

镧离子和铵离子在高岭石表面的吸附机理研究^①

邹志强^{1,2}, 黄李金鸿³, 李新冬⁴, 肖文刚², 钱艳涛², 黄万抚¹

(1.江西理工大学 资源与环境工程学院,江西 赣州 341000; 2.赣州稀土矿业有限公司,江西 赣州 341000; 3.江西理工大学 建筑与设计学院,江西 赣州 341000; 4.江西理工大学 土木与测绘工程学院,江西 赣州 341000)

摘要: 基于密度泛函理论的平面波赝势第一性原理计算,研究了 La³⁺和 NH₄⁺在高岭石(001)面和(00-1)面的吸附机理。结果表明,La³⁺主要通过静电作用吸附在高岭石表面,NH₄⁺除静电作用外,还存在氢键作用,比 La³⁺有更多的电子转移到高岭石表面上。离子在高岭石(001)面的吸附能绝对值从大到小排序为:La³⁺>NH₄⁺>H₂O;离子在高岭石(00-1)面的吸附能绝对值从大到小排序为:NH₄⁺>La³⁺>H₂O。La³⁺更容易吸附在(001)面上,而 NH₄⁺更容易吸附在(00-1)面上。采用硫酸铵作浸出剂时,浸出剂浓度需要提高到一定值才能使吸附在高岭石(001)面上的 La³⁺等稀土离子被有效地交换下来。

关键词: 离子型稀土矿; 稀土; 原地浸矿; 镧离子; 铵离子; 高岭石; 吸附; 密度泛函理论

中图分类号: O641

文献标识码: A

doi:10.3969/j.issn.0253-6099.2023.04.011

文章编号: 0253-6099(2023)04-0052-05

Adsorption Mechanism of Lanthanum and Ammonium Ions on Kaolinite

ZOU Zhiqiang^{1,2}, HUANG Lijinhong³, LI Xindong⁴, XIAO Wengang², QIAN Yantao², HUANG Wanfu¹

(1.School of Resources and Environmental Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China; 2.Ganzhou Rare Earth Mining Co Ltd, Ganzhou 341000, Jiangxi, China; 3.School of Architecture and Design, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China; 4.School of Civil and Surveying & Mapping Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China)

Abstract: The adsorption mechanism of La³⁺ and NH₄⁺ ions on (001) and (00-1) planes of kaolinite has been studied based on the first-principle calculation of plane-wave pseudopotentials of density functional theory. The results show that La³⁺ ions are mainly adsorbed on kaolinite surface through electrostatic interaction, while NH₄⁺ ions are adsorbed thereon through both electrostatic interaction and hydrogen bonding, with more electrons transferred onto kaolinite surface than La³⁺. The absolute values of adsorption energy for ions on (001) plane of kaolinite are in the following descending order: La³⁺>NH₄⁺>H₂O, while on (00-1) plane in the following descending order: NH₄⁺>La³⁺>H₂O. It is found that La³⁺ ions are prone to be adsorbed on (001) plane, while NH₄⁺ ions are prone to be adsorbed on (00-1) plane. When ammonium sulfate is used as a leaching agent, rare earth ions like La³⁺ adsorbed on the (001) plane can only be effectively displaced with the leaching agent at a certain concentration.

Key words: ion-adsorbed REE deposit; rare earth; in-situ leaching; lanthanum ions; ammonium ions; kaolinite; adsorption; density functional theory

离子型稀土矿是以特殊方式存在的金属矿种,又称“风化壳淋积型稀土矿”或“南方稀土矿”^[1]。自离子型稀土矿被发现以来,研究学者开展了成矿规律、成矿条件、成矿机理等地质学、地球化学等多学科的研究和探索,总结出一套较为完善的理论体系,为该矿种的

资源勘查及开发利用提供了强有力的支撑^[2-3]。当前,国家推广使用的工艺主要是采用硫酸铵浸取-碳酸氢铵沉淀或硫酸镁浸出-氧化镁富集等技术的原地浸矿工艺。该工艺减少了对生态环境的破坏,但仍存在氨氮含量超标和稀土再吸附二次成矿等问题。这需要对

① 收稿日期: 2023-03-11

基金项目: 国家自然科学基金(41662004); 赣州市“苏区之光”人才支持项目; 赣南离子型稀土资源基地典型固废循环利用集成示范项目(2020YFCL1909100)

