

doi: 10. 20239/j. issn. 1671-9492. 2025. 02. 003

浮选药剂分子设计的配位化学原理

陈建华, 李玉琼

(广西大学 资源环境与材料学院, 南宁 530004)

摘 要: 从药剂与矿物的轨道对称性匹配原理、共价配位和电价配位原理、空间匹配原理等方面, 介绍了捕收剂和抑制剂分子与硫化矿和氧化矿在作用原理上的差异。轨道对称性匹配原则可以解释黑药、氰离子和石灰等对铅硫的选择性作用等现象, 共价配位和电价配位是氧化矿和硫化矿与捕收剂作用差异的本质所在。以上原则都与药剂分子和金属离子的电子结构和性质相关, 而空间匹配原理决定了药剂是否能接近矿物表面从而发生有效吸附。

关键词: 配位化学; 浮选; 矿物; 药剂

中图分类号: TD923⁺. 1

文献标志码: A

文章编号: 1671-9492(2025)02-0033-16

Coordination Chemistry Principle of Flotation Reagent Molecular Design

CHEN Jianhua, LI Yuqiong

(School of Resources, Environment and Materials, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: This paper introduces the differences of action principles between collectors and depressants and sulfide and oxide minerals from the aspects of orbital symmetry matching principle, covalent coordination and electrovalence coordination principle, and space matching principle of reagents and minerals. The matching principle of orbital symmetry can explain the phenomena such as the selective action of dithiophosphate, cyanide ion and lime to lead and sulfur. Covalent coordination and electrovalent coordination are the essence of the difference between oxide ore and sulfide ore and collector. The above principles are related to the electronic structure and properties of reagent molecules and metal ions, and the principle of space matching determines whether the reagent can approach the mineral surface for effective adsorption.

Key words: coordination chemistry; flotation; minerals; reagents

众所周知, 硫化矿的捕收剂如硫代碳酸盐(如黄药类)、硫代磷酸盐(如黑药类)、硫代氨基甲酸盐(如硫氮类)、硫代氨基甲酸酯等, 都是以S作为主要的给电子反应活性中心。而对于氧化矿捕收剂, 主要以N和O作为反应活性中心, 如油酸、磺酸、羟肟酸、脂肪胺等。对于捕收剂作用原理, 王淀佐院士的分子设计理论认为, 金属离子与捕收剂的配位能力与金属的d轨道电子数有关, 电子数越多, 与S原子的空轨道形成反馈 π 键越强, 如含有 d^6 、 d^7 和 d^8 电子结构的Fe、Co、Ni形成反馈 π 键的能力远小于 d^{10} 型的Cu、Ag、Au、Pb等。根据CHEN^[1]提出的配位化学理论, 药剂与矿物的作用是一个双向作用过程, 一方面是药剂的电子对与矿物表面空轨道作用, 这个过程形成了正向配

键, 另一方面是矿物表面金属离子的 π 电子对与药剂的空 π 轨道作用, 这个过程形成反馈 π 键配位。例如, 在第一过渡系金属的六氰化物中, 反馈 π 键占到了总键能的50%^[2]。反馈 π 键的形成与d轨道在配位场中的结构有关, 因此反馈 π 键具有选择性, 对药剂设计具有重要意义。浮选配位化学理论考虑了配位场结构对金属d轨道电子结构的影响, 包括不同配体场(强场或弱场配体)和不同配位结构(如四面体和八面体场)等的影响, 不仅考虑d轨道电子数, 还考虑了d轨道分裂、 π 电子对数以及配体性质对金属离子与浮选药剂分子的作用。

传统浮选药剂设计理论用自由金属离子作为模型来判断药剂的性能, 这存在较大的缺陷, 因为同样

收稿日期: 2024-11-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52374264)

作者简介: 陈建华(1971—), 男, 四川西昌人, 博士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向涉及矿物分离、界面化学、半导体光催化、流体力学、电化学等领域。

一个金属离子在不同的矿物中具有不同的反应活性,如赤铁矿中的铁不能与黄药作用,而黄铁矿中的铁很容易与黄药作用;再如方铅矿中的铅容易和黑药作用,而白铅矿中的铅难以和黑药作用;更为特殊的例子是磁黄铁矿和黄铁矿,二者都属于硫化铁矿物,晶体中的铁也是二价,但是磁黄铁矿与黄药的作用远弱于黄铁矿。造成上述问题的原因都是没有考虑矿物的结构,矿物结构对金属离子性质有较大的影响,从而影响与药剂的作用。因此仅用金属离子作为药剂设计模型会造成所有含有同一种金属离子的矿物都可以用一种药剂来浮选的错误结论。浮选配位化学很好地解释了这些离子在不同配位结构中的电子结构差异与可浮性的关系,同时还能根据矿物晶体结构来进行药剂分子设计。本文从浮选配位化学角度重点讨论了硫化矿和氧化矿药剂分子设计的基本原理。

1 药剂-矿物表面轨道对称性匹配设计原理

前线轨道由FUKUI等^[3]于1952年提出,其中心思想是在构成分子的众多轨道中,分子的性质主要是由分子中的前线轨道来决定,即由最高占据分子轨道(Highest occupied molecular orbital, HOMO)和最低未占据分子轨道(Lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)来决定。在前线轨道理论中,为了达到原子轨道的有效重叠,参与重叠的原子轨道必须满足:

1) 对称性原则,即参与重叠的原子轨道对称性要匹配;

2) 能量近似原则,即参与重叠的原子轨道的能量要相近;

3) 轨道最大重叠原则,即参与重叠的原子轨道在可能的情况下采用波函数角度部分最大处重叠。

对称性匹配原则是一条必须满足的原则,其含义为: HOMO与LUMO相互作用时,电子云重叠必须遵照对称性条件,即必须形成正重叠^[4]。轨道对称性匹配实质上是要求重叠积分不等于零,能量相近和最大重叠则是重叠积分最大。因此,在以上三条原则中,对称性匹配是轨道作用的前提,在符合对称性匹配的条件下,在满足能量相近原则下,原子轨道重叠的程度越大,成键效应越显著,形成的化学键越稳定。

如图1所示,当两个轨道以图1(I)方式接近时,重叠区域出现正正和正负两种情况;当两个轨道以图1(II)方式接近时,重叠区域都是同号;当两个轨道以图1(III)方式接近时,重叠区域全部正负重叠。根据对称性匹配同号重叠的要求,可看出图1(II)满足轨道

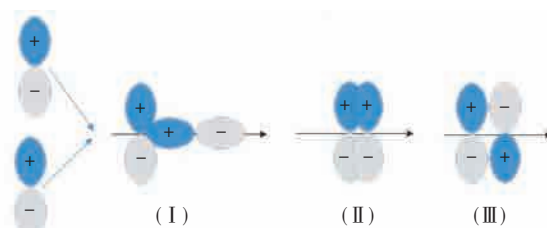


图1 p轨道对称性匹配示意图(注: +、-表示波瓣符号)

Fig. 1 p orbital symmetry matching diagram
(Note: + and - represent lobe symbols)

对称性匹配,图1(III)则是对称性不匹配,图1(I)对称性匹配较差。在轨道图上一般用不同的颜色区别正和负,因此轨道对称性匹配要求相同颜色重叠。当两个原子轨道对称性匹配时,发生成键作用,能量下降,形成稳定的化学键。当两个原子轨道对称性不匹配时,不能成键,形成反键,能量高,形成的化学键不稳定。

轨道对称性匹配在化学反应中极为重要,对称性不匹配会造成活化能太高,使反应不能顺利进行。如:乙烯的加氢反应虽然为放热反应,但实际上缺少催化剂反应很难进行,这是因为轨道对称性不匹配造成活化能太高,需要利用催化剂如Ni的d轨道提供多种轨道对称性,使反应在新的对称性匹配条件下顺利进行,同时降低反应活化能。

从轨道对称性匹配角度出发, σ 轨道与 σ 轨道之间、 π 轨道与 π 轨道之间的作用是最强的。需要注意的一点是,药剂分子中HOMO轨道中的电子对无论处于 σ 轨道还是 π 轨道中,与矿物金属离子的LUMO空轨道作用后形成的都是 σ 轨道,这主要是因为药剂分子的活性原子(例如S原子)一般为直线型结构,其中 p_y 、 p_z 为 π 轨道,而当 p_y 、 p_z 轨道与金属离子作用时,几何构型变成三角形,此时 p_y 、 p_z 轨道与金属离子的p轨道或者d轨道可以形成头碰头结构,从而实现轨道对称性匹配,因此药剂分子与矿物表面金属离子的正向配位作用,一般都是形成 σ 配键。但是对于金属离子HOMO轨道上电子对与药剂分子LUMO空轨道作用而言,金属离子的HOMO轨道对称性一般不会发生变化,这时候就需要考虑两者之间的轨道对称性匹配与否,才能实现与药剂分子轨道间的最大重叠。因此我们仅需要讨论药剂分子和矿物表面金属离子的前线轨道对称性匹配情况。

首先来看几种抑制剂分子的前线轨道。如图2所示, OH^- 、 CaOH^+ 、 HS^- 和 CN^- 的HOMO轨道都有孤对电子,而在LUMO中, OH^- 和 HS^- 为空的 σ 成键轨道, CaOH^+ 和 CN^- 为空 π 反键轨道(图3为各种轨道形状的示意图)。图4以 CN^- 对黄铁矿和方铅矿的

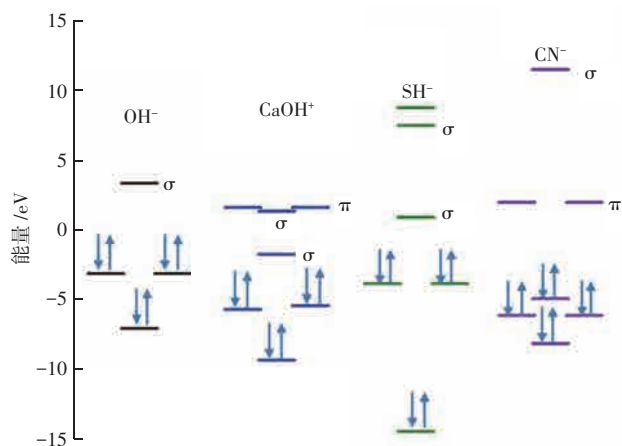


图2 常见抑制剂的分子轨道图

Fig. 2 Molecular orbital diagrams of common inhibitors

图3 σ 成键轨道(s); σ 成键轨道; σ 反键轨道;
 π 成键轨道; π 反键轨道Fig. 3 σ bonding orbital (s); σ bonding orbital;
 σ antibonding orbital; π bonding orbital;
 π antibonding orbital

