonferrous Metals Science and Engineering*, 2016, 7(4): 91–97.
- [12] 高惠民, 张凌燕, 管俊芳, 等. 石墨、石英、萤石选矿提纯技术进展[J]. *金属矿山*, 2020(10): 58–69.
- GAO Hui-min, ZHANG Ling-yan, GUAN Jun-fang, et al. Graphite, quartz and fluorite purification technology trends[J]. *Metal Mine*, 2020(10): 58–69.
- [13] 杨楚思, 阳雨平. 白钨选矿尾水石灰絮凝沉降效果初步探讨[J]. *环境工程*, 2016, 34(S1): 291–294, 298.
- YANG Chu-si, YANG Yu-ping. Study on coagulating precipitation of lime for dressing wastewater of scheelite ore [J]. *Environmental Engineering*, 2016, 34(S1): 291–294, 298.
- [14] 邱廷省, 宋宜富, 邱仙辉, 等. 白钨矿浮选体系中大分子有机抑制剂的抑制性能[J]. *中国有色金属学报*, 2017, 27(7): 1527–1534.
- QIU Ting-sheng, SONG Yi-fu, QIU Xian-hui, et al. Performance of organic depressants in scheelite flotation system[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2017, 27(7): 1527–1534.
- [15] 张国范, 邓红, 魏克帅, 等. 酸化水玻璃对萤石与方解石浮选分离作用研究[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2014(1): 80–82.
- ZHANG Guo-fan, DENG Hong, WEI Ke-shuai, et al. The effect of acidized sodium silicate on flotation separation of fluorite and calcite[J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, 2014(1): 80–82.
- [16] WANG Ruo-lin, WEI Zhao, HAN Hai-sheng, et al. Fluorite particles as a novel calcite recovery depressant in scheelite flotation using Pb-BHA complexes as collectors[J]. *Minerals Engineering*, 2019, 132: 84–91.
- [17] FILIPPOVA I V, FILIPPOV L O, DUVERGER A, et al. Synergetic effect of a mixture of anionic and nonionic reagents: Ca mineral contrast separation by flotation at neutral pH[J]. *Minerals Engineering*, 2014, 66/67/68: 135–144.
- [18] ZHANG Ying, WANG Yu-hua, LI Shi-liang. Flotation separation of calcareous minerals using didodecyldimethylammonium chloride as a collector[J]. *International Journal of Mining Science and Technology*, 2012, 22(2): 285–288.
- [19] MOROZOV V V, BALDAUF H, SCHUBERT H. On the role of the ion composition of the aqueous phase in the flotation of fluorite and calcite[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 1992, 35(3/4): 177–189.
- [20] TIAN Meng-jie, GAO Zhi-yong, SUN Wei, et al. Activation role of lead ions in benzohydroxamic acid flotation of oxide minerals: New perspective and new practice[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 529: 150–160.
- [21] ZHANG Wan-jia, FENG Zhi-tao, YANG Yu-hang, et al. Bi-functional hydrogen and coordination bonding surfactant: A novel and promising collector for improving the separation of calcium minerals[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 585: 787–799.
- [22] ZHOU W B, MORENO J, TORRES R, et al. Flotation of fluorite from ores by using acidized water glass as depressant [J]. *Minerals Engineering*, 2013, 45: 142–145.
- [23] REN Zi-jie, YU Fu-tao, GAO Hui-min, et al. Selective separation of fluorite, barite and calcite with valonea extract and sodium fluosilicate as depressants[J]. *Minerals*, 2017, 7(2): 24.
- [24] GAO Zhi-yong, GAO Yue-sheng, ZHU Yi-yang, et al. Selective flotation of calcite from fluorite: A novel reagent schedule[J]. *Minerals*, 2016, 6(4): 114.
- [25] BULATOVIC S M. Beneficiation of barite ores[M]// *Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice*. Amsterdam: Elsevier, 2015: 129–141.
- [26] BHASKAR RAJU G, PRABHAKAR S. Beneficiation of fluorspar by column flotation[J]. *Mining, Metallurgy & Exploration*, 2000, 17(3): 167–172.
- [27] CHEN Chen, HU Yue-hua, ZHU Hai-ling, et al. Inhibition performance and adsorption of polycarboxylic acids in calcite flotation[J]. *Minerals Engineering*, 2019, 133: 60–68.
- [28] ZHOU Qiang, LU Shou-ci. Acidized sodium silicate - an effective modifier in fluorite flotation[J]. *Minerals Engineering* 1992, 5(3): 435–444.
- [29] 高跃升, 高志勇, 孙伟. 萤石表面性质各向异性研究及进展[J]. *中国有色金属学报*, 2016, 26(2): 415–422.
- GAO Yue-sheng, GAO Zhi-yong, SUN Wei. A review of anisotropic surface properties of fluorite[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2016, 26(2): 415–422.
- [30] GHOSH S, DEY J. Interaction of sodium N-lauroylsarcosinate with N-alkylpyridinium chloride surfactants: spontaneous formation of pH-responsive, stable vesicles in aqueous mixtures[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 358(1): 208–216.
- [31] ÖZDEMİR G, YAPAR S. Preparation and characterization of copper and zinc adsorbed cetylpyridinium and N-lauroylsarcosinate intercalated montmorillonites and their antibacterial activity[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2020, 188: 110791.
- [32] CHIU Y C, HWANG H J. Rapid dissolution of vitamin E by using sodium N-lauroylsarcosinate ionic surfactant[J].

- Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1994, 90(2/3): 155–165.
- [33] KARANDE P, JAIN A, ARORA A, et al. Synergistic effects of chemical enhancers on skin permeability: A case study of sodium lauroylsarcosinate and sorbitan monolaurate[J]. European Journal of Pharmaceutical Sciences, 2007, 31(1): 1–7.
- [34] YANG Bin, YIN Wan-zhong, ZHU Zhang-lei, et al. Differential adsorption of hydrolytic polymaleic anhydride as an eco-friendly depressant for the selective flotation of apatite from dolomite[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 256: 117803.
- [35] WU Jia-jia, MA Wan-kun, WANG Xing-jie, et al. The effect of galvanic interaction between chalcopyrite and pyrite on the surface chemistry and collector adsorption: Flotation and DFT study[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 607: 125377.
- [36] YU Sheng-hui, ZHANG Cheng, MA Lun, et al. Insight into As_2O_3 adsorption characteristics by mineral oxide sorbents: Experimental and DFT study[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 420: 127593.
- [37] TAN Xin, HE Fa-yu, SHANG Yan-bo, et al. Flotation behavior and adsorption mechanism of (1-hydroxy-2-methyl-2-octenyl) phosphonic acid to cassiterite[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2016, 26(9): 2469–2478.
- [38] 胡岳华. 矿物浮选[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2014.
- HU Yue-hua. Mineral flotation[M]. Changsha: Central South University Press, 2014.
- [39] FUERSTENAU D W, PRADIP. Zeta potentials in the flotation of oxide and silicate minerals[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2005, 114/115: 9–26.
- [40] MULTANI R S, WILLIAMS H, JOHNSON B, et al. The effect of superstructure on the zeta potential, xanthate adsorption, and flotation response of pyrrhotite[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2018, 551: 108–116.
- [41] KANG Jian-hua, KHOSO S A, HU Yue-hua, 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.
- [42] ZHANG Hong-liang, SUN Wei, ZHU Yang-ge, et al. Effects of the goethite surface hydration microstructure on the adsorption of the collectors dodecylamine and sodium oleate[J]. Langmuir, 2021, 37(33): 10052–10060.
- [43] LI Li-xia, ZHANG Chen, YUAN Zhi-tao, et al. AFM and DFT study of depression of hematite in oleate-starch-hematite flotation system[J]. Applied Surface Science, 2019, 480: 749–758.
- [44] LIU Wen-gang, SUN Wen-han, LIU Wen-bao, et al. An ion-tolerance collector AESNa for effective flotation of magnesite from dolomite[J]. Minerals Engineering, 2021, 170: 106991.
- [45] WANG Xun, LIU Jie, ZHU Yi-min, et al. The application and mechanism of high-efficiency depressant Na₂ATP on the selective separation of cassiterite from fluorite by direct flotation[J]. Minerals Engineering, 2021, 169: 106963.
- [46] LIU Jie, GONG Gui-chen, HAN Yue-xin, et al. New insights into the adsorption of oleate on cassiterite: A DFT study[J]. Minerals, 2017, 7(12): 236.
- [47] 高志勇. 三种含钙矿物晶体各向异性与浮选行为关系的基础研究[D]. 长沙: 中南大学, 2013.
- GAO Zhi-yong. Investigation on the relationship between anisotropic crystal surface characteristics and flotation behaviors of three calcium-bearing minerals[D]. Changsha: Central South University, 2013.

Selective separation of fluorite from calcite using sodium N-lauroylsarcosinate and its mechanism

TAO Li-ming^{1,2}, WANG Jian-jun^{1,2}, ZHANG Wan-jia^{1,2}, JIANG Zhe-yi^{1,2}, SUN Wei^{1,2}, GAO Zhi-yong^{1,2},
WANG Cong^{1,2}, WU Si-hui^{1,2}, HU Yang^{1,2}

(1. School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Key Laboratory of Hunan Province for Clean and Efficient Utilization of Strategic Calcium-containing Mineral Resources, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The efficient separation of strategic mineral fluorite with calcite remains a challenge in the field of flotation since their surfaces have similar Ca active sites. In this work, sodium N-lauroylsarcosinate (SNLS), a green, low-cost surfactant with special groups, was developed as a novel fluorite collector. The results show that the maximum recovery difference of fluorite and calcite is 54.59% when the dosage of SNLS is 1.5×10^{-5} mol/L at pH value of 9.0. During the test of binary mixed minerals, SNLS possesses higher selectivity for fluorite than calcite at pH value of 9.0, using a low dosage of 1.3×10^{-5} mol/L without the addition of any depressants. More SNLS is adsorbed on fluorite than on calcite. The exposed Ca atoms of fluorite possess higher density and activity, making SNLS stronger adsorption on fluorite surfaces. Therefore, the significant difference in the adsorption behavior of SNLS on the surfaces of fluorite and calcite provides the possibility for the efficient separation of fluorite from calcite in industry.

Key words: fluorite; calcite; flotation; sodium N-lauroylsarcosinate; collector

Foundation item: Projects(51774328, U2067201) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(2021YFE0106800) supported by the National Key Research and Development Program of China; Project(2021RC4002) supported by the Leading Talents of S & T Innovation of Hunan Province, China; Project(2020JJ2044) supported by the Science Fund for Distinguished Young Scholars of Hunan Province, China; Project(2021SK2043) supported by the Key Research and Development Program of Hunan Province, China; Project(B14034) supported by the National 111 Project, China; Projects(2019zzts312, 2020zzts756, 2020zzts724) supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China

Received date: 2021-04-18; **Accepted date:** 2021-08-10

Corresponding author: GAO Zhi-yong; Tel: +86-731-88876697; E-mail: zhiyong.gao@csu.edu.cn

(编辑 何学锋)