

计算化学模拟分析蓝晶石族矿物与石英的浮选机理^①

许洪峰¹, 牛艳萍²

(1.黑龙江省矿业集团有限责任公司, 黑龙江 哈尔滨 150030; 2.黑龙江科技大学 矿业工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150022)

摘要: 采用量子化学计算、分子动力学模拟等手段, 对矿物晶体结构和表面性质、矿物与浮选药剂的作用机理进行系统分析, 探讨了蓝晶石族矿物与石英的浮选机理。结果表明, 蓝晶石、红柱石、硅线石与石英表面性质差异性决定了其可浮性差异, 柠檬酸能增加蓝晶石族矿物与石英之间的可浮性差异; 计算化学模拟结果与浮选试验规律相吻合。

关键词: 蓝晶石族矿物; 石英; 浮选; 计算化学; 量子化学; 分子动力学模拟; 柠檬酸

中图分类号: TD913; TD923

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2024.01.016

文章编号: 0253-6099(2024)01-0072-05

Flotation Separation Mechanism of Kyanite Group Minerals and Quartz: A Computational Chemistry Simulation

XU Hongfeng¹, NIN Yanping²

(1. Heilongjiang Mining Group Co Ltd, Harbin 150030, Heilongjiang, China; 2. School of Mining Engineering, Heilongjiang University of Science and Technology, Harbin 150022, Heilongjiang, China)

Abstract: The crystal structure and surface properties of minerals and the mechanism of interaction between minerals and flotation agents were systematically analyzed by means of quantum chemical calculation and molecular dynamics simulation. Meanwhile, the flotation mechanism of kyanite minerals and quartz was discussed. The results show that the differences in the surface properties of kyanite, andalusite, sillimanite and quartz determine the differences in floatability, and citric acid can increase the floatability difference between kyanite minerals and quartz. The simulation result of computational chemistry is consistent with the experimental result of flotation.

Key words: kyanite group minerals; quartz; flotation; computational chemistry; quantum chemistry; molecular dynamics simulation; citric acid

计算化学是应用牛顿力学、量子力学等定律, 通过计算来预测分子性质、反应及体系的物理化学性质^[1]。该方法可以探索分子的构象关系并找出规律, 从而为实验工作提供理论依据, 已成为化学等基础学科研究及材料研发等方面不可或缺的手段。计算化学主要包括量子力学和分子动力学两个部分。随着计算机技术不断革新, 量子化学计算得到迅猛发展, 这使得量子化学计算在模拟矿物晶体结构方面成为可能^[2], 实现从微观分子层面深入研究矿物晶体结构的微观差异。

蓝晶石、红柱石和硅线石属于化学成分相同、晶体结构不同的同质异相蓝晶石族矿物, 化学成分均为

Al_2SiO_5 ^[3-4]。石英在蓝晶石族矿物中的伴生量接近50%^[5], 在实际矿浆中石英与蓝晶石族矿物的可浮性相似, 石英是影响细粒蓝晶石族矿物浮选产品质量的主要因素。本文基于蓝晶石族矿物与石英之间晶体结构的差异, 采用密度泛函理论的广义梯度近似(GGA)方法^[6]对矿物晶体进行模拟计算, 采用Material Studio (MS) 软件中的Materials Visualizer 模块建立药剂分子模型并进行分子动力学模拟, 将优化后的药剂分子置于优化后的矿物解离面上, 建立药剂与矿物的吸附模型, 通过计算吸附前后能量变化, 判断药剂是否在矿物表面发生吸附, 为蓝晶石族矿物与石英的浮选分离提供理论依据。

① 收稿日期: 2023-08-12

作者简介: 许洪峰(1978—), 男, 黑龙江哈尔滨人, 硕士, 高级工程师, 主要从事选矿及矿产综合利用研究。E-mail: 12261263@qq.com

通信作者: 牛艳萍(1981—), 女, 黑龙江富锦人, 博士, 正高级工程师, 主要从事浮选理论及工艺方面的研究。E-mail: 58293726@qq.com

