



分子模拟在磷矿浮选研究中的应用进展

张覃, 李显波, 卯松, 章铁斌

Application progress of molecular simulation in phosphate ore flotation

引用本文:

张覃, 李显波, 卯松, 章铁斌. 分子模拟在磷矿浮选研究中的应用进展[J]. 矿业科学学报, 2023, 8(1): 102–114.

您可能感兴趣的其他文章

1. 褐煤反浮选试验工艺研究

引用本文: 宁可佳, 崔家画, 徐宏祥, 等. 褐煤反浮选试验工艺研究[J]. 矿业科学学报, 2021, 6(2): 228–236.

2. 超声波同步处理强化煤泥浮选的试验研究

引用本文: 王卫东, 张楠, 靳立章. 超声波同步处理强化煤泥浮选的试验研究[J]. 矿业科学学报, 2019, 4(4): 357–364.

3. 煤系黄铁矿表面碳原子掺杂浓度对其疏水性影响的量子化学研究

引用本文: 曹育洵, 刘文礼, 郗朋, 等. 煤系黄铁矿表面碳原子掺杂浓度对其疏水性影响的量子化学研究[J]. 矿业科学学报, 2018, 3(2): 186–193.

4. 能量强度变化对不同粒级煤泥浮选影响的理论和试验研究

引用本文: 宋国阳, 刘杰, 闫思勤, 等. 能量强度变化对不同粒级煤泥浮选影响的理论和试验研究[J]. 矿业科学学报, 2018, 3(1): 91–98.

5. 六偏磷酸钠对浮选中煤泥与黏土颗粒间相互作用的影响

引用本文: 徐东方, 朱书全, 朱志波, 等. 六偏磷酸钠对浮选中煤泥与黏土颗粒间相互作用的影响[J]. 矿业科学学报, 2016, 1(3): 269–276.

张覃,李显波,卯松,等. 分子模拟在磷矿浮选研究中的应用进展[J]. 矿业科学学报, 2023, 8(1): 102-114. DOI: 10.19606/j.cnki.jmst.2023.01.010

Zhang Qin, Li Xianbo, Mao Song, et al. Application progress of molecular simulation in phosphate ore flotation[J]. Journal of Mining Science and Technology, 2023, 8(1): 102-114. DOI: 10.19606/j.cnki.jmst.2023.01.010

分子模拟在磷矿浮选研究中的应用进展

张覃^{1,3,4}, 李显波^{2,3,4}, 卯松^{2,3,4}, 章铁斌^{2,3,4}

1. 贵州科学院, 贵州贵阳 550001;
2. 贵州大学矿业学院, 贵州贵阳 550025;
3. 喀斯特地区优势矿产资源高效利用国家地方联合工程实验室, 贵州贵阳 550025;
4. 贵州省非金属矿产资源综合利用重点实验室, 贵州贵阳 550025

摘要:浮选是钙镁质磷矿提质降杂的主要方法,但白云石和氟磷灰石的表面物理化学性质相似,导致难以对其高效分离。随着量子化学和计算化学的发展,分子模拟为研究钙镁质磷矿中主要矿物的晶体化学性质和界面相互作用提供了新方法,逐渐成为研究钙镁质磷矿浮选的有效工具。在梳理磷矿石浮选表面物理化学性质,特别是在润湿性、电性以及吸附特性研究的基础上,总结了分子模拟方法进展及密度泛函理论和分子动力学模拟在氟磷灰石和白云石等浮选分离中的应用,包括晶体化学性质、水分子和浮选药剂在矿物表面相互作用等,并讨论分子模拟在磷矿浮选研究中的应用前景。

关键词:分子模拟; 氟磷灰石; 白云石; 浮选; 表面化学

中图分类号: TD 98

文献标志码: A

文章编号: 2096-2193(2023)01-0102-13

Application progress of molecular simulation in phosphate ore flotation

Zhang Qin^{1,3,4}, Li Xianbo^{2,3,4}, Mao Song^{2,3,4}, Zhang Tiebin^{2,3,4}

1. Guizhou Academy of Sciences, Guiyang Guizhou 550001, China;
2. Mining College, Guizhou University, Guiyang Guizhou 550025, China;
3. National & Local Joint Laboratory of Engineering for Effective Utilization of Regional Mineral Resources from Karst Areas, Guiyang Guizhou 550025, China;
4. Guizhou Key Lab of Comprehensive Utilization of Nonmetallic Mineral Resources, Guiyang Guizhou 550025, China

Abstract: Flotation is the main method to improve the quality and reduce the impurity of calcium magnesium phosphate ore. However, the similar surface physical and chemical properties of dolomite and fluorapatite make it difficult to separate efficiently. With the development of quantum mechanics and computational chemistry, molecular simulation has gradually become an effective tool for studying the flotation of calcium magnesium phosphate ore. It provides a new method for studying the crystal chemical properties of the main minerals in calcium-magnesium phosphate ore and the interaction between mineral interfaces. On the basis of reviewing the research, especially the wettability, surface electricity and surface adsorption characteristics, this paper summarizes the methods of molecular

收稿日期: 2022-07-30 修回日期: 2022-09-20

基金项目: 国家自然科学基金(U1812402)

作者简介: 张覃(1967—), 女, 贵州安顺人, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事难选矿石的选矿及资源综合利用等方面的研究工作。

Tel: 13985181157, E-mail: zq6736@163.com

simulation, and the application of density functional theory (DFT) and molecular dynamics simulation (MDS) in the flotation separation of fluorapatite and dolomite, including the chemical properties of crystals, the interaction of water molecules and reagents with mineral surfaces. In addition, the application prospects of molecular simulation in phosphate ore flotation research are also discussed.

Key words: molecular simulation; fluorapatite; dolomite; flotation; surface chemistry

磷矿是我国战略性矿产资源,主要用于制备磷酸和磷肥等磷化工产品,是保障粮食安全和高新技术发展的物质基础,在国民经济中具有重要的地位和作用。据统计,截至2021年,世界磷矿石储量约为710亿吨,主要分布在非洲、北美、亚洲、中东、南美等60个国家和地区^[1]。按基础储量排名,摩洛哥和西撒哈拉位居第一位,中国位居第二位。我国对磷矿石的需求量逐年递增,2021年磷矿产量占世界总产量的39.06%,居世界第一^[1]。我国磷矿资源相对分布集中,中西部地区(云、贵、鄂、川、湘)占全国基础储量超过75%。然而,我国磷矿资源禀赋差,存在“贫、细、杂”的特点。第一,磷矿石中 P_2O_5 的平均含量仅为17%, P_2O_5 含量小于30%的中低品位磷矿储量为182.4亿吨,占93%,其中 P_2O_5 含量小于25%的约占80%,需要开展中低品位磷矿石选矿,来深度提磷、降镁、脱硅、脱倍半氧化物等;第二,磷矿石粒度细,呈均质胶体或隐晶、微晶质,集合体多为鲕粒、假鲕粒结构,鲕粒之间和内部常混入数量不等的碳酸盐、硅质等泥质矿物,需要开展微细粒磷矿石选矿;第三,磷矿床脉石矿物种类多、含量高,共伴生资源丰富,需要开展对磷矿中稀土、氟、碘、硅、镁、钾、铀、钛等共伴生资源综合利用。

沉积岩型磷块岩是世界各国磷矿的主要类型,我国磷矿储量中,87%为沉积型磷块岩,分为钙(镁)质磷矿、硅质磷矿和硅钙质磷矿3种类型。钙(镁)质磷矿中 MgO 严重影响磷矿与硫酸反应,并降低磷酸使用和深加工的价值;As、Pb、Cd、Hg属于有毒有害元素,影响工业级和食品级磷酸质量,需要降镁、脱除重金属。硅质磷矿视 SiO_2 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 的形态不同,需要脱硅、脱除倍半氧化物(Al_2O_3 和 Fe_2O_3)。硅钙质磷矿中除 SiO_2 和 MgO 影响外,倍半氧化物易与磷酸反应生成多种磷酸盐,影响结晶特性,降低矿石 P_2O_5 利用率,需要脱硅降镁、脱除倍半氧化物。

