

脂肪酸捕收剂分子结构与性能的密度泛函理论研究

李显波^{1,2}, 张覃^{2,3}, 柯宝霖^{1,2}, 卯松^{1,2}

(1. 贵州大学矿业学院, 贵州 贵阳 550025; 2. 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, 贵州省非金属矿产资源综合利用重点实验室, 贵州 贵阳 550025; 3. 贵州科学院, 贵州 贵阳 550001)

摘要: 这是一篇矿物加工工程领域的论文。脂肪酸类捕收剂广泛应用于浮选氧化矿, 其分子结构是影响浮选性能的重要因素, 为了从微观角度揭示脂肪酸捕收剂结构变化对其反应活性的影响, 采用密度泛函理论研究了脂肪酸电子结构与性能的关系。研究结果表明: 油酸分子和油酸根离子中氧原子有很强的反应活性, 氧原子是油酸与氧化矿物表面作用的键合原子; 油酸根离子的两个氧原子具有相近的化学活性, 且在费米能级处的态密度大于油酸分子, 使得油酸根离子的活性明显强于油酸分子; 碳链长度和烷基不饱和度几乎不影响脂肪酸中氧原子的态密度, 其对脂肪酸性能的影响不是通过羧基作用的; 脂肪酸与常见金属阳离子的相互作用能与其溶度积常数降低的规律一致, 两者存在较好的对应关系; 研究对了解脂肪酸捕收剂结构与性能的关系及开发新型脂肪酸类捕收剂有一定的理论意义和参考价值。

关键词: 矿物加工工程; 脂肪酸捕收剂; 态密度; 分子结构; 密度泛函理论; 反应活性

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2024.03.026

中图分类号: TD923 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2024)03-0167-07

引用格式: 李显波, 张覃, 柯宝霖, 等. 脂肪酸捕收剂分子结构与性能的密度泛函理论研究[J]. 矿产综合利用, 2024, 45(3): 167-173.

LI Xianbo, ZHANG Qin, KE Baolin, et al. Density functional theory of molecular structure and properties of fatty acid collectors[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2024, 45(3): 167-173.

羧酸及其皂是重要的阴离子浮选捕收剂, 他们的共同化学特性主要是含有活泼的羧基官能团, 可与金属阳离子如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 等形成沉淀, 常用于浮选磷灰石^[1-2]、赤铁矿^[3]、白钨矿^[4]、萤石^[5-6]、白云石^[7]、方解石^[8]、重晶石^[9]、氧化铅锌矿^[10]等矿物以及经碱土金属离子活化的石英^[11]。脂肪酸属于羧酸类捕收剂, 化学结构通式为 R-COOH (Na^+ 或 K^+), 脂肪酸类捕收剂原料来源广、价格低、捕收能力强。

捕收剂的分子结构是影响其浮选性能的重要因素^[12-13]。根据烃链结构中是否含双键, 可以将脂肪酸分为饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸。沈智慧等^[14]研究了脂肪酸碳链长度、双键个数等对胶磷

矿表面润湿性的影响, 碳原子数在12~16范围内, 胶磷矿疏水性随脂肪酸碳链长度增加而增强, 脂肪酸不饱和程度越高, 胶磷矿表面疏水性越强。冯其明等^[15]研究了脂肪酸烃基长短及其不饱和度对捕收钛铁矿性能的影响, 增加烃基长度能增强钛铁矿的疏水性, 烃基不饱和度的增加使其在水中容易溶解和弥散, 从而使得脂肪酸的捕收能力增强。张庆鹏等^[16]研究发现: 不同结构的脂肪酸类捕收剂对白钨矿的捕收能力存在差别, 不饱和脂肪酸的不饱和程度越大, 白钨矿的浮选效果越好; 脂肪酸浮选效果随着碳原子数目的增加而加强。杨耀辉^[17]通过测试吸附量进一步证实, 随着碳链长度和烃基不饱和度的增加, 脂肪酸在

收稿日期: 2022-08-30

作者简介: 李显波(1990-), 男, 博士, 讲师, 研究方向为难选矿石的选矿及资源综合利用。

通信作者: 张覃(1972-), 女, 博士, 研究方向为矿石学。

白钨矿表面吸附量增大。因此,增加碳链长度和烃基不饱和度能改善脂肪酸捕收剂的浮选性能。

本文采用密度泛函理论研究了常见脂肪酸捕收剂分子的电子结构,从微观角度揭示脂肪酸类捕收剂的结构变化对其反应活性的影响,从而为新型高效脂肪酸类捕收剂的研发提供理论借鉴。

