

微细粒辉钼矿高效浮选捕收剂创新：从实验筛选到计算模拟

刘晨操¹, 柴文翠^{1,2,3}, 呼开放¹, 谢佳慧¹, 冯靖雯², 高志胜²

1. 郑州大学 材料科学与工程学院, 河南 郑州 450001;
2. 郑州大学 化工学院, 河南 郑州 450001;
3. 中原关键金属实验室, 河南 郑州 450001

中图分类号: TD923⁺.13; TD954 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2025)03-0059-09
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2025.03.006

摘要 微细粒辉钼矿(MoS_2)的高效浮选回收是钼资源可持续开发的关键挑战。聚焦捕收剂创新,系统综述了从实验筛选到计算模拟的研究进展:实验层面,纳米乳液、复合捕收剂通过尺寸效应、协同吸附等机制显著提升微细粒辉钼矿回收率;计算模拟层面,密度泛函理论(DFT)与分子动力学(MD)揭示了捕收剂-矿物界面作用机制,支撑了从“经验试错”向“理性设计”的范式转变;新型捕收剂体系也在工业中进行应用实现了回收率的大幅提升。未来研究需突破多尺度模拟精度、绿色药剂成本控制等瓶颈,推动钼资源加工向高效低碳方向演进。

关键词 微细粒浮选; 辉钼矿; 界面作用; 捕收剂; 计算模拟

引言

作为一种战略性关键金属,钼及其合金由于具有优异的导热性、导电性、低热膨胀系数、耐高温性、低蒸气压、耐磨性、耐腐蚀性和化学稳定等特性,而广泛用于钢铁、化工、石油、医药和农业等领域。特别是在光伏发电、航空航天、军工材料等新兴领域都有重要的应用^[1-2]。我国钼矿床具有规模大、类型多等特点,迄今已探明的矿床有斑岩型、斑岩矽卡岩型、矽卡岩型、脉型、沉积型等类型,其中斑岩型和斑岩矽卡岩型钼矿床是我国钼资源的主要来源^[3-5]。辉钼矿(MoS_2)是钼的主要赋存矿物,其高效回收对保障战略性金属资源钼的供应至关重要^[6-7]。浮选是回收辉钼矿的有效手段,但随着钼资源的不断开发和利用,易选矿石逐渐枯竭,导致钼矿石呈现出贫、细、杂的特点^[8]。微细粒矿物质量小,表面能高,易受流体动力学干扰,难以与气泡稳定碰撞黏附而导致浮选效率低^[9];另一方面,微细粒矿物比表面积大,需大量捕收剂覆盖表面,这导致药剂消

耗和成本增加。微细粒辉钼矿(粒径 $<20\text{ }\mu\text{m}$)的浮选回收已成为行业广泛关注的难题^[10]。

传统烃油类捕收剂(如煤油、柴油)对微细粒辉钼矿疏水性的提高有限,且存在选择性低、适应性差等问题。因此,开发高效、环保、选择性强的微细粒辉钼矿捕收剂成为矿物加工领域的研究热点。目前,对于捕收剂的研究主要集中于以下三个方面:一是进行传统烃油捕收剂的纳米化设计,提高捕收剂在固-液界面的分散性;二是探究捕收剂结构与性能的关系,设计并优化出新型辉钼矿捕收剂^[11];三是将传统捕收剂进行组合,利用协同效应克服单一捕收剂的缺陷^[12]。本文将系统总结实验筛选与计算模拟协同驱动的捕收剂创新路径,为高效回收提供理论支撑与技术策略。

1 微细粒辉钼矿晶体结构特征

辉钼矿具有非极性层状结构和各向异性,属于六方晶系或三方晶系^[13-14]。晶胞结构对称,钼原子配

收稿日期: 2025-03-20

基金项目: 河南省自然科学基金面上项目(242300420006); 中原关键金属实验室优秀青年科学家项目(GJJSGFYQ202326)

作者简介: 刘晨操(2000—),男,硕士研究生,研究方向为低品质矿产资源综合利用, E-mail: 18237265095@163.com。

通信作者: 柴文翠,副教授,硕士生导师,研究方向为浮选界面化学, E-mail: chaiwencui@zzu.edu.cn。

位数为 6, 两层 S 原子对称排列在 Mo 原子层的两侧, Mo 原子位于由 6 个 S 原子组成的三棱柱中心(图 1)^[15]。辉钼矿晶体由钼网面和硫网面交替叠加形成 S-Mo-S 层状结构, 层内以共价键和离子键连接, 结构较为坚固, 而相互叠加的 S-Mo-S 层之间通过较弱的原子间范德华力相互连接^[16]。由于层内化学键的结合力远大于层间的范德华力, 辉钼矿在碎磨过程中会暴露出不同性质的“面”和“棱”。其中, 非极性的不活泼“面”, 由于层面上的每个 S 原子表现出等效的配位结构, 使得活性位点只位于边缘或缺陷处, 因此, 辉钼矿表现出优异的疏水性和可浮性^[17]; 而“棱”为断裂的活泼 S-Mo 极性面, 亲水性强, 导致矿物可浮性降低^[18-19]。

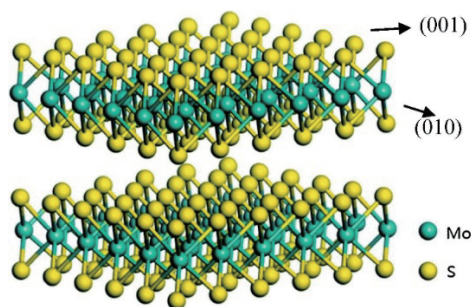


图1 辉钼矿晶体结构^[15]