先进的矿物表面测试技术可以对矿物表面微观区域进行细致的表征,但矿物浮选是发生在固-液-气三相表面的一个复杂的物理化学过程,研究矿物颗粒与颗粒之间、颗粒与水分子之间、颗粒与

气泡之间、颗粒与药剂之间以及药剂与药剂之间的相互作用过程,采用这些测试技术不能完全解释在矿物表面发生微观变化的过程,同时也不能对这种复杂的物理化学过程进行准确的定义。如根据矿物表面测试的方法,能够明确药剂在矿物表面作用形成的产物,但是不能准确解释药剂作用的过程并对合适的药剂选择及设计进行预测及判断,而结合分子模拟,使得药剂的设计及选择更加精准,可以从矿物晶体结构、矿物晶格缺陷、矿物表面离子暴露机制、矿物表面能以及矿物表面与水分子及药剂分子作用的全过程准确地判断和预测,从而更加精准选择和靶向预测药剂分子结构,以及对矿物表面性质的变化进行解释和预测,为高效浮选药剂的选择作出精准判断。

本文重点回顾了磷矿浮选表面化学方法、分子动力学方法和量子化学方法,从分子模拟的角度总结了矿物晶体结构及表面性质、水分子和浮选药剂在矿物表面的相互作用,并讨论分子模拟在磷矿浮选研究中的应用前景。

1 磷矿浮选表面化学研究进展

基于矿物表面润湿性差异的泡沫浮选技术是实现磷矿石提质降杂的有效方法,世界上超过一半的磷精矿通过浮选法生产^[2]。磷矿浮选表面化学是磷矿浮选的重要理论基础。20世纪80年代至90年代,主要开展了磷灰石、方解石界面行为和溶液化学研究,并在碱性正浮选条件下,发现矿物溶解离子导致矿物表面转化,矿物表面原子的价键特性是决定浮选剂选择性作用的关键因素,并开展了矿物颗粒表面间的界面极性相互作用研究。21世纪初,主要开展了浮选药剂及其浮选性能、细粒矿物聚集/分散行为与界面极性相互作用的关系研究,复杂离子对浮选影响以及白云石-胶磷矿体系中界面相互作用研究,从微观尺度研究了磷矿浮选表面润湿特性与吸附特性,以及微细粒分散絮凝行为。

Somasundaran等^[3]对浮选过程中盐类矿物(如磷灰石、方解石)的界面行为和溶液化学进行了系统研究。由于相似的物理性质和表面化学性

质,分离碳酸盐矿物和磷酸盐矿物非常困难。碱性正浮选条件下,矿物溶解离子导致磷灰石和方解石表面发生转化。通过化学平衡计算,磷灰石和方解石在 pH 值为 9.8 时发生表面转化^[4-5]。溶解离子导致的表面沉淀、溶解离子与表面活性剂生成沉淀,可能是碱性条件正浮选选择性分离丧失的原因^[6]。

Liu 等^[7]、Hu 等^[8-9]等发现矿物表面原子的价键特性是决定浮选剂选择性作用的关键因素,揭示了矿物不同晶面及组分与浮选剂作用的各向异性、浮选剂亲固基团的取代效应,以及双极性基团强化与矿物作用的机制,设计了新型高效捕收剂和抑制剂,实现了浮选药剂与矿物之间的选择性作用,发现亲水矿粒表面水化力或疏水力主要归因于矿物颗粒表面间的界面极性相互作用^[10]。Qiu 等^[11]对白云石-胶磷矿体系中矿物界面相互作用进行系统研究,分析矿物晶体结构和矿物表面特性的差异,以及他们与矿物浮选行为之间的内在联系,从矿物晶体学、浮选表面化学的角度构建能够有效分离白云石与胶磷矿浮选的理论体系。Li 等^[12]对石英表面特性与浮选的关系进行系统研究,从矿物晶体结构、浮选表面化学等揭示了石英表面特性与浮选的关系。

(1) 在润湿理论研究方面,俘泡法的测试环境与浮选体系相似,适合表征浮选体系中矿物颗粒的表面润湿性。Santos 等^[13]采用俘泡法研究了荷荷芭油(Jojoba Oil)对磷灰石和方解石表面润湿性的影响。结果表明,pH 值为 6.5 时,磷灰石完全亲水而方解石强疏水,两者能较好地实现反浮选分离。颗粒-气泡诱导时间能直观表征矿物颗粒与药剂作用后,颗粒与气泡的黏附作用以及表面的亲疏水性。采用诱导时间测定仪研究胶磷矿、石英和白云石与气泡、油泡和活性油质气泡间的作用,结果表明,脂肪酸活性油质气泡捕收矿物诱导时间最短,浮选回收率较高^[14]。和频振动光谱(SFVG-S)是一种在分子水平研究表面或界面物理化学现象与过程的原位实时方法。Miller 等^[15]研究了亲水和疏水二氧化硅表面水结构和润湿性,在亲水的二氧化硅与气泡接触过程中,其表面存在有序水结构的稳定水化膜。Lu 等^[16]借助和频振动光谱分析了 H₂O₂ 对石英界面水振动的影响,表明 H₂O₂ 与石英表面的氢键比 H₂O 与石英表面的氢键更长。

(2) 在双电层理论研究方面,Zhou 等^[17]采用 Zeta 电位分布考察了活性油质气泡对磷灰石浮选的影响。结果表明,pH 值为 9.01 时,活性油质气泡作用过的磷灰石能形成新的稳定表面,表明二者

之间存在着比静电斥力更大的吸引力作用。添加 Ca²⁺、Mg²⁺后,胶磷矿和白云石表面的电负性均降低,碱性介质下,PO₄³⁻对 Ca²⁺、Mg²⁺在矿物表面上吸附作用影响较大,不利于矿物的浮选分离;CO₃²⁻和 SiO₃²⁻在胶磷矿和白云石表面均有不同程度的吸附,但电负性差异并不明显。

(3) 在吸附理论研究方面,原子力显微镜(AFM)可获得原子间作用力分布信息,从而以纳米级分辨率获得表面形貌结构信息及表面粗糙度信息。Chennakesavulu 等^[18]采用 AFM 轻敲模式直观地观察了捕收剂在矿物表面的吸附,当捕收剂浓度低于 1×10⁻⁷ mol/L 时,捕收剂呈单分子层和双分层结构共存;当捕收剂浓度超过 1×10⁻⁴ mol/L 时,发生了多层吸附。Paiva 等^[19]利用 AFM 的接触模式直观地观察磷灰石表面形成吸附层和油酸钙的形貌,考察了 pH 值对磷灰石表面形貌的影响。石英晶体微天平(QCM-D)是一种高灵敏度原位表面表征技术。Kou 等^[20]采用 QCM-D 考察了植物油和妥尔油脂肪酸捕收剂在磷灰石表面吸附,结果表明,QCM-D 可以很好地表征药剂在矿物表面吸附。Cao 等^[21]采用 XPS 对脂肪酸捕收剂在磷灰石表面的吸附进行研究,磷灰石表面 Ca_{2p} 结合能改变,有羧酸钙等新物质生成,表面为化学吸附。此外,Wang 等^[22]研究了 C12TAB、SDS、SDDS、DAS 在石英表面的作用力,综合考察了临界胶束浓度(CMC)、表面张力、附着力等对药剂在石英表面吸附的影响。阳离子和阴离子表面活性剂在石英表面混合吸附,石英表面具有更强的疏水性。Yu 等^[23]通过吸附量测定和吸附等温线研究表明,抑制剂 NSFC 通过化学键在白云石表面发生较强吸附作用,而通过氢键在磷灰石表面发生弱吸附作用,这种选择性吸附的差异导致其对白云石有较强的抑制作用,而对磷灰石抑制较弱。随着酸用量增加,GJBW 在白云石表面吸附量逐渐增加,而在胶磷矿表面吸附量降低,二者吸附量差异是导致其浮选回收率差异的主要因素,GJBW 在白云石表面以化学键作用为主^[24]。胶磷矿自身溶出的 H₂PO₄⁻ 是主要的抑制组分。溶出离子种类和浓度取决于初始氢离子浓度和反应后矿浆 pH 值。酸浓度对捕收剂吸附量影响较小,但能强烈抑制胶磷矿上浮;H₂PO₄⁻ 与捕收剂分子在矿物表面不是竞争吸附,而是共同吸附,H₂PO₄⁻ 在胶磷矿表面占主导地位,导致表面亲水^[25]。

