

“十二五”国家重点图书出版规划项目

有色金属文库

NON-FERROUS METALS LIBRARY

PRINCIPLES OF THE FLOTATION OF
SULPHIDE MINERALS BEARING LATTICE DEFECTS

硫化矿物浮选 晶格缺陷理论

陈建华 著



中南大学出版社
www.csupress.com.cn

“十二五”国家重点图书出版规划项目

有色金属文库

PRINCIPLES OF THE FLOTATION OF
SULPHIDE MINERALS BEARING LATTICE DEFECTS

硫化矿物浮选 晶格缺陷理论

陈建华 著



中南大学出版社
www.csupress.com.cn

图书在版编目(CIP)数据

硫化矿物浮选晶格缺陷理论/陈建华著. —长沙:中南大学出版社,2012. 12

ISBN 978-7-5487-0779-0

I. 硫... II. 陈... III. 硫化矿物-浮游选矿-晶体缺陷
IV. TD923

中国版本图书馆CIP数据核字(2013)第018045号

硫化矿物浮选晶格缺陷理论

陈建华 著

-
- 责任编辑 史海燕
责任印制 文桂武
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 湖南精工彩色印刷有限公司

-
- 开 本 720 × 1000 B5 印张 20.75 字数 403千字
版 次 2012年12月第1版 2012年12月第1次印刷
书 号 ISBN 978-7-5487-0779-0
定 价 105.00元
-

图书出现印装问题,请与经销商调换

内容简介

Introduction

含晶格缺陷硫化矿物的浮选是理论和实践中常常碰到的问题，晶格缺陷的存在对硫化矿物的性质和浮选行为具有显著的影响。本书采用量子理论、热动力学和电化学等方法系统研究了晶格缺陷对硫化矿物半导体性质和浮选行为的影响，主要包括晶格缺陷对硫化矿物晶体结构和性质的影响，晶格缺陷对硫化矿物表面性质和浮选药剂分子吸附性能的影响，晶格缺陷对硫化矿物表面吸附热动力学行为的影响，以及晶格缺陷对硫化矿物氧化、捕收和抑制电化学行为的影响。本书的特色在于从微观(矿物晶体结构和性质)和宏观(热动力学、电化学)两个层次来研究含晶格缺陷硫化矿物浮选行为，对选矿工作者进一步了解矿物晶体结构和性质在浮选中的作用具有重要的参考价值。

本书可以作为高等院校矿物加工专业、冶金工程和化学工程本科生和研究生的学习参考书，也可供科研院所、厂矿企业等相关科技人员参考。

作者简介

About the Authors



陈建华，教授，博士生导师，1971年1月出生，四川西昌人。1999年毕业于中南大学矿物工程系，获得博士学位，2002—2003年留学瑞典吕勒奥理工大学，2011年入选教育部新世纪优秀人才支持计划，现任广西大学资源与冶金学院副院长。主要从事浮选工艺与理论，浮选机流体力学计算模拟以及复杂难选矿产资源新药剂、新设备及新工艺研究。采用固体物理和晶体化学理论研究了硫化矿物浮选的机理，从固体物理方面阐述了硫化矿物浮选的微观机制，提出了硫化矿浮选半导体带理论和硫化矿浮选晶格缺陷理论。在国内外发表学术论文150多篇，被SCI、EI收录50多篇，出版学术专著5部，获省部级科技进步奖4项，国家发明专利20项。

前言

Foreword

浮选是一个复杂的物理化学过程,涉及固-液-气三相,矿浆溶液中各化学组分的相互关系以及浮选药剂分子的结构与性能已经获得了很好的研究,形成了以王淀佐院士为代表的浮选溶液化学理论和浮选药剂分子设计理论。浮选中另一个非常重要的研究对象——矿物,目前还缺乏系统和深入的研究工作,导致选矿学者对矿物晶体结构、电子性质以及它们在浮选中所起的作用了解甚少,这严重制约了浮选理论和技术的发展。

