



赤铁矿反浮选淀粉抑制作用第一性原理

张行荣, 郑桂兵, 艾晶, 刘崇峻, 尚衍波

(北京矿冶研究总院 矿物加工科学与技术国家重点实验室, 北京 100160)

摘要: 基于密度泛函理论, 通过 Materials Studio 软件模拟计算赤铁矿晶体结构以及(001)解理面的电子结构, 研究其电子结构对抑制剂吸附的影响, 讨论淀粉片段分子、水分子、氢氧根离子在赤铁矿(001)表面的竞争吸附。结果表明: 与水分子、氢氧根离子相比, 淀粉更易在赤铁矿表面吸附, 且淀粉在赤铁矿表面的吸附主要是通过氢键作用, 这与实际研究相符。模拟计算结果为进一步研发新型赤铁矿抑制剂提供理论依据。

关键词: 密度泛函理论; 赤铁矿; 反浮选; 抑制剂; 淀粉

中图分类号: TD923

文献标志码: A

赤铁矿是钢铁资源的重要来源, 在铁矿浮选提质降杂中, 多采用反浮选工艺^[1]。在铁矿反浮选工艺中, 抑制剂的使用至关重要。最典型的抑制剂是淀粉及其改性产品^[2-3]。为了弄清淀粉抑制赤铁矿的作用机理, 很多学者做了相当多的工作^[4-7]。研究认为^[8], 淀粉之所以能够抑制赤铁矿, 是因为淀粉通过氢键吸附于赤铁矿表面, 使得赤铁矿表面亲水, 从而起到抑制赤铁矿的目的。研究方法一般通过 Zeta 电位、吸附量对比、红外光谱等手段来进行^[9]。密度泛函理论是一种研究多电子体系电子结构的量子力学方法, 是凝聚态物理和计算化学领域常用的方法之一^[10], 并且已经成功应用于硫化铁矿研究^[11-14]。为了从矿物自身性质(如电子性质等)和分子结构自身出发研究其抑制机理, 本文作者采用基于第一性原理的量子力学方法研究淀粉分子在赤铁矿矿物晶体表面的竞争吸附情况和吸附方式, 从量子化学层面揭示其抑制机理。

1 计算方法和计算模型

1.1 计算方法

基于密度泛函理论第一性原理计算方法, 利用 Materials Studio 软件对赤铁矿进行晶体优化和电子结构计算。计算时, 采用 BFGS 优化算法, 交换关联函数采用广义梯度近似(GGA)下的 PBE 梯度修正函数^[10, 15], 采用超软赝势(Ultronsoft)描述离子实和价电子

的相互作用。赝势计算选取的各原子价电子分别为 $\text{Fe}3d^64s^2$ 和 $\text{O}2s^22p^4$, 并在几何优化时考虑自旋极化。平面截断能(Energy cutoff)设为 340 eV。自洽场运算采用 Pulay 密度混合法, 自洽迭代收敛精度设为 1.0×10^{-6} eV/atom。几何优化时, 收敛标准各项参数设置如下: 最大能量改变的收敛阈值为 1.0×10^{-5} eV/atom、原子间作用力的收敛阈值为 0.03 eV/Å、原子间的内应力收敛阈值为 0.05 GPa、原子位移的收敛阈值设为 0.001 Å。所有计算在倒易空间中进行, Brillouin 区积分计算采用 Monkhorst-Pack 方案^[16]来选取 K 点为 $6 \times 6 \times 6$, 以保证体系能量和构型在选取的平面波基水平上的收敛。

赤铁矿表面选取(001)表面为主要研究对象, 切割厚度为 15 原子层(>12 层)^[17], 真空层厚度设为 25 Å(>10 Å)^[18], 几何优化方法参数设置同上述晶体优化参数。

采用 Dmol³ 软件模块优化和计算淀粉分子、水分子以及氢氧根离子的各项性质, 并计算其前线轨道能量; 同时采用 Dmol³ 计算赤铁矿的前线轨道能量。

1.2 计算模型

赤铁矿分子式为 Fe_2O_3 , 自然界中 Fe_2O_3 有两种同质多像变种, 即 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶体属三方晶系的氧化物矿物, 在自然条件下稳定, 称为赤铁矿; 而 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 属等轴晶系氧化矿矿物, 在自然条件下不如 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 稳定, 处于亚稳定状态, 称之为磁赤铁

