

硫化矿的氧化与浮选机理的量子化学研究^①

王淀佐^② 龙翔云^③ 孙水裕^④

(中南工业大学)

摘 要

本文用量子化学的CNDO/2方法计算了方铅矿和黄铁矿表面、氧的吸附以及氧化表面与乙基黄药相互作用体系。讨论了这两种矿物的表面电子结构,描述了方铅矿浮选的离子交换机理和黄铁矿浮选的双黄药分子吸附机理;研究了氧在硫化矿捕收剂浮选和无捕收剂浮选中的重要作用。

关键词: 硫化矿, 氧化, 浮选机理, 方铅矿, 黄铁矿, 量子化学

1 引 言

研究矿物的浮选机理在浮选理论研究中一直占有极为重要的地位。Gaudin, Taggart 和 Wark 等人都对建立矿物和捕收剂之间的相互作用理论做了许多开创性的工作,并提出过不少关于浮选机理的假说^[1,2,3]。

Finkelstein^[4]等人用黄药捕收剂对一系列硫化矿进行浮选实验表明,可以把硫化矿分为两类。一类(如方铅矿)与黄药负离子作用生成金属黄原酸盐;另一类(如黄铁矿)则不生成黄原酸盐而产生双黄药吸附。Allison^[5]等人用电化学方法对此进行研究,得到同样的结果。他们找出了矿物的静电位与吸附产物的关系,认为矿物的静电位大于捕收剂生成二聚物的可逆电位,便生成双黄药;反之,则生成黄原酸盐。这些确凿的实验事实使人们认识到,不同的矿物对同类捕收剂可能存在完全不同的浮选机理。对于黄药类捕收剂与硫化矿作用至少存在两种机理。近年来引人注目的无捕收剂浮选更是依赖于矿物结构和它的表面性质。若以表面生成疏水性的元素硫而论,就有所谓

“自硫诱导”和“外硫诱导”^[6]机制之分。本文的目的是用量子化学半经验方法—CNDO/2^[7],对上述两类矿物的典型代表——方铅矿和黄铁矿,进行计算,从微观层次上对两种不同的浮选机理作出合理解释。

矿物表面的氧化对浮选的影响是浮选基础研究中另一个重要和至今仍有很大争议的问题。曾在浮选理论中占主导地位的 Taggart 溶度积假说^[8],认为捕收剂阴离子同矿物金属离子形成的化合物溶度积越小,捕收作用就越强。这一说法确能说明不少实验事实,但却不能解释黄药类捕收剂能有效地浮选硫化矿的事实。因为多数金属离子硫化物的溶度积都远小于相应的黄原酸盐溶度积,按照 Taggart 的理论,黄药阴离子很难取代硫化矿中的硫离子与金属生成黄原酸盐。为了克服这一矛盾,人们在认识到氧的作用后,便提出了硫化矿表面首先被氧化,表面氧化产物再与黄药离子交换的理论解释^[3]。

Gaudin^[1], Woods^[9]以及 Plaksin^[10]等的实验都表明,氧的存在是巯基捕收剂浮选硫化矿的先决条件,最新文献又报导了 Page 和 Ha-

①于1990年10月16日收到。

②教授,美国国家工程科学院外籍院士;③副教授;④博士

zell^[1]用X射线光电子能谱研究黄原酸盐在氧化的PbS沉淀上的吸附^[11],结果也证实这一点。Fuerstenau^[12]指出,无论是方铅矿或黄铁矿,黄药类捕收剂的吸附随氧的浓度提高及pH的降低而增加。但若氧分子以单层完全覆盖方铅矿表面,则对黄药吸附有阻碍作用。而对黄铁矿,氧化促使双黄药生成。近年来,无捕收剂浮选的研究也表明,氧对于硫化矿天然可浮是必需的。文献^[13]中介绍了硫化矿天然可浮的各种说法无不与氧的作用密切相关,所以矿物表面的氧化对浮选机理研究具有重要意义。本文正是通过研究矿物表面氧化对浮选的影响来阐述方铅矿和黄铁矿两种不同浮选机理的。

本文在第2部分给出计算体系模型和计算结果,第3部分对计算结果进行分析讨论,最后得出几点结论。

2 计算模型与结果

方铅矿和黄铁矿均为立方晶格的固体,其中正负离子的排列犹如NaCl晶体中Na⁺和Cl⁻的排列,如图1、图2所示。不同的是黄铁矿中负离子是对硫基团,它的键轴指向立方格子的111方向。计算中所用结构数据如表1。

表1 方铅矿和黄铁矿中金属—硫键长(Å)

