



国家出版基金项目
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

有色金属 理论与技术前沿丛书
SERIES OF THEORETICAL AND TECHNOLOGICAL FRONTIERS OF
NONFERROUS METALS

硫化矿物浮选固体物理研究

THE SOLID PHYSICS OF SULPHIDE MINERALS FLOTATION

陈建华 著
Chen Jianhua



中南大学出版社
www.csupress.com.cn



中国有色集团



国家出版基金项目

NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

有色金属理论与技术前沿丛书

硫化矿物浮选固体物理研究

THE SOLIDE PHYSICS OF SULPHIDE MINERALS FLOTATION

陈建华 著

Chen Jianhua



中南大学出版社
www.csupress.com.cn



中国有色集团

图书在版编目(CIP)数据

硫化矿物浮选固体物理研究/陈建华著. —长沙:中南大学出版社,
2015. 10

ISBN 978 - 7 - 5487 - 1977 - 9

I. 硫... II. 陈... III. 硫化矿物 - 浮游选矿 - 固体物理学 - 研究
IV. TD923

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 256708 号

硫化矿物浮选固体物理研究

陈建华 著

责任编辑 胡业民 史海燕

责任印制 易红卫

出版发行 中南大学出版社

社址:长沙市麓山南路

邮编:410083

发行科电话:0731-88876770

传真:0731-88710482

印 装 长沙市宏发印刷有限公司

开 本 720 × 1000 1/16 印张 16.25 字数 311 千字

版 次 2015 年 10 月第 1 版 印次 2015 年 10 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978 - 7 - 5487 - 1977 - 9

定 价 80.00 元

图书出现印装问题,请与经销商调换

内容简介

Introduction

硫化矿浮选是一个电化学过程，硫化矿物的半导体性质是电化学浮选的核心基础。本书从固体物理方面系统研究了硫化矿物的浮选行为和药剂作用机理，全书共分为6章，第1章介绍了固体物理概念和密度泛函理论；第2章介绍了与硫化矿浮选相关的固体物理参数及其在矿物浮选中的应用；第3章讨论了硫化矿物表面结构和电子性质，并对矿物表面原子反应活性进行了表征；第4章讨论了硫化矿物晶体电子性质和可浮性的关系，从电子态密度、费米能级和前线轨道等方面对硫化矿物的浮选行为进行了阐述；第5章讨论了浮选药剂分子与矿物表面相互作用的电子转移机制，从固体物理方面阐述了浮选药剂与硫化矿物的作用机理；第6章讨论了晶格缺陷对硫化矿物可浮性的影响，研究了晶格缺陷对硫化矿物性质、表面结构、药剂吸附热力学和电化学行为的影响。

本书可用来作为选矿专业教师、学生、研究生以及研究院所和矿山企业的技术人员学习和参考使用。

作者简介

About the Author

陈建华，男，1971年出生于四川西昌，博士，教授，博士生导师。1989年考入中南大学矿物工程系，1999年获得中南大学矿物加工博士学位，2002—2003年留学瑞典吕勒奥工业大学化学和冶金系，2011年入选“教育部新世纪优秀人才支持计划”。中国矿业联合会资源委员会和选矿委员会委员，中国有色金属学会选矿学术委员会委员，第十二届广西青年五四奖章获得者。主要从事矿物浮选理论与工艺、新药剂开发以及浮选机流体力学计算等研究工作。在国内外期刊上发表学术论文200多篇，其中国际期刊70多篇，被SCI收录50多篇，SCI他引次数达到300多次，出版学术专著六部，获授权国家发明专利20多项，获省部级科技进步一等奖1项，二等奖2项。

学术委员会

Academic Committee

国家出版基金项目
有色金属理论与技术前沿丛书

主任

王淀佐 中国科学院院士 中国工程院院士

委员 (按姓氏笔画排序)

于润沧	中国工程院院士	古德生	中国工程院院士
左铁镛	中国工程院院士	刘业翔	中国工程院院士
刘宝琛	中国工程院院士	孙传尧	中国工程院院士
李东英	中国工程院院士	邱定蕃	中国工程院院士
何季麟	中国工程院院士	何继善	中国工程院院士
余永富	中国工程院院士	汪旭光	中国工程院院士
张文海	中国工程院院士	张国成	中国工程院院士
张懿	中国工程院院士	陈景	中国工程院院士
金展鹏	中国科学院院士	周克崧	中国工程院院士
周廉	中国工程院院士	钟掘	中国工程院院士
黄伯云	中国工程院院士	黄培云	中国工程院院士
屠海令	中国工程院院士	曾苏民	中国工程院院士
戴永年	中国工程院院士		

