

基于密度泛函理论的硼镁石/蛇纹石浮选分离新型油酸类捕收剂研究

黄磊¹, 卢宇熙^{1,2}, 宋鑫¹, 袁壮¹, 王祥¹, 刘小银¹, 陈雯¹

- 长沙矿冶研究院有限责任公司, 湖南长沙 410012;
- 中南大学 化学化工学院, 湖南长沙 410012

中图分类号: TD923⁺.13 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2025)03-0087-10
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2025.08.008

摘要 我国硼资源需求量大但供应不足, 硼镁铁矿磁选尾矿中硼镁石的高效回收成为硼资源利用的关键, 而硼镁石与含镁脉石矿物蛇纹石的高效分离是该领域的一大难题。基于矿物表面特性及浮选药剂分子特性, 通过优化药剂设计与使用机制, 实现了尾矿中硼镁石的高效富集与回收。矿物晶面理论计算表明, 硼镁石表面的镁活性位点具有更高的电子活性, 而蛇纹石表面则以富含硅氧位点为主, 表面可浮性较差。在工业常用油酸的基础上, 通过硫酸酸化、羧基碳原子氧化及过氧化氢氧化, 设计出三种优化捕收剂 OA-1、OA-2、OA-3, 并按质量比 8 : 1 : 1 的质量比混合形成捕收剂 OA-n。搭配抑制剂酸化水玻璃使用, 实验结果表明, 优化后的 OA-n 药剂在溶解性、分散性及选择性方面均优于传统油酸。通过系统研究捕收剂用量、抑制剂种类与用量、矿浆 pH 及温度对浮选效果的影响, 确定了最佳条件: 在 pH 9.00、温度 30 ℃ 的条件下, OA-n 与酸化水玻璃组合获得了 B₂O₃ 品位 9.98%、回收率 61.22% 的硼精矿。分析显示, 优化后的 OA-n 捕收剂在引入羟基基团后, 不仅提升了溶解分散性能, 还增加了与硼镁石表面活性位点结合的作用位点。酸化水玻璃通过在蛇纹石表面形成亲水性硅酸胶粒, 显著降低其可浮性, 从而强化了硼镁石与蛇纹石之间的分离效果。本研究提出的新型 OA-n 捕收剂与酸化水玻璃的协同作用, 为硼镁铁矿磁选尾矿中硼资源的高效富集及回收提供了可靠方案, 显著减少了硼资源流失与固废排放, 为尾矿高值化再利用提供了重要技术支撑。

关键词 硼镁石; 蛇纹石; 晶面特性; 浮选; 油酸; 密度泛函理论

硼及其化合物是重要化学材料^[1-2], 在传统工业^[3]、现代科技^[4-5] 和国防建设^[6] 中作用重大, 2014 年欧盟已将硼酸盐列入关键材料清单^[7]。我国的硼资源总储量居世界第四位, 但供应仍难满足逐年增长的行业需求, 因此开发利用复杂硼矿资源的有效工艺至关重要^[8-9]。

我国硼矿石主要是由硼镁铁矿和硼镁石组成^[10], 硼镁铁矿资源是硼资源开发利用的主体, 磁—重联选工艺使约 70% 的 B₂O₃ 进入硼精矿或含硼铁精矿, 30% 的 B₂O₃ 以硼镁石与蛇纹石等含镁矿物的形式进入尾矿, 造成硼资源浪费和固废排放增加^[11]。要减少硼资源有价值组分流失、实现选矿前端的固废减量, 需突破硼镁石与蛇纹石等含镁矿物选择性分离

的关键技术。

同为含镁矿物的硼镁石与蛇纹石在矿石比重、比磁化系数方面相似, 因此通过常规磁选和重选方法难以将二者分离, 需通过浮选工艺添加表面活性剂改变二者的表界面性质达到高效分离的目的^[12]。目前针对硼镁石/蛇纹石分离的捕收剂主要是成本低、环境污染小的油酸/油酸钠这种脂肪酸类药剂。程仁举等针对丹东某低品位硼镁石, 以氢氧化钠为 pH 调整剂、油酸钠为捕收剂、自行复配的 FLM3 为抑制剂进行浮选实验, 取得了 B₂O₃ 品位 12.65%、B₂O₃ 回收率为 70.88% 的优异精矿指标^[13]。张涛等人采用氧化石蜡皂为捕收剂、碳酸钠为 pH 调整剂、硅酸钠为抑制剂浮选分离硼镁石, 得到了 B₂O₃ 品

收稿日期: 2024 - 11 - 11

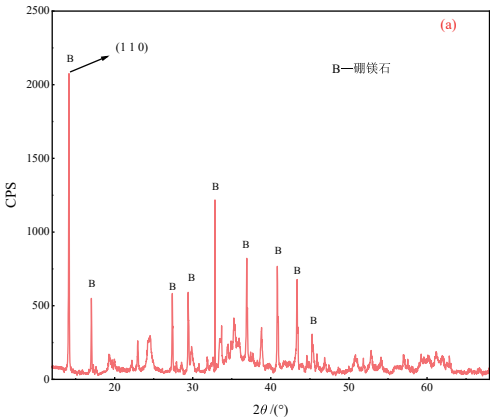
基金项目: 国家重点研发计划“固废资源化”专项课题(2020YFC1909802)

作者简介: 黄磊(2001—), 男, 湖南张家界人, 硕士研究生, E-mail: huanglei_1015@163.com。

通信作者: 陈雯(1965—), 女, 湖南长沙人, 博士, 教授, 博士研究生导师, 从事黑色金属和铁基共生矿产资源综合利用等方面的研究工作, E-mail: wenchen@minmetals.com。

位 9.64%、 B_2O_3 回收率为 13.93% 的硼镁石精矿^[14]。但是常见的脂肪酸类捕收剂如油酸、氧化石蜡皂等溶解性与分散性上仍存在优化的空间。抑制剂的选择则需根据不同的矿物体系进行系统研究。基于此,学者们对硼镁石/蛇纹石浮选分离过程中抑制剂种类选择以及机理做了大量研究。李治杭等人对羧甲基纤维素(CMC)在硼镁石/蛇纹石浮选中的影响及其作用机理进行了研究,结果表明 CMC 通过氢键作用和化学吸附作用于蛇纹石表面,并显著降低了蛇纹石表面电位^[15]。同时,他们还针对蛇纹石及六偏磷酸钠对硼镁石浮选的影响进行了研究,结果表明,蛇纹石与硼镁石颗粒间易发生团聚作用,且蛇纹石粒度对硼镁石浮选结果影响十分显著;六偏磷酸钠能影响蛇纹石与硼镁石矿物表面电荷,从而阻碍颗粒间团聚的发生,使矿物颗粒在矿浆中呈良好的分散状态,有利于硼镁石的浮选^[16-18]。程任举研究了不同抑制剂对低品位硼镁石浮选分离的影响,结果表明木质素磺酸钙对主要脉石矿物蛇纹石和白云石等的抑制作用较明显,这为抑制剂选择提供了指导^[19]。这些研究推动了硼资源的高效清洁利用,但鲜有研究系统性地针对硼镁铁矿磁选尾矿中蛇纹石与硼镁石选择性分离的高效浮选药剂体系。