	M-S	S-S
方铅矿	2.96	
黄铁矿	2.704	2.18

* Fe和S-S键中心的距离来自文献[14]

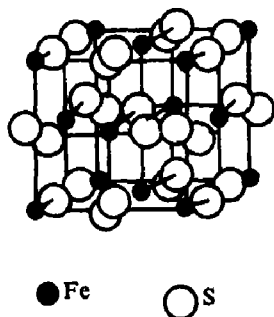


图1 黄铁矿晶体

由于浮选过程总是发生在表面,根据Lindqvist和Stridn^[15]的研究,我们选取两种矿物的(100)面作为计算对象。考虑到立方晶格理想的(100)面中与每个正离子紧相邻的是四个负离子,与每个负离子相连的是四个正离子的特点,我们认为图3、图4能较好地反映相应矿物的表面特征。乙基黄药负离子的几何构型如图5所示。

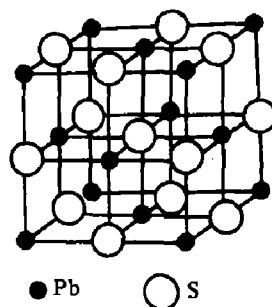


图2 方铅矿晶体

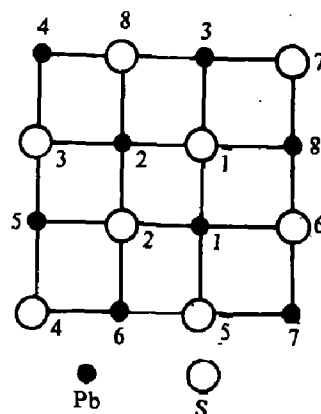


图3 PbS表面

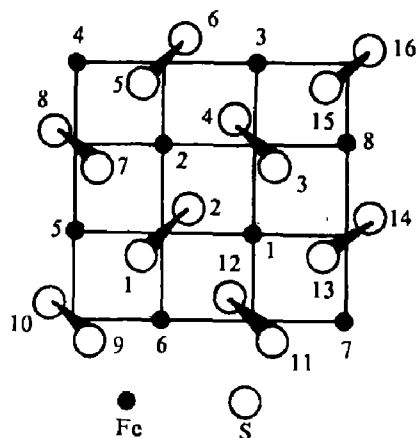


图4 FeS₂表面

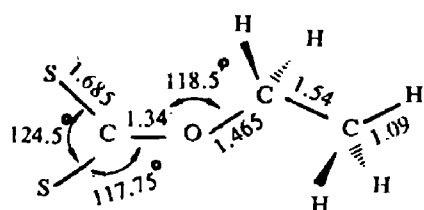


图5 乙基黄药负离子

以体系总能量最低最稳定为依据，对氧和乙基黄药在矿物表面的可能吸附方式进行筛选，选择了图6和图7分别作为方铅矿和黄铁矿吸附氧分子的模型，而氧化表面再吸附黄药负离子的模型示于图8和9。