编辑出版委员会

Editorial and Publishing Committee

国家出版基金项目
有色金属理论与技术前沿丛书

主任

罗 涛(教授级高工 中国有色矿业集团有限公司总经理)

副主任

邱冠周(教授 国家“973”项目首席科学家)

陈春阳(教授 中南大学党委常委、副校长)

田红旗(教授 中南大学副校长)

尹飞舟(编审 湖南省新闻出版局副局长)

张 麟(教授级高工 大冶有色金属集团控股有限公司董事长)

执行副主任

王海东 王飞跃

委员

苏仁进 文援朝 李昌佳 彭超群 谭晓萍

陈灿华 胡业民 史海燕 刘 辉 谭 平

张 曦 周 颖 汪宜晔 易建国 唐立红

李海亮

总序

Preface

当今有色金属已成为决定一个国家经济、科学技术、国防建设等发展的重要物质基础，是提升国家综合实力和保障国家安全的关键性战略资源。作为有色金属生产第一大国，我国在有色金属研究领域，特别是在复杂低品位有色金属资源的开发与利用上取得了长足进展。

我国有色金属工业近 30 年来发展迅速，产量连年来居世界首位，有色金属科技在国民经济建设和现代化国防建设中发挥着越来越重要的作用。与此同时，有色金属资源短缺与国民经济发展需求之间的矛盾也日益突出，对国外资源的依赖程度逐年增加，严重影响我国国民经济的健康发展。

随着经济的发展，已探明的优质矿产资源接近枯竭，不仅使我国面临有色金属材料总量供应严重短缺的危机，而且因为“难探、难采、难选、难冶”的复杂低品位矿石资源或二次资源逐步成为主体原料后，对传统的地质、采矿、选矿、冶金、材料、加工、环境等科学技术提出了巨大挑战。资源的低质化将会使我国有色金属工业及相关产业面临生存竞争的危机。我国有色金属工业的发展迫切需要适应我国资源特点的新理论、新技术。系统完整、水平领先和相互融合的金属科技图书的出版，对于提高我国有色金属工业的自主创新能力，促进高效、低耗、无污染、综合利用有色金属资源的新理论与新技术的应用，确保我国有色金属产业的可持续发展，具有重大的推动作用。

作为国家出版基金资助的国家重大出版项目，《有色金属理论与技术前沿丛书》计划出版 100 种图书，涵盖材料、冶金、矿业、地学和机电等学科。丛书的作者荟萃了有色金属研究领域的院士、国家重大科研计划项目的首席科学家、长江学者特聘教授、国家杰出青年科学基金获得者、全国优秀博士论文奖获得者、国家重大人才计划入选者、有色金属大型研究院所及骨干企

业的顶尖专家。

国家出版基金由国家设立，用于鼓励和支持优秀公益性出版项目，代表我国学术出版的最高水平。《有色金属理论与技术前沿丛书》瞄准有色金属研究发展前沿，把握国内外有色金属学科的最新动态，全面、及时、准确地反映有色金属科学与工程方面的新理论、新技术和新应用，发掘与采集极富价值的研究成果，具有很高的学术价值。

中南大学出版社长期倾力服务有色金属的图书出版，在《有色金属理论与技术前沿丛书》的策划与出版过程中做了大量极富成效的工作，大力推动了我国有色金属行业优秀科技著作的出版，对高等院校、科研院所及大中型企业的有色金属学科人才培养具有直接而重大的促进作用。

王淀佐

2010年12月

前言

Foreword

自从 20 世纪 20 年代矿物浮选技术问世以来,浮选就以其高效率、低成本受到矿业界的青睐,浮选理论和技术得到了迅速发展,目前全世界每年经浮选处理的矿石有数十亿吨。早期浮选技术的发展主要来源于浮选药剂的发现和使用,1922 年发现氰化物能够有效抑制闪锌矿和黄铁矿,开发出了优先浮选工艺;1925 年凯勒和路伊斯发现黄药可以选择性捕收硫矿物后,开启了有色金属矿浮选的规模化和工业化生产,同时药剂用量由全油浮选的每吨矿石 10~100 kg 降至每吨矿石几十~几百克,被认为是现代浮选技术的伟大开端。1930 年人们开始使用皂类捕收剂和阳离子胺类捕收剂,浮选技术在非金属矿中获得应用。在浮选理论方面,1919 年著名的表面化学家朗格缪尔发表了《浮选的表面现象机理》,从表面和界面上研究了矿物浮选的机理。此后浮选理论得到迅速发展,1932 年美国高登出版了《浮选》,1933 年苏联列宾捷尔出版了《浮选过程的物理化学》,1938 年澳大利亚瓦克出版了《浮选原理》。这些系统性研究成果的出版为浮选这门新兴学科的建立奠定了基础。