Fig. 1 Crystal structure of molybdenite

当对钼矿石进行细磨时, 辉钼矿极性“棱”的表面积占比增大, 导致微细粒辉钼矿的疏水性降低, 可浮性随之下降^[20]。Chander 等^[21]提出“棱”(极性面)与“面”(非极性面)的比值是影响辉钼矿浮选的重要因素, 随着“棱面比”的增大, 辉钼矿表面的动电位负值增加, 可浮性下降。吕建业等^[22]通过光电子能谱等测试, 结合矿物晶体结构分析了辉钼矿“面”与“棱”的性质差异, 证实了辉钼矿“面”与“棱”的表面元素组成不同, 浮选性能与几何棱面比密切相关。

Wang 等^[23]通过计算辉钼矿浮选体系中矿物、水、捕收剂和气泡之间界面相互作用自由能, 分析了各界面间的热力学行为。结果表明: 辉钼矿与气泡之间存在较强的疏水引力, 使得辉钼矿具备天然的可浮性; 在水介质中, 辉钼矿与捕收剂之间的范德华力为引力, 但主要作用力不是范德华力, 而是由 Lewis acid-base(AB)相互作用产生的疏水引力, 疏水引力才是捕收剂起作用的主要因素。辉钼矿晶体结构特征、辉钼矿与捕收剂作用的微观机理成为捕收剂设计开发的重要理论基础。

2 捕收剂研究进展

2.1 传统捕收剂的局限性

辉钼矿的传统捕收剂主要为烃类油捕收剂和极性捕收剂。烃油类捕收剂主要包括煤油、柴油、变压器油和润滑油等非极性油^[24]。烃油类捕收剂的碳链越长, 其在矿物表面的黏附力越强, 捕收性能越强, 但在矿浆中的分散性能就越差。烃油类捕收剂主要以物理吸附的方式作用于辉钼矿的非极性面, 提高了辉钼矿表面整体疏水能力^[20,25]。另外, 烃油类捕收剂可以通过使微细粒辉钼矿形成疏水团聚体而增加表观粒径, 从而增大微细粒辉钼矿的浮选效率^[26]。但是, 烃类油捕收剂存在吸附效率低、选择性差的问题: (1) 烃类油以物理吸附为主, 缺乏化学键合作用, 导致吸附强度低, 强湍流的浮选体系中容易脱附; (2) 烃油分子扩散速率慢, 难以快速完成吸附; (3) 烃油对脉石矿物(如石英、云母)的疏水表面同样产生物理吸附, 导致精矿品位下降, 需额外添加抑制剂(如 CMC)调控, 增加流程复杂度^[27]。

极性捕收剂主要包括黄药类硫代化合物^[28-29]。黄药的化学式为 ROCSSMe (Me 为 Na^+ 或 K^+), 是由醇、二硫化碳和氢氧化钠(或氢氧化钾)直接反应合成, 在碱性溶液中主要以黄原酸根离子的形式存在, 通过 S 原子与辉钼矿棱面的 Mo 原子作用, 具有很强的选择性^[30]。但是, 矿浆中溶解氧或氧化性物质(如 Fe^{3+})会氧化硫代化合物为二硫化物(如双黄药), 使其失去活性^[31-32]; 另外, 辉钼矿层状结构基面无活性位点, 硫代化合物仅能吸附于棱面缺陷位点, 表面药剂吸附覆盖率低^[33-34]; 重要的是, 硫代化合物对硫化矿(如黄铜矿、方铅矿)具有普适性, 导致辉钼矿与伴生矿物选择性差, 需配合强抑制剂(如 NaHS)使用, 增加了环境风险^[35]。

2.2 新型捕收剂实验创新

为了解决烃油类捕收剂存在的选择性低、分散性差和极性捕收剂存在的易氧化问题, 研究者进行了烃油捕收剂的优化和新型极性捕收剂的开发。

2.2.1 组合捕收剂

为突破单一捕收剂的局限性, 组合捕收剂体系通过非极性-非极性组分协同、极性-非极性组分协同等策略, 提升微细粒辉钼矿回收率。这是目前核心研究方向之一。

基于非极性-非极性组分协同,Wan等^[36]将不同碳链长度的饱和脂肪烃进行组合,开发了具有较好分散性能的复合烃油捕收剂 XLM-1,在辉钼矿表面的吸附能力优于单一碳链的脂肪烃。实际矿浮选实验表明:XLM-1、柴油和煤油在常温下浮选辉钼矿的回收率分别为 93.70%、92.77% 和 88.70%。XLM-1 浮选性能不受温度的影响,而柴油对辉钼矿的浮选回收率会因温度下降而下降。Wan等^[37]采用 XLM-1 和稠环芳烃(PAHs)进行组合改善了高钙回水中辉钼矿的浮选效果,PAHs 可以通过 π 键作用吸附在辉钼矿的棱面,增强了辉钼矿“棱”的疏水性,减弱了钙离子的不良影响^[38]。Wan等^[39]将芳烃 MNT($C_{11}H_{10}$)与柴油组合,MNT 可以吸附于辉钼矿的亲水(100)“棱”面上,提高“棱”面疏水性,并且促进柴油在基面的吸附,从而提高了辉钼矿在高钙水中的浮选性能。随着钙离子浓度升高,组合捕收剂对实际钼矿的浮选回收率保持在 95% 左右,而单一柴油捕收剂对辉钼矿的浮选回收率降低到 80%。

