

三种阴离子捕收剂吸附彩钼铅矿表面的分子动力学研究

祝亚，张西山，宋宝旭，晏丽鑫，李文艺

(辽宁科技大学，矿业工程学院，辽宁 鞍山 114051)

摘要：这是一篇矿物加工工程领域的论文。以油酸钠、十二烷基磺酸钠、苯甲羟肟酸三种阴离子捕收剂在彩钼铅矿{112}表面的吸附为研究对象，首先考查了矿浆pH值和捕收剂种类对彩钼铅矿吸附行为的影响，然后采用Materials Studio中Dmol³模块和Forcite模块，对三种捕收剂的吸附行为进行了前线轨道理论分析和分子动力学模拟研究。结果表明，在各捕收剂适宜的pH值范围内，油酸钠和十二烷基磺酸钠对彩钼铅矿的捕收性能更强；计算模拟研究结果表明，三种捕收剂对彩钼铅矿{112}面均表现出较强的吸附作用，彩钼铅矿晶体表面的钼原子由于原Mo-O键的断裂，表现出了更强的吸附活性，与捕收剂极性基中的单键氧原子共同组成了吸附作用的活性质点，对比吸附作用有效质量和相互作用能，三种捕收剂对彩钼铅矿的吸附能力大小依次为：油酸钠>十二烷基磺酸钠>苯甲羟肟酸，与浮选行为研究结果一致。

关键词：矿物加工工程；彩钼铅矿；分子动力学；油酸钠；十二烷基磺酸钠；苯甲羟肟酸

doi:[10.3969/j.issn.1000-6532.2024.01.019](https://doi.org/10.3969/j.issn.1000-6532.2024.01.019)

中图分类号：TD952； TD983 文献标志码：A 文章编号：1000-6532(2024)01-0149-06

引用格式：祝亚, 张西山, 宋宝旭, 等. 三种阴离子捕收剂吸附彩钼铅矿表面的分子动力学研究[J]. 矿产综合利用, 2024, 45(1): 149-154.

ZHU Ya, ZHANG Xishan, SONG Baoxu, et al. Molecular dynamics simulation study on adsorption behavior of three anionic collectors on wulfenite surface[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2024, 45(1): 149-154.

钼是重要的稀有金属，在我国与稀土、钨并列为三大战略资源^[1]。氧化钼矿物包括彩钼铅矿、钼酸钙矿、钼酸铁矿等，其中彩钼铅矿由于同时富含钼和铅元素，具有重要的综合利用价值。对于彩钼铅矿，国内外普遍采用化学分选、碱性浸出等湿法冶金工艺回收^[2]，但经济可行的重要前提是钼的入浸品位需要提高至7%以上^[3-4]。根据彩钼铅矿比重大的特点，浸出前的预富集工艺主要以重选为主，但彩钼铅矿性脆易碎，且多呈板状形态覆盖摇床面上，导致重选回收率仅为30%左右。随着浮选药剂的快速发展，浮选预先富集彩钼铅矿已经成为国内外钼氧化矿综合利用领域的研究热点^[5]。

基于此，本论文选择油酸钠、十二烷基磺酸钠、苯甲羟肟酸三种常用的氧化矿阴离子捕收

剂，在浮选行为研究基础上，开展了彩钼铅矿表面吸附药剂分子的动力学模拟研究^[6]，从量子化学角度，建立了彩钼铅矿与浮选剂的作用模型，分析了彩钼铅矿与浮选剂的界面相互作用机制差异，并把模拟计算结果与实验结果耦合起来，旨在揭示彩钼铅矿的浮选行为特征，为探索彩钼铅矿的浮选回收提供理论依据。

1 实验样品与方法

1.1 实验样品

彩钼铅矿纯矿物从网上购买，矿样经锤碎、手工挑选除杂、摇床、研磨、干筛，获得了-0.074+0.025 mm粒级单矿物，使用Bruker D8 X射线粉末衍射分析仪对制备好的纯矿物样品进

