

磷矿中磷灰石及脉石矿物浮选表面化学研究进展

张 章^{1,3,4}, 卯松^{2,3,4}, 黄小芬^{2,3,4}, 陈傲傲^{2,3,4}, 张文彬⁵

1. 贵州科学院, 贵州 贵阳 550001;
2. 贵州大学, 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;
5. 昆明理工大学, 云南 昆明 650031

中图分类号: TD91; TD971¹.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2024)03-0001-15
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2024.03.001

摘要 磷矿是战略性关键矿产资源。中国磷矿储量位居世界第二位, 主要类型为沉积型磷块岩。由于磷块岩是由外生作用形成、由隐晶质或显微隐晶质磷灰石及其它脉石矿物组成的堆积体, 并且磷灰石与脉石矿物的表面润湿性、表面电性、表面吸附等表面性质相近, 使得浮选分离难度大。浮选表面化学是磷矿浮选的重要理论基础, 是实现不同矿物之间选择性分离的关键。综述了磷矿石中主要有用矿物磷灰石和主要脉石矿物白云石、石英的晶体化学特征, 以及磷灰石与脉石矿物表面润湿性、表面电性、表面吸附等表面性质。讨论了不同浮选药剂作用下矿物表面润湿性的变化特征、矿物在水溶液中的双电层结构、矿物表面的活性位点与捕收剂作用的吸附构型。在此基础上, 总结了难免离子对磷灰石与脉石矿物浮选行为的影响, 为中低品位磷矿石的浮选分离提供理论支撑。

关键词 磷灰石; 白云石; 石英; 浮选表面化学; 晶体化学特征; 表面性质; 难免离子

磷矿是制备磷肥的主要矿物原料, 也是生产磷酸、黄磷及其他磷化工产品的重要矿物原料, 同时磷矿也是制备新能源锂电池的重要原料之一, 磷矿作为战略性关键矿产资源, 对我国工农业的可持续发展具有重要作用^[1]。天然磷灰石型磷酸盐矿按其成因分为磷灰石和磷块岩, 磷灰石是磷以晶质磷灰石形式出现在岩浆岩和变质岩中的磷矿石, 这类矿石易浮选; 磷块岩是由外生作用形成、由隐晶质或显微隐晶质磷灰石及其他脉石矿物组成的堆积体^[2], 并且磷灰石与脉石矿物的表面润湿性、表面电性、表面吸附等表面性质相近, 由于相似的表面物理化学性质, 使得这类矿石浮选分离困难, 如钙质磷矿石中磷灰石和白云石均属于含钙矿物, 脂肪酸类捕收剂在磷灰石和白云石表面钙位点均能产生吸附, 二者难以浮选分离^[3]。

沉积型磷块岩占我国磷矿已探明储量的 85%^[4]。根据脉石矿物的种类, 磷矿石可分为钙质磷矿石、硅质磷矿石、硅钙质磷矿石三种类型, 其中大多数为钙质磷矿石, 其有用矿物磷灰石常与白云石 ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) 连生^[5]。我国磷矿石 P_2O_5 品位低, P_2O_5 品位大于 30%

的富矿所占比例少; 含磷矿物与脉石矿物紧密连生, 嵌布粒度细, 磷灰石呈均质胶体或隐晶、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; 脉石矿物种类多、含量高, 磷矿中 RE、F、I、Si、Mg、K、U、Ti 等共伴生资源丰富; 磷矿呈现出“贫、细、杂”的资源禀赋特点, 大部分为不能直接利用的中低品位磷矿石。这就需要通过选矿提高磷资源利用价值, 磷矿石选矿方法主要有浮选、擦洗脱泥、重介质分选、化学选矿、静电选矿、光电拣选、焙烧消化工艺等^[6-7], 其中基于矿物表面性质差异的浮选是实现中低品位磷矿石提质降杂的重要方法。目前主要的浮选工艺有正浮选、反浮选、反-正浮选、正-反浮选、双反浮选等^[1]。

近年来, 国内外研究者对磷灰石、白云石和石英等表面性质和浮选溶液化学进行了深入研究, 并取得了丰富的研究成果, 但对这一领域还缺乏全面的回顾。本文从磷灰石与脉石矿物晶体化学特征、磷灰石与脉石矿物表面性质调控、难免离子对磷灰石与脉石矿物浮选行为的影响等方面, 总结了中低品位磷矿浮选表

收稿日期: 2024-06-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(52164018)

作者简介: 张章, 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领域的教学与科研工作。

通信作者: 张文彬, 教授, 博士生导师, 主要从事铜矿及其他有色金属矿物加工领域的教学与科研工作。

面化学的理论研究成果,为中低品位磷矿石的浮选分离提供理论支撑。

1 浮选表面化学概述

浮选是根据矿物表面物理化学性质(如润湿性、电性、吸附特性等)的差异进行分选的过程。浮选是在气-液-固三相界面分选矿物的科学技术^[8]。泡沫浮选过程既是表面化学应用的一个经典实例,又是其核心原理的典型体现。在矿物加工、冶金和化学工业中,泡沫浮选广泛用于分离和选择性富集各种矿物和其他固体^[9]。

浮选表面化学是研究矿物浮选过程中发生在矿物颗粒表面与浮选药剂、气泡及其他液相成分之间的化学与物理相互作用的科学领域。其核心目标是优化浮选过程中矿物颗粒与药剂或气泡的选择性附着行为,从而实现不同矿物有效分离。

浮选表面化学是矿物浮选的重要理论基础。在近一百年的浮选发展历程中,对浮选基本原理的研究已经取得了较大的进展^[10]。浮选是发生在相界面上的化学行为,研究浮选表面化学有助于了解相界面的化学变化本质,对深入认识浮选本质是很重要的^[11]。多年来,国内外选矿学者开展了浮选理论、相界面发生的化学现象和浮选药剂等研究工作^[12],提出了硫化促进理论、相转移活化理论等新观点^[13],以及流态化浮选^[14]、纳米气泡浮选^[15]、浮选复杂系统热力学^[16]、旋流-静态微泡柱分选^[17]、浮选矿浆流变性等理论研究成果^[18]。在浮选药剂方面,开展了螯合剂^[19]、浮选药剂分子智能定向筛选设计^[20]、生物捕收剂和生物调整剂^[21]等研究工作。

在三相泡沫浮选过程中,矿物颗粒表面与浮选药剂之间的物理与化学作用是实现有用矿物与脉石矿物分离的关键,可以通过润湿理论、双电层理论、吸附理论等三大浮选理论对矿物颗粒表面性质进行调控。目前主要采用接触角测定仪、诱导时间测定仪、和频振动光谱(SFG-VS)等测试手段来研究矿物表面接触角、亲水性和疏水性以及表面水结构之间的关系,采用 Zeta 电位分析仪来测定 Zeta 电位与零电点,采用原子力显微镜(AFM)、石英晶体微天平(QCM)、X 射线光电子能谱(XPS)、红外及拉曼光谱(FTIR/Raman)、飞行时间二次离子质谱(TOF-SIMS)、微量热仪(Micro Calorimeter)等手段来测定矿物表面溶解离子、吸附量、吸附密度和吸附形式。随着量子化学和计算化学的发展,除上述分析测试手段外,分子模拟为研究矿物的晶体化学性质和界面相互作用提供了新方法^[22],即采用密度泛函理论(DFT)和分子动力学模拟(MDS)研究含磷矿物与脉石矿物的晶体化学性质、水分子和浮选药剂在矿物表面的相互作用等。例如,基于密度泛函理论的第一性原理,采用分子模拟(MS)

对方解石的晶体结构及与水分子及水分子簇的吸附作用进行的研究结果表明,方解石在参与化学反应时 O 的活性最强, C 和 Ca 次之,水分子间及水分子与方解石表面均存在氢键作用,吸附发生在 O 位点和 Ca 位点,且主要发生在 O 位点^[23]。此外,浮选除了要研究浮选基本行为的表面化学原理,还需对浮选过程的整体化学环境进行分析研究。由于盐类矿物溶解度大,致使浮选矿浆中的难免离子会影响矿浆溶液化学性质,进而改变矿物的表面性质^[24]。

在磷矿浮选方面,学者们先后开展了磷灰石、方解石的界面行为和溶液化学研究^[25]。研究表明,碱性正浮选条件下,矿物溶解离子导致矿物表面转化,磷灰石和方解石表面转化发生在 pH 9.8^[26];矿物表面原子的价键特性是决定浮选药剂选择性作用的关键因素等。另外,系统研究了矿物颗粒表面间的界面极性相互作用、浮选药剂对磷矿石的浮选性能及作用机理、细粒矿物聚集/分散行为与界面极性相互作用力性质的关系、复杂离子对浮选的影响以及白云石-胶磷矿体系中界面相互作用、微细粒分散絮凝行为^[27]等,还从微观尺度研究了磷矿浮选表面润湿特性与吸附特性之间的关系。

2 磷灰石与脉石矿物晶体化学特征

矿物浮选的晶体化学原理指矿物的晶体结构、化学组成等晶体化学特征与矿物表面性质和可浮性之间的相关关系。研究矿物晶体化学特征,有助于掌握矿物浮选作用机理。

磷灰石的晶体化学通式为 $A_{10}[XO_4]_6Z_2$ ^[28]。A 为二价阳离子,主要以 Ca^{2+} 为代表,稀土元素如 Ce^{3+} 、 Nd^{3+} 、 La^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Y^{3+} 等易以类质同象形式进入磷灰石结构的 A 位置^[29];络阴离子 $[XO_4]^{n-}$ 主要是 $[PO_4]^{3-}$, 常存在结构 $[CO_3]^{2-}$ 的替换; Z 为 F^- 、 OH^- 、 Cl^- 等离子,根据 Z 离子的不同,磷灰石可划分为氟磷灰石 $Ca_5[PO_4]_3F$ 、氯磷灰石 $Ca_5[PO_4]_3Cl$ 、羟磷灰石 $Ca_5[PO_4]_3(OH)$ 等,通常以氟磷灰石 $Ca_5[PO_4]_3F$ 为主,如果结构中含 $[CO_3]^{2-}$ 则为碳氟磷灰石 $Ca_5[PO_4,CO_3(OH)]_3(F,OH)$ ^[30]。氟磷灰石晶体模型如图 1(a)所示。

磷块岩中主要含磷矿物为氟磷灰石($Ca_5[PO_4]_3F$),理想的氟磷灰石晶格常数为 $a=b=9.375 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA}=0.1 \text{ nm}$), $c=6.887 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$, 空间群为 $C_{6h}^2-R\bar{6}_3/m$ 。如图 1(a)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,与周围 9 个氧原子成键, Ca2 位点与磷酸根处于同一层,与邻近 6 个氧原子和 F 原子成键^[32]。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^[32]。研究表明, Ca1 位点处活性更强,易产生不饱和和断裂键^[33]。磷灰石断裂面分别具有 Ca-O、Ca-F 两种断裂键^[30]。磷灰石(001)晶面

