



辛基羟肟酸与硅酸钠对氟碳铈矿和萤石的浮选效果及量化计算

王 鹏¹, 曹永丹^{1,2,3,4}, 王介良^{1,2,3,4}, 张艳清⁵, 曹 钊^{1,2,4}

(1. 内蒙古科技大学 矿业与煤炭学院, 包头 014010;

2. 矿物加工科学与技术国家重点实验室, 北京 100160;

3. 内蒙古自治区白云鄂博矿多金属资源综合利用重点实验室, 包头 014010;

4. 白云鄂博共生矿资源高效综合利用省部共建协同创新中心, 包头 014010;

5. 包钢集团宝山矿业公司, 包头 014010)

摘 要: 基于密度泛函理论采用量子化学(DFT/B3LYP)计算, 分析了捕收剂辛基羟肟酸(OHA)、抑制剂硅酸钠(SS)与氟碳铈矿、萤石矿物表面暴露金属离子 $M(Ce^{3+}, Ca^{2+})$ 水解组分的作用机理, 并通过浮选试验进行验证。结果表明: OHA与 $Ce(OH)_2^+$ 反应生成的 $Ce(OHA)_3$ 络合物结构稳定性最强, SS与 Ca^{2+} 反应生成的 $Ca(SS)_2$ 络合物结构稳定性最弱。硅酸钠SS优先与萤石表面的 Ca^{2+} 发生反应, OHA优先与氟碳铈矿表面 $Ce(OH)_2^+$ 发生反应。在氟碳铈矿和萤石浮选体系中, 辛基羟肟酸对氟碳铈矿捕收能力强于萤石, 硅酸钠对萤石抑制能力强于氟碳铈矿。

关键词: 辛基羟肟酸; 硅酸钠; 量化计算; 氟碳铈矿; 萤石; 浮选

文章编号: 1004-0609(2022)-12-3853-09

中图分类号: TD923

文献标志码: A

引文格式: 王 鹏, 曹永丹, 王介良, 等. 辛基羟肟酸与硅酸钠对氟碳铈矿和萤石的浮选效果及量化计算[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(12): 3853–3861. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.202x-42588

WANG Peng, CAO Yong-dan, WANG Jie-liang, et al. Flotation effect and quantum chemical calculation of octyl hydroxamic acid and sodium silicate on bastnaesite and fluorite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(12): 3853–3861. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.202x-42588

稀土作为极其重要的战略金属资源, 已广泛应用于高科技领域, 现阶段进行大规模开采的稀土矿物有氟碳铈矿、独居石和磷钇矿, 其中氟碳铈矿作为稀土开发的主要矿产资源^[1]。内蒙古白云鄂博和四川凉山等地稀土矿均是以萤石为主要脉石矿物的氟碳铈矿(独居石)型稀土矿, 其浮选作业常使用硅酸钠为抑制剂, 硅酸钠不仅对矿浆有良好的分散效果, 而且还可以改善泡沫发黏的现象, 有利于提高

精矿品位^[2]。氟碳铈矿和萤石等脉石矿物均具有较好的可浮性, 是导致其浮选分离困难的主要原因。目前, 通过抑制剂^[3-4]和捕收剂^[5-6]等浮选药剂调控氟碳铈矿和萤石的浮选分离是主要的研究方向。

因此, 研究稀土矿物与萤石等脉石矿物浮选分离的选择性抑制剂对于提高稀土精矿品位变得尤为重要。氟碳铈矿与萤石等脉石矿物分离最常用的无机抑制剂是硅酸钠、氟硅酸钠以及六偏磷酸钠等。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51764045); 矿物加工科学与技术国家重点实验室开放基金资助项目(BGRIMM-KJSKL-2020-23); 内蒙古自然科学基金资助项目(2019MS05039); 内蒙古自然科学基金资助项目(2020LH05027)

收稿日期: 2021-10-17; **修订日期:** 2021-12-13

通信作者: 曹永丹, 副教授, 博士; 电话: 18747235883; E-mail: cyd1103@126.com

林一明等^[7]以 H2O5 为捕收剂、硅酸钠为抑制剂,通过人工混合矿物提升精矿品位 1.71%,证明了硅酸钠对萤石具有显著的抑制作用。宁江峰等^[8-9]将金属离子与硅酸钠进行组合,表明 Zn^{2+} 和 Fe^{3+} 与硅酸钠在溶液中生成的 SS-M 聚合物可以选择性吸附在方解石表面,影响捕收剂的吸附效果,从而达到萤石和方解石的分离。

近些年,随着微观机理的不断研究与探索,基于密度泛函理论的量子化学计算在反应机理、吸附行为等方面得到了充分利用^[10-11]。史新章等^[12]通过密度泛函理论解释了独居石的表面性质并得出辛基羟膦酸在独居石(100)表面上是以单核双配位构型进行吸附。ZHAO 等^[13]采用密度泛函理论研究了不同硫化矿物与水的吸附性质及可浮性强弱。由此可见,通过量子化学计算的手段是完全可以从小观层面解释在矿物浮选中的不同现象。