作者简介: 邹志强(1985—),男,江西萍乡人,博士研究生,高级工程师,主要从事离子型稀土资源高效提取利用和稀土矿山环境保护。

通信作者: 黄万抚(1962—),男,江西南康人,教授,主要从事矿物加工技术和膜分离技术研究。

离子型稀土矿黏土矿物吸附-解吸稀土离子原理进行探索,从微观层面研究分析稀土离子、阴阳离子在黏土矿物表面的吸附机理,为离子型稀土矿高效开发利用提供依据^[4]。

随着计算机软件和硬件的发展,利用量子化学理论从原子水平探索分子结构特征和化学反应机理的研究越来越多^[5-7]。本文以高岭石为研究对象,基于第一性原理的密度泛函理论构建高岭石晶胞优化结构,计算模拟 La^{3+} 、 NH_4^+ 和 H_2O 在高岭石(001)面和(00-1)面的吸附特征,运用吸附能、差分电子密度等计算结果,探索高岭石表面吸附 La^{3+} 和 NH_4^+ 的机理。

1 计算模型和方法

1.1 计算模型

高岭石晶胞结构如图1所示。它的每个基本晶体层由一个铝八面体层连接一个硅四面体层组成,是一种1:1型黏土矿物。因通过氢键连接基本晶层, H_2O 分子不容易吸附,高岭石膨胀性很小。 $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ 是高岭石单胞化学式,晶格中几乎没有取代现象。中子散射实验晶胞数据^[4]为: $a = 0.515 \text{ nm}$, $b = 0.893 \text{ nm}$, $c = 0.738 \text{ nm}$; $\alpha = 91.9^\circ$, $\beta = 105.0^\circ$, $\gamma = 89.8^\circ$ 。几何优化后的高岭石晶胞参数为: $a = 0.519 \text{ nm}$, $b = 0.903 \text{ nm}$, $c = 0.747 \text{ nm}$; $\alpha = 91.1^\circ$, $\beta = 105.3^\circ$, $\gamma = 89.7^\circ$ 。优化晶胞参数结果和实验结果非常接近。

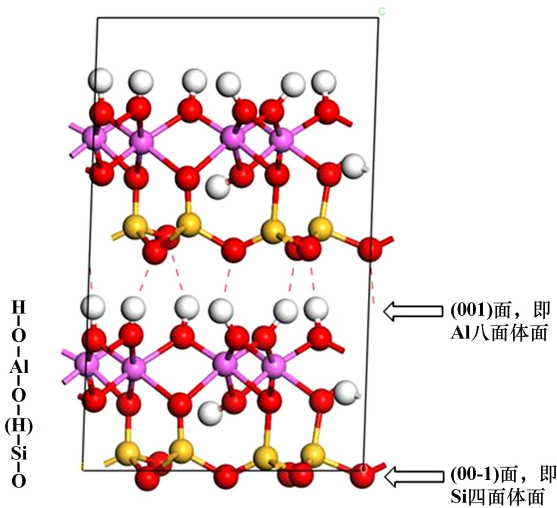


图1 高岭石晶胞结构

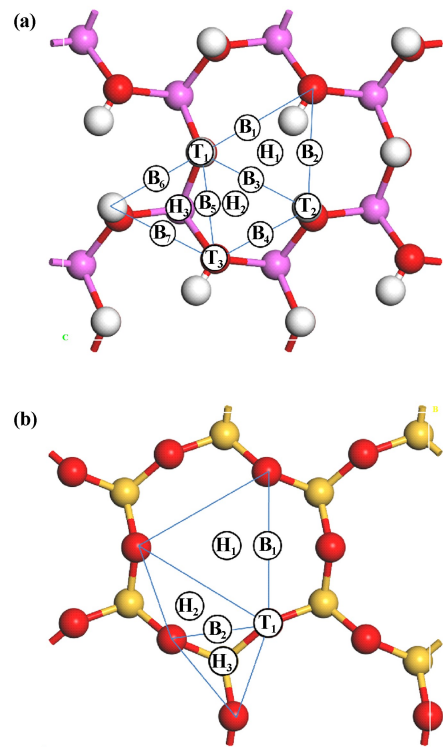
高岭石表面可以分为(001)面和(00-1)面。(001)面为Al八面体面,该面上组分为 OH^- ,其中1/3的 OH^- 为平躺的、2/3的 OH^- 为竖立的^[8]; (00-1)面为Si四面体面,该面上为饱和氧原子。对几何优化后的单胞构建2倍 a 轴的超晶胞并切割(001)面和(00-1)面,