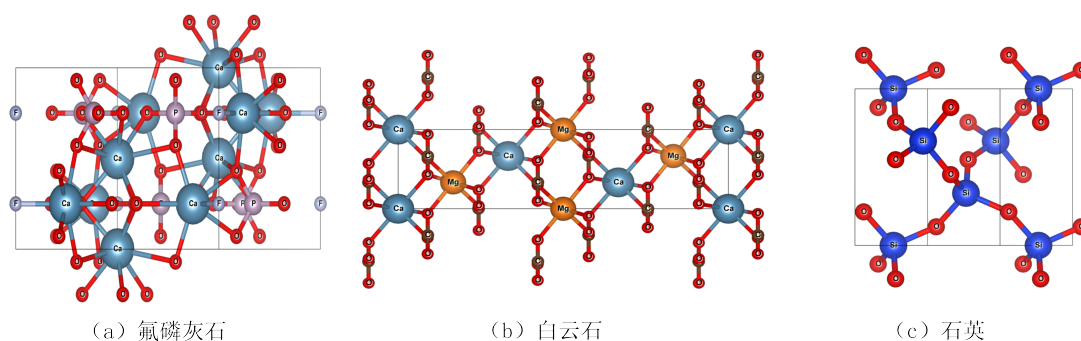


图1 矿物晶体结构模型(a—氟磷灰石;b—白云石;c—石英)^[31]

Fig. 1 Crystal model of minerals (a—fluorapatite; b—dolomite; c—quartz)^[31]

为常见解理面^[34], (001)晶面主要暴露 Ca 原子和次层 PO₄ 基团, 最外层仅暴露 Ca 原子, 有利于浮选药剂的吸附^[35]。

白云石的化学式为 CaMg(CO₃)₂, 属于三方晶系, 空间点群为 C_{3i}-R₃, 具有菱面体晶胞和六方晶胞, 白云石晶体模型如图1(b)所示。白云石晶体结构与方解石相似, 一般认为, 白云石是一种具有不同钙镁比的方解石同构系列, 在矿物学意义上, 白云石中理想的钙镁比应为 1:1, 晶体结构中的 Ca 和 Mg 沿其晶体学的 c 轴方向交替排列在每个 CO₃ 层中, 形成有序的阳离子超结构。白云石断裂面有 Ca-O 和 Mg-O 两种断裂键^[36]。白云石(104)为常见解理面, (104)晶面主要暴露有 Ca 原子、Mg 原子和 CO₃ 基团, 白云石最外层不仅有 Ca 原子和 Mg 原子, 还有 CO₃ 基团^[35]。因此, 白云石解离后表面暴露大量的 Ca²⁺、Mg²⁺, 易吸附脂肪酸类捕收剂。

石英是磷矿石中常见的含硅脉石矿物, 结构相对简单, 是由硅氧四面体构成的架状晶体, 结构中 4 个 Si-O 键相连构成硅氧四面体, 石英晶体模型如图1(c)所示。石英无完全解理面, 研究中常选取 (101)^[37]、(100)^[38]、(001)^[39] 面分析石英的表面性质。由于石英结构中只有 Si-O 键存在, 因此破碎后石英表面存在大量 Si-O 断裂键, 暴露大量 Si⁴⁺ 和 O²⁻, 因此石英表面亲水性极强^[40]。

3 磷灰石与脉石矿物表面性质调控

3.1 表面润湿性调控

自然磷灰石表面接触角约为 10°, 但由于复杂沉积环境中各种离子的取代和有机质等杂质的沉积、浸染, 沉积型磷矿石中的氟磷灰石表面接触角有一定程度的增加^[41]。沉积型磷矿石中磷灰石表面接触角为 50°~66°, 白云石的接触角为 50°~60°^[42-43], 润湿性与磷灰石相似, 石英表现出很强的天然亲水性, 接触角为 0°~20°^[42, 44]。天然磷灰石、白云石、石英亲水性均较强, 可浮性差异较小。因此, 采用浮选药剂调控矿物表面润湿性, 增加磷灰石与脉石矿物表面润湿性差异, 是

磷灰石与脉石矿物浮选有效分离的关键。

脂肪酸类捕收剂能改善磷灰石和白云石的疏水性。研究表明, NaOL 作用前, 磷灰石和白云石接触角差异不大, 分别为 64.3°和 58.2°, 两种矿物表面自然润湿性相似; NaOL 作用后, 磷灰石和白云石的疏水性显著提高, 接触角分别增加至 96.7°和 89.3°, 两者在 NaOL 作用下均表现为较强的疏水性^[43]。饱和脂肪酸捕收剂如月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸等作用后, 白云石表面接触角增大, 疏水性增强, 且白云石接触角随溶液 pH 值逐渐增大而先增加后减小, 在 pH 值为 5~9 时, 白云石接触角较大, 疏水性较好, pH 值为 2~4 和 pH 值为 10~13 时, 白云石接触角明显减小^[45]。

氟磷灰石和白云石的分离可采用反浮选工艺, 即以脂肪酸及其衍生物作为捕收剂反浮选白云石, 同时添加抑制剂抑制氟磷灰石的上浮^[46]。由于磷灰石和白云石表面性质相似, 脂肪酸类捕收剂作用后, 两者均表现出较强的疏水性。因此, 在钙质磷矿石反浮选过程中, 选择性抑制剂是必不可少的, 通常采用 H₂SO₄、H₃PO₄ 作为磷灰石的抑制剂^[47]。添加 H₂SO₄、H₃PO₄ 使矿浆处于酸性条件下, 磷灰石表面接触角降低, 表面变得更加亲水, 在弱碱性条件下磷灰石接触角则无变化, 强碱性条件下磷灰石接触角有所降低^[30]。研究发现, 磷灰石和白云石接触角随 NaOL 用量增加而增大, 表面由亲水逐渐变为疏水; H₂SO₄ 和 NaOL 共同作用后, 磷灰石接触角减小, 亲水性增强, 白云石接触角基本不变, 润湿性基本不受 H₂SO₄ 的影响^[48]。此外, 表面粗糙度对磷灰石和白云石表面润湿性具有一定的放大效应, 自然 pH 值条件下, 亲水性磷灰石和白云石表面粗糙度越高, 则亲水性越强, 添加浮选药剂调控后, 疏水表面的粗糙度越高, 则疏水性则越强^[49]。在钙质磷矿石正浮选体系中, 天然磷灰石和白云石的接触角分别为 43.7°和 49.0°; NaOL 作用后磷灰石的接触角增加到 106.2°, 白云石的接触角增加到 85.5°; 而没食子酸与 NaOL 共同作用后, 磷灰石的接触角下降到 82.6°, 白云石的接触角急剧下降到 57.8°; 没食子酸可选择性降低白云石表面润湿性, 而对磷灰石表面润湿性影响不大^[3]。

对于硅质磷矿石中磷灰石与石英的浮选分离,通常在弱酸性或中性 pH 值条件下,使用阳离子胺类捕收剂反浮选石英等硅质脉石矿物^[50]。胺类捕收剂 AY 能显著改善石英表面疏水性,石英表面疏水性增强,而磷灰石疏水性变化不明显,使用捕收剂 AY 可以增

加磷灰石和石英表面润湿性差异^[44]。

矿物接触角是表征矿物宏观润湿性的方法,矿物与水溶液界面的微观润湿性可认为是水分子(偶极)对矿物表面的吸附形成的水化作用^[8]。介于矿物表面与普通水之间的界面水称为水化膜,如图 2 所示^[51]。

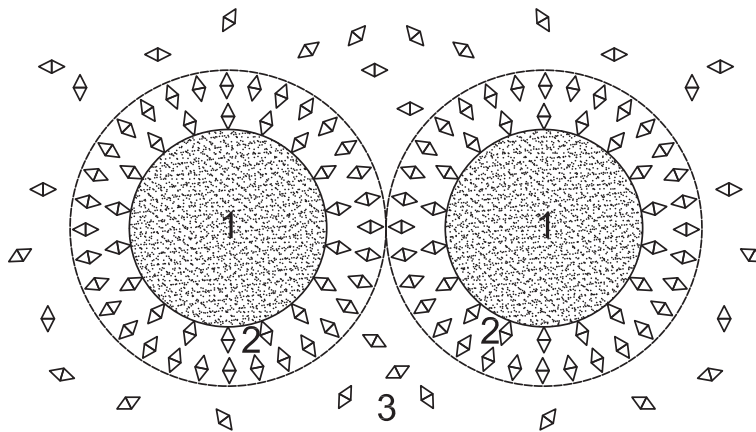


图 2 颗粒表面水化膜示意图(1—固体颗粒;2—水化膜;3—体相水)^[51]

Fig. 2 Hydration film on the surface of particles (1—solid particles; 2—hydration film; 3—bulk water)^[51]

通过密度泛函理论(DFT)和分子动力学模拟(MDS)研究表明,氟磷灰石和白云石与水在界面处均形成了 2~3 层比体相水密度更高的水化层^[35],为氟磷灰石和白云石水化膜结构的有序层、过渡层和体相水,靠近表面的有序层水分子与矿物表面作用较强,水分子有序排列,外层水分子主要受氢键作用,水分子随着与表面距离增加趋于混乱无序^[52]。原子力显微镜(AFM)以原子级的高分辨率和对微观作用力的高灵敏度,在矿物微观形貌表征、矿物颗粒表面性质和矿物颗粒与药剂、气泡间的微观作用力分析方面发挥了重要作用^[53]。采用 AFM 测定的水溶液中氟磷灰石与白云石表面水化膜厚度分别为 9.18 nm 和 9.76 nm,两者水化膜厚度相近,而 NaOL 溶液中磷灰石与白云石界面水化膜厚度分别为 8.46 nm 和 6.98 nm,表明 NaOL 能够减弱两种矿物颗粒表面水化作用,此外, H₂SO₄-NaOL 溶液中磷灰石和白云石界面水化膜厚度分别为 9.87 nm 和 6.61 nm^[48]。H₂SO₄ 与氟磷灰石和缺陷白云石表面的 Ca 位点发生作用,且 SO₄²⁻在白云石表面是占据 CO₃²⁻溶解后的缺陷空位进而与 Ca 位点作用, H₂SO₄ 与氟磷灰石和白云石作用后,阻碍了油酸根离子与氟磷灰石和白云石表面 Ca 位点作用, SO₄²⁻未能阻碍油酸根离子与白云石表面 Mg 位点作用,因此,浮选药剂作用后,氟磷灰石表面仍能发生水化作用形成水分子层,从宏观上使其保持亲水性,白云石表面形成了油酸根离子吸附层使其从亲水转变为疏水^[54]。