本论文尝试采用密度泛函理论研究辛基羟膦酸(OHA)和硅酸钠(SS, 水玻璃的主要组分)与氟碳铈矿、萤石矿物表面暴露金属离子的作用机制,并通过浮选试验验证计算结果。

1 实验

1.1 材料和试剂

试验所用氟碳铈矿和萤石矿分别取自四川牦牛坪稀土矿和江西赣州。氟碳铈矿经人工挑选、重选-磁选反复除杂,然后用陶瓷球磨机磨至粒径在 $-74\text{ }\mu\text{m}$ 以下,选取粒级为 $-74+38\text{ }\mu\text{m}$ 的矿样进行浮选试验。萤石矿经破碎、研磨和筛分,得到粒度 $-74\text{ }\mu\text{m}$ 的矿样。氟碳铈矿和萤石的纯度均在 98% 以上,条件满足纯矿物试验标准。

试验所用辛基羟膦酸(OHA)和硅酸钠(SS)均为分析纯,购自阿拉丁试剂(上海)有限公司,配制一定浓度的 NaOH 和 HCl 作为 pH 调整剂,试验用水为去离子水(电阻率 $18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$)。

1.2 试验方法

1.2.1 量子化学计算

本文所有计算分析均通过 Gaussian 09 软件进行^[14]。考虑到计算中存在的电子效应,选用 DFT/B3LYP 计算方法^[15]。同时,由于过渡金属原子的相

对论效应及电子效应显著的影响,对 C、N、O、H、Ca 原子均采用基组 6-31+G(d)^[16],Ce 原子采用基组 SDD^[17]。在计算加入溶剂化效应的前提下,所得结果经过相同计算水平的振动分析后,确认是势能面上的能量极小点(无虚频)。通过 Mulliken 电荷分析、结合能以及前线分子轨道信息等描述螯合物的反应活性^[18]。

1.2.2 浮选试验

氟碳铈矿和萤石矿物浮选在 XFGCII-35 型试验室用充气挂槽浮选机中进行,叶轮转速为 1992 r/min,浮选温度为室温;每次称取 2.00 g 矿样加入到 40 mL 浮选槽中,加 30 mL 去离子水,采用 HCL 或 NaOH 调整到指定 pH 值,依次加入一定浓度的 OHA 和 SS,加药后调浆时间 2 min,浮选前将矿浆调整到指定 pH 值,然后浮选刮泡 4 min,对泡沫产品和槽内产品分别过滤、干燥,称量质量,计算浮选回收率。

2 结果与讨论

2.1 OHA 与 SS 对金属离子作用的量子化学计算

在矿物(氟碳铈矿、萤石)浮选过程中,Ca、Ce 离子除了部分存在于溶液中,剩余的大都固定在矿物表面,其空位轨道可以与浮选药剂的非键电子通过轨道相互作用形成配位键。下文针对 OHA、SS 与 Ca、Ce 离子反应活性的研究,有助于探究 OHA、SS 对氟碳铈矿和萤石反应后所得生成物的结构信息。

由于实际浮选环境为碱性条件,金属离子大部分以水解形式(Ca^{2+} 、 $\text{Ce}(\text{OH})_3^+$)存在,经过与 OHA 和 SS 反应后,生成物以稳定的 $\text{Ce}(\text{OHA})_3$ 、 $\text{Ca}(\text{OHA})_2$ 、 $\text{Ce}_3\text{SiO}(\text{OH})_3$ 及 $\text{Ca}_2\text{SiO}(\text{OH})_3$ 为主。因此,下文选择以上结构进行计算。

2.1.1 电荷布局

通过结构优化,OHA、SS 阴离子与 Ca、Ce 金属离子作用形成的配合物几何结构如图 1 所示。

药剂与金属离子的结合能力由 Mulliken 电荷转移、计算的结合能以及分子轨道信息表示^[16]。OHA 中羟膦基的 O 原子、SS 参与成键的 O 原子与金属离子配位前后的净电荷如下表 1 和 2 所示。

