

基于密度泛函理论的含 CO_3^{2-} 缺陷白云石表面性质研究^①

卯松^{1,2,3}, 章铁斌^{1,2,3}

(1. 贵州大学, 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 贵阳 550025; 3. 贵州省非金属矿产资源综合利用重点实验室, 贵州 贵阳 550025)

摘要: 采用密度泛函理论(DFT)计算,研究了磷酸根离子/油酸根离子在白云石(104)表面 CO_3^{2-} 缺陷处的吸附。结果表明,白云石溶解产生 CO_3^{2-} 缺陷导致表面金属原子活性增强,有利于阴离子与矿物表面相互作用。 H_2PO_4^- 在理想白云石表面、缺陷白云石表面与钙原子的吸附能分别为 -183.30 kJ/mol 、 -561.24 kJ/mol 。态密度计算结果表明, H_2PO_4^- 与缺陷白云石表面钙原子吸附后,相邻镁原子仍具有较强活性,油酸根离子在理想白云石表面、缺陷白云石表面与镁原子的吸附能分别为 -52.29 kJ/mol 、 -489.43 kJ/mol 。磷酸和油酸离子可以共同吸附在白云石表面,导致白云石上浮。

关键词: 磷矿; 白云石; 晶格缺陷; 吸附能; 态密度; 密度泛函理论

中图分类号: O647

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2023.02.015

文章编号: 0253-6099(2023)02-0066-03

Study on Surface Properties of Dolomite with CO_3^{2-} Defects Based on Density Functional Theory

MAO Song^{1,2,3}, ZHANG Tiebin^{1,2,3}

(1. Guizhou University, Guiyang 550025, Guizhou, China; 2. National & Local Joint Laboratory of Engineering for Effective Utilization of Regional Mineral Resources from Karst Areas, Guiyang 550025, Guizhou, China; 3. Guizhou Key Laboratory of Comprehensive Utilization of No-metallic Mineral Resources, Guiyang 550025, Guizhou, China)

Abstract: The adsorption of phosphate ions and oleate ions onto CO_3^{2-} defects on dolomite (104) surface was studied by using density functional theory (DFT) calculation. The results showed that the CO_3^{2-} defects that were generated due to dolomite dissolution led to the enhancement of the activity of metal atoms on the surface, which was beneficial to the interaction between anions and mineral surface. The adsorption energies of H_2PO_4^- onto calcium atoms on the ideal dolomite surface and the defective dolomite surface were calculated to be -183.30 kJ/mol and -561.24 kJ/mol , respectively. Based on the calculation of density of states, it was found that after adsorption of H_2PO_4^- onto the calcium atoms on the surface of defective dolomite, the adjacent magnesium atoms still had strong activity, and the adsorption energies of oleate ions onto the magnesium atoms on the surfaces of the ideal dolomite and defective dolomite were -52.29 kJ/mol and -489.43 kJ/mol , respectively. Phosphoric acid ions and oleic acid ions were adsorbed together on the surface of dolomite, resulting in the floating of dolomite.

Key words: phosphorite; dolomite; lattice defect; adsorption energy; density of states; density functional theory (DFT)

钙镁质磷矿石浮选常在弱酸性条件下采用脂肪酸类捕收剂反浮选脱除白云石,酸性条件下磷灰石溶解产生的 H_2PO_4^- 是其主要抑制组分^[1]。白云石与磷灰石同为含钙矿物,常见解理面上均暴露出一定的钙原子,具有相似的表面性质。对磷酸处理后的白云石表

面进行XPS测试发现,矿物表面存在 PO_4^{3-} 的吸附特征,结合热力学计算认为 PO_4^{3-} 能在矿物表面发生化学吸附^[2];白云石单矿物浮选实验结果表明,使用磷酸会使白云石上浮率降低^[3]。

尽管磷酸根离子对白云石具有一定抑制作用,但

① 收稿日期: 2022-10-16

基金项目: 中低品位磷矿及其共生资源高效利用国家重点实验室开放基金(WFKF2019-06)

