矿物加工工程

海藻酸钠强化油酸钠浮选分离白钨矿与方解石的第一 性原理研究

王森,梁栋,卜显忠,宛鹤,薛季玮,张崇辉,宋学文

西安建筑科技大学资源工程学院,陕西西安710055

中图分类号:TD923;TD91 文献标识码:A 文章编号:1001-0076(2023)06-0079-07 DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2023.06.009

摘要 白钨矿与方解石的浮选分离一直是研究热点。考察了油酸钠体系下海藻酸钠对白钨矿与方解石浮选分离的影响,采用 密度泛函理论,分别建立水-矿物、海藻酸钠-矿物、油酸钠-矿物三种吸附模型,比较了吸附能的差异。研究结果表明,加入海 藻酸钠作为抑制剂后,当油酸钠用量为 50 mg/L、海藻酸钠用量为 10 mg/L、矿浆 pH=9 时,白钨矿和方解石回收率分别为 83.20%、5.20%,分选效果良好。计算结果表明,在水体系中,海藻酸钠和矿物表面均发生吸附,但在方解石表面的吸附强于在 白钨矿表面的吸附,海藻酸钠作用后油酸钠在方解石表面的吸附能为 43.20 kJ/mol、在白钨矿表面的吸附能为-136.32 kJ/mol, 这说明海藻酸钠在油酸钠体系下能够选择性抑制方解石,而白钨矿不受影响,原子力显微镜(AFM)观察结果同时也证实了大量海藻酸钠吸附在方解石表面。研究结果可为白钨矿、方解石的浮选分离提供理论指导。

关键词 白钨矿;方解石;海藻酸钠;第一性原理;原子力显微镜

引 言

砂卡岩型白钨矿中方解石是主要脉石矿物,白钨 矿和方解石均为含钙矿物,其表面均含有 Ca^{*}活性位 点且活性相似,导致表面性质相近,其浮选分离一直 是研究热点,尤其是方解石抑制剂的研究受到广泛关 注^[13]。

方解石常用抑制剂有无机抑制剂和有机抑制剂, 常见的无机抑制剂有水玻璃、六偏磷酸钠等,其中最 常用的是水玻璃。水玻璃对方解石有很好的选择性 抑制作用^[4],但水玻璃模数、用量和矿浆 pH 值对白钨 矿浮选指标有很大的影响^[5],有学者将水玻璃进行酸 化^[6]、加入金属离子改性等处理^[7],改性后虽表现出了 良好的抑制效果,但水玻璃的选择性仍然不足^[8]。有 机抑制剂包括小分子有机抑制剂和大分子有机抑制 剂,小分子抑制剂有草酸、柠檬酸、酒石酸、苹果酸、 乳酸等,大分子有机抑制剂有腐殖酸钠、CMC、单宁、 聚丙烯酸钠、聚丙烯酰胺等^[9],大分子有机抑制剂能够 很好地抑制脉石矿物。海藻酸钠是一种大分子有机 抑制剂,钟春晖等人^[10]研究了海藻酸钠浮选分离磷灰 石和方解石,结果表明,海藻酸钠主要通过氢键和化 学键合共同作用在方解石表面,从而达到抑制效果, CHEN W等¹⁰⁰认为海藻酸钠中的官能团(-OH、 -COO⁻)与溶液中 Ca²⁺发生螯合作用,使矿物表面疏水 性降低,从而实现了白钨矿与方解石和萤石的分离, 冯博等人¹¹¹研究得出海藻酸钠在方解石表面的吸附 量远高于白钨矿,其主要通过与方解石表面的钙离子 发生化学反应,从而产生选择性抑制作用。目前,海 藻酸钠在方解石和白钨矿分离中的选择性作用机理 仍缺少系统而深入的研究。

密度泛函理论可以从原子或分子相互作用的角度研究矿物表面性质,对浮选药剂分子在矿物表面活性位点的吸附行为进行阐释,李宇浩等人^[12]采用密度泛函理论对乙黄药、丙黄药和丁黄药在白铅矿(001)表面的吸附进行模拟,研究表明,硫化后的白铅矿(001)表面与硫化前相比对黄药的吸附作用明显增强。 CASTEP 是一个基于密度泛函理论的量子力学程序, 其在计算时不采用经验参数,以求解薛定谔方程为出 发点,通过计算电子行为对结构及性质进行描述,计 算精度高。本文基于密度泛函理论的第一性原理计