从表 1 和 2 可以看出,由于电子的转移,配合

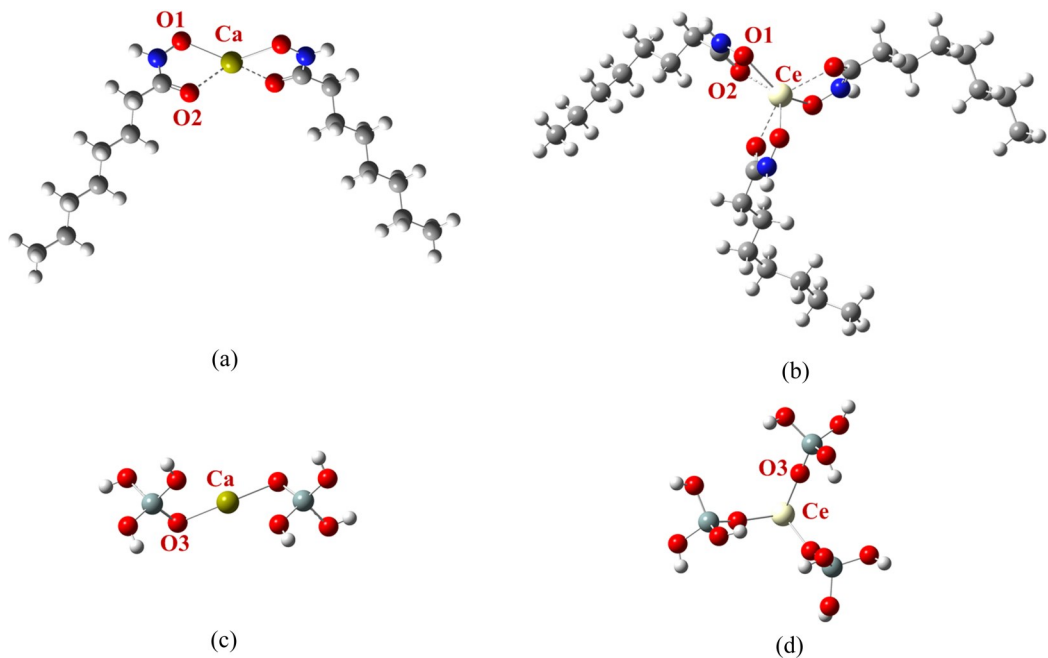


图1 OHA-M与SS-M (M=Ca, Ce) 的优化结构

Fig. 1 Optimized structures of OHA-M and SS-M (M=Ca, Ce): (a) OHA-Ca; (b) OHA-Ce; (c) SS-Ca; (d) SS-Ce

表1 配合物OHA-M Mulliken 电荷分析的部分结果

Complex	O1		O2		Ca ²⁺ , Ce ³⁺	
	Before reaction	After reaction	Before reaction	After reaction	Before reaction	After reaction
OHA-Ca	-0.612	-0.525	-0.746	-0.684	2.000	1.668
OHA-Ce	-0.612	-0.504	-0.746	-0.619	3.000	2.002

Unit: a.u.

表2 配合物SS-M Mulliken 电荷分析的部分结果

Complex	O3		Ca ²⁺ , Ce ³⁺	
	Before reaction	After reaction	Before reaction	After reaction
SS-Ca	-1.168	-1.115	2.000	1.680
SS-Ce	-1.168	-1.018	3.000	2.018

Unit: a.u.

物O原子上的电荷值在与金属离子结合后不同程度增大,相应地,金属离子所带电荷值有所减小。O原子整体上电荷的变化量由大到小的排列为:OHA-Ce(0.235)>SS-Ce(0.150)>OHA-Ca (0.149)>SS-Ca(0.053)。同时,金属离子带电量的减少顺序与之相匹配,OHA-Ce配合物中Ce离子的电荷减少量最大,为0.998 a.u。因此,得出OHA、SS与金属离子的结合能力由强到弱为:OHA-Ce>

SS-Ce>OHA-Ca>SS-Ca。

2.1.2 结合能

结合能的大小不仅可用于表征捕收剂与矿物表面金属离子的作用强弱,同样可以展现结合产物的稳定性^[19],计算的结合能如表3所示。

药剂与金属离子的结合能根据方程式 $E_B=E_S-(E_M+E_{COL})$ 计算,其中: E_B 是结合能; E_S 是药剂与金属离子反应模型的系统能量; E_M 和 E_{COL} 分别是

表3 OHA-M与SS-M的结合能

Table 3 Binding energy of OHA-M and SS-M

Ion and complex	Total energy/ a.u.	Interaction energy/ (kJ·mol ⁻¹)
Ca ²⁺	-677.4262	
Ce ³⁺	-473.4871	
OHA ⁻	-519.8104	
SS ⁻	-592.5378	
OHA-Ce	-2034.4749	-4086.8181
OHA-Ca	-1717.1379	-238.7501
SS-Ce	-2252.6276	-4009.5331
SS-Ca	-1862.5644	-164.6309

金属离子和药剂阴离子的能量。从表3中可以看出,其结合能值均为负值,即四种结构均可以自发反应而存在。然而,结合能力的强弱有所差别,结合能的绝对值符合以下顺序:OHA-Ce>SS-Ce>OHA-Ca>SS-Ca。因此,OHA-Ce结合后的结构稳定性较强,SS-Ca则相对较弱。

2.1.3 前线分子轨道

分子轨道理论^[20-21]认为电子是离域于整个分子系统并且占据着由所有原子轨道组成的简并轨道。在这些轨道中,电子占据的最高能量轨道(HOMO)和未被电子占据的最低能量轨道(LUMO)统称为前

线轨道,它决定了分子整体的反应活性。

经DFT计算,OHA-M与SS-M的HOMO、LUMO和能隙参数如图2所示。OHA-Ce的HOMO能量最高(-5.20 eV),具有更强的失电子能力,展现出更加活跃的反应活性。HOMO能量与电离势直接相关,而LUMO与电子亲和力直接相关,HOMO与LUMO之间的能隙增大,配体和金属离子之间发生反应的活化能也随之增大^[22]。配合物OHA-Ce能隙为4.77 eV,相对其他三种结构能隙最小,反应活化能最小,最容易发生电子跃迁现象。结果表明,金属离子Ca与配体SS反应活性最弱,金属离子Ce与配体OHA反应活性最强,此结论与电荷变化和结合能分析相一致。