矿物的晶体结构决定矿物的性质,而矿物的性质决定了其可浮性。对于具有半导体性质的硫化矿物,晶格缺陷能够显著改变其晶体结构(如晶胞膨胀、缩小以及晶胞畸变等)和半导体性质(半导体类型、能带结构、电子态密度等),从而影响了硫化矿物的电化学生浮选行为。本书以硫化矿物晶格缺陷为研究对象,采用基于密度泛函理论的第一性原理研究了空位缺陷和杂质缺陷对硫化矿物结构、性质和药剂分子吸附的影响,同时本书在含晶格缺陷硫化矿物浮选实践方面进行了大量工作,研究了晶格缺陷对硫化矿表面捕收剂产物的影响,采用热动力学方法获得了含杂质缺陷方铅矿的吸附热和吸附动力学参数,采用循环伏安法研究了含杂质方铅矿的氧化、捕收和抑制电化学生行为。

全书共分为10章,第1章主要介绍国内外硫化矿物晶格缺陷的研究现状;第2章简单介绍固体物理基本概念、晶体结构知识以及密度泛函理论的基本框架;第3章介绍晶格缺陷对硫化矿物晶体相结构和性质的影响,如晶胞参数、能带结构、电子性质等的影响,其中前线轨道的研究具有一定的代表性;第4章介绍晶格缺陷对硫化矿物表面性质的影响;第5章介绍晶格缺陷对硫化矿物表面吸附氧分子的影响;第6章介绍晶格缺陷对闪锌矿和黄铁矿铜活化的影响;第7章介绍晶格缺陷对常见几种捕收剂分子在硫化矿物表面吸附的影响,并探讨了晶格杂质对闪锌矿表面黄

药吸附产物的影响；第8章介绍晶格缺陷对氢氧化钠、石灰、硫化钠、氟化钠以及重铬酸盐几种常见抑制分子在硫化矿物表面吸附的影响；第9章介绍人工合成含杂质方铅矿的浮选行为和吸附捕收剂的微量热和动力学参数；第10章介绍晶格杂质对方铅矿浮选电化学行为的影响，包括氧化、捕收和抑制的电化学行为。

本书的研究工作获得了国家自然科学基金(50864001)以及教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-11-0925)的资助，在此表示感谢。另外还要感谢李玉琼博士、陈晔博士、蓝丽红博士、王樵、曾小钦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。

目录

Contents

第 1 章 晶格缺陷对硫化矿物性质及可浮性的影响	(1)
1.1 硫化矿物可浮性的差异	(1)
1.2 矿物的晶格缺陷	(5)
1.3 晶格缺陷对硫化矿物半导体性质的影响	(10)
1.4 晶格缺陷与可浮性	(15)
参考文献	(19)
第 2 章 固体物理及密度泛函理论概述	(21)
2.1 固体物理历史简介	(21)
2.2 晶体的结构	(22)
2.3 倒易点阵和第一布里渊区	(25)
2.4 布洛赫定理	(27)
2.5 密度泛函理论	(28)
参考文献	(34)
第 3 章 晶格缺陷对硫化矿物体相性质的影响	(35)
3.1 计算模型和参数	(35)
3.2 晶格缺陷的形成能	(40)
3.3 晶格缺陷对硫化矿物晶胞参数的影响	(42)
3.4 晶格缺陷对硫化矿物半导体类型和带隙的影响	(45)
3.5 晶格缺陷对硫化矿物费米能级的影响	(47)
3.6 晶格缺陷对硫化矿物前线轨道的影响	(48)
3.7 晶格缺陷对硫化矿物电子结构的影响	(55)
3.8 晶格缺陷对硫化矿物电荷和键极性的影响	(75)
3.9 晶格缺陷对硫化矿物电荷密度的影响	(83)
参考文献	(94)