收稿日期:2023-09-27

基金项目:陕西省重点研发计划国际合作项目-重点项目(2021KWZ-16)

作者简介:王森(1984一),男,副教授,硕士研究生导师,研究方向为选矿技术研究、矿业开发与秦岭生态保护,E-amil:wangsen@xauat.edu.cn。 通信作者: 卜显忠(1977一),男,教授,博士,博士研究生导师,E-mail:buxianzhong@xauat.edu.cn。

算,结合原子力显微镜表征分析,旨在探讨海藻酸钠 在白钨矿与方解石浮选分离中的作用机理。

1 实验原料与计算方法

1.1 实验原料

实验原料为白钨矿和方解石单矿物,其纯度均大 于 95%, 矿样经挑选、除杂、破碎后,采用研磨机磨至 74 μm 以下,取 37~74 μm 矿样作为实验用样。海藻酸 钠是从褐藻类的海带或马尾藻中提取碘和甘露醇之 后的副产物。实验用水为去离子水。

1.2 实验方法

浮选实验使用 RK/FD 型槽式浮选机,槽内容积为40 mL。每次实验称取 2.0 g 白钨矿或 2.0 g 方解石, 分别加入浮选槽,然后向浮选槽中加入 38 mL 蒸馏水, 转速调为 1 800 r/min,使用手动定时刮泡,每 30 s 刮泡 一次,总共刮 6 次,最后将精矿过滤、烘干、称重并计 算回收率。

1.3 模型与计算

白钨矿(111)面、方解石(104)面是表面能最小的 晶面,在所有晶面中也是最稳定的晶面^[13],其表面吸附 海藻酸钠抑制剂、油酸钠捕收剂的模型构建与计算采 用 Materials Studio 软件中的 CASTEP 模块进行,计算 中采用广义梯度近似(GGA)下的 PBE 梯度修正函数 作为交换相关泛函,2×2×2 的 Monkhorst-Pack k 点取 样密度,几何优化的收敛标准如下:原子间作用力误 差不超过0.005 eV/nm;原子最大位移误差不超过0.0002 Å(1 Å=0.1 nm);原子间内应力收敛精度为0.004 Ha/Å; 体系总能量变化误差不超过2.0×10° Ha; SCF 自洽场 收敛误差不超过2.0×10° Ha^[11]。计算采用全电子基组。

通过对比表1中白钨矿和方解石表面结构模型的表面能,确定矿物表面的结构模型,矿物表面最稳 定模型如图1所示,表面能计算如式(1)所示:

$$E_{\rm sur} = \frac{E_{\rm slab} - \left(\frac{N_{\rm slab}}{N_{\rm bulk}}\right) E_{\rm bulk}}{2A} \tag{1}$$

式中, *E*_{sur} 为表面能(J/m²), *E*_{slab} 和 *E*_{bulk} 分别为表面结构 和单胞的总能量(eV), *N*_{slab} 和 *N*_{bulk} 分别为表面结构和 单胞的总原子数^[14-15], *A* 是表面结构沿 Z 轴方向的面积, 2 表示表面结构沿 Z 轴方向有上下两个表面。

确定最稳定表面后,建立药剂与矿物的吸附模型, 选择最稳定的吸附模型进行计算,药剂在矿物表面的 吸附能计算如式(2)所示^[16]:

$$E_{\text{ads}} = E_{(\vec{v} \cdot \eta_+ \vec{3}\vec{n})} - E_{\vec{v} \cdot \eta_-} - E_{\vec{3}\vec{n}}$$
(2)

公式中, E_{ads} 为吸附能 (kJ/mol); E (前物+药剂)</sub> 为吸附后体



图 1 (a) 白钨矿(111) 表面模型; (b) 方解石(104) 表面模型 Fig. 1 (a) Surface model of scheelite (111); (b) surface model of calcite (104)

表 1 表面能计算结果

Tabl	e 1	l Ca	lculation	results	of	surface	energy
------	-----	------	-----------	---------	----	---------	--------

白钨矿表面层数	6	9	12	15	18
表面能/(kJ·mol ⁻¹)	0.733 2	0.745 5	0.745 8	0.747 6	0.7562
方解石表面层数	12	15	18	21	24
表面能/(kJ·mol ⁻¹)	0.423 5	0.4226	0.436 8	0.4396	0.4462