抑制为例, 方铅矿和黄铁矿的HOMO轨道分别为 σ 轨道和 π 轨道, 所以 CN^- 的LUMO π 反键轨道与方铅矿的HOMO轨道对称性不匹配, 而与黄铁矿的HOMO轨道对称性匹配, 因此 CN^- 能抑制黄铁矿却不抑制方铅矿。同样地, CaOH^+ 的情况也类似。所以具有空

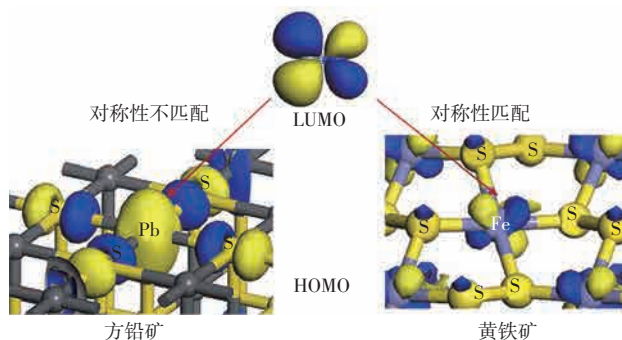


图4 氰根离子LUMO轨道与方铅矿和黄铁矿表面HOMO轨道的对称性匹配

Fig. 4 Symmetry matching of LUMO orbital of cyanide ion and HOMO orbital of galena and pyrite surfaces

π 轨道的抑制剂与具有较强轨道活性的d轨道对称性匹配对其抑制性能尤为重要。

再以黄药和黑药对方铅矿和黄铁矿的捕收差异为例(图5)。黄药和黑药分子的HOMO轨道是类似的, 所以仅比较它们的LUMO轨道与矿物的作用。方铅矿较为特殊, 它的d轨道不活跃, 前线轨道为 σ 轨道类型, 与LUMO轨道为 σ 轨道的黑药分子轨道对称性匹配, 而与LUMO轨道为 π 轨道的黄药分子轨道对称性不匹配。这与黄铁矿的情况正好相反。黄铁矿表面HOMO轨道为 π 轨道类型, 与LUMO为 σ 轨道的黑药分子轨道对称性不匹配, 所以黑药对铅具有选择性。但黄铁矿的LUMO轨道为 π 轨道, 与黄药分子的HOMO π 轨道对称性匹配, 因此黄铁矿与黄药作用更强。由此可知, 在设计具有不选黄铁矿的选择性捕收

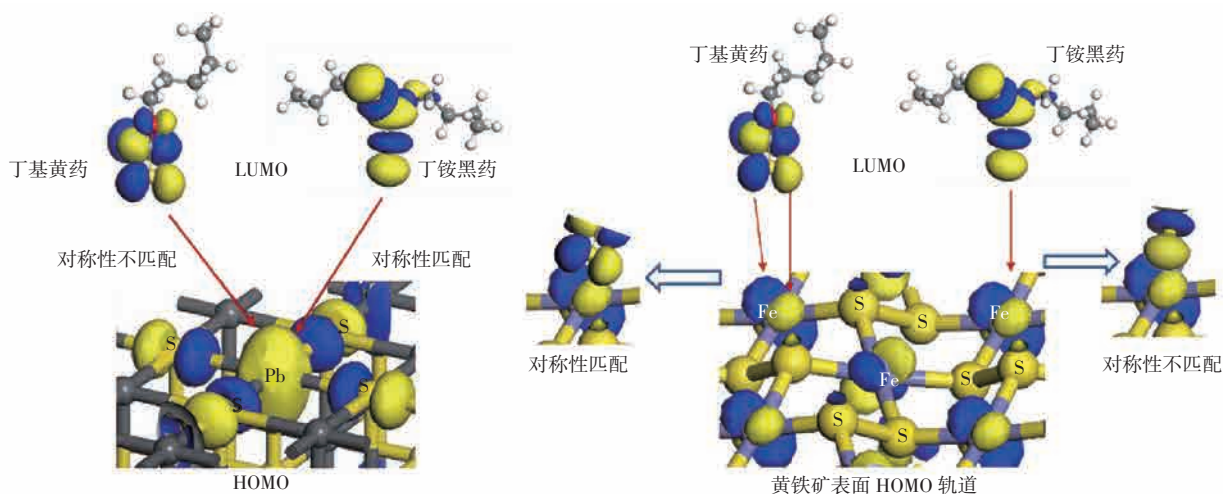


图5 黄药和黑药LUMO轨道与方铅矿和黄铁矿表面HOMO轨道对称匹配作用

Fig. 5 Symmetric matching of LUMO orbital of xanthate and dithiophosphate with surface HOMO orbital of galena and pyrite

时,可以考虑不具有空 π 轨道性质而具有空 σ 轨道性质的捕收剂。

2 硫化矿药剂分子设计

在配位作用中,配体与金属离子的作用可以分成两类:第一类作用为正向配位,即配体提供孤对电子,金属离子提供空轨道,形成 $L \rightarrow M^{2+}$ 配位,这是最常见的配位作用;第二类作用称之为反馈 π 键,即金属离子 π 电子对与浮选药剂空 π 轨道作用,形成 $M^{2+} \rightarrow L$ 配位。在分子轨道中,轨道分为 σ 轨道和 π 轨道,占据在 σ 轨道上的电子称为 σ 电子,占据在 π 轨道上的电子称为 π 电子,其中 σ 轨道的电子具有局域性, π 轨道上的电子具有离域性。金属离子是正电性,对电子具有很强的吸引作用,局域性的 σ 电子难以逃脱正电性束缚,难以与配体空轨道作用;而 π 电子具有较强的离域性,伸展性较强,容易克服金属离子束缚,与配体空轨道作用。

硫化矿中的金属离子是比氧化矿中金属离子更软的软酸,含S的硫化矿捕收剂如黄药、黑药、硫氮、硫氮酯等,属于比含O和N的氧化矿捕收剂更软的软碱。在硫化矿与含S捕收剂配位过程中,共价配位作用特征更明显。

下面以正八面体强场下 Fe^{2+} 与黄药的作用来进行说明,如图6所示。在正八面体场中,金属离子d轨道分裂为 e_g 和 t_{2g} ,其中 e_g 为 σ 轨道, t_{2g} 为 π 轨道。八面体强场中 Fe^{2+} 的 d^6 电子为低自旋排布,有三对 π 电子填充在 t_{2g} 上, e_g 上有两个 σ 空轨道。黄药分子轨道上有孤对电子和空 π 轨道。根据浮选配位场理论,黄药分子提供孤对电子给 Fe^{2+} 的 e_g 空轨道,形成 σ 配位键; Fe^{2+} t_{2g} 轨道的 π 电子对与黄药分子的空 π 轨道作用,

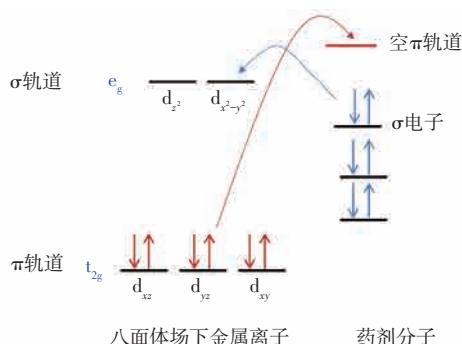


图6 正八面体强场作用下 Fe^{2+} 离子与药剂分子作用的电子-轨道相互作用

Fig. 6 Electron-orbit interaction between Fe^{2+} ion and reagent molecule under the action of octahedral strong field

形成反馈 π 键。在矿物浮选实践中,以上两种作用都有可能同时出现,也有可能以一种作用为主。一般而言,药剂属于碱类,具有给电子性,因此 σ 配位键都会出现,只是强弱不同而已;但是反馈 π 键就不一定出现, π 键作用需要矿物金属离子具有 π 电子对,同时还要求药剂分子上有空 π 轨道,因此反馈 π 键作用具有选择性。

反馈 π 键的强弱可以解释几种硫化铜矿的浮选顺序。常见硫化铜矿物主要由黄铜矿、辉铜矿,斑铜矿,铜蓝和砷黝铜矿,其中黄铜矿是最主要矿物,脉石矿物主要是黄铁矿。硫化铜用黄药类捕收剂浮选时的顺序^[5]为:辉铜矿>铜蓝>斑铜矿>黄铜矿。这几种铜矿物的化学式分别为: Cu_2S (辉铜矿), CuS (铜蓝), Cu_5FeS_4 (斑铜矿), $CuFeS_2$ (黄铜矿)。传统观点认为黄药和 Cu^{2+} 作用,表面铜越多,黄药作用越强。事实上,铜的组成比化学式要复杂,辉铜矿和铜蓝中既有+2价铜又有+1价铜;黄铜矿价态有两种模型: $Cu^+Fe^{3+}S_2$ 和 $Cu^{2+}Fe^{2+}S_2$,Goh等认为 $Cu^{2+}Fe^{2+}S_2$ 为主,同时也有 $Cu^+Fe^{3+}S_2$ 存在^[6];斑铜矿的结构也有两种结构^[7-8]: $Cu_4^{+}Cu^{2+}Fe^{2+}S_4$ 和 $Cu_5^{+}Fe^{3+}S_4$ 。那么铜矿物中可能存在的 Cu^+ 、 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 是如何与黄药发生作用,又有哪些差异?下面从矿物的配位场差异进行讨论。

不同硫化铜矿物的晶体和配位结构见图7。从图7可见,黄铜矿和斑铜矿的晶体结构比较简单,铜和铁都是四配位结构。辉铜矿晶体中的铜大多数为三配位,仅有极少数二配位结构,说明辉铜矿晶体中铜以一种价态为主。铜蓝晶体中铜有三配位和四配位两

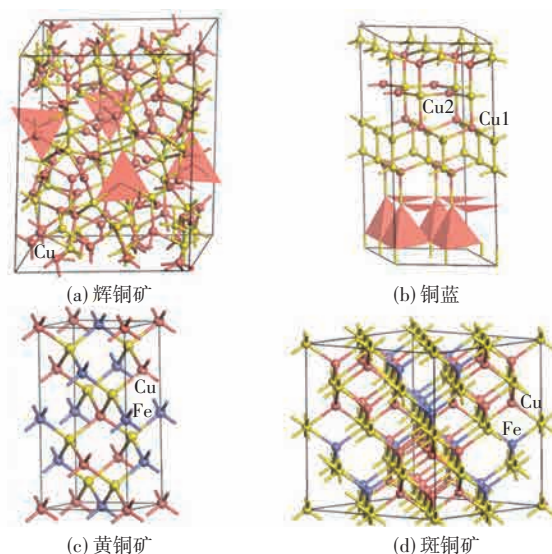


图7 硫化铜矿物的晶体结构

Fig. 7 Crystal structure of copper sulfide minerals

种结构,说明铜蓝晶体中的铜有两种价态。一般而言, Cu^{2+} 为蓝色, Cu^+ 为灰紫色,可见铜蓝+2价铜含量高于辉铜矿,辉铜矿以+1价铜为主。辉铜矿和铜蓝的化学式也反映出颜色和价态关系: $\text{Cu}_2^{1+}\text{S}^{2-}$ (辉铜矿), $\text{Cu}^{2+}\text{S}^{2-}$ (铜蓝)。