2 分子模拟在浮选中研究进展

随着理论化学和计算化学的快速发展,分子模

拟已成为研究磷矿浮选的有效手段,为分子或原子水平研究矿物晶体结构、表面性质和界面相互作用提供新的思路^[26]。分子模拟计算能从 Mulliken 电荷布局、Mulliken 键布局、吸附能、态密度、电荷密度等方面研究表面润湿性、表面电性和表面吸附。

陈建华^[27]系统研究了硫化矿物晶体电子结构、表面结构和电子性质,矿物表面与浮选药剂分子相互作用以及晶格缺陷对硫化矿物半导体性质及可浮性的影响。Gao 等^[28]利用分子模拟研究了十二胺在白钨矿和方解石表面上的吸附,结果表明,十二胺在白钨矿和方解石表面的不同吸附行为主要归因于十二胺中的阳离子 RNH^{3+} 。Wang 等^[29]通过分子动力学模拟单硫酸盐与双硫酸盐对萤石浮选的差异,结果发现,磷酸活性物质的分子量起到抑制作用,浓度较大的双硫酸盐会产生空间位阻效应。Zhang 等^[30]通过分子动力学模拟发现,Ca-蒙脱石中腐殖酸、羧基和钙离子之间的络合反应在腐殖酸的吸附过程中占据主导作用。Han 等^[31]采用前线分子轨道理论分析发现,黄原酸异丁酯比黄原酸丁酯更容易吸附在黄铁矿表面。Chen 等^[32]研究了海藻酸钠在不同捕收剂体系下方铅矿浮选的抑制作用,分子模拟结果表明,丁基黄药对方铅矿的吸附能力大于海藻酸钠。Chen 等^[33]通过 DFT 研究了典型杂质对闪锌矿电子结构的影响,结果表明,镉、汞、砷等杂质可以增大闪锌矿的晶格参数,银、锡、铅等杂质提高了闪锌矿的导电性。

3 分子模拟研究方法

3.1 分子动力学方法

分子动力学模拟(Molecular Dynamics Simulation, MDS)多使用经典分子动力学方法^[34-35]。通过求解牛顿运动方程,描绘粒子的运动轨迹及其随时间变化的过程,结合统计力学确定体系的宏观性质^[36]。经典分子动力学计算采用简化的原子模型,不考虑电子云结构,将原子核及核外电子看作一个粒子,计算时仅考虑由粒子间相互作用引起的能量变化,该方法可在三维空间填充大面积的晶体表面、液体团簇或气体团簇,采用经典运动方程与原子间力的迭代求解可模拟出体系结构和能量的变化过程^[37]。浮选领域研究者使用 MD 方法研究矿物表面水化层、药剂在矿物表面的吸附构型和吸附行为、颗粒-颗粒相互作用和颗粒-气泡相互作用^[38],为了解矿物表面性质、高效筛选浮选药剂提供理论指导。

MDS 基于分子力学(Molecular Mechanics, MM),采用经典力学方程求解核运动,采用经验势函数表征模拟对象间的相互作用。分子力学用于计算分子间相互作用的函数和参数集称为力场,力场的基本函数表达式^[39]如下:

$$E_{\text{total}} = E_{\text{bonded}} + E_{\text{non-bonded}}$$

$$E_{\text{bonded}} = E_{\text{bond}} + E_{\text{angle}} + E_{\text{dihedral}} + E_{\text{out-of-plane}}$$

$$E_{\text{non-bonded}} = E_{\text{Van der Waals}} + E_{\text{electrostatic}} + E_{\text{H-bond}}$$

式中, E_{total} 为分子力学计算需要求解体系分子间的相互作用势; E_{bonded} 为分子内成键作用势; $E_{\text{non-bonded}}$ 为分子间相互作用势; E_{bond} 为键伸缩势; E_{angle} 为键角弯曲势; E_{dihedral} 为二面角扭转势; $E_{\text{out-of-plane}}$ 为离平面弯曲势; $E_{\text{Van der Waals}}$ 为 Van der Waals 势; $E_{\text{electrostatic}}$ 为静电相互作用势; $E_{\text{H-bond}}$ 为氢键势。

分子力学计算的准确性主要取决于力场,但力场是经验性的,没有完全适用于所有体系的力场。常见的力场有 OPLS 力场、AMBER 力场、CHARMM 力场等^[40]。随着技术的发展,为特定体系构建的特殊力场如 PCFF 力场^[41]和 CLAYFF 力场^[42]也在逐渐完善,被广泛应用于研究矿物-水分子、矿物-药剂的相互作用。

3.2 量子化学方法

量子化学计算是基于量子力学的理论和方法,假设原子之间的相互作用都与电子有关,通过求解薛定谔方程描述粒子的运动。但多粒子系统相互作用的复杂性导致求解薛定谔方程十分困难,常采用多种近似方法来简化计算过程。其中,密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)改变传统以轨道波函数为基础的特点,用粒子密度函数表述系统基态各物理量,以电子密度函数来表示体系能量^[43]。

采用 DFT 模拟磷矿中氟磷灰石和白云石等矿物的浮选行为,一般按照以下步骤进行:

- (1) 构建合理的矿物模型,包括氟磷灰石和白云石等矿物。
- (2) 对构建的矿物模型进行几何优化,获得结构稳定的构型。
- (3) 以稳定矿物模型为对象,以 XRD 衍射峰对应的晶面为依据,构建矿物表面,得到与实际矿物解理面一致的矿物表面。
- (4) 扩展表面结构,为药剂吸附预留足够的空间,即构建一定厚度的真空层结构。
- (5) 在选定表面上适当位置放入药剂分子,模拟吸附过程,通过不断调整药剂在表面的吸附位置,并对比吸附能,最终确定药剂在矿物表面的吸附构型。

MDS 和 DFT 是目前广泛使用的分子模拟方法,在精度、模拟对象、计算成本、系统大小和模拟时间方面各有优势。DFT 能精确描述涉及电子转移并形成共价/配位键的相互作用,可以对矿物内部结构、表面电子性质、药剂和矿物表面的成键作用等进行精确研究;不足之处在于复杂反应体系的模拟对计算硬件资源要求高,耗费机时较多,导致一些复杂的浮选作用过程模拟难以完成。基于牛顿运动定律的 MDS,是计算复杂分子体系的有效方法,其可以模拟数千个原子至百万个原子组成的体系,已成为一种从原子尺度研究表面活性剂在界面上的自组装行为、界面水结构以及矿物表面润湿性的有效手段^[44-45]。但 MDS 主要考察分子间作用力且模拟过程中必须输入力场模型,多数经典力场对远离平衡位置的化学反应无法描述。

通过对矿物表面与药剂相互作用的分子模拟计算,能够在分子水平提供药剂与矿物相互作用的复杂模型,加深对药剂与矿物之间相互作用的理解,为实际矿物的浮选提供理论依据^[46]。分子模拟方法受计算模型和硬件条件的限制,研究结果尚存在一定局限性,在运用分子模拟方法开

展选矿研究时,要将其与试验结果相印证;同时将 MDS 与 DFT 有机结合,从而实现电子尺度的量子化学分析和复杂体系原子尺度的动力学研究有机结合。

4 分子模拟在磷矿晶体化学和界面相互作用研究中的应用

在浮选过程中,矿物晶体结构、矿物表面特性、浮选药剂及其相互作用关系是影响浮选效果的内在关键因素。计算化学的发展成熟和计算机硬件条件的提升,使得通过分子模拟计算对矿物的结构、表面以及药剂作用的研究成为可能。针对浮选实际情况,采用分子模拟计算对矿物内部结构、表面微观性质、浮选药剂分子进行分析,解释选矿过程中所表现出来的宏观现象,并为浮选药剂的合成与开发提供指导^[47-48]。图1所示的 Web of Science 检索结果表明,自 2004 年以来,以“flotation” and “molecular simulation”和“flotation” and “DFT”为关键词统计的年均发表相关论文数量呈不断增加的趋势,特别是近 10 年来,分子模拟方法在浮选过程作用机制的基础研究中,得到越来越多的关注。