系的总能量 (kJ/mol); E_{sym} 为矿物表面的能量 (kJ/mol); E_{sym} 为药剂的能量 (kJ/mol), 吸附能越负, 说明药剂在 矿物表面的作用越强, 吸附过程越容易发生^[17]。

1.4 原子力显微镜检测

在室温 25 ℃ 的环境温度中,用原子力显微镜 (Bruker 的 Dimension Icon)检测海藻酸钠在白钨矿、 方解石表面的吸附情况,测试用的探针是硅探针 (Olympus 的 OMCL-AC240-TS),共振频率为 70 kHz, 弹簧常数 k 为 2 N/m,扫描范围为 5.0 μm×5.0 μm。实 验室取干净的白钨矿、方解石矿物,从裂隙面破碎并 磨平,从而获得干净的表面。样品在质量浓度为 10 mg/L 的海藻酸钠溶液中浸泡和搅拌,取出后用去离子水轻 轻冲洗,并在自然条件下通风干燥。

2 实验结果与讨论

2.1 海藻酸钠抑制剂用量对单矿物浮选行为的 影响

在油酸钠浓度为 50 mg/L、pH=9 的条件下,分别 研究了不同质量浓度的海藻酸钠对白钨矿、方解石可 浮性的影响,由图 2 可以看出,当海藻酸钠质量浓度 为 10 mg/L 时,对方解石抑制效果最佳,白钨矿和方解 石回收率分别为 83.20%、5.20%,说明油酸钠体系中 海藻酸钠是方解石的选择性抑制剂。



图 2 海藻酸钠用量对浮选回收率的影响 Fig. 2 Effect of sodium alginate concentration on flotation recovery

2.2 水体系中药剂与矿物表面的吸附模型与计算

2.2.1 水分子在白钨矿(111)表面、方解石 (104)表面的吸附

采用密度泛函理论计算了水分子在白钨矿(111) 表面、方解石(104)表面的吸附,最优吸附构型如图3 所示,由表2计算得到水分子在白钨矿、方解石吸附 能分别为-74.88 kJ/mol和-198.72 kJ/mol,说明水分子 在白钨矿和方解石表面均发生吸附,并且水分子在方 解石表面吸附作用更强。

2.2.2 海藻酸钠分子在白钨矿(111)表面、方 解石(104)表面的吸附

图 4 分别为海藻酸钠分子结构、海藻酸钠分子在



图 3 水分子在白钨矿 (a)、方解石(b)表面吸附后的模型 Fig. 3 Absorbed model of water molecules on the mineral surface scheelite (a) and calcite (b)

表 2 水分子在矿物表面的吸附能

 Table 2
 Adsorption energy of water molecules on mineral surface

矿物	$E_{(\text{surface+H2O})}/\text{eV}$	$E_{\rm surface}/{\rm eV}$	$E_{\rm H2O}/{\rm eV}$	$E_{\rm ads}/{\rm eV}$	$E_{\rm ads}/(\rm kJ\cdot mol^{-1})$
白钨矿	-96 589.82	-96 119.27	-469.77	-0.78	-74.88
方解石	-25 291.69	-24 819.82	-469.80	-2.07	-198.72

白钨矿(111)表面、方解石(104)表面的吸附模型,由表3计算得到海藻酸钠在白钨矿、方解石表面的吸附能分别为-336.00 kJ/mol和-702.72 kJ/mol,说明海藻酸钠分子在白钨矿和方解石表面均发生吸附,并且海藻酸钠分子在方解石表面的吸附强于海藻酸钠在白钨矿表面的吸附。

由于海藻酸钠和矿物是在水体系中发生吸附,吸 附前需要排开矿物表面的水化膜,所以海藻酸钠在水 溶液中与矿物表面吸附能力大小定义如式(3)所示:

$$E_{\rm ads} = E_{\rm a} - E_{\rm b} \tag{3}$$



图 4 海藻酸钠分子(a)在白钨矿(b)、方解石(c)表面吸附后的模型

Fig. 4 Adsorbed model of sodium alginate molecule on the mineral surface (a)sodium alginate (b) scheelite (c) calcite

