

[文章编号] 1004- 0609(2000) 04- 0529- 05

# 电化学调控浮选能带模型及应用( III)<sup>①</sup> ——有机抑制剂对硫化矿物能带结构的影响

陈建华<sup>1</sup>, 冯其明<sup>2</sup>, 卢毅屏<sup>2</sup>

(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]** 用能带理论分析了电化学调控浮选模型, 提出了采用有机抑制剂来改变矿物电子能级、实现硫化矿的浮选分离。研究了有机抑制剂对矿物抑制的两种电化学机理: 一是有机抑制剂增加了矿物费米能级, 矿物电子向黄药的空能级传递, 双黄药被还原; 二是有机抑制剂降低了矿物边缘能级, 从而导致矿物表面电子密度增大, 黄药空能级被电子占据, 双黄药被还原。开发了 5 种电化学浮选分离新型有机抑制剂, 实现了 8 种人工混合精矿和 3 种矿石的浮选分离。

**[关键词]** 有机抑制剂; 电化学调控浮选分离; 能带结构; 硫化矿物

**[中图分类号]** TD923

**[文献标识码]** A

在电化学浮选分离中, 常采用外控电位和调整矿浆电位的方法来实现硫化矿分离<sup>[1, 2]</sup>。从半导体电化学研究中可知, 采用外控电位进行浮选实际上是对矿物颗粒进行极化, 而矿物边缘能级保持不变<sup>[3]</sup>。其优点是电位控制范围宽、稳定、准确, 缺点是要求矿粒和电极充分接触、电位在矿浆中分布不均匀、电极设计困难、生产中还未能解决设备问题。采用化学试剂调整矿浆电位的方法, 一方面改变了矿物的费米能级, 另一方面也改变了矿物的边缘能级, 因此对硫化矿物能带结构影响较大, 效果比外控电位好。其优点是电位在矿浆中均匀, 缺点是矿浆不稳定、调整电位范围窄、药剂消耗大, 尤其是调负电位进行矿物分离时, 因为浮选搅拌充气的作用, 使得浮选过程中矿浆电位不断升高, 不能保证稳定的负电位。用以上两种方法在生产中实现电化学浮选分离还有较大的困难。

根据能带理论可知, 改变矿物的能带结构能实现矿物表面捕收剂膜的解吸<sup>[4~10]</sup>, 结合浮选药剂分子设计理论和能带理论, 本文提出了采用有机抑制剂实现硫化矿电化学调控浮选分离。

## 1 实验原理

黄药与硫化矿物表面的作用是一电化学过程, 以往的研究表明矿物表面黄药膜的解吸主要受控于

矿物电子能级, 也就是说在硫化矿浮选中电化学因素占的比重比化学因素大一些。而有机抑制剂分子设计则重点考虑分子结构, 忽略了电化学因素的影响。采用有机抑制剂进行电化学调控浮选分离的技术, 在保证抑制剂分子结构满足亲水的条件下, 改变有机抑制剂分子结构或筛选出具有特定结构的有机抑制剂, 使其具有一定的电化学活性, 能在吸附于矿物表面的同时, 改变矿物表面的边缘能级或矿物的费米能级, 以实现矿物表面捕收剂膜的解吸, 增大矿物表面亲水性, 达到对硫化矿物的抑制作用。其技术路线为:

选用具有电化学活性的有机抑制剂 $\rightarrow$ 改变矿物能带结构(费米能级或边缘能级) $\rightarrow$ 解吸硫化矿物表面捕收剂或降低其吸附稳定性 $\rightarrow$ 使矿物由疏水变为亲水。

这一技术的主要优点, 一是由于有机抑制剂具有亲水性, 不需要额外的能量或添加其它组分来使矿物表面亲水; 二是有机抑制剂在吸附于矿物表面的同时改变矿物能带结构, 解吸矿物表面疏水的捕收剂膜, 一方面增大了矿物表面的亲水性, 另一方面又为后续吸附的抑制剂提供了活性点。因此可以预期硫化矿物有机抑制剂的用量应该很小。根据上述理论, 实验中对 9 种不同结构的有机抑制剂的抑制性能进行了预测, 如表 1 所示。

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59774015)

