

N-丁氧丙基-N'-乙氧羰基硫脲对硫化矿物的 浮选行为与吸附机理

狄 宁^{1,3}, 肖静晶¹, 刘广义^{1,2}, 钟 宏^{1,2}, 黄志强¹, 曹占芳^{1,2}, 王 帅^{1,2}

(1. 中南大学 化学化工学院, 长沙 410083;

2. 中南大学 有色金属资源化学教育部重点实验室, 长沙 410083;

3. 重庆化工职业学院, 重庆 400020)

摘 要: 通过考察 N-丁氧丙基-N'-乙氧羰基硫脲(BOPECTU)对黄铜矿、黄铁矿和闪锌矿的浮选行为, 研究其与 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 或 Fe^{2+} 的作用及其在这 3 种硫化矿物表面的吸附机理。结果表明: BOPECTU 可通过其分子中的硫和氮原子与溶液中的 Cu^{2+} 作用而生成螯合物, 而 BOPECTU 与 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 或 Fe^{2+} 之间的作用较弱, 实验条件下可能不存在化学作用。BOPECTU 是黄铜矿的优良捕收剂, 其浮选黄铜矿适宜的 pH 值范围为 6.0~10.0, 而其对黄铁矿和闪锌矿的捕收能力较弱。红外光谱结果表明, BOPECTU 主要以化学作用方式吸附在黄铜矿表面, 而其在黄铁矿和闪锌矿表面的吸附可能为物理吸附。

关键词: N-丁氧丙基-N'-乙氧羰基硫脲; 吸附; 浮选; 硫化矿物

中图分类号: TQ311; O63

文献标志码: A

Adsorption mechanism and flotation behaviors of N-butoxypropyl-N'-ethoxycarbonyl thiourea with sulfide minerals

DI Ning^{1,3}, XIAO Jing-jing¹, LIU Guang-yi^{1,2}, ZHONG Hong^{1,2}, HUANG Zhi-qiang¹,
CAO Zhan-fang^{1,2}, WANG Shuai^{1,2}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Key Laboratory of Resources Chemistry of Nonferrous Metals, Ministry of Education, Central South University, Changsha 410083, China;

3. Chongqing Chemical Industry Vocational College, Chongqing 400020, China)

Abstract: A new sulfide mineral collector, N-butoxypropyl-N'-ethoxycarbonyl thiourea (BOPECTU) was introduced, and its reaction with metal ions such as Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} or Fe^{2+} , its flotation performance to chalcopyrite, pyrite or sphalerite, and its adsorption mechanisms on the three sulfide mineral surfaces were investigated. The results show that BOPECTU reacts chemically with Cu^{2+} through its S and N atoms to form a new chelate compound, but no reaction of BOPECTU with Zn^{2+} , Fe^{3+} or Fe^{2+} is observed under the same test conditions. BOPECTU is an excellent collector for chalcopyrite and the recommended pH values for chalcopyrite flotation are 6.0–10.0, while BOPECTU exhibits weak selectivity for pyrite and sphalerite. The results of IR spectra demonstrate that BOPECTU adsorbs on chalcopyrite surface mainly through chemisorption, and adsorbs on pyrite or sphalerite surfaces through physisorption.

Key words: N-butoxypropyl-N'-ethoxycarbonyl thiourea; adsorption; flotation; sulfide mineral

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51074183); 国家高技术研究发展计划资助项目(2013AA064101); 国家重点基础研究发展计划资助项目(2014CB643403); 全国优秀博士学位论文作者专项资金资助项目(2007B52); 教育部“新世纪优秀人才支持计划”资助项目(NCEP-08-0568)

收稿日期: 2013-06-03; **修订日期:** 2013-09-24

通信作者: 刘广义, 教授, 博士; 电话: 0731-88830654; E-mail: guangyi.liu@163.com

黄药(二硫代碳酸盐)是硫化矿浮选通用捕收剂,其捕收能力强,但选择性差,铜硫分离时需添加石灰以保持矿浆的高碱环境,在抑制硫铁矿物的同时,也抑制部分铜矿物的上浮^[1-3]。与黄药相比,二烷基硫氨酯对硫化铜矿物的捕收能力稍弱,但对硫铁矿和闪锌矿的选择性较好,在中等碱性条件下即能实现铜硫分离^[4-6]。近年来,一系列新型的烷氧羰基硫氨酯和硫脲捕收剂被相继开发出来,它们是铜矿物和贵金属的特效捕收剂,在弱碱性或中性矿浆中表现出对黄铜矿强的捕收能力和对黄铁矿高的选择性^[7-18]。尽管烷氧羰基硫氨酯具有一些黄药不具备的优点,但是它对硫化铜矿的捕收能力差于黄药^[19],而烷氧羰基硫脲对硫化铜矿物的捕收能力与黄药持平或略强,并明显强于烷氧羰基硫氨酯捕收剂^[20-22]。为此,本文作者拟在烷氧羰基硫脲捕收剂分子中引入烷氧基,即用烷氧基取代常规烷氧羰基硫脲分子中的烷基,得到一种结构新型 N-丁氧丙基-N'-乙氧羰基硫脲(BOPECTU)捕收剂。该烷氧羰基硫脲常温下为液体,在矿浆中分散性好,有望成为一类新型的铜矿物高效浮选捕收剂。