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51304022); 国家高技术研究发展计划项目(2013AA064102)

收稿日期: 2015-09-22; 修订日期: 2015-12-02

通信作者: 张行荣, 高级工程师, 博士; 电话: 010-59069455; E-mail: zhangxirong@bgrimm.com

矿。赤铁矿理论上化学组成为 Fe 69.94%、O 30.06%(质量分数)。主要考虑 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶体，其晶格参数为 $a=b=c=5.42 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=\gamma=55.36^\circ$ ，晶体空间点群呈 167 R-3C 对称，建立后的晶体模型如图 1 所示。

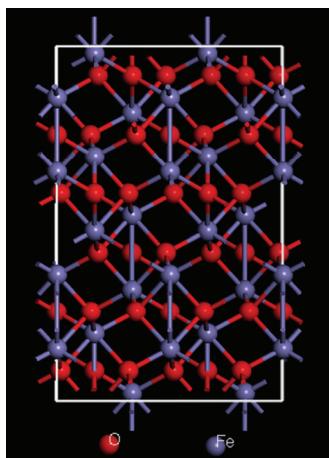


图 1 赤铁矿晶体模型

Fig. 1 Crystal model of hematite

1.3 吸附能计算

淀粉抑制剂、水分子及氢氧根在赤铁矿表面的吸附能按式(1)计算：

$$E_a = E_{m/s} - E_m - E_s \quad (1)$$

式中： E_a 为淀粉、水分子或氢氧根离子吸附后的吸附能； $E_{m/s}$ 为淀粉、水分子或氢氧根离子在表面吸附后体系的总能量； E_m 和 E_s 分别为吸附前淀粉、水分子或氢氧根离子的总能量以及表面的总能。吸附能越低，吸附越稳定，反之则稳定性降低。

2 结果与讨论

2.1 赤铁矿的能带结构和态密度

赤铁矿的能带结构和态密度如图 2 和 3 所示，计算得到赤铁矿费米能级为 -2.40 eV ；能隙为 0.373 eV 。

由赤铁矿能带结构和态密度图可以看出，赤铁矿晶体价带最低能区以 s 成分为主，其中以 O 原子 $2s$ 轨道贡献最大，其次为 Fe 原子的 $4s$ 轨道。价带 $-10\sim0 \text{ eV}$ 能区以 p 成分和 d 成分为主，其中主要以 O 原子 $2p$ 轨道和 Fe 原子 $3d$ 轨道为主，Fe 原子 $3p$ 轨道贡献较小；在费米能级附近，主要是 O 原子的 $2p$ 轨道和 Fe 原子的 $3d$ 轨道，其中 Fe 原子 $3d$ 轨道贡献最大，Fe 原子的 $3p$ 和 $4s$ 轨道贡献较小。从其态密度图可以得知，Fe 原子 $3d$ 轨道处于费米能级附近并填充有较

多的电子，另外，Fe 原子的 $3p$ 轨道在费米能级以上仍有部分贡献，因此，对于赤铁矿晶体而言，其结构中的 Fe 原子较为活泼，可以作为活性中心进行反应。

但矿物在矿浆中并非以完整的晶体形态存在，而是存在一定的解离面，针对不同的矿物其解理面亦不同，解理面的形成对矿物晶体的影响较大，从而影响其浮选效果。因此，考察了赤铁矿(001)解理面对晶面原子的态密度的影响如图 4 所示。

通过图 4 可以看出，赤铁矿(001)解理面上的 O 原子和 Fe 原子偏态密度与矿物晶体结构中的 O 原子和 Fe 原子偏态密度相比，都有所变化，这说明矿物在解理时，矿物表面化学键发生了断裂，从而导致晶面原