第 4 章 晶格缺陷对硫化矿物表面结构和性质的影响	(96)
4.1 硫化矿物表面结构模型	(96)
4.2 空位缺陷对硫化矿物表面电子结构的影响	(99)
4.3 杂质对硫化矿物表面电子结构的影响	(103)
4.4 杂质对硫化矿表面电荷和键极性的影响	(111)
4.5 晶格缺陷对硫化矿表面电荷密度的影响	(114)
参考文献	(117)
第 5 章 晶格缺陷对硫化矿物表面氧化的影响	(119)
5.1 氧分子在理想硫化矿物表面的吸附	(119)
5.2 空位缺陷对氧分子吸附的影响	(130)
5.3 杂质原子对闪锌矿表面吸附氧分子的影响	(148)
5.4 杂质原子对黄铁矿表面吸附氧分子的影响	(158)
5.5 杂质原子对方铅矿表面吸附氧分子的影响	(164)
参考文献	(173)
第 6 章 晶格缺陷对硫化矿物活化的影响	(175)
6.1 硫化矿物表面铜活化模型	(175)
6.2 空位缺陷对硫化矿物表面铜活化的影响	(180)
6.3 杂质对硫化矿物表面铜活化的影响	(183)
6.4 含缺陷黄铁矿表面吸附铜原子的电子态密度	(185)
参考文献	(187)
第 7 章 晶格缺陷对捕收剂分子在硫化矿物表面吸附的影响	(188)
7.1 矿物表面空位缺陷对捕收剂分子吸附的影响	(188)
7.2 杂质原子对黄药分子在黄铁矿表面吸附的影响	(196)
7.3 杂质原子对黄药、黑药和硫氮分子在方铅矿表面吸附的影响	(201)
7.4 杂质对闪锌矿表面黄药作用产物的影响	(223)
参考文献	(230)
第 8 章 晶格缺陷对硫化矿物抑制行为的影响	(231)
8.1 晶格缺陷对黄铁矿碱性介质抑制的影响	(231)
8.2 晶格缺陷对硫氢根吸附的影响	(253)
8.3 晶格缺陷对氰化物分子吸附的影响	(263)

8.4 晶格缺陷对铬酸根分子在方铅矿表面吸附的影响	(282)
参考文献	(291)
第9章 晶格缺陷对方铅矿表面吸附热动力学行为的影响	(293)
9.1 掺杂方铅矿的合成与表征	(293)
9.2 杂质对方铅矿浮选行为的影响	(294)
9.3 杂质对方铅矿表面微量吸附热的影响	(297)
9.4 杂质对方铅矿表面吸附黄药动力学的影响	(301)
参考文献	(302)
第10章 晶格缺陷对方铅矿电化学行为的影响	(304)
10.1 杂质对方铅矿电极活性的影响	(304)
10.2 不同介质中含杂质方铅矿的氧化行为	(305)
10.3 含杂质方铅矿与黄药的电化学作用	(309)
10.4 杂质对氢氧化钙抑制方铅矿电化学行为的影响	(315)
10.5 杂质对硫化钠抑制方铅矿电化学行为的影响	(317)
参考文献	(321)

第1章 晶格缺陷对硫化矿物性质及可浮性的影响

在硫化矿物浮选实践中，常常发现不同矿床或同一矿床不同区段的同一种矿物，其浮选行为存在着很大的差异。例如对于黄铁矿，原田种臣研究了日本9种产地黄铁矿的可浮性差异^[1]，陈述文等人研究了国内8种不同产地黄铁矿的可浮性差异^[2]，而今泉常正则研究了日本堂屋敷矿床不同地段的10个黄铁矿样品的可浮性差异^[3]，发现即使是同一矿床不同地段的黄铁矿其浮选行为也有很大的差异。对于闪锌矿，人们在工业实践中发现不同矿床或同一矿床不同矿段的闪锌矿由于杂质不同而具有不同的颜色，从浅绿色、棕褐色和深棕色直至钢灰色，各种颜色的闪锌矿可浮性差别比较大，含镉的闪锌矿可浮性比较好，而含铁的闪锌矿可浮性较差。对于方铅矿，银、铋和铜杂质可提高其可浮性，锌、锰和锑杂质则降低其可浮性^[4, 5]。