四种硫化铜矿物稳定的解理面见图8。由图8可见,辉铜矿、黄铜矿、斑铜矿的稳定解理面都为三配位结构,铜蓝晶体中虽然有三配位和四配位两种结构,但是铜蓝(0001)解理面都是三配位结构。因此捕收剂分子与四种硫化铜表面作用后,表面铜的配位结构从三配位变成四配位,配体场为四面体场。

图9给出了 Cu^{2+} 、 Cu^+ 、 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 在四配位场中的d电子高自旋排布情况。四配位场中e为纯 π 轨道, t_2 既是 σ 轨道,又是 π 轨道。由图9可见,在四配

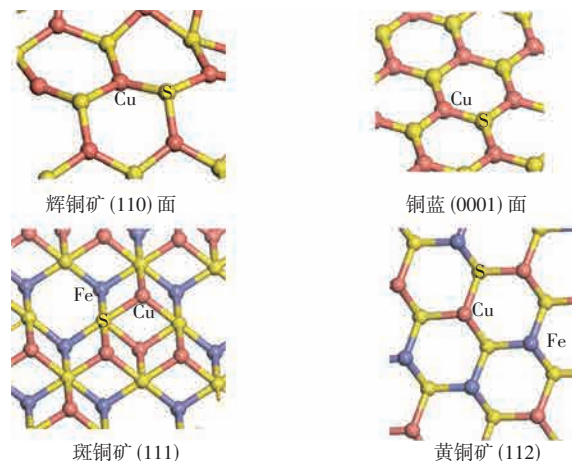


图8 四种硫化铜矿物稳定的解理面

Fig. 8 Stable cleavage planes of four copper sulphide minerals

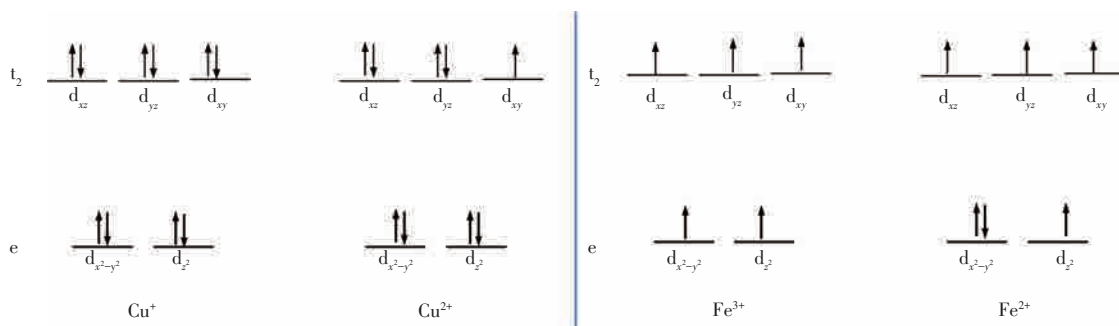


图9 Cu^{2+} 、 Cu^+ 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 在四配位场中d电子高自旋排布情况

Fig. 9 High spin arrangement of d electrons of Cu^{2+} , Cu^+ , Fe^{3+} and Fe^{2+} in four-coordinated field

位场中 Cu^{2+} 有4对 π 电子, Cu^+ 有5对 π 电子。正如上一节讨论那样,虽然 Cu^+ 为 d^{10} 型,但是 $d^{10} \rightarrow d^9s^1$ 势垒较低, Cu^+ 的d轨道活性仍较强,从黄药与 Cu^+ 较小的溶度积常数也可以证实这一点($k_{sp}=10^{-20}$)。在四配位弱场中, Fe^{3+} 没有 π 电子对, Fe^{2+} 只有一对 π 电子。

表1是四种硫化铜矿物中金属离子提供 π 电子对的情况。辉铜矿主要是+1价铜,+2价铜非常少,可以忽略,因此辉铜矿可以提供5对 π 电子对。铜蓝由于较多 Cu^{2+} 存在,所以显示蓝色,一般认为铜蓝中

三分之一的铜为+2价,三分之二的铜为+1价。辉铜矿晶体中三配位的铜和四配位的铜数量比为1:2,另外在辉铜矿(0001)面解理时,三配位铜原子和四配位铜原子出现在表面的概率也是1:2,因此可以用化学式中 Cu^{2+} 和 Cu^+ 的比例来计算提供的 π 电子对,计算结果为4.67。斑铜矿和黄铜矿中铜和铁的价态一直有争议,在实践中这些不同的价态和结构可能都存在。因此在计算 π 电子对数时,考虑了不同价态的贡献,根据表1中化学式组成来计算 π 电子对的平均值,计算结果斑铜矿为4.16对 π 电子,黄铜矿为

表1 不同硫化铜矿物阳离子提供 π 电子对情况

Table 1 Cations of different copper sulfide minerals provide π -electron pair

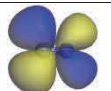
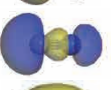
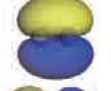
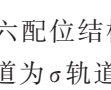
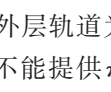
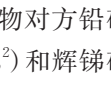
矿物名称	化学式	轨道上的 π 电子数				按化学式平均 π 电子数
		Cu^+	Cu^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	
辉铜矿	Cu_2S	5				5.0
铜蓝	$\text{Cu}^{2+}\text{S}_2 \cdot \text{Cu}^+\text{S}$	5	4			4.67
斑铜矿	$\text{Cu}_4^{+}\text{Cu}^{2+}\text{Fe}^{2+}\text{S}_4$	5	4	1		4.16
	$\text{Cu}_5^{+}\text{Fe}^{3+}\text{S}_4$	5			0	4.16
黄铜矿	$\text{Cu}^{2+}\text{Fe}^{2+}\text{S}_2$		4	1		2.5
	$\text{Cu}^+\text{Fe}^{3+}\text{S}_2$	5			0	2.5

2.5 对 π 电子。

从表1中硫化铜矿物金属离子提供 π 电子对数来看,其数值大小与黄药浮选硫化铜矿物的可浮性顺序完全一致,即随着硫化铜矿物提供 π 电子对数量的减少,硫化铜的可浮性下降。需要特别指出的是,配位场的计算结果与黄铜矿、斑铜矿中具有争议性的价态无关,说明配位场理论反映了矿物的基本性质,即晶体结构和配位原子对金属离子的影响,这种影响在矿物浮选中有可能是决定性的。

下面再针对典型的强场配体 CN^- 的配位抑制原理进行介绍。氰化物是选矿的典型抑制剂,除了不抑制方铅矿和辉钼矿外,几乎能抑制所有硫化矿物。对于难处理和难选的矿石,只要添加适量的氰化物都可以取得比较好的效果,如铅锌、铜铅、锌硫、铜钼的浮选分离。表2是我们用密度泛函理论计算出的水溶液中 CN^- 的分子轨道。从表2可见,氰根离子的最低空轨道为 π 轨道,最高电子占据轨道为 σ 轨道,因此氰根离子具有接受 π 电子的能力,是强场配体,而且是光谱序列中排在最前面的强场配体。

表2 水环境中 CN^- 的分子轨道能级及轨道性质Table 2 Molecular orbital energy levels and orbital properties of CN^- in water environment

能量/eV	占据态	轨道形状	轨道组成	轨道性质
1.99	0		$\text{C}_{2p_{yz}} \text{N}_{2p_{yz}}$	LUMO π^* 反键
1.99	0		$\text{C}_{2p_{yz}} \text{N}_{2p_{yz}}$	LUMO π^* 反键
-4.86	2		$\text{C}_{2p_x} \text{N}_{2p_x}$	HOMO σ 成键
-6.07	2		$\text{C}_{2p_{yz}} \text{N}_{2p_{yz}}$	SOMO π 成键
-6.07	2		$\text{C}_{2p_{yz}} \text{N}_{2p_{yz}}$	SOMO π 成键
-8.04	2		$\text{C}_{2s} \text{N}_{2s}$	σ^* 反键
-19.64	2		$\text{C}_{2s} \text{N}_{2s}$	σ 成键
-267.29	2		C_{1s}	σ 非键
-378.38	2		N_{1s}	σ 非键

方铅矿晶体为六配位结构,配位场为八面体场,八面体场中s、p轨道为 σ 轨道,d轨道的 t_{2g} 为 π 轨道,但是方铅矿的 Pb^{2+} 外层轨道为 $6s^2 6p^0$,5d轨道完全被屏蔽。因此方铅矿不能提供 π 电子对,不能与氰化物形成反馈 π 键,氰化物对方铅矿没有抑制作用。另外,辉铋矿($\text{Bi}^{3+}; 5d^{10} 6s^2$)和辉锑矿($\text{Sb}^{3+}; 4d^{10} 5s^2$)与方铅矿类似,d轨道被外层电子屏蔽,不能提供 π 电子对,也难以被氰化物抑制。