为推进硼资源高效回收利用、减少尾矿固废排放,本文基于密度泛函理论的矿物表面特性以及浮选药剂分子特性分析,通过研究硼镁石与蛇纹石晶面特征差异性及浮选药剂分子特性,优化药剂的活性作用基团,设计了以常用捕收剂油酸为基础优化后的混合型捕收剂 OA-n 与抑制剂酸化水玻璃的组合浮选药剂。对尾矿浮选处理中捕收剂选择与用量、抑制剂种类与用量、矿浆 pH 值与温度进行系统研究,为尾矿硼资源高效利用和固废减量提供可靠药剂方案,实现尾矿高值化利用。



1 材料与方法

1.1 材料和试剂

实验矿样均取自于辽宁省丹东市硼镁铁矿磁选尾矿,对现场磁选尾矿进行了化学多元素、矿物组成分析,分析结果见表 1 和表 2,为进一步明确不同粒级中硼的含量,对矿样进行筛分实验确定不同粒级中矿物含量状况,结果如表 3 所示。硼镁石与

表 1 尾矿化学多元素分析结果 /%

Table 1 Multi-element chemical analysis of tailings								
成分	TF	B_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O
含量	4.40	5.81	36.62	4.77	1.84	30.44	1.36	1.67
成分	S	P	TiO_2	Mn	Ba	C	烧失(原始值)	
含量	0.63	0.061	0.17	0.053	0.023	0.53	10.00	

表 2 尾矿 XRD 分析结果 /%

Table 2 XRD analysis of tailings						
矿物	钠长石	石英	蛇纹石	云母	闪石	绿泥石
含量	16.90	1.74	20.63	7.65	2.39	14.54
矿物	方解石	白云石	微斜长石	硼镁石	高岭土	其他
含量	0.89	2.33	2.53	23.61	6.76	0.03

表 3 尾矿筛分分析

粒级/mm	产率/%		B_2O_3 含量/%		B_2O_3 回收率/%	
	个别	负累积	个别	负累积	个别	负累积
+0.30	8.19	100.00	1.38	5.86	1.93	100.00
-0.30+0.10	25.42	91.81	1.93	6.26	8.37	98.07
-0.10+0.075	8.64	66.38	2.87	7.92	4.23	89.70
-0.075+0.045	13.24	57.74	3.83	8.68	8.65	85.47
-0.045+0.038	1.70	44.51	3.80	10.12	1.10	76.82
-0.038	42.81	42.81	10.37	10.37	75.72	75.72
合计	100.00		5.86		100.00	

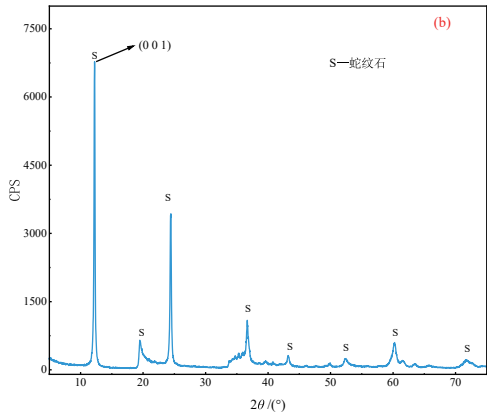


图1 硼镁石(a)和蛇纹石(b)两种单矿物 XRD 结果
Fig. 1 XRD results of ascharite (a) and serpentine(b)

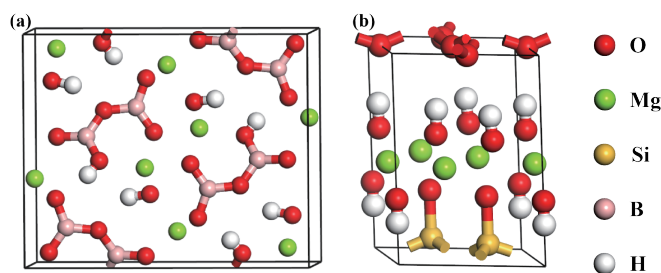


图2 硼镁石(a)和蛇纹石(b)优化后晶胞模型

Fig. 2 Optimized crystal cell models of ascharite (a) and serpentine (b)

蛇纹石单矿物取自现场矿区,经过破碎、筛分、分选后制得,矿物的纯度通过X射线衍射法(XRD)进行表征,结果见图1。所有使用的试剂油酸、水玻璃、六偏磷酸钠、六氟硅酸钠、木质素磺酸钠、羧甲基纤维素钠、单宁酸购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司,均为分析纯;实验用水均为自制蒸馏水。设计优化的混合型OA-n系列药剂是将油酸在不同程度和不同取代位置氧化后生成的氧化油酸(OA-1、OA-2、OA-3)混合物。

1.2 方法

1.2.1 晶面特性计算

利用XRD检测结果中相关晶胞参数以及解理面特征峰,使用Materials Studio 2020软件构建并优化了硼镁石与蛇纹石的晶胞和晶面模型,矿物晶胞见图2(优化后的晶胞参数均在2%以内满足使用要求)。使用CASTEP(Cambridge Sequential Total Energy Package)模块选择GGA-PBE基组,优化参数设置为fine,截断能为450 eV,k点网格为 $2 \times 2 \times 2$;精度参数最大收敛值选取energy为 1×10^{-5} eV/atom,Max.force为0.03 eV/Å($1 \text{ Å} = 0.1 \text{ nm}$),Max.stress为0.05 GPa,Max.displacement为0.01 Å。最终优化后的结构在同样的参数设置中进行了解理晶面的表面原子的态密度和总态密度以及解理面的电子差分密度相关性质的计算。

1.2.2 药剂分子理化性质计算

OA-n系列药剂的初始结构通过在ChemBio-Office 2014软件中的ChemBioDraw模块进行绘制,然后通过Gaussian 09W软件^[20]中的密度泛函理论方法(DFT)进行优化(使用B3LYP/6-311+G(d)基组)^[21-22],最终优化后的结构在同样的基组设置中进行了相关性质的计算。考虑到捕收剂是在水溶液中完成浮选过程,因此将以水为溶剂的可极化连续介质模型(IEF-PCM)引入量子化学计算中。还进

