

[文章编号] 1004- 0609(2000) 03- 0426- 04

电化学调控浮选能带模型及应用(II)^①

——黄药与硫化矿物作用的能带模型

陈建华¹, 冯其明², 卢毅屏²

(1. 广西大学 资源与环境学院, 南宁 530004; 2. 中南工业大学 矿物工程系, 长沙 410083)

[摘 要] 用能带模型研究了黄药与硫化矿物的作用机理, 说明了硫化矿物表面捕收剂膜的稳定性与半导体能带结构的关系, 并推导出黄铁矿 Barsky 关系式。对矿物表面双黄药解吸作用的研究, 表明矿物表面双黄药的解吸主要受控于矿物电子能级, 而半导体矿物边缘能级和费米能级影响矿物表面双黄药的稳定性, 改变硫化矿物的费米能级或边缘能级可以实现双黄药的解吸。根据电化学浮选抑制的能带模型, 可开发出高效硫化矿有机抑制剂。

[关键词] 能带模型; 硫化矿物; 双黄药; 电化学浮选

[中图分类号] TD923

[文献标识码] A

硫化矿物浮选过程基本上是电化学过程。电子传递是电化学过程的实质, 在微观领域中, 电子的传递受控于电子能级和空能级的能量^[1]。固液界面电子在不同能级之间的传递是按照能级波动原理进行的, 即电子能级预先波动到能量相近的空能级附近, 电子才发生传递。下面我们运用浮选能带模型^[2]讨论黄药与硫化矿物半导体作用的电子传递过程以及双黄药解吸的能带模型。

1 黄药与硫化矿物作用的能带模型

黄药是硫化矿浮选中使用最广泛和最成功的捕收剂, 关于它与硫化矿物的作用机理研究也最多^[3]。研究表明黄药在不同硫化矿物表面形成不同的产物, 如在方铅矿表面为黄原酸铅, 在黄铜矿和黄铁矿等表面为双黄药。矿物表面阳极过程为黄药失去电子被氧化, 阴极过程为液相中的氧得到电子被还原:

阳极过程



阴极过程



这两个过程是通过矿物联系起来的, 黄药向矿物传递电子, 电子在矿物内部传递, 氧在矿物表面得到电子被还原。这种模型决定了黄药在矿物表面

的产物形式, 如果黄药的电子能够向矿物传递, 那么黄药就会失去电子被氧化为双黄药, 如不能失去电子就不可能在矿物表面形成双黄药。由能级波动理论可知, 电子能否在黄药和硫化矿物之间传递, 取决于电子在黄药上的能级和硫化矿物空能级的能量。图 1 为黄药与硫化矿能带简图。

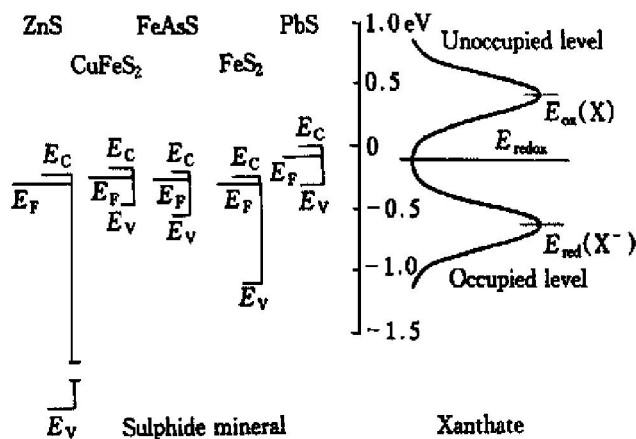


图 1 黄药与硫化矿物作用的能带简图

Fig. 1 Energy band model of xanthate and sulphide mineral

(pH 6.86; Buthel xanthate concentration $2.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

E_v —Valence band; E_c —Conduction band;

E_f —Fermi level; E_{redox} —Fermi level of xanthate;

$E_{\text{red}}(X^-)$ —Reduction level of xanthate;

$E_{\text{ox}}(X)$ —Oxidation level of xanthate

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59774011)

[收稿日期] 1999- 08- 25; [修订日期] 1999- 12- 10

[作者简介] 陈建华(1970-), 男, 博士。

由图 1 可见黄药的费米能级比黄铜矿、黄铁矿、毒砂和闪锌矿的费米能级都高, 当黄药与矿物接触后, 电子将由费米能级高的地方向费米能级低的地方传递, 所以黄药在这 4 种矿物表面都会形成双黄药。对于方铅矿, 由于其费米能级低于黄药费米能级, 黄药电子不能向方铅矿传递, 因此方铅矿表面就不会有双黄药出现, 同时由于黄药在方铅矿表面只有离子形式存在, 因此方铅矿表面的产物只有可能是黄原酸铅而不是双黄药。