首先计算这两种矿物表面的电子结构。表2和表3分别列出了它们的表面原子的净电荷数；而表面氧化后的部分表面原子的净电荷数和 Wiberg 键级则列于表4和表5中。

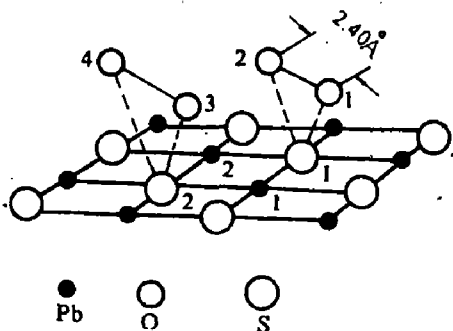


图6 方铅矿表面氧化

O-O 为 2.40 Å, O-S 为 2.0 Å

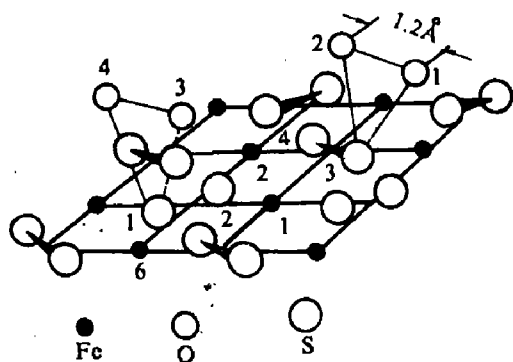


图7 黄铁矿表面氧化

O-O 相距 1.2 Å O-S 距 2.47 Å

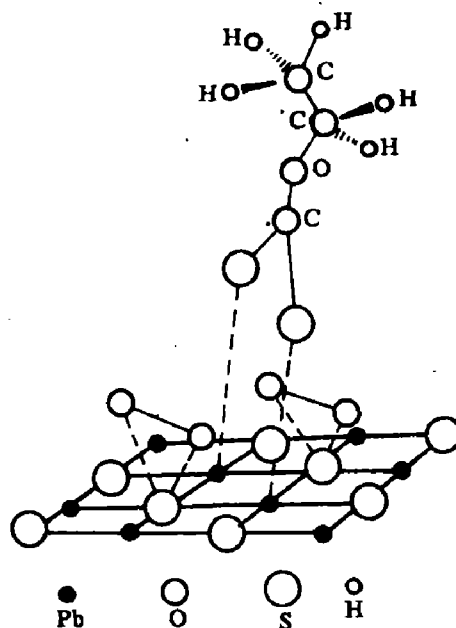


图8 乙基黄药负离子与氧化的方铅矿表面的相互作用模型

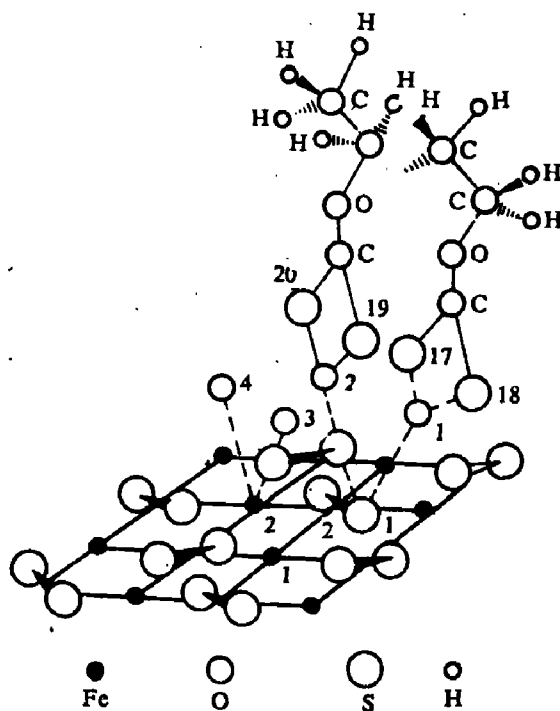


图9 氧化的黄铁矿表面催化氧化黄药负离子生成双黄药模型

表2 方铅矿表面原子的净电荷分布 (a, u)

Pb ₁	Pb ₂	Pb ₃	Pb ₄	Pb ₅	Pb ₆	Pb ₇	Pb ₈
0.4910	0.4910	0.3055	0.2518	0.3055	0.3055	0.2518	0.3055
S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆	S ₇	S ₈
-0.3425	-0.3425	-0.3372	-0.3367	-0.3372	-0.3372	-0.3367	-0.3372

表3 黄铁矿表面原子的净电荷分布 (a, u)

Fe ₁	Fe ₂	Fe ₃	Fe ₄	Fe ₅	Fe ₆	Fe ₇	Fe ₈
-0.2787	-0.2711	-0.1020	0.1188	-0.043	-0.0646	0.0981	-0.0698
S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆	S ₇	S ₈
0.1188	-0.0779	0.0277	0.0401	0.0278	-0.0018	-0.0661	0.0610
S ₉	S ₁₀	S ₁₁	S ₁₂	S ₁₃	S ₁₄	S ₁₅	S ₁₆
-0.0124	-0.0333	0.0553	-0.0524	0.0305	-0.0322	0.1032	0.4216

表4 方铅矿氧化表面部分原子净电荷数及 Wiberg 键级

净电荷数	Pb ₁	Pb ₂	S ₁	S ₂	O	O	O	O
	0.6634	0.6634	0.2536	0.2536	-0.4717	-0.4717	-0.4717	-0.4717
键级	Pb ₁ -S ₁		Pb ₃ -S ₁		O ₁ -S ₁			
氧化前	0.4714		0.5757					
氧化后	0.2017		0.2676		0.9165			

表5 黄铁矿氧化表面部分原子净电荷 Q_A 及 Wiberg 键级 W_{A-B}

Q _A	Fe ₁	Fe ₂	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	Q ₁	Q ₂	Q ₃	Q ₄
(a.u)	-0.2825	-0.2430	0.1235	0.0885	0.0270	0.0408	0.0172	0.0224	0.0222	0.0275
W _{A-B}	Fe ₂ -S ₂		Fe ₂ -S ₄	Fe ₁ -S ₃	Fe ₆ -S ₁	S ₁ -S ₂	S ₃ -S ₄	O ₁ -S ₃	O ₃ -S ₁	
氧化前	0.4643		0.3796	0.3665	0.7073	0.9518	0.9512			
氧化后	0.4649		0.3829	0.3274	0.7420	0.9324	0.9371	0.0131	0.0083	