行了定量分子静电势分析(MEP)。同时,使用ACD/Labs分子拓扑软件对上述捕收剂的分子结构参数(作用基团空间位阻、油水分配系数LogP)进行了定量计算。

1.2.3 尾矿浮选实验

实验矿样为硼镁铁矿磁选尾矿,实验用浮选机为0.5 L RK/FD型单槽浮选机。浮选原则流程见图3。精矿和尾矿在干燥后分别称重,取样化验产品中 B_2O_3 的品位,然后计算产品的浮选产率、回收率。

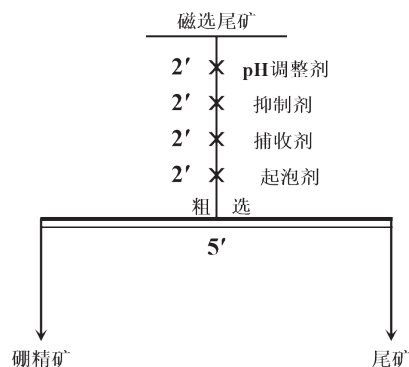


图3 尾矿浮选实验原则流程

Fig. 3 Principle flow chart of a tailings flotation test

2 结果与讨论

2.1 暴露面作用位点差异性调控机制分析

在硼镁石晶胞几何优化的基础上,沿主要解理面(110)晶面方向切表面并对表面电子差分密度图进行分析,结果如图4所示,图中越红的部分则表示电子密集分布,呈负电,蓝色部分则反之。硼镁石(110)面Mg离子位点较多,同时还有B-O和O-H键。态密度图可以反映出电子在各个轨道的分布状况,并且费米能级附近的电子活性最强,由图5中硼镁石(110)解理面分态密度与各原子的分态密度结果可知,(110)面中O和Mg的p轨道在费米能级附近的态密度贡献较大,表面O和Mg是

硼镁石(110)表面中电子活性最强的原子,是表面主要活性位点。

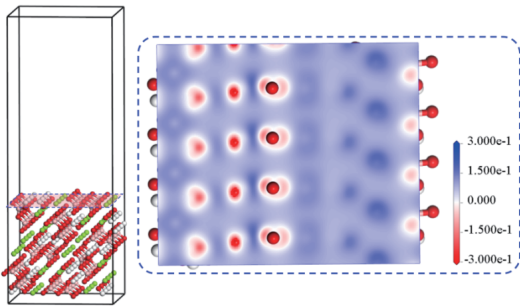


图4 硼镁石(110)解理面特性以及表面电子差分密度
Fig. 4 Characteristics of the (110) cleavage plane and surface electron differential density of ascharite

蛇纹石 XRD 中主要的特征峰为(001),在蛇纹石晶胞几何优化的基础上,沿(001)晶面方向切表面同时也对表面电子密度等值面进行分析,结果如图6和图7所示,蛇纹石(001)面金属离子位点较为稀疏,以氧位点为主。由图7中蛇纹石(001)解理面分态密度与各原子的分态密度结果可知,(001)面中O的2p轨道在费米能级附近的态密度贡献较大,说明氧是蛇纹石的主要位点,而Mg作为表面的主

要活性金属位点占比较小。由于蛇纹石结构中氢氧镁石层与硅氧四面体层以1:1的形式连接成构造单元层,层间主要依靠范德华力联系在一起^[23]。

通过对两种矿物暴露面作用位点的差异性分析可知,硼镁石表面相较于蛇纹石表面有更活跃的Mg活性位点。对于表面富含碱土金属元素的矿物,往往能和羧酸类阴离子捕收剂产生较强的吸附作用。蛇纹石是层状硅酸盐矿物,其解离多在氢氧镁石层间,这使它表面分布着大量镁和氢氧基团,能与阴离子捕收剂产生一定作用。不过,它的表面水化作用强,镁位点活性低,且富含Si-O位点,可浮性较差。鉴于二者在表面作用位点上的差异,可以选择阴离子药剂作为浮选分离的捕收剂,同时搭配能与富含O位点的矿物表面产生强烈氢键作用的抑制剂,进一步扩大硼镁石与蛇纹石表面润湿性差异,从而实现尾矿中硼镁石矿的高效富集。