属于三斜晶系岛状结构铝硅酸盐矿物,具(100)面完全解理面;红柱石为斜方晶系岛状结构铝硅酸盐矿物,具(110)面完全解理;硅线石属于斜方晶系链状结构铝硅酸盐矿物,具(010)面完全解理。3种矿物晶体结构中,有约50%的 Al^{3+} 呈 $[\text{AlO}_6]$ 八面体形式配位,另一部分 Al^{3+} 在蓝晶石中呈六配位,构成 $[\text{AlO}_6]$ 八面体,在红柱石中呈五配位,形成 $[\text{AlO}_5]$ 三方双锥多面体,在硅线石中呈四配位,构成 $[\text{AlO}_4]$ 四面体。Si则全部为四配位,以 $[\text{SiO}_4]$ 四面体形式存在^[14-15]。蓝晶石族矿物之间铝与氧配位数的差异会使矿物体相中或解理表面铝相对含量产生差异。实测蓝晶石族矿物零点电势分别为:蓝晶石 $\text{pH}=4.8$,红柱石 $\text{pH}=3.6$,硅线石 $\text{pH}=2.2$ 。

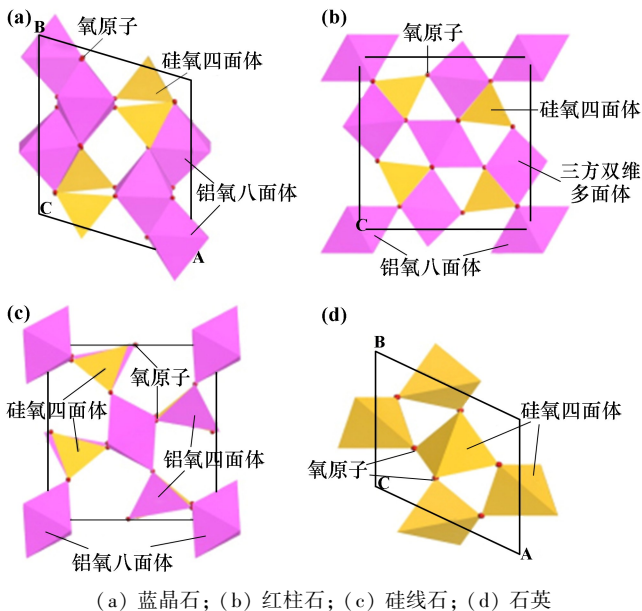


图2 矿物晶体内配位多面体构成

石英属于典型的架状结构硅的氧化物,三方晶系,化学组成为 SiO_2 。Si均由 $[\text{SiO}_4]$ 四面体以其四个角顶上的 O^{2-} 分别与相邻的 $[\text{SiO}_4]$ 四面体共用而联结成三维空间无限延伸的架状结构,结构中的硅与周围的4个氧均以原子键结合,其中60%为共价键,40%为离子键,且各向键力相等^[16]。当石英受外力强行作用时,会造成Si—O键大量断裂,使矿物表面暴露大量的 Si^{4+} 和 O^{2-} 。

3.3 矿物表面模型及原子分态密度分析

浮选过程中,裸露的矿物晶体表面与其内部结构存在差异,矿物内部离子、原子或分子可以相互结合,键能得到平衡,而表面层的未饱和键能决定其可浮性。分别以蓝晶石(100)解理面、红柱石(110)解理面、硅线石(010)解理面、石英(100)解理面作为矿物解理