2 硫化矿物能带结构对捕收剂膜稳定性的影响

2.1 矿物能带结构与捕收剂吸附量的关系

硫化矿物抑制与捕收剂膜稳定性和矿物解吸程度有关, 矿物表面捕收剂膜可以看做是矿物表面的一部分, 矿物表面电子状态(电子能级和电子密度)直接影响捕收剂膜的稳定性。下面从矿物电子能级的角度研究矿物表面捕收剂膜的稳定性与可浮性的关系。黄药在硫化矿物表面的吸附量 Γ 与矿物表面层中电子密度与空穴密度的比值有关, 其经验公式为^[4]

$$\Gamma = a \exp\left(-b \frac{n_s}{p_s}\right) c^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

式中 a , b , n 为与矿物种类有关的常数, c 为黄药浓度, n_s/p_s 为矿物表面层中电子密度与空穴密度的比值。当黄药浓度固定后, 矿物表面黄药的吸附量就取决于矿物表面电子与空穴密度的比值, 式(3)可改写为

$$\ln \Gamma = -b \frac{n_s}{p_s} + m \quad (4)$$

式中 m 和 b 均为与矿物种类有关的常数。

矿物表面的电子密度和空穴密度由矿物表面能带弯曲程度决定:

$$n_s = n_b \exp\left[-(E_{cs} - E_C)/kT\right] \quad (5)$$

$$p_s = p_b \exp\left[-(E_V - E_{vs})/kT\right] \quad (6)$$

式中 n_b 和 p_b 分别是半导体体内的电子密度和空穴密度, E_{cs} 和 E_{vs} 为矿物导带和价带的边缘能级, E_C 和 E_V 为矿物导带和价带能级, k 为波尔兹曼常数, T 为绝对温度。将式(5)和式(6)代入式(4)就可得黄药在硫化矿物表面吸附量与矿物电子能带的关系:

$$\ln \Gamma = -b \frac{n_b \exp\left[-(E_{cs} - E_C)/kT\right]}{p_b \exp\left[-(E_V - E_{vs})/kT\right]} + m \quad (7)$$

由式(7)可见矿物电子能带结构的变化将导致

矿物表面黄药吸附量的变化, 因此通过加温、光照和加化学药剂等方法来改变矿物的电子能带结构, 可以强化或减弱矿物的可浮性^[5~7]。

2.2 浮选临界 pH 的确定

黄铁矿的费米能级与 pH 的关系为

$$E_F = -0.7 + 0.049 \text{ pH} \quad (8)$$

将 H^+ 浓度换算为 OH^- 浓度, 则

$$E_F = 0.01 + 0.049 \lg[OH^-] \quad (9)$$

乙黄药的费米能级和浓度的关系为

$$E_{\text{redox}} = 0.06 + 0.059 \lg[X^-] \quad (10)$$

当黄铁矿费米能级高于黄药费米能级时, 黄铁矿导带电子将向黄药空能级(双黄药)传递, 黄铁矿表面双黄药将被还原。在此令 $E_F = E_{\text{redox}}$, 则可得

$$\lg[X^-] - 0.83 \lg[OH^-] = -0.85 \quad (11)$$

$$\frac{[X^-]}{[OH^-]^{0.83}} = 0.14 \quad (12)$$

式(12)就是著名的 Barsky 关系式, 其中 $[OH^-]$ 上的指数 0.83 和实际测定值 0.80 接近^[3], 证实了浮选能带模型的准确性。

3 双黄药的电化学解吸机理

黄药在矿物表面形成双黄药是电化学过程, 它在矿物表面的吸附是电化学吸附, 因此矿物表面双黄药膜的解吸有可能只取决于矿物电子能级。

矿物电子能带结构的变化会影响黄药的吸附量, 而矿物能带结构取决于矿物费米能级和边缘能级, 为了便于说明问题, 我们进行了两组试验, 一是固定边缘能级改变费米能级, 二是固定费米能级改变边缘能级。

3.1 矿物费米能级与双黄药解吸的关系

双黄药在矿物上的吸附会影响矿物界面微分电容, 因此考察矿物电极上微分电容的变化, 可以很方便地研究矿物电极上双黄药吸附量的变化。首先在黄药溶液中将黄铜矿电极控制在 0.2 V 条件下极化 5 min, 使其表面形成双黄药膜, 然后测定黄铜矿费米能级的变化与界面微分电容的关系, 结果见图 2。