不同产地的硫化矿物由于成矿条件和环境不同，其晶体结构或多或少都存在缺陷，从而改变了矿物的性质和可浮性。本章在介绍硫化矿物可浮性差异的基础上，重点介绍晶体结构与硫化矿物可浮性之间的关系。

1.1 硫化矿物可浮性的差异

由于不同产地硫化矿物成矿温度、压力及环境的不同，导致不同产地的同一种硫化矿物的晶胞参数、杂质和性质等都有很大的区别，从而造成矿物浮选行为的不同。表1-1是在无氧条件下，不添加任何捕收剂和起泡剂获得的不同产地常见硫化矿物的天然可浮性^[6]。由表可见，天然可浮性越好，不同产地之间矿物的可浮性差别就越小，如方铅矿和黄铜矿具有很好的天然可浮性，回收率都在90%以上，其中四种不同产地的方铅矿的浮选回收率都为100%，没有差别。对于天然可浮性较差的黄铁矿和闪锌矿，不同产地的可浮性差异就比较大，如闪锌矿的浮选回收率最低仅为41%，最高达到100%。辉铜矿虽然也具有比较好的天然可浮性，但从表1-1可以看出，不同产地的辉铜矿的可浮性差别比较大，这一反常现象可以从硫化矿物的半导体性质来解释。

表1-2是常见五种硫化矿物的禁带宽度与矿物可浮性差异。由表中数据可见，矿物的禁带宽度大小和表中矿物的天然可浮性变化完全一致，这是因为禁带

宽度代表了矿物的半导体性质，矿物禁带宽度越小，说明该矿物电化学性质可改变的程度越小，不同产地的矿物可浮性变化也就越小，如方铅矿和黄铜矿；反之，矿物的禁带宽度越大，矿物电化学性质可改变的程度就越大，从而导致不同产地矿物的可浮性变化就越大，如闪锌矿，其带宽达到 3.6 eV，当含有铁杂质时，带宽最小可达到 0.49 eV，可浮性也从好浮到难浮。

表 1-1 不同产地硫化矿物天然可浮性 (pH 6.8, 在无氧条件下, 未添加捕收剂和起泡剂)

矿物	产地	回收率/%
方铅矿	爱达荷州克达伦	100
	密苏里州比克斯比	100
	俄克拉何马州皮切尔	100
	南达科他州加利纳	100
黄铜矿	安大略省泰马加密	100
	安大略省萨德伯里	100
	犹他州比佛湖区	97
	德兰士瓦省迈塞纳	93
辉铜矿	阿拉斯加州肯尼科特	100
	科罗拉多州爱屋格林	88
	蒙大拿州比尤特	86
	亚利桑那州苏必利尔	83
黄铁矿	西班牙安巴阿瓜斯	92
	南达科他州	85
	墨西哥萨卡特卡斯	83
	墨西哥奈卡	82
闪锌矿	南达科他州基斯顿	56
	密苏里州乔普林	47
	科罗拉多州克雷德	46
	俄克拉何马州皮切尔	41
	俄克拉何马州皮切尔	100

表 1-2 常见硫化矿物的禁带宽度与矿物可浮性差异

硫化矿物	方铅矿	黄铜矿	黄铁矿	辉铜矿	闪锌矿
禁带宽度/eV	0.41	0.50	0.90	2.10	3.6
可浮性差异/%	0	7	10	17	49

注：可浮性差异用矿物最大回收率与最小回收率之差来表示。

图 1-1 是来自八个不同产地黄铁矿的可浮性与黄药浓度之间的关系^[7]。由图可见在黄药存在的条件下，不同产地的黄铁矿浮选回收率有比较大的差别，浮选回收率可以从 30% 左右（湖南东坡）变化到 70%（安徽铜官山），说明不同产地的黄铁矿与黄药分子的作用存在较大的差异；另外在酸性和碱性介质中不同产地黄铁矿可浮性顺序会发生变化，如在酸性介质中，黄铁矿可浮性顺序为：