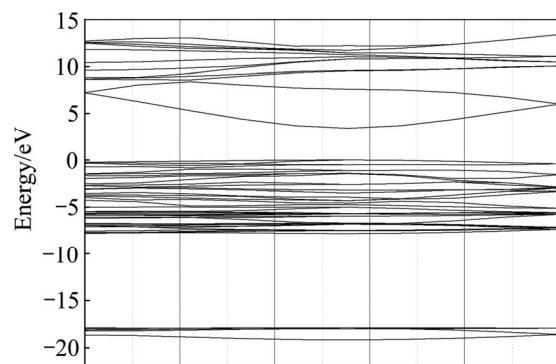


图 2 赤铁矿的能带结构

Fig. 2 Band structure of hematite

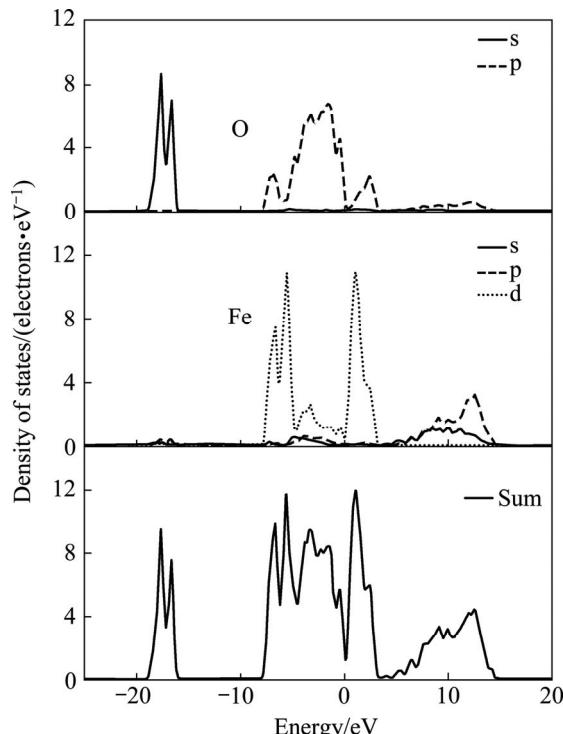


图 3 赤铁矿的态密度图

Fig. 3 Density of states of hematite

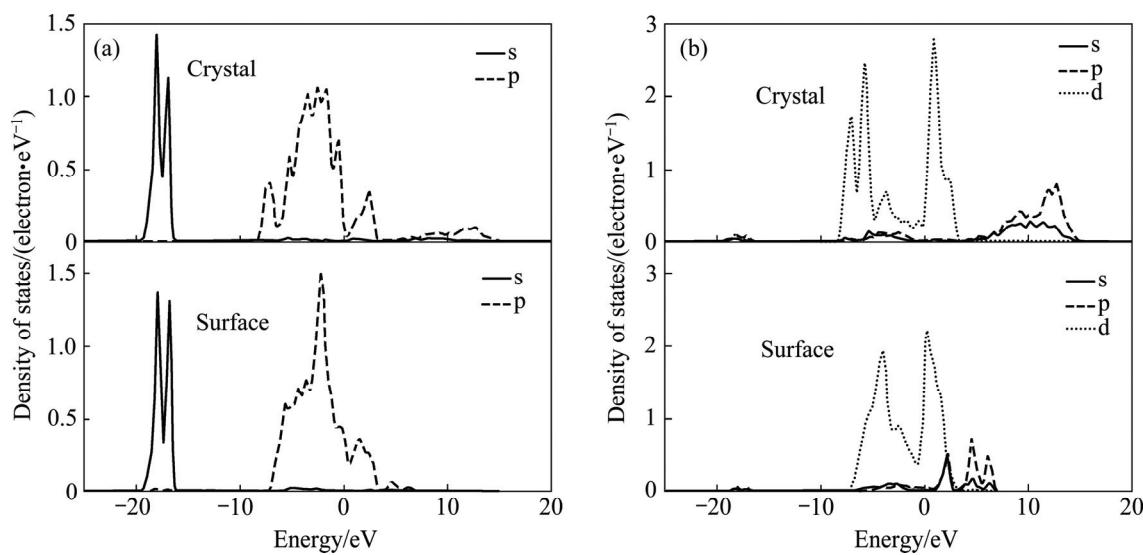


图4 赤铁矿晶体内部原子与其(001)晶面原子偏态密度

Fig. 4 Partial density of states (PDOS) of hematite and its (001) surface: (a) O atom; (b) Fe atom