2.2 硼镁石高效浮选捕收剂优化与分子理化性质分析

基于硼镁石/蛇纹石的晶体结构与可浮性分析

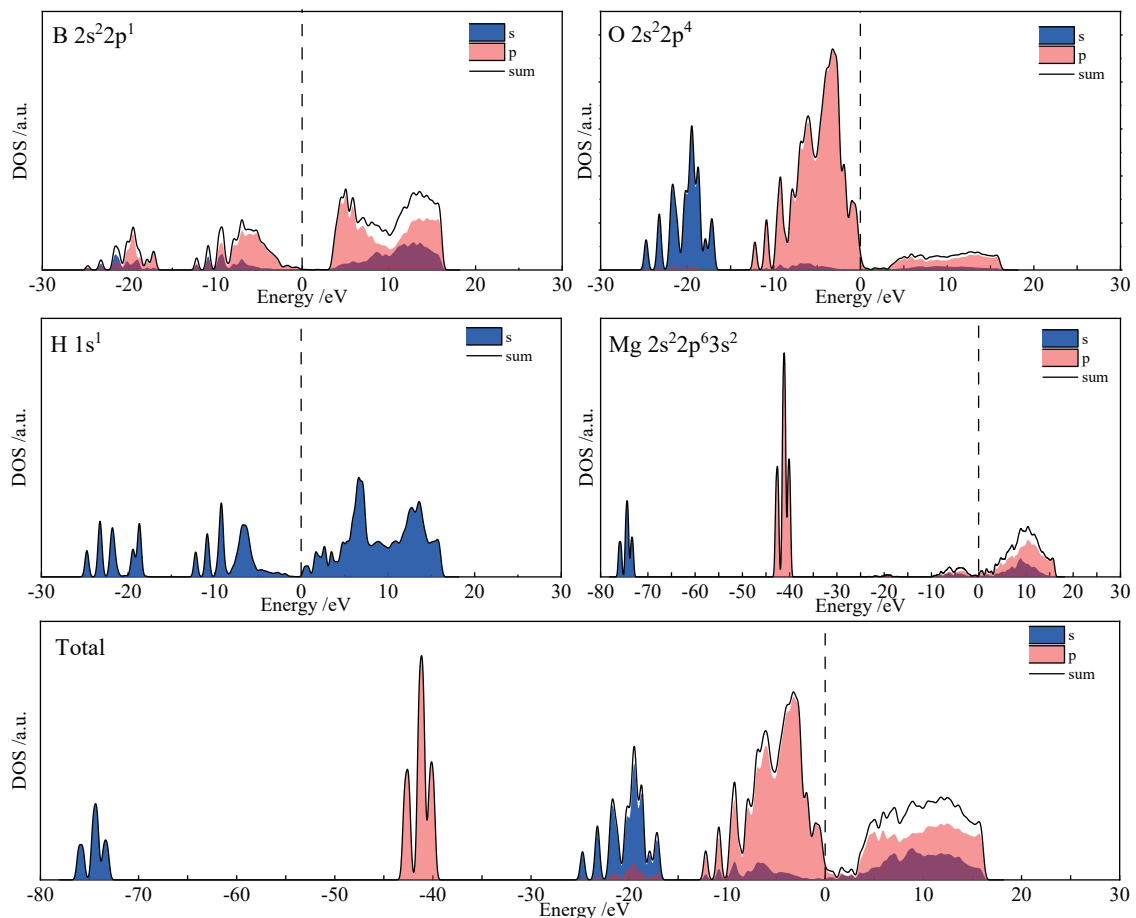


图5 硼镁石(110)解理面分态密度与各原子的分态密度
Fig. 5 Density of states of (110) cleavage planes and atomic states of ascharite

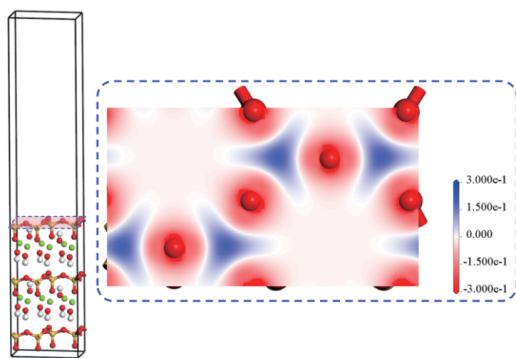


图6 蛇纹石(001)解理面特性以及表面电子差分密度
Fig. 6 Characteristics of the (001) cleavage plane and surface electron differential density of serpentine

结果可知,硼镁石主要适配药剂体系主要为含氧的羧酸类药剂,油酸(OA)由于其低成本、环境危害小成为主要考虑的捕收剂类型。但是OA作为长碳链脂肪酸,其在浮选过程中的溶解与分散性能不够理想,并且与矿物表面作用的活性位点单一,不利于高效浮选分离,存在进一步优化的空间。

为了强化药剂的溶解分散能力并进一步提升作用位点,对OA捕收剂通过氧化处理进行优化升级,得到OA-1、OA-2、OA-3捕收剂,OA-1是通

过浓硫酸进行氧化得到单羟基油酸,OA-2是通过链接羧基的碳原子进行氧化得到的,OA-3是通过过氧化氢氧化成双羟基油酸,如图8所示。图中的 $\log P$ 即脂水分配系数,常用于衡量捕收剂的亲水性,其大小符合以下规律: $\log P$ 值越高,亲水性越弱,疏水性越强。可以看出,OA-1、OA-2、OA-3捕收剂的 $\log P$ 相比于OA均有着不同程度的降低,在溶解分散性能上有一定提升。

由于分子间的静电相互作用力是分子间主要远程相互作用,而静电势在理解分子间的相互作用、分子间的反应部位以及分子识别等方面具有重要作用^[22-24],所以对OA与优化后的OA-1、OA-2、OA-3药剂之间静电势进行对比,结果如图9所示。从分子静电势图上可以直观看出电荷在整个分子的分布情况,图中越红的部分则表示电子密集分布,呈负电,蓝色部分则反之。优化后的药剂负电荷除了集中在羧基基团,还在引入的羟基基团上有着明显的负电中心,表明优化后的药剂在OA的基础上又新增了给电子中心,有望成为与硼镁石表面作用的新位点。

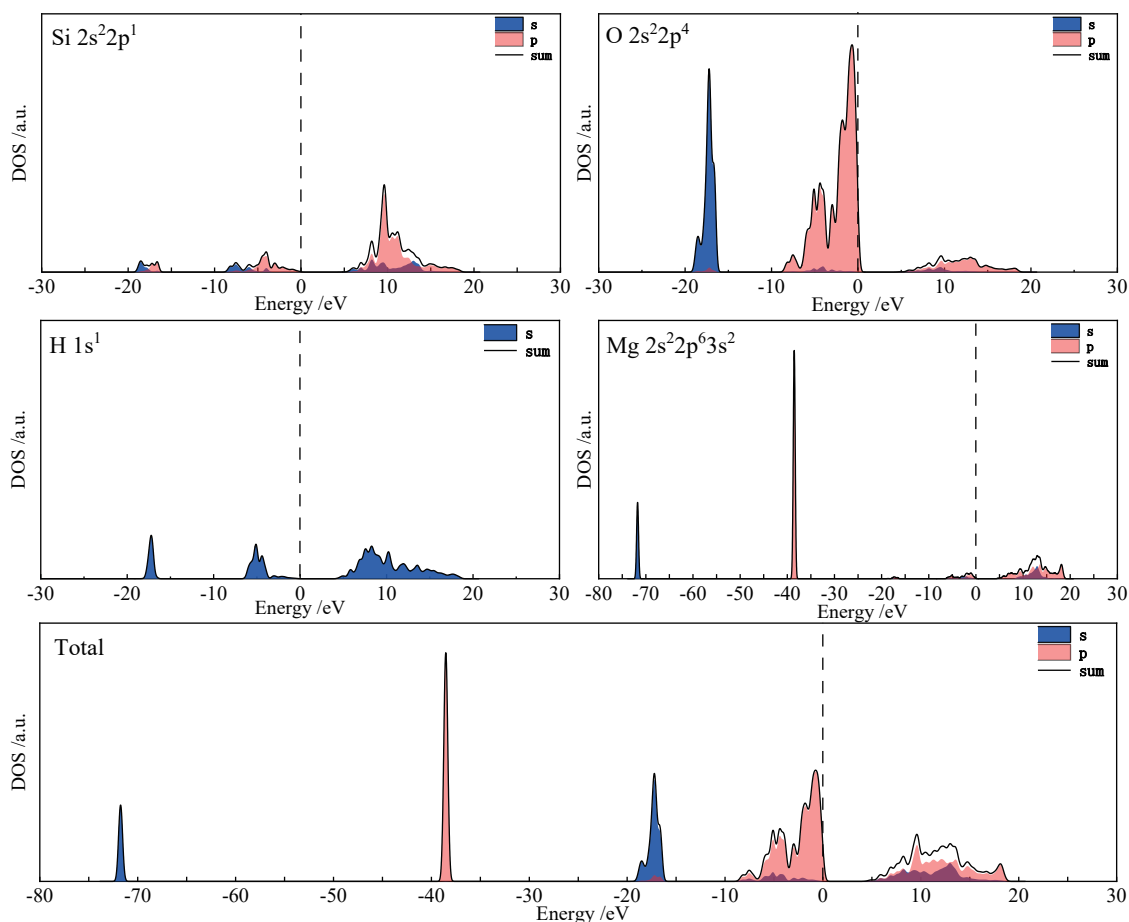


图7 蛇纹石(001)解理面分态密度与各原子的分态密度
Fig. 7 Density of states of (001) cleavage planes and atomic states of serpentine