安徽铜官山 > 湖南上堡 > 江西东乡 > 广东英德 > 湖南七宝山 > 湖南水口山 > 江西德兴铜矿 > 湖南东坡

但在碱性介质中变为（以低浓度黄药为标准）：

湖南水口山 > 湖南七宝山 > 广东英德 > 江西德兴铜矿 > 安徽铜官山 > 江西东乡 > 湖南上堡 > 湖南东坡

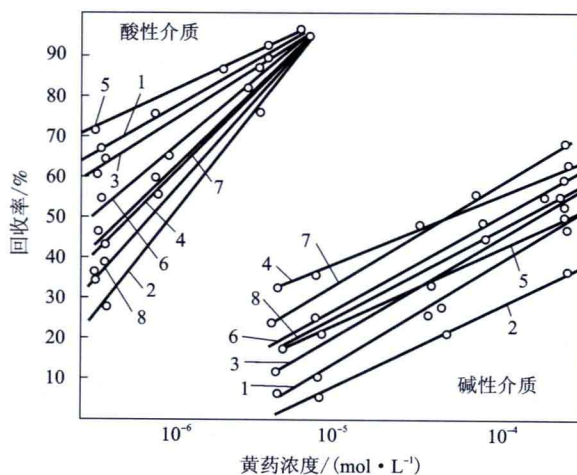


图 1-1 国内八种产地黄铁矿的浮选回收率与黄药浓度的关系

1—湖南上堡；2—湖南东坡；3—江西东乡；4—湖南水口山；
5—安徽铜官山；6—广东英德；7—湖南七宝山；8—江西德兴铜矿

如何从理论上解释不同产地硫化矿物可浮性的差异，需要对矿物的宏观和微观性质有清楚的了解。一般而言，由于矿物在形成过程的复杂性，以及成矿环境

的千差万别,造成矿物的性质也随环境的变化而变化。如闪锌矿中 FeS 含量与闪锌矿的形成温度有关系,一般高-中温热液矿床的闪锌矿含 FeS 为 12.24% ~ 15.94%,形成温度在 400 ~ 500℃,颜色为黑褐色。中温热液矿床的闪锌矿含 FeS 为 4.63% ~ 7.74%,形成温度为 200 ~ 300℃,闪锌矿呈褐色、浅褐色。低温热液矿床的闪锌矿含 FeS 为 1.07% ~ 1.52%,形成温度为 100 ~ 200℃,闪锌矿呈浅黄色。图 1-2 是不同颜色的闪锌矿纯矿物晶体,不同的颜色代表含有不同的杂质。



图 1-2 不同颜色的闪锌矿矿物

黄铜矿有 3 种同质多象变体:高温等轴晶系变体,在 550℃ 以上稳定,Cu 和 Fe 离子在结构中无序排列,成闪锌矿型结构;当温度在 213 ~ 550℃ 时,Cu 和 Fe 离子在结构中有序分布,为四方晶系变体;当温度低于 213℃ 时为斜方晶系变体。由于黄铜矿和闪锌矿结构的相似性,所以在高温时它们可以互溶,而当温度降低时,由于它们的离子半径相差较大,固溶体发生溶解,因此在闪锌矿中常有黄铜矿的小包裹体。

黄铁矿是铁的二硫化物,化学式 FeS_2 ,纯黄铁矿中含有 46.67% 的铁和 53.33% 的硫,它是自然界中最为常见的硫化矿之一,广泛存在于各种矿石和岩石以及煤矿中。黄铁矿可在岩浆分离结晶作用、热水溶液或升华作用中生成,也可以在火成岩、沉积岩中生成,成矿后经常有完好的晶形,呈立方体、八面体、五角十二面体及其聚形。因此不同矿床成因的黄铁矿在晶型、颜色和性质上有较大的差别。孙传尧等人研究了不同成因黄铁矿的可浮性变化情况^[8],发现不同成因的黄铁矿其可浮性有很大的变化,如图 1-3 所示。从图中可见中低温热液型的黄铁矿可浮性最好,浮选回收率接近 100%,而煤系沉积型黄铁矿可浮性最差,浮选回收率最高也不到 60%。