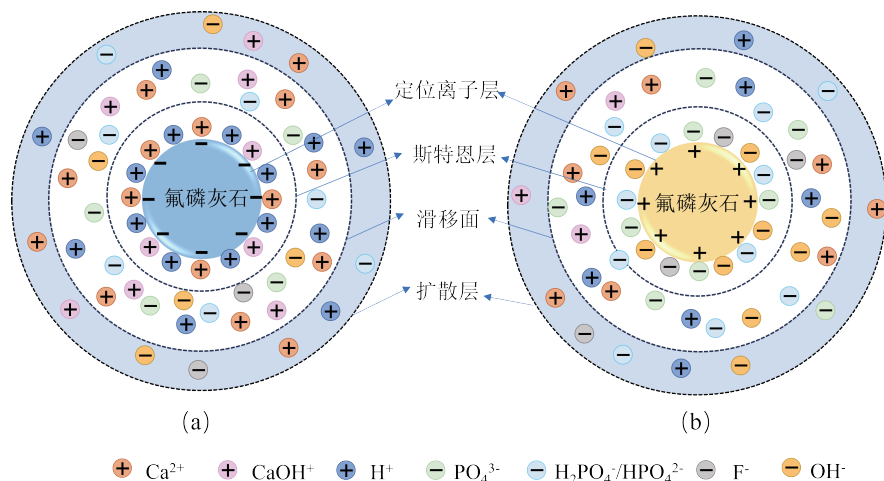
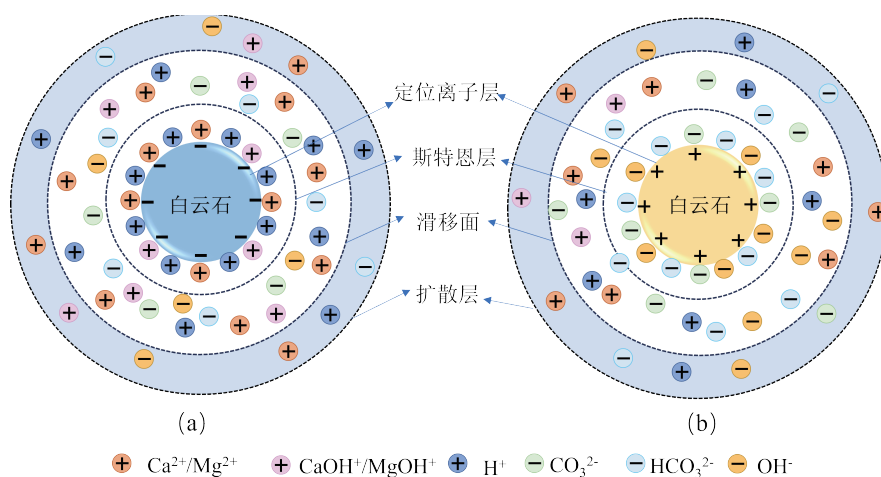
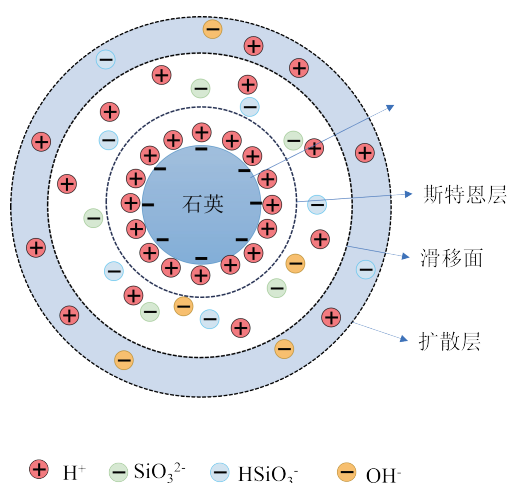
3.2 表面电性调控

浮选药剂在矿物颗粒表面的吸附受颗粒表面电性的影响,浮选药剂及矿浆中离子在矿物表面的吸附均会改变矿物表面电性。图 3、图 4、图 5 分别为磷灰

石、白云石、石英颗粒在水溶液中双电层结构示意图。磷灰石定位离子为 Ca²⁺、CaOH⁺、HPO₄²⁻、H₂PO₄⁻、PO₄³⁻、H⁺和 OH⁻等,由于成矿环境复杂、多种阳离子和阴离子取代等作用,磷灰石零电点范围较广,水介质中磷灰石零电点在 pH=2~8 范围内^[43,55];白云石定位离子为 H⁺、OH⁻、Ca²⁺、CaOH⁺、Mg²⁺、MgOH⁺、CO₃²⁻、HCO₃⁻等,白云石的零电点在较大的 pH 值范围变化,取决于样品的纯度、实验方法等的影响,白云石的零电点为 pH=5~6^[56-57]。对于石英, H⁺和 OH⁻离子是定位离子,石英在水溶液中由于吸附 H⁺或 OH⁻,表面生成类似硅酸的产物(H₂SiO₃)在水中解离为 H⁺和 HSiO₃⁻或 SiO₃²⁻, H⁺转入溶液中, HSiO₃⁻或 SiO₃²⁻保留在矿物表面,使得石英颗粒表面带负电^[58];石英表面 H₂SiO₃解离程度与溶液 pH 值有关,溶液 pH 值的变化影响 H₂SiO₃的解离,从而影响石英表面电性^[59],石英零电点为 pH=1.8~3.0^[60]。

浮选药剂及矿浆离子在矿物表面的吸附均会改变矿物表面电性。当 NaOL 作用后,磷灰石和白云石表面负电性增强,说明油酸根离子在矿物表面产生了吸附;在 H₃PO₄/H₂SO₄ 体系中,磷灰石的 Zeta 电位比 HCl 体系中负电性更强,说明 H₃PO₄/H₂SO₄ 与磷灰石表面存在较强的相互作用;出现这一现象的原因可能是 H₂PO₄⁻和 SO₄²⁻在磷灰石表面发生了吸附。与 HCl 体系相比,在 H₃PO₄和 H₂SO₄ 体系中白云石的 Zeta 电位轻微向负方向偏移,说明 H₃PO₄和 H₂SO₄ 与白云石的相互作用较弱。矿浆中难免离子 Ca²⁺^[62]、Mg²⁺^[63]、Fe³⁺^[64]会使磷灰石和白云石表面 Zeta 电位升高,表面负电性降低。

虽然磷灰石和白云石表面带负电,但主要用阴离

图3 磷灰石在水溶液的双电层结构示意图^[61]Fig. 3 Schematic diagram of double electric layer structure of apatite in aqueous solution^[61]图4 白云石在水溶液的双电层结构示意图^[61]Fig. 4 Schematic diagram of double electric layer structure of dolomite in aqueous solution^[61]图5 石英在水溶液中的双电层结构示意图^[59]Fig. 5 Schematic diagram of double electric layer structure of quartz in aqueous solution^[59]

子捕收剂脂肪酸进行浮选, 所以通常认为脂肪酸与磷灰石^[65]、白云石^[66]表面钙原子能发生化学吸附。石英主要采用阳离子胺类捕收剂浮选^[67], 药剂主要发生静

电作用, 属于物理吸附^[68]。此外, 由于磷灰石和白云石都属于可溶性盐类矿物, 在矿浆中易解离出 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等离子, 这类离子易吸附在石英表面负电荷区域, 使得两矿物表面性质相近, 给浮选造成困难。而在碱性环境中, 石英表面 Si-O 官能团与金属离子羟基络合物结合, 金属离子吸附在石英表面, 更易与捕收剂作用, 从而活化石英^[69]。

3.3 表面吸附特性调控

药剂在矿物表面的吸附是浮选分离的关键。在磷矿浮选体系中, 学者们对药剂在磷灰石和脉石矿物表面的吸附机理开展了大量研究。工业上主要以脂肪酸皂类捕收剂作为磷矿浮选捕收剂^[70]。对于钙质磷矿石浮选体系, 多年来学者们已经对脂肪酸捕收剂与磷灰石、白云石等的吸附机理进行了大量研究, 磷灰石和白云石都属于含钙矿物, 矿物破碎解离后, 表面均能暴露出活性 Ca 位点, 通常含钙矿物表面活性 Ca 位点是浮选药剂选择性吸附的位点, 脂肪酸类捕收剂

如油酸钠在磷灰石表面和白云石表面均能产生吸附,增加矿物疏水性^[71]。

采用 DFT 计算研究了单个水分子在磷灰石、白云石矿物表面金属位点的吸附特性,磷灰石、白云石表面具有不饱和的 Ca/Mg 金属活性位点,水分子在其表面均可以发生强烈吸附,水分子中 O 和 H 分别与矿物表面金属原子和 O 形成羟基化的金属活性位点和不同强度的氢键;水分子在矿物表面羟基化和氢键作用导致的表面重构是磷灰石、白云石在自然体系下表现出亲水特性的本质^[35]。对捕收剂 NaOL 在氟磷灰

石和白云石表面金属位点的吸附进行对比,吸附构型分别如图 6 和图 7 所示。相比于在单一 Ca 位点吸附,油酸根离子更加倾向于在氟磷灰石表面形成桥位吸附,并且油酸根离子中的两个氧原子与白云石表面对应的 Ca 原子会发生化学作用;相比于油酸根离子在白云石表面一个 Ca 位点或者 Mg 位点吸附,油酸根离子更倾向于与表面的一个 Ca 原子和一个 Mg 原子同时吸附,即桥位吸附,并且油酸根离子中的两个 O 原子与白云石表面对应的 Ca、Mg 原子都存在化学作用,在 Ca 位点的化学作用强于在 Mg 位点的作用^[46]。

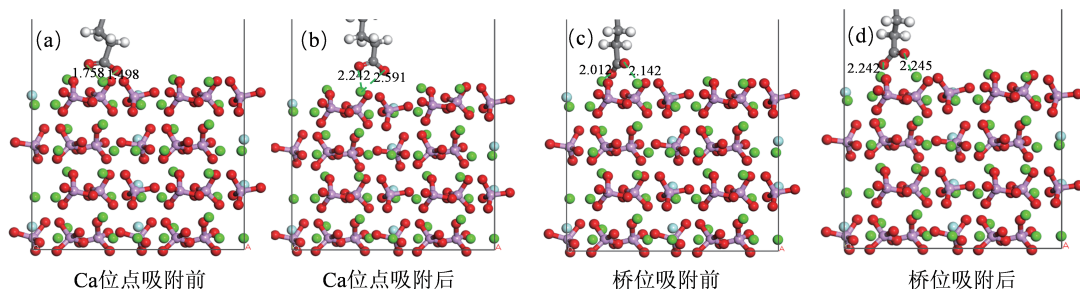


图 6 氟磷灰石表面捕收剂吸附构型^[72]

Fig. 6 Adsorption configuration of fluorapatite surface collector^[72]

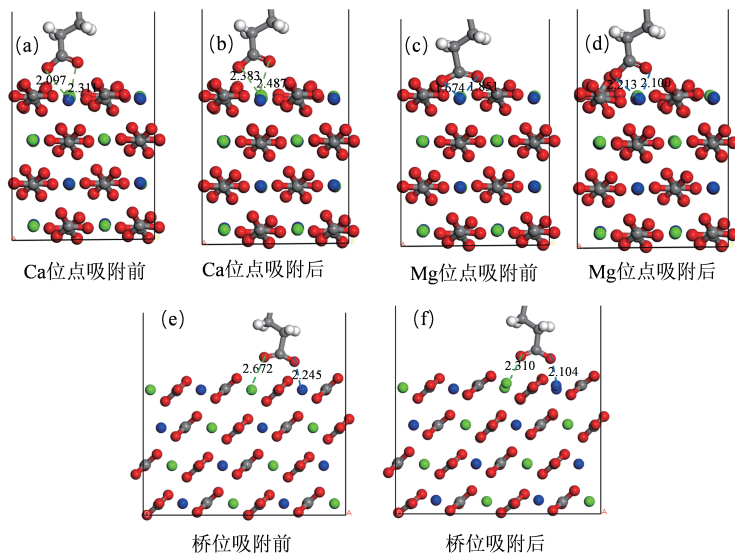


图 7 白云石表面捕收剂不同吸附构型^[72]