浮选是一个选择性富集目的矿物的过程,浮选的选择性来源于药剂分子和矿物表面的相互作用,这种选择性作用可以是捕收剂、抑制剂单独作用,也可以是二者的综合作用。在一般的研究中主要考虑药剂分子与金属离子的作用,如塔加尔特提出的溶度积学说,认为药剂与矿物金属离子生成的化合物溶解度越低,药剂的捕收剂性能越强。利用这一学说可以解释油酸能够很好捕收钙类矿物,对硅酸盐矿物捕收作用较弱,而黄药能够很好捕收金属硫化矿物,却不捕收脉石矿物等浮选现象。另外还有捕收剂的化学作用、螯合作用、配位作用等其他学说,都是从药剂分子和

金属离子的作用来解释浮选药剂的选择性。这些学说把矿物表面金属原子看做单一的离子状态，没有考虑矿物表面结构和相邻配位原子对金属原子性质的影响，因此也就不能解释为何黄药能捕收硫化铜、硫化铅和硫化铁矿物，却不能捕收氧化铜、氧化铅和氧化铁矿物的浮选现象。

事实上矿物晶体和表面性质是大量原子相互作用的综合体现，离开晶体和表面的整体结构来讨论单一原子的性质是没有意义的。首先矿物晶体和表面的原子处于周期性势场中，晶体中的电子不再属于任何一个单一原子，而是表现出共有属性，固体的能带结构是晶体中所有电子相互作用的结果。其次矿物表面具有一定的空间结构和配位结构，表面原子的性质取决于矿物表面空间结构和原子配位情况，如铁原子在赤铁矿晶体中和在黄铁矿晶体中就表现出完全不同的性质，在浮选中使用的药剂也完全不同。普拉蒂普认为浮选药剂的选择性取决于药剂分子和矿物表面结构之间的“空间结构化学相容性”，即浮选药剂分子和矿物表面的作用需要在空间结构上和性质上相互匹配，才能发生有效作用。虽然早在1917年朗格缪尔就开始注意到固体表面结构对吸附的影响，但遗憾的是到目前为止矿物浮选表面结构和电子性质的研究仍然进展缓慢，远远落后于表面科学、材料科学以及界面科学在表面理论和技术方面的发展。正如Furstenau在《浮选百年》中写到“我们现在处于这样一个阶段，即浮选过程进一步完善需要对其基本理论要有一个更深刻的了解时期”。因此在以往浮选化学体系研究的基础上，有必要对矿物的晶体结构、表面结构以及电子性质进行深入细致的研究，促进矿物浮选基础理论的发展。

矿物的固体物理性质对于硫化矿浮选具有特别重要的意义。首先硫化矿物具有半导体性质，硫化矿浮选是一个电化学反应，电化学反应是硫化矿浮选的基本特征；其次从磨矿到矿物浮选分离等硫化矿选矿过程中都普遍存在电化学反应或电化学反应，如硫化矿物与磨矿介质间的伽伐尼作用，浮选药剂与硫化矿物表面的电化学反应，不同硫化矿物颗粒之间的电偶腐蚀作用，以及硫化物表面与氧气和水介质之间的电化学反应等，这些反应都涉及到硫化矿物半导体能带结构和电子性质。因此硫化矿物的半导体特性是硫化矿浮选电化学的核心基础，研究硫化矿物的固体物理

性质(能带结构、电子态以及电子转移等)能够从理论上阐述清楚硫化矿浮选过程中电子转移的机制。本书系统总结了作者近年来的研究成果,从固体物理、晶体化学、表面科学以及量子力学等方面阐述了硫化矿物晶体性质与可浮性的关系。同时书中还对固体物理的概念和参数进行了详细讲解,希望能够有助于读者学习和理解。