作者简介: 卯松(1983—),男,贵州毕节人,硕士,高级实验师,主要从事难选矿石选矿及资源综合利用研究。

实际浮选中白云石仍表现出较好的可浮性。相关研究认为,白云石表面含有 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 两种位点,形成的 $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 是可溶性盐,白云石受到的抑制作用较弱^[1];酸根离子与白云石表面 Ca^{2+} 的结合会活化 Mg^{2+} ,捕收剂和酸根离子能共同吸附在白云石表面,使白云石有效上浮^[4]。白云石在酸性条件下反应溶解生成 CO_2 和水,导致白云石表面可能存在 CO_3^{2-} 缺陷。具有缺陷的表面通常具有更强的活性,吸附药剂能力更强^[5]。通过试验研究 CO_3^{2-} 缺陷对白云石表面性质的影响十分困难,而采用密度泛函理论(DFT)计算研究晶格缺陷对矿物表面结构和性质的影响已成为常用手段^[6]。本文采用 DFT 计算研究含 CO_3^{2-} 缺陷的白云石表面的电子结构和表面性质,并在此基础上研究了 PO_4^- 和油酸根离子在矿物表面的吸附构型。

1 计算方法

基于 Material Studio 软件中 CASTEP 模块,采用广义梯度近似(GGA)及其关联泛函(WC)对白云石晶胞进行几何优化,采用准牛顿算法 BFGS 对模型结构进行优化,超软赝势处理原子的内层电子。优化收敛参数如下:能量收敛精度 5.0×10^{-6} eV/atom,原子间相互作用力不大于 0.5 eV/nm,最大应力不大于 0.02 GPa,原子最大位移为 0.000 5 nm,自洽迭代收敛精度 5.0×10^{-7} eV/atom,k 点设置为 $3 \times 3 \times 2$,截断能为 380 eV^[7]。

白云石的晶体模型如图 1(a)所示,优化后的白云石晶胞参数为: $a = b = 0.485$ nm, $c = 1.600$ nm, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$,白云石晶体模型从软件晶体结构库中导入。如图 1(b)所示,采用白云石常见解理面(104)面进行计算,真空层厚度为 3.5 nm,原子层厚度为 3 nm。白云石理想表面和缺陷表面分别如图 1(c)和图 1(d)所示,为了方便描述和观察,隐藏了底下两层原子。

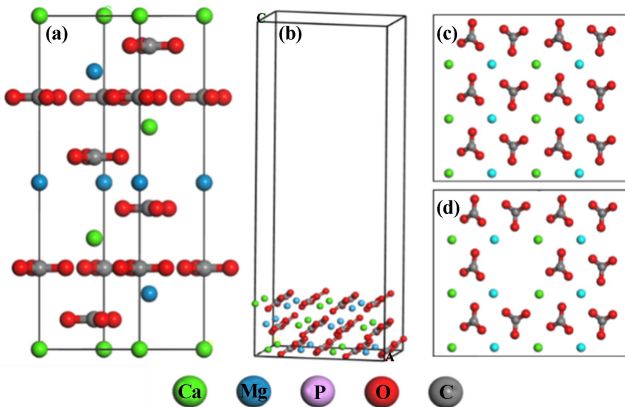


图 1 白云石模型及其表面构型
(a) 白云石晶体模型;(b) 白云石(104)解理面模型;
(c) 白云石理想表面;(d) 白云石缺陷表面

图 1 白云石模型及其表面构型

对磷酸离子和捕收剂离子放置于白云石表面的金属位点进行几何优化,吸附能(ΔE_{ads})可采用式(1)进行计算^[8]:

$$\Delta E_{\text{ads}} = E_{\text{complex}} - (E_{\text{surf}} + E_{\text{mol}}) \quad (1)$$

式中 E_{ads} 为吸附能; E_{complex} 为阴离子与白云石表面相互作用模型的能量; E_{surf} 和 E_{mol} 分别为白云石表面能量和阴离子能量。