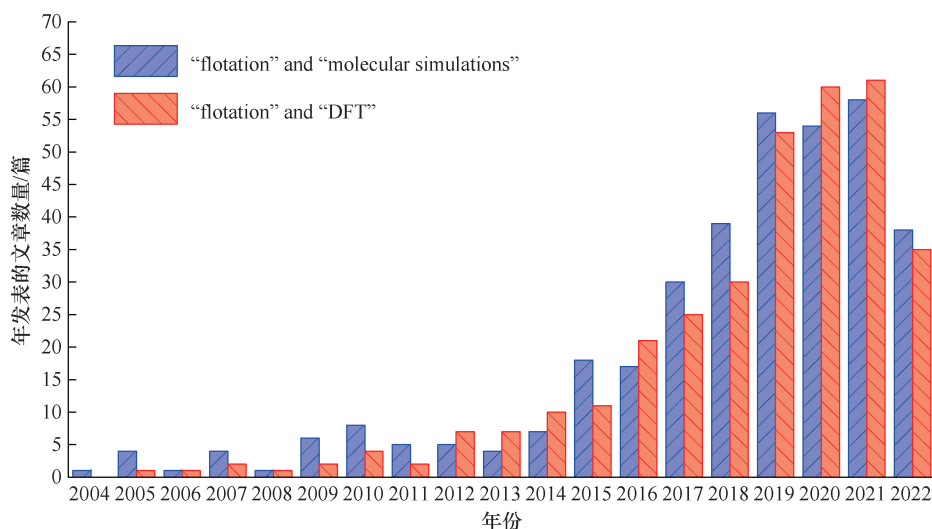


图1 以“flotation” and “molecular simulation”和“flotation” and “DFT”为关键词的年均发表相关论文数量

Fig. 1 Annual average papers published with the keywords “flotation” and “molecular simulation”, “flotation” and “DFT”

4.1 矿物晶体结构及表面性质的 DFT 研究

矿物的可浮性由其晶体结构和化学组成共同决定,结合分子模拟对不同矿物晶体建模和处理,实现对矿物晶体化学性质、矿物表面性质的研究,为高效分选磷灰石提供理论指导。理想氟磷灰石晶格常数为 $a=b=9.375 \text{ \AA}$, $c=6.887 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$,

空间群为 $C26h-P6_3/m$,晶胞中两组 Ca1 原子(每组 2 个)形成垂直(001)面的原子柱,两组 Ca2 原子(每组 3 个)形成垂直于 c 轴的端面^[49]。如图 2 所示,氟磷灰石晶体中存在 Ca1、Ca2 两种位点, Ca1 位点处于两层磷酸根之间, Ca2 位点与磷酸根处于同一层^[50]。对两种位点的成键特性进行研究

发现, Ca1 原子与周围 9 个氧原子成键,有效配位数 7.456; Ca2 原子与临近 6 个氧原子和 F 原子成键,有效配位数 6.318^[51]。氟磷灰石中 Ca 与临近原子的成键过程中,3 个 O3 的 2s 轨道与 Ca1 的 3p 轨道形成 3 个弱 σ 键,3 个 O3 的 2p 轨道与 Ca1 的 3d 轨道成弱 π 键,成键中离子键成分更大^[52]。由于成键(σ 键或 π 键)与反键(σ^* 键或 π^* 键)间劈裂程度大,对应 O—P 键强较大,对键强贡献较大的为 σ 键和 σ^* 键,O—P 之间主要形成共价键(Mulliken 键布居值约 0.6),因此该键一

般不易断裂。Ca2 原子成键的 Mulliken 键布居值大于 Ca1 位点成键,导致 Ca1 位点活性较强。1 个 Ca2 的 3p 与 F 的 2s 形成 σ 键,同时 1 个 3d 与 F2p 成弱 π 键,F—Ca2 键总体呈离子性^[52]。对氟磷灰石常见解理面(001)的三种端面(Ca1、PO₄ 和 Ca1—Ca1)的表面能计算结果表明,Ca 端面、Ca—Ca 端面和 O 端面的表面能分别为 0.811 J/m²、1.541 J/m²和 1.425 J/m²,Ca1 端面表面能最低,进一步证明了 Ca1 位点处由于活性更强,易产生不饱和断裂键^[53]。

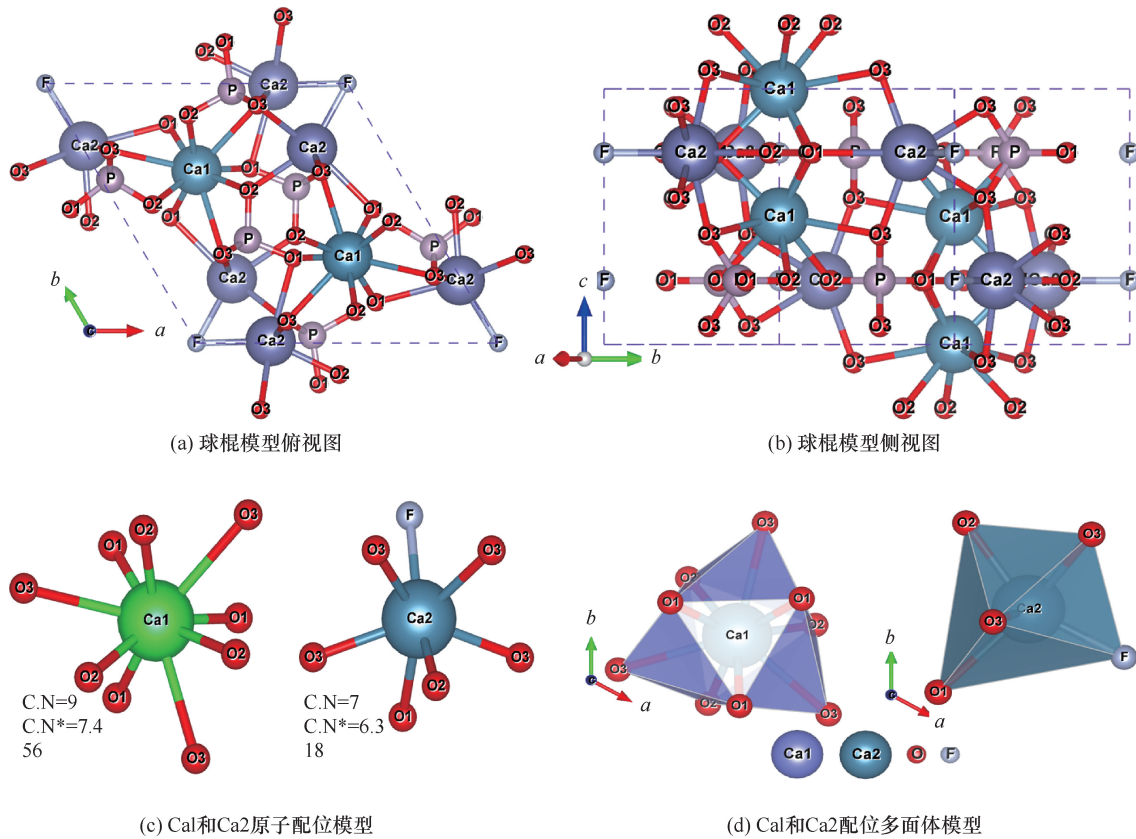


图 2 氟磷灰石晶体模型及 Ca1 和 Ca2 配位模型^[49]

Fig. 2 Crystal model of fluorapatite and coordination models of Ca1 and Ca2^[49]

对氟磷灰石的晶面各向异性分析发现,氟磷灰石常见暴露面的表面能和断裂键密度满足(001)>(100)>(101)>(111),且 4 个表面的粗糙度和润湿性也满足(001)>(100)>(101)>(111),表明单位面积断键数是影响各向异性润湿特性的主要因素^[54]。在晶体生长过程中,(001)晶面方向逐渐增大,(101)表面逐渐减小,理想氟磷灰石晶体的双锥最终消失,并形成柱状。氟磷灰石实际晶体可能存在于如图 3 所示的任何形态中。无论氟磷灰石晶体的形态如何,都可能出现(100)、(001)、(101)和(111)表面。成矿过程中由于环境的影响,实际矿物晶体通常存在各种晶体缺陷,通过对理想晶体中的特定原