表 3 海藻酸钠分子在矿物表面的吸附能

 Table 3
 Adsorption energy of sodium alginate molecules on mineral surface

矿物·	$E_{(\text{surface+SA})}/\text{eV}$	$E_{\rm surface}/{ m eV}$	$E_{\rm sa}/{ m eV}$	$E_{\rm ads}/{\rm eV}$	$E_{\rm ads}/({\rm kJ}\cdot{\rm mol}^{-1})$
白钨矿	-101 582.08	-96 119.27	-5 459.31	-3.5	-336.00
方解石	-30 284.64	-24 819.82	-5 457.50	-7.32	-702.72

 E_a 为海藻酸钠在矿物表面的吸附能 (kJ/mol); E_b 为水分子在矿物表面的吸附能 (kJ/mol), E_{ads} 越负 (kJ/mol),海藻酸钠在矿物表面的吸附越容易发生。

由计算结果(表 4)得出,水体系中海藻酸钠与白 钨矿、方解石的吸附能均为负值¹⁵,其绝对值大小顺 序为方解石>白钨矿。因此海藻酸钠对矿物抑制能力

表 4 水体系中海藻酸钠在矿物表面的吸附能 /(kJ·mol⁻¹) Table 4 Adsorption energy of sodium alginate on mineral surface (in water)

吸附方式	$E_{\rm b}$	吸附方式	$E_{\rm a}$	$E_{ m ads}$
白钨矿+水	-74.88	白钨矿+海藻酸钠	-336.00	-261.12
方解石+水	-198.72	方解石+海藻酸钠	-702.72	-504.00

大小顺序为方解石>白钨矿。

2.2.3 油酸钠分子在白钨矿(111)表面、方解 石(104)表面的吸附

图 5 为油酸钠分子结构、油酸钠分子分别在白钨 矿(111)表面、方解石(104)表面的吸附模型,由计算 结果(表 5)可以得出油酸钠分子和两种矿物均发生了 吸附,由(表 6)得出在水体系中油酸钠分子吸附在白 钨矿表面的吸附能为-397.44 kJ/mol、吸附在方解石表 面的吸附能为-460.80 kJ/mol。

由计算结果(表 7)得出,在海藻酸钠为抑制剂,油酸钠为捕收剂的药剂体系下,海藻酸钠、油酸钠与白钨矿、方解石表面的吸附能分别-136.32 kJ/mol、43.20 kJ/mol,表明海藻酸钠在方解石表面发生吸附,导致油酸钠无法吸附,而白钨矿表面海藻酸钠吸附较少,不影响油酸钠在其表面的吸附。海藻酸钠在白钨矿、方解石的吸附差异最终形成了两种矿物在油酸钠体系下的可浮性差异^[10]。



图 5 油酸钠分子(a)在白钨矿(b)、方解石(c)表面吸附后的模型

Fig. 5 Adsorbed model of sodium oleate molecule on the mineral surface: (a) sodium oleate; (b) scheelite; (c) calcite

2.2.4 海藻酸钠在矿物表面吸附模型的态密度 分析

为了进一步明确海藻酸钠在矿物表面的吸附机 理,研究了海藻酸钠在白钨矿(111)表面、方解石(104) 表面的电子性质。图 6 为海藻酸钠在白钨矿(111)表

表 5 油酸钠分子在矿物表面的吸附能

 Table 5
 Adsorption
 energy of sodium
 oleate
 molecule
 on

 mineral surface

矿物	$E_{(\text{surface+OA})}/\text{eV}$	$E_{\rm surface}/{ m eV}$	$E_{\rm OA}$ /eV	$E_{\rm ads}/{\rm eV}$	$E_{\rm ads}/(\rm kJ\cdot mol^{-1})$
白钨矿	-101 658.23	-96 119.27	-5 534.04	-4.92	-472.32
方解石	-30 378.73	-24 819.82	-5 552.04	-6.87	-659.52

表 6 水体系中油酸钠在矿物表面的吸附能 /(kJ·mol⁻¹) Table 6 Adsorption energy of sodium oleate on mineral surface (in water)

吸附方式	E _b	吸附方式	$E_{\rm a}$	$E_{ m ads}$
白钨矿+水	-74.88	白钨矿+油酸钠	-472.32	-397.44
方解石+水	-198.72	方解石+油酸钠	-659.52	-460.80