配合物OHA-M与SS-M的前线分子轨道如图3所示。轨道形状反映了最高占据轨道上电子在各原子上的分布情况,图中的红色和绿色分别表示电子相反的自旋方向,而阴影的大小则反映电子在该区域出现的几率密度^[23],阴影面积越大表示电子在该区域出现的几率越大,反之越小。

由图3可以看出,在配合物OHA-Ce与SS-Ce的HOMO轨道中,其富电子区域相似,电子密度较大,Ce原子对HOMO贡献最大。而配合物OHA-Ca与SS-Ca的HOMO轨道中,Ca原子周围的O原子则具有较大的贡献,这与O具有较大电负性

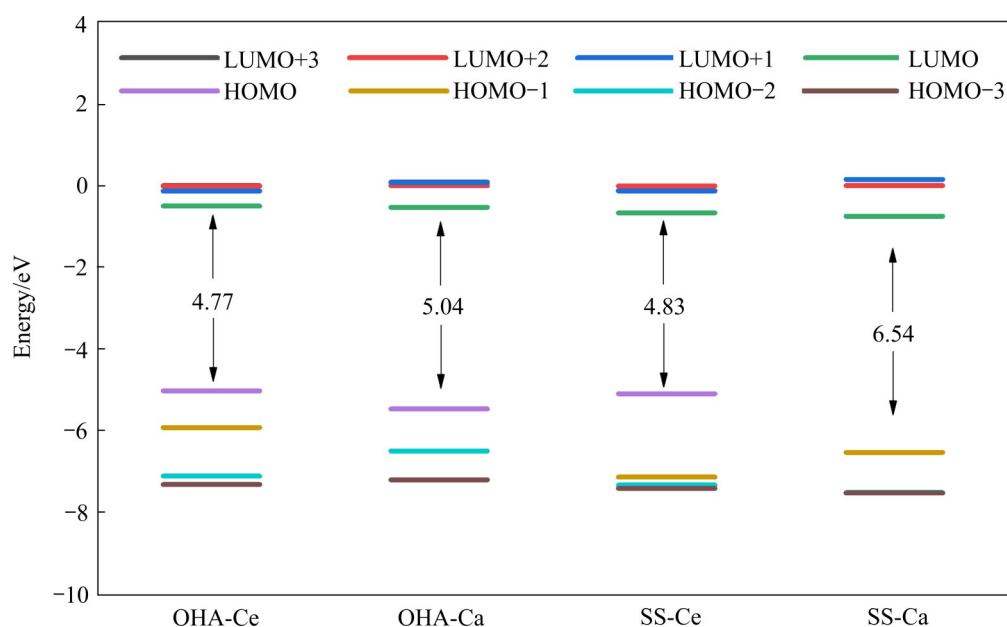


图2 OHA-M与SS-M的HOMO、LUMO和能隙参数

Fig. 2 Calculated HOMO, LUMO and energy gap parameters for OHA-M and SS-M

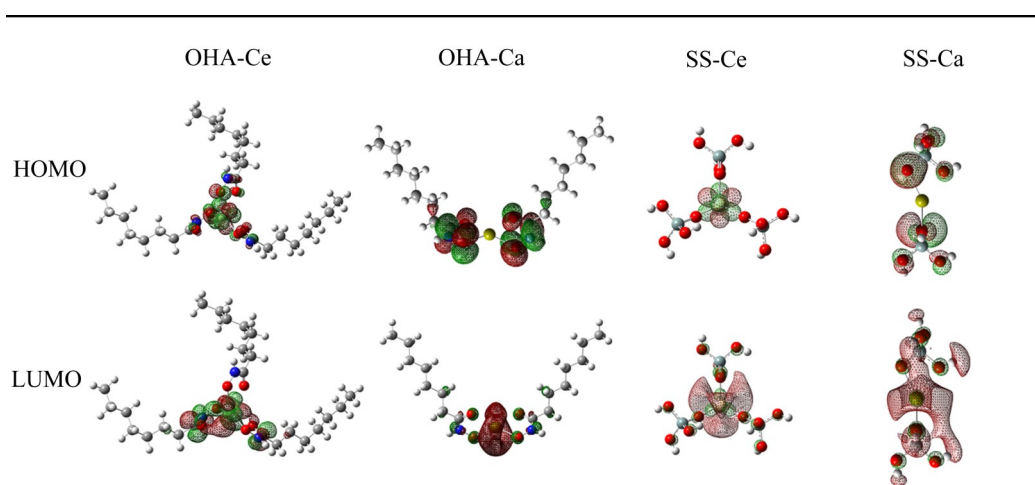


图3 配合物OHA-M与SS-M的分子轨道形状

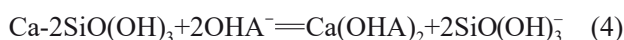
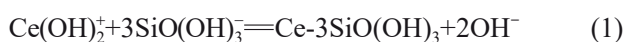
Fig. 3 Molecular orbital shapes of complex OHA-M and SS-M