收稿日期：2021-05-11

基金项目：辽宁省高校团队基金项目（LT2018010）

作者简介：祝亚（1987-），女，硕士，从事矿物加工工程研究。

通信作者：宋宝旭（1987-），男，博士，副教授，从事矿物加工工程研究。

行了 X 射线衍射扫描，操作参数如下：CuK α 辐射，电位为 40 mV，电流为 40 mA，扫描速度为 0.03 s/步，扫描范围从 5~95°，扫描结果见图 1。

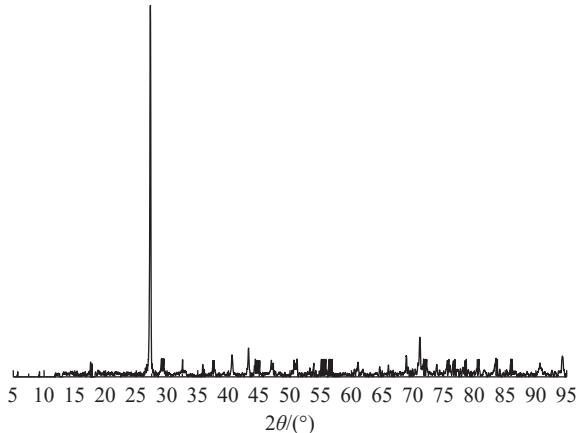


图 1 彩钼铅矿纯矿物的 X 射线衍射分析结果

Fig.1 X-ray diffraction analysis results of pure minerals of wulfenite

对彩钼铅矿纯矿物样品进行了化学分析，Mo、Pb 含量分别为 24.53% 和 50.28%，对比彩钼铅矿理论化学组成，彩钼铅矿的纯矿物纯度达到了 90% 以上。

1.2 实验方法

彩钼铅矿浮选行为研究采用单矿物浮选法，操作如下：每次取彩钼铅矿纯矿物样品 2 g，放入烧杯中，并把烧杯置于超声波清洗机中，加入一次性蒸馏水，清洗矿物表面 5 min，倒出上层清夜，然后将剩余固体转入 40 mL 浮选槽中，加入一定量的蒸馏水，搅拌调浆 2 min，同时用一定浓度的盐酸和氢氧化钠调节 pH 值，再加入适量的捕收剂溶液搅拌 2 min，搅拌 2 min 后，开始计时，刮泡 5 min。泡沫产品（精矿）和槽内产品（尾矿）分别过滤、真空干燥和称重，计算彩钼铅矿单矿物的回收率。

前线轨道理论分析研究利用 Materials Studio 软件中的 Dmol³ 模块，对彩钼铅矿晶体和三种捕收剂进行结构优化后，分析电荷分布，计算彩钼铅矿晶体和三种捕收剂的前线分子轨道 HOMO 和 LUMO，通过差值的绝对值大小分析捕收剂与彩钼铅矿的吸附作用强弱。

分子动力学模拟研究利用 Materials Studio 软件中的 Forceite 模块，在真空环境中构建浮选剂分子与彩钼铅矿表面的初始吸附构型，文献表明^[7]，彩钼铅矿暴露晶面为 {112} 面，因此构建三种捕收剂在彩钼铅矿 {112} 面的吸附构型，并对其进行结构优化，计算过程采用 Smart 算法，固定

Universal 力场，采用电荷平衡法 QEq，并将收敛公差、力公差和位移公差分别设置为 0.0001 kcal/mol、0.005 kcal/mol/Å 和 5.0×10⁻⁵ Å。对获得的吸附初始构型进行分子动力学模拟，计算过程采用 Quench 函数，这是因为在实际的浮选过程中温度变化较小，时间较快，不需要逐级降温，分段处理，模拟条件为：采用 Universal 力场和 NVE 系综，控制温度为 298 K，共进行 150 000 步，每一步时间为 1.0 fs，在模拟过程中，用 Andersen 法控制温度，Atom-based 截断方法计算范德华作用和静电作用，截断距离为 0.95 nm，为了平稳地关闭计算进程，采用 0.1 nm 的样条宽度和 0.05 nm 的缓冲宽度，得到捕收剂与彩钼铅矿表面吸附的较优构型。在真空环境中包含药剂分子和彩钼铅矿两相，相互作用能计算公式如下：

$$\Delta E = E_{\text{complex}} - E_{\text{surface}} - E_{\text{reagent}} \quad (1)$$