[收稿日期] 1999- 04- 10; [修订日期] 1999- 12- 10

[作者简介] 陈建华(1971- ), 男, 博士, 副教授。

表 1 有机抑制剂对硫化矿物的抑制性能预测

**Table 1** Prediction of depressing of organic depressants for sulphide minerals

| Depressants        | Hydrophobic index of depressant | Effect of energy band of mineral |       | Depressing for sulphide |
|--------------------|---------------------------------|----------------------------------|-------|-------------------------|
|                    |                                 | $E_F$                            | $V_H$ |                         |
| EDTA               | 4.1                             | W                                | W     | N                       |
| Oxalic acid        | 8.0                             | W                                | W     | N                       |
| Sodium citrate     | 8.4                             | W                                | W     | N                       |
| Glycine            | 5.0                             | W                                | W     | N                       |
| Ascorbic acid      | 4.0                             | W                                | S     | Y                       |
| p-amine phenol     | 1.4                             | W                                | S     | Y                       |
| Thioglycollic acid | 4.2                             | S                                | W     | Y                       |
| Pyrogalllic acid   | 2.1                             | W                                | S     | Y                       |
| Sodium humate      | 3.0                             | W                                | S     | Y                       |

W—Weak effect of organic depressant on energy band structure of mineral; S—Strong effect; N—No depressing of organic depressant; Y—Strong depressing;  $E_F$ —Fermi level;  $V_H$ —Helmholtz drop across double layer

2 结果与讨论

5 种典型硫化矿物的浮选试验结果和预测结果完全一致<sup>[5, 6]</sup>。硫化矿有机抑制剂和分子亲水性指数不成比例, 更大程度上取决于分子对硫化矿物能带结构的影响能力。由表 2 可知, 在较大的浓度下(0.002 mol/L)和较宽的 pH 范围内(pH5~11), EDTA、柠檬酸、氨基乙酸和草酸 4 种亲水性指数很大的药剂对硫化矿没有抑制作用。

表 2 有机抑制剂对硫化矿物的抑制性能

**Table 2** Depressing of organic depressant on sulphide minerals

| Depressants        | Galena (PbS) | Pyrite (FeS <sub>2</sub> ) | Chalcopyrite (CuFeS <sub>2</sub> ) | Sphalerite (ZnS) | Arsenopyrite (FeAsS) |
|--------------------|--------------|----------------------------|------------------------------------|------------------|----------------------|
| Oxalic acid        | N            | N                          | N                                  | N                | N                    |
| Sodium citrate     | N            | N                          | N                                  | N                | N                    |
| EDTA               | N            | N                          | N                                  | N                | N                    |
| Glycine            | N            | N                          | N                                  | N                | N                    |
| Thioglycollic acid | Y            | Y                          | Y                                  | Y                | N                    |
| Pyrogalllic acid   | Y            | Y                          | Y                                  | N                | N                    |
| Ascorbic acid      | Y            | N                          | N                                  | N                | N                    |
| Sodium humate      | Y            | Y                          | N                                  | N                | Y                    |
| p-amine phenol     | Y            | Y                          | Y                                  | N                | Y                    |

N—Having no depressing ability for sulphide mineral;  
Y—Having depressing ability for sulphide mineral

抗坏血酸、巯基乙酸、对氨基苯酚、焦性没食子酸和黄腐酸钠等 5 种亲水性指数较小的药剂, 由于它们可以改变硫化矿物能带结构, 因此对硫化矿物有抑制作用, 而且它们的用量都比较小, 一般为  $10^{-5}$  mol/L 数量级, 这和黄药浓度( $2.5 \times 10^{-5}$  mol/L)

L)差不多, 其中巯基乙酸最小用量达到  $1.0 \times 10^{-6}$  mol/L。以上结果说明硫化矿有机抑制剂除了在结构上满足一定的亲水性外, 其抑制作用主要取决于其分子结构是否具有电化学活性。采用上述 5 种有机抑制剂, 实现了闪锌矿-毒砂、黄铁矿-毒砂、方铅矿-毒砂、闪锌矿-黄铜矿、黄铜矿-方铅矿、闪锌矿-方铅矿、黄铜矿-黄铁矿 8 种人工混合矿的浮选分离<sup>[6]</sup>。