相关。LUMO轨道形状则与之相一致。另外,在分子轨道附近的原子上也出现有轨道电子的分布,这是由配位原子的共轭效应导致电子离域所造成。

2.2 吉布斯自由能分析

吉布斯自由能变可以反映药剂与矿物表面离子反应进行趋势的自发性,进一步验证体系反应过程的可行性。

参考Ca、Ce离子在pH为9.5时的水解组分信息,在计算吉布斯自由能变时引入 Ca^{2+} 、 $\text{Ce}(\text{OH})_2^+$ 作为反应物。硅酸钠与金属离子反应方程式如式(1)和(2)所示,当加入OHA参与反应时,方程式如式(3)和(4)所示。(根据本次计算使用基组的拟合经验,计算吉布斯自由能时加入校正因子 $\text{scale}=0.9829^{[24]}$ 。



参与反应过程的吉布斯自由能变计算公式如式(5)所示。

$$\Delta G = G_{\text{product1}} + G_{\text{product2}} - G_{\text{reactant1}} - G_{\text{reactant2}} \quad (5)$$

通过DFT/B3LYP方法对上述反应体系的所有能量值进行计算,结果如图4所示。

由图4可知,式(1)至式(4)反应的吉布斯自由能变均为负值,说明了四种反应均可以自发进行。由

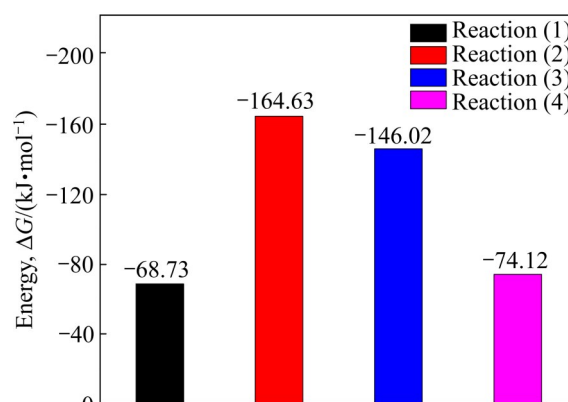


图4 反应式的吉布斯自由能变

Fig. 4 Gibbs free energy change of reactions equation

式(1)和(2)反应式能量计算可知, $\Delta G(2) = -164.6309 \text{ kJ/mol} < \Delta G(1) = -68.7329 \text{ kJ/mol}$, 说明反应(2)自发性更强、程度更剧烈,反应优先级别高。这表明在氟碳铈矿和萤石浮选体系中加入SS,SS组分优先与萤石表面的 Ca^{2+} 反应生成亲水性 $\text{Ca}-2\text{SiO}(\text{OH})_3$,而后才与氟碳铈矿表面的 $\text{Ce}(\text{OH})_2^+$ 反应,即在浮选中硅酸钠优先在萤石表面发生吸附。由式(3)和(4)反应式能量计算可知, $\Delta G(3) = -146.0180 \text{ kJ/mol} < \Delta G(4) = -74.1192 \text{ kJ/mol}$ 。这表明在氟碳铈矿和萤石浮选体系中,在少量SS存在的条件下,SS优先与萤石表面 Ca^{2+} 位点反应,生成 $\text{Ca}-2\text{SiO}(\text{OH})_3$,氟碳铈矿表面位点仍为 $\text{Ce}(\text{OH})_2^+$;继续加入OHA捕收剂,氟碳铈矿表面表露的 $\text{Ce}(\text{OH})_2^+$ 将优先与OHA反应生成 $\text{Ce}(\text{OHA})_3$ 吸附在氟碳铈矿表面,对氟碳铈

矿起到捕收作用。

综上所述,在 OHA 与 SS 对氟碳铈矿和萤石浮选反应体系中,SS 优先与萤石表面的 Ca^{2+} 发生反应,生成 Ca-2SiO(OH)_3 吸附在萤石表面,对萤石起到抑制作用;捕收剂 OHA 优先与氟碳铈矿表面的 Ce(OH)_2^+ 反应生成 Ce(OHA)_3 沉淀在氟碳铈矿表面起到捕收作用,从而实现氟碳铈矿浮选过程中对萤石的抑制。

2.3 浮选试验

理论计算结果表明,OHA 在氟碳铈矿表面吸附更强,硅酸钠对萤石抑制作用更强。下面通过氟碳铈矿和萤石浮选试验对这一结论进行验证。

在不同 pH 值条件下,氟碳铈矿和萤石单矿物的浮选回收率结果如图 5 所示,试验条件为固定捕收剂 OHA 浓度为 $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 。由图 5 可知,试验范围内,氟碳铈矿浮选回收率均高于萤石,同时,随着 pH 值的增大,氟碳铈矿和萤石的回收率呈现先增高后降低的趋势,且 $\text{pH}=9.5$ 时,氟碳铈矿浮选回收率达到最高值。