图 10 给出了方铅矿和黄铁矿表面的能级图。为了便于比较,也给出了氧分子(O-O 键长 1.2Å),活化氧分子(O-O 键长 2.4Å)和乙基黄药负离子的能级分布。

图 11 给出了乙基黄药负离子极性基团各原子的净电荷。

表 6 则列出了按图 9 的模型计算得到的部分原子的净电荷值以及两个黄药离子间的 S-S 键级。

表 7 给出了本文计算的体系的 CNDO / 2 参数值。

表6 图9模型中部分原子净电荷 Q_A 和键级 W_{A-B}

Q _A	Fe ₁	Fe ₂	S ₁	S ₂	O ₁	O ₂	O ₃	O ₄	S ₁₇	S ₁₉
(a.u)	-0.2821	-0.2789	0.0113	-0.0339	0.0507	0.0195	-0.0965	-0.0650	0.1466	0.1372
W _{A-B}	S ₁ -O ₂		S ₁ -O ₁	O ₁ -O ₂	O ₂ -S ₁₉	O ₁ -S ₁₇	S ₁₇ -S ₁₉			
(a.u)	0.0371		0.0305	1.7124	0.1054	0.1182	0.8979			

表 7 计算中所用参数

	轨道指数			电负性(eV)			成键参数(eV)		
	s	p	d	s	p	d	s	p	d
Fe	1.375	0.413	1.980	4.120	1.060	5.504	-12.000	-6.000	-16.000
Pb	1.345	1.345		18.000	6.000		-5.000	-5.000	
S	1.817	1.817		17.650	6.989		-18.000	-18.000	
O	2.275	2.275		25.390	9.111		-31.000	-31.000	
C	1.625	1.625		14.051	5.572		-21.000	-21.000	
H	1.200			7.176			-9.000		