面,建立矿物表面模型,如图3所示,矿物晶体沿解理面解理时表面各原子分态密度如图4~5所示。

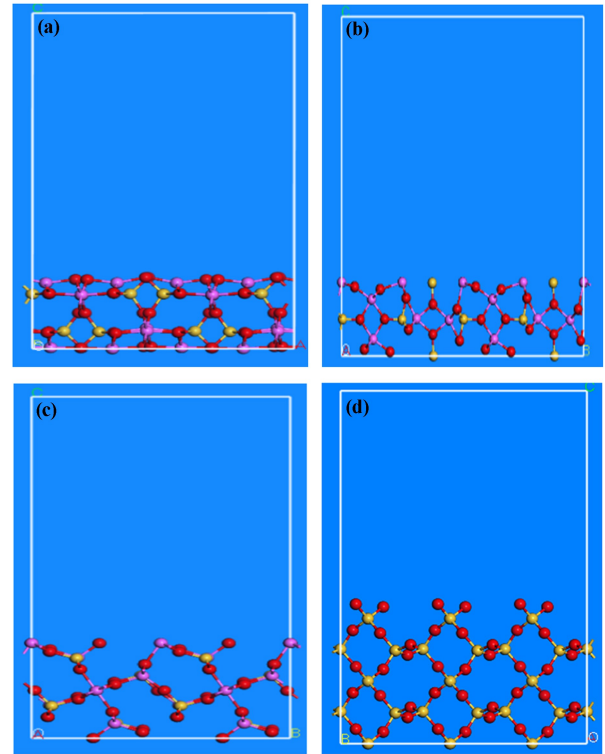
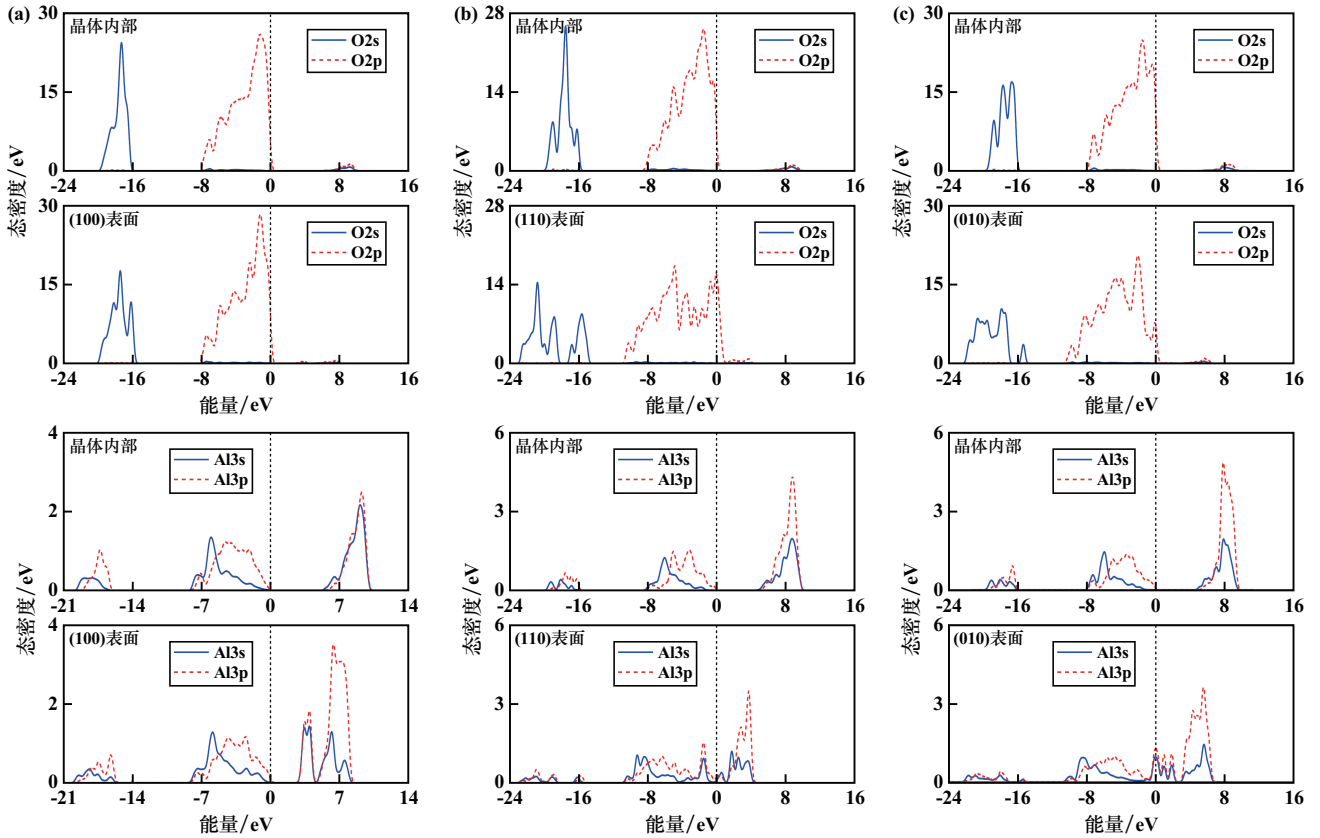