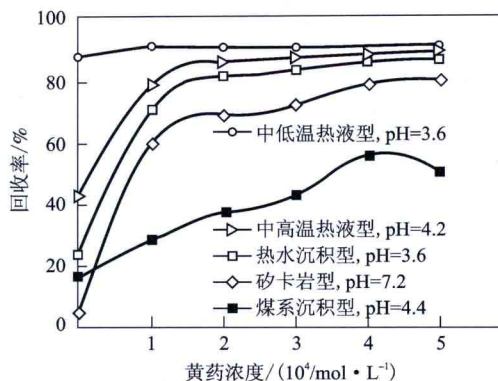


图 1-3 不同成因黄铁矿的浮选回收率与黄药浓度的关系

1.2 矿物的晶格缺陷

1.2.1 矿物晶体结构

硫化矿物是具有周期性点阵结构的晶体，矿物的晶体结构决定了矿物的性质。图 1-4 是闪锌矿晶体结构，其晶体构型属等轴晶系，在体对角线的 1/4 处为硫原子，8 个角和 6 个面心为锌原子，每个晶胞内含有 4 个锌原子和 4 个硫原子，每个锌原子被 4 个硫原子所包围呈四面体状。

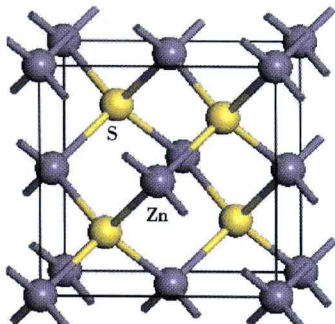


图 1-4 闪锌矿晶体结构

图 1-5 为黄铁矿晶体结构，其晶形为立方晶体结构，每个单胞包含 4 个 FeS_2 分子，铁原子分布在立方晶胞的 6 个面心及 8 个顶角上，每个铁原子与 6 个相邻

的硫配位，形成八面体构造，而每个硫原子与 3 个铁原子和 1 个硫原子配位，形成四面体构造，两个硫原子之间形成哑铃状结构，以硫二聚体(S_2^{2-})形式存在。

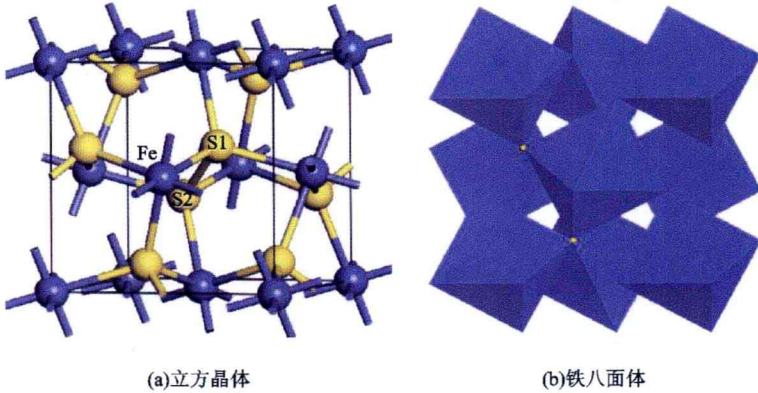


图 1-5 黄铁矿晶体：立方晶体(a)和铁八面体结构(b)

黄铜矿的化学式为 $CuFeS_2$ ，自然界常见的为四方晶系变体，四方晶系黄铜矿晶体结构是闪锌矿型晶体结构的衍生结构，在闪锌矿结构中，以 S 为中心，四面体的 4 个顶角被 Zn 离子占据；在黄铜矿结构中，这 4 个位置被 2 个 Cu 和 2 个 Fe 离子所占据，如图 1-6 所示。

