

硫化矿物的表面结构和表面电荷 与无捕收剂浮选^①

丁敦煌 李天瑞

(中南工业大学化学系, 长沙 410083)

摘 要

用量子化学 CNDO/2 法计算了原生的方铅矿、闪锌矿、黄铁矿、黄铜矿的表面结构和有关性质。讨论了表面在不同带电状态下与空气和水的吸附特性。结果表明, 方铅矿和闪锌矿没有无捕收剂可浮性, 黄铁矿在表面负电荷和黄铜矿在表面正电荷或不带电荷情况下可无捕收剂浮选。此外, 还讨论了这些矿物无捕收剂浮选选择性分离的可行性方案, 特别指出了铜在无捕收剂浮选中的作用。

关键词: 硫化矿 无捕收剂浮选 量子化学 CNDO/2 法

从七十年代发展起来的硫化矿无捕收剂浮选在理论上和实践上都越来越引起人们的关注。除了早已发现的辉钼矿等一些具有天然可浮性的矿物外, 人们还注意到一般的硫化矿在一定的化学条件和表面电位下也具有无捕收剂可浮性^[1-3]。影响无捕收剂浮选的因素是多方面的, 如矿物的表面结构和性质、表面的氧化与还原、表面电位、矿浆的 pH 值等都是重要的影响因素。在所有这些因素中, 矿物本身的表面结构和性质无疑是至关重要的。在这方面的研究中, 已有一些报道, 但是, 由于在实验过程中, 表面受到各种因素(如空气中的氧、矿浆中加入氧化剂和还原剂、pH 缓冲剂和电位控制剂等)的影响, 很难得到一个洁净的表面。因此, 有些研究结果是相互矛盾而有争议的。用量子化学理论计算方法研究表面结构和性质, 不存在任何干扰因素, 可得到一个洁净的原生表面的微观结构信息。当考虑某一因素的影响时, 可得到单因素影响的定性描述, 这有助于从理论上澄清某些有争议问题的认识。

本文用量子化学 CNDO/2 法计算了几种硫

化矿的表面及其在不同带电状态下的无捕收剂浮选特性, 得到了一些值得注意的结论和见解。

1 模型和方法

对于矿物的浮选来说, 选择一个合理的浮选吸附面是必需的。一般来说, 矿物的解理面也是浮选吸附面。方铅矿和闪锌矿的解理面分别平行(001)和(110), 方铅矿的(001)和闪锌矿的(110)面就是它们各自的浮选吸附面(见图 1、图 2)。黄铁矿和黄铜矿都缺乏解理, 可任意选择浮选吸附面, 因其结构分别与方铅矿和黄铜矿相似, 选择黄铁矿的(001)和黄铜矿(110)为浮选吸附面(见图 3、图 4)。每个表面都以一个单层键联原子平面表示并以表面中间的原子的代表研究表面的吸附性能, 这对定性的研究是可行的。