本书的研究工作获得了国家自然科学基金的资助(50864001、51164001、51364002、51304054),以及教育部新世纪优秀人才支持计划的资助(NCET-11-0925),在此表示感谢。另外还要感谢李玉琼博士、陈晔博士、赵翠华博士、蓝丽红教授等人为本书所做的贡献。

由于时间仓促和作者水平有限,本书作为学术探讨,难免存在错误和不严谨之处,恳请读者批评指正。

陈建华

2015. 10. 18

目录

Contents

第 1 章 固体晶体结构	1
1.1 固体物理发展简介	1
1.1.1 晶体的微观结构	1
1.1.2 晶体中的电子运动	2
1.2 晶体的结构	3
1.2.1 空间点阵结构	3
1.2.2 晶胞结构	5
1.2.3 晶面和晶面间距	5
1.3 倒易点阵和第一布里渊区	6
1.3.1 倒易点阵	6
1.3.2 第一布里渊区	6
1.4 布洛赫定理	8
1.5 密度泛函理论	9
1.5.1 密度泛函理论简介	9
1.5.2 密度泛函理论 Thomas-Fermi 模型	11
1.5.3 Hohenberg-Kohn 定理	12
1.5.4 Kohn-Sham 方程	13
1.5.5 交换 - 相关泛函	13
参考文献	14
第 2 章 固体能带结构及性质	16
2.1 固体能带的起源	16
2.2 能带结构	18
2.3 禁带宽度	20
2.4 半导体导电类型	22

2 / 硫化矿物浮选固体物理研究

2.5 Fermi 能级	24
2.6 有效质量	28
2.7 态密度	29
2.8 Mulliken 布居	36
2.8.1 Mulliken 布居理论	36
2.8.2 Mulliken 电荷	37
2.8.3 Mulliken 重叠布居	37
2.9 前线轨道	38
参考文献	40

第3章 硫化矿物晶体电子结构与可浮性 42

3.1 硫化铜矿物晶体结构及电子性质	42
3.1.1 常见硫化铜矿物晶体结构	42
3.1.2 硫化铜矿物能带结构	44
3.1.3 硫化铜矿物成键分析	47
3.1.4 硫化铜矿物电子性质与可浮性	51
3.1.5 费米能级	52
3.1.6 前线轨道	52
3.2 硫化铁矿物晶体结构及电子性质	54
3.2.1 硫化铁矿物晶体结构及可浮性	55
3.2.2 硫铁矿物能带结构	57
3.2.3 硫铁矿自旋极化研究	59
3.2.4 硫铁矿成键分析	59
3.2.5 键的 Mulliken 布居分析	61
3.2.6 前线轨道	61
3.3 硫化铅锑矿物晶体结构与电子性质	62
3.3.1 脆硫锑铅矿浮选行为	63
3.3.2 晶体结构的影响	63
3.3.3 电子态密度	66
3.3.4 前线轨道分析	67
3.4 毒砂和黄铁矿晶体结构与电子性质	69
3.4.1 毒砂和黄铁矿晶体结构	70
3.4.2 毒砂和黄铁矿电子结构	72
3.4.3 毒砂和黄铁矿的费米能量	75

3.4.4 毒砂和黄铁矿的前线轨道	76
3.5 单斜和六方磁黄铁矿晶体结构与电子性质	78
3.5.1 晶体结构	78
3.5.2 能带结构和态密度	78
3.5.3 前线轨道	81
3.6 硫化矿物间的伽伐尼作用	83
3.6.1 伽伐尼作用原理	83
3.6.2 伽伐尼作用对矿物浮选行为的影响	84
3.6.3 伽伐尼作用的隧道效应	86
3.6.4 伽伐尼作用对硫化矿物表面电荷的影响	87
参考文献	88
第4章 硫化矿物表面结构与电子性质	93
4.1 表面电子态的发展	93
4.1.1 起步时期	93
4.1.2 全面发展时期	94
4.1.3 成熟时期	95
4.2 表面弛豫和表面态	95
4.2.1 表面弛豫	95
4.2.2 表面电子态	96
4.2.3 层晶模型	98
4.3 硫化矿物表面弛豫	99
4.4 硫化矿物表面态能级	102
4.5 表面电子态密度	104
4.6 表面原子电荷分布	107
4.7 表面结构对电子性质的影响	111
4.8 表面原子反应活性表征	112
4.8.1 前线轨道系数	112
4.8.2 Fukui 函数	114
参考文献	116
第5章 硫化矿物表面与浮选药剂分子的相互作用	118
5.1 氧分子在方铅矿和黄铁矿表面的吸附	118