子进行删除、移动或替换可以模拟矿物的晶体缺陷,从而研究晶格缺陷对矿物性质的影响^[55]。

针对含稀土磷矿石,谢俊等^[56]认为稀土元素以类质同象形式赋存于磷灰石中。稀土原子在氟磷灰石晶体 Ca 位点掺杂的 DFT 计算表明,稀土原子在 Ca 位点取代能呈“斜 W 形”且具有明显的“钷(Gd)断现象”,稀土原子在 Ca1 和 Ca2 位点取代能的变化趋势基本一致,取代能总体上呈负值,理论上稀土原子均可在 Ca1(或 Ca2)位点发生取代,稀土在 Ca 位点取代能如图 4 所示。重稀土倾向占据 Ca1 位点,轻稀土倾向占据 Ca2 位点,取代作用以空间调节机制为主^[49,57]。

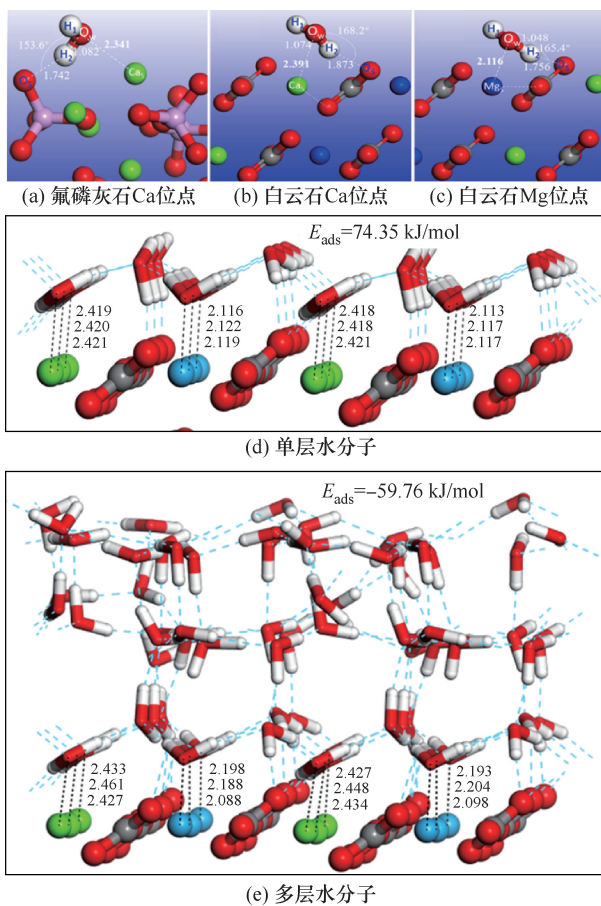


图5 单个水分子、单层水分子和多层水分子在氟磷灰石和白云石表面吸附^[60]

Fig. 5 Adsorption of single, single-layer and multi-layer water molecules on fluorapatite and dolomite surface^[60]

中,主要是 $Mg3s$ 、 $Mg2p$ 与 $O2s$ 、 $O2p$ 的成键和反键作用,且 Mg 位点的吸附作用弱于 Ca 位点,这种差异可能是由于两种原子的外层电子数和原子半径导致的^[60]。相关研究认为, Ca 、 Mg 原子半径不同,且在白云石表面交替排列,因此矿物表面 CO_3^{2-} 呈一定偏转角排列^[61];水分子吸附在 Ca 位点时形成的氢键比吸附在 Mg 位点短^[62]。

单层水分子在白云石表面的吸附模拟结果显示,吸附在 Ca 位点的水分子倾斜排列,吸附在 Mg 位点的水分子呈“V”形排列^[63];原子力显微镜成像进一步证实了水分子在 Ca 、 Mg 位点的吸附差异,与 Ca 位点相比, Mg 位点上吸附的水分子距离表面更近^[64]。

研究多层水分子在矿物表面的吸附发现,最接近矿物表面的水分子层与矿物表面作用较强,水分子呈一定规律定向排列^[58];随着水分子与矿物表面的距离增大,外层水分子间主要受到氢键作用,

水分子的排列逐渐趋于混乱^[65]。分析磷灰石和白云石表面水分子的径向分布函数发现,水分子的密度在接近矿物表面处存在明显的峰值^[60,66]。随着水分子在矿物表面数量的增加,单个水分子的平均吸附能逐渐减小,因为随着水分子数量的增加,水分子间的氢键作用增强。

经 MDS 模拟发现,水滴可在氟磷灰石、方解石和白云石表面有效铺展,即水滴簇可以很好地在 3 种矿物表面润湿(图 6)。这与磷灰石、方解石和白云石自然表面亲水的认知是一致的。水分子簇在白云石表面吸附能(-8.13×10^3 kJ/mol)略大于方解石表面(-7.51×10^3 kJ/mol),但二者均比水分子簇在氟磷灰石表面吸附能大(-4.78×10^3 kJ/mol)^[60]。

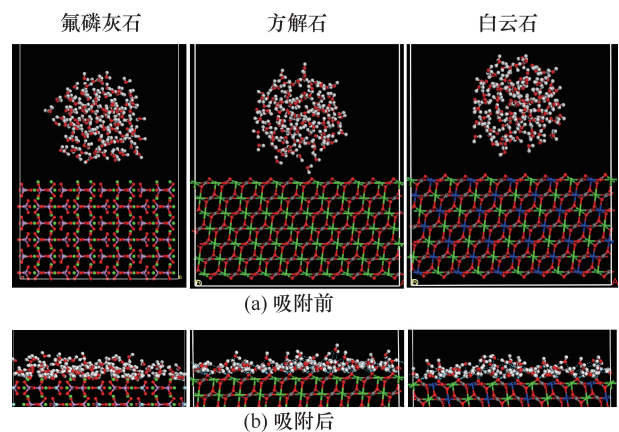


图6 水滴在氟磷灰石、方解石和白云石表面润湿动力学^[60]

Fig. 6 Wetting kinetics of a water droplet on apatite, calcite and dolomite surfaces^[60]

磷酸盐和碳酸盐矿物在表面生成过程中产生较多的不饱和悬挂键,表面有较强的极性,对极性水分子具有较强的吸引力,表面表现出较强的亲水性。Pareek 等^[67]采用掠入射 X 射线衍射研究了水在氟磷灰石(100)表面弛豫中的作用,发现在矿物表面 1.6 \AA 和 3.18 \AA 处分别形成两层致密水结构。利用 DFT 和 MDS 还可对羟基磷灰石与表面水化层结构的相互作用进行探索。潘海华等^[66]采用 MDS 对羟基磷灰石(100)和(001)晶面上的水化研究表明,在羟基磷灰石表面可形成 2~3 层有序的水分子层,表现出类似冰的致密结构,且(001)方向的极性更强,可以形成更多有序结构化水层。

4.3 浮选药剂与矿物表面相互作用的 DFT 和 MDS 研究

磷矿浮选中常采用脂肪酸类捕收剂,主要包括脂肪酸及其盐类、塔尔油和氧化石蜡皂^[68-69]。脂

肪酸具有较好的捕收和起泡能力,且成本较低,油酸及其油酸盐对磷灰石的捕收作用机理已被广泛研究^[70-71]。脂肪酸类捕收剂通常与矿物表面金属离子相互作用,使矿物疏水^[72]。对氟磷灰石(001)面的电子性质研究发现,氟磷灰石表面 Ca、O 原子活性较强;与体相中的 Ca 原子相比,表面 Ca 原子的电子态密度向费米能级方向移动,表面 Ca 原子荷电 1.37 个电子,使氟磷灰石表面呈金属性,容易与阴离子发生相互作用^[44]。