Fig. 7 Different adsorption configurations of dolomite surface collectors^[72]

油酸首先以化学吸附方式吸附在矿物表面,形成单分子层,之后由于烃链疏水缔合形成双分子层^[73]。采用显微反射红外光谱研究了油酸钠与胶磷矿的吸附机理,结果表明,在碱性条件下,油酸根离子与表面晶格钙离子发生化学吸附,同时也存在油酸钙沉淀的物理吸附^[74]。随着油酸钠浓度增大,吸附药剂的二维形貌由点状吸附聚集为层状吸附,覆盖面积增大,但不是完全覆盖。油酸钠吸附后的磷灰石表面二维 AFM 形貌和吸附层的高度分析结果表明,当油酸钠浓度为 5×10^{-5} mol/L 时,较小的柱状胶束零星分布在磷灰石表

面,高度范围 1.50~6.05 nm,接近油酸单分子层和双分子层厚度,表明此时油酸单分子层和双分子层结构共存,说明在磷灰石表面完全被油酸单分子层覆盖前油酸烃链的疏水缔合就已经发生,这可能与矿物表面不均匀性和油酸钠在水溶液中发生自聚有关。随着油酸钠浓度增大到 5×10^{-4} mol/L,柱状胶束变大,覆盖面积增大,高度范围 3.68~5.91 nm,以双分子层结构为主。当油酸钠浓度达到临界胶束浓度 (1×10^{-3} mol/L),柱状胶束平均高度达到约 10 nm,表现为多分子层结构,这是由于此时磷灰石表面变亲水,表面会残留油酸钠水溶

液。当油酸钠浓度超过临界胶束浓度达到 $1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 时,磷灰石表面完全被残留的油酸钠胶束覆盖^[75]。

在磷灰石与白云石反浮选过程中,以 $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 作为抑制剂为例,酸抑制剂在磷灰石和白云石表面选择性吸附模型如图 8 所示。 $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 可以干扰 NaOL 在磷灰石表面的吸附,而对白云石表面的吸附几乎没有影响;根据 H_3PO_4 体系溶液化学分析磷酸的组分分布,在溶液 pH 为 4~6 范围之间时,磷酸主要以 H_2PO_4^- 和少量 HPO_4^{2-} 的形式存在,普遍认为在此区间范围内磷酸会与钙离子生成 CaHPO_4 和 $\text{CaH}_2\text{PO}_4^+$,而 CaHPO_4 和 $\text{CaH}_2\text{PO}_4^+$ 的生成会抑制磷灰石矿物的上浮^[76]。以 H_2SO_4 作为抑制剂时产生的少量 CaSO_4 对磷灰石

也有抑制作用^[57]。由于白云石表面的 Mg^{2+} 与油酸根离子发生反应,NaOL 可以在白云石表面发生化学吸附,且不被 H_3PO_4 和 H_2SO_4 抑制^[77]。同时,在酸溶解过程中,白云石表面会产生大量 CO_2 气泡^[78]。研究发现,微小的 CO_2 气泡在被抑制的磷灰石亲水颗粒表面接触几乎为零,气泡长大后破碎或离开矿物表面,而在被捕收剂吸附的白云石疏水表面, CO_2 气泡可以有效接触在矿物表面^[35]。一方面,微小的 CO_2 气泡起到了阻隔作用,减弱了 H_2PO_4^- 和 SO_4^{2-} 离子在白云石表面的吸附;另一方面,当 CO_2 气泡从白云石表面脱离时,已经吸附在白云石表面的亲水 H_2PO_4^- 和 SO_4^{2-} 离子可在一定程度上被带走去除。

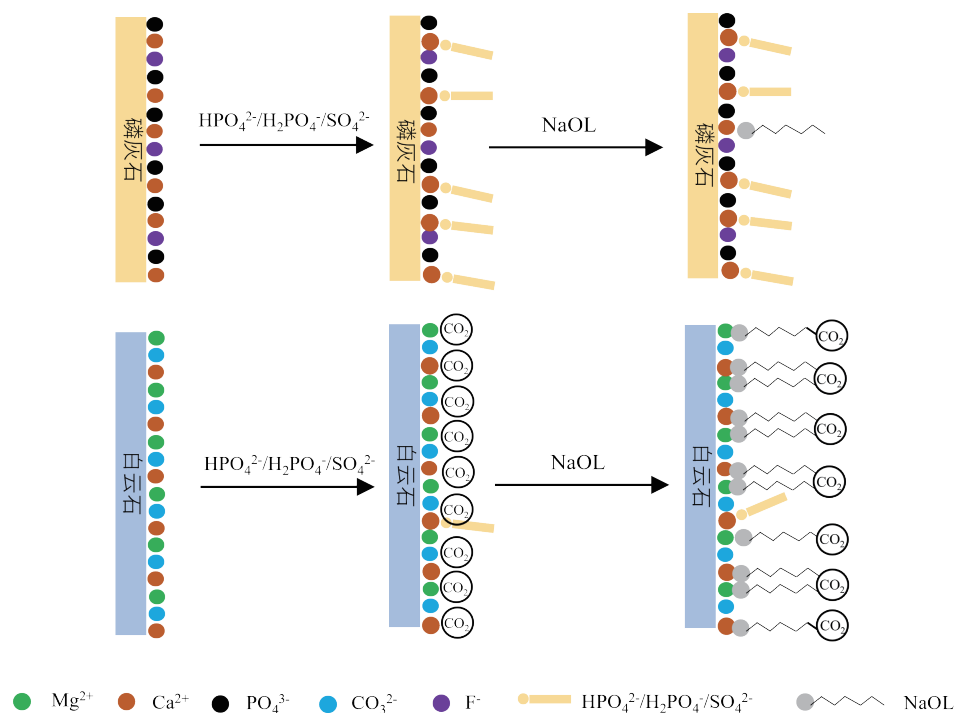


图 8 抑制剂在磷灰石和白云石表面选择性吸附模型^[57]

Fig. 8 Adsorption model of acid depressant on surface of apatite and dolomite^[57]

为了从分子反应动力学角度进一步研究 $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 对 NaOL 在磷灰石和白云石表面吸附性能的影响,通过 DFT 计算研究了浮选药剂在磷灰石和白云石表面的吸附特性,结果表明, H_2PO_4^- 在磷灰石 Ca1 和 Ca2 位点的吸附能分别为 -572.78 kJ/mol 和 -709.02 kJ/mol ,在白云石 Ca 和 Mg 位点的吸附能分别为 -127.03 kJ/mol 和 -146.95 kJ/mol 。 SO_4^{2-} 在磷灰石和白云石表面的吸附与 H_2PO_4^- 相似, SO_4^{2-} 在磷灰石 Ca1 和 Ca2 位点的吸附能分别为 -818.74 kJ/mol 和 -1058.30 kJ/mol ,远高于白云石 Ca 位点和 Mg 位点的吸附能,分别达到 -135.92 kJ/mol 和 -156.30 kJ/mol ^[79]。计算结果表明,所有吸附构型的吸附能均为负值,表明 SO_4^{2-} 和 H_2PO_4^- 可以自发吸附在磷灰石和白云石表面^[80],同时, SO_4^{2-} 和 H_2PO_4^- 优先吸附在磷灰石表面。

在酸性条件下,羟基乙叉二膦酸(HEDP)对 NaOL 在氟磷灰石表面的吸附产生了较强的抑制作用,而对 NaOL 在白云石表面的吸附抑制作用不明显;NaOL 在氟磷灰石和白云石表面的吸附呈现吸附脱附的动态平衡状态, HEDP 存在时, NaOL 在氟磷灰石表面的吸附速率大于在白云石表面的吸附速率^[72]。

对于磷灰石与石英分离体系,硅钙质沉积型磷块岩浮选产品的红外光谱分析结果表明,捕收剂十二胺、MH 在磷灰石上的吸附是存在的,但是吸附量甚微,捕收剂在石英表面的吸附量相对更大,才得以将磷灰石和脉石分离^[81]。采用 Material Studio 软件对氟磷灰石(001)面与石英(001)面电子性质及胺类捕收剂吸附作用进行研究,结果表明,氟磷灰石中 O 及 Ca 活性较大,同时表面 Ca 原子正电荷较大, Ca 3d 态在价带部分表

现出较强的金属活性,导致其不易与阳离子捕收剂作用;而石英表面 O 负电荷较大, O 2p 态在费米能级处贡献最大,表面 O 活性较强,易与阳离子捕收剂作用;胺类捕收剂对石英的选择性吸附能力明显大于氟磷灰石^[38]。醚胺类表面活性剂(EA)在石英和胶磷矿表面的吸附对比发现,EA 在石英和胶磷矿表面的吸附均为物理吸附,EA 更容易吸附在石英表面,EA 在石英表面的最大吸附量是胶磷矿的 9 倍以上^[82]。

磷灰石、白云石、石英的表面润湿性、表面电性、表面吸附的差异是其高效分离的基础。基于浮选溶液化学基本理论,采用合理的药剂制度,增加磷灰石与脉石矿物表面性质和可浮性差异,是磷矿石有效浮选分离的关键。

4 难免离子对磷灰石与脉石矿物浮选行为的影响

浮选矿浆中涉及矿物的溶解、解离及表面电荷平衡,从而改变矿浆 pH 值、电导率、电位、溶解氧含量、溶解离子浓度等矿浆化学性质,进而影响矿物的表面性质和可浮性^[83]。磷灰石、白云石都属于可溶性盐类矿物,在酸性条件下,具有较大的溶解度和较快的溶解速度,从而影响矿浆溶液化学性质。一方面,矿物的溶解会改变矿浆 pH 值,且由于盐类矿物矿浆具有缓冲性质,其矿浆 pH 值一般会维持在较窄的范围内^[84];另一方面,矿物溶解离子对矿物浮选的影响较为复杂,金属离子会消耗矿浆中浮选药剂,降低浮选药剂浓度;金属离子可能与浮选药剂发生竞争吸附,影响浮选药剂在矿物表面的吸附;金属离子还可能在矿物表面吸附,从而改变矿物表面性质^[85]。

由于水质、磨矿以及各种矿物的溶解,在浮选矿浆中存在着大量难免离子,如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 等。这些离子的存在形态随矿浆环境的变化而发生转化。难免离子与浮选药剂溶解离子构成了磷矿浮选的复杂离子体系。难免离子之间、难免离子与浮选药剂溶解离子之间、难免离子与矿物表面之间会发生相互作用,对浮选过程产生影响。例如,在磷矿反浮选中,随着 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 离子浓度升高,胶磷矿和白云石的回收率逐渐下降; SO_4^{2-} 和 F 在低浓度时,对胶磷矿和白云石的浮选影响不显著,但在浓度较高时,对矿物浮选有一定的促进作用; PO_4^{3-} 对胶磷矿和白云石的浮选都起到抑制作用^[86]。