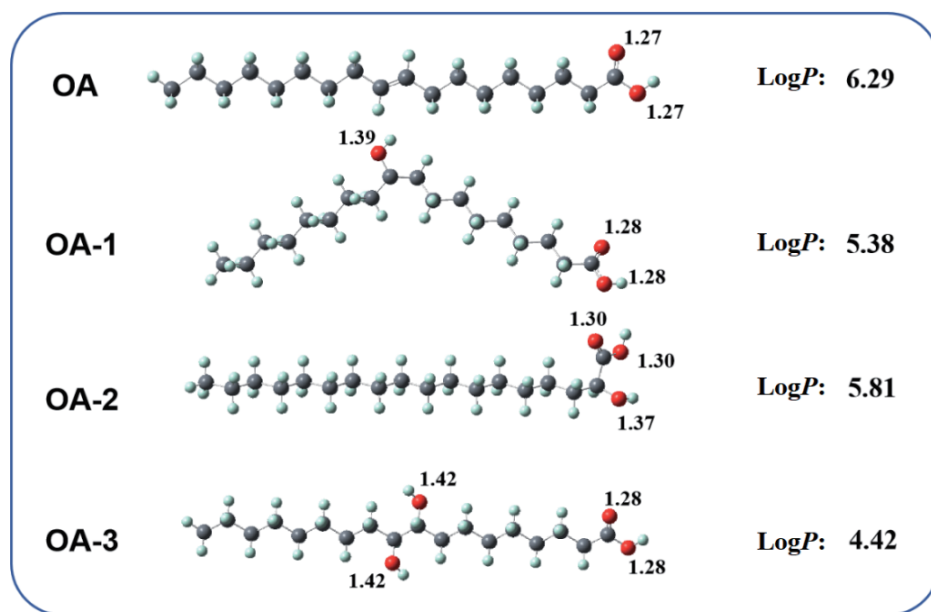


图8 优化后的 OA-n 类药剂的位阻效应指数和油水分配系数

Fig. 8 Steric hindrance index and oil-water partition coefficient of optimized OA-n class agents

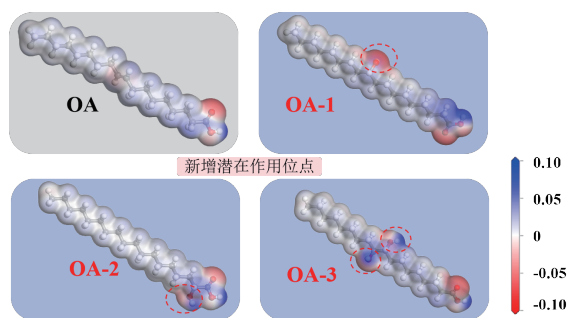


图9 优化后的 OA-n 系列捕收剂分子静电势变化

Fig. 9 Changes in the molecules electrostatic potential of the optimised OA-n series collector

基于硼镁石/蛇纹石的矿物表界面和浮选药剂分子特性设计了 OA-1、OA-2、OA-3 硼镁石浮选捕收剂。为了适应实际矿中复杂的矿浆环境,将设计的 OA-1、OA-2、OA-3 捕收剂在按质量比 8 : 1 : 1 混合之后得到的混合型 OA-n 捕收剂,并应用于硼镁铁矿磁选尾矿浮选中对其构效关系进行研究,在捕收剂用量为 600 g/t,抑制剂水玻璃、用量为 4 000 g/t 的条件下,与常规药剂油酸进行对比,结果如表 4 所示。相比于油酸,混合型 OA-n 所取得的精矿 B_2O_3 品位和回收率更高,展现出更为优良的浮选性能,这也与药剂优化后分子理化性质的分析结果相一致。

2.3 硼镁石高效浮选抑制剂筛选及机理分析

为实现硼镁铁矿磁选尾矿中硼镁石的高效富集,还应针对蛇纹石进行抑制,筛选相应的浮选抑制剂。选择酸化水玻璃、六偏磷酸钠等 6 种能与蛇

表 4 优化前后的捕收剂浮选性能对比

Table 4 Comparison of collector flotation performance before and after optimization

捕收剂种类	产品名称	产率 /%	B_2O_3 品位 /%	B_2O_3 回收率 /%
OA	硼粗精矿	27.58	9.37	45.43
	尾矿	72.42	4.29	54.57
	原矿	100.00	5.69	100.00
OA-n	硼粗精矿	29.64	9.63	50.38
	尾矿	70.36	3.99	49.62
	原矿	100.00	5.66	100.00

纹石表面产生强烈氢键吸附的抑制剂进行浮选性能研究,实验结果如图 10 所示,酸化水玻璃和木质素磺酸钠对蛇纹石的抑制效果最好,获得的精矿 B_2O_3 品位最高,为 9.82%,但酸化水玻璃的 B_2O_3 回收率更高,说明酸化水玻璃是蛇纹石的高效浮选抑制剂。

水玻璃在溶液中易发生解离,导致溶液中会含有简单阴离子 SiO_3^{2-} 、 $HSiO_3^-$,复杂阴离子(如 $mSiO_3 \cdot nSiO_2$) $^{2m-}$ 以及胶体如 SiO_2 。硼镁石在溶液中可能吸附较多的是负电荷较高的 SiO_3^{2-} 、 $HSiO_3^-$ 、 $(mSiO_3 \cdot nSiO_2)^{2m-}$ 离子,使其被抑制的程度相对较弱。而蛇纹石由于表面固有的硅氧四面体群很容易成为硅酸胶体聚合物的聚合中心,因此它可能吸附较多的胶体聚合物 SiO_2 ,导致蛇纹石在浮选过程中受到的抑制程度更为强烈。因为水玻璃在溶液中与硼镁石和蛇纹石吸附的机理不同,因此可以借助于添加