式中 E_{complex} 、 E_{reagent} 和 E_{surface} 分别是优化后吸附络合模型，被吸附表面模型和吸附剂模型的能量，通过相互作用能的对比，判断三种捕收剂与彩钼铅矿表面的吸附作用强弱。

2 实验结果与讨论

2.1 彩钼铅矿浮选行为研究

(1) pH 值的影响

采用苯甲羟肟酸（BHA）、十二烷基磺酸钠（SDS）和油酸钠（SODI）做捕收剂，固定各药剂用量为 400 mg/L，分别采用盐酸和氢氧化钠调节 pH 值，考查了三种捕收剂在不同 pH 值条件下对彩钼铅矿浮选行为的影响，实验结果见图 2。

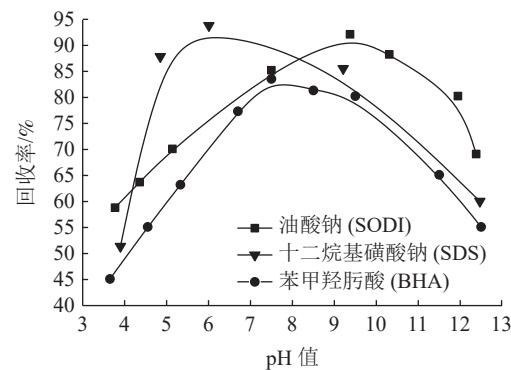


图 2 三种捕收剂在不同 pH 值条件下对彩钼铅矿浮选行为的影响

Fig.2 Effect of three collectors on flotation behavior of wulfenite under different pH values

结果表明，三种捕收剂浮选彩钼铅矿适宜的矿浆 pH 值并不相同：十二烷基磺酸钠适宜的矿

浆 pH 值为 6.5 左右，苯甲羟肟酸适宜的矿浆 pH 值为 7.5 左右，油酸钠适宜的矿浆 pH 值为 9.5 左右，与浮选其他氧化矿时三种捕收剂适宜的 pH 值范围基本一致^[8-9]。从彩钼铅矿回收率角度看，采用油酸钠和十二烷基磺酸钠做捕收剂时，彩钼铅矿回收率可达到 90% 以上，高于苯甲羟肟酸。