面、方解石(104)表面吸附前后原子的态密度变化(能量零点设在费米能级处(E_F))。在吸附前,白钨矿表面 Ca 3s轨道主要分布在-40.0~-37.2 eV 能量处,Ca 3p轨道主要分布在-15.0~-20.1 eV 能量处,为能级深处,说明该轨道较为稳定,在靠近 E_F 能级处,主要为Ca 3d轨道,说明Ca 3d轨道较为活跃,更容易参与反应。吸附后,Ca 3s、Ca 3p轨道均向能级更深处移动,反应活性减弱,Ca 3d轨道在-5.0~-0.2 eV 区域仅有微弱的杂化作用,对比海藻酸钠在白钨矿表面吸附后原子的态密度,表面基本没有杂化作用,说明海藻酸

表 7 海藻酸钠作用后油酸钠在矿物表面吸附能 /(kJ·mol⁻¹) Table 7 Adsorption energy of sodium oleate on mineral surface after the action of sodium alginate

吸附方式	$E_{\mathfrak{b}}$	吸附方式	$E_{\rm a}$	吸附方式	$E_{\rm ads}$
白钨矿+ 海藻酸钠	-261.12	白钨矿+ 油酸钠	-397.44	白钨矿+ 海藻酸钠+ 油酸钠	-136.32
方解石+ 海藻酸钠	-504.00	方解石+ 油酸钠	-460.80	方解石+ 海藻酸钠+ 油酸钠	43.20



图 6 海藻酸钠在矿物表面吸附前、后的态密度 Fig. 6 Density of states of sodium alginate on mineral surface

钠与白钨矿表面(111)吸附作用力较弱。在吸附前, 方解石表面 Ca 3s 轨道主要分布在-38.5~-37.0 eV 能 量处, Ca 3p 轨道主要分布在-23.0~-17.1 eV 能量处, 在靠 *E_F* 能级处,主要为 Ca 3d 轨道,说明 Ca 3d 轨道较 为活跃,更容易参与反应。吸附后, Ca 3s、Ca 3p 轨道 均向能级更深处移动,反应活性减弱, O 2p 轨道在在 -5.0~-2.5 eV 能量处由一个态密度峰分成了两个态密度峰,形成了一个新的态密度峰,说明方解石表面在海藻酸钠的 O 基团发生了强烈的吸附,并且在-7.5~-4.0 eV 能量处 Ca 3d 轨道与 O 2s 轨道有杂化作用,在-2.5~0 eV 能量处 Ca 3d 轨道与 O 2p 轨道有强烈的杂化作用,对比海藻酸钠在方解石表面吸附后原子的态密度,海藻酸钠与方解石反应更强,说明海藻酸钠在方解石表面(104)发生了吸附,海藻酸钠与白钨矿、方解石吸附量大小取决于海藻酸钠中 O 基团对 Ca 原子的束缚程度。

2.3 AFM 成像结果

抑制剂常常先吸附在矿物表面,阻碍了捕收剂对 矿物的吸附,使用原子力显微镜(AFM)观察矿物表面 的吸附情况,在制样过程中,选用的白钨矿、方解石纯 矿物无杂质、表面干净平整。图7(a)、(c)为干净的 白钨矿、方解石表面 AFM 表面图像,7(b)为海藻酸钠 吸附后的白钨矿 AFM 表面图像,可以看出白钨矿表 面有很少的吸附质,没有覆盖整个表面,7(d)为海藻 酸钠吸附后的方解石 AFM 表面图像,几乎看不到洁 净的表面结构,而且出现了高低起伏的吸附质,且吸 附不均匀,由此可以推断海藻酸钠在白钨矿的吸附量 远小于在方解石的吸附量。

3 结论

(1)纯矿物浮选实验结果表明,当油酸钠用量为 50 mg/L、海藻酸钠用量为 10 mg/L、矿浆 pH=9 时,白 钨矿和方解石回收率分别为 83.20%、5.20%, AFM 检 测结果也证实了海藻酸钠中的活性成分大量吸附在 方解石表面,表明了海藻酸钠对方解石具有高效抑制 作用。



图 7 白钨矿表面(a)、方解石表面(c)及海藻酸钠吸附在白钨矿表面(b)、方解石表面(d)的 AFM 图 Fig. 7 AFM results scheelite surface (a)、calcite surface (c)、sodium alginate adsorbed on scheelite surface (b)、calcite surface (d)