在非极性-非极性组分协同的煤油类复合捕收剂开发方面,Chao等^[40]制备了一种新型煤油-煤焦油组合捕收剂 KCTC,KCTC 可有效提高不同粒级辉钼矿在气泡表面的吸附面积和吸附率,尤其是微细粒辉钼矿。单矿物浮选表明,相比煤油捕收剂,KCTC 对微细粒辉钼矿的回收率可以提高 11 百分点。对洛阳栾川 Mo 品位为 0.04% 的某钼矿进行实际矿浮选,Mo 回收率和品位达到 70.20% 和 0.98%,较煤油分别提升 6.3 和 0.12 百分点。Li等^[41]采用多环芳烃甲基萘和萘分别与煤油进行组合浮选河南洛阳 Mo 品位为 0.12% 的钼矿,由于多环芳烃的表面能(44.50 mJ/m^2)与辉钼矿(100)棱面的表面能(42.55 mJ/m^2)非常接近,多环芳烃可以物理吸附在辉钼矿(100)面上。在矿浆 pH 为 11.0 时,实际矿实验表明:甲基萘/煤油、萘/煤油捕收剂对钼的回收率分别为 89.01% 和 88.23%,较单一煤油捕收剂可提高 3~4 百分点。Li等^[42]研究了十二烷与煤焦油的组合捕收剂 CTD 对细粒辉钼矿的浮选,CTD 对辉钼矿的浮选回收率在 80% 左右,而单一捕收剂十二烷和煤油的浮选回收率均低于 80%。CTD 主要通过改善辉钼矿颗粒对气泡的附着概率和颗粒的疏水性提高了微细粒辉钼矿的浮选回收率。

基于极性-非极性组分协同,Huang等^[43]将脂肪酸基食用油和多环芳烃复配用于改善微细粒辉

钼矿浮选,复配捕收剂通过酯基、烃基和羧酸基与辉钼矿棱面发生物理和化学吸附。实际矿浮选实验表明,与单一煤油捕收剂相比,复配捕收剂可以使 Mo 品位和回收率分别提高 3.69 和 12.83 百分点。Ma等^[44]研究了正十二硫醇(NDM)作为辅助捕收剂与煤油复配对微细粒辉钼矿浮选行为的影响。单矿物浮选实验表明:当 NDM 与煤油以质量比 2:3 复配时,辉钼矿的回收率达 92% 以上,比单一煤油作为捕收剂提高了 14.88 百分点。NDM 主要吸附在辉钼矿的“棱”面,与煤油协同强化了微细粒辉钼矿浮选。Pan等^[45]同样采用 NDM 和煤油复配对钼品位为 0.097% 的实际矿进行浮选,60 d 工业实验结果表明,在 pH=8 左右,复配捕收剂的平均钼回收率和品位分别为 83.36% 和 41.88%,而单一煤油捕收剂为 76.13% 和 41.76%,基于密度泛函理论对原子电子密度进行计算发现,NDM 分子上-SH 中 S 原子和辉钼矿(100)面 Mo 原子存在电子云的重叠和电子的转移,证实了 NDM 是通过电荷补偿的方式吸附在辉钼矿表面。

组合捕收剂体系通过多组分协同显著提升了微细粒辉钼矿的浮选效率与选择性,组合捕收剂间的协同作用主要归纳为共吸附、螯合机理、功能互补及电荷补偿等^[46-50],产生“1+1>2”的效果。特别是极性-非极性组合捕收剂,通过组分互补覆盖辉钼矿基面与边缘,突破了单一捕收剂的作用机制局限。极性-非极性生物基复合捕收剂(如植物油复合体系)是绿色复合捕收剂的重点研究方向。

2.2.2 乳化烃油捕收剂

烃油类捕收剂因其疏水性强、成本低廉而被广泛应用于辉钼矿浮选,但其分散性差、对微细粒辉钼矿的吸附效率低等问题严重制约了回收率。乳化技术通过将烃油分散为纳米~微米级液滴,显著提升其比表面积与界面活性,成为优化辉钼矿捕收剂体系的有效策略。

烃油类捕收剂的乳化方法可以分为物理乳化和化学乳化^[51]。物理乳化主要包括超声乳化^[52]、剪切乳化^[53]、射流乳化^[54]等,但是,通过物理乳化方式得到的乳化烃油是热力学不稳定的油水体系,容易失稳而失效。化学乳化是通过在烃油中加入乳化剂来提高其分散性和稳定性的一种有效方法。乳化剂一般由极性的亲水基团和非极性的亲油基团构成,定向地排列在油-水两相表面,降低了油滴的

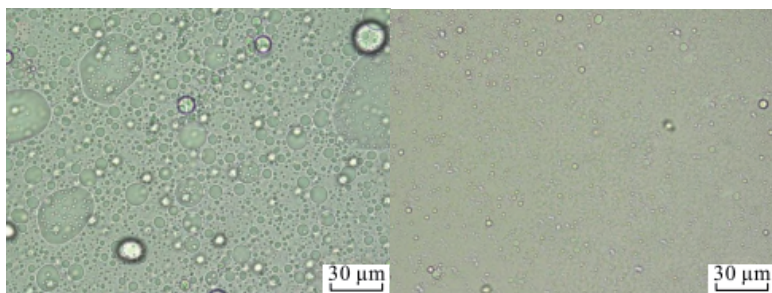


图2 柴油(左)和乳化柴油(右)显微镜图像
Fig. 2 Microscopy of diesel oil and emulsified diesel oil

表面张力,从而使烃油以更小的液滴分散在矿浆中(图2)^[55]。

王森等人^[56]采用乳化柴油作捕收剂对钼品位为0.19%的金堆城钼矿进行浮选实验,得到了钼品位和回收率分别为7.71%、86.72%的钼精矿,相较于未乳化柴油,钼品位提高0.19个百分点,回收率提高3.44个百分点。