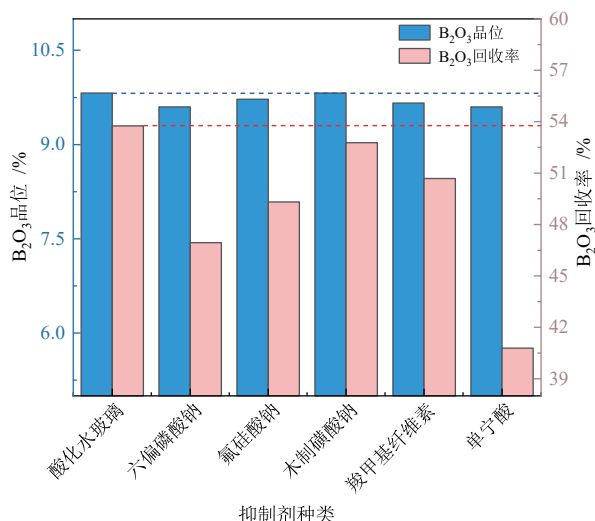


图10 抑制剂种类对浮选精矿指标的影响

Fig. 10 Effect of inhibitor categories on flotation indicators

水玻璃来扩大两矿物的可浮性差^[25]。但水玻璃的直接加入会大幅度地提高溶液的 pH, 增强氢氧根离子的竞争吸附, 这不利于硼镁石与蛇纹石的分离, 故选用酸化水玻璃来解决此问题的困扰。因为酸化水玻璃可以有效调整抑制剂的 pH, 起到缓冲作用避免水玻璃加入矿浆后 pH 陡然升高, 造成竞争吸附减弱抑制效果; 同时酸化水玻璃在酸化过程中形成亲水性硅酸胶粒, 可以选择性地吸附在蛇纹石表面, 增加其亲水性^[26]。

酸化水玻璃的用量实验结果如图 11 所示。随着酸化水玻璃的用量的增加, 精矿品位明显上升, 当用量为 4 000 g/t 时, 回收率开始下降, 但品位仍在上升, 同时考虑到抑制剂用量过高会对精选产生不利影响以及后续水处理等问题, 并未选取得到最高品位的 8 000 g/t 抑制用量, 综上, 最终选取抑制

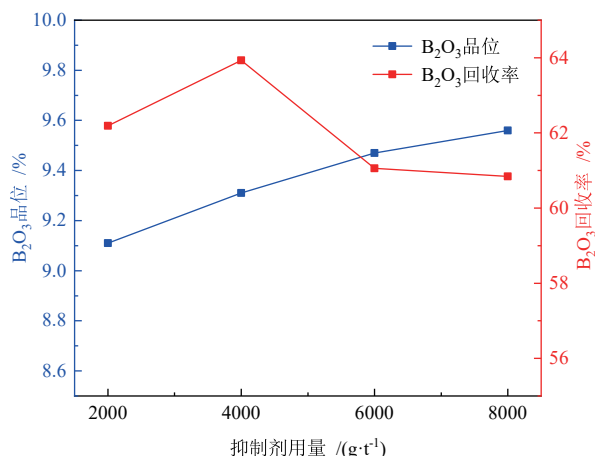


图11 抑制剂酸化水玻璃用量对浮选精矿指标的影响

Fig. 11 Effect of the dosage of inhibitor acidified water glass on flotation indicators

剂用量为 6 000 g/t。

2.4 硼镁石高效富集药剂体系研究

确定抑制剂种类和用量后, 研究了混合型 OA-n 捕收剂的用量以及矿浆 pH 对浮选性能的影响, 结果分别如图 12 和图 13 所示。

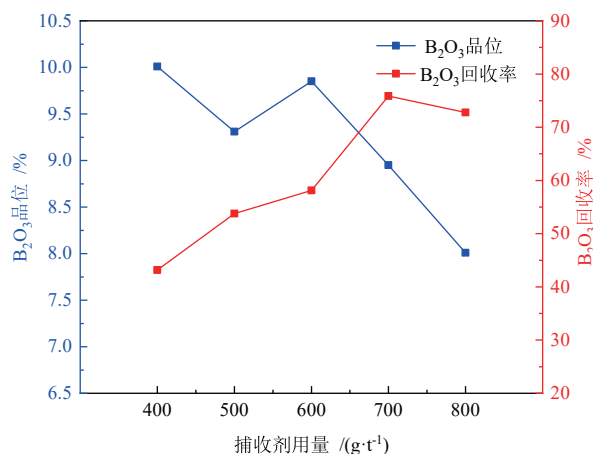


图12 混合捕收剂 OA-n 用量对浮选精矿指标的影响

Fig. 12 Effect of collector dosage of OA-n on flotation indicators

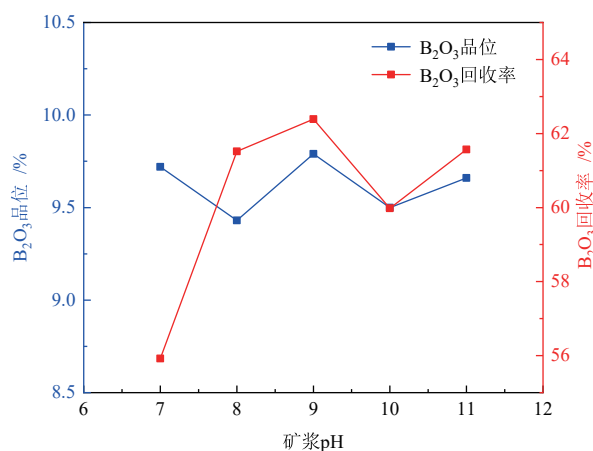


图13 矿浆 pH 值对浮选精矿指标的影响

Fig. 13 Effect of pulp pH on flotation indicators

当捕收剂用量为 600 g/t 时, 精矿品位达到最高 9.85%, 回收率为 58.14%; 当捕收剂用量为 700 g/t 时, 回收率达到最高 75.87%, 品位降至 8.95%。这里取品位最高点的 600 g/t 作为捕收剂使用浓度, 进行矿浆 pH 对浮选指标影响的研究。可以发现在 pH=9 时, B₂O₃ 的品位和回收率均取得了最高的指标, 这主要由于弱碱性的溶液环境有助于羧酸类捕收剂的电离, 但过强的碱性环境下, 氢氧根的竞争吸附会阻碍浮选捕收, 因此选择 pH=9 作为含镁矿物浮选的矿浆 pH。