(2)基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理计算进一步表明,海藻酸钠对方解石的抑制作用强于白钨矿,其抑制作用大小取决于海藻酸钠中O基团对Ca原子的束缚程度,计算结果与浮选试验结果一致,说明了海藻酸钠在分子水平上对方解石的抑制作用。

(3)在海藻酸钠为抑制剂、油酸钠为捕收剂的药 剂体系下,海藻酸钠在方解石表面发生强烈吸附,导致 油酸钠无法吸附,而海藻酸钠在白钨矿表面吸附较少, 不影响油酸钠在其表面的吸附。

参考文献:

- [1] 赵晨,孙传尧,印万忠,等. 油酸钠浮选几种含钙矿物的晶体化学研究[J]. 中国钨业, 2020, 35(2): 23-28.
 ZHAO C, SUN C X, YIN W Z, et al. On the crystal chemistry of several calcium minerals flotation with sodium oleate as the collector[J]. China Tungsten Industry, 2020, 35(2): 23-28.
- [2] 陈伟,张志豪,卜显忠,等.抑制剂葫芦巴胶浮选分离白钨矿和方 解石的作用及机理[J].金属矿山,2021(12):48-55.
 CHEN W, ZHANG Z H, BU X Z, et al. Function and mechanism of depressant fenugreek gum flotation separation of scheelite and calcite[J]. Metal Mine, 2021(12): 48-55.
- [3] MOHAMED A. M. ABDALLA, HUIQING PENG, HUSSEIN A. YOUNUS, et al. Effect of synthesized mustard soap on the scheelite surface during flotation[J]. Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects, 2018, 548: 108–116.
- [4] 李有余,张英,宋国军,等. 三种含钙矿物抑制剂研究进展及机理
 [J]. 中国钨业, 2016, 31(1): 52-57.
 LI Y Y, ZHANG Y, SONG G J, et al. Mechanism and research progress of depressants for scheelite, fluorite and calcite flotation separation[J].
 China Tungsten Industry, 2016, 31(1): 52-57.
- [5] 马强,李育彪,李万青,等. CMC浮选分离萤石与方解石作用机理研究[J]. 金属矿山, 2022(7): 187–192.
 MA Q, LI Y B, LI W Q, Study on the reaction mechanism of fluorite and calcite flotation separation by carboxymethyl cellulose[J]. Metaj Mine, 2022(7): 187–192.
- [6] 李皊值.用改性水玻璃浮选钼矿石[J].有色金属(选矿部分), 2003(3): 33-34.

LI L Z. Molybdenum ores flotation with modified water glass[J]. Nonferrous Metals(Mineral Processing Section), 2003(3): 33–34.

- [7] 宁江峰. Zn^{2*}、Fe^{3*}与水玻璃组合抑制剂对萤石、方解石浮选分离的影响研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2021.
 NING J F. Study on the effect of combined inhibitors of Zn^{2*}、Fe^{3*} and sodium silicate on the flotation separation of fluorite and calcite[D].
 Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2021.
- [8] 周贺鹏,吴寒丹,龚磊,等.新型有机抑制剂对萤石和方解石浮选 分离的影响及作用机理[J].金属矿山,2023(5):122-128.
 ZHOU H P, WU H D, GONG L, et al. Effect and mechanism of novel

organic inhibitors on flotation separation of fluorite and calcite [J]. Metal Mine, 2023(5): 122-128.

- [9] 路倩倩,韩海生,陈占发,等.典型有机抑制剂在萤石和方解石浮选分离中的作用机制及其应用[J].金属矿山,2023(1):216-222.
 LU Q Q, HAN H S, CHEN Z F, et al. Application and mechanism of typical organic inhibitors on flotation separation of fluorite and calcite[J]. Metal Mine, 2023(1): 216-222.
- [10] CHEN W, FENG Q M, ZHANG G F, et al. The effect of sodium alginate on the flotation separation of scheelite from calcite and fluorite[J]. Minerals Engineering, 2017, 113: 1–7.
- [11] 冯博,张文谱,郭蔚,等.组合捕收剂及海藻酸钠在白钨矿和方解 石浮选分离中的作用及机理[J].中国有色金属学报,2019,29(1): 203-210.