(2) 捕收剂用量的影响

在三种捕收剂各自适宜的 pH 值范围内，进行了捕收剂用量对彩钼铅矿浮选行为的影响实验，实验结果见图 3。

结果表明，三种捕收剂在用量为 300 mg/L 时，彩钼铅矿回收率基本达到较佳值，综合对比，油酸钠和十二烷基磺酸钠对彩钼铅矿的捕收性能明显优于苯甲羟肟酸。

2.2 前线轨道理论分析研究

三种捕收剂结构优化后的原子电荷分布见

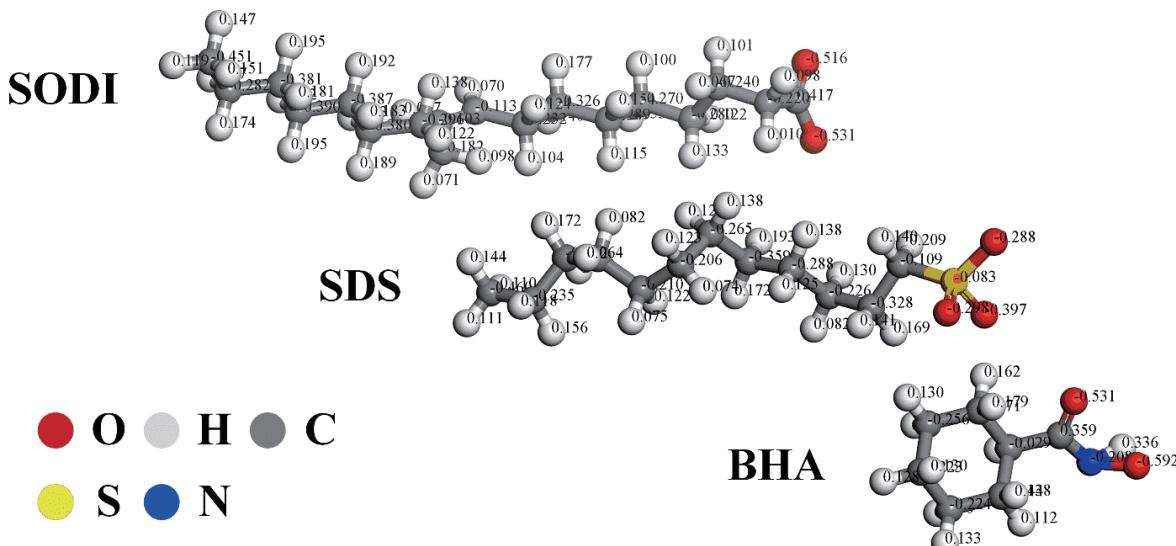


图 4 三种捕收剂结构优化后的原子电荷分布

Fig.4 Atomic charge distribution of the three collector structures after optimization

三种捕收剂与彩钼铅矿的前线轨道能力及作用有效质量见表 1。

表 1 三种捕收剂与彩钼铅矿的前线轨道能量及作用有效质量
Table 1 Frontier orbital energy and effective mass of three collectors and wulfenite

矿物/药剂	E _{HOMO} /eV	前线轨道值	与彩钼铅矿作用有效质量 ΔE /eV
彩钼铅矿	-6.023	-3.737	/
油酸钠离子 (SODI)	-3.099	-2.963	0.638
十二烷基磺酸钠离子 (SDS)	-5.489	-2.882	1.752
苯甲羟肟酸离子 (BHA)	-5.957	-1.044	2.220

根据前线轨道理论，一个分子的最高占据轨道 (HOMO) 与另一个分子的最低空轨道

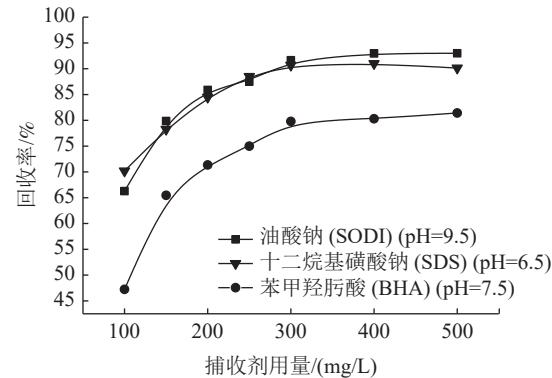


图 3 捕收剂用量对彩钼铅矿浮选行为的影响

Fig.3 Effect of collector dosage on flotation behavior of wulfenite

图 4。结果表明，三种捕收剂烃链整体带正电，极性基整体带负电，并且主要是暴露在极性基之外的氧，因此，推测极性基中的氧原子是三种捕收剂吸附作用在彩钼铅矿表面的活性点。

用有效质量见表 1。

(LUMO) 能量之差的绝对值 ($|\Delta E|$) 越小，两者之间的相互作用就越强。结果表明，三种捕收剂离

子作用于彩钼铅矿表面时，发生相互作用的主要 是药剂离子的 HOMO 轨道和彩钼铅矿的 LUMO 轨道，其中油酸钠与彩钼铅矿作用有效质量最 低，其次为十二烷基磺酸钠，最次为苯甲羟肟 酸，因此从前线轨道理论分析，三种捕收剂浮选 彩钼铅矿时的吸附作用强弱排序为：油酸钠离子 > 十二烷基磺酸钠离子 > 苯甲羟肟酸离子，这也 与彩钼铅矿浮选行为研究结果一致。

2.3 分子动力学模拟研究

为了研究彩钼铅矿 {112} 面与三种捕收剂的 吸附构型，首先从彩钼铅矿结构优化后的晶体 模型中，通过 Build 模块 Cleave Surface 切出 {112} 面，Symmetry 中 Supercell 构建 $4 \times 4 \times 1$ 的 {112} 面超晶胞，Crystals 中 Build Vacuum Slab 建造