子性质的细微变化, 这也是矿物表面活性中心形成的实质。

2.2 赤铁矿矿物表面电荷分析

通过以上分析可以看出赤铁矿解理面上的裸露原子与矿物晶体内部原子特性有所差别, 这不但体现在原子态密度上, 也体现在表面原子的荷电情况。另外, 表面的切割厚度在一定程度上也会影响其计算精度。因此, 将赤铁矿(001)表面(见图5)的不同层的原子荷电情况与赤铁矿晶体原子荷电情况进行了对比, 结果列于表1。

通过表1可以看出, 赤铁矿(001)表面第一层原子至第五层原子荷电情况与赤铁矿原子荷电情况相差较大。第一层Fe原子荷电比晶体内部Fe原子多0.24e, 第二层O原子荷电比晶体内部O原子少0.05e, 直至第五

表1 赤铁矿及其(001)解理面的Mulliken布局

Table 1 Mulliken atomic populations of hematite and its (001) surface

Mineral	Species	s/e	p/e	d/e	Total/e	Charge/e
Hematite	Fe	0.42	0.55	5.91	6.88	1.12
	O	1.87	4.87	0.00	6.74	-0.74
(001) cleavage surface	Fe(1)	0.58	0.43	6.11	7.12	0.88
	O(2)	1.90	4.79	0.00	6.69	-0.69
O(3)	Fe(4)	0.46	0.51	6.09	7.06	0.94
	O(5)	1.88	4.89	0.00	6.76	-0.76
	Fe(6)	0.39	0.50	6.00	6.90	1.10

层和第六层原子荷电情况才基本上与矿物晶体内部原子荷电情况一致, 这说明矿物沿解理面解理后, 表面原子的荷电情况发生了变化, 这同2.1节中态密度分析一致。考虑到表面原子的受切割厚度的影响, 切割原子层数至少大于6层, 为了保证计算精度以及减少原子弛豫的影响, 计算时选取切割原子层数为10层。

2.3 抑制剂在矿物表面与水分子、氢氧根离子的竞争吸附

将经过Dmol³优化后的淀粉分子片段、水分子以及氢氧根离子置于赤铁矿(001)表面(切割表面原子厚度2 Å, 原子层数大于10层, 真空层设置为25 Å, 超胞4×4×1), 建立了相应的吸附模型(见图6), 然后计算了其与赤铁矿(001)表面的吸附能, 结果如表2所示。

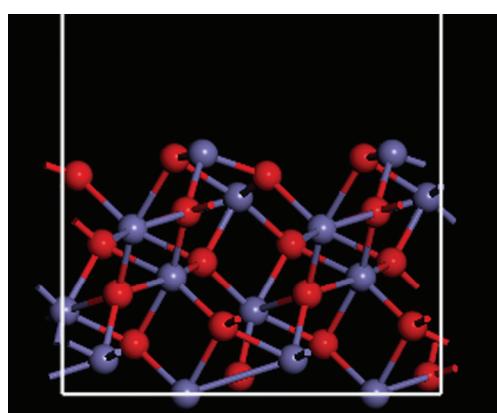


图5 赤铁矿(001)表面

Fig. 5 (001) surface of hematite

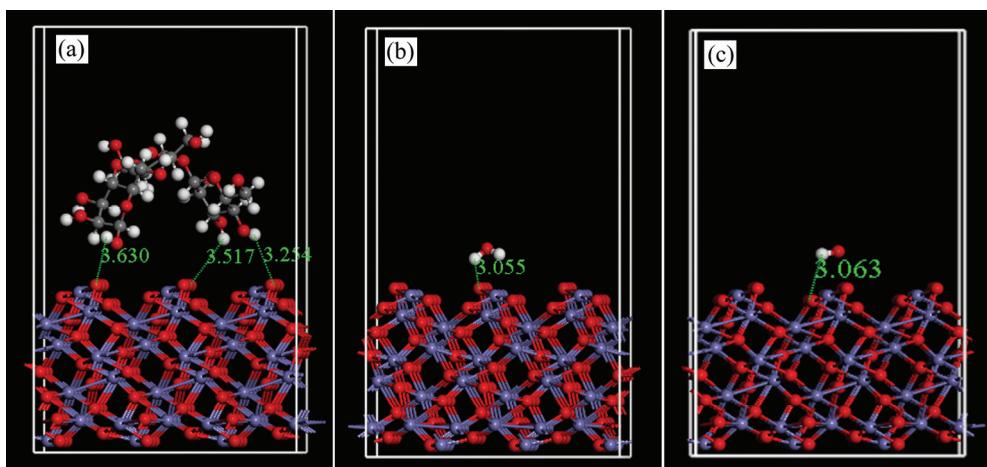


图 6 分子在赤铁矿(001)表面的吸附模型

Fig. 6 Adsorption models of molecules on (001)surface of hematite: (a) Starch; (b) H₂O; (c) OH⁻