图3 矿物晶体表面模型
(a) 蓝晶石(100)面; (b) 红柱石(110)面;
(c) 硅线石(010)面; (d) 石英(100)面

图3 矿物晶体表面模型

从图4可以看出,蓝晶石族矿物晶体内部深部价带的态密度主要由 $\text{O}2s$ 轨道组成,费米能级附近的态密度主要由 $\text{O}2p$ 和 $\text{Al}3p$ 轨道贡献,蓝晶石族矿物解理时,表面O原子和Al原子的态密度与晶体内部相比均发生了相应的变化。处于费米能级附近的能态组成具有较高的化学活性^[17],可见蓝晶石(100)面、红柱石(110)面和硅线石(010)面O和Al的活性均相对较强,表现为Al—O键较弱、较容易断裂。3种矿物表面相似的态密度体现了矿物表面性质存在相似性,决定矿物浮选行为也具有相似性。通过对比发现,蓝晶石、红柱石、硅线石解理时各原子态密度在相应的解理面发生了差异性变化,在费米能级附近,蓝晶石表面 $\text{O}2p$ 和 $\text{Al}3p$ 态密度高于红柱石和硅线石,说明蓝晶石表面O和Al活性更强,矿物晶体表面性质的差异会影响矿物的可浮性。从图5可以看出,石英沿(100)面解理形成表面时,在费米能级附近O原子态密度向高能区移动,表面低能区 $\text{O}2s$ 轨道变宽且裂解为明显的双峰,Si原子整体态密度都向低能区移动。说明当石英晶体形成表面时,表面Si—O键断裂,导致整个原子形态发生了变化。