本文作者研究 N-丁氧丙基-N'-乙氧羰基硫脲(BOPECTU)对黄铜矿、黄铁矿和闪锌矿的基本浮选行为,采用 UV 和 FTIR 光谱考察 BOPECTU 与 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 之间的相互作用,讨论 BOPECTU 在黄铜矿、黄铁矿和闪锌矿表面的吸附行为与吸附机理,并进行了 BOPECTU 浮选实际硫化铜矿石的试验。

1 实验

1.1 试剂与仪器

N-丁氧丙基-N'-乙氧羰基硫脲,自制;硫酸锌(分析纯),天津市博迪化工有限公司;无水乙醇(分析纯),天津大茂化学试剂厂;硫酸铁(分析纯)、硫酸亚铁(分析纯)、硫酸铜(分析纯),天津市恒元化学试剂有限公司。黄铜矿和黄铁矿分别取自德兴铜矿、地质博物馆,闪锌矿取自阳朔铅锌矿,其化学组成见表 1。

表 1 3 种单矿物的化学组成

Table 1 Element contents of three pure minerals

Pure mineral	Mass fraction/%				
	Cu	S	Pb	Zn	Fe
Chalcopyrite	33.51	32.49	0.068	0.058	28.95
Pyrite	0.130	51.17	0.0073	0.0051	44.52
Sphalerite	0.051	31.13	0.154	63.14	0.790

3 种矿物均经过手碎、手选、玛瑙研钵研磨,用 $74\ \mu\text{m}$ 筛和 $38.5\ \mu\text{m}$ 筛进行筛分,取 $38.5\sim 74\ \mu\text{m}$ 矿样用于吸附和浮选试验。试验前将矿样连续超声波清洗 3~5 次得到干净的矿样,自然晾干后装入磨口广口瓶密封备用。对粒径为 $38.5\sim 74\ \mu\text{m}$ 的 3 种矿样进行比表面积测定,测得黄铜矿、闪锌矿和黄铁矿比表面积分别为 0.08 、 0.15 和 $0.1\ \text{m}^2/\text{g}$ 。

1.2 实验方法

1.2.1 浮选试验

试验采用规格为 $40\ \text{mL}$ 的 XFD 型单槽式浮选机,设置主轴转速为 $1\ 650\ \text{r/min}$ 。每次取已处理好的单矿物 $2\ \text{g}$ 放入浮选槽中,并向其中加入已调好浓度的 $30\ \text{mL}$ BOPECTU 溶液,搅拌 $1\ \text{min}$ 。用 H_2SO_4 或 NaOH 调节矿浆 pH 值,再搅拌 $3\ \text{min}$ 后,浮选 $5\ \text{min}$,分别收集泡沫产品与槽底产品。单矿物浮选实验流程如图 1 所示。泡沫产品和槽底产品分别经干燥、烘干、称量后计算回收率。浮选回收率 $\varepsilon(\%)$ 按下式计算:

$$\varepsilon = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_1 为泡沫产品的质量; m_2 为槽底产品的质量。

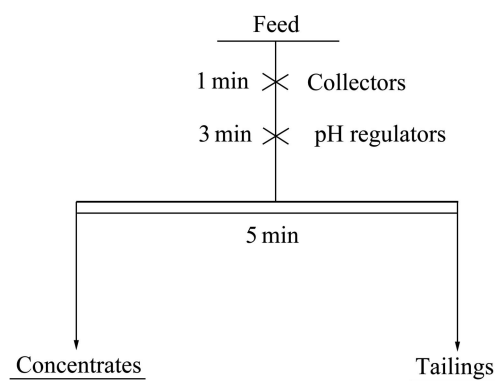


图 1 浮选流程图

Fig. 1 Flowsheet of flotation experiment

1.2.2 吸附试验

药剂与矿物作用的吸附量采用紫外光谱法(UV-2100 型紫外可见分光光度计)测定,每次称取 $0.5\ \text{g}$ 矿样,加入一定浓度的药剂, $30\ ^\circ\text{C}$ 下恒温振荡 $10\ \text{h}$,离心后取上层清液进行测定,然后计算矿物对药剂的吸附量。

1.2.3 红外光谱

药剂与金属离子或矿物作用前后的红外光谱在 Nicolet FTIR-740 型傅里叶变换红外光谱仪上采用溴化钾压片法进行红外测试,波数范围为 $4\ 000\sim 400\ \text{cm}^{-1}$ 。将药剂与金属离子或矿物作用后的固体经真空