表 2 分子在赤铁矿(001)表面吸附的相互作用能

Table 2 Adsorption energy of molecule on (001) surface of hematite

Reagent	Energy before adsorption/(kJ·mol ⁻¹)		Energy after adsorption/(kJ·mol ⁻¹)		Adsorption energy/(kJ·mol ⁻¹)
	Mineral	Reagent	Mineral+Reagent		
Starch	62367.998	336.433	62677.552		-26.879
Water	62367.998	0.0192	62362.237		-5.780
OH ⁻	62367.998	0.00373	62363.443		-4.559

通过表 2 可以看出：淀粉在赤铁矿表面的吸附能比在水分子、氢氧根离子在赤铁矿表面的吸附能小的多。药剂在矿物表面发生吸附作用时，如果吸附能越小，则其作用就越强，吸附就越稳定，这说明淀粉分子更易在赤铁矿表面吸附。因此，在赤铁矿反浮选时，淀粉分子可以克服矿浆中水分子、氢氧根离子在赤铁矿表面的吸附，然后通过氢键吸附于赤铁矿表面，从而达到抑制赤铁矿的目的。

2.4 前线轨道分析

前线轨道理论认为分子的许多性质主要由分子中的前线轨道决定，即最高占据分子轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)决定^[19]。一个反应物的最高占据分子轨道(HOMO)与另一个反应物最低空轨道(LUMO)的能量之间的差值的绝对值(ΔE)越小越利于分子之间发生相互作用。把经优化好的赤铁矿矿物晶体和淀粉片段分子、水分子以及氢氧根离子提交至 Material Studio7.0 下的 Dmol³ 模块，从能量(Energy)方面对 Orbitals 性质进行计算，从而得到矿物及药剂分子的前线轨道能量，其中关联函数为 GGA-PW91，收敛精度

设为 Medium，k-points 选为 Gamma，其他参数选择默认值。经过模拟计算矿物及药剂分子前线轨道能量列于表 3。

表 3 赤铁矿与淀粉、水、氢氧根离子的前线轨道能量分析

Table 3 Frontier orbital energy of hematite with starch, H₂O and OH⁻

Minerals or reagents	Frontier orbital	Orbital energy/eV	$\Delta E_1/$ eV	$\Delta E_2/$ eV
Hematite	HOMO	-5.002	-	-
	LUMO	-4.682		
Starch	HOMO	-5.370	5.282	0.688
	LUMO	0.280		
H ₂ O	HOMO	-6.825	5.963	2.413
	LUMO	0.961		
OH ⁻	HOMO	4.780	14.760	9.462
	LUMO	9.758		

$\Delta E_1 = |E(\text{HOMO}_{\text{mineral}}) - E(\text{LUMO}_{\text{reagent}})|$; $\Delta E_2 = |E(\text{HOMO}_{\text{reagent}}) - E(\text{LUMO}_{\text{mineral}})|$.

通过表3可以看出: 矿物HOMO轨道与药剂LUMO轨道作用的能量差值绝对值(ΔE_1)都大于矿物LUMO轨道与药剂HOMO轨道的能量差值绝对值(ΔE_2), 这说明矿物的LUMO轨道和药剂的HOMO轨道发生作用。由 ΔE_2 可知, 淀粉与赤铁矿的相互作用要强于水分子和氢氧根离子的, 即淀粉与赤铁矿更易发生相互作用, 这与2.3中吸附能分析一致, 这说明淀粉抑制赤铁矿在理论上是可行的, 同时实践经验也证实了这一点^[20-23]。

3 结论

1) 通过第一性原理研究了赤铁矿晶体和赤铁矿(001)晶面的能带结构和态密度, 通过研究对比发现, 赤铁矿晶体经解理后, 表面原子的态密度发生了变化, 这为表面活性质点的存在提供了理论基础。