超晶胞表面为 $2 \times 1 \times 1$,在表面上方加入1.5 nm厚度的真空层。

1.2 计算方法

运用Material studios软件的Castep模块进行模拟计算,在广义密度梯度近似框架下,采用PBE泛函进行优化。优化高岭石单胞时,采用 $4 \times 2 \times 2$ 为 k 点;对超表面结构进行几何优化时,限制在 Γ 点为 k 点。相互作用采用超软赝势描述价电子和离子实,平面波截断能 $E_{\text{cut}} = 400 \text{ eV}$ 。几何优化收敛标准为:最大能量改变低于 $1 \times 10^{-5} \text{ eV/atom}$ 、最大力改变低于 0.003 eV/nm 、最大位移改变低于 0.0001 nm 。几何优化时,smearing值为 0.1 eV ,所有计算均在倒易空间中进行。

根据高岭石表面的对称性,对表面上不同初始位置(如图2所示,其中H代表穴位,B代表桥位,T代表顶位)处的吸附进行几何优化,能量最低的构型即为最稳定构型。由图2可知,高岭石(00-1)面的初始吸附位置比(001)面更少,其中高岭石(001)面有3种穴位、7种桥位和3种顶位,高岭石(00-1)面有3种穴位、2种桥位和1种顶位。



(a) (001)面; (b) (00-1)面

图2 高岭石表面上的初始吸附位置

高岭石表面吸附稀土离子和铵离子的稳定性用吸附能来表示,吸附能绝对值越大,吸附越稳定。吸附能可按式(1)进行计算:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{total}} - (E_{\text{adsorbate}} + E_{\text{surface}}) \quad (1)$$

式中 E_{ads} 为吸附能; E_{total} 为稀土离子或铵离子在表面吸附后稳定体系的总能量; $E_{\text{adsorbate}}$ 和 E_{surface} 分别为吸附前稀土离子或铵离子的能量和层晶表面的能量。

为方便讨论和更清晰地表示,定义 H_n 为 NH_4^+ 上氢原子, H_w 和 O_w 分别为水分子的氢原子和氧原子, H_s 和 O_s 分别为高岭石表面上氢原子和氧原子, $H(u)$ 和 $H(l)$ 分别为高岭石表面竖立和平躺羟基组分中的氢原子。

2 结果和讨论

2.1 在 (001) 面的吸附

采用硫酸铵溶液作为浸出剂浸出离子型稀土矿时, La^{3+} 和 NH_4^+ 在高岭石/水界面存在离子交换反应, 其驱动力为黏土表面对阳离子的吸附能力, 因此需要了解这些阳离子在高岭石表面上具体的吸附位置、吸附构型和吸附能。 La^{3+} 、 NH_4^+ 和 H_2O 在高岭石 (001)

面上的最稳定吸附构型如图 3 所示, 对应的结构参数和吸附能见表 1。

如图 3(a) 所示, La^{3+} 的最稳定吸附构型位于 (H_3) 穴位处, 3 个表面氧原子与 La^{3+} 发生作用。

如图 3(b) 所示, NH_4^+ 的最稳定吸附构型位于 (H_3) 穴位处, 它形成了 2 个键长分别为 0.215 nm 和 0.162 nm 的氢键, 吸附能为 -101.3 kJ/mol 。因 NH_4^+ 的分子结构为等四面体, 处于同一平面的 3 个 H 原子对表面上竖立的 H 原子有排斥作用, 只能与 2 个表面 O 原子形成 2 个 $\text{N}-\text{H}_n \cdots \text{O}_s$ 型氢键。

如图 3(c) 所示, H_2O 最稳定吸附构型位于 (H_2) 穴位处, H_2O 与表面形成了 3 个氢键, 其中 1 个是 H_2O 的 1 个 H_w 与表面 O_s 形成的 $\text{O}-\text{H}_w \cdots \text{O}_s$ 氢键, 键长为 0.171 nm; 另外 2 个是 O_w 与 2 个表面 H_s 形成的 $\text{O}-\text{H}_s \cdots \text{O}_w$ 氢键, 键长分别为 0.192 nm 和 0.197 nm。 H_2O 在该面上的吸附能为 -67.5 kJ/mol 。