1 研究方法

采用 DMol3 软件在密度泛函理论框架下,对脂肪酸类捕收剂分子进行几何结构优化后计算其电子态密度。研究中采用自旋极化对分子进行优化计算,正式自旋为初始。几何优化的收敛精度标准中,原子位移的收敛阈值为 0.005 nm,能量改变的收敛阈值为 2.7×10^{-4} eV/atom,原子间作用力的收敛阈值为 0.54 eV/nm;自洽迭代收敛精度为 1.0×10^{-6} eV/atom;原子自旋状态中 Multipolar expansion 为 Octupole, Density mixing charge 为 0.2, Density mixing spin 为 0.5, DIIS size 为 6, smearing 值为 0.1 eV。所有原子计算选取全电子,即 C $2s^2 2p^2$ 、O $2s^2 2p^4$ 。几何构型优化中泛函和基

组的选择,通过采用不同的泛函和基组分别对油酸分子构型进行优化,优化后的油酸分子结构见图 1,不同泛函和基组下所计算的油酸分子中碳氧单键 C-O (O1) 和碳氧双键 C=O (O2) 的键长以及 O-C-O 键角见表 1。将表 1 中各个计算结果与实验值进行对比,得到 GGA-BP 泛函和 DNP3.5 基组下的值与文献值最为接近,从而确定几何构型优化中的泛函和基组分别为 GGA-BP 和 DNP3.5, C₁-O₁ 和 C₁-O₂ 键长相同,为 1.27 Å,该结果与 Geneyton 等^[18]采用 DFT 计算辛酸中两个 C-O 的键长 (1.28 Å) 接近。对态密度的计算采用与几何优化相同的参数。

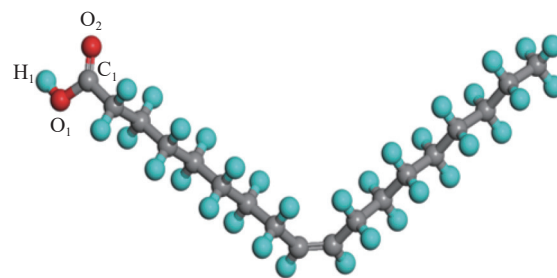


图 1 油酸分子结构

Fig.1 Molecular structure of oleic acid

表 1 油酸在不同泛函和基组下几何结构优化后的性质参数

Table 1 Properties of oleic acid in different functionals and basis sets under the geometric optimization

基组泛函		键长/Å			键角/°	能量/Ha
		C ₁ -C ₂	C ₁ -O ₁	C ₁ -O ₂	O ₁ -C ₁ -O ₂	
DNP 3.5	LDA PWC	1.485	1.259	1.256	115.924	-848.80
DNP 3.5	LDA VWN	1.485	1.259	1.256	115.924	-848.84
DNP 3.5	GGA PW91	1.504	1.268	1.267	116.049	-856.15
DNP 3.5	GGA BP	1.508	1.270	1.270	116.071	-856.39
DNP 3.5	GGA BPE	1.506	1.269	1.269	115.976	-855.37
DNP 3.5	GGA BLYP	1.516	1.274	1.274	116.223	-856.09
DNP 3.5	GGA BOP	1.520	1.275	1.275	116.148	-856.06
DNP+ 3.5	LDA PWC	1.484	1.259	1.255	115.841	-848.85
DNP+ 3.5	LDA VWN	1.484	1.259	1.255	115.851	-848.89
DNP+ 3.5	GGA PW91	1.505	1.268	1.267	115.914	-856.20
DNP+ 3.5	GGA BP	1.508	1.270	1.269	115.773	-856.34
DNP+ 3.5	GGA PBE	1.506	1.270	1.269	115.811	-855.42
DNP+ 3.5	GGA BLYP	1.515	1.274	1.273	116.191	-856.14
DNP+ 3.5	GGA BOP	1.520	1.275	1.275	116.047	-856.10
实验数据		1.50	1.27	1.27	119	