You等^[57]使用非离子表面活性剂(NP-10)制备出一种透明柴油基微乳液对辉钼矿进行单矿物浮选,NP-10在辉钼矿表面形成了连续的双分子层,导致表面疏水性增加,结果表明,微乳液在较低消耗下可以使辉钼矿的回收率达到90%以上,微乳液经长时间放置不产生分层,稳定性较好,在矿浆中的分散性较好有助于辉钼矿浮选。

乳化烃油捕收剂体系通过纳米化、功能化设计,显著克服了传统烃油对微细粒辉钼矿吸附效率低、选择性差的缺陷,但是在高盐度或酸性矿浆中乳液稳定性易受破坏,微乳烃油等高稳定性乳化捕收剂的开发将是未来的研究重点。

2.2.3 新型极性捕收剂

传统极性捕收剂在辉钼矿浮选中因氧化失活及选择性不足,难以满足微细粒高效分选需求。近年来,通过分子设计、功能基团修饰等技术开发的新型极性捕收剂,突破了传统药剂的局限性。

Wu等^[58]采用新型捕收剂正丁基硫代磷酸三胺(NBPT)改善细粒辉钼矿的浮选性能,在pH=4、用量为600 mg/L时,细粒辉钼矿的回收率达到90%以上。相较于煤油,NBPT能大幅度提高细粒辉钼矿的浮选回收率,且具有较强的稳定性。Wu等^[59]研究了巯基苯并噻唑钠(MBT)对辉钼矿的浮选性能,在pH=4、用量为100 mg/L时,辉钼矿回收率达到95.53%,远高于煤油在400 mg/L时对辉钼矿的回收率(68.47%);Wu等^[17]研究了可以在碱性条件

下实现微细粒辉钼矿高效浮选的环保型捕收剂十六烷基磷酸钾(PCP),在pH=10、用量为1 000 mg/L时,辉钼矿回收率达90%以上。

新型极性捕收剂通过分子精准设计与功能创新,显著提升了辉钼矿浮选的选择性与环境兼容性,但合成成本较高,需开发低成本规模化制备工艺。

3 辉钼矿捕收剂设计的计算模拟方法

辉钼矿浮选捕收剂的设计长期依赖实验试错法,这种方法存在研发周期长、成本高、机理不明确等瓶颈。随着计算化学与数据科学的快速发展,计算模拟技术通过揭示捕收剂-矿物界面相互作用的原子级机制,为捕收剂的理性设计提供了理论依据与技术支撑。

常见的计算模拟方法包括量子化学计算和分子动力学模拟^[60]。量子化学计算常用的方法包括基于第一性原理的从头算方法、半经验方法及密度泛函理论(DFT)^[61]。常用的密度泛函理论是一种基于电子密度描述电子体系结构及性质的理论方法,具有计算精度高、成本低和可计算原子数多的优点^[62]。分子动力学模拟(MD)是一种基于牛顿力学或量子力学原理的计算方法,用于模拟原子或分子在特定条件下的运动轨迹,从而研究体系的动态行为、热力学性质及微观机理^[63]。量子化学计算和分子动力学模拟在辉钼矿捕收剂的设计研究中大大缩短了研发周期,助力绿色智能选矿体系的实现。

3.1 量子化学计算

量子化学计算主要研究辉钼矿的电子结构,以精准设计捕收剂分子,研究捕收剂在辉钼矿表面的吸附能,从而进行捕收剂选择性的预测,进一步优化捕收剂分子结构。

Zhao等^[64]基于DFT理论计算了真空环境下水分子在辉钼矿表面的吸附(图3)。结果表明,辉钼矿(001)面与水分子之间的吸附作用能为正值,说明

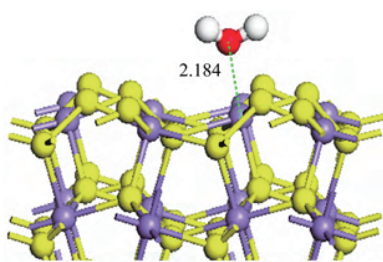


图3 水分子在辉钼矿表面的吸附模型

Fig. 3 Adsorption models of H_2O molecule on molybdenite surfaces

水分子不易吸附在辉钼矿(001)面,进一步证实了辉钼矿的天然疏水性。

Lin 等^[65]通过 DFT 计算研究了辉钼矿的晶体结构及表面性质。辉钼矿(001)基面的表面能明显小于(100)棱面,因此,辉钼矿多沿平行(001)面完全解离,且非极性药剂更容易与辉钼矿(001)面吸附,而极性药剂则更倾向于与(100)面发生作用。魏桢伦等^[66]通过 DFT 计算,进一步证实了非极性煤油主要通过静电作用吸附在辉钼矿(001)基面的硫原子上,而极性黄药则通过其 C-S 单键中的硫原子与辉钼矿(100)棱面上的钼原子发生成键作用。

Li 等^[42]通过 DFT 计算,发现十二烷与煤焦油的组合捕收剂 CTD 中含有大量芳香类化合物,这些化合物在辉钼矿(100)棱上的作用强于十二烷。与单一捕收剂相比,CTD 能够提高辉钼矿颗粒对气泡的附着概率和颗粒的疏水性,从而提高了微细粒辉钼矿的浮选回收率。Ma 等^[44]通过 DFT 计算,发现正十二硫醇 NDM 通过巯基(-SH)上的 S 3p 轨道与 Mo 4d 轨道杂化,在辉钼矿的极性“棱”上完成吸附,且 NDM 在(100)面的吸附能远高于在(001)面的吸附能。因此,NDM 和煤油在辉钼矿不同晶面上的差异化吸附协同效应改善了辉钼矿“棱面”的疏水性,提升了微细粒辉钼矿的浮选回收率。Wu 等^[17,58-59]通过 DFT 计算研究了新型捕收剂正丁基硫代磷酰三胺(NBPT)、巯基苯并噻唑钠(MBT)和十六烷基磷酸钾(PCP)对细粒辉钼矿的作用机理。结果表明,NBPT 中 S 3p、MBT 中 N 2p 和 S 3p、PVP 中 O 2p 与辉钼矿的 Mo 4d 轨道杂化形成强共价键,发生强相互作用,三种药剂对边缘(100)的表面吸附能远高于比(001)表面,其优先吸附于(100)表面,可以大大提高微细粒辉钼矿的浮选效率。