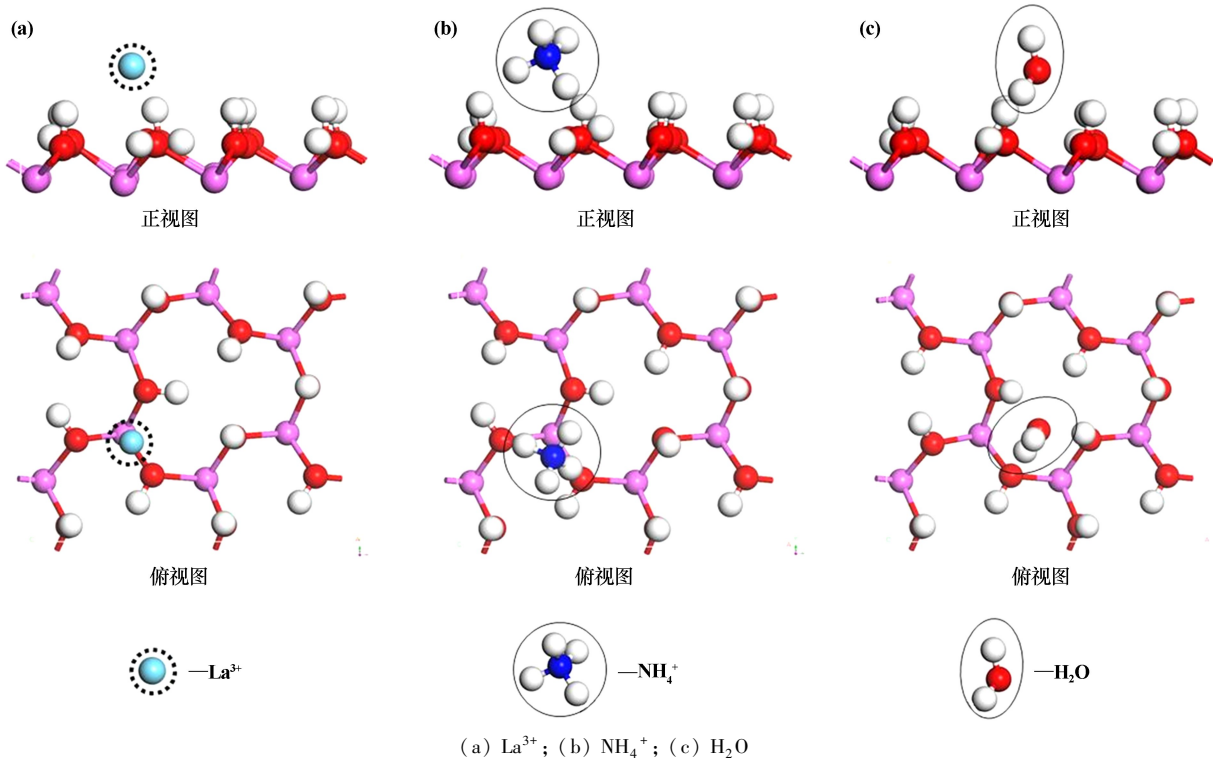


图 3 高岭石 (001) 面最稳定吸附构型

表 1 La^{3+} 、 NH_4^+ 和 H_2O 在高岭石 (001) 面上的结构参数及吸附能

离子名称	最稳定吸附构型	键长/nm			吸附能/ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
		1	2	3	
La^{3+}	$\text{La}-\text{O}_s$	0.258	0.279	0.282	-149.0
NH_4^+	H_n-O_s	0.215	0.162		-101.3
H_2O	H_w-O_s	0.171			-67.5
	O_w-H_s	0.192	0.197		

在高岭石 (001) 面上, 吸附能绝对值大小顺序为: $\text{La}^{3+} > \text{NH}_4^+ > \text{H}_2\text{O}$, 表明该面上 La^{3+} 吸附更稳定, 不易被 NH_4^+ 交换, 且在水中不易解吸。

2.2 在 (00-1) 面的吸附

不同于 (001) 面, 高岭石 (00-1) 面没有 H 原子, 只有饱和的 O 原子, 表面活性没有 (001) 面高^[9]。 La^{3+} 、 NH_4^+ 和 H_2O 在高岭石 (00-1) 面上的最稳定吸附构型

如图4所示,相应的结构参数及吸附能如表2所示。可知 La^{3+} 和 NH_4^+ 均位于表面 O 六元环中心 (H_1) 穴位处。前人的研究表明,该位置阳离子能与更多的表面 O 原子发生作用。 La^{3+} 最稳定吸附构型中, La^{3+} 与 6 个表面 O_s 原子作用。 NH_4^+ 最稳定吸附构型中, NH_4^+ 的 3 个 H_n 原子与表面 3 个 O_s 原子发生作用,形成 3 个

$\text{N}-\text{H}_n \cdots \text{O}_s$ 氢键。对于 H_2O , 其最佳吸附位置为 (B_2) 桥位处, H_2O 几乎垂直吸附在表面上, 与表面 2 个 O_s 原子形成 2 个 $\text{O}-\text{H}_w \cdots \text{O}_s$ 氢键。 La^{3+} 、 NH_4^+ 和 H_2O 在高岭石 (00-1) 面上的吸附能绝对值大小顺序为: $\text{NH}_4^+ > \text{La}^{3+} > \text{H}_2\text{O}$, 表明 NH_4^+ 比 La^{3+} 更容易吸附在高岭石 (00-1) 面上。