OHA 用量与 SS 用量对氟碳铈矿和萤石矿浮选回收率的影响如图 6 和 7 所示,试验条件为固定 $\text{pH}=9.5$ 、OHA 浓度为 $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 。由图 6 可看出,随着 OHA 用量的增大,浮选精矿中氟碳铈矿与萤石矿回收率先逐渐增大后趋于稳定,总体上氟碳铈矿的回收率均高于萤石矿,表明 OHA 在氟碳铈矿表面的吸附能力更强。由图 7 可看出,随着 SS

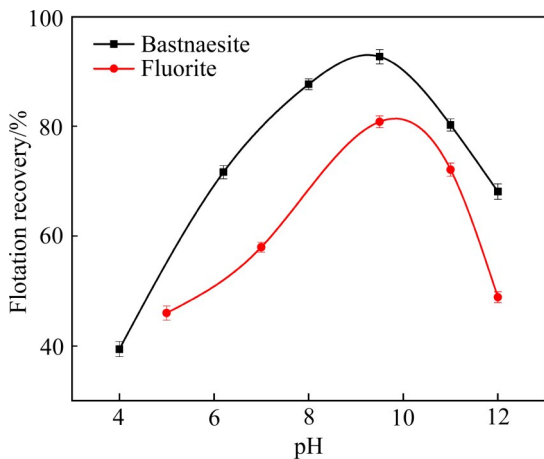


图5 矿浆 pH 值对氟碳铈矿和萤石回收率的影响

Fig. 5 Effect of pulp pH on recovery of bastnaesite and fluorite ($c(\text{OHA})=1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$)

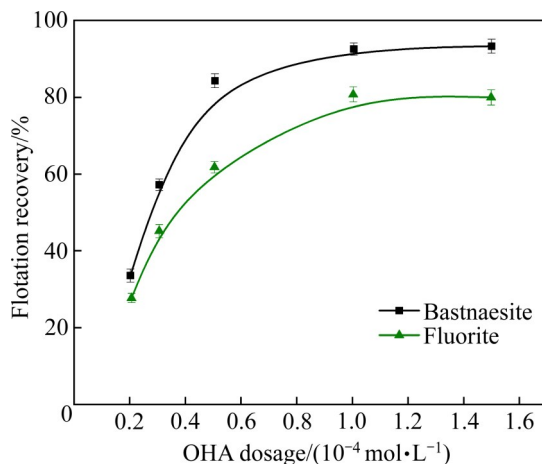


图6 OHA 用量对氟碳铈矿和萤石浮选回收率的影响

Fig. 6 Effect of OHA dosage on flotation recovery of bastnaesite and fluorite ($c(\text{OHA})=1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$)

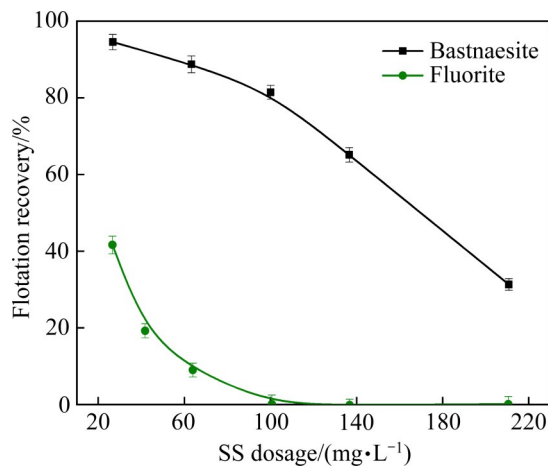


图7 SS 用量对氟碳铈矿和萤石浮选回收率的影响

Fig. 7 Effect of SS dosage on flotation recovery of bastnaesite and fluorite ($\text{pH}=9.5$)

用量的增大,萤石受到强烈抑制而不浮,氟碳铈矿受到的抑制作用较弱。当 SS 用量到 105 mg/L 时,萤石完全不浮,氟碳铈矿浮选回收率为 81.63% ,表明硅酸钠在萤石矿表面的吸附能力更强。OHA 和 SS 共同存在时,SS 对萤石的抑制作用更强,OHA 对氟碳铈矿的捕收作用更强,这与量化计算结果相一致。

3 结论

1) 量子化学计算结果表明,OHA 与 Ce(OH)_2^+ 反应生成的 Ce(OHA)_3 络合物结构稳定性最强,SS 与

Ca^{2+} 反应生成的 $\text{Ca}(\text{SS})_2$ 络合物结构稳定性最弱。吉布斯自由能分析表明,在氟碳铈矿和萤石浮选体系中加入少量SS后,SS组分优先与萤石表面的 Ca^{2+} 反应生成亲水性 $\text{Ca}\cdot 2\text{SiO}(\text{OH})_3$,不与氟碳铈矿表面的 $\text{Ce}(\text{OH})_2^+$ 发生反应,即在浮选中SS优先在萤石表面发生吸附;继续加入OHA捕收剂后,相较于萤石表面的 $\text{Ca}\cdot 2\text{SiO}(\text{OH})_3$,氟碳铈矿表面表露的 $\text{Ce}(\text{OH})_2^+$ 将优先与加入的OHA反应生成 $\text{Ce}(\text{OHA})_3$,吸附在氟碳铈矿表面起到捕收作用。