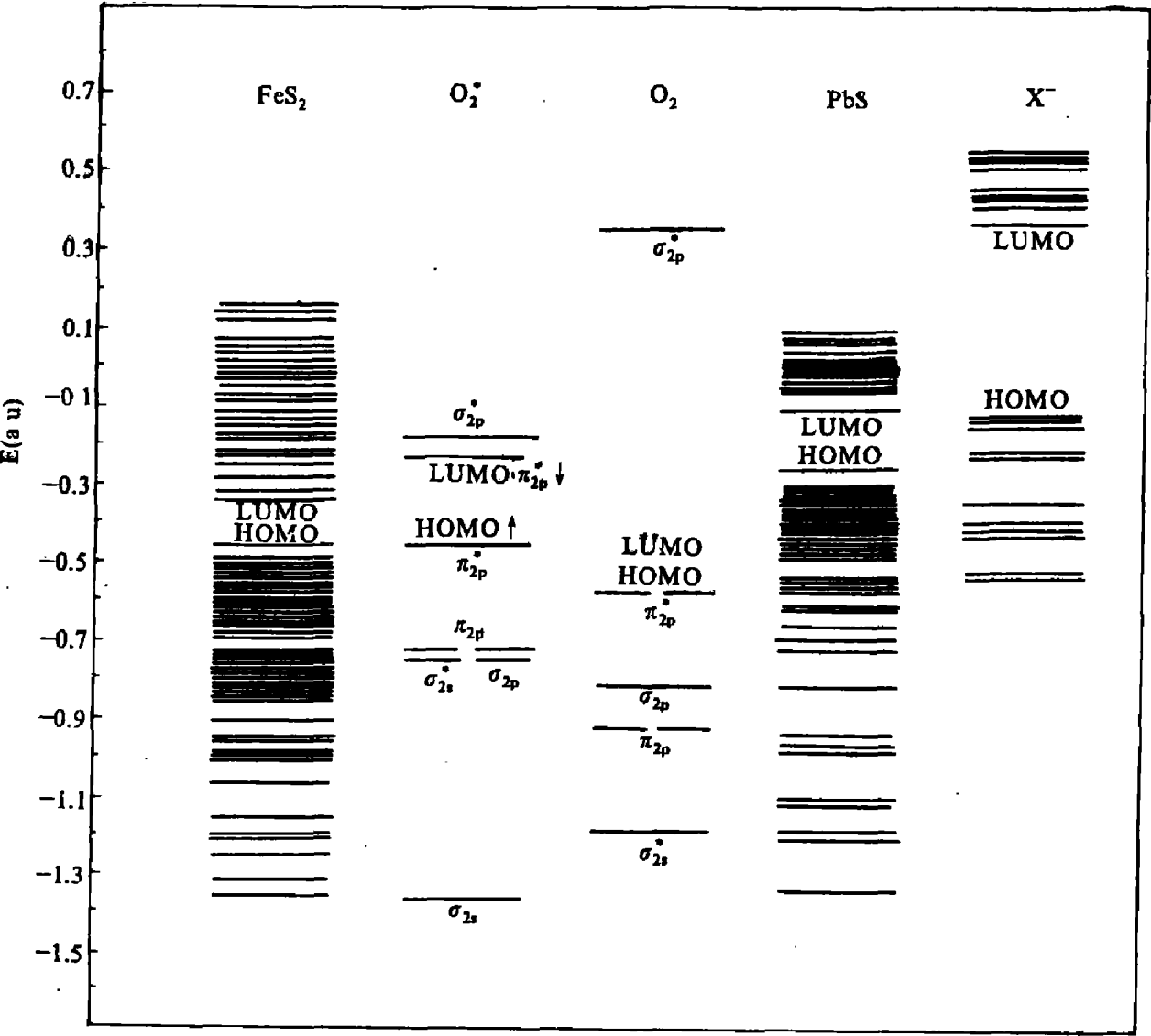


图 10 FeS_2 、 O_2^* 、 PbS 、 X^- 物种的能级图
 O_2^* 代表键长为 2.40Å 的活化分子， X^- 代表乙基黄药负离子

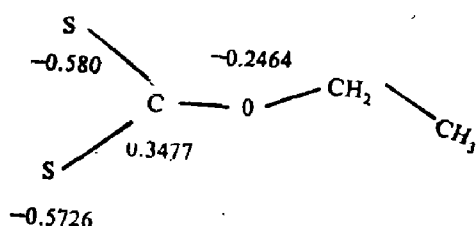


图 11 乙基黄药负离子中部分原子的净电荷

3 讨 论

3.1 矿物表面的电子状态

由表 2 和表 3 看出：方铅矿表面的金属原子带正电，硫原子带负电；而黄铁矿表面恰与此相反，铁原子带负电，硫原子带正电。这一显著的差别主要起因于铁的 3d 轨道与硫形成配位键，接受了较多的对硫基团的电子。

分析所得的分子轨道，发现方铅矿表面价带顶，即最高占据轨道 (HOMO) 主要由硫的 Pz 型轨道重迭而成，铅的 P 轨道成份所占比例很小。价带顶附近态密度大，且主要由硫的原子轨道重迭组成；导带底，即最低空轨道 (LUMO) 则主要由铅的 Pz 轨道重迭而成，它的附近空轨道也很密集，且显示出铅原子轨道重迭特征。考虑到硫的 3P 轨道的电离能 (10.4eV) 与铅的 6P 轨道电离能 (7.4eV)^[16] 差值较大，不难看出方铅矿表面 Pb-S 键含有较多的离子键成份。黄铁矿的表面无论是 HOMO，还是 LUMO 都由铁和硫的原子轨道共同重迭而成，Fe 的 3d 轨道电离能为 9.0eV，与 S 的 3P 电离能很接近，所以 Fe-S 键共价性很强，计算还清楚地表明铁原子之间存在金属键。可以认为，黄铁矿表面电子的离域性大。

3.2 矿物表面氧化

通常的氧分子 (O-O 键长 1.2Å) 在简并的反 π 轨道上有两个成单电子，此轨道既是 HOMO，又是 LUMO。由图 10 看出，方铅矿的 HOMO 和 LUMO 与 π_{2p}^* 能量相差很

大，它们不能有效地相互作用，就是说通常的氧分子难以氧化 PbS 表面。我们的计算表明，正常氧分子无论水平地或竖直地接近表面，都只能认为是一种物理吸附。这一结论与 Page^[11] 的实验结果一致。若使氧分子的 O-O 键长伸长，例如伸长为 2.4Å，这模拟了一种活化状态的氧，或者说，氧分子分解成原子状态，那么用非限制 Hatree-Fock 自洽场计算的结果 (如图 10 中 O_2^* 能级图) 表明其 LUMO (β 自旋 π_{2p}^*) 能级与 PbS 的 HOMO 能级十分接近，因而能发生强烈的前线轨道相互作用。已有实验支持这种看法，Kosikov^[17] 等指出，黄铁矿和方铅矿的氧化速度和氧的浓度的 1/2 成正比，这表明氧的化学吸附具有氧分解成原子的特征。表 4 的数据也证实这一点，O-S 之间的键级达 0.9165。氧化的结果，硫的负电荷减少，铅的正电荷增加，氧原子上带负电，表明氧夺取矿物表面的电荷，生成 $(SO_n)^{x-}$ (n, x 视氧化程度而定) 而 Pb-S 键大为削弱。