2 结果与讨论

2.1 捕收剂油酸键合原子的确定

油酸分子和油酸根离子的极性基团羧基含有

C、O 原子,为了确定极性基团中的键合原子,对油酸分子和油酸根离子分别进行电子态密度计算,结果见图 2。

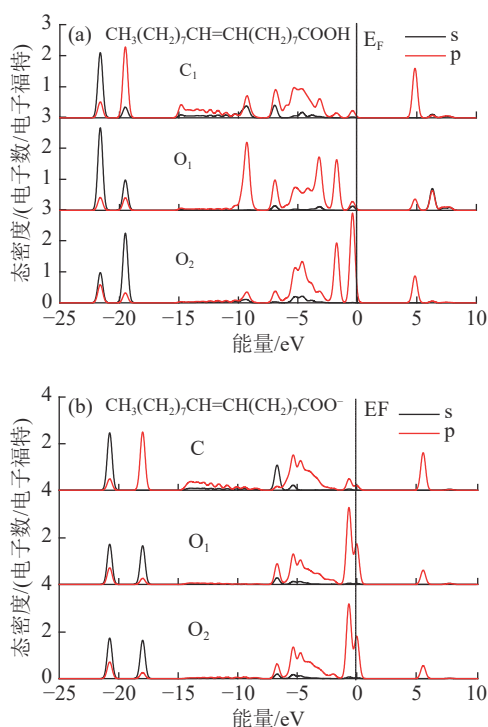


图2 油酸分子 (a) 和油酸根离子 (b) 极性基团的电子态密度

Fig.2 Density of electronic states of polar groups of oleic acid molecule (a) and oleic acid radical ion (b)

态密度反映电子在特定能级处的分布，低能级的态密度表示电子相对稳定，高能级的态密度表示电子不稳定，活性较强^[19]。从图2可见，油酸分子和油酸根离子中的碳原子的态密度都比氧原子更负，并且在费米能级（ E_F ）附近，碳原子的态密度接近于零，而氧原子在费米能级附近的态密度较大（主要由O 2p 轨道贡献）。费米能级附近的态密度代表了电子的活性大小，此处能发生重要的物理和化学反应。一般认为，在费米能级附近原子的电子具有较强的活性^[20]。因此，油酸分子和油酸根离子中氧原子有很强的反应活性，氧原子是油酸与氧化矿物表面作用的键合原子。

对于油酸分子，在费米能级附近（-2.5~0.5 eV）单键氧（O1）和双键氧（O2）的态密度明显不同，这是由于单键氧原子与氢原子相连的缘故；双键氧在费米能级处的态密度大于单键氧，表明双键氧原子的电子活性比单键氧原子强，该结果与柴汝宽等^[21]发现的乙酸在 $\text{CaCO}_3(104)$ 表面吸附过程中双键氧原子优先吸附于 CaCO_3 表面结论吻合。此外，在-10~-2 eV 之间油酸分子的单键氧原子和双键氧原子的态密度也不相同，单键氧的态密度较双键氧更负，也表明单键氧的活性较双键

氧活性低。

油酸根离子与油酸分子的电子态密度区别较大。油酸根离子的单键氧（O1）和双键氧（O2）的态密度几乎相同，这是由于羧酸根离子中带负电的氧更容易提供电子，从而增强了p- π 共轭作用，使负电荷完全均等地分布在两个氧原子上，表明油酸根离子的两个氧原子具有相近的化学活性，研究结果表明油酸根离子的两个氧原子都具有吸附活性。

对比油酸根离子和油酸分子，从费米能级处氧原子的态密度来看，油酸根离子的活性明显强于油酸分子，油酸根离子电子态密度离域性增强，致使油酸根离子的反应活性大于相应的油酸分子。该结果与高志勇等^[22]通过模拟计算和AFM 测力发现结果一致，研究表明，与pH 值为6 时的油酸分子相比，pH 值为9 时以离子形式存在的油酸在萤石表面的吸附能更高，这与不同形态的表面活性有关。因此，在浮选实践中，使用油酸钠表现更好的浮选效果。

2.2 碳链长度对脂肪酸捕收剂活性的影响

脂肪酸分饱和脂肪酸（通式 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$ ）和不饱和（通式 $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{COOH}$ ）脂肪酸。典型饱和脂肪酸有硬脂酸、棕榈油、肉豆蔻酸和月桂酸等；不饱和主要有油酸，亚油酸、亚麻酸和桐酸等。脂肪酸捕收剂的分子式见表2。