一般情况,一价金属离子如 Na^+ 、 K^+ 等对浮选影响不大,多价金属离子如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等对矿物浮选有不同程度的活化或抑制作用。金属离子主要通过以下两种方式对浮选产生影响:(1)金属离子在矿浆中水解形成金属离子羟基络合物并吸附在矿物表面,促进或者阻碍捕收剂在矿物表面的吸附,从而改变矿物的润湿性^[87];(2)金属离子改变矿浆溶液化学

环境,如 pH 值、离子强度、矿浆中药剂浓度等,常见的是金属离子与捕收剂间的络合作用消耗了矿浆中的捕收剂,减少了捕收剂在矿物表面的吸附^[88]。

4.1 难免离子对磷灰石-白云石浮选体系的影响

磷矿石中白云石和方解石含量较高时,可采用硫酸或磷酸抑制磷灰石,然后在弱酸性环境下采用脂肪酸类捕收剂浮选白云石和方解石^[89]。在酸性条件下,白云石易溶出大量的 Ca^{2+} 及 Mg^{2+} ,抑制捕收剂在白云石表面的吸附,从而降低其可浮性^[90]。含有 Ca^{2+} 及 Mg^{2+} 的回水在循环利用过程中会不断累积,导致 Ca^{2+} 及 Mg^{2+} 离子浓度升高,从而影响浮选指标^[91]。胶磷矿优先吸附溶液中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ,使得矿物表面负电性降低。 Mg^{2+} 在胶磷矿表面的吸附使其表面形成类似白云石的覆盖层,从而降低分选的选择性^[92]。

由图 9(a)所示的 Ca^{2+} 降低白云石可浮性的作用机理研究结果表明,当采用硫酸作为调整剂时,矿物溶解产生的 Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 生成 CaSO_4 罩盖在白云石表面,导致白云石表面活性吸附位点数量减少;与此同时, Ca^{2+} 与油酸离子反应形成油酸钙,导致白云石表面捕收剂吸附量减少,可浮性降低^[93]。也有研究认为, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 对白云石可浮性的影响与离子浓度有关。当 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度较低时,金属离子自发吸附在白云石表面,增强了表面对脂肪酸类阴离子捕收剂的静电吸引作用;随着 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子浓度增加,白云石表面吸附的离子达到饱和,矿浆中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 与捕收剂作用,导致捕收剂有效组分减少^[91]。

由图 9(b)所示的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和捕收剂在白云石表面的吸附构型研究结果表明, Ca^{2+} 通过与矿物表面的 O 原子成键吸附在白云石上,为捕收剂提供了新的吸附位点,形成的吸附结构比捕收剂直接在表面吸附更稳定; Mg^{2+} 则无法与矿物表面的 O 原子成键,且捕收剂通过 Mg^{2+} 在白云石表面形成的吸附结构的稳定性弱于捕收剂直接吸附^[94]。金属离子还会影响颗粒间相互作用,使颗粒聚团形成的网格结构发生变化,导致矿浆黏度改变^[95]。随着矿浆黏度增加,矿浆流动性变差,气泡和颗粒碰撞概率降低,导致目的矿物的回收率降低。在弱酸性条件下浮选白云石时,随着 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的引入,矿浆黏度和上浮率呈现相关性;随着 Ca^{2+} 浓度升高,矿浆黏度表现出先上升后下降的趋势,白云石回收率则是先降低后有一定程度的上升; Mg^{2+} 可以活化白云石上浮, Mg^{2+} 浓度升高,白云石的回收率先增加后趋于稳定,矿浆黏度表现出先下降后稳定的趋势^[96]。

磷矿石反浮选需要控制矿浆中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度。通过化学沉降方法,采用碳酸钠、三聚磷酸钠等药剂可以降低溶液中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度,消除金属离子对浮选的不利影响^[97]。

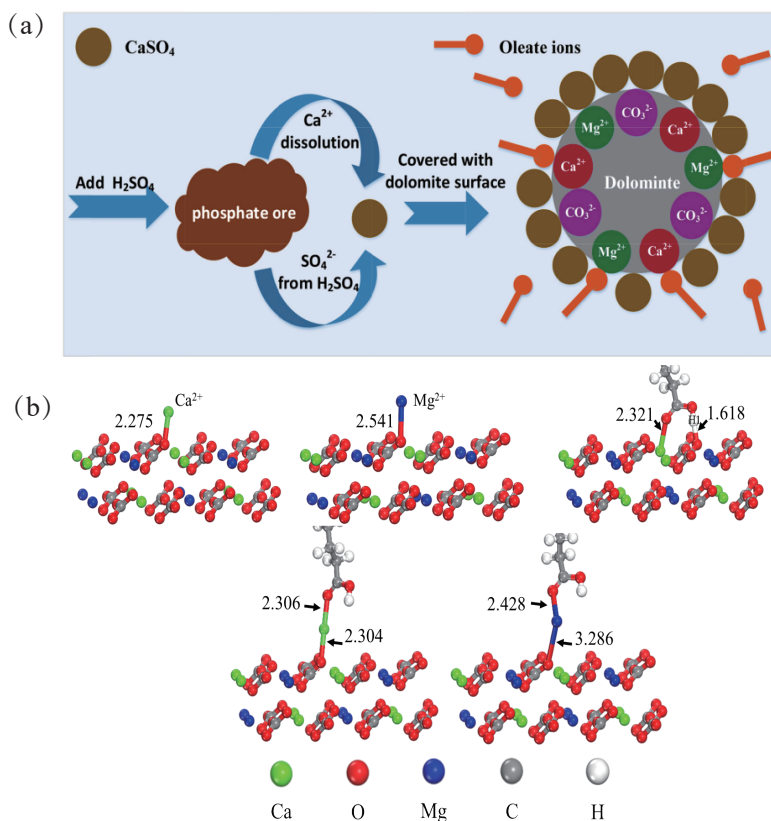


图9 金属离子对磷矿浮选的影响(a— Ca^{2+} 降低白云石可浮性的作用机理^[93]; b— Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和捕收剂在白云石表面的吸附构型^[94])
Fig. 9 Effect of metal ions on flotation of phosphate ore (a—The mechanism of Ca^{2+} reducing the floatability of dolomite^[93]; b—Adsorption configuration of Ca^{2+} , Mg^{2+} and collector on dolomite surface^[94])

磷矿反浮选常使用硫酸或磷酸作调整剂,因此矿浆中存在 SO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} , 磷灰石溶解也会释放部分 PO_4^{3-} 和 F 进入矿浆。在 pH=4~6 条件下, 磷酸主要以 $H_2PO_4^-$ 形式存在^[98]。由图 10(a) 所示的 SO_4^{2-} 和 $H_2PO_4^-$ 在磷灰石/白云石表面吸附构型研究结果表明, SO_4^{2-} 和 $H_2PO_4^-$ 在磷灰石表面形成双齿吸附和多齿吸附, 在白云石表面形成单齿吸附, SO_4^{2-} 和 $H_2PO_4^-$ 倾向于优先吸附在磷灰石表面, 导致磷灰石被抑制^[79]。白云石表面的 Ca^{2+} 虽然也会与 SO_4^{2-} 和 $H_2PO_4^-$ 作用形成难溶性钙盐, 但表面 Mg^{2+} 仍可吸附捕收剂, 使白云石保持较好的可浮性^[99]。随着矿浆中 F 浓度增加, 白云石可浮性降低, Zeta 电位测试、溶液化学计算和 XPS 分析结果表明, F 与 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 结合产生 CaF_2 和 MgF_2 , F 与油酸离子在矿物表面发生竞争吸附, 导致白云石疏水性降低, 其作用机制如图 10(b) 所示^[100]。

4.2 难免离子对磷灰石-石英浮选体系的影响

磷矿中石英含量较高时, 可采用水玻璃抑制石英, 然后在碱性条件下用脂肪酸类捕收剂浮选磷灰石^[101]。在碱性条件下, 金属离子会对石英和磷灰石的上浮产生显著影响。加入金属离子会明显抑制磷灰石的上浮, 其原因可能是金属离子与脂肪酸类捕收剂发生沉淀反应, 从而消耗捕收剂; 并且金属离子在碱性条件下形成氢氧化物沉淀, 罩盖在矿物表面, 使矿物表面

亲水, 不易上浮。 Mg^{2+} 在低浓度条下, 会形成 $Mg_3(PO_4)_2$ 沉淀, 导致胶磷矿表面活性位点增加, 有利于胶磷矿浮选; 随着 Mg^{2+} 浓度增加, 胶磷矿表面形成 $Mg(OH)_2$ 沉淀, 油酸根离子被消耗, 不利于胶磷矿浮选^[102]。 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Fe^{3+} 在碱性条件下与油酸根离子形成油酸盐沉淀, 磷灰石回收率下降, 石英则被 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Fe^{3+} 活化, 回收率提高^[103]。碳酸钠作为调整剂能有效消除金属离子对磷灰石浮选的不利影响, 碳酸钠的水解产物 HCO_3^- 吸附在磷灰石表面增强其表面疏水性; 产生的 CO_3^{2-} 能沉淀 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子, 消除其对石英的活化作用^[104]。

综上所述, 磷矿浮选过程中, 难免离子通过改变矿物表面电性、形成沉淀罩盖在矿物表面、消耗捕收剂有效组分等方式影响浮选效果。难免离子在磷矿浮选中既有抑制作用也有活化作用, 在实际生产中需针对具体情况进行分析和调整, 以达到满意的浮选效果。

5 结论与展望

(1) 采用合理的药剂制度, 增加磷灰石与脉石矿物表面润湿性和可浮性差异, 是磷矿石有效浮选分离的关键。磷矿石中含磷矿物主要为磷灰石, 脉石矿物主要为白云石、石英等。天然磷灰石、白云石、石英亲水性均较强, 可浮性差异较小; 选择合适的浮选药

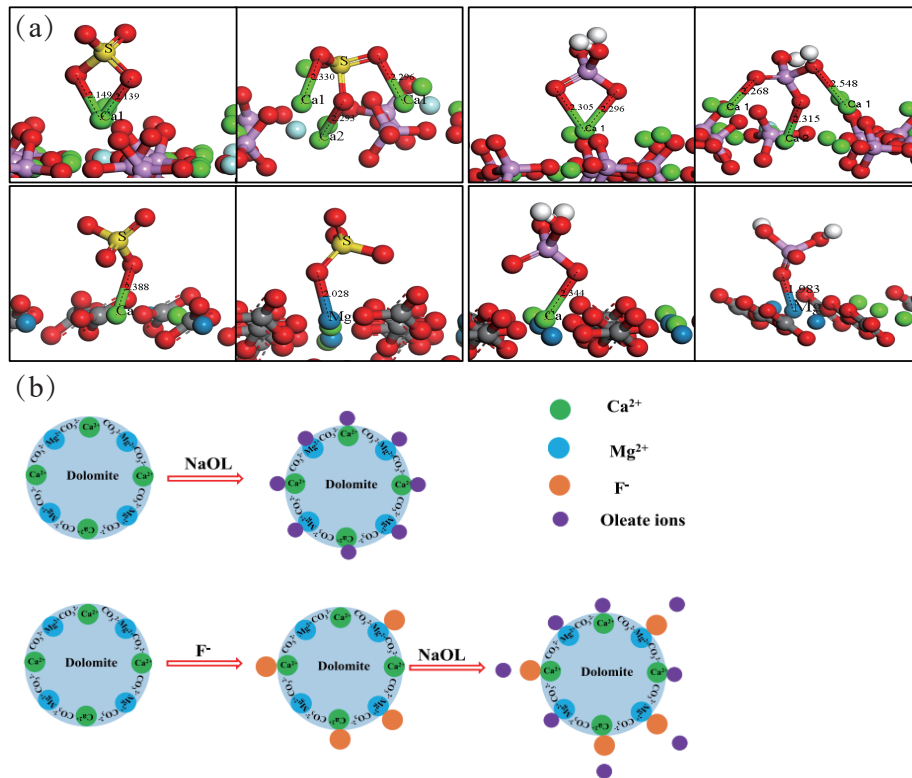


图 10 阴离子对磷矿浮选的影响(a— SO_4^{2-} 和 H_2PO_4^- 在磷灰石/白云石表面吸附构型^[79]; b— F^- 降低白云石可浮性的作用机理^[100])
Fig. 10 Effect of anions on flotation of phosphate ore (a—Adsorption configuration of SO_4^{2-} and H_2PO_4^- on apatite/dolomite surface^[79]; b—Mechanism of F^- reducing the flotability of dolomite^[100])