3 氧化矿药剂分子设计

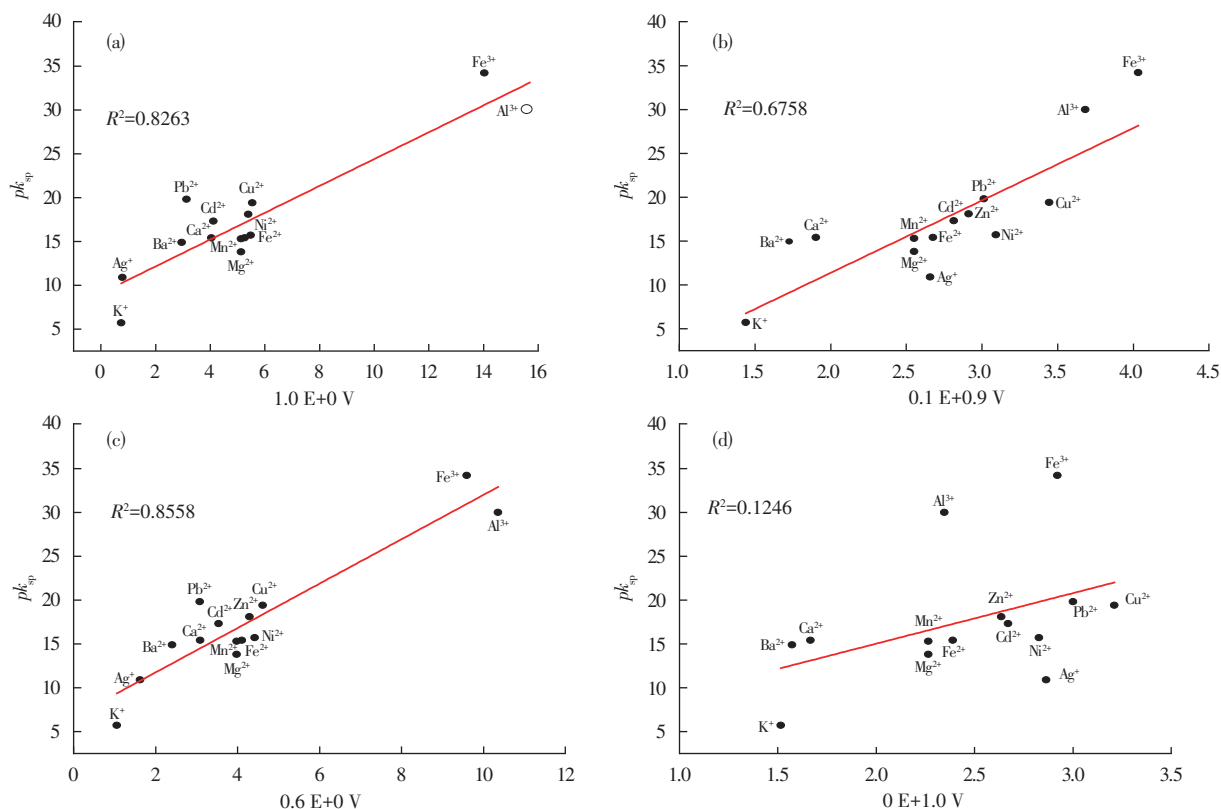
浮选药剂具有明显的配位特征。例如捕收剂亲固基团上含有N、O、P、S等原子具有孤对电子,能够与金属离子的空轨道作用,形成配位化合物,再如抑制剂氰化钠,是典型的强配体,能够与过渡金属离子形成配合物。众所周知,氧化矿浮选捕收剂主要以O、N作为键合原子,并且键合原子的配位能力随着官能团中的取代基会有变化,一般有以下规律: $\text{H}_2\text{O} > \text{ROH} > \text{ROR}$, $\text{H}_3\text{N} > \text{RNH}_2 > \text{R}_2\text{NH} > \text{R}_3\text{N}$ 。其中R为烃基。随着烃基取代基的增加,O、N原子的配位能力降低。这可以从软硬酸碱(HSAB)理论进行定性解释。在HSAB理论中,硬碱指的是电荷密度大、束缚电荷能力强、不易被极化的分子,如含有O、N、F键合原子的分子 H_2O 、 ROH 、 R_2O 、 NH_3 、 HF 等。软碱指的是电荷密度小、束缚电荷能力差、易被极化,并且易与软酸低空轨道相互作用,如含有S、P、As键合原子的分子 H_2S 、 RSH 、 R_2S 、 R_3P 等。硬碱与硬酸之间的相互作用主要是静电吸引作用,形成电价配位;软碱与软酸之间的相互作用主要是轨道作用,形成共价配位。

电价配位和共价配位可能在某个配位过程中占主导地位,实际上这个过程可能同时包含了这两部分,形成的配合物稳定性常数可以用式(1)^[9-10]来表示:

$$\log k = A \frac{z^2}{r} + B \frac{x_L + x_M}{x_L - x_M} + C \quad (1)$$

式(1)中, k 是金属离子与配体的稳定常数, z 表示离子电荷, r 为离子半径, x_L 和 x_M 分别为配体和金属离子电负性, A 、 B 、 C 为系数。第一项 $\frac{z^2}{r}$ 与静电作用有关,即配位键的电价性,主要和离子的价态和半径有关,用 E 表示;第二项 $\frac{x_L + x_M}{x_L - x_M}$ 与共价作用有关,即配位键的共价性,二者电负性差越小,配体与金属离子共价性越强,用 V 表示。

图10是氧化矿捕收剂油酸与金属离子作用的情况,取不同的共价作用比例和电价作用比例组合。从图10(a)可见,用电价作用可以较好表征油酸与金属离子的作用,但用共价作用则不能够表征油酸与金属离子的作用,如图10(d)所示。这一结果说明油酸与金属离子的作用以电价作用为主,共价作用较弱。但油酸上碳氧双键的存在,即有 π 键存在,电子的离域性较大,导致油酸与金属离子具有一定的共价作用,因此在考虑部分共价作用的时候,仍可以较好的表征油酸与金属离子的 pk_{sp} ,如图10(b)所示。此外,由于

图 10 电价作用(E)和共价作用(V)对油酸与金属离子 k_{sp} 的影响Fig. 10 Effects of electrovalence (E) and covalence (V) on k_{sp} of oleic acid and metal ions

油酸捕收剂包含 20%~60% 的共价作用, 因此油酸除了能够捕收氧化矿外, 也可以捕收硫化矿。

式(1)包含了配位键的共价性和电价性, 但是缺乏对分子间作用力中诱导力的描述。诱导偶极矩与极化率成正比, 而极化率表示电子云在外电场作用下被重排的难易程度, 因此可以通过考察原子极化率的差异, 获得原子的电子变形能力和软度, 从而获得软硬酸碱理论中离子的软硬度。原子电荷是描述化学体系中电荷分布最简单、最直观的方法之一, 原子极化率描述了原子电子云场对外加电场的响应程度, 同时极化率的大小可以衡量键合原子的电子变形能力和软度。

表 3 列出了烷基取代基对 O 原子的电荷和极化率的影响。随着取代基个数的增加, O 原子的负电荷密度减小, 说明取代基个数的增加会导致键合原子 O 的硬度降低, 从而减弱其电价配位能力。另外, O 原子的极化率较低, 说明 O 原子电子变形性小。此外还可

以发现, 取代基数增加对原子极化率的影响没有对电荷的影响明显, 极化率仅略微降低, 说明取代基对 O 原子的电子变形能力影响不显著, 也即对 O 原子的共价配位能力影响不显著。

下面来看一下分子静电势变化。静电势(ESP)是了解配体性质和结构的重要工具, 其描述了位于某一点 r 的单位正电荷与当前体系的相互作用能。分子表面上的静电势分布经常被用于预测亲电和亲核反应, 静电势负的区域吸引亲电试剂进攻。含 O 键合原子的试剂属于硬亲核试剂, 与硬亲电试剂受静电作用成键。图 11 显示了含 O 键合原子的捕收剂分子表面的静电势(ESP)极低值。随着取代基的增加, O 原子周围的静电势升高(负值变小), 这进一步证实了烷基取代基的增加会降低 O 原子的电价配位能力。

从以上可以看出, 在与矿物作用过程中, 捕收剂取代基的变化不会改变 O 原子的电价配位的主导作用, 但是碱的硬度降低会减弱其与矿物金属离子之间的电价配位作用, 从而导致其捕收能力下降。所以在设计氧化矿捕收剂分子时, 应该重点考虑取代基对 O 原子电荷及静电势的影响, 即对其电价配位能力的影响。表 4 列出了含 C、N、S、P、As 酸氧化矿捕收剂的静电势。数值取静电势面上的最负值。

表 3 O 原子电荷布居及原子极化率

Table 3 Charge population and atomic polarizability of O atom

分子	H ₂ O	CH ₃ OH	CH ₃ OCH ₃
ADCH 电荷	-0.890	-0.610	-0.361
原子极化率/au	4.878	4.818	4.781

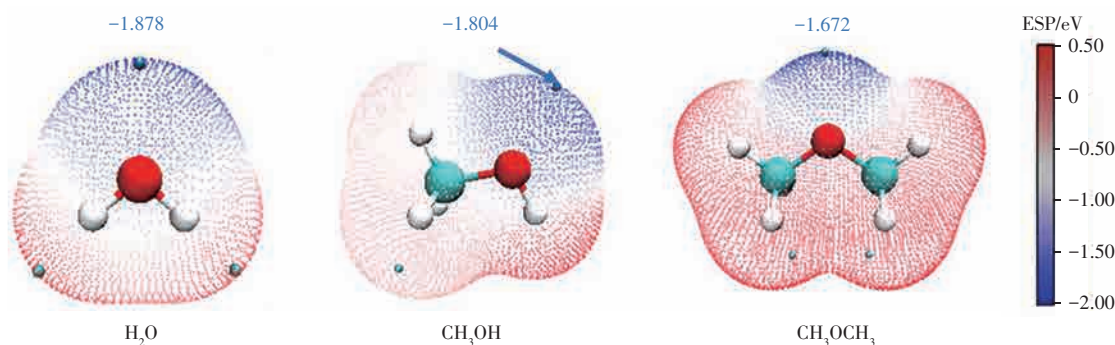


图11 含O键合原子捕收剂分子表面的ESP图

Fig. 11 ESP map of the surface of collector molecules containing O bonded atoms

表4 氧化矿捕收剂O侧静电势(ESP)

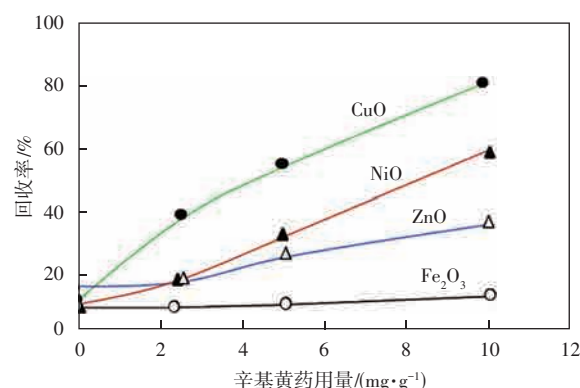
Table 4 Electrostatic potential (ESP) of oxidized ore collector O side

捕收剂类别	ESP/eV
CH ₃ COOH	-1.481
CH ₃ CONHOH	-1.533
CH ₃ OOSOH	-1.369
CH ₃ OP(OH) ₂	-1.779
CH ₃ OAs(OH) ₂	-1.748

首先注意的是, ESP最低值区域都集中在酸根中的O原子周围, 其次从表4可以看出, 含P和As酸中O区域的ESP值明显低于含C、N和S酸, 说明前两者中的O区域更容易给出电子, O静电吸引亲电试剂的能力更强, 也即电价配位能力远强于后三者。后三者中又以含N的氧酸中O的电价配位能力最强, 含C酸中O其次, 含S酸中的O最弱。ESP值与原子间电负性差值相关。P和As的电负性较低, 与O的电负性差值较大, 电子云更偏向氧原子, 导致了O侧的静电势较低。