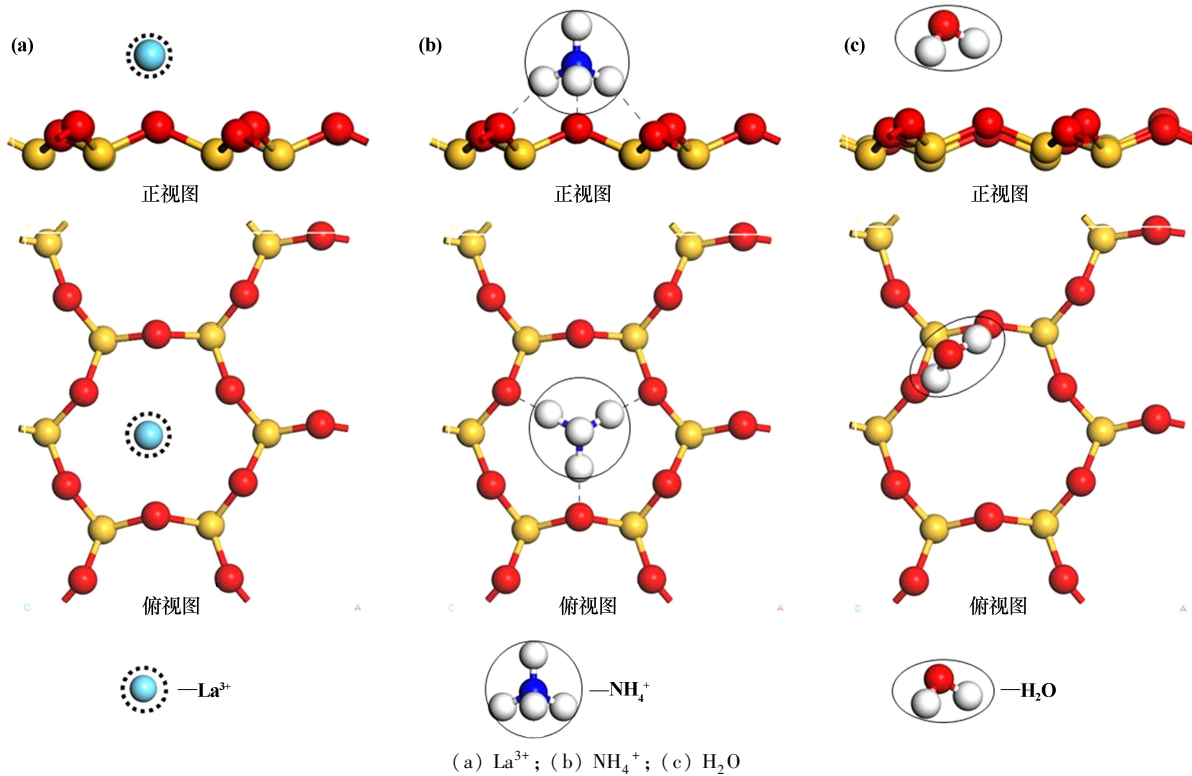


图4 高岭石 (00-1) 面最稳定吸附构型

表2 La^{3+} 、 NH_4^+ 和 H_2O 在高岭石 (00-1) 面上的结构参数及吸附能

离子名称	最稳定吸附构型	键长/nm						吸附能/ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
		1	2	3	4	5	6	
La^{3+}	$\text{La}-\text{O}_s$	0.278	0.229	0.324	0.329	0.284	0.330	-71.7
NH_4^+	H_n-O_s	0.178	0.182	0.194				-119.6
H_2O	H_w-O_s	0.213	0.230					-20.3
	O_w-H_s	—						

2.3 在 (001) 面和 (00-1) 面的对比

La^{3+} 在高岭石 (001) 面上的吸附能为 -149.0 kJ/mol , 在 (00-1) 面上的吸附能为 -71.7 kJ/mol , 表明 La^{3+} 更易吸附在 (001) 面上。 NH_4^+ 在高岭石 (00-1) 面上的吸附能为 -119.6 kJ/mol , 在 (001) 面上的吸附能为 -101.3 kJ/mol , (001) 面吸附能绝对值略低于 (00-1) 面, 出现竞争吸附时, 两面的差距不大。对比结果表明, La^{3+} 对高岭石表面的选择性高, NH_4^+ 选择性低。 H_2O 吸附能绝对值低于 La^{3+} 和 NH_4^+ , 说明高岭石易吸附 La^{3+} 和 NH_4^+ , 取