当讨论空气与表面的吸附并不涉及表面氧化产生化学变化时, 以 N_2 作为代表是适宜的。空气和水在表面的吸附均属于范德华力作用

① 收稿日期: 1993 年 11 月 25 日; 修回日期: 1994 年 3 月 8 日

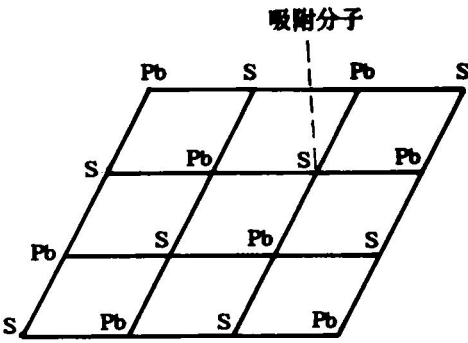


图 1 方铅矿的(001)面结构

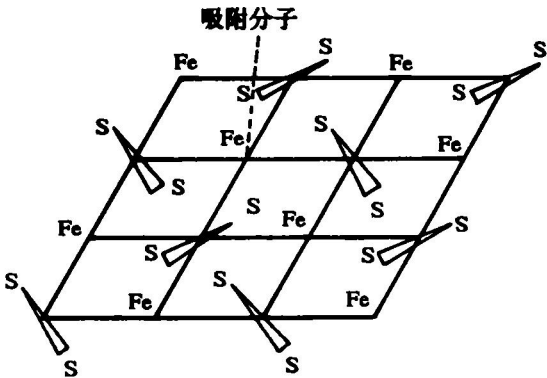


图 3 黄铁矿的(001)面结构

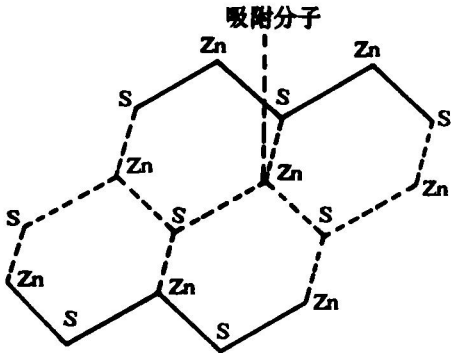


图 2 闪锌矿的(110)面结构
(注：虚线联接的原子与(110)紧邻键联)

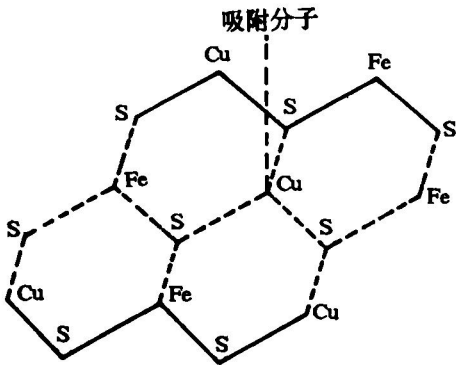


图 4 黄铜矿的(110)面结构
(注：同图二)

范围。以原子的范氏半径之和为吸附距离，计算体系的能量，若体系的能量比两个孤立体系（吸附分子和表面）的能量低，则表示是可吸附的，反之，是不能吸附的。计算是采用 CNDO/2 量化近似方法并在 SIMENS—7570 计算机上完成的。可从有关量化计算方法文献中查阅。

2 结果与讨论

2.1 表面原子的价电子组态和电荷分布
分别计算了如前图所示的四种矿物表面，

各种原子的价电子组态和电荷分布(见表 1)。从表 1 可知，在方铅矿和闪锌矿中，铅和锌均带正电荷，硫带负电荷；但在黄铁矿和黄铜矿中，铁带正电荷，铜基本上不带电荷，硫带正电荷。一般认为在化合物的分子或离子中，金属原子总是显正价的，但在此，铁显负价、铜显零价，这可能与铁、铜原子与其配体硫原子的轨道相互作用并形成反馈键有关，即硫的电子反馈到铁和铜的轨道上，这从它们价轨道的电子组态可以看出。

表 1 表面原子的价电子组态和电荷分布

	方铅矿		闪锌矿		黄铁矿		黄铜矿		
	Pb	S	Zn	S	Fe	S	Cu	Fe	S
电荷	0.37	-0.37	0.47	-0.47	-0.16	0.08	0.01	-0.26	0.12
电子组态	s ^{1.97} p ^{1.66} s ^{1.56} p ^{1.8} d ¹⁰	s ^{0.51} p ^{1.02} s ^{1.55} p ^{1.92} d ^{6.9}	s ^{0.51} p ^{1.02} s ^{1.55} p ^{1.92} d ^{6.9}	s ^{0.51} p ^{1.02} s ^{1.55} p ^{1.92} d ^{6.9}	s ^{0.51} p ^{0.67} s ^{1.72} p ^{0.12} d ^{8.68}	s ^{0.74} p ^{1.56} d ^{6.92} s ^{0.54} p ^{0.79} s ^{1.51} p ^{4.33}			