以上是药剂分子的性质, 以下来观察一下氧化矿物的特点。金属氧化物的配体是氧, 属于弱场配体, 氧化物的金属离子也以高自旋为主, t_{2g} 轨道为单电子排布, 缺乏 π 电子对, 难以和药剂的 π 空轨道发生作用, 因而是以 σ 键作用为主, 具有“硬亲硬”的特点。那么是不是所有的金属氧化物都不能用黄药浮选? 根据浮选药剂与矿物作用的配位场模型, 如果金属离子有 π 电子对, 就有可能与黄药的 π 空轨道发生作用, 形成反馈 π 键。图12是RAO等^[11]采用辛基黄药浮选氧化铜(CuO)、氧化镍(NiO)、氧化锌(ZnO)和氧化铁(Fe_2O_3)的结果。

从图12可见, 用辛基黄药浮选这些氧化物时, 氧化铜回收率最高, 其次是氧化镍, 然后是氧化锌, 氧化铁最差。RAO等认为长碳链黄药与这些氧化物的金属离子不太可能发生化学作用, 因为氧化物的金属

图12 pH=10.5时, 辛基黄药浮选金属氧化物的回收率^[9]Fig. 12 Flotation recovery of metal oxides using octyl xanthate as collector at pH=10.5^[9]

离子性较强, 与黄药难以发生共价作用。他们用浮选pH与等电点的差来解释辛基黄药浮选这四种氧化物的差异, 发现差值越大静电排斥越大, 辛基黄药作用越弱, 如表5所示。这一解释可以理解为静电排斥对辛基黄药在氧化物表面吸附的影响, 但不能解释氧化锌和氧化铁的可浮性差异, 同时也不能给出辛基黄药与氧化物作用的机制。

表5 过渡金属氧化物的等电点

Table 5 Isoelectric points of transition metal oxides

氧化物	CuO	NiO	ZnO	Fe_2O_3
等电点	8.5	7.8	6.8	7.5

采用配位场理论很容易解释辛基黄药与四种氧化物的作用差异, 氧化物的晶体结构和配位结构如图13所示。NiO为六配位结构, 相应的晶体场为正八面体场; ZnO为四配位结构, 正四面体场; Fe_2O_3 为六配位结构, 八面体场; CuO为四配位结构, 平面正方形场, 但实际上氧化铜是拉伸八面体结构, 六个Cu—O键长为典型的四短两长结构; 另外, 铜离子与氧的最大配

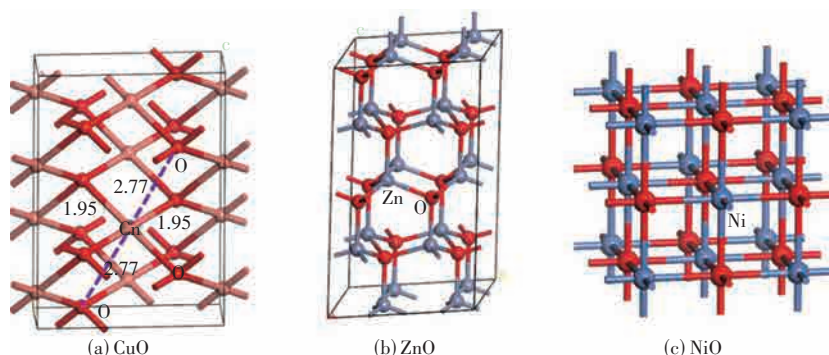


图 13 铜锌镍氧化物晶体结构及配位情况

Fig. 13 Crystal structure and coordination of copper, nickel and zinc oxides

位数为 6, 按照四配位结构来看, 铜的配位数没有达到饱和。

图 14 给出了铜、镍、锌和铁离子在弱场下的 d 电子排布。从图 14 可见, 除了氧化铁没有 π 电子对外, 氧化铜、氧化镍和氧化锌都有 π 电子对, 按照浮选配

位场理论, 除了氧化铁不能与黄药形成反馈 π 键, 其余三种金属氧化物都有可能与黄药空 π 轨道作用, 形成反馈 π 键。RAO 等的结果也表明, 辛基长碳链黄药确实不能浮选氧化铁, 但可以浮选氧化铜、氧化镍和氧化锌。

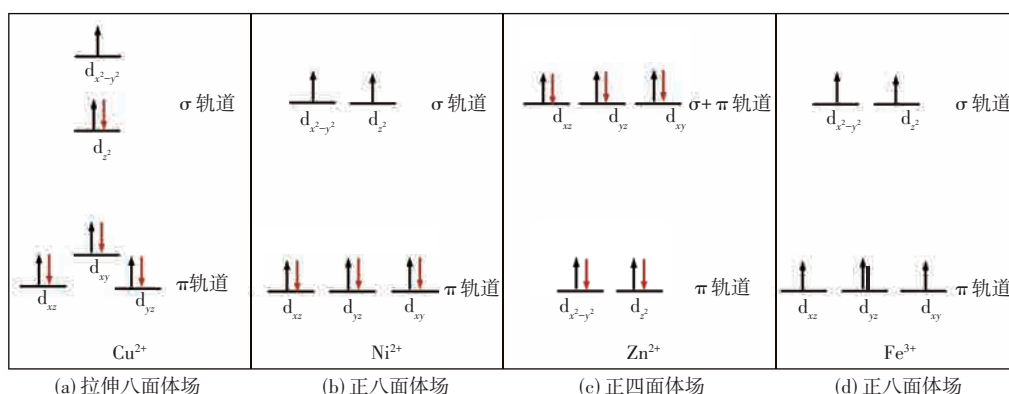


图 14 过渡金属氧化物的晶体场轨道分裂及 d 电子排布

Fig. 14 Crystal field orbital splitting and d electron arrangement of transition metal oxide

从图 14 可见, 氧化铜和氧化镍都有三对 π 电子, 与黄药的空 π 轨道作用都比较强, 其中氧化铜有一对 π 电子对能级稍高, 更容易与黄药空 π 轨道作用, 由此辛基黄药浮选氧化铜的效果比氧化镍要好。对于氧化锌, 虽然有五对 π 电子对, 但是由于锌离子中 d 轨道为 d^{10} 构型, 为稳定结构, 轨道活性较差, 成键能力弱, 由此辛基黄药可以与氧化锌作用, 但作用弱。

这里需要说明的是, 氧化矿的 d 轨道虽然有 π 电子对, 但轨道的伸展性不如硫化矿, 即氧化矿金属离子性强, 共价性弱。因此氧化矿金属离子通过与黄药的反馈 π 键来形成共价键的能力也弱, 短碳链黄药难以浮选过渡金属氧化物, 只有长碳链黄药才有效果。这是由于长碳链烃基的斥电子效应和极化率较大, 增强了与金属离子的共价作用。

表 6 计算并总结了 O、N、P、S、As 作为键合原子

时的一些分子结构的原子极化率、静电势、前线轨道, 可以观察到不同键合原子的性质区别, 以及取代基变化对键合原子性质的影响。

碳链长度的增加会使键合原子极化率略微升高, 如 O 原子的取代基从 $-\text{CH}_3$ 增加到 $-\text{C}_2\text{H}_5$, O 原子极化率从 5.067 au 增加到 5.073 au, S 的取代基从 $-(\text{CH}_3)_2$ 变为 $-(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, S 原子极化率从 18.809 au 增加到 18.871 au, 但 O 原子取代基从 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ 增加到 $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{O}$, 极化率几乎没有变化; 烃基取代基的数量增加会使极化率略微升高或降低, 如 N 上的取代基从 1 个 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 增加到 2、3 个, 极化率从 6.792 au 分别增加到 6.807 au 和 6.815 au, 同样 S 原子也具有该规律, 但 O 原子相反, O 上的取代基从 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 变为 $-(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 后, 极化率从 5.073 降低为 5.012; 在 O、N、S 原子上引入苯环会使极化率明显降低, 而在 P 原子上引入则会使

表6 一些分子结构中O、N、P、S、As的原子极化率、静电势及前线分子轨道能量

Table 6 Atomic polarizabilities, electrostatic potentials and frontier molecular orbital energies of O, N, P, S, As in some molecular structures

键合原子	分子	原子极化率/au	静电势/(min·eV ⁻¹)	HOMO/eV	LUMO/eV
O	CH ₃ OH	5.067	-1.479	-7.64	0.69
	C ₂ H ₅ OH	5.073	-1.485	-7.60	0.67
	C ₆ H ₅ OH	4.948	-1.055	-6.33	-0.46
	(C ₂ H ₅) ₂ O	5.012	-1.352	-7.04	1.00
	(C ₃ H ₇) ₂ O	5.010	-1.363	-6.97	0.92
N	C ₂ H ₅ NH ₂	6.792	-1.554	-6.52	0.72
	(C ₂ H ₅) ₂ NH	6.807	-1.389	-6.14	0.89
	(C ₂ H ₅) ₃ N	6.815	-1.190	-5.85	0.99
	C ₆ H ₅ NH ₂	6.633	-1.101	-5.72	-0.25
P	(C ₃ H ₅ O) ₃ P	23.175	-1.405	-6.53	-0.30
	(C ₂ H ₅) ₃ P	23.224	-1.189	-6.04	0.81
	(C ₆ H ₅) ₃ P	23.764	-1.042	-5.22	-2.95
S	C ₂ H ₅ SH	18.756	-0.933	-6.49	0.17
	C ₆ H ₅ SH	18.706	-0.798	-6.82	-0.92
	(CH ₃) ₂ S	18.809	-0.986	-6.03	0.69
	(C ₂ H ₅) ₂ S	18.871	-1.010	-5.95	0.43
As	(C ₂ H ₅) ₃ As	26.289	-0.984	-6.10	0.57
	(C ₃ H ₅) ₃ As	26.302	-0.662	-5.88	-1.47

极化率明显升高;在P上引入—O—基会降低极化率。

单烃基取代时,碳链长度增加会使键合原子周围静电势降低(负值更大),如O原子上取代基从—CH₃变为—C₂H₅时,静电势从-1.479 min/eV降到-1.485 min/eV,对于两个以上烃基取代基的情况也是如此,如O上一(C₂H₅)₂与—(C₃H₇)₂取代时,前者静电势为-1.352 min/eV,后者为-1.363 min/eV,又如—(CH₃)₂和—(C₂H₅)₂取代,前者为-0.986 min/eV,后者为-1.010 min/eV;烃基取代基个数增加会使静电势升高或降低,如N上烃基取代基从1个—C₂H₅增加到2、3个时,静电势从-1.554 min/eV分别升高到-1.389 min/eV和-1.190 min/eV,但S上烃基取代基从1个—C₂H₅增加到2个时,静电势从-0.933 min/eV降低到-1.010 min/eV;在键合原子上引入苯环,会使静电势明显升高,如O、N、P、S;在P上引入—O—基,可使静电势显著降低。