干燥后进行红外检测, 纯矿物磨细后直接进行红外检测。

2 结果与讨论

2.1 BOPECTU 对单矿物浮选行为的影响

在 BOPECTU 浓度为 5×10^{-5} mol/L 时, 矿浆 pH 值对黄铜矿、闪锌矿和黄铁矿浮选回收率的影响如图 2 所示。由图 2 可知, 在 pH 值为 4~12 的范围内, BOPECTU 对黄铜矿的捕收能力强, 而对黄铁矿和闪锌矿的捕收能力较弱。BOPECTU 对黄铜矿在弱酸性、中性和弱碱性条件下均保持较高回收率, 而对闪锌矿和黄铁矿则在 pH 值为 8 左右时浮选回收相对较高。在 pH 值为 8.3 时, BOPECTU 对黄铜矿回收率达到 92.4%, 而此时 BOPECTU 对黄铁矿和闪锌矿的回收率分别只有 63.5%和 52.5%。

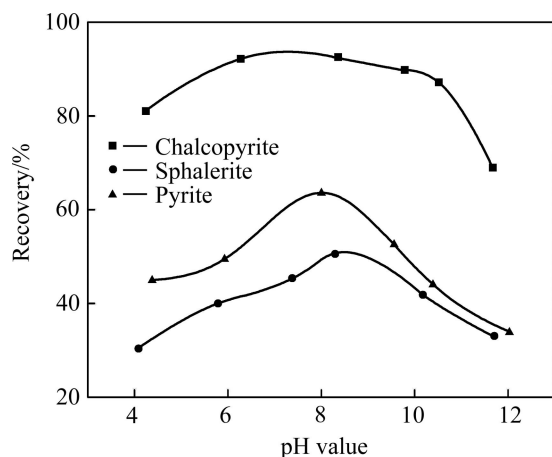


图 2 pH 值对 3 种矿物浮选回收率的影响

Fig. 2 Effect of pH value on flotation recoveries of three minerals

在矿浆 pH 值为 8.3 时, BOPECTU 初始浓度对黄铜矿、闪锌矿和黄铁矿浮选回收率的影响见图 3。由图 3 可见, 随着 BOPECTU 初始浓度的增加, 3 种单矿物的浮选回收率均增大, 当 BOPECTU 浓度为 1×10^{-5} mol/L 时, 黄铜矿的回收率高于 80%, 而闪锌矿和黄铁矿的回收率低于 40%, 说明在低用量条件下, BOPECTU 对黄铜矿的回收率远大于对闪锌矿和黄铁矿的回收率。由此可见, BOPECTU 对黄铜矿的捕收能力强, 对黄铁矿和闪锌矿的捕收能力较弱。

2.2 BOPECTU 与金属离子作用机理

2.2.1 紫外光谱分析

将 2×10^{-4} mol/L 的 BOPECTU 溶液(pH=5.64)与

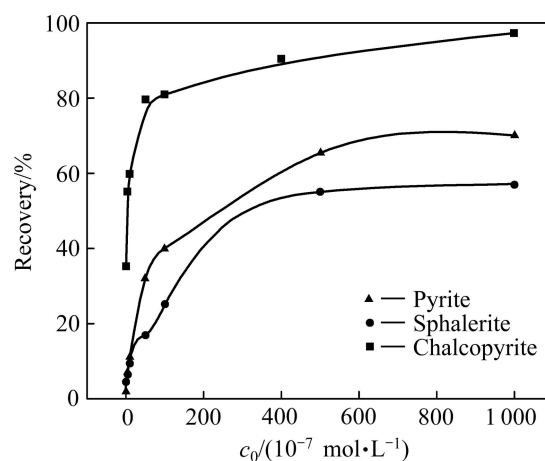


图 3 BOPECTU 初始浓度和 3 种单矿物浮选回收率的关系
Fig. 3 Flotation recovery of three minerals as function of BOPECTU initial concentration

Cu^{2+} 溶液(pH=6.25)等浓度等体积混合, 有黄绿色沉淀产生, 将混合液离心, 上层清液 pH 值为 4.69, 其紫外吸收光谱见图 4。而 2×10^{-4} mol/L 的 BOPECTU 溶液与 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 等浓度等体积混合时, 溶液颜色保持不变, 它们的紫外吸收光谱以及 1×10^{-4} mol/L 的 BOPECTU 溶液的紫外吸收光谱也绘于图 4 中。

由图 4 可知, BOPECTU 与 Cu^{2+} 作用后, 最大吸收波长 258 nm 附近的吸光度值有明显降低, 而与 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 作用后, 吸光度曲线基本上与 BOPECTU 原溶液重合。这说明 BOPECTU 能选择性地与 Cu^{2+} 作用, 可从 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 或 Fe^{2+} 溶液中选择性回收铜。