表2 常见脂肪酸捕收剂及其双键数量

Table 2 Common fatty acid collectors and the number of double bonds

脂肪酸	分子式	双键数
硬脂酸	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$	0
棕榈油	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$	0
肉豆蔻酸	$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COOH}$	0
月桂酸	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOH}$	0
油酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	1
亚油酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	2
亚麻酸	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	3
桐酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	3

烃基碳链长度对脂肪酸捕收性能有显著影响，为了考查碳链长度与捕收性能之间的关系，分别计算了不同碳链长度的正构体不饱和脂肪酸和饱和脂肪酸中氧原子的态密度，结果分别见图3、4。

从图3、4 可以看出，不同碳链长度的饱和脂

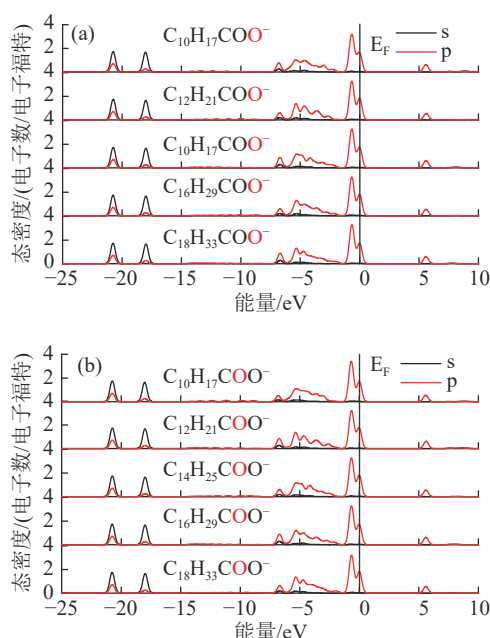


图3 不同碳链长度不饱和脂肪酸中单键氧原子 (a) 和双键氧原子 (b) 的态密度

Fig.3 Density of states of single bond oxygen atom (a) and double bond oxygen atom (b) in unsaturated fatty acids with different carbon chain lengths

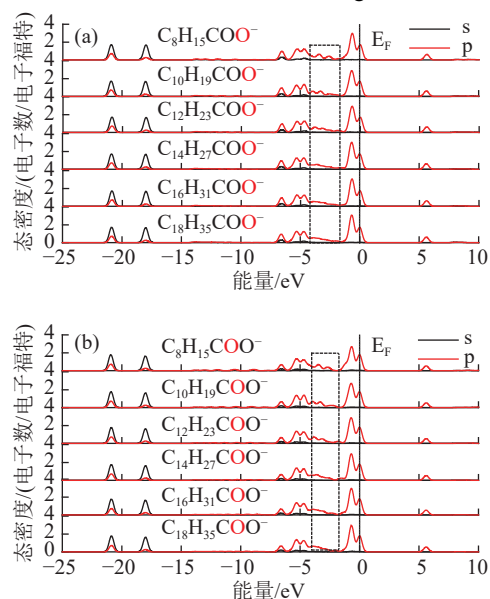


图4 不同碳链长度饱和脂肪酸中单键氧原子 (a) 和双键氧原子 (b) 的态密度

Fig.4 Density of states of single bond oxygen atom (a) and double bond oxygen atom (b) in saturated fatty acids with different carbon chain lengths

肪酸和不饱和脂肪酸中的单键氧原子和双键氧原子的态密度相似。随着烃基碳链长度的增长,在费米能级附近 ($-1.5 \sim 0.5$ eV), 碳链长度几乎不影响脂肪酸中单键氧原子和双键氧原子的态密度。因此, 增加碳链长度对脂肪酸捕收剂性能的

影响并不是通过羧基作用的。冯其明等^[15]发现随着链长增加到 4 个碳原子后, 羧基氧原子电荷基本保持不变, 而脂肪酸捕收剂的碳原子数一般都在 8~18 之间, 因此烃基长短对脂肪酸的静电反应活性和化学反应活性没有显著影响。谢俊等^[23]也发现, 随着脂肪酸双键数量的增加, O 和 Ca 态密度曲线间的重叠面积基本保持不变。在 $-4 \sim -2$ eV 能级区域, 随烃基碳链的增长, p 轨道态密度的峰逐渐降低至消失。