剂对磷灰石、白云石和石英表面性质进行调整,强化药剂在矿物表面的选择性吸附差异。随着微区测试技术的发展,从微观层面深入研究磷灰石和脉石矿物的晶体结构及各向异性,建立磷灰石及脉石矿物的晶体化学特性、矿浆环境、矿物表面性质、药剂作用与矿物分离特性之间的关联机制,是未来磷矿浮选机理研究的方向。

(2)由于水质、磨矿以及各种矿物的溶解,在浮选矿浆中存在 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等金属离子以及 CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 F^- 、 SO_4^{2-} 等阴离子。这些离子可通过吸附于矿物表面、形成沉淀罩盖于矿物表面、消耗矿浆中捕收剂有效组分等形式,影响磷灰石和脉石矿物的分离。应深入研究如何调节溶解离子浓度及其溶解平衡、优化溶液化学环境、降低难免离子对磷矿浮选的不利影响等,促进磷灰石与脉石矿物的浮选分离。

(3)采用现代分析测试技术及分子模拟方法,可以对矿物表面性质及药剂吸附特性进行研究,确定矿物表面暴露的活性位点,在此基础上,结合不同矿浆环境下磷矿浮选溶液化学的特征,靶向设计、筛选磷灰石与脉石矿物高效分离的药剂,强化磷灰石与脉石矿物的选择性分离,开发高效绿色浮选药剂是解决磷灰石与脉石矿物的高效浮选分离的重要方向。

(4)目前,研究者已对磷灰石以及脉石矿物与浮选药剂、其他液相成分的相互作用进行了大量浮选表

面化学研究,但矿物颗粒与气泡之间的研究较少,应进一步开展矿物与气泡之间的相互作用研究,完善磷矿浮选理论。

参考文献:

- [1] 何桂旭,张覃.氨基三亚甲基磷酸对氟磷灰石和白云石选择性抑制机理研究[J].化工矿物与加工,2023,52(11):12-17.
HE G X, ZHANG Q. Study on mechanism of selective inhibition of fluorapatite and dolomite by amino trimethylene phosphonic acid[J]. Industrial Minerals & Processing, 2023, 52(11): 12-17.
- [2] 李兵,刘作华,陶长元.湿法磷酸绿色制造[M].重庆:重庆大学出版社,2019.
LI B, LIU Z H, TAO C Y. Green manufacturing of wet-process phosphoric acid[M]. Chongqing: Chongqing University Press, 2019.
- [3] LAN S Z, SHEN P L, ZHENG Q F, et al. Effective flotation separation of apatite from dolomite using a new eco-friendly depressant gallic acid[J]. Green Chemistry, 2024, 26(3): 1627-1636.
- [4] 韩豫川.中国磷矿床[M].北京:地质出版社,2012.
HAN Y C. Phosphate deposits of China[M]. Beijing: Geology Press, 2012.
- [5] ABOUZEID A Z M, NEGM A T, ELGILLANI D A. Upgrading of calcareous phosphate ores by flotation: Effect of ore characteristics[J]. International Journal of Mineral Processing, 2009, 90(1): 81-89.
- [6] 孙传尧.选矿工程师手册(第4册)下卷:选矿工业实践[M].北京:冶金工业出版社,2015.
SUN C Y. Handbook for mineral processing engineers (Volume 4) II: Mineral processing industrial practices[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2015.
- [7] 郑其,张文彬.用焙烧消化工艺处理碳酸盐磷矿[J].矿产综合利用

- 用, 1998(3): 5-9.
- ZHENG Q, ZHANG W B. The treatment of carbonate phosphate ores by roasting-slaking process[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 1998(3): 5-9.
- [8] 胡为柏. 浮选[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1983.
- HU W B. Flotation[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1983.
- [9] 赖亚, 何伯泉. 泡沫浮选表面化学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1987.
- LAI Y, HE B Q. Surface chemistry of froth flotation[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1987.
- [10] FUERSTENAU D W, 魏明安, 李长根. 浮选百年[J]. 国外金属矿选矿, 2001, 38(3): 2-9.
- FUERSTENAU D W, WEI M A, LI C G. A century of flotation[J]. *Metallic Ore Dressing Abroad*, 2001, 38(3): 2-9.
- [11] 系志编写组. 昆明理工大学资源开发工程系志[M]. 昆明: 昆明理工大学, 1999.
- COMPILING T. Department of resource development engineering, Kunming University of Science and Technology[M]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 1999.
- [12] 张文彬. 氧化铜矿浮选研究与实践[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1992.
- ZHANG W B. Research and practice on flotation of oxidized copper ores[M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1992.
- [13] 张覃, 张文彬. 硫酸铵在孔雀石的黄药直接浮选中的相转移催化机理研究[J]. 昆明理工大学学报(理工版), 1997, 22(3): 15-18.
- ZHANG Q, ZHANG W B. Study on the phase transfer catalysis mechanism of ammonium sulfate in the direct flotation of pyrite in chalcopyrite[J]. *Journal of Kunming University of Science and Technology (Engineering Edition)*, 1997, 22(3): 15-18.
- [14] 沈政昌, 罗世瑶, 杨义红, 等. 流态化浮选技术概述[J]. 有色金属(选矿部分), 2019(5): 20-26.
- SHEN Z C, LUO S Y, YANG Y H, et al. An overview of fluidized flotation technology[J]. *Nonferrous Metals(Mineral Processing Section)*, 2019(5): 20-26.
- [15] FAN M M, TAO D, ZHAO Y M, et al. Effect of nanobubbles on the flotation of different sizes of coal particle[J]. *Minerals & Metallurgical Processing*, 2013, 30(3): 157-161.
- [16] 文书明. 浮选固液系统的热力学理论及应用[J]. 有色金属(选矿部分), 2024(4): 1-22.
- WEN S M. Thermodynamic theory of flotation solid-liquid systems and its application[J]. *Nonferrous Metals(Mineral Processing Section)*, 2024(4): 1-22.
- [17] 刘炯天. 旋流-静态微泡柱分选方法及应用(之一) 柱分选技术与旋流-静态微泡柱分选方法[J]. 选煤技术, 2000(1): 42-44.
- LIU J T. Method and application of cyclone-static microbubble column separation (I) Column flotation technique and method of cyclone-static microbubble column separation[J]. *Coal Preparation Technology*, 2000(1): 42-44.
- [18] 赵丽娜, 陈傲傲, 张覃, 等. 微细粒磷灰石-白云石浮选体系中矿物疏水聚团行为及矿浆流变性研究[J]. 矿产保护与利用, 2022, 42(5): 104-111.
- ZHAO L N, CHEN A A, ZHANG Q, et al. Study on mineral hydrophobic agglomeration behavior and slurry rheology in microfine apatite-dolomite flotation system[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2022, 42(5): 104-111.
- [19] 刘邦瑞. 螯合浮选剂[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1982.
- LIU B R. Chelating flotation reagents[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1982.
- [20] 桂夏辉, 邢耀文, 曹亦俊, 等. 低品质煤泥浮选过程强化研究进展及其思考[J]. 煤炭学报, 2021, 46(9): 2715-2732.
- GUI X H, XING Y W, CAO Y J, et al. Recent advances and thinking in process intensification of low quality coal slime flotation[J]. *Journal of China Coal Society*, 2021, 46(9): 2715-2732.
- [21] 邱冠周, 伍喜庆, 王毓华, 等. 近年浮选进展[J]. 金属矿山, 2006(1): 41-52.
- QIU G Z, WU X Q, WANG Y H, et al. Advance in flotation in recent years[J]. *Metal Mine*, 2006(1): 41-52.
- [22] 陈建华, 徐政和, 陈晔. 硫化矿物电子结构与表面密度泛函理论及在浮选中的应用(英文版)[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2022.
- CHEN J H, XU Z H, CHEN Y. Electronic structure of sulfide minerals and density functional theory applied in flotation[M]. Changsha: Central South University Press, 2022.
- [23] 王杰, 张覃, 邱跃琴, 等. 方解石晶体结构及表面活性位点第一性原理[J]. 工程科学学报, 2017, 39(4): 487-493.
- WANG J, ZHANG Q, QIU Y Q, et al. The first principles of the crystal structure and active sites of calcite[J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2017, 39(4): 487-493.
- [24] 王淀佐, 胡岳华. 浮选溶液化学[M]. 长沙: 湖南科学技术出版社, 1988.
- WANG D Z, HU Y H. Solution chemistry of flotation[M]. Changsha: Hunan Science and Technology Press, 1988.
- [25] 胡岳华, 王淀佐. 盐类矿物的溶解、表面性质变化与浮选分离控制设计[J]. 中南矿冶学院学报, 1992(3): 273-279.
- HU Y H, WANG D Z. Dissolution/surface property of salt-type minerals and design of schemes of flotation separation[J]. *Journal of Central South Institute of Mining and Metallurgy*, 1992(3): 273-279.
- [26] AMANKONAH J O, SOMASUNDARAN P, ANANTHAPADMA ABHAN K P. Effects of dissolved mineral species on the dissolution/precipitation characteristics of calcite and apatite[J]. *Colloids and Surfaces*, 1985, 15(15): 295-307.
- [27] 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.
- ZHANG Q, LI X B, MAO S, et al. Application progress of molecular simulation in phosphate ore flotation[J]. 2023, 8(1): 102-114.
- [28] 王濮, 潘兆槽, 翁玲宝. 系统矿物学(下)[M]. 北京: 地质出版社, 1987.
- WANG P, PAN Z L, WENG L B. Systematic mineralogy (volume II)[M]. Beijing: Geology Press, 1987.
- [29] 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.
- XIE J. Research on the Isomorphism mechanism of rare earths in Zhijin phosphorite in Guizhou[D]. Guiyang: Guizhou University, 2020.
- [30] 黄小芬, 张覃. 胶磷矿晶体结构研究[J]. 矿物学报, 2011, 31(3): 566-570.
- HUANG X F, ZHANG Q. A study on crystal structure of colophonite[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2011, 31(3): 566-570.
- [31] 卯松. 贵州织金磷矿稀土赋存状态及加工过程中稀土富集机理研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2023.
- MAO S. Occurrence state and enrichment mechanism of rare earth during processing of Zhijin phosphate ore in Guizhou, China[D]. Guiyang: Guizhou University, 2023.
- [32] 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: 1-8.