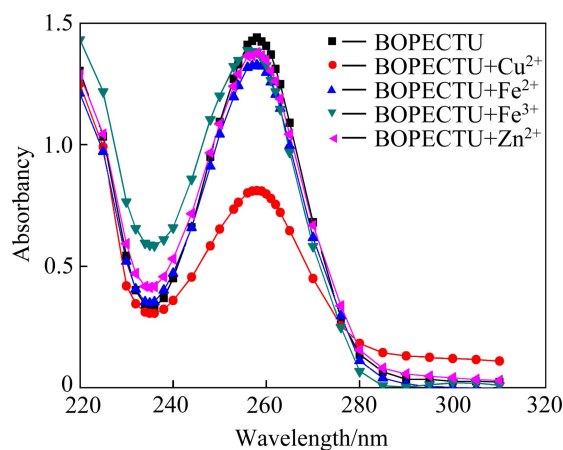


图 4 BOPECTU 与金属离子作用前后的紫外光谱

Fig. 4 UV spectra of BOPECTU in presence or absence of metal ions

2.2.2 红外光谱分析

为了进一步考察 BOPECTU 与铜离子(Cu^{2+})和亚铜(Cu^+)的作用形式, 将 BOPECTU 与铜离子或亚铜离

子(由抗坏血酸还原铜离子生成)溶液混合,离心沉淀、干燥,然后进行红外检测。结果如图5所示。

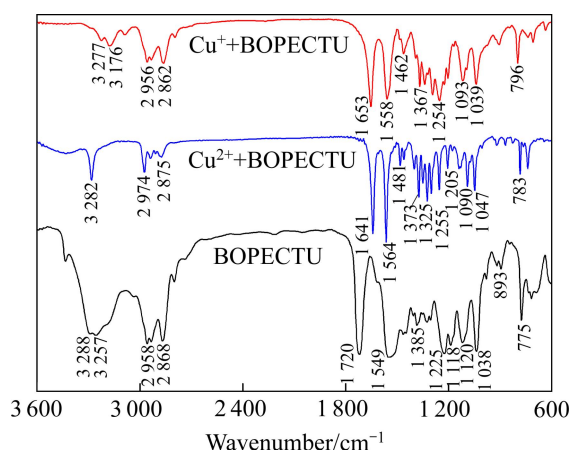


图5 BOPECTU与 Cu^{2+} 、 Cu^+ 反应产物红外光谱

Fig. 5 IR spectra of BOPECTU before and after its response to Cu^{2+} and Cu^+

由图5可见,3种化合物在 2900 cm^{-1} 周围C—H伸缩振动处的峰基本一致。与BOPECTU的红外光谱相比,其与铜的反应产物 Cu^{2+} -BOPECTU和 Cu^+ -BOPECTU的红外光谱中不存在或显著削弱的吸收峰有: 893 cm^{-1} 附近C=S伸缩振动峰、 3288 cm^{-1} 和 3257 cm^{-1} 附近的N—H伸缩振动峰、 1385 cm^{-1} 和 1225 cm^{-1} 的C—N—H伸缩振动峰、 1720 cm^{-1} 处的C=O伸缩振动峰。并且,反应产物在 1641 cm^{-1} (Cu^{2+} -BOPECTU)、 1653 cm^{-1} (Cu^+ -BOPECTU)附近出现新强吸收峰,其可能归属于C(=S)—NH—C(=O)复合振动。同时BOPECTU中 1549 cm^{-1} 处强吸收—C(=S)—NH—复合振动,主要为C—N的伸缩振动,在与铜反应后,也向高频分别移动了 15 cm^{-1} (Cu^{2+} -BOPECTU)、 9 cm^{-1} (Cu^+ -BOPECTU),这表示C—N的伸缩振动加强,键能增大,可能C—N键双键成分增加^[23-25]。同时可能归属 1225 cm^{-1} 处的C—N也向高频分别移动了 30 cm^{-1} (Cu^{2+} -BOPECTU)、 29 cm^{-1} (Cu^+ -BOPECTU),进一步验证了C—N键之键能的增大。这表明BOPECTU与 Cu^{2+} 或 Cu^+ 反应时,BOPECTU的C(=S)—NH—C(=O)官能团重排成HS—C=N—C(=O),然后铜原子与硫原子键合,释放出 H^+ ,硫原子由于供给铜原子孤对电子,带上部分正电荷。与此同时,得到电子的铜原子具有富裕的d轨道电子,其可将部分电子又反馈给硫原子,形成反馈 π -键。这时,硫原子带上部分负电荷,其可通过S—C=N—C(=O)基团的共轭和诱导作用向氮原子提供电子,使氮原子带上部分负电荷。随后,带部分负电荷的氮原子向与硫原子结合的铜原子转移电子,

形成Cu—N键^[25]。由于NH—C(=S)—NH—C(=O)官能团中居中的N—H键断裂,反应产物中N—H伸缩振动峰减弱或变尖,这也与BOPECTU和 Cu^{2+} 络合前后所测pH值有所降低相吻合。