3 有机抑制剂对硫化矿物能带结构的影响

硫化矿物能带结构由矿物费米能级和边缘能级确定, 因此有机抑制剂对矿物能带结构的影响有两种情况: 一是改变矿物费米能级, 二是改变矿物边缘能级。

3.1 改变硫化矿物费米能级

单矿物试验结果表明巯基乙酸对黄铜矿、黄铁矿有抑制作用, 对毒砂没有抑制作用; 而黄药在这三种矿物表面的产物均为电化学吸附的双黄药, 采用环己烷对硫化矿物表面进行萃取, 然后用紫外光谱进行测定, 结果表明巯基乙酸可以将黄铜矿和黄铁矿表面双黄药解吸下来, 基本上不影响毒砂表面的双黄药吸附量, 如表 3 所示。

表 3 巯基乙酸对硫化矿物表面双黄药吸附量的影响

**Table 3** Effect of thioglycollic acid on concentration of dixanthogen on mineral surface (mol•mg<sup>-1</sup>)

| Sulphide minerals                 | Concentration of buthyl dixanthogen on mineral surface |                                |
|-----------------------------------|--------------------------------------------------------|--------------------------------|
|                                   | Absence of thioglycollic acid                          | Presence of thioglycollic acid |
| Pyrite(FeS <sub>2</sub> )         | $0.38 \times 10^{-6}$                                  | $0.11 \times 10^{-6}$          |
| Chalcopyrite(CuFeS <sub>2</sub> ) | $0.41 \times 10^{-6}$                                  | $0.15 \times 10^{-6}$          |
| Arsenopyrite(FeAsS)               | $0.35 \times 10^{-6}$                                  | $0.33 \times 10^{-6}$          |

Concentration of thioglycollic acid:  $7.5 \times 10^{-5}$  mol/L

黄铜矿和黄铁矿表面双黄药吸附量大量减少, 那么溶液中双黄药浓度是否会增大? 对巯基乙酸作用后溶液进行萃取, 发现溶液中基本没有检测到双黄药的存在, 说明从矿物表面解吸下来的双黄药变成了其它形式。检测分析表明巯基乙酸作用后溶液中黄盐酸根离子浓度增大, 说明从矿物解吸下来的双黄药被还原成了黄药离子。

由于巯基乙酸具有一定的还原性( $\varphi^0 = -0.33$  V), 在溶液中有可能使双黄药还原。图 1 给出了硫

基乙酸对双黄药影响的紫外谱图, 由图 1 可知, 巯基乙酸在浮选浓度  $7.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  时, 不能将双黄药还原成黄药。巯基乙酸的作用改变了矿物电子能级, 但并不改变矿物边缘能级, 只是提高了矿物费米能级, 如表 4 所示。

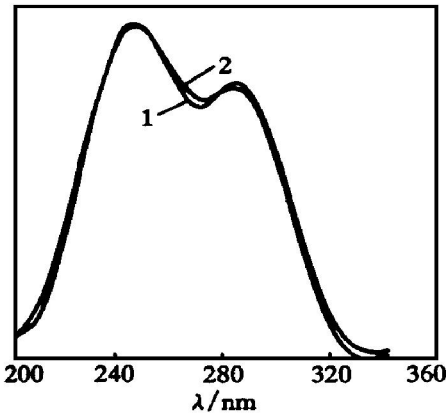


图 1 巯基乙酸存在时溶液中双黄药紫外图谱

Fig. 1 UV Curve of Dixanthogen in presence of thioglycolic acid

1—No thioglycolic acid;

2—With thioglycolic acid of  $7.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

表 4 巯基乙酸对硫化矿物能带结构的影响

Table 4 Effect of thioglycolic acid (TGA) on energy band structure of sulphide minerals (eV)

| Minerals     | In absence of TGA |          | In presence of TGA |          | Fermi level of xanthate |
|--------------|-------------------|----------|--------------------|----------|-------------------------|
|              | $E_F$             | $E_{cs}$ | $E_F$              | $E_{cs}$ |                         |
| Chalcopyrite | - 0.213           | - 0.199  | - 0.114            | - 0.187  | - 0.189                 |
| Pyrite       | - 0.262           | - 0.070  | - 0.090            | - 0.080  | - 0.157                 |
| Arsenopyrite | - 0.223           | - 0.179  | - 0.170            | - 0.176  | - 0.160                 |