由图 10 不难看出，黄铁矿的前线轨道能量比方铅矿低得多而与正常氧分子的前线轨道比较接近 (更接近于活化的氧分子的 HOMO)。预计通常的氧分子就可能在黄铁矿表面形成化学吸附。表 5 给出的数据表明了这一点。其特点是氧的电荷向黄铁矿表面转移，硫的电荷变化不大但铁的负电荷数增大。这是黄铁矿表面电子离域性大的表现。本文也计算了氧直接作用于铁原子的体系，得到同样的结论，仍然是氧的电子向表面转移。看来，黄铁矿表面具有较强的吸电子能力。

3.3 氧化对矿物表面吸附黄药负离子的影响

由图 10 看出，黄药负离子的 HOMO 与方铅矿的 LUMO 能级很接近，预计他们能发生轨道相互作用。本文作者等的计算已经表明了这一点。当表面被氧化时，方铅矿表面的正电性增加，Pb 原子带更多正电荷，显然有利于黄药阴离子与 Pb 原子的作用。本文作者等的计算还表明，表面氧化产物 $(SO_n)^{x-}$ 容易离开表面进入溶液。因而黄药负离子 X^- 将与其

进行离子交换,生成乙基黄原酸铅。方铅矿的黄药浮选遵循一种离子交换机理。而表面氧化是必要的前提。

黄铁矿的情形与此完全不同,其表面吸电子能力强,氧的电子向表面转移,Fe原子上的负电荷增加。由于静电排斥作用, X^- 难以接近Fe生成黄原酸盐。但是 X^- 可以向吸附于表面的带正电荷的氧原子传递电荷,可能被氧化成双黄药。由表6看出,氧接受了 X^- 的硫原子的电子,而两个 X^- 的硫原子相互作用,形成S-S键,表6给出 $S_{17}-S_{19}$ 的Wiberg键级为0.8979,表明确实可形成双黄药。已有研究^[18]表明,在不存在催化剂的情况下,溶解的氧不能有效地氧化黄原酸阴离子成双黄药。黄铁矿表面能吸收氧的电荷,增大氧的氧化能力,对黄原酸根负离子的氧化起电催化作用。大量实验已经证实,用黄药类捕收剂浮选黄铁矿,表面生成的是双黄药而不是黄原酸盐。这里,氧和矿物两者起着夺取和传递电荷的协同作用。

3.4 无捕收剂浮选

近来的研究发现,常见的具有良好电子导电性的硫化矿物,如方铅矿、黄铜矿、黄铁矿和砷黄铁矿,不使用传统的黄药类捕收剂,只要把浮选矿浆的氧化还原电位调控到适宜范围,也能很好浮选。文献上称这种浮选行为为无捕收剂浮选(Collectorless flotation)。依据浮选矿浆中是否有硫化钠存在,无捕收剂浮选有两种情形:有硫化钠的无捕收剂浮选和无硫化钠的无捕收剂浮选。由于研究时间较短,对无捕收剂浮选机制的认识有争论。本文结合计算结果,从微观层次上讨论无捕收剂浮选中,在方铅矿和黄铁矿表面发生的电荷转移,从而阐明无捕收剂浮选的机制。

从前面的计算结果可以推断,方铅矿表面带负电荷的硫上的电子,容易转移到电负性大的分子氧上,氧化成电中性的硫(S^0)。 S^0 是疏水的,它的存在导致方铅矿表面疏水,可以实现方铅矿的无硫化钠的无捕收剂浮选。由此可见,方铅矿自身氧化生成的中性硫,是无

硫化钠的无捕收剂浮选的主要疏水体。黄铁矿吸附的氧的电子向表面硫转移,但电荷并不局域在硫上,而是继续向铁原子传递,增加铁原子的负电荷,所以黄铁矿几乎不具有无硫化钠的无捕收剂浮选。

另一方面,向溶液中添加 Na_2S , S^{2-} 上电子通过黄铁矿表面荷正电的硫质点,进而转移给分子氧。这种电子转移导致 Na_2S 中 S^{2-} 氧化为疏水性中性硫(S^0),覆盖在黄铁矿表面,导致疏水和有硫化钠的无捕收剂浮选。由此可见, Na_2S 中 S^{2-} 在黄铁矿表面上氧化生成的疏水性中性硫(S^0),是导致有硫化钠的无捕收剂浮选的主要疏水体。但负离子 S^{2-} 上电子难以转移给方铅矿表面上荷负电硫质点,因此,方铅矿的有硫化钠的无捕收剂浮选行为较差。