2.3 BOPECTU在单矿物表面的吸附机理

在BOPECTU的初始浓度为 $1 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$ (乙醇水溶液,其中乙醇质量分数为0.4%),恒温水浴温度 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下震荡10 h,BOPECTU在3种硫化矿物表面的吸附量与pH值的关系如图6所示。

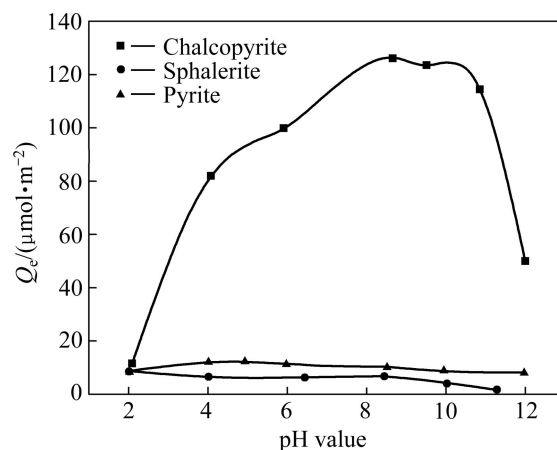


图6 BOPECTU在黄铜矿、闪锌矿和黄铁矿表面吸附量与pH值的关系

Fig. 6 Adsorption amount of BOPECTU on chalcopyrite, sphalerite and pyrite as function of pH value

由图6可知,随着pH值的增加,BOPECTU在黄铜矿和黄铁矿表面的吸附量先增加后减小,在闪锌矿表面的吸附量逐渐减小。在pH值为4~11时,BOPECTU在黄铜矿表面的吸附量要远远大于在黄铁矿和闪锌矿表面的吸附量。pH值小于4或大于12时,BOPECTU在黄铜矿表面的吸附量急剧下降,说明强酸或强碱条件不利于BOPECTU在黄铜矿表面的吸附。当pH值在8.5附近时,BOPECTU在黄铜矿表面的吸附量为 $1.26 \times 10^{-4}\text{ mol/m}^2$,达到最大。

溶液pH值为8.5,恒温水浴温度 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下震荡10 h,BOPECTU在黄铜矿、闪锌矿、黄铁矿3种矿物表面的吸附量与其初始浓度的关系如图7所示。由图7可以看出,随着初始浓度的增大,BOPECTU在3种矿物表面的吸附量均增大,其中BOPECTU在黄铜矿表面上的吸附量远远大于其在闪锌矿和黄铁矿表面上的吸附量。说明BOPECTU可选择性吸附在黄铜矿表面,在浮选时能实现黄铜矿的分离,吸附实验结果与浮选实验和离子作用结果相一致。

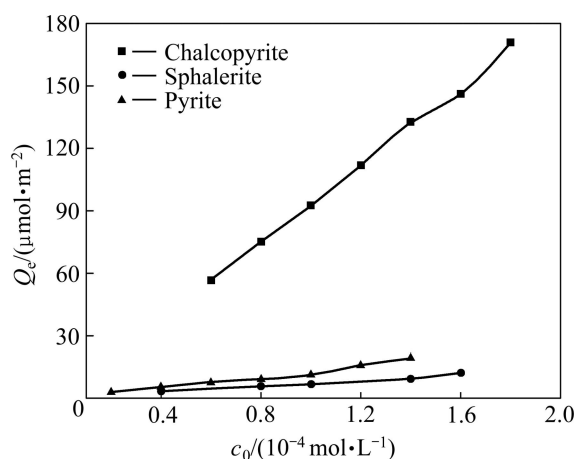


图7 BOPECTU在黄铜矿、闪锌矿和黄铁矿表面吸附量与其初始浓度的关系

Fig. 7 Adsorption amount of BOPECTU on chalcopyrite, sphalerite and pyrite as function of its initial concentration

2.4 BOPECTU与矿物作用的红外光谱分析

为了进一步考察BOPECTU在3种矿物表面的作用形式,采用红外光谱研究其对3种矿物的捕收作用,结果如图8所示。

如图8所示,曲线c和d,曲线e和f相比基本上没有变化,表明闪锌矿和黄铁矿与BOPECTU没有化学作用。与曲线a相比,曲线b中在 2972 cm^{-1} 和 2874 cm^{-1} 处出现C—H伸缩振动,与BOPECTU和铜离子(亚铜离子)作用产物中 2900 cm^{-1} 处的C—H伸缩振动相吻合;在 1558 cm^{-1} 处出现了一C(=S)—N—复合伸缩振动特征吸收峰,与BOPECTU与铜离子(亚铜离子)作用产物中的 1564 cm^{-1} (1558 cm^{-1})处的一C(=S)—N—复合伸缩振动相吻合;在 1718 cm^{-1} 处出现了BOPECTU中C=O伸缩振动,也出现了移向低频 1651 cm^{-1} 处的C=O伸缩振动,这与BOPECTU和铜离子(亚铜离子)作用产物中 1641 cm^{-1} (1653 cm^{-1})处的吸收峰相吻合。以上分析表明BOPECTU分子与黄铜矿表面的铜发生了化学作用。对比 1718 cm^{-1} 处(BOPECTU分子)和 1651 cm^{-1} 处(BOPECTU和黄铜矿的作用产物)C=O伸缩振动吸收峰的相对强弱(见图8)可发现,BOPECTU主要以化学方式吸附在黄铜矿表面,但化学吸附层的外层还可能存在物理吸附。