$E_F$ —Fermi level;  $E_{cs}$ —Edge level

由表 4 可知, 巯基乙酸的存在使黄铁矿的费米能级升高, 从  $-0.262 \text{ eV}$  升高到  $-0.090 \text{ eV}$ , 高于黄铁矿表面捕收剂膜的费米能级 ( $-0.157 \text{ eV}$ ); 黄铜矿的费米能级从  $-0.213 \text{ eV}$  升高到  $-0.114 \text{ eV}$ , 高于黄铜矿表面双黄药膜的费米能级 ( $-0.189 \text{ eV}$ ); 因此矿物导带电子将向表面捕收剂膜的空能级传递, 双黄药膜得到电子被还原。巯基乙酸加入后, 毒砂的费米能级从  $-0.223 \text{ eV}$  升高到  $-0.170 \text{ eV}$ , 但是其值仍然比其表面黄药的费米能级 ( $-0.160 \text{ eV}$ ) 低, 因此毒砂导带电子不能向黄药的空能级(双黄药)传递, 故毒砂表面双黄药不会被还原, 其吸附量不会减少。该研究和矿物表面双黄药吸附量检测结果一致, 说明了硫化矿物表面捕收剂膜的还原受控于矿物电子能级。

3.2 改变硫化矿物边缘能级

单矿物试验结果表明黄腐酸钠对黄铁矿有抑制作用, 对黄铜矿没有抑制作用, 采用黄腐酸钠为主的 CTP, 实现了铜硫浮选分离, 并且在生产中获得了大规模使用<sup>[7, 8]</sup>。研究表明黄腐酸钠对黄铜矿表面双黄药吸附量没有影响, 而经黄腐酸钠作用后的黄铁矿表面双黄药吸附量降低, 如图 2 所示, 同时对溶液进行紫外检测发现黄原酸根离子浓度增大, 如图 3 所示, 这一结果说明黄铁矿表面双黄药发生了还原。

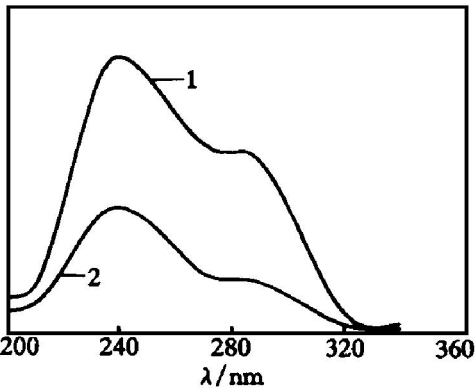


图 2 黄铁矿表面双黄药紫外谱图

Fig. 2 UV curves of dixanthogen of pyrite surface

1—No sodium humate;

2—With sodium humate of  $7.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

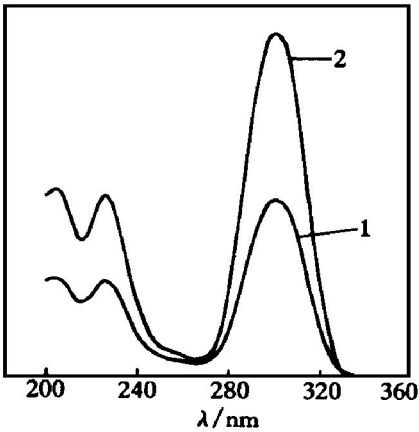


图 3 溶液中黄原酸根离子紫外谱图

Fig. 3 UV curves of xanthate ion in solution

1—No sodium humate;

2—With sodium humate of  $7.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

由于黄腐酸钠还原性较弱, 在溶液中不能将双黄药还原, 如图 4 所示, 因此矿物表面双黄药的还原只能是由矿物电子引起。经黄腐酸钠作用后黄铜矿和黄铁矿的费米能级基本没变, 但是黄铁矿的边缘能级被降低了, 而黄铜矿的边缘能级基本没有变化(见表 5)。