图12和13分别表明了方铅矿和黄铁矿的无硫化钠的无捕收剂浮选与矿浆pH和矿浆电位的关系的实验结果。由图12可知,方铅矿在pH为0-12宽广范围内,有良好的无硫化钠无捕收剂可浮性,而黄铁矿在pH>5时其无硫化钠无捕收剂浮选变得很差。由图13可知,方铅矿无硫化钠无捕收剂浮选有较宽的矿浆电位范围,而黄铁矿几乎没有浮选的电位范围。这就充分地证实了上面所预料的结果。

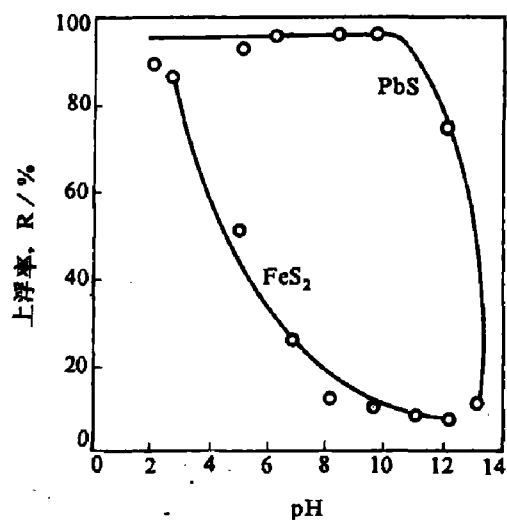


图12 方铅矿和黄铁矿的无硫化钠的无捕收剂浮选与pH的关系

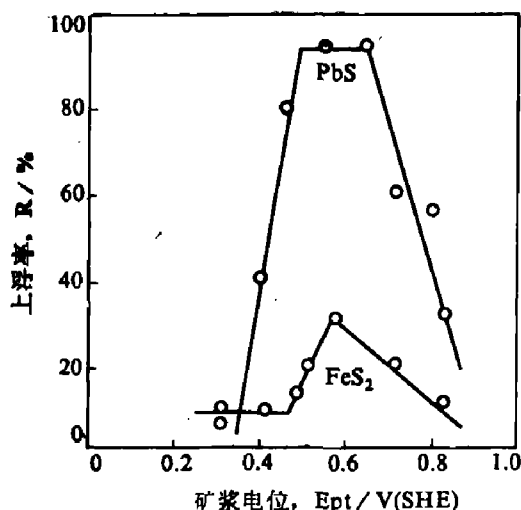


图13 方铅矿和黄铁矿的无硫化钠的无捕收剂

浮选与矿浆电位的关系(pH=6.0)

(NH₄)₂S₂O₈ 作为氧化电位调整剂;

Na₂S₂O₄ 作为还原电位调整剂

图 14 和 15 分别表明了黄铁矿和方铅矿的有硫化钠的无捕收剂浮选与硫化钠浓度及矿浆电位的关系的实验结果。由图 14 可知, 硫化钠的添加促进了黄铁矿的浮选, 而抑制了方铅矿的浮选。黄铁矿有硫化钠无捕收剂浮选较好, 方铅矿较差。由图 15 可知, 黄铁矿有硫化钠无捕收剂浮选的电位范围较宽, 而方铅矿的较窄。这些实验结果与前面的理论分析和预见相一致。

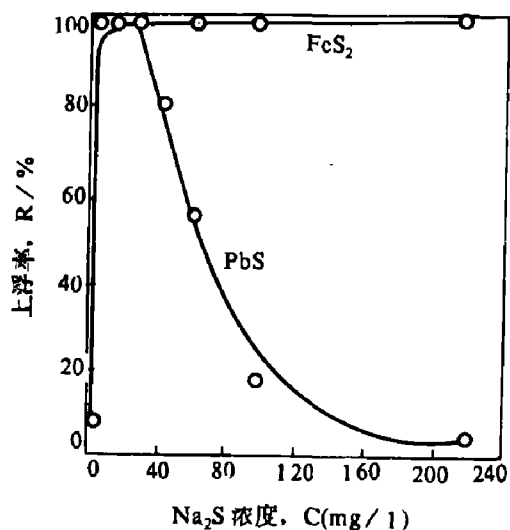


图14 方铅矿和黄铁矿的有硫化钠无捕收剂

浮选与硫化钠浓度的关系(pH=11.0)