由图 2 可见黄铜矿的费米能级在高于黄药费米能级(-0.12 eV)后, 黄铜矿界面微分电容开始升高, 这表明黄铜矿表面双黄药吸附量开始降低。

图 3 是将黄铜矿费米能级固定在黄药还原费米能级以下, 当矿物表面形成双黄药膜后, 再加入对黄铜矿具有较强抑制作用的巯基乙酸时, 对黄铜矿电极进行测试的结果。由图可见黄铜矿的界面微分

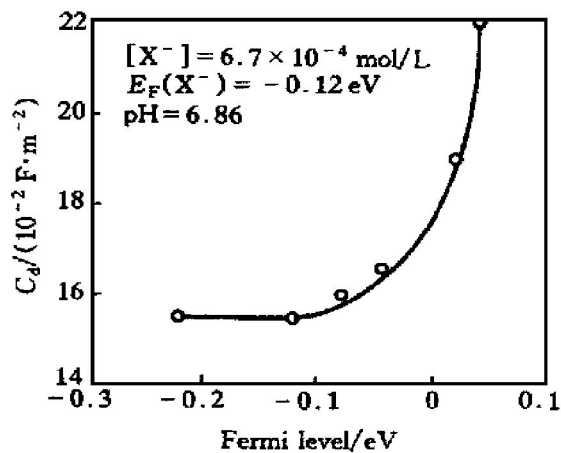


图2 黄铜矿费米能级和界面微分电容的关系

Fig. 2 Correlation of Fermi level of chalcopyrite with differential capacity at interface of chalcopyrite

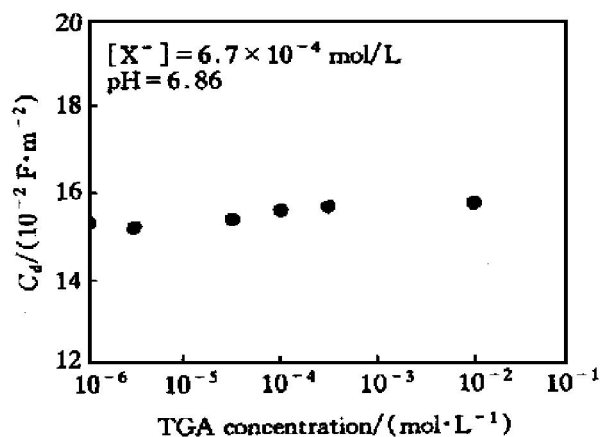


图3 黄铜矿电极在恒定费米能级界面微分电容与巯基乙酸浓度的关系

Fig. 3 Correlation of differential capacity of interface with thioglycolic acid (TGA) concentration when Fermi level of chalcopyrite is fixed at -0.13 eV

电容基本不变,这意味着矿物表面药剂吸附量基本保持不变。实验结果表明巯基乙酸既不影响黄铜矿的微分电容也不影响黄铜矿的边缘能级,因此可以认为在有巯基乙酸存在时黄铜矿界面微分电容的变化直接反应了双黄药吸附量的变化,不变的界面微分电容意味着黄铜矿表面双黄药没有解吸。

以上试验结果说明在黄铜矿的费米能级和边缘能级不变的条件下,巯基乙酸在较高的浓度下(在浮选中,巯基乙酸达到 $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 就已经抑制黄铜矿^[9])不影响双黄药的吸附量。

如果不控制黄铜矿的费米能级,那么随着巯基乙酸浓度的升高,黄铜矿界面微分电容升高,黄铜矿表面双黄药吸附量降低,黄铜矿的费米能级和微分电容的关系与图2一致。

由于巯基($-\text{SH}$)的电负性(2.6)比双黄药亲固基团的电负性(2.9)小^[8],按照化学吸附原理,巯基乙酸与黄铜矿的作用要比双黄药强,但实际情况是,如果黄铜矿电子能级不变,巯基乙酸虽然可以在黄铜矿表面吸附但是却不能将双黄药解吸,如果黄铜矿的费米能级升高,巯基乙酸在吸附于黄铜矿表面的同时将解吸双黄药。

3.2 矿物边缘能级与双黄药解吸的关系

考察了6种药剂对黄铜矿边缘能级的影响及其与矿物表面双黄药吸附量的关系(表1)。由表1可见当黄铜矿边缘能级降低,矿物表面双黄药吸附量减少;黄铜矿边缘能级不变,其表面双黄药吸附量也基本不变。

表1 黄铜矿表面双黄药吸附量与边缘能级的关系

Table 1 Correlation of adsorbing concentration of dixanthogen with edge energy level of chalcopyrite