代表面存在的 H_2O , 且不易被 H_2O 交换吸附, 这是离子型稀土矿成矿的原因之一。以 La^{3+} 和 NH_4^+ 分别代表离子型稀土矿中的稀土离子和浸出剂阳离子, 这给离子型稀土矿迁移富集和浸出机理的研究提供了理论支撑。此外, 对比 La^{3+} 、 NH_4^+ 和 H_2O 在高岭石 (001) 面和 (00-1) 面上的吸附能, 可认为高岭石 (001) 面的活性大于 (00-1) 面, 这为采用密度泛函理论研究高岭石表面的吸附提供了依据。

2.4 吸附机理分析

静电势图是用一个单位的“正电荷”去探测分子或表面周围的静电相互作用势的大小, 它能直接反应电荷分布特征^[10]。从高岭石表面上方 0.1 nm 处的静电势分布可以解释阳离子如 La^{3+} 和 NH_4^+ 在表面上方的吸附位置, 如图5所示。其中 F 表示负电区域, 指容易受到如 La^{3+} 和 NH_4^+ 的亲电试剂攻击, Z 表示正电区域, 指容易受到亲核试剂的攻击。

在高岭石 (001) 面上, 正电区域位于竖立 H(u) 原

子上方,负电区域位于平躺 H(1) 原子所在的 O 原子
上方及周围,阳离子倾向吸附在平躺羟基的周围。在
(H₃) 穴位和 (T₃) 顶位处,负电性最强,La³⁺ 更容易吸
附在这些位置,其中在 (H₃) 穴位处,吸附能最大
(-149.0 kJ/mol),其次在 (T₃) 顶位处 (-125.4 kJ/mol)。
NH₄⁺ 由于要与表面上的 O 原子形成 N—H_n…O_s 氢键,
最佳吸附位在 (B₇) 桥位处。在高岭石 (00-1) 面上,负电
区域位于表面 O 六元环中,所以无论是 La³⁺ 还是 NH₄⁺
的最佳吸附位都在环的中心,即 (H₁) 穴位处。

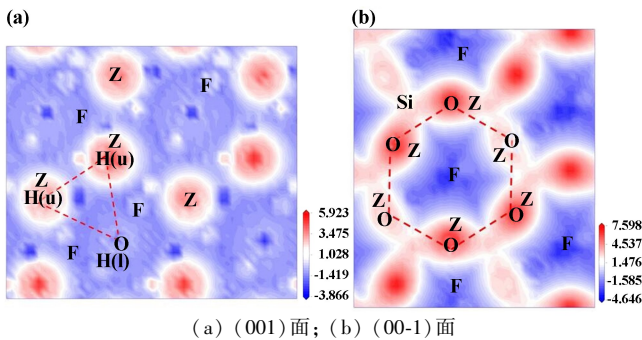


图5 高岭石表面上方 0.1 nm 处的静电势分布

根据 Mulliken 电荷分析,仅有 0.06e 和 0.10e 电子
从 La³⁺ 转移到高岭石 (001) 面和 (00-1) 面,说明高岭石
表面主要通过静电作用吸附 La³⁺; 0.52e 电子和 0.78e
电子分别从 NH₄⁺ 转移到高岭石 (001) 面和 (00-1) 面,电
荷转移量越多,化学吸附作用越明显。

差分电子密度图可以直观地反映吸附后在吸附质
和吸附剂之间电子密度的转移状况^[11]。图 6 为 NH₄⁺
在高岭石表面上的最稳定吸附构型的差分电子密度
图。其中 J 表示电子密度聚集, X 表示电子密度消耗。
在高岭石 (001) 面上, NH₄⁺ 的 2 个 H_n 原子周围电
子密度消耗,表面上的 2 个 O_s 原子周围电子密度聚集,
表明电子密度从 H_n 原子转移到表面 O_s 处,在 NH₄⁺
和表面之间形成了 2 个氢键 N—H_n…O_s,如图中箭头
所示, NH₄⁺ 的化学吸附作用为氢键作用。在高岭石
(00-1) 面上, NH₄⁺ 的 3 个 H_n 原子周围电子密度消
耗,表面上