5 nm 的真空层以避免周期性边界条件下力场重 复的干扰，在锂云母 (001) 面初始构型中，在 Forcite 模块中选取 Universal 力场进行结构优化。将已经结构优化好的捕收剂分子作为吸附质，通 过复制粘贴到 Universal 力场优化后所得的捕收剂-彩钼铅矿 {112} 面超晶面构型中，建立初始构 型，即图 5 中的 A 构型。然后，为了减少原子间 不合理的接触利用，采用 Forcite 模块 Smart Minimizer 方法对整个体系进行几何优化，得到优 化构型，即图 5 中的 B 构型。能量优化后，接着 使用 Forcite 模块 Quence (快冷) 任务进行分子动 力学模拟，运行完成后，从输出的轨迹结构中，找 到能量最低的结构构象，并以此基准选取为较 优构型最终得到较优构型，即图 5 中的 C 构型。

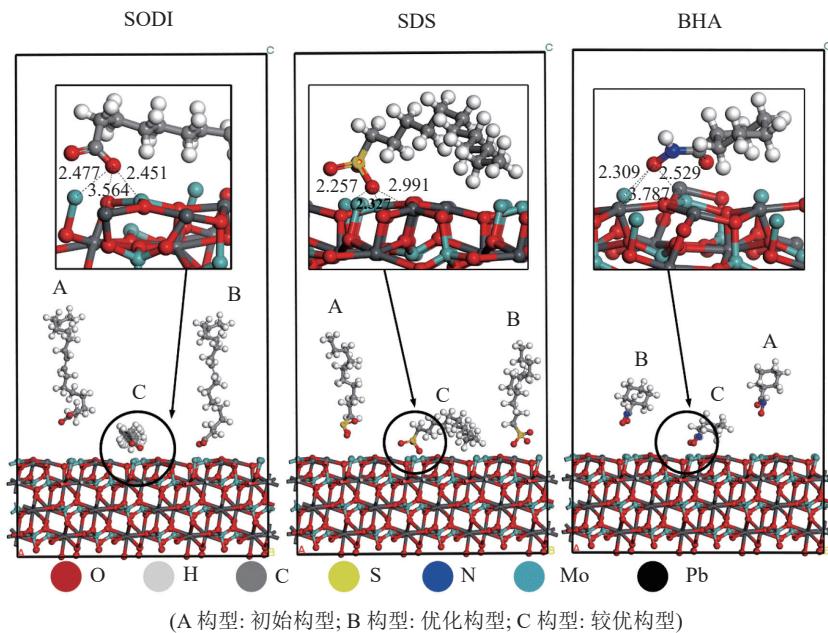


图 5 三种捕收剂在彩钼铅矿 {112} 面吸附的分子动力学模拟结果

Fig.5 Molecular dynamics simulation results of adsorption of three collectors on {112} surface of wulfenite

结果表明，和初始构型相比，三种捕收剂分 子更接近彩钼铅矿 {112} 面，表现出明显的吸 附行为，较优构型均呈平卧态吸附在彩钼铅矿表 面，头基中的单键氧原子是活性点。从原子间距 的角度分析，单键氧原子与彩钼铅矿表面两个相 邻钼原子之间的距离均小于与铅原子之间的距 离，这表明彩钼铅矿晶面暴露后，钼原子由于原 Mo-O 键的断裂，会表现出更强的吸附活性，是彩 钼铅矿与上述三种捕收剂吸附作用的主要活性质 点。

对三种捕收剂在彩钼铅矿 {112} 面上的相互 作用能进行了计算，结果见图 6，结果表明，从相

互作用能的角度判断，油酸钠表现出更强的负 值，其次为十二烷基磺酸钠，最次为苯甲羟肟 酸，因此，从分子动力学模拟角度分析，三种捕 收剂对彩钼铅矿的吸附作用强弱排序为：油酸 钠 > 十二烷基磺酸钠 > 苯甲羟肟酸，与前述研 究结果基本一致。