2) 研究了赤铁矿(001)表面原子的荷电情况, 结果证实: 由于键的断裂, 表面原子荷电情况发生了变化, 但当原子层数得到6层以上, 此时各原子的荷电情况基本与赤铁矿晶体一致, 所以在晶面切割和优化时, 为了保证其准确性, 晶面切割需保证至少6层以上。

3) 研究淀粉分子片段、水分子、氢氧根离子与赤铁矿(001)表面的相互吸附作用能, 研究表明, 淀粉分子更易通过氢键吸附于赤铁矿表面, 从而达到抑制赤铁矿的作用。

4) 采用前线轨道理论计算赤铁矿与淀粉分子片段、水分子、氢氧根离子的结合能, 分析结果与吸附能分析结果一致, 即淀粉分子与水分子和氢氧根离子相比, 淀粉更易于与赤铁矿发生相互作用, 这为进一步认识和研究新型赤铁矿反浮选抑制剂提供理论依据和参考。

REFERENCES

- [1] 全文欣, 张彬, 庞玉荣, 郭秀平. 我国铁矿选矿设备和工艺的进展[J]. 国外金属矿选矿, 2006(2): 80-84.
QUAN Wen-xin, ZHANG Bin, PANG Yu-rong, GUO Xiu-ping. Progress of China's iron ore dressing equipment and technology[J]. Metallic Ore Dressing Abroad, 2006(2): 80-84.
- [2] 刘亚辉, 孙炳泉. 赤铁矿的正-反浮选研究[J]. 金属矿山, 2004(1): 39-41.
LIU Ya-hui, SUN Bing-quan. Study on direct-indirect flotation of hematite ore[J]. Metal Mine, 2004(1): 39-41.
- [3] 吴永云. 淀粉在选矿工艺中的应用[J]. 国外金属矿选矿, 1999(1): 26-30.
- WU Yong-yun. Application of starch in ore beneficiation process[J]. Metallic Ore Dressing Abroad, 1999(1): 26-30.
- [4] 马松勃, 韩跃新, 杨小生, 李艳军. 不同种类淀粉对赤铁矿抑制效果的研究[J]. 有色矿冶, 2006(5): 23-25.
MA Song-bo, HAN Yue-xin, YANG Xiao-sheng, LI Yan-jun. The effect of different kinds of Starches on the flotability of hematite[J]. Non-Ferrous Mining and Metallurgy, 2006(5): 23-25.
- [5] 张国庆. 不同淀粉对混合磁选精矿抑制效果的研究[J]. 金属矿山, 2007(7): 40-41, 49.
ZHANG Guo-qing. Study on depression effect of different starches on mixed concentrate of magnetic separation[J]. Metal Mine, 2007(7): 40-41, 49.
- [6] UWADIALE G, NWOKE M A U. Reverse anionic flotation of quartz from Muro iron ore[J]. Minerals & Metallurgical Processing, 1995(4): 173-177.
- [7] PERES A E C, CORREA M I. Depression of iron oxides with irons starch[J]. Minerals Engineering, 1996, 12: 1227-1234.
- [8] BALAJEE S R, IWASAKI I. Interaction of British gum and dodecylammonium chloride at quartz and hematite surface[J]. Trans AIME, 1969, 244: 407-411.
- [9] 刘若华. 不同淀粉对赤铁矿抑制机理及工艺研究[D]. 长沙: 中南大学, 2012.
LIU Ruo-hua. Research on mechanism and technology of different starches as hematite depressant[D]. Changsha: Central South University, 2012.
- [10] SOUVI S M O, BADAWI M, PAUL J F, CRISTOL S, CANTREL L. A DFT study of the hematite surface state in the presence of H₂, H₂O and O₂[J]. Surface Science, 2013, 610: 7-15.
- [11] 李玉琼, 陈建华, 陈晔, 郭进. 黄铁矿(100)表面性质的密度泛函理论计算及其对浮选的影响[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(4): 919-926.
LI Yu-qiong, CHEN Jian-hua, CHEN Ye, GUO Jin. Density functional theory calculation of surface properties of pyrite(100) with implications for flotation[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(4): 919-926.
- [12] 陈建华, 钟建莲, 李玉琼, 陈晔, 郭进. 黄铁矿、白铁矿和磁黄铁矿的电子结构及可浮性[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(7): 1719-1727.
CHEN Jian-hua, ZHONG Jian-lian, LI Yu-qiong, CHEN Ye, GUO Jin. Electronic structures and floatability of pyrite, marcasite and pyrrhotite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(7): 1719-1727.
- [13] 陈建华, 李玉琼, 袁水平, 郭进. 含空位缺陷黄铁矿(100)表面吸附氢氧根和羟基钙的量子化学研究[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(3): 859-865.
CHEN Jian-hua, LI Yu-qiong, ZHONG Shui-ping, GUO Jin. Quantum chemical study of adsorption of hydroxyl and hydroxyl calcium on pyrite (100) surface bearing vacancy defects[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(3): 859-865.

- Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(3): 859–865.
- [14] LI Yu-qiong, CHEN Jian-hua, CHEN Ye, GUO Jin. Density functional theory study of influence of impurity on electronic properties and reactivity of pyrite[J]. Transactions Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(8): 1887–1895.
- [15] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. Phys Rev Lett, 1996, 77(18): 3865–3869.
- [16] MONKHORST H, PACK J D. Special points for Brillouin-zone integrations[J]. Phys Rev B, 1976, 13(12): 5188–5192.
- [17] YIN Shu-xia, ELLIS D E. H₂O adsorption and dissociation on defective hematite (0001) surfaces: A DFT study[J]. Surface Science, 2008, 602: 2047–2054.
- [18] TRAINOR T P, CHAKA A M, ENG P J, NEWVILLE M, WAYCHUNAS G A, CATALANO J G, Jr BROWN G E. Structure and reactivity of the hydrated hematite (0001) surface[J]. Surface Science, 2004, 573: 204–224.
- [19] SAUER J, SUSTMANN R. Mechanistic aspects of diels-alder reactions: A critical survey[J]. Angewandte Chemie International Edition in English, 1980, 19(10): 779–807.
- [20] 张兆元. 赤铁矿阴离子反浮选体系药剂作用机理与抑制剂研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2009.
- ZHANG Zhao-yuan. Study on mechanism of reagents in anionic reverse flotation system of hematite and depressants[D]. Shenyang: Northeastern University, 2009.
- [21] PAVLOVIC S, BRANDAO P R G. Adsorption of starch, amylase, amylopectin and glucose monomer and their effect on the flotation of hematite and quartz[J]. Minerals Engineering, 2003, 16(11): 1117–1122.
- [22] WEISSENBOM P K. Behaviour of amylopectin and amylose components of starch in the selective flotation of ultrafine iron ore[J]. Im. J. Miner Process, 1996, 47(3): 197–211.
- [23] PINTO C L L, ARAUJO DE A C, PERES A E C. The effect of starch, amylose and amylopectin on the depression of oxi-minerals[J]. Minerals Engineering, 1992, 5(3): 469–478.

First-principles of depressing mechanism of starch in reverse-flotation of hematite

ZHANG Xing-rong, ZHENG Gui-bing, AI Jing, LIU Chong-jun, SHANG Yan-bo

(State Key Laboratory of Mineral Processing, Beijing General Research Institute of Mining and Metallurgy,
Beijing 100160, China)

Abstract: The crystal structure of hematite and its (001) cleave surface were studied, and their electronic structure calculation were carried out by Materials Studio (MS) based on density functional theory (DFT). The effects of electronic structure on the adsorption of depressant were investigated. And the competitive adsorptions of starch fragment, water and hydroxyl ions on (001) surface of hematite were discussed. The results show that starch fragment is easier to adsorb on the hematite surface than water and hydroxyl ions, and the adsorption of starch on hematite surface is mainly hydrogen bonding, which matches with experiment results. The calculating results provide a fundamental theoretical basis for the further development of new hematite depressants.

Key words: density functional theory; hematite; reverse-flotation; depressant; starch

Foundation item: Project(51304022) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (2013AA064102) supported by the National High Research Development Program of China

Received date: 2015-09-22; **Accepted date:** 2015-12-02

Corresponding author: ZHANG Xing-rong; Tel: +86-10-59069455; E-mail: zhangxingrong@bgrimm.com

(编辑 王超)