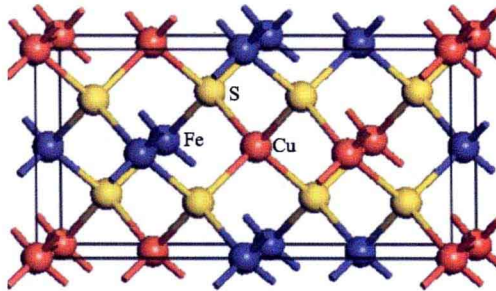


图 1-6 四方晶系黄铜矿晶体结构

方铅矿属等轴晶系，氯化钠型构造，硫原子作最紧密堆积，铅离子充填于硫原子组成的所有八面体空隙中，为面心立方晶系，阴离子和阳离子的配位数均为 6，如图 1-7 所示。质点间的键由离子键向金属键过渡。晶体多呈立方体，有时为八面体与立方体的聚形，有时为菱形十二面体与八面体的聚形，具有立方体的最完全解理。

从以上讨论可以看出,矿物晶体具有一定空间结构和组成,而不是以单个分子形式存在,矿物晶体的最小单元结构为晶胞,代表了矿物的基本结构和性质。矿物晶胞中任意一个原子都是处在周期性的晶体场中,矿物的性质不仅与原子组成有关,还与晶胞空间结构有关,矿物晶胞中任何形式的变化都会导致矿物性质发生变化,如晶型转变、原子缺失、晶格膨胀、异类原子的侵入等都可以显著改变矿物晶胞的周期性势场,改变晶胞的能带结构和电子分布,从而改变矿物的可

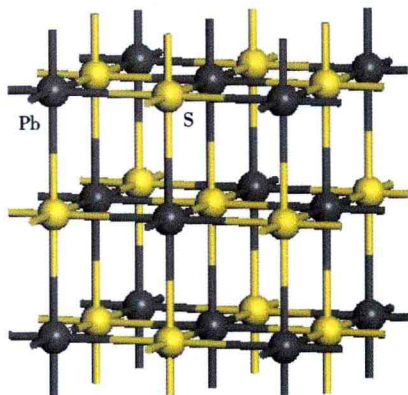


图 1-7 方铅矿晶体结构

浮性。如单斜晶体的磁黄铁矿的可浮性比六方型的磁黄铁矿要好^[9]。方铅矿晶胞中缺失硫原子后,造成方铅矿晶胞周期性势场被破坏,重新平衡后,导致铅原子电荷下降^[10]。再如当闪锌矿晶胞中一个锌原子被铜原子替换后,导致闪锌矿的锌原子反应活性大幅度下降,铜原子活性占据主导地位,从而使含铜闪锌矿显示出类似硫化铜的性质,在实践中造成铜锌矿物难分离^[11]。

1.2.2 晶体缺陷种类

理想晶体的特点是内部质点在三维空间里有规律性地呈周期性平移重复排列,是由有规律的格子构造组成,且晶体结构化学计量组成没有任何偏差或偏离,晶格中的原子、离子或分子都是严格按照规律周期性排列。但实际上由于内部质点的热振动以及受到应力作用或辐射等原因,其内部质点或多或少在一定程度上偏离格子构造而产生晶体结构上的缺陷。几乎所有的自然晶体都普遍具有各种晶体缺陷。晶体缺陷包括点缺陷、线缺陷和面缺陷 3 大类。

(1) 点缺陷(Point defect)^[12]。点缺陷是指在一个或几个原子的微观区域内偏离理想周期结构的缺陷,这种缺陷的三维尺寸都很小,通常不超过几个原子。点缺陷示意图如图 1-8 所示。

晶体中的典型点缺陷有空位、间隙原子、弗伦克尔和杂质缺陷几类。

空位缺陷是指晶体的晶格当中可能有个别原子由于获得了足够大的动能,并以此摆脱平衡位置势阱的束缚,迁移到晶体表面上的某一格点位置,从而在晶体表面上构成新的一层,而该原子在晶体内部的原格点位置则会形成一个空缺,晶体中的这种缺陷就是空位缺陷,如图 1-8(a) 所示。

间隙原子缺陷是指晶体表面上的个别原子由于热涨落可能获得足够的动能,