4 / 硫化矿物浮选固体物理研究

5.1.1	表面层晶模型	118
5.1.2	氧分子在黄铁矿和方铅矿表面的吸附构型	119
5.1.3	表面原子电荷分析	122
5.1.4	氧分子吸附对黄铁矿和方铅矿表面态的影响	125
5.2	闪锌矿和黄铁矿表面铜活化	129
5.2.1	闪锌矿铜活化模型和电子性质	130
5.2.2	黄铁矿铜活化模型和电子性质	132
5.3	黄药分子与方铅矿和黄铁矿表面的相互作用	134
5.3.1	黄药分子在硫化矿物表面的吸附构型和相互作用	135
5.3.2	氧分子吸附对矿物表面与黄药作用的影响	138
5.3.3	双黄药的形成	139
5.4	捕收剂分子与硫化矿物表面的选择性作用	143
5.4.1	方铅矿(100)和黄铁矿(100)表面结构和电子性质	143
5.4.2	捕收剂吸附的几何构型和电子密度	145
5.4.3	电子态密度的分析	147
5.4.4	捕收剂在方铅矿和黄铁矿表面的吸附热	149
5.5	石灰和氢氧根与黄铁矿表面作用的电子结构	151
5.5.1	氢氧根和羟基钙的吸附构型	151
5.5.2	氢氧根和羟基钙对黄铁矿表面电荷的影响	153
5.5.3	氢氧根和羟基钙与黄铁矿表面作用的态密度分析	154
5.5.4	氢氧化钠和石灰抑制后黄铁矿的铜活化	156
5.6	水分子对硫化矿物表面药剂分子吸附作用的影响	157
5.6.1	水分子对捕收剂在闪锌矿表面吸附的影响	157
5.6.2	水分子吸附对方铅矿表面吸附性能的影响	160
5.6.3	水分子对铅锌分离捕收剂选择性作用的影响	162
5.6.4	水分子吸附对矿物表面原子电子性质的影响	163
	参考文献	166

第6章 晶格缺陷对硫化矿物半导体性质及可浮性的影响 170

6.1	晶格杂质对硫化矿物可浮性的影响	170
6.1.1	不同产地黄铁矿可浮性差异	170
6.1.2	空位缺陷的影响	172
6.1.3	晶格杂质的影响	173

6.2 晶格缺陷对硫化矿物晶胞参数的影响	176
6.3 晶格缺陷对硫化矿物带隙的影响	179
6.4 晶格缺陷对硫化矿物前线轨道的影响	181
6.4.1 杂质对前线轨道系数的影响	181
6.4.2 晶格缺陷对前线轨道能量的影响	184
6.5 晶格缺陷对硫化矿物表面性质的影响	186
6.5.1 空位缺陷的影响	186
6.5.2 晶格杂质的影响	189
6.5.3 表面电子分布	193
6.6 空位缺陷对硫化矿物表面吸附氧分子的影响	195
6.6.1 空位缺陷对黄铁矿吸附氧的影响	195
6.6.2 空位缺陷对闪锌矿吸附氧的影响	198
6.7 杂质对方铅矿表面的能带结构与氧分子吸附的影响	199
6.7.1 杂质对方铅矿能带结构的影响	200
6.7.2 吸附能与吸附构型	202
6.7.3 氧分子在含杂质方铅矿表面吸附的态密度分析	203
6.7.4 含杂质方铅矿表面氧化的电化学行为	205
6.8 含杂质闪锌矿的活化与捕收作用	207
6.8.1 杂质对闪锌矿表面能带结构的影响	207
6.8.2 杂质对闪锌矿浮选行为的影响	209
6.8.3 黄药与含杂质闪锌矿表面的作用	211
6.9 含杂质方铅矿与黄药作用的热动力学和电化学行为	217
6.9.1 杂质对黄药与方铅矿作用吸附热的影响	217
6.9.2 杂质对方铅矿半导体性质的影响	218
6.9.3 杂质对方铅矿与黄药电化学反应的影响	221
6.9.4 杂质对方铅矿表面黄药吸附动力学常数的影响	224
参考文献	227
附录1: 晶体的空间群	229
附录2: 常见硫化矿物晶体的第一布里渊区	232
附录3: 常见元素的外层电子结构和原子半径	237