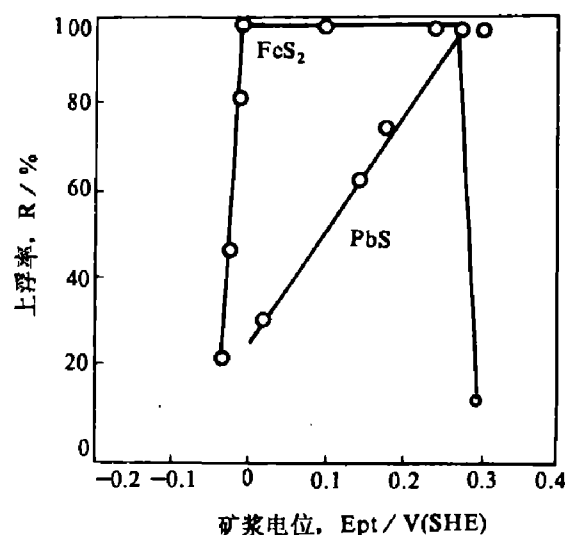


图15 黄铁矿和方铅矿的有硫化钠无捕收剂

浮选与矿浆电位的关系(pH=9.2)

Na₂S 用作还原电位调整剂

4 结 论

1 矿物的浮选机理取决于矿物的结构, 特别是矿物的表面电子结构。方铅矿表面的电荷分布和化学键特性与黄铁矿表面大不相同, 因而它们对于氧的吸附以及和黄药捕收剂的相互作用遵循完全不同的机理。有可能据此将全部硫化矿浮选行为分为两类, 即方铅矿型和黄铁矿型;

2 氧对于硫化矿的浮选, 无论是有捕收剂浮选或无捕收剂浮选都起着决定性作用。对方铅矿而言, 氧使矿物表面电正性增强, 有利于黄原酸阴离子与表面相互作用。由于氧化使得表面 Pb-S 键大大削弱, 故方铅矿的黄药浮选遵循离子交换机理。对于黄铁矿, 氧的电子向矿物表面转移, 增加了铁原子的负电荷, 因而不与黄药负离子生成黄原酸盐。但黄铁矿表面可对氧氧化黄药负离子起电催化作用, 促使双黄药的形成。黄铁矿表面因吸附双黄药而上浮, 遵循电化学机理;

3 氧分子在常态下不足以氧化方铅矿, 只能形成一种物理吸附。只有那些活化态的氧分子或由氧化剂 (如 H₂O₂) 提供的原子态氧

能强烈地氧化方铅矿。黄铁矿的氧化似乎比方铅矿容易；

4 硫化矿的无捕收剂浮选，与分子氧的作用密切相关。就生成疏水性中性硫而言，方铅矿自身氧化导致其良好的无硫化钠的无捕收剂浮选， HS^- 离子在黄铁矿表面的氧化导致良好的有硫化钠无捕收剂浮选。

参 考 文 献

1. Gaudin A M. Flotation, 2nd edn. New York: McGraw Hill, 1957
2. Taggart A F, Gaudin A M. Trans AIME. 1923, 68, 479~535
3. Sutherland K L, Wark I W. Principles of Flotation. Melbourne: Australasian Institute of Mining and Metallurgy, 1955, 9
4. Finkelstein N P, Lovell V M. J. Inst. S. Afr. Min. & Met., 1972; 328~342
5. Allison S A, Goold L A, Nicol M J, Granville A. Metallurgical Transactions. 1972, 3; 2613~2618
6. 孙水裕, 李柏淡, 王淀佐. 中南矿冶学院学报. 1990, 21 (5): 473~478
7. Pople J A, Beveridge D L. Approximate Molecular Orbital Theory. New York: McGraw-Hill, 1970
8. Taggart A F, del Guidice G R M, Ziehl O A. Trans. AIME. 1934, 112; 348~381
9. Woods R. Journal of physical chemistry. 1971, 75; 354~362
10. Plaksin I N, Bessonov S V. In: Proceedings of the 2nd International Congress on surface Activity, Vol. 3, 1957, 361~367
11. Page P W, Hazell L B. Int. J. Min. Proce. 1989, 25; 87~100
12. Fuerstenau M C. 中南矿冶学院学报. 选矿译文专辑. 1983 增刊 2: 1~13
13. Walker G W, Richardson P E, Buckley A N. Int. J. Min. Proce. 1989, 25; 153~158
14. Bullett D W. J. phys. C: solid state Phys. 1982, 15; 6163~6174
15. Lindqvist Oliver, Strickh Kjell. In: Proceedings of X VI IMPC. 1988, 717~725
16. 徐佳, 徐光亮, 王祥云. 化学通报, 1986, 3; 46~50
17. Kosikov E N, Kakovsky I A, Vershinin E A. Obagashchenje Rud. 1973, 4; 39~41
18. Fuerstenau M C. Flotation, A. M. Gaudin Memorial Volume. Vol.1, 458~483