HOMO轨道能量随着取代基碳链增加而略微升高(负值减小),影响不显著,如O上一CH₃和—C₂H₅单烃基取代后分别为-7.64 eV和-7.60 eV,—(C₂H₅)₂和—(C₃H₇)₂双烃基取代后分别为-7.04 eV和-6.97 eV,S上一(CH₃)₂和—(C₂H₅)₂双烃基取代后分别为-6.03 eV和-5.95 eV;而烃基取代基数量增加使HOMO轨道能量升高更显著,如N上烃基取代基1个—C₂H₅增加到2、3个时,HOMO能量从-6.52 eV分别升高到-6.14 eV和-5.85 eV,

O上取代基从1个—C₂H₅增加到2个—(C₂H₅)₂时,HOMO能量从-7.60 eV升高到-7.04 eV;在键合原子上引入苯环,会使HOMO能量明显升高,如O、N、P、S;在P上引入—O—基,可使HOMO能量显著降低。

LUMO轨道能量随着取代基碳链增长对O和S的影响不同,前者影响不显著,而后者影响显著,如O上一CH₃和—C₂H₅单烃基取代后分别为0.69 eV和0.67 eV,—(C₂H₅)₂和—(C₃H₇)₂双烃基取代后分别为1.00 eV和0.92 eV,S上一(CH₃)₂和—(C₂H₅)₂双烃基取代后分别为0.69 eV和0.43 eV;而烃基取代基数量增加使LUMO轨道能量升高更显著,如N上烃基取代基1个—C₂H₅增加到2、3个时,LUMO能量从0.72 eV分别升高到0.89 eV和0.99 eV,O上取代基从1个—C₂H₅增加到2个时,LUMO能量从0.67 eV升高到1.00 eV,S上取代基从一个—C₂H₅增加到2个时,LUMO能量从0.17 eV升高到0.43 eV;在键合原子上引入苯环,会使LUMO能量明显降低,甚至从正值变为负值,特别是P上3个苯环取代的LUMO能量特别低,而在P上引入—O—基,也会使LUMO能量降低;As上引入环烯基,LUMO轨道能量也显著降低。

从以上可以看出,O、N、P、S、As上取代基碳链长度的增加,包括单烃基取代和多烃基取代,对原子极化率、静电势和前线轨道能量的影响不显著,而苯环、—O—基、烯基(环烯基)、烃基数量(相比单烃

基)的影响最为显著,特别是烯基(环烯基)、—O—键和苯环对前线轨道的影响最为显著,会使HOMO与LUMO轨道之间的能量差明显减小。

此外,原子极化率有以下规律:As>P>S>O>N>S,这说明O和N原子的外层电子较硬,不容易受外界电场极化而变形,被极化的能力较小,而P、S、As原子的外层电子较软,容易被极化而变形,因而O和N属于硬碱类型,P、S、As属于软碱类型。在软硬酸碱理论中,有软酸亲软碱、硬酸亲硬碱的规律,因而O和N作为键合原子时,容易与硬酸如氧化矿发生相互作用,而S、P、As作为键合原子时,容易与软酸如硫化矿发生相互作用。静电势有以下规律:O、N的静电势较低,P居中间,S和As的静电势最高且接近,这说明O和N的静电吸引力较强,P居中间,S和As的静电吸引力最弱。前线轨道能量有以下规律:含O键合原子的分子HOMO轨道能量最低,N、P、S和As接近且略高于O,而含O、N、P的LUMO轨道能量接近且略高于S和As(两者接近)。

我们继续计算了实践中常使用的几种氧化矿和硫化矿捕收剂的极化率、静电势和前线轨道,如表7所示。可以看出,硫化矿捕收剂的S原子极化率基本在20 au以上,远高于氧化矿捕收剂中的O原子(约为5.5 au),说明S原子外层电子极容易变形,与硫化矿中金属离子形成共价键,而O原子外层电子难以变形,与氧化矿中金属离子作用时将以电价配位为主。从静电势上也可以看出,O原子静电势明显低于S原子(前者负值更大),说明O原子吸引亲电试剂进攻的能力越强,与亲电试剂静电作用强。氧化矿捕收剂的

HOMO轨道能量明显低于硫化矿捕收剂,但两种捕收剂的LUMO轨道能量无明显差异。

进一步分析不同捕收剂之间的差异可以发现,硫化矿捕收剂中Z-200中S原子的极化率最大,氧化矿捕收剂中苯甲砷酸中和苯乙烯磷酸中O原子的极化率也明显比油酸、羟肟酸和磺酸中O更大。这些结果表明Z-200中的S最软,因此将与黄铜矿中Cu¹⁺的共价作用最强,而含有As和P的氧化矿捕收剂在与氧化矿作用时,除主要以电价配位为主外,共价作用的贡献要比含有S和C的捕收剂要强。

4 空间结构匹配原则

首先来看一下金属离子被不同数量的配体配位后,它与药剂分子的作用情况,这里以Cu²⁺与Z-200的作用为例^[12],结果见图15。

从图15(a)、(b)可见,Z-200能够和自由铜离子(Cu²⁺)、一配位的铜离子(Cu²⁺-S⁻)发生较强的作用,作用键长都为2.17 Å,吸附能分别为-133.13、-147.39 kJ/mol。吸附能结果表明铜离子与硫配体作用后,促进了铜离子与Z-200分子中双键硫的作用。这一结果符合软硬酸碱理论,硫配体的作用使得铜离子变软,更容易和软碱作用。但当铜离子和两个硫配体作用后,Z-200分子与铜离子的作用变弱,键长达到2.48 Å,作用能也只有-23.17 kJ/mol,如图15(c)所示。这是因为此时空间位阻开始起作用,阻碍了Z-200分子与铜离子的作用。更为明显的是铜离子与三个硫配体作用后,形成平面三角形结构,此时Z-200完全不能与铜离子作用,如图15(d)所示,铜硫距离达到9.37 Å。

表7 常见硫化矿和氧化矿药剂的原子极化率、静电势和前线轨道能量

Table 7 Atomic polarizability, electrostatic potential and frontier orbital energy of common sulfide and oxide reagents

键合原子	捕收剂	原子极化率/au	静电势/(min·eV ⁻¹)	HOMO/eV	LUMO/eV
S	甲基黄药	20.137	-1.229	-6.32	-1.62
	乙基黄药	20.213	-1.225	-6.30	-1.58
	正丙基黄药	20.224	-1.241	-6.28	-1.56
	正丁基黄药	20.23	-1.250	-6.27	-1.54
	正戊基黄药	20.234	-1.251	-6.26	-1.54
	丁基黑药	20.209	-1.239	-6.63	-0.16
	苯胺黑药	19.985	-1.141	-6.71	-0.79
	环己胺黑药	20.262	-1.251	-6.71	-1.14
	3418A	20.293	-1.123	-6.32	-0.77
	乙硫氮	20.087	-1.098	-5.80	-0.99
	Z-200	20.712	-1.735	-5.60	-0.22
O	油酸	5.322	-1.479	-6.68	-0.03
	苯甲砷酸	5.734	-1.870	-7.40	-1.29
	苯乙烯磷酸	5.566	-1.904	-7.55	-0.76
	水杨羟肟酸	5.312	-1.612	-6.50	-1.48
	十六烷基磺酸	5.312	-1.398	-8.10	0.03

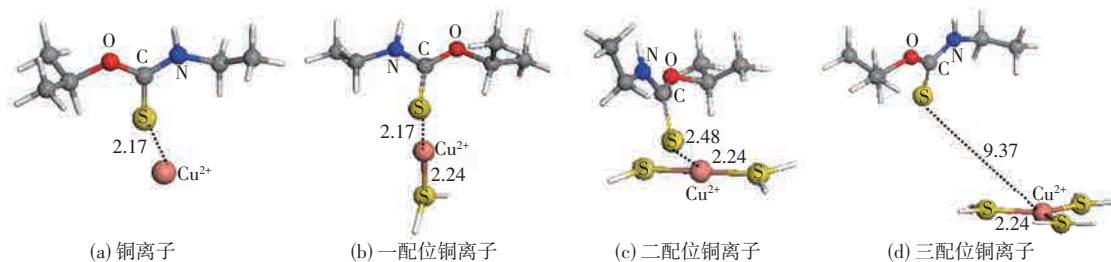


图15 Z-200分子与不同配位数的铜离子作用构型

Fig. 15 Configurations of Z-200 molecule interacting with copper ions with different coordination numbers

以上可以看出,金属离子的空间结构对药剂分子的吸附产生了重要的影响,甚至在空间位阻足够大的情况下,药剂分子不能发生吸附。矿物表面的结构可以大致分为如图16所示的两类:一是平面型,以方铅

矿为代表,表面原子都位于同一平面,如图16(a)所示;另一类是非平面型,以闪锌矿和黄铁矿为代表,表面原子不在同一平面,表面原子呈凹凸性结构,如图16(b)所示。

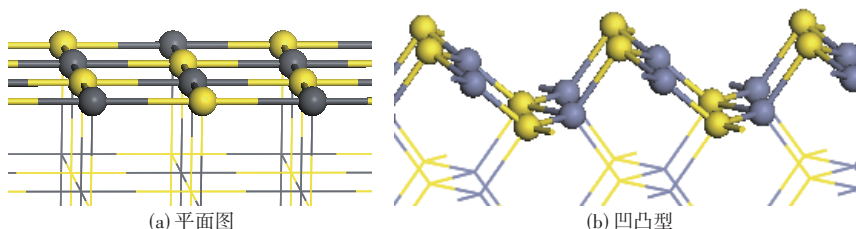


图16 矿物表面空间结构类型

Fig. 16 Types of mineral surface spatial structure

从这两种结构来看,平面型的表面不会出现空间位阻作用,药剂在表面的吸附主要取决于药剂分子与表面原子之间的相互作用;而凹凸型表面则存在空间位阻作用,药剂在表面的吸附与其分子空间结构有密切关系。下面以具有凹凸型表面的黄铁矿表面为例来研究捕收剂分子结构对矿物表面结构的关系。

图17是Z-200分子与黄铁矿表面作用的密度泛函理论计算结果。从图17可见,黄铁矿表面铁原子与Z-200分子的双键硫原子作用非常弱,吸附距离达到2.57 Å,吸附能也仅为-30 kJ/mol,相当于氢键