2 结果与讨论

2.1 CO_3^{2-} 缺陷对白云石表面性质的影响

图 2 为理想和含 CO_3^{2-} 缺陷白云石表面态密度及缺陷处表面原子的态密度。理想白云石表面,费米能级附近主要由 O2p 态贡献,该表面 O 原子活性较强。 CO_3^{2-} 缺陷使白云石表面态密度向低能级方向移动,费米能级附近出现新的态密度峰。进一步对比缺陷表面和理想表面上相同 Ca、Mg 原子的态密度,发现 CO_3^{2-} 缺陷表面费米能级附近产生了由 Ca3s 态和 Mg2p3s 态贡献的新态密度峰,说明缺陷处 Ca、Mg 原子的活性增强,有利于阴离子与矿物表面相互作用。

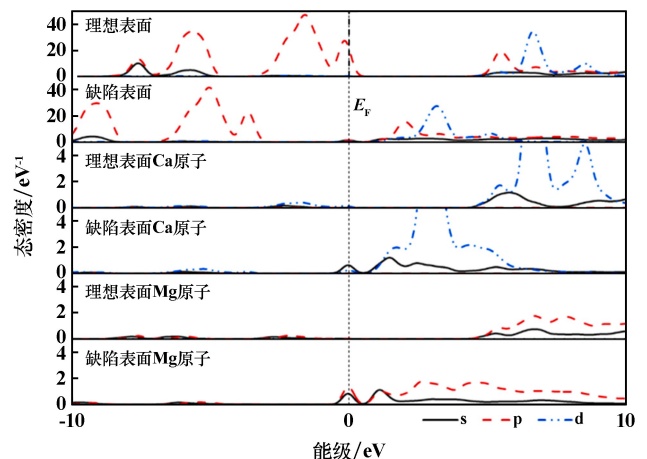
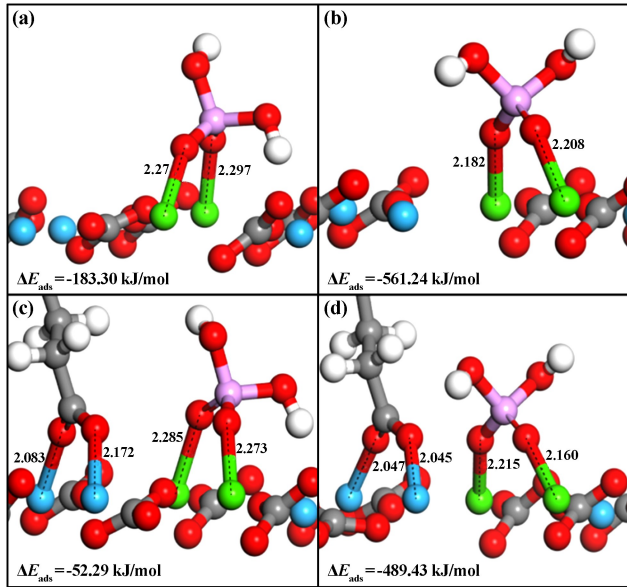


图 2 白云石理想表面和含 CO_3^{2-} 缺陷表面及缺陷处原子态密度

钙镁质磷矿反浮选矿浆中,磷灰石溶解释放的 PO_4^- 通常以 H_2PO_4^- 形式存在^[9]。图 3(a)和(b)对比了 H_2PO_4^- 在理想白云石表面和缺陷白云石表面 Ca 原子的吸附差异。 H_2PO_4^- 在白云石表面均呈桥位吸附,磷酸根中的 2 个 Op 分别与表面的 2 个 Ca 成键。 H_2PO_4^- 在理想白云石表面吸附能为 -183.30 kJ/mol,Ca-O_p 键长和布居值分别为 0.228 nm 和 0.18; H_2PO_4^- 在缺陷白云石表面平均键长和布居值分别为 0.219 nm 和 0.21,吸附能为 -561.24 kJ/mol。含 CO_3^{2-} 缺陷的白云石表面更容易吸附 H_2PO_4^- ,且成键作用更强。