基于 DFT 理论研究脂肪酸类捕收剂阴离子在氟磷灰石表面的吸附(图 7)发现,脂肪酸捕收剂的 O 原子与氟磷灰石表面的 Ca 原子形成化学吸附,脂肪酸的 H 原子与氟磷灰石表面 PO_4^{3-} 中的 O 原子形成氢键吸附,脂肪酸阴离子在氟磷灰石表面的吸附主要取决于表面 Ca 原子和阴离子中 O 原子之间的相互作用^[53]。采用 DFT 模拟研究脂肪酸类捕收剂的碳链长度、碳链异构和 $\text{C}=\text{C}$ 双键数对药剂在氟磷灰石(001)面的吸附影响。结果表明,随着碳链在一定范围内增长,捕收剂 O 原子与表面 Ca 原子态密度曲线重叠性增加,吸附作用增强; $\text{C}=\text{C}$ 双键数对药剂的吸附作用无明显影响;碳链异构对脂肪酸在氟磷灰石表面的吸附影响较大,对比 4-甲基庚酸和 6-甲基庚酸在 Ca 位点的吸附结果,4-甲基庚酸的吸附模型中 Ca—O 间电荷密度更大、Ca 原子和 O 原子态密度曲线重叠性增加、吸附能绝对值增加^[53]。在碱性条件下, Mg^{2+} 和 Al^{3+} 离子在氟磷灰石表面形成 MgCO_3 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀后,油酸阴离子能够与氟磷灰石表面形成更强的 Al/Mg—O 和 Ca—O 的双键吸附^[73]。

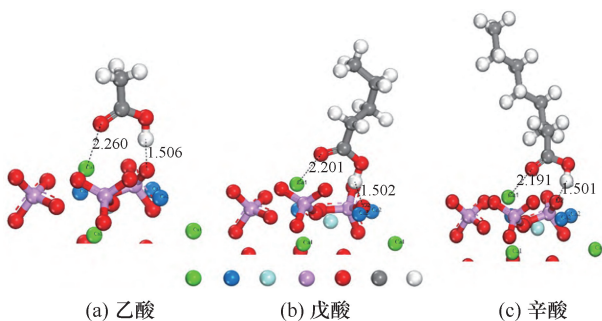


图 7 乙酸、戊酸和辛酸在氟磷灰石表面的吸附构型^[53]

Fig. 7 Adsorption configuration of acetic acid, valeric acid and caprylic acid on the fluorapatite surface^[53]

白云石和氟磷灰石在自然 pH 值条件下可浮性相似,难以高效分离,通常在酸性条件下使用硫酸和磷酸作为调整剂抑制磷灰石上浮,使用油酸类捕收剂反浮选白云石。研究认为,酸根离子与磷灰

石表面 Ca^{2+} 形成难溶性盐沉淀覆盖于矿物表面,降低了捕收剂吸附量^[74-75]。采用 DFT 模拟研究硫酸根和油酸阴离子在白云石表面吸附构型发现,白云石在酸性条件下形成 CO_3^{2-} 空位缺陷后, SO_4^{2-} 能够与缺陷处的 Ca 结合,但是油酸阴离子仍能吸附在剩余的 Ca 位点和 Mg 位点处,导致白云石疏水^[76];研究溶液中游离的 Ca^{2+} 对矿物表面性质的影响发现, Ca^{2+} 位于氟磷灰石和白云石表面时,油酸阴离子与氟磷灰石的相互作用减弱,油酸阴离子的羧基中两个 O 原子与 Ca^{2+} 形成双键, Ca^{2+} 增强了油酸阴离子在白云石表面的吸附^[77]。如图 8 所示,无捕收剂时,水滴可以在氟磷灰石表面完全铺展;油酸钠(NaOL)极性基可克服表面水化层作用而与矿物表面金属位点形成稳定吸附,这是实现矿物表面疏水性调控的前提。在氟磷灰石(001)表面,NaOL 单分子层吸附结构可以形成良好的疏水表面,而双分子层吸附则导致表面亲水,水分子与 NaOL 极性基的氢键缔合作用是双层吸附表面亲水的本质。

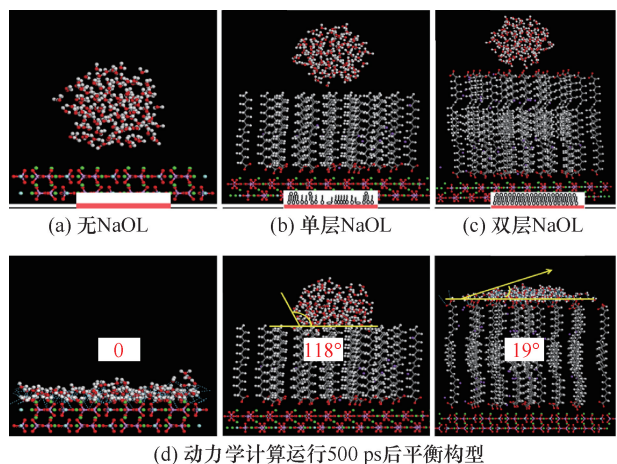


图 8 水分子团簇在不同 NaOL 吸附层结构的磷灰石(001)面润湿性接触角 MDS 构型^[60]

Fig. 8 MDS results of contact angle of water droplet on apatite(001) surfaces with different structure of sodium oleate adsorption layer^[60]

仪器分析受限于样品中待测元素含量和仪器的检测下限,相比较而言,采用分子模拟方法可以实现常规条件下难以进行的研究,如基于 DFT 计算,可以从能量、成键、态密度、电荷密度、Mulliken 布居等角度解释轻/重稀土取代氟磷灰石 Ca 位点的难易程度,水分子和药剂分子在氟磷灰石表面的吸附位点、成键特性及电子转移情况,明确捕收剂分子结构对脂肪酸在氟磷灰石表面的吸附影响;基于 MDS 计算,可以直观观察到水滴在矿物表面形

成的水化层结构,揭示矿物表面自然亲水和脂肪酸捕收剂单分子层吸附形成疏水表面的微观本质,使磷矿浮选机理研究深入到分子/原子水平。

5 展 望

随着表面测试手段的进步,可以采用接触角测定仪、诱导时间和 SFVC 研究表面润湿性,采用 Zeta 电位及纳米粒径分析仪研究表面电性,采用 AFM、QCM-D、XPS、Micro Calorimeter、FBRM、TOF-SIMS 研究表面吸附。采用分子模拟可以计算 Mulliken 电荷布居、Mulliken 键布居、吸附能、态密度、电荷密度等。新的原位、直观、高精度的微观表面测试手段不断在浮选研究中得到应用的同时,加强 DFT 和 MDS 分子模拟计算在浮选研究中的应用,可以不断丰富和发展浮选表面化学理论。

矿物的可浮性由其晶体结构和化学组成共同决定,采用分子模拟研究氟磷灰石、白云石和方解石的晶体化学性质以及水分子与浮选药剂在矿物表面的吸附,能够为磷矿石的高效分选提供一定的理论指导。单独使用 MDS 和 DFT 均存在一定的不足,对部分体系仍不能较好描述。随着计算能力的提高,将分子力学与量子力学方法有机结合,开发出基于量子力学理论的第一性原理分子动力学 (Ab Initio Molecular Dynamics, AIMD) 模拟,通过量子化学方法直接计算所有分子内和分子间相互作用,不用输入经验的力场,为研究矿物的晶体和表面结构、表面水化和润湿性、浮选药剂的吸附构型和相互作用行为,以及颗粒-颗粒或颗粒-气泡的相互作用提供有益的技术支撑。

随着分子模拟的快速发展,必将促进浮选药剂与矿物表面作用的研究,将为高选择性药剂的研发提供新的原子层面的分析技术,这对开发利用日益复杂的矿产资源有重要的理论和实际意义。磷矿浮选研究深入到分子/原子水平,能获得更多精确判断化合物性质的量子化学参数,以此进一步定量解释矿物表面电子性质以及捕收剂的构效关系。在氟磷灰石、白云石和方解石三者浮选分离调控研究中,需要针对其阴离子差异或表面活性位点分布特性来匹配合适的抑制剂。通过研究氟磷灰石、白云石、方解石表面活性位点的分布机制,有利于靶向设计钙镁质磷矿石高选择性捕收剂和抑制剂。

参考文献

[1] US G S. Mineral commodity summaries 2022 [R]. Re-

ston, VA: National Minerals Information Center, 2022.