量子化学计算从微观层面解析捕收剂分子与矿物表面的相互作用,包括吸附能的计算、电子结构分析与活性位点识别、选择性吸附机制解析等,

为高选择性、强吸附性捕收剂设计提供了原子级精度指导。

3.2 分子动力学模拟

分子动力学模拟主要研究捕收剂分子在辉钼矿表面的吸附行为与稳定性,分析药剂吸附动力学、吸附构型等。

Wan 等^[67]通过分子动力学模拟研究了捕收剂直链烷烃(SCA)在辉钼矿表面的吸附行为。研究发现,SCA 可以吸附在辉钼矿的(001)和(100)面。在低 SCA 用量下,SCA 选择性地吸附在(001)面上,而在(100)面上则不易吸附。随着 SCA 浓度的增加,过量的 SCA 会破坏其在(001)面上的吸附选择性,导致 SCA 在(100)面上的吸附逐渐增加。Li 等^[68]利用分子动力学模拟研究了 PEO 对辉钼矿颗粒浮选行为的影响,PEO 吸附在辉钼矿(100)棱上的吸附能为-556.40 kJ/mol,远高于在(001)面上吸附能为-306.73 kJ/mol。表明 PEO 分子在(100)平面上的吸附更有利。Wan 等^[39]通过量子化学计算和分子动力学模拟结合,发现芳烃(AH)与 Mo 原子之间形成阳离子- π 键和范德华力相互作用,且吸附在 Mo 棱面的 AH 能够促进工业柴油(DO)的吸附。

分子动力学模拟从介观尺度分析了捕收剂分子在辉钼矿表面的动态吸附过程,弥补了 DFT 静态计算的不足。而且分子动力学模拟可以分析剪切力、温度、离子强度等环境因素对吸附过程的影响^[69-70],为实际浮选复杂环境下的药剂性能预测与工艺参数优化提供关键依据。

4 结论

微细粒辉钼矿因其质量小、表面能高、易泥化等特点,传统浮选工艺难以实现高效回收。捕收剂作为浮选的核心药剂,其分子设计及界面作用机制研究是突破微细粒矿物分选瓶颈的关键。近年来辉钼矿捕收剂的研究进展如下:

(1)以煤油、柴油为代表的非极性烃类油捕收剂,依赖物理吸附覆盖辉钼矿表面疏水区域,但在水中的分散性差,对微细粒矿物吸附能力弱、选择性差,且用量大、易污染。通过功能化改性或纳米乳化技术,可提升其在辉钼矿边缘疏空位的吸附能力,降低药剂消耗。

(2)组合捕收剂的协同作用可以产生“1+1>2”的效果,通过烃油与表面活性剂、极性分子复配,构

建协同吸附体系。组合捕收剂兼具疏水强化与选择性调控优势,大大提升了微细粒辉钼矿浮选回收率。而且组合捕收剂研发周期短,减小了研发和生产新药剂的投资。

(3)新型捕收剂的研发正面向功能化、高效化、环保化的方向发展,这是绿色低碳浮选的必然要求。

(4)量子化学计算从电子尺度揭示了捕收剂-矿物界面作用机制,分子动力学模拟则动态解析了捕收剂分子在矿物表面的取向、溶液环境干扰效应及多组分协同行为,为微细粒辉钼矿捕收剂分子结构优化与复配方案设计提供理论指导。

未来,量子化学计算与分子动力学模拟将从“后验解释”转向“先导设计”,为微细粒辉钼矿捕收剂的理性开发提供原子级视角,捕收剂的设计和优化将更加精准和高效,为钼资源的高效开发提供有力支持。

参考文献:

- [1] 王修,刘冲昊,王安建,等.中国钼资源开发利用现状及未来需求预测[J].*矿产综合利用*,2024,45(4):69-75.
WANG X, LIU C H, WANG A J, et al. Development and utilization status and future demand forecast of molybdenum resources in China[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2024, 45(4): 69-75.
- [2] LI Z, WU Q, ZHANG B, et al. On the current situation and resource situation of molybdenum mining development and utilization in China[J]. *Science & Technology Review*, 2024, 42(5): 47-52.
- [3] 朱欣然.国内外钼资源供需形势分析[J].*矿产保护与利用*,2020,40(1):172-178.
ZHU X R. Analysis of supply and demand situation of molybdenum resources at home and abroad[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2020, 40(1): 172-178.
- [4] 王蕾,周明智.国内外钼资源供需形势及未来发展趋势分析[J].*中国钼业*,2019,43(5):57-60.
WANG L, ZHOU M Z. Analysis of supply and demand situation and future development trend of molybdenum resources at home and abroad[J]. *China Molybdenum Industry*, 2019, 43(5): 57-60.
- [5] FENG H K, CAI Z Y, LI Y G, et al. Domestic and overseas research status on molybdenum resources and its use[J]. *Research in Materials and Manufacturing Technologies*, 2014, 834/835/836: 401-406.
- [6] YI G S, MACHA E, VAN DYKE J, et al. Recent progress on research of molybdenite flotation: A review[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2021, 295: 102466.
- [7] HENCKENS M, DRIESSEN P, WORRELL E. Molybdenum resources: Their depletion and safeguarding for future generations[J]. *Resources Conservation and Recycling*, 2018, 134: 61-69.
- [8] WU J, YANG B, MARTIN R, et al. Anisotropic adsorption of xanthate species on molybdenite faces and edges and its implication on the flotation of molybdenite fines[J]. *Minerals Engineering*, 2024, 207: 108571.
- [9] WANG Y, CAO Y, HU S, et al. Effects of solution pH and polyethylene oxide concentrations on molybdenite-molybdenite, molybdenite-kaolinite, and molybdenite-quartz interaction forces: AFM colloidal probe study[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 280: 119926.
- [10] LI S, GAO L, WANG J, et al. Polyethylene oxide assisted separation of molybdenite from quartz by flotation[J]. *Minerals Engineering*, 2021, 162: 106765.
- [11] LIU G, YANG X, ZHONG H. Molecular design of flotation collectors: A recent progress[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2017, 246: 181-195.
- [12] LOTTER N O, BRADSHAW D J. The formulation and use of mixed collectors in sulphide flotation[J]. *Minerals Engineering*, 2010, 23(11/12/13): 945-951.
- [13] LIU Z Q, NIE K K, QU X Y, et al. General bottom-up colloidal synthesis of nano-monolayer transition-metal dichalcogenides with high 1T phase purity[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(11): 4863-4873.
- [14] HUANG H H, FAN X F, SINGH DAVID J, et al. First principles study on 2H-1T transition in MoS₂ with copper[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 20(42): 26986-26994.
- [15] WANG S, DI Z, LI B, et al. Ultrastable in-plane 1T-2H MoS₂ heterostructures for enhanced hydrogen evolution reaction[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(25): 1801345.
- [16] ZHANG Y C, ZHANG R J, GUO Y X, et al. A review on MoS₂ structure, preparation, energy storage applications and challenges[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, 998: 174916.
- [17] WU J, FENG J, YANG B, et al. The anisotropic adsorption of potassium cetyl phosphate on molybdenite surface and its implication for improving the flotation of molybdenite fines[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2023, 378: 121616.
- [18] CHEN X, WANG Z, WEI Y, et al. High phase-purity 1T-MoS₂ ultrathin nanosheets by a spatially confined template[J]. *Angewandte Chemie (International Edition)*, 2019, 58(49): 17621-17624.
- [19] LEI D, GUI W, ZHAO X, et al. New insight into poor flotation recovery of fine molybdenite: An overlooked phase transition from 2H to 1T MoS₂[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 304: 122286.
- [20] CASTRO S, LOPEZ-VALDIVIESO A, LASKOWSKI J S. Review of the flotation of molybdenite. Part I: Surface

- properties and floatability[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2016, 148: 48–58.
- [21] CHANDER S, FUERSTENAU D W. The effect of potassium diethyldithiophosphate on the electrochemical properties of platinum, copper and copper sulfide in aqueous solutions[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1974, 56(2): 217–247.
- [22] 吕建业, 沈耀平, 张洪恩. 辉钼矿表面特性及其可浮性的研究[J]. 有色金属 (选矿部分), 1992(4): 4–8.
LYU J Y, SHEN Y P, ZHANG H G. Study on surface characteristics and floatability of molybdenite[J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, 1992(4): 4–8.
- [23] WANG H, CHEN L, FU J, et al. Interface thermodynamics of molybdenite flotation system[J]. *Journal of Central South University of Science and Technology*, 2007, 38(5): 893–899.
- [24] LIN Q, GU G, WANG H, et al. Flotation mechanisms of molybdenite fines by neutral oils[J]. *International Journal of Minerals Metallurgy and Materials*, 2018, 25(1): 1–10.
- [25] LIN Q, WU Q, DAI Z, et al. Mechanism for hydrocarbon oil collectors in flotation of fine molybdenite ore[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2021, 41(3): 37–41+45.
- [26] LIN Q, GU G, CHEN X, et al. Flotation kinetics of molybdenite fines[J]. *Journal of Central South University of Science and Technology*, 2018, 49(7): 1573–1581.
- [27] 刘栖巧, 车宇航, 陈伟, 等. 辉钼矿与滑石浮选药剂研究进展[J]. 金属矿山, 2024(2): 56–68.
LIU Q Q, CHE Y H, CHEN W, et al. Research progress in the flotation reagent of molybdenite and talc[J]. *Metal Mine*, 2024(2): 56–68.
- [28] 韩树山. 辉钼矿浮选时巯基捕收剂的作用机理[J]. 国外金属矿选矿, 1974(Z1): 52–82.
HAN S S. The mechanism of action of thiol collectors in molybdenite flotation[J]. *Metallic Ore Dressing Abroad*, 1974(Z1): 52–82.
- [29] 张艳娇, 赵平, 郭珍旭, 等. 极性捕收剂在难选辉钼矿浮选中的应用[J]. 中国矿业, 2015, 24(11): 122–125.
ZHANG Y J, ZHAO P, GUO Z X, et al. Application of polar collectors in flotation of refractory molybdenite[J]. *China Mining*, 2015, 24(11): 122–125.
- [30] 严海. 铜钼浮选分离新型抑制剂及其机理研究[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2022.
YAN H. Novel inhibitors for copper–molybdenum flotation separation and their mechanisms[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2022.
- [31] 赵开乐, 闫武, 刘飞燕, 等. 细粒嵌布硫化钼矿铜钼高效分离技术[J]. 矿产综合利用, 2021(2): 1–7.
ZHAO K L, YAN W, LIU F Y, et al. High-efficiency separation technology of copper and molybdenum sulfide ore with fine grains embedded in cloth[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(2): 1–7.
- [32] 张萌. O_3 、 O_3/H_2O_2 和 UV/O_3 氧化技术降解浮选药剂丁基黄药的研究[D]. 上海: 东华大学, 2011.
ZHANG M. Degradation of butyl xanthate by O_3 , O_3/H_2O_2 and UV/O_3 oxidation techniques[D]. Shanghai: Donghua University, 2011.
- [33] 胡运祯. 超声处理铜钼混合精矿对铜钼分离浮选过程的强化作用研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2020.
HU Y Z. Study on the strengthening effect of ultrasonic treatment of copper–molybdenum mixed concentrate on copper–molybdenum separation and flotation process[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2020.
- [34] 陈建华, 朱阳戈, 李玉琼, 等. 有色金属硫化矿浮选配位化学[J]. 有色金属 (选矿部分), 2024(8): 1–17.
CHEN J H, ZHU Y G, LI Y Q, et al. Coordination chemistry of flotation of nonferrous metal sulfide ores[J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, 2024(8): 1–17.
- [35] 徐胜. NaHS 与 L-半胱氨酸组合抑制剂在铜钼分离浮选中的应用研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2021.
XU S. Application of NaHS and L-cysteine combination inhibitors in copper–molybdenum separation flotation[D]. Shenyang: Northeastern University, 2021.
- [36] WAN H, HE T, YANG J, et al. Experimental study on the improvement of molybdenum flotation by hydrocarbon oil collector[J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2017, 7(4): 58–63.
- [37] WAN H, HE T, YANG J, et al. Influence of process water from molybdenum–tungsten flotation on molybdenite flotation for aliphatic hydrocarbon oil as collectors[J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2018, 8(1): 66–70.
- [38] WAN H, HE T, YANG J, et al. Study on the improvement of molybdenite flotation effect in high calcium recycled water by composite hydrocarbon oil collector[J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2018, 8(2): 91–95.
- [39] WAN H, YI P, SONG X, et al. Role of improving molybdenite flotation by using aromatic hydrocarbon collector in high-calcium water: A multiscale investigation[J]. *Minerals Engineering*, 2023, 191: 107984.
- [40] CHAO Y, LI S, GAO L, et al. Enhanced flotation recovery of fine molybdenite particles using a coal tar-based collector[J]. *Minerals*, 2021, 11(12): 1439.
- [41] LI H, HE T, WAN H, et al. Insights into selection of the auxiliary collector and its applicability analysis for improving molybdenite flotation[J]. *Minerals*, 2021, 11(5): 528.
- [42] LI L, LI S, GAO L, et al. Influence mechanism of a compound collector from coal tar and dodecane in the flotation of fine molybdenite particles[J]. *Minerals Engineering*, 2023, 202: 108242.