- [33] 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.
- [34] XIE J, ZHANG Q, MAO S, et al. Anisotropic crystal plane nature and wettability of fluorapatite[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 493: 294–307.
- [35] 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.
- WANG X C. Surface wettability regulation of minerals in flotation of calcium-magnesium phosphate ore[D]. Guiyang: Guizhou University, 2020.
- [36] 何婷, 张覃. 磷矿石中白云石晶体化学特性研究[J]. 矿冶工程, 2012, 32(5): 41–43.
- HE T, ZHANG Q. Study on crystal chemistry characteristics of dolomite in phosphate ores[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2012, 32(5): 41–43.
- [37] WANG X Y, LIU W G, DUAN H, et al. The adsorption mechanism of calcium ion on quartz (101) surface: A DFT study[J]. *Powder Technology*, 2018, 329: 158–166.
- [38] 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 X C, ZHANG T, CHEN J H, 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.
- [39] GOUMANS T P M, WANDER A, BROWN W A, et al. Structure and stability of the (001) alpha-quartz surface[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2007, 9(17): 2146–2152.
- [40] 孙传尧, 印万忠. 硅酸盐矿物浮选原理[M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- SUN C Y, YIN W Z. Flotation principals of silicate minerals[M]. Beijing: Science Press, 2001.
- [41] KHOLODOV V N, NEDUMOV R I. The role of black shales in the formation of phosphate and manganese ores[J]. *Lithology and Mineral Resources*, 2011, 46(4): 321–352.
- [42] 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.
- YE J J. Study on interfacial regulation of fine apatite flotation Summary[D]. Guiyang: Guizhou University, 2019.
- [43] HUANG X F, ZHANG Q. Interaction behavior between coarse and fine particles in the reverse flotation of fluorapatite and dolomite[J]. *Langmuir*, 2023, 39(36): 12931–12943.
- [44] 石天宇, 张覃. 新型捕收剂 AY 对胶磷矿与石英表面特性影响研究[J]. 矿冶工程, 2015, 35(6): 49–53.
- SHI T Y, ZHANG Q. Influence of collector AY on surface properties of colophane and quartz[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2015, 35(6): 49–53.
- [45] 杨婷婷, 李媛媛, 周瑞仙, 等. 基于动态浮泡法的胶磷矿与白云石表面润湿性研究[J]. 矿业研究与开发, 2020, 40(1): 113–118.
- YANG T T, LI Y Y, ZHOU R X, et al. Study on the surface wettability of collophanite and dolomite based on dynamic captive bubble method[J]. *Mining Research and Development*, 2020, 40(1): 113–118.
- [46] ZHANG J Q, LI H, CHAI Y, et al. Crystal properties and interaction with flotation reagent of fluorapatite and dolomite[J]. *Minerals Engineering*, 2023, 201: 108204.
- [47] 余永富, 葛英勇, 潘昌林. 磷矿选矿进展及存在的问题[J]. 矿冶工程, 2008, 28(1): 29–33.
- YU Y F, GE Y Y, PAN C L. Progress and existing issues in phosphate ore beneficiation[J]. *Mineral and Metallurgical Engineering*, 2008, 28(1): 29–33.
- [48] 陈傲傲. 磷矿浮选体系中胶磷矿与白云石固液界面特性研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2023.
- CHEN A A. Solid-liquid interface characteristics of collophanite and dolomite in phosphate flotation system[D]. Guiyang: Guizhou University, 2023.
- [49] WANG X C, ZHANG Q. Insight into the influence of surface roughness on the wettability of apatite and dolomite[J]. *Minerals*, 2020, 10(2): 114.
- [50] AMIRECH A, BOUHENGUEL M, KOUACHI S. Two-stage reverse flotation process for removal of carbonates and silicates from phosphate ore using anionic and cationic collectors[J]. *Arabian Journal of Geosciences*, 2018, 11(19): 593.
- [51] PENG C S, SONG S X, LU S C. Determination of the solvation film thickness of dispersed particles with the method of Einstein viscosity equation[J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2006, 12(4): 370–375.
- [52] 陈傲傲, 张覃. 胶磷矿与白云石界面水化特性的分子模拟研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2024: 1–17.
- CHEN A A, ZHANG Q. Molecular simulation study on hydration characteristics of the interface between collophanite and dolomite[J]. 2024: 1–17.
- [53] 王旭明, 陆英. 表面分析技术新进展及在矿物工程研究中的应用——原子力显微镜[J]. 贵州大学学报(自然科学版), 2018, 35(6): 1–12.
- WANG X M, LU Y. New progress of surface analysis technology and its application in mineral engineering research: Atomic force microscopy[J]. *Journal of Guizhou University(Natural Sciences)*, 2018, 35(6): 1–12.
- [54] CHEN A A, WANG X M, ZHANG Q. Interaction and inhibition mechanism of sulfuric acid with fluorapatite (001) surface and dolomite (104) surface: flotation experiments and molecular dynamics simulations[J]. *Minerals*, 2023, 13(12): 1517.
- [55] 刘润哲, 冯其明, 张国范, 等. 油酸钠和亚油酸钠与胶磷矿作用特性研究[J]. 非金属矿, 2018, 41(2): 55–57.
- LIU R Z, FENG Q M, ZHANG G F, et al. The studies of sodium oleate and sodium linoleate interaction characters on phosphate ores[J]. *Non-Metallic Mines*, 2018, 41(2): 55–57.
- [56] YAO J, YIN W, GONG E. Depressing effect of fine hydrophilic particles on magnesite reverse flotation[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2016, 149: 84–93.
- [57] HUANG X F, ZHANG Q. Depression mechanism of acid for flotation separation of fluorapatite and dolomite using ToF-SIMS and XPS[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2024, 394: 123584.
- [58] YE J J, WANG X C, LI X B, et al. Effect of dispersants on dispersion stability of colophane and quartz fines in aqueous suspensions[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2018, 39(11): 1655–1663.
- [59] 沈智慧. 贵州松桃微细粒锰矿物特性与强化分离机制研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2022.
- SHEN Z H. Study on mineral characteristics and enhanced separation mechanism of Songtao micro-fine manganese ore in Guizhou province[D]. Guiyang: Guizhou University, 2022.
- [60] LI X B, ZHANG Q, HOU B, et al. Flotation separation of quartz from collophanite using an amine collector and its adsorption mechanisms[J]. *Powder Technology*, 2017, 318: 224–229.

- [61] 黄小芬. 磨矿环境对磷矿石中矿物表面性质的影响机制[D]. 贵阳: 贵州大学, 2024.
HUANG X F. The influence mechanism of grinding environment on surface properties of minerals in phosphate ore[D]. Guiyang: Guizhou University, 2024.
- [62] DERQAOU I M, AARAB I, ABIDI A, et al. The effect of calcium ions on the flotation behavior of fluorapatite[J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2022, 45(3): 173–182.
- [63] 高文鑫, 李显波. 溶解离子对白云石和氟磷灰石浮选及表面性质的影响研究[J]. *矿冶工程*, 2023, 43(6): 79–82.
GAO W X, LI X B. Effect of dissolved ions on flotation and surface properties of dolomite and fluorapatite[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2023, 43(6): 79–82.
- [64] CHEN J H, AO X Q, XIE Y, et al. Effects of iron ion dissolution and migration from phosphorite on the surface properties of dolomite[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 641: 128618.
- [65] FILIPPOVA I V, FILIPPOV L O, LAFHAJ Z, et al. Effect of calcium minerals reactivity on fatty acids adsorption and flotation[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, 545: 157–166.
- [66] XU W, LIANG Q, TIAN Y, et al. Reverse anionic flotation of dolomitic collophanite using a mixed fatty acid collector: Adsorption behavior and mechanism[J]. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2022, 4(58): 151519.
- [67] KOWALCZUK P B. Flotation and hydrophobicity of quartz in the presence of hexylamine[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2015, 140: 66–71.
- [68] 宋永祥. 胺类捕收剂对赤铁矿和石英浮选行为及其泡沫稳定性的影响[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2020.
SONG S X. Effect of amine collectors on flotation behavior and foam stability of hematite and quartz[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2020.
- [69] 邹志雄, 罗惠华, 汤家焰. 常见金属离子对白云母和石英浮选特性的影响[J]. *矿产保护与利用*, 2018(1): 66–71.
ZOU Z X, LUO H H, TANG J Y. Effect of common metal ions on the flotation performance of muscovite and quartz[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2018(1): 66–71.
- [70] 潘志权, 沈博玮. 基于脂肪酸的磷矿捕收剂的研制与应用进展[J]. *武汉工程大学学报*, 2016, 38(1): 1–9.
PAN Z Q, SHEN B W. Research and application progress in flotation collectors based on fatty acids for phosphorus ores[J]. *Journal of Wuhan Institute of Technology*, 2016, 38(1): 1–9.
- [71] KANG Y T, ZHANG Q. The flotation separation of apatite from dolomite using a fatty acid-based collector and the mechanisms of adsorption[J]. *Surface & Interface Analysis*, 2023(2): 138–150.
- [72] 张景奇. 磷灰石和白云石表面捕收剂吸附机理研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2023.
ZHANG J Q. Study on adsorption mechanism of apatite and dolomite surface collector[D]. Guiyang: Guizhou University, 2023.
- [73] RAO K H, ANTTI B, FORSSBERG E. Mechanism of oleate interaction on salt-type minerals, Part II. Adsorption and electrokinetic studies of apatite in the presence of sodium oleate and sodium metasilicate[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 1990, 28(1): 59–79.
- [74] 叶军建, 张覃, 侯波, 等. 显微-反射傅里叶变换红外光谱研究油酸钠与胶磷矿吸附机理[J]. *光谱学与光谱分析*, 2018(10): 3036–3040.
YE J J, ZHANG Q, HOU B, et al. Adsorption of oleate on collophane surface studied by microscopic reflectance infrared fourier transform spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2018(10): 3036–3040.
- [75] CHENNAKESAVULU K, BHASKAR RAJU G, PRABHAKAR S, et al. Adsorption of oleate on fluorite surface as revealed by atomic force microscopy[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2009, 90(1): 101–104.
- [76] EL-MOFTY S, EL-MIDANY A. Calcite flotation in potassium oleate/potassium dihydrogen phosphate system[J]. *Journal of Surfactants and Detergents*, 2015, 18(5): 905–911.
- [77] YANG B, WANG D H, CAO S H, et al. Selective adsorption of a high-performance depressant onto dolomite causing effective flotation separation of magnesite from dolomite[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 578: 290–303.
- [78] EL-MIDANY A A, EL-SHALL H E, SVORONOS S. Bubbles growth and their stability in reactive flotation process[J]. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2009, 48(11): 1534–1538.
- [79] 阴松, 章铁斌, 张覃. 阴离子对磷灰石和白云石表面性质影响的第一性原理研究[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2022(5): 32–38.
MAO S, ZHANG T B, ZHANG Q. First-principles study on the effect of anions on the surface properties of apatite and dolomite[J]. *Nonferrous metals(Mineral Processing Section)*, 2022(5): 32–38.
- [80] ZHANG S D, DENG Z B, XIE X, et al. Study on the depression mechanism of calcium on the flotation of high-iron sphalerite under a high-alkalinity environment[J]. *Minerals Engineering*, 2021, 160: 106700.
- [81] 王兢. 中低品位硅钙质沉积型磷块岩脱硅的浮选试验研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2005.
WANG J. Flotation test study on desilicification of middle and low grade silica-calc sedimentary phosphorite[D]. Guiyang: Guizhou University, 2005.
- [82] FANG J, GE Y Y, YU J. Adsorption behavior and mechanism of an ether amine collector on collophane and quartz[J]. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2019, 55(1): 301–310.
- [83] 刘书杰, 何发钰. 磨矿环境对黄铁矿矿浆化学性质及浮选行为影响的研究[J]. *矿冶*, 2008, 17(4): 6–10.
LIU S J, HE F Y. Research on effect of grinding environment on pulp chemical property and flotation behavior of pyrite[J]. *Mining and Metallurgy*, 2008, 17(4): 6–10.
- [84] 马英强, 谢材, 李睿, 等. 难离离子与磨矿体系对硫化矿浮选影响的研究进展及展望[J]. *金属矿山*, 2020(2): 33–38.
MA Y Q, XIE C, LI R, et al. Research progress and prospect of the effect of unavoidable ions and grinding system on sulfide flotation system[J]. *Metal Mine*, 2020(2): 33–38.
- [85] 罗娜. 菱镁矿与白云石的浮选分离强化研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2018.
LUO N. Research on strengthening of flotation separation of magnesite and dolomite[D]. Shenyang: Northeastern University, 2018.
- [86] 刘润哲, 朱悦, 李若兰, 等. 碳酸盐型胶磷矿浮选体系中常见离子对胶磷矿和白云石浮选行为的影响[J]. *磷肥与复肥*, 2024, 39(1): 16–19.
LIU R Z, ZHU N, LI R L, et al. Effect of common ions on collophane and dolomite flotation in carbonate type collophane flotation system[J]. *Phosphate & Compound Fertilizer*, 2024, 39(1): 16–19.
- [87] 陈俊宏. 磷矿矿浆中金属离子的溶出和迁移对白云石表面性质的影响[D]. 贵阳: 贵州大学, 2022.