FENG B, ZHANG W P, GUO W, et al. Role and mechanism of combined collector and sodium alginate in flotation separation of scheelite and calcite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(1): 203–210.

- [12] 李宇浩, 谭泽凌, 吴志强, 等. 白铅矿表面硫化及黄药吸附的密度 泛函理论研究[J]. 矿业研究与开发, 2023, 43(7): 192-198.
 LI Y H, TAN Z L, WU Z Q, et al. Study on density functional theory in sulfidation and xanthate adsorption on cerussite surface[J]. Mining Research and Development, 2023, 43(7): 192-198.
- [13] 高志勇,孙伟,刘晓文,等. 白钨矿和方解石晶面的断裂键差异及 其对矿物解理性质和表面性质的影响[J]. 矿物学报, 2010, 30(4): 470-475.
 GAO Z Y, SUN W, LIU X W, et al. Influences on cleavage and surface

properties by broken bonds in the surface of scheelite and calcite[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2010, 30(4): 470–475.

- [14] 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 X Z, WANG J L, CAO Z. 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.
- [15] 魏桢伦,李育彪.辉钼矿晶面各向异性及其对浮选的影响机制
 [J].矿产保护与利用, 2018(3): 31-36.
 WEI Z L, LI Y B. Anisotropy of molybdenite surface and its effects on flotation mechanism[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2018(3): 31-36.
- [16] 王泽红, 毛勇, 田鹏程, 等. 氯化钙与油酸钠对石英粉磨效率的影响及机理[J]. 有色金属(选矿部分), 2022(5): 24-31.
 WANG Z H, MAO Y, TIAN P C, et al. Effect and mechanism of calcium chloride and sodium oleate on grinding efficiency of quartz powder[J]. Nonferrous Metals(Mineral Processing Section), 2022(5): 24-31.
- [17] 毛勇, 王泽红, 田鹏程, 等. 组合助磨剂对石英粉磨的影响及其作用机理研究[J]. 中国矿业, 2021, 30(8): 117-124.
 MAO Y, WANG Z H, TIAN P C, et al. Effect of combined grinding aids on quartz grinding and its mechanism[J]. China Mining Magazine, 2021, 30(8): 117-124.

First-principles Study on Sodium Alginate Enhanced Sodium Oleate for Flotation Separation of Scheelite and Calcitee

WANG Sen, LIANG Dong, BU Xianzhong, WAN He, XUE Jiwei, ZHANG Chonghui, SONG Xuewen

School of Resource Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China

Abstract: Flotation separation of scheelite and calcite has been a hot research topic. The effect of sodium alginate on the flotation separation of scheelite and calcite in a sodium oleate system was investigated, Density functional theory was used to establish three adsorption models of water-mineral, sodium alginate-mineral, and sodium oleate-mineral, respectively compared the differences in adsorption energy. The results of the study showed thatwhen the dosage of sodium oleate was 50 mg/L, sodium algina was 10 mg/L, and the pH = 9, the recovery of calcite could be controled to 5.20%, while the recovery of scheelite could reach to 83.20%, which showed a significant effect. The molecular simulation results indicated that sodium alginate, the adsorption energy of sodium oleate on calcite was 43.20 kJ/mol, the adsorption energy of sodium oleate on scheelite was -136.32 kJ/mol. The results demonstrate alginate can selectively inhibit calcite in sodium oleate without affecting scheelite, The AFM image observed also confirmed that a large amount of sodium alginate was adsorbed on the surface of calcite, also provided constructive advice for the separation of scheelite and calcite. **Keywords:** scheelite; calcite; sodium alginate; first principles; AFM

引用格式:王森,梁栋,卜显忠,宛鹤,薛季玮,张崇辉,宋学文.海藻酸钠强化油酸钠浮选分离白钨矿与方解石的第一性原理研究[J]. 矿产保 护与利用, 2023, 43(6): 79-85.

WANG Sen, LIANG Dong, BU Xianzhong, WAN He, XUE Jiwei, ZHANG Chonghui, SONG Xuewen. First-principles study on sodium alginate enhanced sodium oleate for flotation separation of scheelite and calcitee [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2023, 43(6): 79–85.

投稿网址: http://kcbhyly.xml-journal.net

E-mail: kcbh@chinajoumal.net.cn