(a) 蓝晶石(100)面; (b) 红柱石(110)面; (c) 硅线石(010)面
图 4 蓝晶石族矿物晶体内部及解理面原子分态密度图

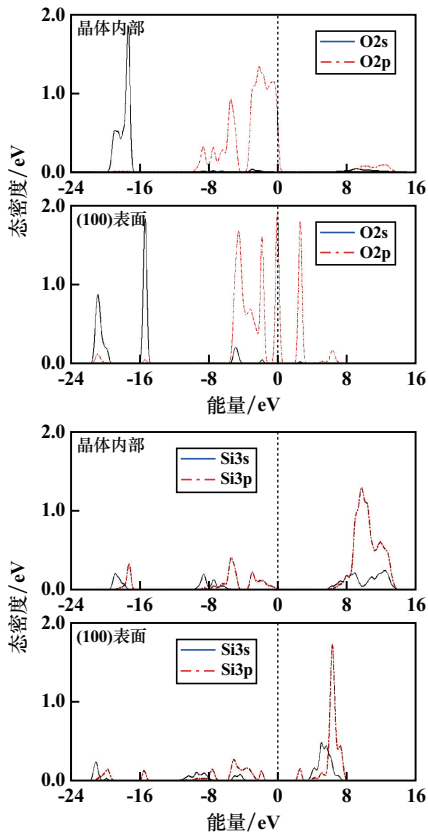


图 5 石英晶体内部原子与其(100)晶面原子分态密度图

3.4 浮选药剂与矿物作用的分子动力学模拟

药剂分子与 Fe^{3+} 活化前后矿物的相互作用能计算结果见表 3。由表 3 可知,矿浆 pH 值 8 左右, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 活化前,蓝晶石族矿物与油酸钠作用后的体系总能量变化(相互作用能)均为负值,说明油酸钠能够与蓝晶石族矿物表面发生吸附且强弱顺序为:蓝晶石>硅线石>红柱石;石英与油酸钠作用前后的体系总能量均为正值,说明油酸钠很难在石英表面吸附。 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 活化后,4 种矿物与油酸钠作用后体系总能量变化(相互作用能)均为负值,说明油酸钠能在蓝晶石族矿物和石英表面吸附且强弱顺序为:蓝晶石>红柱石>硅线石>石英; $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 活化后,柠檬酸与蓝晶石族矿物和石英作用后体系总能量均为负值,说明柠檬酸能在 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 作用后的蓝晶石族矿物和石英表面发生吸附。在油酸钠体系中,柠檬酸能增加蓝晶石族矿物与石英之间的可浮性差异,顺序为:红柱石与石英>蓝晶石与石英>硅线石与石英。浮选药剂与矿物作用的分子动力学模拟结果与矿物浮选试验结果一致。

在蓝晶石族矿物实际矿石浮选过程中,采用弱碱性油酸钠浮选体系、柠檬酸为脉石矿物石英的抑制剂,有望实现蓝晶石族矿物与石英的有效分离,柠檬酸对

表3 矿物与油酸钠、柠檬酸相互作用能模拟结果

条件	矿物名称	作用前体系能量/(kJ·mol ⁻¹)			作用后体系总能量/(kJ·mol ⁻¹)	相互作用能(作用后体系总能量变化)/ (kJ·mol ⁻¹)
		矿物	油酸钠	柠檬酸	矿物+药剂	
FeCl ₃ ·6H ₂ O 活化前	蓝晶石	-299 937.37	60.65	—	-299 954.80	-78.08
	红柱石	-318 669.70	53.82	—	-318 669.87	-53.99
	硅线石	-569 603.59	57.04	—	-569 603.70	-57.15
	石英	-1 250.27	58.59	—	-1 188.03	3.64
FeCl ₃ ·6H ₂ O 活化后	蓝晶石	-300 287.99	54.14	—	-300 315.50	-81.65
	红柱石	-319 636.72	54.52	—	-319 640.75	-58.55
	硅线石	-570 486.49	56.97	—	-570 486.88	-57.35
	石英	-1 180.05	66.13	—	-1 170.21	-56.30
FeCl ₃ ·6H ₂ O 活化后	蓝晶石	-300 287.96	—	55.28	-300 311.45	-78.77
	红柱石	-320 002.31	—	54.71	-320 014.28	-66.67
	硅线石	-570 486.51	—	55.01	-570 514.40	-82.90
	石英	-1 179.79	—	55.58	-1 204.99	-80.78

红柱石与石英的分离效果要优于蓝晶石与石英以及硅线石与石英。

4 结 论

1) 矿物晶体结构及表面原子态密度分析结果表明,蓝晶石族矿物 Al 的配位数决定了矿物晶体结构的差异,其中蓝晶石为三斜晶系岛状结构、具(100)面完全解理,红柱石为斜方晶系岛状结构、具(110)面完全解理,硅线石为斜方晶系链状结构、具(010)面完全解理;矿物晶体沿解理面解理时表面 O 和 Al 活性均较强,表现为 Al—O 键较容易断裂,说明 3 种矿物表面性质存在相似性,在费米能级附近,蓝晶石中 O2p 和 Al3p 态密度高于红柱石和硅线石,说明蓝晶石表面 O 和 Al 活性很强,也说明蓝晶石、红柱石、硅线石表面性质存在差异。