2.2 表面在不同带电状态下的能量

矿物表面在不同带电状态下具有不同的能量,如果以不带电荷的表面能量为零,在不同表面电荷下计算体系能量的增减值并给出在表2中。(负值表示能量降低,正值表示升高)。从表2可知,表面电荷减少,体系能量升高,电荷增加,体系能量降低,说明表面有接受电子的能力。这几种矿物表面接受电子的能力强弱依次是:黄铜矿,黄铁矿,方铅矿,闪锌矿。特别要指出的是闪锌矿,当表面电荷增加时,其表面能量升高,说明闪锌矿表面不能接受电子,这种状态是不能稳定存在的。

表2 表面在不同带电状态下能量的变化

表面电荷	能量/kJ·mol ⁻¹			
	方铅矿	闪锌矿	黄铁矿	黄铜矿
2	1851	1221	2594	2827
0	0	0	0	0
-2	-302	102	-1411	-1419

矿物表面得失电子的能力从热力学上反映了表面氧化的难易,从以上的分析可知,闪锌矿易氧化难还原,方铅矿次之,黄铜矿和黄铁矿难氧化易还原。矿物氧化时,表面可能会发生化学变化生成新物质,这当然会使矿物表面产生新的变化。本文只讨论表面原生的情况,对发生化学反应的问题不作更深入的探讨。

2.3 表面在不同带电状态下对氮和水的吸附

矿物表面在不同带电状态对氮和水的吸附能力是不同的。表3给出了这四种矿物表面的

不同原子与氮和水的吸附能,正值表示相互吸引,负值表示相互排斥。从表3可知,方铅矿的铅和硫对氮和水都是排斥的;闪锌矿的锌和硫在表面带正电荷和不带电荷时,对氮和水也是排斥的,但当表面带负电荷时是吸引的。黄铁矿和黄铜矿的各原子与氮和水都是吸引的。特别值得注意的是黄铜矿的铜对氮有很强的吸附能力。这对无捕收剂浮选无疑是有作用的。

2.4 矿物的无捕收剂浮选性能

一个表面的吸附能可由表面不同种类原子的吸附能加权平均而得,例如:黄铜矿表面吸附能可由下式得出: $E = E(\text{Fe}) \times 0.25 + E(\text{Cu}) \times 0.25 + E(\text{S}) \times 0.5$,其他以此类推。

表4给出各矿物表面与氮气和水的吸附能,由此可以推断矿物的疏水性和可浮性。如果表面与氮和水都没有吸附或者两者吸附能差不多,矿物都不能上浮;只有表面与氮的吸附能大于水的吸附能并达一定值以上,才是可浮的。根据 Hayes 等^[1]的结论与本文计算结果,规定这个值为 40 kJ/mol 是比较合适的,即如果一种矿物与氮的吸附能大于水的吸附能 40 kJ/mol 以上,则认为该矿物是可浮的,否则,是不可浮的。

2.4.1 方铅矿的无捕收剂浮选性能

从表4可知,原生方铅矿无论在表面带正电荷、负电荷或不带电荷的情况下对氮和水都是排斥的,因此,原生的方铅矿没有无捕收剂可浮性且与表面的带电状态无关。矿物的表面

表3 表面不同原子的吸附能

电 荷	方 铅 矿						闪 锌 矿					
	2		0		-2		2		0		-2	
原 子	Pb	S	Pb	S	Pb	S	Zn	S	Zn	S	Zn	S
$E(\text{N}_2)$ /kJ·mol ⁻¹	-37.2	-32.1	-14.6	-11.3	10.9	-5.4	-936.3	-194.4	-204.8	-266.6	183.9	141.3
$E(\text{H}_2\text{O})$ /kJ·mol ⁻¹	-31.8	-28.0	-16.7	-14.2	-10.9	-15.9	-300.1	-216.1	-300.5	-267.5	83.6	116.6
电 荷	黄 铁 矿						黄 铜 矿					
	2		0		-2		2		0		-2	
原 子	Fe	S	Fe	S	Fe	S	Fe	Cu	S	Fe	Cu	S
$E(\text{N}_2)$ /kJ·mol ⁻¹	172.2	159.7	90.0	65.6	288.4	7.9	213.2	332.3	218.2	53.5	169.7	135.4
$E(\text{H}_2\text{O})$ /kJ·mol ⁻¹	178.1	134.2	81.9	38.9	4.6	32.2	215.2	100.3	215.5	137.5	51.0	71.1