2.5 BOPECTU浮选德兴铜矿试验

德兴铜矿是中国最大的斑岩铜矿山,其由铜厂矿区和富家坞矿区组成。其矿石中铜矿物主要为黄铜矿,其次为辉铜矿—蓝辉铜矿、黝铜矿—砷黝铜矿等。铁矿物主要为黄铁矿,其他的硫化矿物还有辉钼矿、闪锌矿、方铅矿等。浮选流程见图9,铜厂和富家坞矿石浮选试验条件及其结果分别见表2和3。

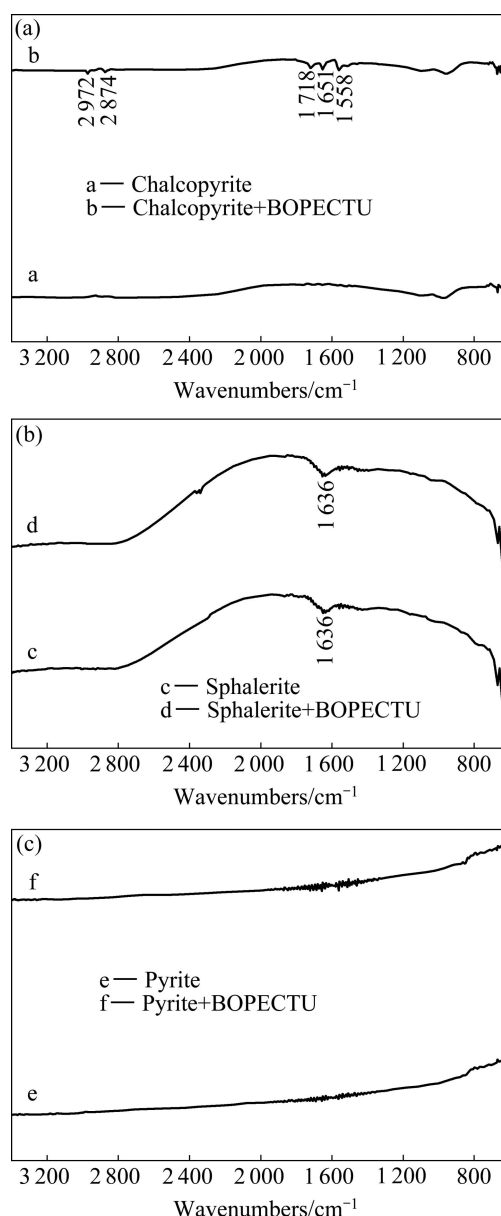


图8 矿物与BOPECTU作用前后的漫反射红外光谱

Fig. 8 Infrared diffuse reflectance spectroscopies of minerals in presence and absence of BOPECTU: (a) Chalcopyrite; (b) Sphalerite; (c) Pyrite

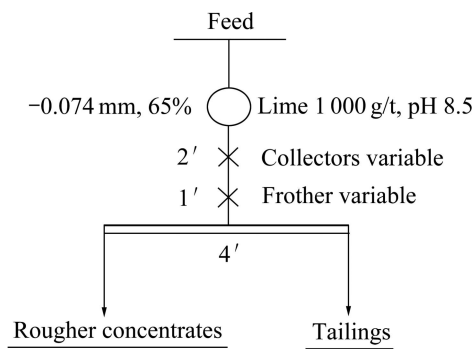


图9 德兴铜矿石粗选试验流程

Fig. 9 Rougher flotation flowsheet of ores from Dexing Copper Mine

表 2 德兴铜矿铜厂铜矿石的浮选条件及其结果

Table 2 Flotation conditions and results of Tongchang copper ore of Dexing Copper Mine

Reagents and their dosage/(g·t ⁻¹)	Product	Mass fraction/%	Grade/%		Recovery/%	
			Cu	S	Cu	S
Butyl xanthate, 50; 111 [#] frother, 16	Concentrates	4.23	7.04	32.06	80.57	93.34
	Tailings	95.77	0.075	0.101	19.43	6.66
	Feed	100.00	0.370	1.45	100.00	100.00
N-propyl-N'-ethoxycarbonyl thiourea, 16; 111 [#] frother, 16	Concentrates	3.72	8.36	16.12	81.77	43.65
	Tailings	96.28	0.072	0.804	18.23	56.35
	Feed	100.00	0.380	1.37	100.00	100.00
BOPECTU, 16; 111 [#] frother, 4	Concentrates	4.72	6.55	22.38	82.67	74.22
	Tailings	95.28	0.068	0.385	17.33	25.78
	Feed	100.00	0.374	1.42	100.00	100.00