的能量。

从配位化学来分析,黄铁矿表面的铁为五配位,而二价铁和硫配体的最大配位数为6,黄铁矿表面的铁原子有足够空间和Z-200的硫原子发生作用,如图18(a)所示。但是如果从黄铁矿表面结构来分析,就会发现黄铁矿表面特殊的结构具有明显的空间位阻,如图18(b)所示。从图18(b)可以看出,Z-200分子中的硫原子与黄铁矿表面铁原子距离为2.57 Å的时候,Z-200分子的烃基氢原子已经和黄铁矿表面硫原子发生接触,Z-200分子已经不可能再靠近黄铁矿表面。换一种形象的说法,黄铁矿表面高位的硫原子把Z-200分子架在空中,Z-200的双键硫原子无法和黄铁矿表面铁原子发生作用。从距离上分析,Z-200分子中的氢原子与黄铁矿表面的硫原子距离分别为2.88 Å和2.75 Å,比它们的范德华半径之和2.97 Å还要小,已经有排斥作用。根据以上的分析可知,捕收剂分子“平躺”吸附在矿物表面容易产生空间位阻作用。

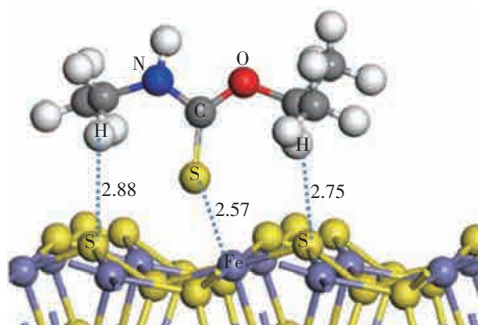


图17 Z-200分子与黄铁矿表面作用密度泛函理论计算结果

Fig. 17 Density functional theory calculation results of interaction between Z-200 molecule and pyrite surface

下面讨论捕收剂分子垂直吸附在黄铁矿表面的情况。图19(a)是乙基黄药分子在黄铁矿表面的吸附构型,由图19可见,乙基黄药分子中的两个硫原子分别与黄铁矿表面的两个铁原子作用,键长分别为

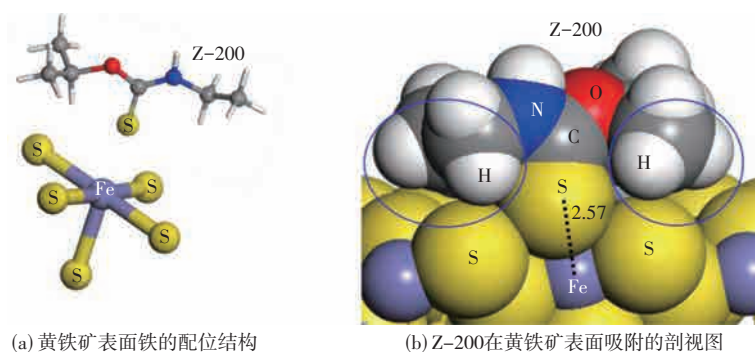


图 18 Z-200 分子与黄铁矿表面作用的空间位阻示意图

Fig. 18 Schematic diagram of the steric hindrance of the interaction of Z-200 molecules with pyrite surfaces

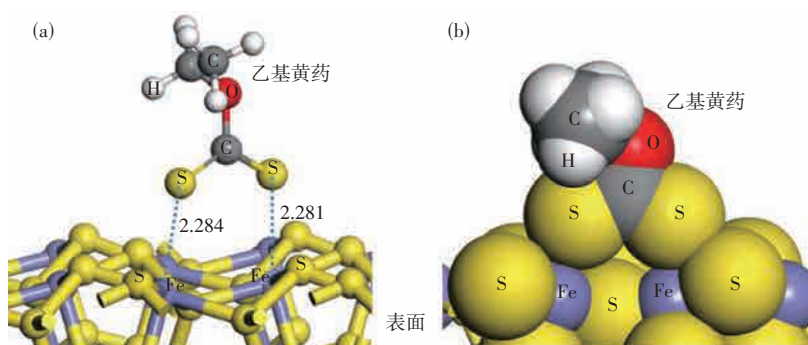


图 19 乙基黄药分子在黄铁矿表面的吸附构型

Fig. 19 Adsorption configuration of ethyl xanthate molecule on pyrite surface

2.284 Å 和 2.281 Å, 吸附能为 -233.35 kJ/mol, 成键作用非常强。从图 19(b) 来看, 由于黄药分子是竖立吸附构型, 烃基与表面原子不存在空间位阻作用。因此捕收剂分子在矿物表面垂直吸附不容易产生空间位阻作用。根据捕收剂的吸附构型与空间位阻的关系, 可以对捕收剂的分子空间结构进行设计和改造, 提高捕收剂分子的选择性。

下面再以闪锌矿表面空间结构对黄药吸附的影响为例进行介绍^[13]。图 20 是闪锌矿形成(110)面的示意图。从图 20(a) 可见, 在晶体内部锌原子位于四个硫原子组成的四面体的中心。当一个 Zn—S 键断裂后, 形成如图 20(b) 所示的三配位表面结构, 此时锌原子和三个硫原子不在一个平面, 为锥形结构。经过表面弛豫重构后, 锌原子位置下移, 位于三个硫原子形成的三角形平面上, 如图 20(c) 所示。

黄药离子结构为 R-OCSS^- , 与矿物表面锌离子作用的键合原子为硫原子, 如图 21(a) 所示。闪锌矿表面与黄药分子作用的空间位阻问题可以转换为如下空间几何问题: 一个小球 M(锌离子) 和三个半径为 1.80 Å 的大球(硫原子) 相交组成如图 21(b) 所示, 小球和大球的距离为 2.297 Å, 且四个球心位于同一平面; 在该结构上方放置一个半径为 1.80 Å 的大球 S(黄

药分子中的硫原子), 求图 21(c) 所示的大球 S 和小球 M 的最短距离 d 的值。

根据图 21 可知, $\text{MS}_1 = 2.297 \text{ Å}$, $\text{S}_1\text{S} = 3.60 \text{ Å}$, 且 ΔSMS_1 为直角三角形, 由勾股定理可求得 d :

$$d = \text{SM} = \sqrt{\text{SS}_1^2 - \text{MS}_1^2} = \sqrt{3.60^2 - 2.297^2} = 2.77 (\text{Å})$$

计算结果表明, 黄药的硫原子和闪锌矿表面的锌原子最小距离为 2.77 Å, 超过了锌原子和硫原子的半径之和 2.53 Å。另外从图 21(b) 也可看出, 黄药分子中的硫原子不能和闪锌矿表面锌原子发生直接接触。因此黄药与平面三角形结构的闪锌矿表面作用存在空间位阻效应, 黄药不能吸附在闪锌矿表面。如果黄药中的硫原子想要与闪锌矿表面锌原子发生化学作用, 则锌原子的位置必须要向上移动一段距离, 才能消除三个硫原子的空间位阻作用, 如图 22 所示。

前面的计算结果表明, 在平面三角形结构下, 闪锌矿表面锌原子和黄药硫原子之间的最小距离为 2.77 Å, 而 Zn^{2+} 和 S^{2-} 的半径之和为 2.54 Å, 因此锌原子至少需要向上移动 0.23 Å 的距离才能和黄药的硫原子接触。我们把锌原子位置变化所需要的能量定义为闪锌矿表面与黄药分子作用的空间位阻势垒 ΔE_a 。根据密度泛函理论计算, 表面锌原子向上移动 0.23 Å 的势垒 ΔE_a 为 5.40 kJ/mol, 该能量属于

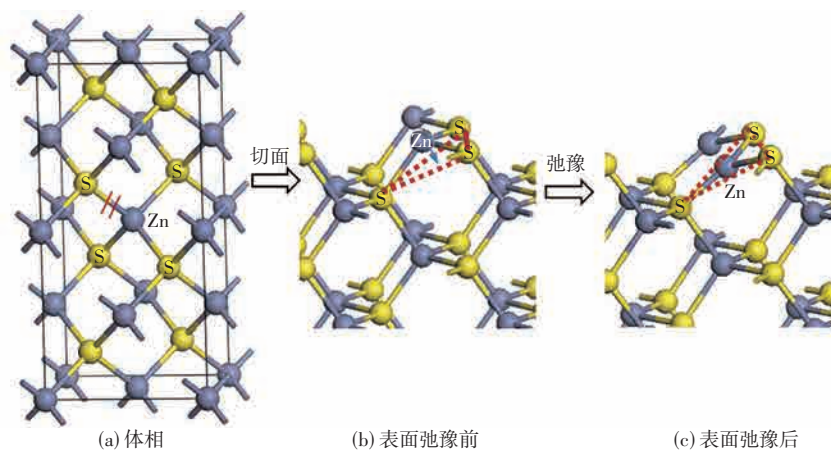


图20 闪锌矿体表面结构形成示意图

Fig. 20 Schematic diagram of surface structure formation of sphalerite ore body

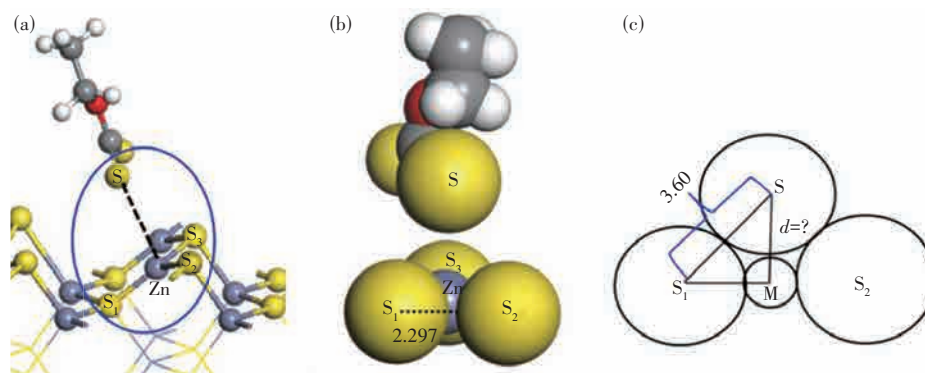


图21 黄药在闪锌矿表面作用构型(a), 空间结构(b)以及几何示意图(c)

Fig. 21 Configuration (a), spatial structure (b) and geometric diagram (c) of xanthate acting on sphalerite surface