2) 浮选结果表明,捕收剂OHA对氟碳铈矿捕收能力强于萤石,是氟碳铈矿浮选的有效捕收剂;硅酸钠SS对萤石抑制作用强于氟碳铈矿,可实现氟碳铈矿浮选过程中对萤石的抑制,这与量化计算结果相一致。

REFERENCES

- [1] JORDENS A, CHENG Y P, WATERS K E. A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals[J]. *Minerals Engineering*, 2013, 41(1): 97–114.
- [2] TOHRY A, DEGHANI A. Effect of sodium silicate on the reverse anionic flotation of a siliceous-phosphorus iron ore[J]. *Separation and Purification Technology*, 2016, 164: 28–33.
- [3] 贾利攀, 车小奎, 郑 其, 等. 3种捕收剂对氟碳铈矿的浮选性能研究[J]. *金属矿山*, 2011(7): 106–109.
JIA Li-pan, CHE Xiao-kui, ZHENG Qi, et al. Floatation study of three kinds of collectors towards bastnaesite[J]. *Metal Mine*, 2011 (7): 106–109.
- [4] 王成行, 时 晗, 邱显扬, 等. 微细粒氟碳铈矿与重晶石浮选行为差异研究[J]. *中国稀土学报*, 2020, 38(6): 816–822.
WANG Cheng-hang, SHI Han, QIU Xian-yang, et al. Difference in flotation behavior between fine-grained bastnaesite and barite[J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 2020, 38(6): 816–822.
- [5] 王浩林. 新型羟肟酸捕收剂制备及其对氟碳铈矿浮选特性与机理研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2018.
WANG Hao-lin. Preparation of hydroxamic acid collectors and their flotation characteristics and mechanism for bastnaesite[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2018.
- [6] 姚志明, 宋传兵, 张 齐. 从白云鄂博尾矿中浮选回收稀土[J]. *金属矿山*, 2014(9): 39–42.
YAO Zhi-ming, SONG Chuan-bing, ZHANG Qi. Rare earth recovery from Bayan Obo tailings by flotation[J]. *Metal Mine*, 2014 (9): 39–42.
- [7] 林一明, 王维清, 蒋 颖, 等. 硅酸钠对氟碳铈矿和萤石的抑制机理研究[J]. *稀土*, 2020, 41(3): 78–85.
LIN Yi-ming, WANG Wei-qing, JIANG Ying, et al. The depression mechanism of sodium silicate on bastnaesite and fluorite flotation[J]. *Chinese Rare Earths*, 2020, 41(3): 78–85.
- [8] 宁江峰, 李茂林, 崔 瑞, 等. $\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 与硅酸钠组合抑制剂对萤石、方解石浮选分离的影响[J]. *矿产综合利用*, 2020(6): 186–192.
NING Jiang-feng, LI Mao-lin, CUI Rui, et al. Effect of $\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and sodium silicate as combination inhibitors on flotation separation of fluorite and calcite[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(6): 186–192.
- [9] 宁江峰, 李茂林, 崔 瑞, 等. Fe^{3+} 与硅酸钠组合抑制剂对萤石和方解石浮选分离的影响[J]. *矿产保护与利用*, 2020, 40(6): 64–70.
NING Jiang-feng, LI Mao-lin, CUI Rui, et al. Effect of Fe^{3+} and sodium silicate as combination inhibitors on flotation separation of fluorite and calcite[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2020, 40(6): 64–70.
- [10] 程 敢, 李玉龙, 张梦妮, 等. $\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{O}_2$ 及 H_2O 分子在褐煤中的吸附行为模拟[J]. *煤炭学报*, 2021, 46(S2): 960–969.
CHENG Gan, LI Yu-long, ZHANG Meng-ni, et al. Simulation of the adsorption behavior of $\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{O}_2$ and H_2O molecules in lignite[J]. *Journal of China Coal Society*, 2021, 46(S2): 960–969.
- [11] WANG Z J, XU L H, WU H Q, et al. Adsorption of octanohydroxamic acid at fluorite surface in presence of calcite species[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2021, 31(12): 3891–3904.
- [12] 史新章, 王介良, 曹 钊. 独居石电子结构和辛基羟肟酸在其(100)面的吸附机理[J]. *中国有色金属学报*, 2021, 31(8): 2238–2246.
SHI Xin-zhang, WANG Jie-liang, CAO Zhao. Electronic structure of monazite and adsorption mechanism of octyl hydroxamic acid on its (100) plane[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2021, 31(8): 2238–2246.
- [13] ZHAO C H, CHEN J H, WU B Z, et al. Density functional theory study on natural hydrophobicity of sulfide surfaces[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2014, 24(2): 491–498.