1930 年, 美国学者 Taggart 提出化学反应假说, 捕收剂与矿物表面的化学反应决定矿物的浮选行为, 药剂与矿物金属离子化学反应产物的溶度积越小, 作用能力越强, 因此可以用反应产物溶度积的大小衡量药剂的浮选能力^[24]。因此, 为了进一步验证不同碳链长度脂肪酸与 Ca^{2+} 的相互作用情况, 分别计算了正辛酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸及硬脂酸与 Ca^{2+} 的相互作用能, 结果见表 3。

表3 饱和脂肪酸与 Ca^{2+} 作用能与碳链长度的关系
Table 3 Relationship between interaction energy of saturated fatty acids with Ca^{2+} and carbon chain lengths

饱和脂肪酸	能量/Ha	与 Ca^{2+} 作用能/(kJ/mol)	溶度积 K_{sp} (23 °C) ^[25]
正辛酸	-464.41	-621.82	2.7×10^{-7}
癸酸	-543.05	-626.37	3.8×10^{-10}
月桂酸	-621.69	-630.36	8.0×10^{-13}
肉豆蔻酸	-699.11	-644.91	1.0×10^{-15}
棕榈酸	-778.97	-649.25	1.6×10^{-16}
硬脂酸	-857.61	-653.94	1.4×10^{-18}

由表 3 可以看出, 随着碳链长度的增加, 脂肪酸与 Ca^{2+} 的相互作用能绝对值逐渐增大, 该结果与脂肪酸钙的溶度积常数降低的规律一致, 两者存在较好的对应关系。原因一是随着烃基碳链长度的增加, 疏水性增强, 因而捕收能力增强; 二是随着烃链的增长分子量增大, 由于“加重效应”的影响及烃链间缔合能力增强, 使脂肪酸与矿物表面金属离子生成的脂肪酸-金属离子盐的离子键百分数减小, 共价键成分增大, 溶度积常数变小, 在矿物表面吸附更牢固。因此, 碳链长度对脂肪酸捕收剂活性的影响与脂肪酸和矿物表面金属离子 (如 Ca^{2+}) 的相互作用能有关。陈建华等^[19]采用 DMol3 软件计算也发现: 溶度积与黄药药剂分子和金属离子之间的相互作用强度存在对应关系。谢俊等^[23]基于第一性原理计算了乙酸、

戊酸和辛酸在磷灰石（001）表面 Ca 位点的吸附能，其值分别为-121.82、-134.83 和-147.26 kJ/mol，表明吸附能绝对值随碳链长度增加而增大。Foucaud 等^[26]采用 DFT 计算发现，当脂肪酸平躺吸附于萤石表面时，随着碳链长度从 CH₃ 增加到 C₁₇H₃₅，吸附能从-200 kJ/mol 降低至-292.5 kJ/mol，但当脂肪酸垂直吸附于萤石表面时，链长不影响吸附能，当碳原子数大于 5 时，脂肪酸更容易形成平躺吸附，碳链中 H 原子与萤石表面 F 原子之间存在诱导偶极-诱导偶极相互作用，从而使吸附能绝对值随碳链长度增加而增大。因此，链长的增加对脂肪酸性能的影响并不是通过羧基氧作用的，而是通过碳链作用，此外还与吸附构型有关。

油酸与常见金属阳离子的相互作用能见表 4。从表 4 可以看出，油酸与金属阳离子间的相互作用能的绝对值与溶度积常数呈正相关，生成油酸盐的溶度积越大，其相互作用能绝对值越大。

表 4 油酸与常见金属阳离子的相互作用能与溶度积的关系

金属阳离子	油酸/ (kJ/mol)	能量/ (kJ/mol)	相互作用能/ (kJ/mol)	溶度积/ pKa ^[24]
Mg ²⁺	-856.388	-200.042	-419.751	13.8
Ba ²⁺	-856.388	-7886.803	-496.144	14.9
Ca ²⁺	-856.388	-677.519	-634.191	15.4
Zn ²⁺	-856.388	-1779.366	-893.495	18.4
Cu ²⁺	-856.388	-1640.487	-959.389	19.4