Condition	Energy level of chalcopyrite		Adsorbing concentration of dixanthogen / ($\text{mol} \cdot \text{mg}^{-1}$)
	Fermi level / eV	Edge level of conduction band / eV	
Absence of reagents	-0.210	-0.199	0.41×10^{-6}
Pyrogalllic acid	-0.205	-0.240	0.23×10^{-6}
<i>p</i> -amine phenol	-0.205	-0.263	0.17×10^{-6}
Ascorbic acid	-0.208	-0.202	0.40×10^{-6}
Glycine	-0.206	-0.197	0.40×10^{-6}
Sodium citrate	-0.205	-0.195	0.41×10^{-6}
Sodium humate	-0.212	-0.195	0.40×10^{-6}

由以上研究可知,双黄药的解吸主要受控于矿物电子能级,而不是溶液的还原电位。利用这一原理可以很容易解释为什么黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿和毒砂等硫化矿物表面的双黄药会在不同的电位下解吸。利用改变硫化矿物的电子能级可以实现双黄药的解吸这一特点,可以开发出高效的硫化矿物抑制剂。

4 结论

1) 硫化矿物具有良好的半导体性质,当黄药费米能级高于硫化矿的费米能级时,黄药向矿物传递电子,被氧化为双黄药;当黄药费米能级低于矿物费米能级时,黄药电子不能向矿物传递,黄药离子和矿物表面阳离子形成金属黄原酸盐。

2) 硫化矿物表面捕收剂膜的稳定性与硫化矿物电子能带结构有关,改变矿物电子能级可以实现

捕收剂膜的解吸。从能带模型理论上推导的黄铁矿 Barsky 关系式, 其理论指数和实测结果相近。

3) 硫化矿物表面双黄药的解吸主要受控于矿物电子能级, 改变硫化矿物的费米能级或边缘能级可以实现双黄药的解吸。

[REFERENCES]

- [1] Morrison S R. Electrochemistry of Semiconductor and Metal Oxide Film (半导体与金属氧化膜的电化学) [M]. WU Huī huang (吴辉煌) trans. Beijing: Science Technology Press, 1988: 92– 125.
- [2] CHEN Jian-hua (陈建华), FENG Qī-ming (冯其明) and LU Yī-ping (卢毅屏). 电化学调控浮选能带模型及应用 (I) —— 半导体能带理论及模型 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报), 2000, 10(2): 240– 244.
- [3] FENG Qī-ming (冯其明). Electrochemistry of Sulphide Mineral Flotation (硫化矿物浮选电化学) [M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1992: 69– 100.
- [4] LU Shou-ci (卢寿慈). Principle of Mineral Flotation (矿物浮选原理) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1988. 1– 45.
- [5] WANG Dian-zuo (王淀佐), GU Guo-hua (顾帼华) and LIU Ru-yi (刘如意). 方铅矿-石灰-乙硫氮体系电化学调控浮选 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报), 1998, 8(2): 322– 326.
- [6] Carta M, Ciccu R, Delfa G, et al. Improvement in electric separation and flotation by modification of energy levels in surface layers [A]. 10th International Mineral Processings Congress (IMPC), Vol. 1, (3rd paper) [C]. London, 1973. 1– 22.
- [7] Carta M, Ciccu R, Delfa C, et al. The influence of the surface energy structure of minerals on electric separation and flotation [A]. 6th International Mineral Processing Congress (IMPC) [C]. Prague, 1970. 47.
- [8] WANG Dian-zuo (王淀佐). Mineral Flotation and Reagent —— Principle and Application (矿物浮选和浮选剂 —— 理论与实践) [M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1986. 160.
- [9] CHEN Jian-hua (陈建华), FENG Qī-ming (冯其明) and LU Yī-ping (卢毅屏). 硫化矿物有机抑制剂结构与性能的研究 [J]. Nonferrous Metal (quarterly) (有色金属 (季刊)), 1998, 50(3): 60.

Energy band model of electrochemical flotation and its application(II)

——Energy band model of xanthate interacting with sulphide minerals

CHEN Jian-hua¹, FENG Qī-ming², LU Yī-ping²

(1. College of Resource and Environment,

Guangxi University, Nanning 530004, P. R. China;

2. Department of Mineral Engineering,

Central South University of Technology, Changsha 410083, P. R. China)

[Abstract] The interaction mechanism between xanthate and sulphide minerals was discussed by means of energy band model, and the correlation of stability of collector's coating with energy band structure of semiconductor was also illustrated, meanwhile the Barsky formula was deduced from theory. The correlation between desorption of dixanthogen on the mineral surface and energy level of mineral was researched. The results show that the desorption of dixanthogen on mineral surface is mainly controlled by electronic level of minerals; Fermi level and edge level can affect the stability of dixanthogen electrochemically adsorbing on the mineral surface. Based upon energy band model of electrochemical separation, new organic depressants can be developed.

[Key words] model of energy bands; sulphide minerals; dixanthogen; electrochemical flotation

(编辑 吴家泉)