3 结 论

(1) 彩钼铅矿浮选行为研究结果表明，三 种捕收剂浮选彩钼铅矿适宜的矿浆 pH 值并不 相同，十二烷基磺酸钠适宜的矿浆 pH 值为 6.5 左右，苯

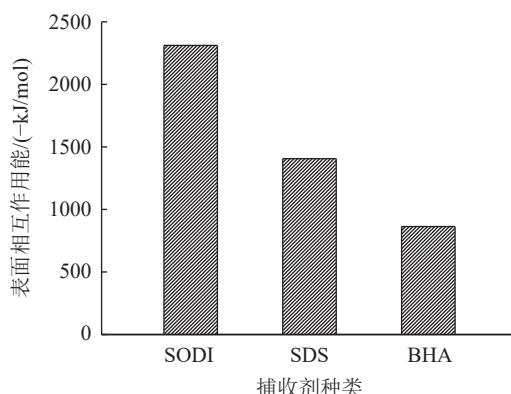


图6 三种捕收剂与彩钼铅矿{112}表面的相互作用能

Fig.6 Interaction energy between three collectors and the surface of wulfenite{112}

甲羟肟酸适宜的矿浆 pH 值为 7.5 左右，油酸钠适宜的矿浆 pH 值为 9.5 左右，从捕收能力看，油酸钠和十二烷基磺酸钠的捕收性能更强。

(2) 前线轨道理论分析研究结果表明，三种捕收剂极性基中的氧原子均带负电，据此推测是吸附作用的活性点。当三种捕收剂作用于彩钼铅矿表面时，主要是药剂分子的 HOMO 轨道和彩钼铅矿的 LUMO 轨道发生相互作用，吸附作用强弱排序为：油酸钠>十二烷基磺酸钠>苯甲羟肟酸，与彩钼铅矿浮选行为研究结果一致。

(3) 分子动力学模拟研究结果表明，真空环境下，三种捕收剂对彩钼铅矿{112}面均表现出较强的吸附作用，较优构型均呈平卧态吸附在矿物表面，根据原子间距判断，钼原子由于原 Mo-O 键的断裂，会表现出更强的吸附活性，与捕收剂极性基中的单键氧原子发生了明细的吸附作用。根据相互作用能大小，三种捕收剂吸附作用强弱排序为：油酸钠>十二烷基磺酸钠>苯甲羟肟酸，也与前述研究结果基本一致。

参考文献：

- [1] 张汉鑫, 李慧, 梁精龙, 等. 稀有金属钼资源回收现状及进展[J]. 矿产综合利用, 2020(1):47-49.
- ZHANG H X, LI H, LIANG J L, et al. Current status and progress of rare metal molybdenum resource recovery[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(1):47-49.
- [2] 傅开彬, 彭铁峰, 汤鹏成, 等. 贵州某含铅锌彩钼铅矿碱浸提钼工艺研究[J]. 武汉理工大学学报, 2017(7):57-60.
- FU K B, PENG T F, TANG P C, et al. Research on the alkaline leaching process of molybdenum from a lead-zinc-bearing wulfenite in Guizhou[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2017(7):57-60.
- [3] 胡真, 宋宝旭, 邹坚坚, 等. 某稀土矿床中伴生彩钼铅矿的综合回收试验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2013(S1):124-128.
- HU Z, SONG B X, ZOU J J, et al. Experimental research on comprehensive recovery of associated wulfenite in a rare earth deposit[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2013(S1):124-128.
- [4] 曹耀华, 刘红召, 高照国, 等. 从彩钼铅粗精矿碱性浸出液中提取钼的新工艺[J]. 湿法冶金, 2012, 31(2):118-121.
- CAO Y H, LIU H Z, GAO Z G, et al. A new process for extracting molybdenum from the alkaline leaching solution of wulfeniteconcentrate[J]. Hydrometallurgy, 2012, 31(2):118-121.
- [5] 李秀娟. 稀土矿床中彩钼铅矿的选冶新技术及捕收特性研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2014.
- LI X J. Research on the new technology of beneficiation and smelting of wulfenite in rare earth deposits and its collection characteristics[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2014.
- [6] 何桂春, 华亚南, 蒋巍, 等. 分子动力学模拟及其在选矿中的应用[J]. 有色金属科学与工程, 2015, 6(5):91-96.
- HE G C, HUA Y N, JIANG W, et al. Molecular dynamics simulation and its application in mineral processing[J]. Non-Ferrous Metal Science and Engineering, 2015, 6(5):91-96.
- [7] Baoxu Song, Dongping Tao, Peilun Li, et al. Cleavage nature and surface appearances of wulfenite by first-principles calculations and experimental measurement[J]. Results in Physics, 2019, 16(2020).
- [8] 刘明宝, 郭万中, 田思雨, 等. 油酸钠与苯甲羟肟酸钠协同体系中金红石的浮选机理[J]. 过程工程学报, 2020, 20(11):1296-1303.
- LIU M B, GUO W Z, TIAN S Y, et al. The flotation mechanism of rutile in the synergistic system of sodium oleate and sodium benzhydroxamate[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2020, 20(11):1296-1303.
- [9] 蒋海勇, 齐越超, 张辉, 等. 十二烷基磺酸钠浮选重晶石的作用机理[J]. 材料研究与应用, 2020, 14(2):138-143.
- JIANG H Y, QI Y C, ZHANG H, et al. The mechanism of sodium dodecyl sulfonate flotation of barite[J]. Materials Research and Application, 2020, 14(2):138-143.