表 4 矿物表面对 N₂ 和 H₂O 的吸附能

	方铅矿			闪锌矿			黄铁矿			黄铜矿		
表面电荷	2	0	-2	2	0	-2	2	0	-2	2	0	-2
$E(N_2)$ /kJ·mol ⁻¹	-34.6	-13.0	-7.7	-566.0	-235.7	162.6	166.0	77.8	148.2	245.5	123.0	139.9
$E(H_2O)$ /kJ·mol ⁻¹	-30.0	-15.5	-19.4	-258.1	-284.0	100.0	156.2	60.4	18.4	186.6	82.6	127.8

电荷与表面电极电位是有直接关系的，总的来说，表面正电荷越多，表面电位就越高，反之则电位越低。方铅矿的无捕收剂浮选性能与表面电荷无关，则与表面电位也是无关的。Hyaes 在文献[1]中指出，在还原气氛下方铅矿没有无捕收剂可浮性，只有在适当的氧化条件下，表面生成疏水性产物(元素 S)时才可浮，这与本文的观点是一致的。

2.4.2 闪锌矿的无捕收剂浮选性能

表 4 说明原生的闪锌矿在表面不带电和带正电荷的情况下对氮和水也都是排斥的，没有无捕收剂可浮性，但在表面负电荷的情况下与氮和水都有吸附，且对氮的吸附能比对水的大 40 kJ/mol 以上，应该有无捕收剂可浮性。但如前文 2.2 所述，带负电荷的闪锌矿表面能量是升高的，这种状态是不能稳定存在的，因此原生的闪锌矿也不能无捕收剂浮选。Hayes 等的实验^[1]也证实，在 pH=9.2 的连二亚硫酸钠溶液中球磨的闪锌矿，尽管电位从 -500 mV 调到 700 mV，但回收率仍很低(<2%)，因而他们推断，未经氧化的闪锌矿是亲水的，这与本文的结论一致。文献[3]提到闪锌矿在高电位下可浮，但他们的实验是在以 (NH₄)₂S₂O₃ 为氧化电位调整剂的环境中进行的，矿浆电位越高，氧化气氛就越强，所以在这种情况下闪锌矿的可浮性，实际上是表面氧化后产生的，不再是原生的表面了。

2.4.3 黄铁矿的无捕收剂浮选性能

黄铁矿与氮和水都有吸附，但在表面正电荷和不带电荷的情况下，两者的吸附能相差不大，不能无捕收剂浮选，但当表面带负电荷时，对氮的吸附能比对水的大 40 kJ/mol 以上，因此，带负电荷的黄铁矿可无捕收剂浮选。关

于黄铁矿的无捕收剂浮选性能，文献[1]没有提及，但文献[3]指出黄铁矿在高电位(氧化电位)低 pH 值下可浮，这也与表面的氧化有关，与本文所讨论的条件是不同的。

2.4.4 黄铜矿的无捕收剂浮选性能

从表 4 可以看出，黄铜矿与氮和水也都有吸附，且在表面不带电和带正电荷情况下，对氮的吸附能比对水的大 40 kJ/mol 以上，因此，在这种情况下黄铜矿具有无捕收剂可浮性，这与文献[1, 4]指出的黄铜矿具有较宽的浮选电位，且随着电位的升高可浮性增强的结论是一致的。特别值得指出的是铜在浮选中的作用。铜与氮有很强的吸附作用，在表面带正电荷下的吸附作用甚至比硫还强。文献[1]介绍，在闪锌矿矿浆中加入 0.04%~0.07% 的铜就使闪锌矿极易上浮。这更证实了本文的观点。一般认为，硫化矿的无捕收剂浮选主要是由于形成元素硫或富硫缺金属的表面而产生的，但某些金属原子(特别是铜)在无捕收剂浮选中的作用是不容忽视的，有时甚至是很重要的。