2.3 烃基不饱和度对脂肪酸捕收剂活性的影响

烃基不饱和度对脂肪酸中单键氧原子和双键氧原子态密度的影响见图 5。由图 5 可以看出，随着烃基不饱和度的增加，在费米能级附近，脂肪酸中氧原子的态密度基本没有变化，但在-5~-2.5 eV 能级区域，氧原子态密度略有降低。王淳纯等^[27]采用量子化学算法发现，对于不饱和脂肪酸，亲电反应活性位点在碳碳双键，亚油酸和亚麻酸的反应活性位点均在碳碳双键，对于链长相同的脂肪酸分子而言，随着不饱和度的增加，脂肪酸的反应活性逐渐增强。因此，烃基不饱和度不是通过官能团中氧原子对脂肪酸捕收剂活性产生影响，而是通过碳碳双键作用。其原因可能是分子中非共轭体系的双键越多，不饱和程度越大，脂肪酸的熔点越低（见表 5），越容易在矿浆中溶解和弥散，捕收活性越强；且不饱和程度越

高，形成的临界胶束浓度越大，脂肪酸以胶束形式存在的数量越少。此外，随着双键的增加，烃基横断面积增大，有利于扩大药剂在矿物表面的吸附罩盖范围，增强捕收作用^[25,28]。

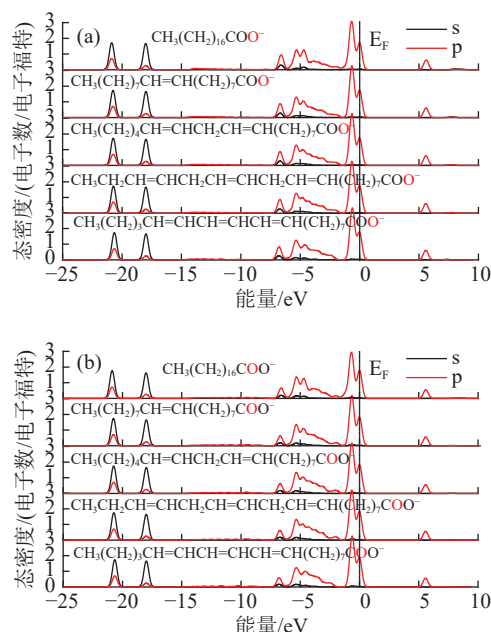


图 5 不同烃基不饱和度对脂肪酸中单键氧原子（a）和双键氧原子（b）的态密度

Fig.5 Effects of different hydrocarbon unsaturation on the density of states of single bond oxygen atom (a) and double bond oxygen atom (b) in fatty acids

表 5 不同烃基不饱和度脂肪酸的物理性质^[28]

脂肪酸	熔点/℃	临界胶束浓度/(g/L)	烃基断面积/Å ²
硬脂酸	65	0.00045	24.4
油酸	16.3	0.0012	56.6
亚油酸	-6.5	0.15	59.9
亚麻酸	-12.5	0.20	68.2

3 结 论

(1) 油酸分子和油酸根离子中氧原子有很强的反应活性，氧原子是油酸与氧化矿物表面作用的键合原子；油酸分子中双键氧原子的电子活性比单键氧原子强，油酸根离子的两个氧原子具有相近的化学活性，且油酸根离子的活性明显强于油酸分子。

(2) 不同碳链长度和烃基不饱和度的脂肪酸中氧原子的态密度相似。随着碳链长度以及不饱和度的增加，在费米能级附近，碳链长度和烃基不饱和度几乎不影响脂肪酸中单键氧原子和双键氧

原子的态密度。脂肪酸与 Ca^{2+} 的相互作用能与脂肪酸钙的溶度积常数降低的规律一致, 油酸与常见金属阳离子间的相互作用能与溶度积常数呈正相关, 两者存在较好的对应关系。

参考文献:

- [1] 李靖, 张覃, 李龙江, 等. 采用浮选柱从中低品位磷矿石中富磷降镁初步试验研究[J]. 矿业研究与开发, 2017, 37(7):79-83.
- [2] LI J, ZHANG Q, LI L J, et al. Preliminary experimental study on phosphorus enrichment and magnesium reduction from medium and low grade phosphate ores using flotation column[J]. Mining Research and Development, 2017, 37(7):79-83.
- [3] 谢俊, 张覃. 氟磷灰石 Ca 位点成键特性的密度泛函理论研究[J]. 贵州科学, 2021, 39(1):89-96.
- [4] XIE J, ZHANG Q. Density-functional theory study of bonding properties at Ca sites of fluorapatite[J]. Guizhou Science, 2021, 39(1):89-96.
- [5] 张晋霞, 牛福生. 响应曲面法优化赤铁矿絮凝体浮选行为研究[J]. 矿产综合利用, 2021(3):22-26.
- [6] ZHANG J X, NIU F S. Optimization of flotation behavior of hematite flocs in sodium oleate system using response surface methodology[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(3):22-26.
- [7] 李淑菲, 李强. 白钨矿浮选研究现状[J]. 矿产综合利用, 2019(3):17-21.
- [8] LI S F, LI Q. Current research situation of scheelite flotation[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(3):17-21.
- [9] 刘忠义, 马子龙, 刘杰, 等. 含云母方解石型萤石矿的浮选柱分选试验研究[J]. 矿产综合利用, 2019(2):60-64.
- [10] LIU Z Y, MA Z L, LIU J, et al. Experimental research on flotation column separation of micaceous calcite-type fluorite[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(2):60-64.
- [11] 崔瑞, 王旭, 魏骞, 等. 湖北某重晶石-萤石型矿综合利用研究[J]. 矿产综合利用, 2019(2):70-74.
- [12] CUI R, WANG X, WEI Q, et al. Study on comprehensive utilization of a barite-fluorite ore in Hubei province[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(2):70-74.
- [13] 曾理, 姜小明. Gemini 表面活性剂体系下钙质磷矿中白云石的可浮性研究[J]. 矿产综合利用, 2020(1):83-88.
- [14] ZENG L, JIANG X M. Study on the floatability of dolomite in calcareous phosphate rock under Gemini surfactant system[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(1):83-88.
- [15] 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.
- [16] WANG J, ZHANG Q, QIU Y Q, et al. Calcite crystal structure and first principles of surface active sites[J]. Journal of Engineering Science, 2017, 39(4):487-493.
- [17] 钱有军, 高莉. 萤石与方解石、重晶石等盐类矿物浮选分离现状[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2014(4):18-21.
- [18] QIAN Y J, GAO L. Current status of flotation separation of fluorite from calcite, barite and other salt minerals[J]. China Nonmetallic Mineral Industry Guide, 2014(4):18-21.
- [19] 屠建春. 难选氧化铅锌矿石铅浮选工艺研究[J]. 黄金, 2019, 40(9):52-55.
- [20] TU J C. Research on lead flotation process of difficult-to-select oxidized lead-zinc ore[J]. Gold, 2019, 40(9):52-55.
- [21] 从金瑶, 王维清, 林一明, 等. 油酸钠体系下钙离子活化石英浮选机理研究[J]. 非金属矿, 2018, 41(6):77-79.
- [22] CONG J Y, WANG W Q, LIN Y M, et al. Study on flotation mechanism of calcium ion activated quartz under sodium oleate system[J]. Nonmetallic Mining, 2018, 41(6):77-79.
- [23] 朱一民. 2019 年浮选药剂的进展[J]. 矿产综合利用, 2020(5):1-17.
- [24] ZHU Y M. Development of flotation reagent in 2019[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(5):1-17.
- [25] 朱一民. 2020 年浮选药剂的进展[J]. 矿产综合利用, 2021(2):102-118.
- [26] ZHU Y M. Development of flotation reagent in 2020[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(2):102-118.
- [27] 沈智慧, 张覃, 卯松, 等. 脂肪酸结构对胶磷矿表面润湿性的影响研究[J]. 矿产保护与利用, 2018(3):105-111.
- [28] SHEN Z H, ZHANG Q, MAO S, et al. Study on the effect of fatty acid structure on the surface wettability of colophony[J]. Mineral Protection and Utilization, 2018(3):105-111.
- [29] 冯其明, 席振伟, 张国范, 等. 脂肪酸捕收剂浮选钛铁矿性能研究[J]. 金属矿山, 2009(5):46-49.
- [30] FENG Q M, XI Z W, ZHANG G F, et al. Study on the flotation performance of ilmenite with fatty acid trap[J]. Metal Mining, 2009(5):46-49.
- [31] 张庆鹏, 刘润清, 曹学锋, 等. 脂肪酸类白钨矿捕收剂的结构性能关系研究[J]. 有色金属科学与工程, 2013, 4(5):85-90.
- [32] ZHANG Q P, LIU R Q, CAO X F, et al. Structure-property relationship study of fatty acid-based scheelite traps[J]. Nonferrous Metal Science and Engineering, 2013, 4(5):85-90.
- [33] 杨耀辉. 白钨矿浮选过程中脂肪酸类捕收剂的混合效应[D]. 长沙: 中南大学, 2010.
- [34] YANG Y H. Mixing effect of fatty acid-based traps during scheelite flotation[D]. Changsha: Central South University, 2010.
- [35] Geneyton A, Foucaud Y, Filippov L O, et al. Synergistic adsorption of lanthanum ions and fatty acids for efficient rare-earth phosphate recovery: Surface analysis and ab initio molecular dynamics studies[J]. Applied Surface Science, 2020, 526:146725.
- [36] 卢绿荣, 陈建华, 李玉琼. 硫化矿浮选捕收剂分子结构与性能的电子态密度研究[J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(7):1482-1490.
- [37] LU L R, CHEN J H, LI Y Q. Electronic density of states study