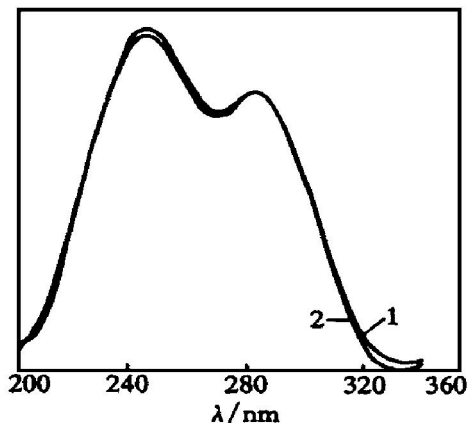


图 4 黄腐酸钠存在时溶液中双黄药紫外谱图

Fig. 4 UV curves of dixanthogen in presence of sodium humate

1—No sodium humate;

2—With sodium humate of  $7.5 \times 10^{-4}$  mol/L

表 5 黄腐酸钠对矿物能带结构的影响

Table 5 Effect of sodium humate on energy band structure of sulphide minerals (eV)

| Minerals     | In absence of sodium humate |          | In presence of sodium humate |          | Fermi level of xanthate |
|--------------|-----------------------------|----------|------------------------------|----------|-------------------------|
|              | $E_F$                       | $E_{cs}$ | $E_F$                        | $E_{cs}$ |                         |
| Chalcopyrite | -0.210                      | -0.199   | -0.212                       | -0.195   | -0.189                  |
| Pyrite       | -0.262                      | -0.070   | -0.256                       | -0.211   | -0.157                  |

$E_F$ —Fermi level;  $E_{cs}$ —Edge level

图 5 描绘了抑制剂存在时, 黄铁矿边缘能级变化情况, 其中  $E_c$  和  $E_v$  分别表示黄铁矿导带和价带,  $E_{cs}$  和  $E_{vs}$  分别表示矿物导带和价带的边缘能级,  $E_F$  表示黄铁矿的费米能级,  $E_{redox}$  表示黄药的费米能级,  $E_{red}$  表示黄药还原能级,  $E_{ox}$  表示黄药氧化能级。由图 5(a) 和 (b) 可知, 黄腐酸钠可以降低黄铁矿边缘能级, 黄铁矿表面电子密度增大, 这就使矿物导带电子能级与黄药空能级重叠增大, 按照波动能级理论, 此时矿物表面电子将向黄药空能级 (双黄药能级) 传递, 双黄药能级被电子占据, 从而被还原成黄药离子。

## 4 结论

1) 根据硫化矿物电化学浮选分离能带模型和有机抑制剂结构特点, 提出了采用有机抑制剂来实现硫化矿物电化学调控分离的技术方案, 在满足亲水能力的条件下, 充分利用有机抑制剂的电化学活性, 改变矿物能带结构, 解吸矿物表面捕收剂膜, 实现矿物的抑制。