(a) $H_2PO_4^-$,理想表面; (b) $H_2PO_4^-$,缺陷表面;
(c) 油酸根离子+ $H_2PO_4^-$,理想表面; (d) 油酸根离子+ $H_2PO_4^-$,缺陷表面
图3 药剂作用下白云石理想表面及缺陷表面构型

2.2 捕收剂阴离子在 CO_3^{2-} 缺陷表面的吸附

相关研究认为, $H_2PO_4^-$ 能吸附在白云石表面 Ca 位点, 但 Mg 位点仍可以吸附捕收剂, 使白云石保持良好的可浮性^[1]。为了验证这一观点, 在图 3(b) 基础上, 研究了油酸根离子在相邻 Mg 原子上的吸附构型。如图 3(d) 所示, 油酸根离子在预吸附了 $H_2PO_4^-$ 的白云石表面形成两个 Mg-Om 键, 吸附能为 -489.43 kJ/mol; 油酸根离子在理想白云石 Mg 原子上的吸附能仅 -52.29 kJ/mol, 说明预吸附了 $H_2PO_4^-$ 的缺陷表面仍能与油酸根离子产生较强的相互作用。

图 4 为油酸根离子在白云石表面吸附前后成键的 Mg-Om 原子态密度。油酸根离子在理想表面和缺陷表面吸附后, 费米能级附近的 O2p 态电子非局域性增

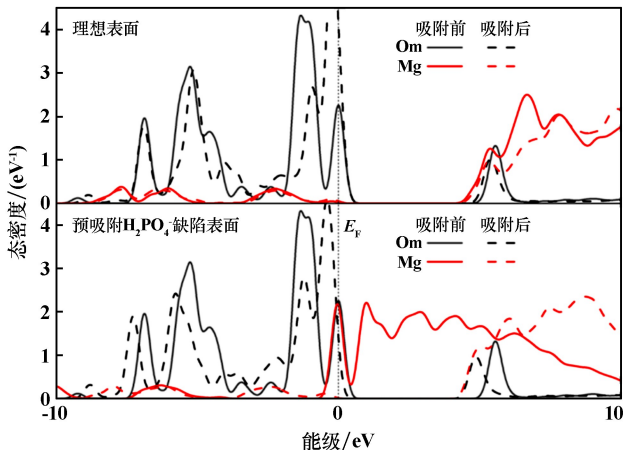


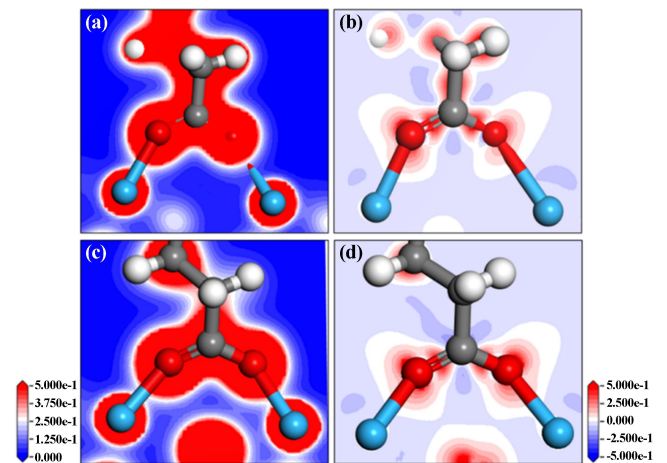
图4 油酸根离子在白云石表面吸附前后原子态密度

强, Om 原子态密度整体向低能级方向移动, 且吸附在缺陷表面时 Om 原子态密度偏移程度更大。对比吸附前 Mg 原子的态密度发现, 缺陷表面 Mg 原子态密度在费米能级处分布明显增多, 说明含缺陷表面在吸附 $H_2PO_4^-$ 后, Mg 原子仍具有较强的活性。吸附后, Mg 原子在费米能级处的态密度峰消失, 价带和导带分离。