2) 浮选药剂与矿物作用的分子动力学模拟结果表明,柠檬酸能在 FeCl₃·6H₂O 作用后的蓝晶石族矿物和石英表面发生吸附;在油酸钠体系中,柠檬酸能增大蓝晶石族矿物与石英之间可浮性差异,顺序为:红柱石与石英>蓝晶石与石英>硅线石与石英。计算化学模拟结果与矿物浮选试验结果一致。

参考文献:

- [1] 许青. 金属—有机骨架材料中气体吸附分离及材料改性设计的分子模拟研究[D]. 北京:北京化工大学, 2010.
- [2] 王进明,王毓华,余世磊,等. 十二烷基硫酸钠对黄铁矿浮选行为的影响及作用机理[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2013,44(10): 3955-3962.
- [3] Pfrommer B G, Côté M, Louie S G, et al. Relaxation of crystals with the quasi-Newton method[J]. Journal of Computational Physics, 1997, 131(1):233-240.
- [4] 金俊勋. 红柱石族同质多象体矿物浮选行为与机理研究[D]. 武

汉:武汉理工大学, 2016.

- [5] 牛艳萍,李亚,王英凯,等. 油酸钠浮选体系中蓝晶石族矿物与石英的交互影响[J]. 有色金属工程, 2022,12(10):86-94.
- [6] 林彬荫,张新玉,丁玉峰,等. 我国“三石”的现状与展望[C]//中国耐火材料工业协会. 中国耐火材料工业全面、协调、可持续发展战略研讨会论文集. 2005:151-157.
- [7] Segall M D, Lindan P J, Probert M J, et al. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code[J]. Journal of Physics-Condensed Matter, 2002,14(11):2717-2744.
- [8] 张敬来. 密度泛函理论在 II 电子共轭体系中的运用[M]. 开封:河南大学出版社, 2004.
- [9] Sholl S D, Steckel J A. 密度泛函理论[M]. 李健,周勇译. 北京:国防工业出版社, 2014.
- [10] 陈智杰,高惠民,任子杰. 柠檬酸对蓝晶石浮选行为的影响研究[J]. 中国矿业, 2016,25(7):125-129.
- [11] NIU Yanping, SUN Chuanyao, YIN Wanzhong, et al. Selective flotation separation of andalusite and quartz and its mechanism[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2019,26(9): 1059-1068.
- [12] DONG Hongjun, CHEN Jin. Study on bonding mechanism between sillimanite and collectors by quantum chemistry calculation[J]. Journal of Central South University of Technology, 1995(2):66-70.
- [13] 张英,王毓华,胡岳华. 白钨矿与萤石、方解石电子结构的第一性原理研究[J]. 稀有金属, 2014,38(6):1106-1113.
- [14] 潘兆槽. 结晶学及矿物学 下册(第三版)[M]. 北京:地质出版社, 1994.
- [15] Ohuchi F S, Ghose S, Engelhard M H, et al. Chemical bonding and electronic structures of the Al₂SiO₅ polymorphs, andalusite, sillimanite, and kyanite: X-ray photoelectron- and electron energy loss spectroscopy studies[J]. American Mineralogist, 2006,91(5-6):740-746.
- [16] 林彬荫. 蓝晶石 红柱石 硅线石[M]. 北京:冶金工业出版社, 2011.
- [17] 韩永华. 高岭石、蒙脱石表面性质及其分散机理的量子化学研究[D]. 北京:中国矿业大学, 2017.

引用本文:许洪峰,牛艳萍. 计算化学模拟分析蓝晶石族矿物与石英的浮选机理[J]. 矿冶工程, 2024,44(1):72-76.