2) 电化学因素和硫化矿物半导体性质在硫化

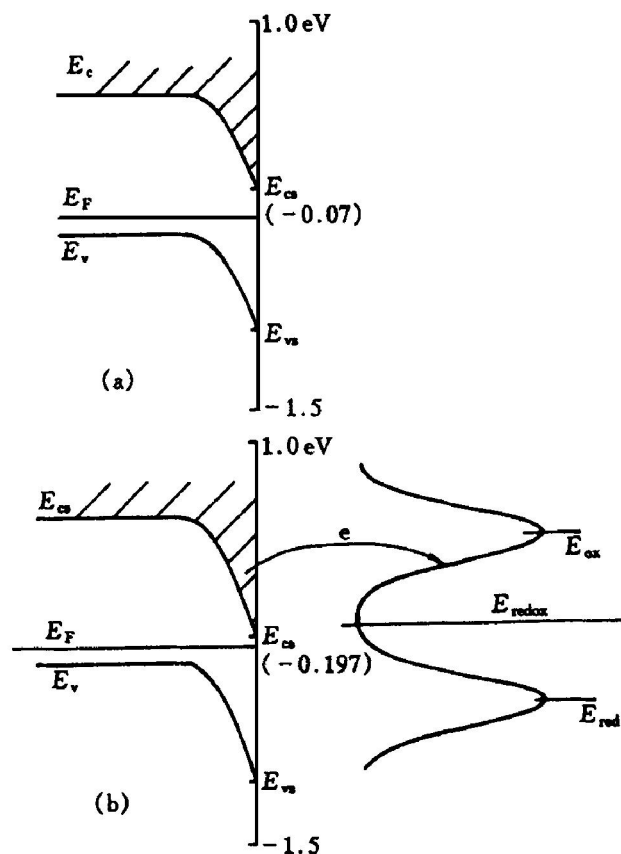


图 5 黄铁矿表面双黄药还原的边缘能级模型

Fig. 5 Model of edge level of dixanthogen reduction of pyrite surface

(a) —No sodium humate;

(b) —With sodium humate of  $7.5 \times 10^{-4}$  mol/L

矿物表面双黄药还原中占主导作用。提高硫化矿物费米能级和降低硫化矿物边缘能级可以实现矿物表面双黄药的还原, 如巯基乙酸对硫化矿物表面双黄药膜的影响是通过提高矿物的费米能级, 使矿物表面双黄药被还原; 黄腐酸钠则是通过降低矿物的边缘能级实现双黄药膜的还原。

3) 开发了 5 种电化学浮选分离新型有机抑制剂, 实现了 8 种人工混合矿的分离和 3 种矿石分离, 其中一种在生产中得到了大规模使用。

## [ REFERENCES ]

[ 1 ] 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.

[ 2 ] FENG Qi-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- 87.

[ 3 ] Morrison S R. Electrochemistry of Semiconductor and

- Metal Oxide Film (半导体与金属氧化膜的电化学) [M]. Beijing: Science Technology Press, 1988.
- [4] CHEN Jian-hua(陈建华), FENG Qi-ming(冯其明) and LU Yi-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.
- [5] CHEN Jian-hua(陈建华), FENG Qi-ming(冯其明) and LU Yi-ping(卢毅屏). 硫化矿物有机抑制剂结构与性能的研究 [J]. Nonferrous Metals(有色金属), 1998, 50(3): 60.
- [6] CHEN Jian-hua(陈建华). Energy Band Theory of Electrochemical Flotation and its Application in the Research on Organic Depressants(电化学调控浮选能带理论及其在有机抑制剂研究中的应用) [D]. Changsha: Central South University of Technology, 1999. 62–87.
- [7] CHEN Jian-hua, FENG Qi-ming, OU Le-ming, et al. Separation of pyrite from chalcopyrite with organic depressant CTP [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 1998, 8(1): 132–137.
- [8] CHEN Jian-hua(陈建华), FENG Qi-ming(冯其明), OU Le-ming(欧乐明), et al. 新型有机抑制剂 CTP 与黄铁矿和黄铜矿作用机理 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1998, 8(1): 122–125.
- [9] 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. 154–166.
- [10] CHEN Jian-hua(陈建华), FENG Qi-ming(冯其明) and LU Yi-ping(卢毅屏). 电化学调控浮选能带模型及应用(II)——黄药与硫化矿物作用的能带模型 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 2000, 10(3): 426–429.

## Energy band model of electrochemical flotation and its application( III)

### ——Effects of organic depressants on structure of sulphide minerals

CHEN Jian-hua<sup>1</sup>, FENG Qi-ming<sup>2</sup>, LU Yi-ping<sup>2</sup>

(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 model of electrochemical flotation was analyzed by means of energy band theory, a new view point of electrochemical separation by using organic depressants to change energy band of minerals was proposed. There are two mechanisms of depressing sulphide minerals in the presence of organic depressants. One is to increase the Fermi level of minerals by organic depressant, which may lead the electrons transfer into unoccupied level of xanthate, as a result dixanthogen is reduced, such as the case of thioglycolic acid. The other is to lower the limited level of sulphide minerals, which may increase the electronic density of mineral surface, as a results the unoccupied levels of xanthate are occupied by electrons, and dixanthogen is reduced, as the case of sodium humate. Five new organic depressants for electrochemical separation were developed, eight artificial bulk concentrates were separated by use of new organic depressants and three sulphide ores were tested successfully.

**[ Key words ]** organic depressants; electrochemical separation; structure of energy band; sulphide minerals

(编辑 龙怀中)