on the molecular structure and performance of sulfide ore flotation traps[J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2018, 28(7):1482-1490.

[20] 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 Q, CHEN J H, et al. Study on the electronic properties of fluorapatite and quartz surfaces and adsorption of amine traps[J]. Journal of Guizhou University (Natural Science Edition), 2017, 34(6):21-28.

[21] 柴汝宽, 刘月田, 杨莉, 等. 乙酸在方解石表面吸附的密度泛函研究[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2019, 50(5):1252-1262.

CHAI R K, LIU Y T, YANG L, et al. Density functional study of acetic acid adsorption on calcite surface[J]. Journal of Central South University (Natural Science Edition), 2019, 50(5):1252-1262.

[22] Gao Z Y, Xie L, Cui X, et al. Probing anisotropic surface properties and surface forces of fluorite crystals[J]. *Langmuir*, 2018, 34(7):2511-2521.

[23] Xie J, Li X H, Mao S, et al. Effects of structure of fatty acid collectors on the adsorption of fluorapatite (0 0 1) surface: A first-principles calculations[J]. *Applied Surface Science*,

2018, 444:699-709.

[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. Chemistry of flotation solutions [M]. Changsha: Hunan Science and Technology Press, 1988.

[25] 朱建光. 浮选药剂[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1993.

ZHU J G. Flotation pharmacy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1993.

[26] Foucaud Y, Lebègue S, Filippov L O, et al. Molecular insight into fatty acid adsorption on bare and hydrated (111) fluorite surface[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2018, 122(51):12403-12410.

[27] 王淳纯, 覃小丽, 阚建全, 等. 量子化学算法比较不同脂肪酸分子的反应活性位点[J]. *食品科学*, 2021, 42(8):74-80.

WANG C C, QIN X L, KAN J Q, et al. Comparison of reactive sites of different fatty acid molecules by quantum chemical calculations[J]. *Food Science*, 2021, 42(8):74-80.

[28] 王淀佐. 浮选剂作用原理及应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1981.

WANG D Z. Principles of flotation agent action and application [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1981.

Density Functional Theory of Molecular Structure and Properties of Fatty Acid Collectors

LI Xianbo^{1,2}, ZHANG Qin^{2,3}, KE Baolin^{1,2}, MAO Song^{1,2}

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

Abstract: This is an article in the field of mineral processing engineering. Fatty acid collectors are widely used in the flotation of oxidized ores, and the molecular structure is an important factor affecting the flotation performance. To reveal the effect of the structural change of fatty acid collector on its reaction activity from the microscopic point of view, the relationship between electronic structure and properties of fatty acid collectors was studied by the density functional theory. The research results show that the oxygen atom in oleic acid molecule and oleate ion has strong reaction activity, which is the bonding atom of oleic acid interaction with oxidized minerals. The two oxygen atoms of oleate ion have similar chemical activity, and the density of states at Fermi level is higher than that of oleic acid molecule, which makes the activity of oleate ion much stronger than that of oleic acid molecule. The length of the carbon chain and the unsaturation of the alkyl have almost no effect on the density of states of the oxygen atoms in fatty acids, their effect on the properties of fatty acids is not through the action of carboxyl groups. The interaction energy between fatty acids and common metal cations is consistent with the decrease of their solubility product constants, and there is a good corresponding relationship between them. The research has certain theoretical significance and reference value for understanding the relationship between the structure and performance of fatty acid collectors and developing new fatty acid collectors.

Keywords: Mineral processing engineering; Fatty acid collector; Density of states; Molecular structure; Density functional theory; Reactive activity