- [43] HUANG H, HUANG K, ZENG H. Influence mechanism of a compound collector from edible fatty acid-based oil and polycyclic aromatic hydrocarbons in the flotation of fine molybdenite particles[J]. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2025, 708: 135987.
- [44] MA Z, PAN W, LI S, et al. Study on the flotation mechanism of molybdenite fines by synergistic enhancement of n-dodecanethiol and kerosene[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2023, 52(6): 1231-1240.
- [45] PAN W, LI S, ZHU Y, et al. Application of a novel auxiliary collector for molybdenite fines recovery in sustainable froth flotation production: Combining DFT calculations and experiments[J]. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2025, 704. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2024.135570.
- [46] 白阳. 组合捕收剂在白云母浮选中的协同作用及其机理研究[D]. 阜新: 辽宁工程技术大学, 2020.
- BAI Y. Study on the synergistic effect and mechanism of combined collectors in muscovite flotation[D]. Fuxin: Liaoning Technical University, 2020.
- [47] 徐龙华, 田佳, 巫侯琴, 等. 组合捕收剂在矿物表面的协同效应及其浮选应用综述[J]. *矿产保护与利用*, 2017(2): 107-112.
- XU L H, TIAN J, WU H Q, et al. Review of synergy effect of combined collectors on mineral surfaces and their flotation applications[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2017(2): 107-112.
- [48] 胡岳华, 韩海生, 田孟杰, 等. 苯甲羟肟酸铅金属有机配合物在氧化矿浮选中的作用机理及其应用[J]. *矿产保护与利用*, 2018(1): 42-47.
- HU Y H, HAN H S, TIAN M J, et al. The action mechanism and application of lead-metal-organic complexes of benzohydroxamic acid in oxidation ore flotation[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2018(1): 42-47.
- [49] 王林林, 朱灵燕, 刘跃龙, 等. 阴阳离子混合捕收剂用于中低品位锂云母的浮选试验研究[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2019(3): 86-92.
- WANG L L, ZHU L Y, LIU Y L, et al. Flotation test of mixed anion and cation collectors for medium and low grade lithium mica[J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing)*, 2019(3): 86-92.
- [50] SUN W, WANG J, HAN H, et al. Advances in flotation reagent interfacial assembly technology[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2022, 51(3): 544-553.
- [51] ZHANG X, GUO D, WANG L, et al. Autogenous-carrier flotation of coal slime[J]. *Journal of China Coal Society*, 2018, 43(4): 1127-1133.
- [52] KANG W, WANG H, KONG X, et al. Study of flotation performance of kerosene after ultrasonic emulsified[J]. *Journal of China Coal Society*, 2008, 33(1): 89-93.
- [53] 宛鹤, 何廷树, 杨剑波, 等. 辉钼矿捕收剂的应用现状和发展趋势[J]. *矿山机械*, 2016, 44(12): 1-6.
- WAN H, HE T S, YANG J B, et al. Application status and development trend of molybdenite collectors[J]. *Mining Machinery*, 2016, 44(12): 1-6.
- [54] SIDDIQUI S W, NORTON I T. Oil-in-water emulsification using confined impinging jets[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 377: 213-221.
- [55] 王志远. 水包油型乳化柴油制备及其强化辉钼矿浮选的机理研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2022.
- WANG Z Y. Preparation of oil-in-water emulsified diesel and its mechanism for strengthening molybdenite flotation[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2022.
- [56] 王森, 王志远, 宛鹤, 等. 水包油型乳化柴油制备及其对辉钼矿浮选的强化[J]. *金属矿山*, 2023(1): 204-209.
- WANG S, WANG Z Y, WAN H, et al. Preparation of oil-in-water emulsified diesel and its enhancement for molybdenite flotation[J]. *Metal Mine*, 2023(1): 204-209.
- [57] YOU X, LI L, LYU X. Flotation of molybdenite in the presence of microemulsified collector[J]. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2017, 53(1): 333-340.
- [58] WU J, YANG B, SONG S, et al. The efficient recovery of molybdenite fines using a novel collector: Flotation performances, adsorption mechanism and DFT calculation[J]. *Minerals Engineering*, 2022, 188: 107848.
- [59] WU J, LI S Y, YANG B Q, et al. Improving the flotation of molybdenite fines based on the targeted regulation of edges using a novel chelating collector[J]. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2024, 703: 135354.
- [60] CHEN J, LING Y, SUN Y, et al. Molecular simulation study of quaternary ammonium salts adsorption on kaolinite surfaces[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2021, 50(6): 1204-1211.
- [61] ZHAO L, GAO J, XU C. Molecular calculation theory method and its application in chemical engineering calculation field[J]. *Computers and Applied Chemistry*, 2004, 21(5): 764-772.
- [62] 高倪, 范永太, 邵泽庆, 等. 计算化学的应用研究进展[J]. *山东化工*, 2020, 49(6): 88-89.
- GAO N, FAN Y T, SHAO Z Q, et al. Application research progress of computational chemistry[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2020, 49(6): 88-89.
- [63] 孙伟松, 于思荣, 孙霜青, 等. 分子动力学模拟方法应用于环氧树脂涂料的研究进展[J]. *当代化工*, 2022, 51(11): 2704-2708.
- SUN W S, YU S R, SUN S Q, et al. Research progress of molecular dynamics simulation method applied to epoxy resin coatings[J]. *Contemporary Chemical Industry*, 2022, 51(11): 2704-2708.
- [64] ZHAO C, CHEN J, WU B, 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.
- [65] LIN Q, ZHAN X, ZHANG H, et al. Crystal structures and surface properties of molybdenite and pyrite[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2019, 39(3): 40–45.
- [66] 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. Molybdenite crystal plane anisotropy and its influence mechanism on flotation[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2018(3): 31–36.
- [67] WAN H, YI P, QU J, et al. Adsorption behaviors of straight-chain alkanes on a molybdenite [001]/ [100] surface: A molecular dynamics study[J]. *Minerals*, 2021, 11(5): 489.
- [68] LI S, MA X, WANG J, et al. Effect of polyethylene oxide on flotation of molybdenite fines[J]. *Minerals Engineering*, 2020, 146: 106146.
- [69] 徐芮, 孙宁, 孙伟, 等. 分子动力学模拟在矿物浮选中的研究进展[J]. *中南大学学报 (自然科学版)*, 2024, 55(1): 1–19.
- XU R, SUN N, SUN W, et al. Research progress of molecular dynamics simulation in mineral flotation[J]. *Journal of Central South University(Science and Technology)*, 2024, 55(1): 1–19.
- [70] ZHANG S, FENG Q, WEN S, et al. Flotation separation of chalcopyrite from molybdenite with sodium thioglycolate: Mechanistic insights from experiments and MD simulations[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 342: 126958.