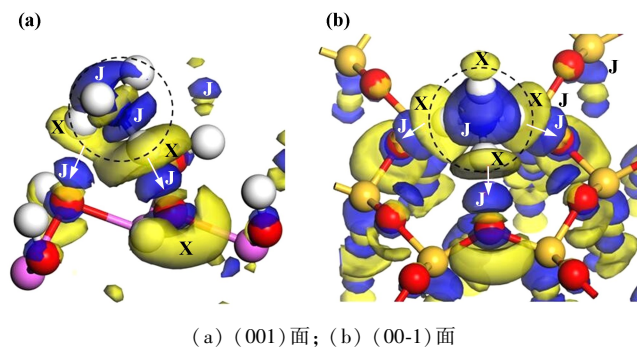


图6 高岭石表面上 NH₄⁺ 最稳定吸附构型的差分电子密度图

的 3 个 O_s 原子周围电子密度聚集,同样表明电子密度
从 H_n 原子转移到表面 O_s 处,在 NH₄⁺ 和表面之间形
成了 3 个氢键 N—H_n…O_s。NH₄⁺ 在 (00-1) 面上电
荷转移量相较于 (001) 面更大,且与表面多形成一个
氢键,故 NH₄⁺ 更容易吸附在高岭石 (00-1) 面上,
与前述吸附能结果一致。

3 结 论

1) 在高岭石 (001) 面上,吸附能绝对值大小顺
序为: La³⁺ > NH₄⁺ > H₂O, 即在该面上 La³⁺ 吸附最
稳定,不易被 NH₄⁺ 交换,且在水中不易解吸。在高
岭石 (00-1) 面上,吸附能绝对值大小顺序为: NH₄⁺
> La³⁺ > H₂O, 即在该面上 NH₄⁺ 吸附最稳定,
且容易取代该面上的稀土离子,从理论上说明稀
土离子交换浸出的原理。

2) 对于 La³⁺, (001) 面吸附能绝对值大于
(00-1) 面吸附能绝对值,即 La³⁺ 更容易吸附在
(001) 面上。对于 NH₄⁺, (00-1) 面吸附能绝对
值大于 (001) 面吸附能绝对值,即 NH₄⁺ 更容易
吸附在 (00-1) 面上。高岭石 (001) 面活性大于
(00-1) 面。

3) 在高岭石 (001) 面上,负电区域位于平躺
H 原子所在的 O 原子上方及周围,正电区域位于
竖立 H 原子上方。La³⁺ 和 NH₄⁺ 容易吸附在平
躺羟基的周围。在高岭石 (00-1) 面上, La³⁺ 和
NH₄⁺ 容易吸附在负电区域表面 O 六元环中。

4) La³⁺ 主要通过静电作用吸附在高岭石表
面, NH₄⁺ 除了静电作用外,还存在氢键作用,比
La³⁺ 有更多的电子转移到高岭石表面上。

参考文献:

- [1] 罗仙平,翁存建,晶 徐,等. 离子型稀土矿开发技术研究进展及
发展方向[J]. 金属矿山, 2014, 83(6): 83-90.
- [2] HUANG L, LIU L, HUANG W, et al. Recovery of lanthanum cations
by functionalized magnetic multi-walled carbon nanotube bundles[J].
RSC Advances, 2021, 11(8): 4751-4759.
- [3] 黄万抚,邹志强,钟祥熙,等. 不同风化程度离子型稀土矿赋存特
征及浸出规律研究[J]. 中国稀土学报, 2017, 35(2): 253-261.
- [4] 李永绣. 离子型稀土资源与绿色提取[M]. 北京: 化学工业出版
社, 2014.
- [5] 韦 涛,陈建华,陈 晔. Au(100) 表面亲/疏水性质的密度泛函
理论研究[J]. 矿产保护与利用, 2022, 42(1): 1-7.
- [6] PENG C, MIN F, LIU L, et al. The adsorption of CaOH⁺ on (001)
basal and (010) edge surface of Na-montmorillonite: a DFT study[J].
Surface and Interface Analysis, 2017, 49(4): 267-277.
- [7] 付 博,李龙江,张 覃,等. 白云石电子结构及油酸钠在白云石
(104) 面吸附作用的分子模拟研究[J]. 矿冶工程, 2019, 39(5):
69-73.