- [2] Sis H, Chander S. Reagents used in the flotation of phosphate ores: a critical review [J]. *Minerals Engineering*, 2003, 16(7): 577-585.
- [3] Somasundaran P, Markovic B. *Interfacial properties of calcium phosphates* [M]. Boston, MA: Springer, 1998: 82-101.
- [4] Somasundaran P, Amankonah J O, Ananthapadmanabhan K P. Mineral-solution equilibria in sparingly soluble mineral systems [J]. *Colloids and Surfaces*, 1985, 15(3): 309-333.
- [5] Amankonah J O, Somasundaran P. Effects of dissolved mineral species on the electrokinetic behavior of calcite and apatite [J]. *Colloids and Surfaces*, 1985, 15(3): 335-353.
- [6] Ananthapadmanabhan K P, Somasundaran P. Surface precipitation of inorganics and surfactants and its role in adsorption and flotation [J]. *Colloids and Surfaces*, 1985, 13(2): 151-167.
- [7] Liu C, Hu Y, Cao X. Substituent effects in kaolinite flotation using dodecyl tertiary amines [J]. *Minerals Engineering*, 2009, 22(9): 849-852.
- [8] Hu Y, Wei S, Hao J, et al. The anomalous behavior of kaolinite flotation with dodecyl amine collector as explained from crystal structure considerations [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2005, 76(3): 163-172.
- [9] Hu Y, Sun W, Wang D. *Electrochemistry of activation flotation of sulphide minerals* [M]. Berlin Heidelberg: Springer, 2009.
- [10] 胡岳华, 邱冠周, 王淀佐. 细粒浮选体系中界面极性相互作用理论及应用 [J]. *中南矿冶学院学报*, 1993, 24(6): 749-754.
- Hu Yuehua, Qiu Guanzhou, Wang Dianzuo. The theory and application of interfacial polar interactions in flotation of fine particles [J]. *Journal of Central South University: Science and Technology*, 1993, 24(6): 749-754.
- [11] Qiu Y Q, Cui W Y, Li L J, et al. Structural, electronic properties with different terminations for fluorapatite (001) surface: A first-principles investigation [J]. *Computational Materials Science*, 2017, 126: 132-138.
- [12] Li X, Zhang Q, Hou B, et al. Flotation separation of quartz from colophane using an amine collector and its adsorption mechanisms [J]. *Powder Technology*, 2017, 318: 224-229.
- [13] Santos E, Dutra A, Oliveira J. The effect of jojoba oil on the surface properties of calcite and apatite aiming at their selective flotation [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2015, 143: 34-38.

- [14] 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.
- [15] Miller J D, Yin X H, Nalaskowski J, et al. Molecular features of water films created with bubbles at silica surfaces[J]. *Surface Innovations*, 2015, 3(1):20-26.
- [16] Lu Y, Zheng S, Wang S, et al. Vibrational spectra and molecular dynamics of hydrogen peroxide molecules at quartz/water interfaces [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2016, 1113:70-78.
- [17] Zhou F, Wang L, Xu Z, et al. Role of reactive oily bubble in apatite flotation[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, 513:11-19.
- [18] Chennakesavulu K, Bhaskar Raju G, Prabhakara S, et al. Adsorption of oleate on fluorite surface as revealed by atomic force microscopy[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2009, 90(1/2/3/4):101-104.
- [19] Paiva P R P, Monte M B M, Simão R A, et al. In situ AFM study of potassium oleate adsorption and calcium precipitate formation on an apatite surface [J]. *Minerals Engineering*, 2011, 24(5):387-395.
- [20] Kou J, Tao D, Xu G. Fatty acid collectors for phosphate flotation and their adsorption behavior using QCM-D [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2010, 95(1-4):1-9.
- [21] Cao Q, Cheng J, Wen S, et al. A mixed collector system for phosphate flotation [J]. *Minerals Engineering*, 2015, 78:114-121.
- [22] Wang C, Cao X, Guo L, et al. Effect of adsorption of cationic surfactant mixtures on wettability of quartz surface[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, 509:564-573.
- [23] Yu J, Ge Y, Guo X, et al. The depression effect and mechanism of NSFC on dolomite in the flotation of phosphate ore[J]. *Separation and Purification Technology*, 2016, 161:88-95.
- [24] 高贺然. 胶磷矿与白云石表面捕收剂吸附特性与可浮性研究[D]. 贵阳:贵州大学, 2018.
- [25] 叶军建. 微细粒磷灰石浮选的界面调控研究[D]. 贵阳:贵州大学, 2019.
- [26] Liu G Y, Yang X G, Zhong H. Molecular design of flotation collectors; A recent progress [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2017, 246:181-195.
- [27] 陈建华. 硫化矿物浮选固体物理研究[M]. 长沙:中南大学出版社, 2015.
- [28] Gao Z, Sun W, Hu Y. New insights into the dodecylamine adsorption on scheelite and calcite: An adsorption model[J]. *Minerals Engineering*, 2015, 79:54-61.
- [29] Wang Z Z, Ren Z J, Gao H M, et al. Effect of active substance content and molecular weight of petroleum sulfonate on fluorite flotation; molecular dynamics simulation[J]. *Minerals Engineering*, 2021, 174.
- [30] Zhang Y B, Lu M M, Su Z J, et al. Interfacial reaction between humic acid and Ca-Montmorillonite: application in the preparation of a novel pellet binder [J]. *Applied Clay Science*, 2019, 180:105177.
- [31] Han G, Su S, Huang Y, et al. An insight into flotation chemistry of pyrite with isomeric xanthates: A combined experimental and computational study [J]. *Minerals*, 2018, 8(4):166.
- [32] Chen W, Chen F F, Zhang Z H, et al. Investigations on the depressant effect of sodium alginate on galena flotation in different sulfide ore collector systems[J]. *Minerals Engineering*, 2021, 160:106705.
- [33] Chen Y, Chen J, Guo J. A DFT study on the effect of lattice impurities on the electronic structures and floatability of sphalerite [J]. *Minerals Engineering*, 2010, 23(14):1120-1130.
- [34] Fa K Q, Nguyen A, Miller J. Interaction of calcium dioleate collector colloids with calcite and fluorite surfaces as revealed by AFM force measurements and molecular dynamics simulation [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2006, 81(3):166-177.
- [35] Du H, Miller J D. A molecular dynamics simulation study of water structure and adsorption states at talc surfaces[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2007, 84(1):172-184.
- [36] Lewars E. *Computational Chemistry: Introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics* [M]. Dordrecht, Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2003.
- [37] 郝海青, 李丽匣, 张晨, 等. 经典分子动力学模拟在矿物浮选研究中的应用[J]. *矿产保护与利用*, 2018(3):9-16.
- [38] Hao Haiqing, Li Lixia, Zhang Chen, et al. Application of classic molecular dynamics simulations in minerals flotation[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2018(3):9-16.
- [39] Fa K Q, Nguyen A V, Miller J D. Hydrophobic attraction as revealed by AFM force measurements and molecular dynamics simulation [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(27):13112-13118.
- [40] Allinger N, Burkert U. *Molecular mechanics*[J]. *ACS Monograph*, 177, 1982.
- [41] Xia Y C, Zhang R, Cao Y J, et al. Role of molecular