Molecular Dynamics Simulation Study on Adsorption Behavior of Three Anionic Collectors on Wulfenite Surface

ZHU Ya, ZHANG Xishan, SONG Baoxu, YAN Lixin, LI Wenyi

(School of Mining Engineering, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, Liaoning, China)

Abstract: This is an article in the field of mineral processing engineering. The adsorption kinetics of sodium oleate (SODI), sodium dodecyl sulfonate (SDS) and benzohydroxamic acid (BHA) on the surface of wulfenite were taken as the research subject. Firstly, flotation tests of pure wulfenite were conducted to study the effects of pH value and collectortype on wulfenite flotation behavior, then, the frontier orbital theory analysis and molecular dynamics simulation on adsorption behavior of these three collectors was studied by using Dmol3 module and Force module in Materials Studio respectively. The flotation tests results indicate that SODI and SDS show better collecting property than BHA in their respective appropriate pH range. Computational simulation study results also shows that these three collectors all have strong adsorption on wulfenite {112} surface, and the molybdenum atoms on the surface show stronger adsorption activity than other atoms due to the breakage of the original Mo-O bonds, and together with the single bond oxygen atoms in polar group of collectors, are the active particles of the adsorption process. According to the effective mass and the adsorption interaction energy, the adsorption ability of these three collectors could be listed as follows: SODI>SDS>BHA, which are consistent with the flotation tests.

Keywords: Mineral processing engineering; Wulfenite; Molecular Dynamics; Sodium oleate; Sodiumdodecyl sulfonate; Benzohydroxamic acid

(上接第 148 页)

compressive strength and high reduction temperature in the gas-base reduction of a high-phosphorus iron ore, a new process of oxidation roasting, gas-based reduction followed by magnetic separation was proposed. The effect of oxidation temperature and the types and dosages of dephosphorization on the compressive strength of the oxidized pellets were investigated, and the conditions of oxidation roasting that met the strength requirements of the shaft furnace were found. On this basis, the effects of reducing temperature, total reducing gas flow rate, reducing gas composition and reducing time on iron recovery and dephosphorization were studied. The results showed that under the conditions of 10% Na₂CO₃ dosage, oxidation temperature 1200 °C, oxidation time 60 min, reduction temperature 950 °C, flow rates of H₂ and CO were 3.75 L/min and 1.25 L/min, respectively, and reduction time 180 min, Iron grade, iron recovery and phosphorus content were 91.15%, 93.07% and 0.14%, respectively. The SEM results show that the phosphorus in the powdered reduced iron exists in the form of mechanical inclusions, and the phosphorus is removed by grinding-magnetic separation.

Keywords: Metallurgical engineering; High phosphorus iron ore; Oxidation roasting; Gas base reduction; Magnetic separation