为进一步优化浮选指标, 对矿浆温度这一影响

因素进行了研究,实验结果如图 14 所示。在 25 °C 下取得了 9.31% 的精矿品位指标,提高温度有助于提升浮选指标,温度为 30 °C 时,品位和回收率均取得了明显的提升,而再提升温度并不能提升品位,易造成能源损耗,故选择 30 °C 作为最终的矿浆温度。

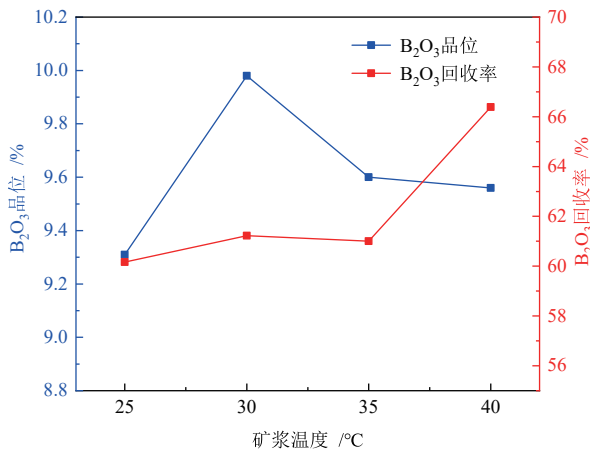


图 14 矿浆温度对浮选精矿指标的影响

Fig. 14 Effect of pulp temperature on flotation indicators

3 结论

(1)基于密度泛函理论的计算,明确了硼镁石与蛇纹石晶面特性的差异。硼镁石主要解理面(110)面以 Mg 为主要活性位点,具有较高的电子活性,能够与阴离子型捕收剂强烈结合;而蛇纹石主要解理面(001)面活性位点稀疏,主要位点为 Si、O,导致其表面可浮性较差。这一晶面差异为二者的选择性分离提供了理论支撑。

(2)研发了以油酸为基础的混合捕收剂 OA-n,相较于传统捕收剂,其在溶解性、分散性及作用活性上均有显著提升,与抑制剂酸化水玻璃组合后在矿浆 pH 9.00、温度 30 °C 的条件下,得到了 B₂O₃ 品位为 9.98%、回收率为 61.22% 的硼镁石精矿,有望实现复杂尾矿中硼资源的高效回收。

(3)混合型捕收剂 OA-n 通过其羧酸基团与硼镁石表面活性位点(如 Mg 位点)形成强吸附,从而提升其可浮性。抑制剂酸化水玻璃则在蛇纹石表面形成亲水性硅酸胶粒,降低蛇纹石的可浮性,提升捕收剂对硼镁石的选择性。捕收剂与抑制剂的协同作用显著增强了两种矿物表面可浮性差异,实现了硼镁石的高效分离和富集。

参考文献:

[1] 张福祥,赵莎,刘卓,等.全球硼矿资源现状与利用趋

势[J].矿产保护与利用,2019,39(6):142-151.

ZHANG F X, ZHAO S, LIU Z, et al. Current situation and utilization trend of the global boron resources[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2019, 39(6): 142-151.

[2] HENCKENS M, DRIESSEN P, WORRELL E. Towards a sustainable use of primary boron: Approach to a sustainable use of primary resources[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2015, 103: 9-18.

[3] SHIREEN F, NAWAZ M A, CHEN C, et al. Boron: Functions and approaches to enhance its availability in plants for sustainable agriculture[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2018, 19(7): 1856.

[4] HUANG Z, WANG S, DEWHURST R D, et al. Boron: Its role in energy-related processes and applications[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59(23): 8800-8816.

[5] ZHANG Z, PENEV E S, YAKOBSON B I. Two-dimensional boron: Structures, properties and applications[J]. Chemical Society Reviews, 2017, 46(22): 6746-6763.

[6] DONG M, ZHOU S, XUE X, et al. The potential use of boron containing resources for protection against nuclear radiation[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2021, 188: 109601.

[7] WANG L L, WANG Q S, WU L. Analysis of global exploration situation and potential of boron resources[J]. China Mining Magazine, 2019, 28(4): 74-78.

[8] 袁建国,屈云燕,刘秋颖,等.中国硼矿资源供需趋势分析[J].中国矿业,2018,27(5):9-12+27.

YUAN J G, QU Y Y, LIU Q Y, et al. Analysis of the supply and demand tendency of boron resources in China[J]. China Mining Magazine, 2018, 27(5): 9-12+27.

[9] 黄琳,孙艳,郭唯明,等.当前新材料及所需战略性矿产概述[J].中国矿业,2018,27(8):1-8.

HUANG L, SUN Y, GUO W M, et al. Summary of current new materials and necessary strategic mineral resources[J]. China Mining Magazine, 2018, 27(8): 1-8.

[10] SCHALLER W T. The identity of ascharite, camssellite, and β -ascharite with szaibelyite; and some relations of the magnesium borate minerals[J]. American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials, 1942, 27(7): 467-486.

[11] FU X J, ZHAO J Q, CHEN S Y, et al. Comprehensive utilization of ludwigite ore based on metallizing reduction and magnetic separation[J]. Journal of Iron and Steel Research, International, 2015, 22(8): 672-680.

[12] 付喜林,杨晓军,符寒光,等.浮选法富集低品位含硼尾矿研究[J].矿产综合利用,2018(1):101-105.

FU X L, YANG X J, FU H G, et al. Research on enrichment of low-grade boron bearing tailings by froth