- simulation in understanding the mechanism of low-rank coal flotation; a review[J]. *Fuel*, 2019, 262:116535.
- [41] Xu Y, Liu Y, He D, et al. Adsorption of cationic collectors and water on muscovite (001) surface: A molecular dynamics simulation study[J]. *Minerals Engineering*, 2013, 53:101–107.
- [42] Cygan R T, Greathouse J A, Kalinichev A G. Advances in clayff molecular simulation of layered and nanoporous materials and their aqueous interfaces[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2021, 125(32):17573–17589.
- [43] 赵林艳, 刘阳思, 席晓丽, 等. 基于第一性原理计算的纳米氧化钨研究进展[J]. *无机材料学报*, 2021, 36(11):1125–1136.
Zhao Linyan, Liu Yangsi, Xi Xiaoli, et al. First-principles study on nanoscale tungsten oxide; a review[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, 36(11):1125–1136.
- [44] Miller J D, Wang X M, Jin J Q, et al. Interfacial water structure and the wetting of mineral surfaces[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2016, 156:62–68.
- [45] Mutisya S M, Kirch A, de Almeida J M, et al. Molecular dynamics simulations of water confined in calcite slit pores: an NMR spin relaxation and hydrogen bond analysis[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(12):6674–6684.
- [46] Luo Y J, Ou L M, Chen J H, et al. Effects of defects and impurities on the adsorption of H₂O on smithsonite (101) surfaces: insight from DFT–D and MD [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 628:127300.
- [47] 何桂春, 华亚南, 蒋巍, 等. 分子动力学模拟及其在选矿中的应用[J]. *有色金属科学与工程*, 2015, 6(5):91–96.
He Guichun, Hua Yanan, Jiang Wei, et al. Molecular dynamics simulation and its application to mineral processing[J]. *Nonferrous Metals Science and Engineering*, 2015, 6(5):91–96.
- [48] 王贤晨, 张覃, 陈建华, 等. 氟磷灰石与石英表面电子性质及胺类捕收剂吸附作用研究[J]. *贵州大学学报:自然科学版*, 2017, 34(6):21–28.
Wang Xianchen, Zhang Qin, Chen Jianhua, et al. Electronic properties and amine collectors effect of fluorapatite and quartz surface[J]. *Journal of Guizhou University: Natural Sciences*, 2017, 34(6):21–28.
- [49] 谢俊. 贵州织金磷块岩中稀土类质同象机理研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2020.
- [50] Cui W Y, Song X L, Chen J H, et al. Adsorption behaviors of different water structures on the fluorapatite (001) surface: a DFT study [J]. *Frontiers in Materials*, 2020, 7:47.
- [51] Hughes J M, Rakovan J. The crystal structure of apatite, Ca₅(PO₄)₃(F, OH, Cl) [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2002, 48(1):1–12.
- [52] 谢俊, 张覃. 氟磷灰石 Ca 位点成键特性的密度泛函理论研究[J]. *贵州科学*, 2021, 39(1):89–96.
Xie Jun, Zhang Qin. Study on the bonding characteristics of Ca sites in fluorapatite based on density functional theory[J]. *Guizhou Science*, 2021, 39(1):89–96.
- [53] Xie J, Li X H, Mao S, et al. Effects of structure of fatty acid collectors on the adsorption of fluorapatite (001) surface: a first-principles calculations [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 444:699–709.
- [54] Xie J, Zhang Q, Mao S, et al. Anisotropic crystal plane nature and wettability of fluorapatite[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 493:294–307.
- [55] 陈晔, 陈建华, 郭进. 天然杂质对闪锌矿电子结构和半导体性质的影响[J]. *物理化学学报*, 2010, 26(10):2851–2856.
Chen Ye, Chen Jianhua, Guo Jin. Effect of natural impurities on the electronic structures and semiconducting properties of sphalerite[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2010, 26(10):2851–2856.
- [56] 谢俊, 张覃, 卯松. 贵州织金磷块岩中稀土元素 Y 赋存状态研究[J]. *贵州大学学报:自然科学版*, 2020, 37(1):41–47.
Xie Jun, Zhang Qin, Mao Song. Study on the occurrence state of rare earth element Y in Guizhou Zhijin phosphorite[J]. *Journal of Guizhou University: Natural Sciences*, 2020, 37(1):41–47.
- [57] Wang X C, Zhang Q, Mao S, et al. A theoretical study on the electronic structure and floatability of rare earth elements (La, Ce, Nd and Y) bearing fluorapatite [J]. *Minerals*, 2019, 9(8):500.
- [58] Li Y Q, Chen J H, Chen Y, et al. DFT simulation on interaction of H₂O molecules with ZnS and Cu-activated surfaces[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(5):3048–3057.
- [59] Zahn D, Hochrein O. Computational study of interfaces between hydroxyapatite and water[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2003, 5(18):4004.
- [60] 王贤晨. 钙镁质磷矿石中矿物表面润湿性调控研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2020.
- [61] Wright K, Cygan R T, Slater B. Structure of the (101–4) surfaces of calcite, dolomite and magnesite under wet and dry conditions [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2001, 3(5):839–844.
- [62] Semmeq A, Foucaud Y, El Yamami N, et al. Hydration of magnesite and dolomite minerals: new insights from

- ab initio molecular dynamics [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 631: 127697.
- [63] 章铁斌,张覃,卯松,等. 水分子与白云石(104)表面相互作用的第一性原理研究[J]. *有色金属: 选矿部分*, 2022(1): 27-33.
Zhang Tiebin, Zhang Qin, Mao Song, et al. DFT simulation on interaction of H₂O molecules with dolomite (104) surface [J]. *Nonferrous Metals: Mineral Processing Section*, 2022(1): 27-33.
- [64] Reischl B, Raiteri P, Gale J D, et al. Atomistic simulation of atomic force microscopy imaging of hydration layers on calcite, dolomite, and magnesite surfaces [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(24): 14985-14992.
- [65] Liu Y C, Chen J H, Li Y Q, et al. First-principles study on the adsorption structure of water molecules on a pyrite (100) surface [J]. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2021; 57(2): 121-130.
- [66] 潘海华,陶锦辉,吴韬,等. 羟基磷灰石界面水行为的分子模拟[J]. *无机化学学报*, 2006, 22(8): 1392-1400.
Pan Haihua, Tao Jinhui, Wu Tao, et al. Molecular simulation of water behaviors on hydroxyapatite crystal faces [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2006, 22(8): 1392-1400.
- [67] Pareek A, Torrelles X, Angermund K, et al. Structure of interfacial water on fluorapatite (100) surface [J]. *Langmuir*, 2008, 24(6): 2459-2464.
- [68] Yin W Z, Tang Y. Interactive effect of minerals on complex ore flotation: a brief review [J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2020, 27(5): 571-583.
- [69] 汪洋,唐敏,黄宋魏,等. 组合捕收剂浮选回收云南某铁尾矿中的磷[J]. *矿产保护与利用*, 2022, 42(2): 80-84.
Wang Yang, Tang Min, Huang Songwei, et al. Flotation recovery of phosphorous from with combined collectors from an iron tailings in Yunnan [J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2022, 42(2): 80-84.
- [70] Ruan Y Y, Zhang Z Q, Luo H H, et al. Ambient temperature flotation of sedimentary phosphate ore using cottonseed oil as a collector [J]. *Minerals*, 2017, 7(5): 65.
- [71] Guimarães R C, Araujo A C, Peres A E C. Reagents in igneous phosphate ores flotation [J]. *Minerals Engineering*, 2005, 18(2): 199-204.
- [72] Cai J Z, Deng J S, Wang L, et al. Reagent types and action mechanisms in ilmenite flotation: a review [J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2022, 29(9): 1656-1669.
- [73] Eskinlou A, Huang Q Q, Foucaud Y, et al. Effect of Al³⁺ and Mg²⁺ on the flotation of fluorapatite using fatty- and hydroxamic-acid collectors—A multiscale investigation [J]. *Applied Surface Science*, 2022, 572: 151499.
- [74] El-Mofty S E D, El-Midany A. Calcite flotation in potassium oleate/potassium dihydrogen phosphate system [J]. *Journal of Surfactants and Detergents*, 2015, 18(5): 905-911.
- [75] Liu X, Ruan Y Y, Li C X, et al. Effect and mechanism of phosphoric acid in the apatite/dolomite flotation system [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2017, 167: 95-102.
- [76] Cao Q, Zou H, Chen X, et al. Interaction of sulfuric acid with dolomite(104) surface and its impact on the adsorption of oleate anion: a DFT study [J]. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2020, 56(1): 34-42.
- [77] Cao Q B, Luo B, Wen S, et al. Influence of synergistic effect between dodecylamine and sodium oleate on improving the hydrophobicity of fluorapatite [J]. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2016, 53: 42-55.

(责任编辑:陈骏)