结合原子电荷布居分析可了解吸附前后原子间的电荷转移情况, 表 1 列出了油酸根离子在不同白云石表面吸附前后的 Om 和 Mg 原子 Mulliken 电荷布居。吸附后, 油酸根离子中的 Om 原子 2s 态失去少量电子, 2p 态获得较多电子, 整体为得电子状态。理想表面 Mg 原子吸附前后轨道电子未发生明显变化。缺陷表面由于缺少 CO_3^{2-} , 对金属原子吸引作用减弱, 导致缺陷表面 Mg 原子吸附前 3s 态有 0.43 个电子; 缺陷表面吸附前后, Mg3s 和 2p 态分别失去 0.18 和 0.17 个电子。相较于油酸吸附在理想表面, $H_2PO_4^-$ 和油酸根离子共同吸附在含缺陷表面时, Om 得电子数和 Mg 失电子数更多。图 5 显示了油酸根离子在理想/缺陷表面吸附后的电荷密度图和差分电荷密度图, 油酸根离子

表1 白云石表面阴离子吸附后的 Mulliken 电荷布居及键布居

结构	原子	状态	s	p	d	总电子	得失电子
理想表面 $H_2PO_4^-$ 和油酸根离子共同吸附	Om	吸附前	1.84	4.65	0.00	6.49	-0.49
		吸附后	1.82	4.86	0.00	6.68	-0.68
	Mg	吸附前	0.25	6.05	0.00	6.30	1.70
		吸附后	0.26	6.08	0.00	6.34	1.66
缺陷表面 $H_2PO_4^-$ 和油酸根离子共同吸附	Om	吸附前	1.84	4.65	0.00	6.49	-0.49
		吸附后	1.82	4.93	0.00	6.75	-0.75
	Mg	吸附前	0.43	6.22	0.00	6.64	1.36
		吸附后	0.25	6.05	0.00	6.30	1.70



(a) 理想表面, 电荷密度; (b) 理想表面, 差分电荷密度;
(c) 缺陷表面, 电荷密度; (d) 缺陷表面, 差分电荷密度

图5 油酸根离子在白云石表面吸附的电荷密度图和差分电荷密度图

(下转第 73 页)

2) 针对该难选磁黄铁矿型铅锌硫化矿资源特性,以 25#黑药和 ZQ-11 组合作铅捕收剂浮选铅矿物,铅浮选尾矿经磁选脱硫后,选用丁基黄药作锌捕收剂浮选锌矿物,在原矿铅品位 1.84%、锌品位 4.53% 情况下,获得了铅品位 62.57%、含锌 3.30%、铅回收率 89.49% 的铅精矿和锌品位 43.37%、含铅 1.01%、锌回收率 85.79% 的锌精矿。

参考文献:

- [1] 齐超,刘诚.江西某铅锌银复杂多金属矿综合回收试验研究[J].有色金属科学与工程,2016,7(1):80-88.
- [2] 赵杰,谭欣,王中明,等.山西某铅锌银多金属矿选矿试验研究[J].矿冶工程,2019,39(1):44-48.
- [3] 甘恒,陈建华,李世凯.广西某铅锌矿酸性矿石浮选试验研究[J].矿冶工程,2017,37(4):41-44.
- [4] 简胜,孙伟,胡岳华.内蒙古某复杂多金属硫化矿选矿技术研究[J].矿冶工程,2019,39(4):50-53.
- [5] 杜橙幻.硫化铜铅锌混合精矿浮选分离试验研究[D].武汉:武汉理工大学资源与环境工程学院,2019.
- [6] 方夕辉,丛颖,朱冬梅,等.青海某低品位难选铅锌矿石合理选