2.5 控制表面电位下无捕收剂浮选分离方案的设计原则

从以上讨论可知，硫化矿在不同表面电荷下具有不同的无捕收剂浮选性能，根据这种差异，可进行不同矿物的选择性分离。在设计它们的分离方案时，有以下原则可供参考：

(1) 在一定条件下具有无捕收剂浮选性能的矿物可与其他不能无捕收剂浮选的矿物进行选择性分离。例如方铅矿，闪锌矿没有无捕收剂可浮性，黄铁矿在表面负电荷(低电位)下可浮，黄铜矿在表面正电荷(高电位)下可浮。因此，可在表面负电荷(低电位)下浮选黄铁矿，抑制方铅矿、闪锌矿。在表面正电荷(高电位)

下浮选黄铜矿,抑制方铅矿、闪锌矿实现分离。方铅矿和闪锌矿不能在电位控制下无捕收剂分离。

(2) 在一定表面电荷(电位)下具有不同可浮性的矿物可相互分离。例如,在表面负电荷(低电位)下黄铁矿可浮,黄铜矿不可浮,而在表面正电荷(高电位)下,黄铜矿可浮,黄铁矿不可浮。这两种情况下都可实现黄铁矿和黄铜矿的分离。

3 结 论

(1) 方铅矿和闪锌矿中,铅和锌带正电荷,硫带负电荷;黄铁矿和黄铜矿中,铁带负电荷,铜基本不带电荷,硫带正电荷。

(2) 这几种矿物表面接受负电荷的能力依次是:黄铜矿,黄铁矿,方铅矿,闪锌矿。闪锌矿表面不能接受负电荷。这也反映这几种矿物表面氧化还原的难易程度。

(3) 在表面原生的条件下,方铅矿和闪锌矿不能在表面电位控制下无捕收剂浮选;黄铁矿在表面负电荷(低电位)和黄铜矿在表面不带电和正电荷(高电位)下可无捕收剂浮选,黄铜矿中的铜与氮有很强的吸附。

(4) 在表面负电荷(低电位)下,可浮选黄铁矿抑制黄铜矿、方铅矿、闪锌矿;在表面正电荷(高电位)下,可浮选黄铜矿抑制黄铁矿、方铅矿和闪锌矿,进行无捕收剂浮选选择性分离。

参考文献

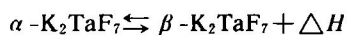
- 1 Hayes R A, Raston J. *Int J Miner Process*, 1988, 23: 55—84.
- 2 Fuerstenau M C, Sabacky B J. *Int J Miner Process*, 1982, 8: 79—84.
- 4 孙水裕,王淀佐,李柏淡. *有色金属*, 1992, 6: 4—8.
- 5 Garder J R, Woods R. *Int J Miner Process*, 1979, 6: 11—16.

(上接 31 页)

生成的晶核多、晶粒细,有利于产出细粒度、高比容钽粉。

3 结论

(1) 钽氟酸钾晶体在加热与冷却的热处理过程中发生可逆相变:



$\alpha\text{-K}_2\text{TaF}_7$ 向 $\beta\text{-K}_2\text{TaF}_7$ 转变的起始温度约在 200 °C; $\beta\text{-K}_2\text{TaF}_7$ 向 $\alpha\text{-K}_2\text{TaF}_7$ 转变有过冷现象。

(2) 钽氟酸钾通过热处理大颗粒晶体被

碎裂成许多细粒晶体,其比表面积增加,化学活性增大,与钠反应的速度加快,有利于产出细粒度高比容钽粉。

(3) 钽氟酸钾活化热处理温度应稍高于起始相变温度,在 250 °C 左右为宜。工业上用金属钠还原钽氟酸钾生产钽粉,反应前仅进行一次活化热处理是合理的、经济的。

参考文献

- 1 聂明亮. *钽铌工业进展*, 1993, (2): 1—5.
- 2 T. I. C. *Bulletin*, 1991, (68): 3—6.
- 3 辛良佑,丁盛忠. *钽铌工业进展*, 1993, (1): 2—5.