- CHEN J H. Influence of metal ion dissolution and migration in phosphate rock pulp on the surface properties of dolomite[D]. Guiyang: Guizhou University, 2022.
- [88] 李显波, 刘志红, 张小武, 等. 难免离子对中低品位钙镁质磷矿反浮选的影响[J]. 武汉工程大学学报, 2017, 39(6): 550–556.
- LI X B, LIU Z H, ZHANG X W, et al. Effect of unavoidable ions on flotation of mid-low grade calcareous-magnesium phosphate ore[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2017, 39(6): 550–556.
- [89] RUAN Y Y, HE D S, CHI R. Review on beneficiation techniques and reagents used for phosphate ores[J]. *Minerals*, 2019, 9(4): 253.
- [90] 时景阳, 叶军建, 王贤晨, 等. 白云石表面溶出 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 对其可浮性的影响[J]. 矿产保护与利用, 2017(1): 40–45.
- SHI J Y, YE J J, WANG X C, et al. Influence of calcium and magnesium ions dissolved from dolomite surface on dolomite flotability[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2017(1): 40–45.
- [91] 周兴杰, 梁欢, 朱倪, 等. 磷矿反浮选回水体系中难免离子对浮选行为的影响[J]. 矿产综合利用, 2024, 45(1): 160–166.
- ZHOU X J, LIANG H, ZHU N, et al. Effect of inevitable ions in phosphate reverse flotation return water systems on flotation behavior[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2024, 45(1): 160–166.
- [92] 黄小芬, 张覃. 钙镁离子对胶磷矿表面电性及可浮性的影响[J]. 矿物学报, 2013, 33(2): 185–188.
- HUANG X F, ZHANG Q. Effects of calcium and magnesium ions on the surface electrical properties and floatability of colophosphates[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2013, 33(2): 185–188.
- [93] CHEN J H, YUAN X, YIN Y L, et al. Effect of Ca^{2+} dissolution and migration transformation from phosphorite on the surface properties of dolomite[J]. *Minerals Engineering*, 2022, 188: 107824.
- [94] GAO W X, ZHANG Q, LI X B. Interaction of Ca^{2+} , Mg^{2+} with dolomite (104) surface and its effect on caproic acid adsorption: DFT calculation[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 614: 156244.
- [95] FARROKHPAY S, ZANIN M. An investigation into the effect of water quality on froth stability[J]. *Advanced Powder Technology*, 2012, 23(4): 493–497.
- [96] 章铁斌, 刘文宝, 张覃. 钙镁离子对白云石浮选矿浆流变性的影响研究[J]. 贵州科学, 2024, 42(2): 74–77.
- ZHANG T B, LIU W B, ZHANG Q. Effect of calcium and magnesium ions on the rheological characteristics of dolomite pulp[J]. Guizhou Science, 2024, 42(2): 74–77.
- [97] 于润存, 仇向华. 选矿回水中钙镁离子对磷矿选矿的影响[J]. 金属材料与冶金工程, 2015, 43(5): 60–63.
- YU R C, CHOU X H. Effect of calcium and magnesium ions in mineral return water on phosphate ore dressing[J]. 2015, 43(5): 60–63.
- [98] 何晓太, 王杰, 崔伟勇, 等. 胶磷矿-白云石体系中离子的溶液化学行为研究[J]. 矿冶工程, 2015, 35(3): 55–57+62.
- HE X T, WANG J, CUI W Y, et al. Solution chemistry of dissolved ions in colophane-dolomite system[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2015, 35(3): 55–57+62.
- [99] 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.
- [100] YIN Y L, AO X Q, XIE Y, et al. Effects of dissolved fluoride in phosphate ore flotation systems on the surfaces properties of dolomite[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 653: 129922.
- [101] DERHY M, TAHA Y, HAKKOU R, et al. Review of the main factors affecting the flotation of phosphate ores[J]. *Minerals*, 2020, 10(12): 1109.
- [102] 李冬莲, 张亚东. 钙镁离子对胶磷矿浮选影响的溶液化学分析[J]. 矿产保护与利用, 2013(4): 41–45.
- LI D L, ZHANG Y D. Solution chemistry analysis on effects of calcium and magnesium ions in cellophane flotation[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2013(4): 41–45.
- [103] AARAB I, DERQAOU M, EL AMARI K, et al. Influence of surface dissolution on reagents' adsorption on low-grade phosphate ore and its flotation selectivity[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 631: 127700.
- [104] 谢恒星. 无机调整剂碳酸钠和水玻璃对磷灰石分选特性的影响研究[J]. 中国矿业, 1998, 7(2): 56–59.
- XIE H X. Study on the effect of sodium carbonate and sodium silicate on the separation characteristics of apatite[J]. China Mining Magazine, 1998, 7(2): 56–59.

Research Progress in Surface Chemistry of Flotation for Apatite and Gangue Minerals in Phosphate Ore

ZHANG Qin^{1,3,4}, MAO Song^{2,3,4}, HUANG Xiaofen^{2,3,4}, CHEN Aoao^{2,3,4}, ZHANG Wenbin⁵

1. Guizhou Academy of Sciences, Guiyang 550001, Guizhou, China;

2. Guizhou University, Guiyang 550025, Guizhou, China;

3. National & Local Joint Laboratory of Engineering for Effective Utilization of Regional Mineral Resources from Karst Areas, Guiyang 550025, Guizhou, China;

4. Guizhou Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Nonmetallic Mineral Resources, Guiyang 550025, Guizhou, China;

5. Kunming University of Science and Technology, Kunming 650031, Yunnan, China

Abstract: Phosphate ore is a strategic key mineral resource. China's phosphate ore reserves rank second in the world, mainly consisting of sedimentary phosphate rocks. Due to the fact that phosphate rock is an accumulation formed by exogenesis, composed of cryptocrystalline or microcrystalline apatite and other gangue minerals, and the surface wettability, surface electrical properties, and surface adsorption of apatite and gangue minerals are similar, making flotation separation difficult. Surface chemistry of flotation is an important theoretical basis for the flotation of phosphate ores and the key to achieving selective separation between different minerals. This article provides an overview of the crystal chemical characteristics and the surface characteristics such as the surface wettability, the electrical properties, and adsorption characteristics of the main useful minerals in phosphate rock, including apatite and main gangue minerals such as dolomite and quartz. It also discussed the changing characteristics of surface wettability under different flotation agents, the double layer structure of minerals in aqueous solutions, the active sites on mineral surfaces, and the adsorption configuration of collectors. On this basis, the influence of unavoidable ions on the flotation behavior of apatite and gangue minerals was summarized. It is expected to provide the theoretical support for the flotation separation of Medium-low grade phosphate ore.

Keywords: apatite; dolomite; quartz; flotation surface chemistry; crystal chemical characteristics; surface properties; unavoidable ions

引用格式: 张覃, 卯松, 黄小芬, 陈傲傲, 张文彬. 磷矿中磷灰石及脉石矿物浮选表面化学研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2024, 44(3): 1-15.

ZHANG Qin, MAO Song, HUANG Xiaofen, CHEN Aoao, ZHANG Wenbin. Research progress in surface chemistry of flotation for apatite and gangue minerals in phosphate ore[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2024, 44(3): 1-15.

投稿网址: <http://kcbhyly.xml-journal.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn



作者简介:

张覃, 博士, 教授, 博士生导师, 现任贵州科学院副院长, 曾任贵州大学副校长。1985 年考入昆明工学院矿物加工工程专业, 1989—1994 年继续硕博连读, 研究方向分别为浮选表面化学、浮选理论与工艺。博士毕业后一直从事难选矿石选矿及资源综合利用领域的教学与科研工作。获得“十一五”国家科技计划执行突出贡献奖、贵州省高等教育教学成果一等奖等奖励; 入选享受国务院政府特殊津贴专家、教育部新世纪人才、贵州省省委联系专家、贵州省高层次创新型人才“百”层次人才等; 培养研究生 60 余人。



通信作者简介:

张文彬, 昆明理工大学教授、博士生导师, 原昆明理工大学校长。长期从事铜矿及其他有色金属矿物加工领域的教学与科研工作。20 世纪 80 年代中期, 赴加拿大 UBC 作访问学者, 回国后首次在昆明理工大学开展浮选表面化学研究工作。承担国家重大科技攻关项目、国家自然科学基金项目和省部级项目等 40 余项。在国内外刊物及学术会议上发表论文 70 余篇, 出版专著和译著 3 部。获国家技术发明二等奖 1 项、省部级科技进步奖 5 项、国际发明展览会金奖 1 项、中国专利十五年成就展最佳项目奖 1 项; 获中共中央、国务院、中央军委颁发的“庆祝中华人民共和国成立 70 周年”纪念章; 享受国务院政府特殊津贴专家, 获云南省教育功勋奖及昆明市十大创新人物等荣誉。除本科教学外, 培养硕士博士生数十人, 为我国矿业领域培养了大批优秀人才。