- [14] REMYA K, SURESH C H. Which density functional is close to CCSD accuracy to describe geometry and interaction energy of small non-covalent dimers? A benchmark study using Gaussian09[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2013, 34(15): 1341–1353.
- [15] RAGHAVACHARI B K, STEFANOV B B, CURTISS L A. Accurate density functional thermochemistry for larger molecules[J]. *Molecular Physics*, 1997, 91(3): 555–560.
- [16] ZHAO G, WANG S, ZHONG H. Study on the activation of scheelite and wolframite by lead nitrate[J]. *Minerals*, 2015, 5(2): 247–258.
- [17] 杨宏梅, 杨作银, 王芳, 等. 磷桥联双金属配合物结构优化的量子化学方法研究[J]. *北京化工大学学报(自然科学版)*, 2006, 33(1): 82–85, 89.
YANG Hong-mei, YANG Zuo-ying, WANG Fang, et al. Geometry optimizations of bimetallic phosphido-bridged complex $\text{CpW}(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-PPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})_3$ and $\text{CpW}(\text{CO})_3(\mu\text{-PPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})_4$ by quantum chemistry method[J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology(Natural Science Edition)*, 2006, 33(1): 82–85, 89.
- [18] 周灵初, 张一敏. 十二烷基磺酸钠捕收红柱石作用机理研究[J]. *金属矿山*, 2010(6): 85–89, 104.
ZHOU Ling-chu, ZHANG Yi-min. Collecting mechanism study on using sodium dodecyl sulfanate to float andalusite[J]. *Metal Mine*, 2010(6): 85–89, 104.
- [19] DENG J S, LEI Y H, WEN S M, et al. Modeling interactions between ethyl xanthate and Cu/Fe ions using DFT/B3LYP approach[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2015, 140: 43–49.
- [20] 孙伟, 杨帆, 胡岳华, 等. 前线轨道在黄铜矿捕收剂开发中的应用[J]. *中国有色金属学报*, 2009, 19(8): 1524–1532.
SUN Wei, YANG Fan, HU Yue-hua, et al. Application of frontier orbital in developing new collectors of chalcopyrite[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2009, 19(8): 1524–1532.
- [21] FUKUI K, KOGA N, FUJIMOTO H. Interaction frontier orbitals[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1981, 103(1): 196–197.
- [22] WU H, WU Q Y, WANG C Z. Theoretical insights into the separation of Am(III) over Eu(III) with PhenBHPPA[J]. *Dalton Transactions (Cambridge, England: 2003)*, 2015, 44(38): 16737–16745.
- [23] LI M Y, WEI D Z, SHEN Y B, et al. Selective depression effect in flotation separation of copper-molybdenum sulfides using 2,3-disulfanylbutedioic acid[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2015, 25(9): 3126–3132.
- [24] MERRICK J P, MORAN D M, RADOM L. An evaluation of harmonic vibrational frequency scale factors[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2007, 111(45): 11683–11700.

Flotation effect and quantum chemical calculation of octyl hydroxamic acid and sodium silicate on bastnaesite and fluorite

WANG Peng¹, CAO Yong-dan^{1, 2, 3, 4}, WANG Jie-liang^{1, 2, 3, 4}, ZHANG Yan-qing⁵, CAO Zhao^{1, 2, 4}

(1. School of Mining and Coal Engineering, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China;

2. State Key Laboratory of Mineral Processing, Beijing 100160, China;

3. Key Laboratory of Integrated Exploitation of Bayan Obo Multi-Metal Resources, Baotou 014010, China;

4. Collaborative Innovation Center of Integrated Exploitation of Bayan Obo Multi-Metal Resources, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China;

5. Baoshan Mining Company, Baotou Steel Group, Baotou 014010, China)

Abstract: The mechanism of the interaction between the collector octyl hydroxamic acid (OHA)/inhibitor sodium silicate (SS) and the hydrolyzed components of metal ion M (Ce^{3+} , Ca^{2+}) exposed on the surface of bastnaesite/fluorite was analyzed using density functional theory and quantum chemistry (DFT/B3LYP) calculation, and verified by flotation test. The results show that the $\text{Ce}(\text{OHA})_3$ complex formed by the reaction of OHA and $\text{Ce}(\text{OH})_2^+$ has the strongest structural stability, and the $\text{Ca}(\text{SS})_2$ complex formed by the reaction of SS and Ca^{2+} has the weakest structural stability. Sodium silicate SS preferentially reacts with Ca^{2+} on fluorite surface, while OHA preferentially reacts with $\text{Ce}(\text{OH})_2^+$ on bastnaesite surface. During the flotation system of bastnaesite and fluorite, octyl hydroxamic acid OHA has a stronger collecting capacity for bastnaesite than for fluorite, and sodium silicate SS has a stronger inhibition capacity for fluorite than for bastnaesite.

Key words: octyl hydroxamic acid; sodium silicate; quantum chemistry calculation; bastnaesite; fluorite; flotation

Foundation item: Project(51764045) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (BGRIMM-KJSKL-2020-23) supported by the Open Foundation of State Key Laboratory of Mineral Processing, China; Project(2019MS05039) supported by the Inner Mongolia Natural Science Foundation, China; Project(2020LH05027) supported by the Inner Mongolia Natural Science Foundation, China

Received date: 2021-10-17; **Accepted date:** 2021-12-13

Corresponding author: CAO Yong-dan; Tel: +86-18747325883; E-mail: cyd1103@126.com

(编辑 何学锋)