表 3 德兴铜矿富家坞铜矿石的浮选条件及其结果

Table 3 Flotation conditions and results of Fujiawu copper ore of Dexing Copper Mine

Reagents and their dosage/(g·t ⁻¹)	Product	Mass fraction/%	Grade/%		Recovery/%	
			Cu	S	Cu	S
Butyl xanthate, 50; 111 [#] frother, 16	Concentrates	5.36	6.43	34.24	84.27	87.54
	Tailings	94.64	0.068	0.276	15.73	12.46
	Feed	100.00	0.409	2.10	100.00	100.00
N-propyl-N'-ethoxycarbonyl thiourea, 16; 111 [#] frother, 16	Concentrates	5.29	6.77	13.23	87.50	34.55
	Tailings	94.71	0.054	1.4	12.50	65.45
	Feed	100.00	0.409	2.03	100.00	100.00
BOPECTU, 16; 111 [#] frother, 4	Concentrates	4.02	9.17	19.64	89.10	39.12
	Tailings	95.98	0.047	1.28	10.90	60.88
	Feed	100.00	0.414	2.02	100.00	100.00

表 2 和 3 的试验结果表明, BOPECTU 能取得比捕收剂丁黄药和 N-丙基-N'-乙氧羰基硫脲更高的铜浮选回收率。这表明用丁氧丙基取代 N-丙基-N'-乙氧羰基硫脲分子中的丙基得到的 BOPECTU 不仅可降低浮选过程起泡剂的使用, 而且在浮选德兴铜矿矿石时能获得更好的铜浮选回收率。

3 结论

1) 采用紫外和红外光谱, 研究了 BOPECTU 与

Cu²⁺、Zn²⁺、Fe³⁺或 Fe²⁺的作用及其对单矿物的捕收性能。单矿物浮选实验表明, BOPECTU 对黄铜矿具有优良的捕收能力, 而对黄铁矿和闪锌矿的捕收能力较弱。紫外和红外光谱结果表明, BOPECTU 与 Zn²⁺、Fe³⁺或 Fe²⁺之间可能不存在化学作用, 而与 Cu²⁺之间存在化学作用。

2) BOPECTU 在黄铜矿、闪锌矿和黄铁矿表面上的吸附量均随着初始浓度的增大而增大, 但 BOPECTU 在黄铜矿表面上的吸附量远远大于其在其他两种硫化矿表面的吸附量。BOPECTU 主要以化学方式吸附在黄铜矿表面, 但化学吸附层的外层还可能