- 矿流程的探索[J].有色金属科学与工程,2013(2):56-60.
- [7] 冯晓燕,姜涛,赵志强,等.某铜铅锌多金属硫化矿选矿试验研究[J].矿冶工程,2020,40(5):53-57.
- [8] 尧章伟,方建军,代宗,等.闪锌矿抑制剂的作用机理及研究进展[J].矿冶工程,2018,27(4):16-21.
- [9] Payant R A, Finch J A. The Effect of Sulphide Mixtures on Self-Heating[J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 2010,49(4):429-434.
- [10] Vigdergauz V E, Golberg G Y. Influence of the hydrophobicity of mineral particles on the energy of interaction with air bubbles during flotation. Part II. Monomineral flotation of quartz, coal, and pyrite [J]. Chemical & Petroleum Engineering, 2012,47(9-10):580-586.
- [11] 苟敏刚,张志,贺彩琴.强化磨矿细度的研究与生产实践[J].中国金属通报,2016(12):51-53.
- [12] 于雪,陈新林,孟宪瑜.提高某铅锌矿浮选回收率试验研究及实践[J].有色金属(选矿部分),2017(3):16-22.
- [13] 冯其明,周荣.经铜离子活化后的某铅锌硫混合精矿中闪锌矿的浮选分离研究[J].矿冶工程,2011,31(5):32-34.
- [14] 陈倩文,艾光华,罗丽芳,等.某伴生银铅锌矿低碱浮选试验研究[J].矿冶工程,2018,38(6):60-63.

引用本文:耿亮,钟志刚,曾建红,等.某地区磁黄铁矿型铅锌硫化矿浮选试验研究[J].矿冶工程,2023,43(2):69-73.

(上接第 68 页)

中的 Om 与白云石表面的 Mg 成键,区别在于缺陷处形成的 Mg-Om 键电子云重叠程度较强。差分电荷密度结果显示,Mg-Om 键形成后,Mg 原子周围的电荷密度未发生明显改变,Om 原子周围电荷密度增大。因此,油酸根离子在白云石表面 Mg 位点吸附时,是静电力起主导作用,形成的 Mg-Om 键为离子键^[4]。

3 结 论

采用密度泛函理论(DFT)计算,研究了含 CO₃²⁻ 缺陷白云石表面的结构和性质以及 H₂PO₄⁻ 和捕收剂阴离子在缺陷处的共同吸附构型。结果表明,含 CO₃²⁻ 缺陷的白云石表面态密度向低能级方向移动,缺陷处 Ca、Mg 原子活性增强,有利于捕收剂在白云石表面吸附;H₂PO₄⁻ 吸附在缺陷处 Ca 原子上后,Mg 原子仍具有较高活性,可以进一步吸附油酸根离子。因此,反浮选过程中,H₂PO₄⁻ 和油酸根离子可以共同吸附在白云石表面,使白云石上浮。

参考文献:

- [1] LIU X, RUAN Y, LI C, et al. Effect and mechanism of phosphoric

- acid in the apatite/dolomite flotation system[J]. International Journal of Mineral Processing, 2017,167:95-102.
- [2] 祁宗,孙传尧.白云石浮选中磷酸根与捕收剂的竞争关系分析[J].有色金属工程,2013,3(1):33-36.
- [3] 叶建军,王贤晨,李显波,等.酸对捕收剂在胶磷矿和白云石表面吸附的影响[J].武汉工程大学学报,2017,39(6):565-570.
- [4] CAO Q, ZOU H, CHEN X, et al. Interaction of sulfuric acid with dolomite (104) surface and its impact on the adsorption of oleate anion: a DFT study[J]. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 2020,56(1):34-42.
- [5] 陈建华.硫化矿物浮选晶格缺陷理论[M].长沙:中南大学出版社,2012.
- [6] 卯松,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.
- [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.
- [8] Kovacevic N, Kokalj A. Chemistry of the interaction between azole type corrosion inhibitor molecules and metal surfaces [J]. Materials Chemistry and Physics, 2012,137(1):331-339.
- [9] 张汉泉,许鑫,陈官华,等.六偏磷酸钠在磷矿浮选中的应用及作用机理[J].矿产保护与利用,2020,40(6):58-63.

引用本文:卯松,章铁斌.基于密度泛函理论的含 CO₃²⁻ 缺陷白云石表面性质研究[J].矿冶工程,2023,43(2):66-68.