(下转第 60 页)

撞不会对矿石产生破碎效果或只会产生微小的研磨效果。填充率31%时,钢球与钢球之间碰撞能量损失较低、钢球与矿石之间碰撞能量损失较高、钢球和矿石对衬板的磨损较小,说明在此条件下球磨机磨矿效率较高、能量损失较低、衬板磨损较小,为球磨机较优工况。

表4 不同研磨介质填充率下碰撞能量损失分布

碰撞方式	不同填充率下碰撞能量损失/%					
	30%	31%	32%	33%	34%	35%
钢球-钢球	67.3	60.6	72.4	68.2	66.9	70.2
钢球-矿石	20.2	22.4	17.0	19.1	19.3	17.7
钢球-衬板	0.8	0.7	0.5	0.8	1.0	1.9
矿石-矿石	11.1	15.6	9.9	11.2	12.2	9.5
矿石-衬板	0.6	0.8	0.3	0.7	0.6	0.7

4 结 论

1) 研磨介质填充率是影响球磨机工作效率的关键性因素之一。球磨机内部颗粒间发生有效碰撞以及颗粒间碰撞所产生的能量损失会随着研磨介质填充率改变而变化,进而影响球磨机的工作效率。

2) 仿真过程中,矿石颗粒间的碰撞频次最高,但绝大部分为低能碰撞。破碎矿石主要依靠钢球对矿石的冲击效果,钢球对矿石的切向力对研磨矿石起到一定的作用。

3) 研磨介质填充率31%时,钢球与钢球之间的能量损失较低,钢球与矿石之间的能量损失较高,钢球以及矿石对衬板的磨损较小,该工况下不仅可以提高球磨机磨矿效率,而且可以有效减少衬板磨损,提高衬板使用寿命。

参考文献:

- [1] Cleary P W, Cummins S J, Sinnott M D, et al. Advanced comminution modelling: Part 2 - Mills[J]. Applied Mathematical Modelling, 2020, 88:307-348.
- [2] XIE C, MA H, SONG T, et al. DEM investigation of SAG mill with spherical grinding media and non-spherical ore based on polyhedron-sphere contact model[J]. Powder Technology, 2021, 386:154-165.
- [3] XIE C, ZHAO Y, SONG T, et al. Investigation of the effect of filling level on the wear and vibration of a SAG mill by DEM[J]. Particulate, 2022, 63:24-34.
- [4] 王 晓. 基于 EDEM 的球磨机不同填充率下颗粒碰撞与能量变化探究[J]. 矿山机械, 2019, 47(8):29-34.
- [5] Cleary P W, Owen P. Development of models relating charge shape and power draw to SAG mill operating parameters and their use in devising mill operating strategies to account for liner wear[J]. Minerals Engineering, 2018, 117:42-62.
- [6] 段希祥. 碎矿与磨矿[M]. 北京:冶金工业出版社, 2006.
- [7] Cleary P W. A multiscale method for including fine particle effects in DEM models of grinding mills[J]. Minerals Engineering, 2015, 84:88-99.
- [8] 王国强,郝万军,王继新. 离散单元法及其在 EDEM 上的实践[M]. 西安:西北工业大学出版社, 2010.
- [9] Cleary P W. Ball motion, axial segregation and power consumption in a full scale two chamber cement mill[J]. Minerals Engineering, 2009, 22:809-820.
- [10] Jacob W, Cooper D R, Gutowski T, et al. The efficiency of copper ore comminution: A thermodynamic exergy analysis[J]. Minerals Engineering, 2017, 109:21-31.
- [11] XU L, LUO K, ZHAO Y, et al. Influence of particle shape on liner wear in tumbling mills: A DEM study[J]. Powder Technology, 2019, 350:26-35.
- [12] 李腾飞,林蜀勇,张 博,等. 不同转速下球磨机内钢球的碰撞研究[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2019, 50(2):251-256.

引用本文: 袁文彬,孙 欣,金 凯,等. 不同研磨介质填充率下球磨机内钢球碰撞研究[J]. 矿冶工程, 2023, 43(4):57-60.

(上接第56页)

- [8] 杨有威,王有霖,罗玉霞,等. 温压条件下不同含水高岭石对 NH_4^+ 吸附的分子模拟[J]. 中国环境科学, 2022, 42(8):3720-3727.
- [9] 严华山. 稀土水合离子在高岭石表面吸附行为的第一性原理研究[D]. 赣州:江西理工大学资源与研究工程学院, 2019.
- [10] CHEN J, MIN F F, LIU L Y. The interactions between fine particles of coal and kaolinite in aqueous, insights from experiments and molecular simulations[J]. Applied Surface Science, 2019, 467-468:

12-21.

- [11] 危 阳,马新国,祝 林,等. 二硫化钼/石墨烯异质结的界面结合作用及其对带边电位影响的理论研究[J]. 物理学报, 2017, 66(8):267-276.

引用本文: 邹志强,黄李金鸿,李新冬,等. 铜离子和铵离子在高岭石表面的吸附机理研究[J]. 矿冶工程, 2023, 43(4):52-56.