存在物理吸附。实际矿石浮选试验表明, BOPECTU 能获得比捕收剂丁黄药和 N-丙基-N'-乙氧羰基硫脲更高的铜浮选回收率。

REFERENCES

- [1] BULATOVIC S M. Handbook of flotation reagents: chemistry, theory and practice: Volume 1: Flotation of sulfide ores[M]. Amsterdam: Elsevier Science, 2007.
- [2] LIU Guang-yi, ZHONG Hong, DAI Ta-gen. Investigating the selectivity of ethoxycarbonyl thionocarbamates during the flotation of copper sulfides[J]. Minerals and Metallurgical Processing, 2008, 25: 19–24.
- [3] NAGARAJ D R, LEWELLYN M E, WANG S S, MINGIONE P A, SCANLON M J. New sulfide and precious metals collector: For acid, neutral and mildly alkaline circuits[C]// FORSSBERG E. Proc XVI th International Mineral Processing Congress. Amsterdam: Elsevier, 1988: 1221–1232.
- [4] 谭 鑫. 乙硫氨酯合成的新工艺研究[D]. 长沙: 中南大学, 2011.
TAN Xin. The research of new synthesis technology of O-isopropyl-N-ethyl thionocarbamate[D]. Changsha: Central South University, 2011.
- [5] WOODS R, HOPE G A. A SERS spectroelectrochemical investigation of the interaction of O-isopropyl-N-ethylthionocarbamate with copper surfaces[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1999, 146(1/3): 63–74.
- [6] LIU Guang-yi, ZHONG Hong, DAI Ta-gen. The separation of Cu/Fe sulfide minerals at slightly alkaline conditions by using ethoxycarbonyl thionocarbamates as collectors: Theory and practice[J]. Minerals Engineering, 2006, 19: 1380–1384.
- [7] FAIRTHORNE G, FORNASIERO D, RALSTON J. Interaction of thionocarbamate and thiourea collectors with sulphide minerals: A flotation and adsorption study[J]. International Journal of Mineral Processing, 1997, 50: 227–242.
- [8] LIU Guang-yi, ZHONG Hong, XIA Liu-yin, WANG Shuai, XU Zheng-he. Improving copper flotation recovery from a refractory copper porphyry ore by using ethoxycarbonyl thiourea as a collector[J]. Minerals Engineering, 2011, 24: 817–824.
- [9] 袁 露, 钟 宏, 刘广义, 夏柳荫, 李立清. N, N'-二乙氧羰基-O, O'-烷基二硫氨酯的合成及表征[J]. 高等学校化学学报, 2011, 32(7): 1541–1544.
YUAN Lu, ZHONG Hong, LIU Guang-yi, XIA Liu-yin, LI Li-qing. Synthesis and characterization of N, N'-diethoxycarbonyl-O, O'-alkyl-dithiocarbamates[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2011, 32(7): 1541–1544.
- [10] YANG Fan, SUN Wei, HU Yue-hua. QSAR analysis of selectivity in flotation of chalcopyrite from pyrite for xanthate derivatives: Xanthogen formates and thionocarbamates[J]. Minerals Engineering, 2012, 39: 140–148.
- [11] YUAN Lu, ZHONG Hong, LI Li-qing, XIAO Jing-jing. A novel dithiourea and its response to metal ions[J]. Chinese Chemical Letters, 2012, 23(1): 93–96.
- [12] NAGARAJ D R, BRINEN J S. SIMS study of adsorption of collectors on pyrite[J]. International Journal of Mineral Processing, 2001, 63: 45–57.
- [13] BASILIO C I. Fundamental studies of thionocarbamate interactions with sulfide minerals[D]. Blacksburg: Virginia Polytechnic Institute and State University, 1989.
- [14] YUAN Lu, ZHONG Hong. Synthesis and reaction with metal ions of a new thionocarbamate[J]. Research on Chemical Intermediates, 2012, 38: 903–909.
- [15] 孙 伟, 杨 帆, 胡岳华, 何国勇, 刘文莉. 前线轨道在黄铜矿捕收剂开发中的应用[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(8): 1524–1532.
SUN Wei, YANG Fan, HU Yue-hua, HE Guo-yong, LIU Wen-li. Application of frontier orbital in developing new collectors of chalcopyrite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(8): 1524–1532.
- [16] LIU Guang-yi, ZHONG Hong, DAI Ta-gen, XIA Liu-yin. Investigation of the effect of N-substituents on performance of thionocarbamates as selective collectors for copper sulfides by ab initio calculations[J]. Minerals Engineering, 2008, 21: 1050–1054.
- [17] LIU Guang-yi, ZHONG Hong, XIA Liu-yin, WANG Shuai, DAI Ta-gen. Effect of N-substituents on performance of thiourea collectors by density functional theory calculations[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(4): 695–701.
- [18] 刘广义, 钟 宏, 戴塔根, 夏柳荫. 中碱度条件下乙氧羰基硫脲浮选分离铜矿[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(2): 389–396.
LIU Guang-yi, ZHONG Hong, DAI Ta-gen, XIA Liu-yin. Flotation separation of Cu/Fe sulfide minerals by ethoxycarbonyl thiourea under middle alkaline conditions[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(2): 389–396.
- [19] FAIRTHORNE G, FORNASIERO D, RALSTON J. Solution properties of thionocarbamate collectors[J]. International Journal of Mineral Processing, 1996, 46(1/2): 137–153.
- [20] FAIRTHORNE G, BRINEN J S, FORNASIERO D, NAGARAJ D R, RALSTON J. Spectroscopic and electrokinetic study of the adsorption of butyl ethoxycarbonyl thiourea on chalcopyrite[J]. International Journal of Mineral Processing, 1998, 54: 147–163.
- [21] HOPE G A, WOODS R, BOYE S E, WATLING K. A SERS spectroelectrochemical investigation of the interaction of butylethoxycarbonylthiourea with copper surfaces[J]. Colloids

- and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2004, 232: 129–137.
- [22] HOPE G A, BUCKLEY F M, MUNCE C G, WOODS R. Gold enhanced spectroelectrochemical investigation of 2-mercaptobenzothiazole, isopropyl xanthate and butylethoxycarbonylthiourea adsorption on minerals[J]. Minerals Engineering, 2007, 20: 964–969.
- [23] 刘广义. 硫化铜矿石的综合利用及新型捕收剂研究[D]. 长沙: 中南大学, 2004.
- LIU Guang-yi. The research on comprehensive utilization for copper sulfide ores with new collectors[D]. Changsha: Central South University, 2004.
- [24] FAIRTHORNE G. The interaction of thionocarbamate and thiourea collectors with sulfide mineral surfaces[D]. Adelaide, Australia: University of South Australia, 1996.
- [25] 刘广义, 任 恒, 詹金华, 钟 宏. 3, 3'-二乙基-1, 1'-二缩二乙二醇二羰基双硫脲的合成、表征与性能[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(1): 290–296.
- LIU Guang-yi, REN Heng, ZHAN Jin-hua, ZHONG Hong. Synthesis, characterization and properties of 3,3'-diethyl-1,1'-oxydiethylenedicarbonyl bis(thiourea)[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(1): 290–296.

(编辑 何学锋)