- flotation[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2018(1): 101–105.
- [13] 程仁举, 邹春林, 李艳军, 等. 丹东某低品位硼镁石矿石浮选试验[J]. *金属矿山*, 2012, 41(6): 72–74.
- CEHNG R J, ZHOU C L, LI Y J, et al. Experimental research on flotation processing technology for low grade ascharite ore in Dandong[J]. *Metal Mine*, 2012, 41(6): 72–74.
- [14] 张涛, 梁海军, 薛向欣. 辽宁凤城含铀硼铁复合矿分选研究[J]. *材料与冶金学报*, 2009, 8(4): 241–245.
- ZHANG T, LIANG H J, XUE X X. Elementary research on Liaoning Fengcheng uranium-bearing B-Fe complex ore separation[J]. *Journal of Material and Metallurgy*, 2009, 8(4): 241–245.
- [15] 李治杭, 熊堃, 左可胜, 等. 羧甲基纤维素对硼镁石/蛇纹石浮选的影响及其作用机理[J]. *金属矿山*, 2024, (10): 107–111.
- LI Z H, XIONG K, ZUO K S, et al. Effect of carboxymethyl cellulose on flotation of ascharite/serpentine and Its action mechanism[J]. *Metal Mine*, 2024, 10: 107–111.
- [16] 李治杭, 韩跃新, 李艳军, 等. 蛇纹石对硼镁石浮选的影响[J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 2017, 38(8): 1154–1157.
- LI Z H, HAN Y X, LI Y J, et al. Effect of serpentine on flotation of ascharite[J]. *Journal of Northeastern University(Natural Science)*, 2017, 38(8): 1154–1157.
- [17] 李治杭, 韩跃新, 李艳军, 等. 蛇纹石及硼镁石浮选过程中团聚与分散机理[J]. *中国有色金属学报*, 2017, 27(3): 613–620.
- LI Z H, HAN Y X, LI Y J, et al. Mechanism of agglomeration and dispersion during flotation process of serpentine and ascharite[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2017, 27(3): 613–620.
- [18] LI Z H, HAN Y X, LI Y J, et al. Effect of serpentine and sodium hexametaphosphate on ascharite flotation[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2017, 27(8): 1841–1848.
- [19] 程仁举, 邓善芝, 李成秀, 等. 不同抑制剂对低品位硼镁石浮选分离影响研究[J]. *化工矿物与加工*, 2016, 45(7): 31–33.
- CHENG R J, DENG S Z, LI C X, et al. Study of influence of different inhibitors on flotation and separation of low grade ascharite[J]. *Industrial Minerals & Processing*, 2016, 45(7): 31–33.
- [20] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, et al. Gaussian 16 Rev. B. 01[Z]. Wallingford, CT. 2016.
- [21] PETERSSON A, BENNETT A, TENSFELDT T G, et al. A complete basis set model chemistry. I. The total energies of closed - shell atoms and hydrides of the first-row elements[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1988, 89(4): 2193–2218.
- [22] HARIHARAN P, POPL E A. Accuracy of AH n equilibrium geometries by single determinant molecular orbital theory[J]. *Molecular Physics*, 1974, 27(1): 209–214.
- [23] 印万忠, 孙传尧. 硅酸盐矿物浮选原理研究现状[J]. *矿产保护与利用*, 2001(3): 17–22.
- YIN W Z, SUN C Y. Review on research status on flotation principles of silicate minerals[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2001(3): 17–22.
- [24] SCROCCO E, TOMASI J. Electronic molecular structure, reactivity and intermolecular forces: an euristic interpretation by means of electrostatic molecular potentials[M]. *Advances in quantum chemistry*. Elsevier. 1978: 115–193.
- [25] 唐德身. 硼镁石和蛇纹石的电动性质和可浮性[J]. *化工矿山技术*, 1984(6): 5–11.
- TANG D S. Electrokinetic properties and floatability of bornite and serpentine[J]. *Chemical Mining Technology*, 1984(6): 5–11.
- [26] 熊浩, 刘建, 秦晓艳, 等. 改性水玻璃抑制剂研究进展[J]. *矿产保护与利用*, 2023, 43(6): 138–145.
- XIONG H, LIU J, QIN X Y, et al. Review on modified water glass inhibitors[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2023, 43(6): 138–145.

Design of Novel Oleic Acid–Based Collectors for Ascharite/Serpentine Flotation Separation: A Density Functional Theory Approach

HUANG Lei¹, LU Yuxi^{1,2}, SONG Xin¹, YUAN Zhuang¹, WANG Xiang¹, LIU Xiaoyin¹, CHEN Wen¹

1. Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy Co., Ltd, Changsha 410012, Hunan, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410012, Hunan, China

Abstract: China's demand for boron resources is robust, yet the supply remains inadequate. Effective recovery of ascharite from the by-products of ludwigite magnetic separation has emerged as a pivotal strategy for improving resource utilization. However, the separation of ascharite from serpentine, a magnesium-bearing gangue mineral, is a significant challenge in this field. The present study is based on the surface characteristics of minerals and the molecular properties of flotation reagents. By optimizing design and utilization mechanism of the reagents, the efficient enrichment and recovery of ascharite in tailings was successfully achieved. Theoretical calculations of mineral crystal planes indicate that the Mg active sites on the surface of ascharite exhibit higher electronic activity, while the surface of serpentine, which exhibits poor surface floatability, is predominantly rich in silicon and oxygen sites. The design of three types of collectors (OA-1, OA-2, and OA-3) was informed by the prevalent use of oleic acid. This design was achieved through a series of chemical reactions, namely sulfuric acid oxidation, carboxyl carbon atom oxidation, and hydrogen peroxide oxidation. The OA-n collector was produced by mixing in a ratio of 8 : 1 : 1 with the three collectors. The experimental results demonstrate that the optimized collector OA-n exhibits superior properties in terms of solubility, dispersion, and selectivity when compared to the traditional oleic acid. A comprehensive investigation was carried out to determine the effect of various parameters on the flotation effect, encompassing the collector dosage, inhibitor type and dosage, pulp pH, and temperature. Through experimentation, it was determined that the optimal conditions for flotation were as follows: 600 g/t collector dosage, 6 000 g/t depressant dosage, pulp pH of 9.00 and temperature of 30 °C. The synergistic application of OA-n and acidified sodium silicate resulted in an exceptional flotation index of ascharite B_2O_3 , with a B_2O_3 grade of 9.98% and a recovery of 61.22%. The analysis shows that following the introduction of hydroxyl groups, the optimized OA-n collector enhance solubility and dispersion performance, while concurrently introducing a novel action site that binds to the surface active site of ascharite. The incorporation of acidified sodium silicate is shown to significantly reduce the floatability of serpentine, a phenomenon attributable to the formation of hydrophilic silica colloidal particles on the surface of the latter. This in turn leads to an increase in the separation efficiency between ascharite and serpentine. The present study proposes a reliable scheme for the efficient enrichment and recovery of boron resources in the magnetic separation tailings of ludwigite. This scheme is based on the synergistic effect of a new OA-n collector and acidified sodium silicate. The proposed scheme would significantly reduce the loss of boron resources and solid waste discharge, and provide important technical support for the high value reuse of tailings.

Keywords: ascharite; serpentine; characteristics of crystal plane; flotation; oleic acid; density functional theory

引用格式: 黄磊, 卢宇熙, 宋鑫, 袁壮, 王祥, 刘小银, 陈雯. 基于密度泛函理论的硼镁石/蛇纹石浮选分离新型油酸类捕收剂研究[J]. 矿产保护与利用, 2025, 45(3): 87–96.

HUANG Lei, LU Yuxi, SONG Xin, YUAN Zhuang, WANG Xiang, LIU Xiaoyin, CHEN Wen. Design of novel oleic acid–based collectors for ascharite/serpentine flotation separation: a density functional theory approach[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2025, 45(3): 87–96.