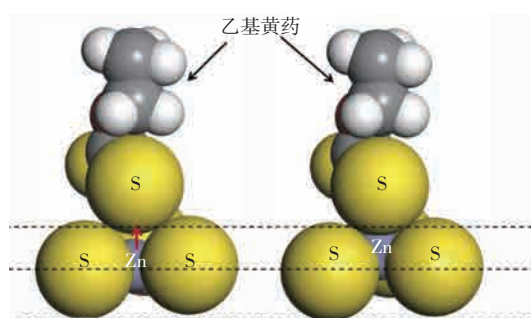


图22 闪锌矿表面平面三角形结构与黄药分子作用空间位阻势垒

Fig. 22 The steric hindrance barrier between the planar triangular structure of sphalerite surface and xanthate molecules

范德华力作用范围。一个 $-\text{CH}_2-$ 的疏水色散能为 2.92 kJ/mol , 丁基黄药比乙基黄药多两个 $-\text{CH}_2-$, 增加 5.84 kJ/mol 的色散能, 正好足够克服空间位阻势垒。因此理论上丁基黄药可以和闪锌矿表面作用。乙基黄药和丁基黄药分别和闪锌矿表面作用的密度

泛函理论计算结果如图23所示。

从图23(a)可见, 乙基黄药的两个硫原子和闪锌矿表面的两个锌原子作用距离分别为 $3.08 \text{ \AA}$ 和 $2.90 \text{ \AA}$, 远远超出了它们的有效作用距离 $2.53 \text{ \AA}$; 同时闪锌矿表面锌原子和配位的三个硫原子仍处于同一平面, 即空间位阻作用阻碍了黄药的作用。而丁基黄药的两个硫原子和锌原子的距离分别为 $2.51 \text{ \AA}$ 和 $2.42 \text{ \AA}$, 小于锌原子和硫原子的半径之和 $2.53 \text{ \AA}$, 表明丁基黄药与闪锌矿表面锌原子发生了化学作用。另外, 从图23(b)可以发现闪锌矿表面的锌原子离开了三个硫原子平面, 消除了空间位阻的影响。

铜活化闪锌矿的机理一般认为是铜离子代替闪锌矿表面锌原子, 在闪锌矿表面形成吸附活性点, 如图24(a)所示。和锌原子相似, 闪锌矿表面铜原子和三个配位的硫原子形成平面三角形结构, 说明铜活化并没有改变闪锌矿表面结构, 闪锌矿表面仍然存在空间位阻作用。图24(b)是乙基黄药分子与闪锌矿表面活化的铜原子作用DFT计算结果。对比图24(a)可以

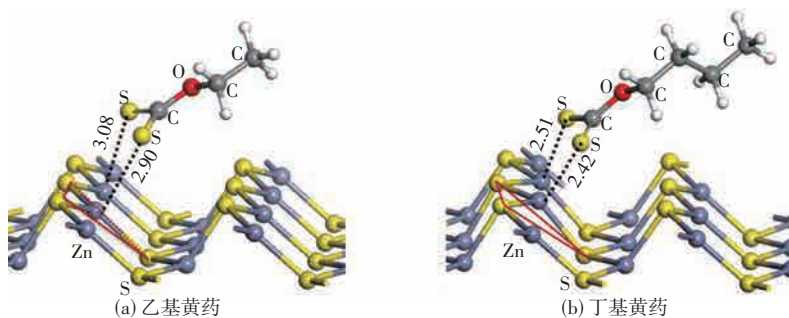


图 23 不同碳链长度的黄药在闪锌矿表面吸附的密度泛函计算结果

Fig. 23 Density functional calculation results of xanthate adsorption on sphalerite surface with different carbon chain length

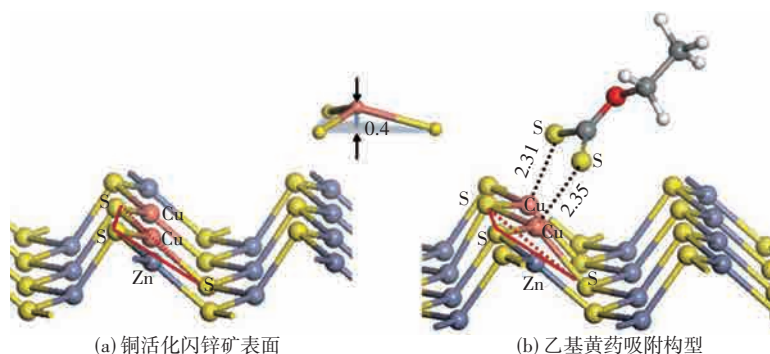


图 24 铜活化闪锌矿表面及其与乙基黄药作用的密度泛函理论计算结果

Fig. 24 Density functional theory calculation results of copper-activated sphalerite surface and its interaction with ethyl xanthate

看出,同样是乙基黄药,铜活化前乙基黄药分子中的键合原子硫与闪锌矿表面锌原子距离分别为 2.90 Å 和 3.08 Å,基本不作用;而铜活化后乙基黄药的硫原子与闪锌矿表面铜原子的距离分别缩短到 2.31 Å 和 2.35 Å,发生了成键作用。

从图 24(b) 中铜原子的位置可以看出,乙基黄药作用后,铜原子和三个配位硫原子已经不在一个平面,铜原子位于平面三角形的上方 0.4 Å 处。我们采用密度泛函理论计算了铜原子和锌原子分别离开三角形平面 0.4 Å 距离处的势垒,结果铜原子的空间位阻势垒为 16.90 kJ/mol,锌原子为 22.17 kJ/mol,说明闪锌矿铜活化降低了空间位阻势垒,有利于黄药的吸附。

5 结论与展望

本文从三个方面阐述了浮选药剂与矿物之间的作用原理,包括:轨道匹配作用原理、配位作用原理、空间匹配作用原理,并研究了氧化矿与硫化矿体系中浮选药剂作用的差异,获得了以下结论:

1) 轨道对称性匹配原理可以解释药剂的选择性作用,如黑药对方铅矿和黄铁矿之间的选择性捕收作用差异,以及 CN^- 对黄铁矿的选择性抑制作用。轨道

对称性匹配原理的应用较为复杂,有时需要辅助更多方面的分析,如轨道能量差异等。

2) 原子极化率、静电势可以很好地表达氧化矿与硫化矿捕收剂之间的差异。作为键合原子时, S、P、As 原子的极化率远高于 N 和 O 原子, O 的静电势也明显更负,因而硫化矿捕收剂与硫化矿的作用以共价配位为主,氧化矿捕收剂与氧化矿作用以电价配位作用为主。

3) 药剂分子与矿物表面间形成的 d-p 反馈 π 键在浮选药剂与硫化矿的作用中极为重要。这要求金属离子有 π 电子对,浮选药剂有空 π 轨道。对金属离子的 d 电子结构分析非常有助于药剂与矿物间的作用,不同配位场,包括强场和弱场、配体类别和数量差异等,都要进行考虑,因为这些因素决定了 d 轨道中 π 电子对的数量和分布。

4) 空间匹配原理是药剂与矿物之间能否发生有效接触的一个重要因素。空间位阻的存在可能决定了药剂是否能对矿物产生有效捕收或抑制,如 Z-200 对黄铜矿和黄铁矿共存时对黄铜矿的选择性捕收作用。但一些情况下也要考虑金属离子与浮选药剂的电子相互作用,如铜活化后的闪锌矿可以直接用黄药浮选,就是因为铜离子与锌离子的 d 电子性质差异。

参考文献

- [1] CHEN J H. The interaction of flotation reagents with metal ions in mineral surfaces: a perspective from coordination chemistry[J]. Minerals Engineering, 2021, 171: 107067. DOI: 10.1016/j.mineng. 2021. 107067.
- [2] В И Рябой, 王淀佐. 浮选药剂在矿物上形成配位键表面化合物过程的化学吸附(浮选药剂作用机理的一个假说)[J]. 国外金属矿选矿, 1982(4): 33-35.
Рябой В И, WANG Dianzuo. Chemisorption of flotation reagents on minerals in the process of forming coordinate bond surface compounds (a hypothesis of flotation reagent action mechanism) [J]. Metallic Ore Dressing Abroad, 1982(4): 33-35.
- [3] FUKUI K, YONEZAWA T, SHINGU H. A molecular orbital theory of reactivity in aromatic hydrocarbons[J]. Journal of Chemical Physics, 1952, 20: 722-725.
- [4] 汤定华, 杨频. 前线分子轨道与化学反应性[J]. 山西大学学报(自然科学版), 1978(1): 26-46.
TANG Dinghua, YANG Pin. Frontier molecular orbitals and chemical reactivity[J]. Journal of Shanxi University (Natural Science Edition), 1978(1): 26-46.
- [5] 胡为柏. 浮选[J]. 北京: 冶金工业出版社, 1989.
HU Weibai. Flotation[J]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1989.
- [6] GOH S W, BUCKLEY A N, LAMB R N, et al. The oxidation states of copper and iron in mineral sulfides, and the oxides formed on initial exposure of chalcopyrite and bornite to air[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2006, 70(9): 2210-2228.
- [7] BUCKLEY A N, WOODS R. X-ray photoelectron spectroscopic investigation of the tarnishing of bornite[J]. Australian Journal of Chemistry, 1983, 36(9), 1793-1804.
- [8] VAN DER LAAN G, PATTRICK R A D, CHARNOCK J M, et al. Cu L_{2,3} X-ray absorption and the electronic structure of nonstoichiometric Cu₅FeS₄ [J]. Physical Review B Condensed Matter, 2002, 66: 045104. DOI: 10.1103/PhysRevB. 66. 045104.
- [9] 陈与德. 络合物稳定常数德计算[J]. 高等学校化学学报, 1980, 1(1): 9-16.
CHEN Yude. Calculation of stability constant of complex[J]. Chemical Research in Chinese Universities, 1980, 1(1): 9-16.
- [10] 陈与德. 络合物稳定常数的归纳和分析[J]. 复旦学报(自然科学版), 1977(4): 50-62.
CHEN Yude. Induction and analysis of stability constants of complex[J]. Journal of Fudan University (Natural Science), 1977(4): 50-62.
- [11] RAO S R, FINCH J A. Base metal oxide flotation using long chain xanthates[J]. International Journal of Mineral Processing, 2003, 69(1/2/3/4): 251-258.
- [12] CHEN J H, WANG J M, LI Y Q, et al. Effects of surface spatial structures and electronic properties of chalcopyrite and pyrite on Z-200 selectivity[J]. Minerals Engineering, 2021, 163: 106803.
- [13] CHE Y, LIU X M, CHEN J H. Steric hindrance effect on adsorption of xanthate on sphalerite surface: a DFT study[J]. Minerals Engineering, 2021, 165: 106834. DOI: 10.1016/j.mineng. 2021. 106834.

(本文编辑 刘水红)