Collector Innovation for Efficient Recovery of Fine-grained Molybdenite: from Experimental Screening to Computational Modeling

LIU Chencao¹, CHAI Wencui^{1,2,3}, HU Kaifang¹, XIE Jiahui¹, FENG Jingwen², GAO Zhisheng²

1. School of Materials Science and Engineering Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, Henan, China;

2. School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, Henan, China;

3. Zhongyuan Critical Metals Laboratory, Zhengzhou 450001, Henan, China

Abstract: Efficient flotation recovery of fine-grained molybdenite (MoS_2) represents a critical challenge for the sustainable exploitation of molybdenum resources. This review focuses on collector innovation, systematically summarizing recent advances from experimental screening to computational modeling. At the experimental level, nanoemulsions and composite collectors have significantly enhanced the recovery of fine particles by size effects and synergistic adsorption mechanisms. At the computational modeling level, density functional theory (DFT) and molecular dynamics (MD) simulations have elucidated the interfacial interaction mechanisms between collectors and mineral surfaces, facilitating a paradigm shift from "empirical trial-and-error" to "rational design." Emerging collector systems have demonstrated substantial improvements in recovery during industrial tests. Future research must address bottlenecks such as multiscale simulation accuracy and cost-effective green reagent development to advance molybdenum resource processing toward high-efficiency and low-carbon practices.

Keywords: fine particle flotation; molybdenite; interfacial interaction; collector; computational simulation

引用格式: 刘晨操, 柴文翠, 呼开放, 谢佳慧, 冯靖雯, 高志胜. 微细粒辉钼矿高效浮选捕收剂创新: 从实验筛选到计算模拟[J]. *矿产保护与利用*, 2025, 45(3): 59–67.

LIU Chencao, CHAI Wencui, HU Kaifang, XIE Jiahui, FENG Jingwen, GAO Zhisheng. Collector innovation for efficient recovery of fine-grained molybdenite: from experimental screening to computational modeling[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2025, 45(3): 59–67.